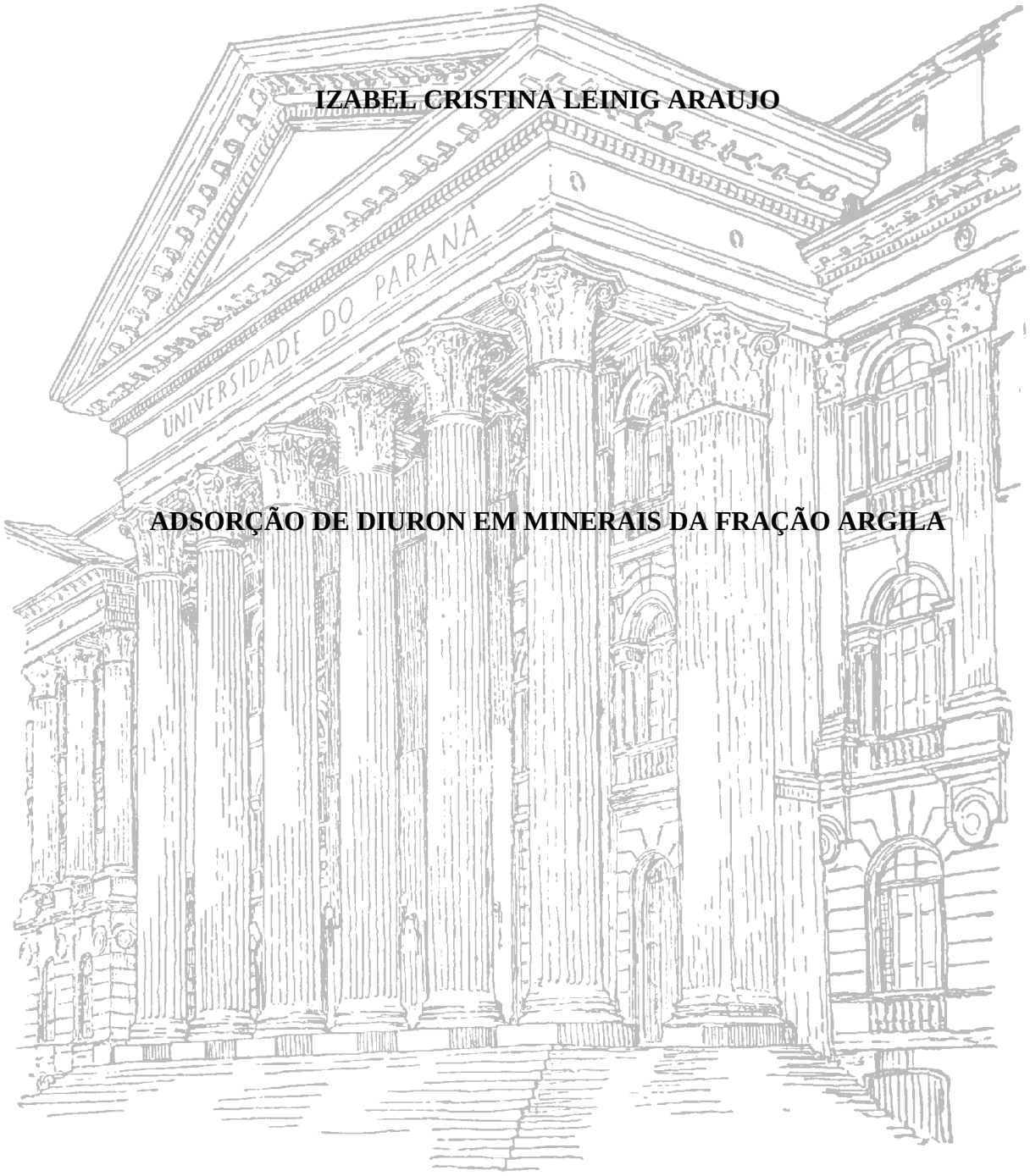
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

IZABEL CRISTINA LEINIG ARAUJO



ADSORÇÃO DE DIURON EM MINERAIS DA FRAÇÃO ARGILA

CURITIBA

2011

IZABEL CRISTINA LEINIG ARAUJO

ADSORÇÃO DE DIURON EM MINERAIS DA FRAÇÃO ARGILA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração Qualidade e Sustentabilidade Ambiental, do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo
Co-orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

CURITIBA

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA AGRÍCOLA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO
Rua dos Funcionários, 1540-Curitiba/PR-80035-050-Fone/Fax: 41-3350-5648
E-mail: pgcisolo@ufpr.br

PARECER

Os membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pela candidata **IZABEL CRISTINA LEINIG ARAUJO**, sob o título: **"Adsorção de Diuron em Minerais da Fração Argila"**, requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo – Área de Concentração: Qualidade e Sustentabilidade Ambiental, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haverem analisado o referido trabalho e arguido o candidato, são de Parecer pela **"APROVAÇÃO"** da Dissertação, completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração: "Qualidade e Sustentabilidade Ambiental".**

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 29 de abril de 2011.

Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Presidente.

Prof. Dr. Gilberto Abate, Iº Examinador.

Dr. Antônio Salvio Mangrich, IIº Examinador.

DEDICATÓRIA

Ao meu querido e amado pai Pedro Paulo Dias de Araujo, ao meu sogro Raul Fernando Bevervanso e à minha avó Maria Aparecida M. G. Leinig (*in memorian*), pessoas maravilhosas, que partiram deste mundo no meio desta jornada, mas deixaram grandes exemplos de amor a vida, a natureza e ao próximo, bem como de persistência, superação, bondade e de alegria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e por toda experiência boa ou ruim que me fez passar. Através de tudo eu aprendi. Agradeço também a Ele por ter colocado pessoas maravilhosas na minha vida, em todos estes momentos, as quais foram como anjos para mim.

À Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade de realizar este trabalho e a CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu orientador, Prof° Vander, pela amizade, orientação, compreensão, ensinamentos, confiança, paciência e fundamental colaboração para o término desta dissertação. Por ter sido como um pai, quando mais precisei.

Ao meu co-orientador, Profº Gilberto, por toda dedicação, compreensão e ensinamentos, por estar sempre disposto a ajudar, por todo material que forneceu, pelas palavras de força e pela confiança em toda a realização do trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação com os quais tive o privilégio de aprender muito, principalmente aos Professores Fabiane, Bruno, Jeferson, Volnei, Marcelo e Valmiqui, que me forneceram oportunidades, conhecimento, compreensão e amizade.

Aos professores que participaram da banca, Profº Dr. Gilberto Abate e Profº Dr. Antônio S. Mangrich, que tanto puderam contribuir com a finalização deste trabalho.

A todos os meus colegas e amigos que direta ou indiretamente muito colaboraram para a realização deste trabalho, em especial aos da minha turma de Mestrado, Araina H. Batista, Caroline Silvano, Daniel Carvalho, Daniel Pontoni, Fabiano Silvestrin, Iara Lang Martins, Jairo Calderari Jr., Jana Daisy, Jessé Adamuchio, Josi Waltrick, Katy Cantelli, Lorena Mazza, Marcelo Silvério, Maurício Hashimoto, Odair Lima, Thiago Mendonça e Thays Schneider, vocês foram a melhor turma que eu já tive!

Aos amigos Araína, Carol, Katy, Mau e Thi pelas palavras de força nos momentos difíceis, por todo carinho e compreensão. Ao Thi, com quem convivi nestes 7 últimos anos, também por toda "mãozinha" no laboratório e nas correções do trabalho.

Aos colegas da turma 2010, cujas sugestões, questionamentos e críticas construtivas durante as aulas de Seminário foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

Aos colegas de disciplinas e amigos, Paty, Olinda, Caco, Deni, Mi, Laís, que tanto me ajudaram e incentivaram.

Aos funcionários do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Gerson, Ju, Marla, Aldair, Cleuza, Elda e em especial a grande amiga e laboratorista Maria, por todo apoio e ensinamentos na realização deste trabalho, sem ela não sei o que eu faria.

As estagiárias Gislaine, Tamara e Cíntia, que auxiliaram muitas vezes na rotina de laboratório.

A minha cunhada Mariela, que muito me ajudou na rotina de trabalho e em casa, que me aliviou o fardo, para que eu pudesse concluir tudo no tempo certo. Com certeza um belo futuro a aguarda!

Ao meu pai, que durante a faculdade fazia questão de me dar "carona" percorrendo 92 km diariamente e que no mestrado já bem doente, quando não podia me levar, me ligava de 5 em 5 minutos para saber se estava tudo bem. Durante o mestrado também me ligava nas madrugadas de estudo para me dar palavras de força e incentivo. Que saudades pai! Espero que um dia eu possa te contar pessoalmente sobre esta homenagem.

Ao meu irmão Pedro, a minha mãe Neuza e ao meu tio Zé, pois juntos formamos uma família linda e uma pequena-grande equipe. Obrigada por cada palavra de carinho e incentivo, por todos os momentos que estiveram comigo! Mãe, obrigada por me trazer a este mundo e por ter cuidado tanto de mim!

A minha sogra Rose, que tanto cuidou de mim e me apoiou nas horas mais difíceis, que também me fez rir muito e aproveitar os bons momentos da vida.

Aos meus aumigos e amigatos queridos, que tornaram minha vida mais feliz: José Mário, Pereira, Roger, Charlotte, Negão, Mário Alécio, Mia e José Carlos.

Ao meu amado noivo Henry, que há 11 anos partilha todos os momentos comigo, sempre me incentivando, me apoiando, me compreendendo e me dando tanto amor e carinho. Durante o mestrado, me acompanhou nos finais de semana e feriados para que eu pudesse realizar o trabalho de dissertação com paz e segurança. Meu porto seguro, minha vida, meu grande amor, obrigada!

E a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para sua conclusão, Muito Obrigada!

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.”

Albert Einstein

RESUMO

A sorção de herbicidas nos minerais da fração argila é um dos principais processos que ocorrem quando este produto chega ao solo, seu destino final. O presente trabalho teve como objetivo estudar a sorção do herbicida Diuron nos minerais esmectita e óxidos de Fe. Este herbicida pertence ao grupo das feniluréias tem baixa solubilidade e polaridade e é não ionizável. Os minerais foram obtidos através do tratamento da fração argila de Argilito (DCB - ditionito-citrato-bicarbonato e NaOH 1,5 mol L^{-1}) e Latossolo Vermelho Distroférrico húmico (com DCB), respectivamente. Após as extrações, o material obtido de cada amostra foi homogeneizado e ajustado em pH 3,5 (óxidos de Fe) e 7,0 (ambos) . A solução padrão de Diuron foi preparada com o produto em pó (10 mg), etanol (4 ml), água ultrapura e HCl e NaOH para ajustar o pH. Esta solução foi diluída para se obter as demais concentrações, entre 0,25 e 8,00 mg L^{-1}; mantendo-se o etanol em 4 ml L^{-1}. Para o estudo da adsorção utilizou-se 90 mg de cada mineral, 1 mL de $CaCl_2$ 0,15 mol L^{-1} e 8 mL de Diuron, em triplicatas. Estes materiais foram agitados por 24 h, ultracentrifugados por 30 min a 20000 rpm e o sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana de 0,45 µm. A análise do filtrado foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 248 nm. Os dados obtidos foram analisados por isotermas de Freundlich. A curva analítica, classificada como de tipo C, ajustou-se bem ao modelo e indicou haver partição constante entre a superfície do mineral e o herbicida. A menor remoção foi observada em óxidos de Fe pH 3,5, assim como a capacidade de sorção. Esta foi maior em óxidos de Fe pH 7,0 devido, possivelmente, a proximidade do ponto de carga zero desse mineral. A esmectita apresentou condições intermediárias, em todos os parâmetros, quando comparada aos óxidos de Fe pH 7,0 e pH 3,5. De forma geral, o herbicida Diuron apresentou baixa sorção nos minerais estudados. Este estudo facilitou o entendimento dos mecanismos de sorção do Diuron em minerais da fração argila, considerando-se as características químicas do herbicida e das superfícies adsorventes.

Palavras-chave: esmectita, óxidos de Fe, isotermas de Freundlich, herbicidas.

ABSTRACT

The sorption of herbicides in the minerals of the clay fraction is one of the main processes that occur when this product reaches the soil, its final destination. The objective of the present study was to evaluate the sorption of the herbicide Diuron in the smectite and Fe oxides minerals. This herbicide belongs to the phenylurea group, presents low solubility and polarity and is not ionizable. The minerals were obtained from the treatment of the clay fraction of Argillite (DCB-dithionite-citrate-bicarbonate and 1.5 mol L^{-1} NaOH) and Oxisoil (DCB), respectively. The material obtained from each sample after the extractions was homogenized and had the pH adjusted to 3.5 (Fe oxides) and 7.0 (both). The Diuron stock solution was prepared with the powdered product (10 mg), ethanol (4 mL), ultrapure water and HCl and NaOH to adjust the pH. This solution was diluted to obtain the following concentrations, between 0.25and 8.00 mg L^{-1}; maintaining the ethanol at 4 ml L^{-1}. Ninety mg of each mineral, 1 ml of 0.15 mol L^{-1} $CaCl_2$ and 8 mL of Diuron were used in triplicates for the adsorption study. These materials were shaken for 24 h, ultra centrifuged for 30 min at 20,000 rpm and the supernatant collected and filtered in 45 µm membrane. The analysis of the filtered samples was performed in an UV-Vis spectrophotometer at the wavelength of 248 nm. The obtained data were analyzed by the Freundlich isotherms. The analytical curve, classified as type C, adjusted well to the model and indicated constant partition between the surface of the mineral and the herbicide. The lowest removal average was observed in Fe oxides pH 3.5 (6.36%) as well as the ability of adsorption. This was larger in Fe oxides pH 7.0, possibly due to the proximity of the point of zero charge of these minerals. The smectite presented intermediate conditions in all parameters when compared to the Fe oxides pH 3.5 and pH 7.0. Overall, the Diuron herbicide presented low adsorption in the clay fraction minerals. This study facilitated the understanding of the mechanisms of adsorption of Diuron in clay fraction minerals considering the chemical characteristics of the herbicide and the adsorbent surfaces.

Keywords: smectite, Fe oxides, Freundlich isotherms,herbicides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Fórmula estrutural do herbicida Diuron [3-(3,4 diclorofenil)1,1dimetilureia].....09

FIGURA 2 - Difratogramas de raios X (radiação CuKα) da fração argila do Argilito da Fração Guabirotuba tratado com Dititonito-Citrato-Bicarbonato e com NaOH 1,5 mol L-1 (a) e do horizonte B de Latossolo Vermelho distroférrico húmico tratado com NaOH 5 mol L-1 (b).....08

FIGURA3 - Curva de sorção de Diuron em amostras da fração argila concentradas em óxidos de Ferro pH (3,5 e 7,0) e em esmectita (pH 7,0). Os resultados expressam a média de três experimentos.....12

LISTA DE TABELAS

QUADRO 1 - Propriedades Cristalográficas dos Óxidos de Ferro na amostra da fração argila concentrada do horizonte B do Latossolo Vermelho distroférrico húmico.....09

QUADRO 2 - Remoção de Diuron da solução pela sorção aos óxidos de Fe e esmectita após 24 horas de contato do herbicida com os minerais.....13

QUADRO 3 - Constantes das isotermas de Freundlich para sorção de Diuron em amostras da fração argila concentradas com óxidos de Fe (pH 3,5 e 7,0) e esmectita (pH 7,0).....14

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASE	- Área Superficial Específica
Cl	- Clorita
Ct	- Caulinita
CTA	- Capacidade de Troca Aniônica
CTC	- Capacidade de Troca Catiônica
D	- Distância Interplanar
DCB	- Ditionito-Citrato-Bicarbonato de Sódio
DMC	- Diâmetro Médio do Cristal
Esm	- Esmectita
FAO	- Food and Agriculture Organization of the United States
Fd	- Feldspato
Gb	- Gibbsita
Gt	- Goethita
Hm	- Hematita
IBAMA	- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
LVDf	- Latossolo Vermelho Distroférrico húmico
SEAB	- Secretaria do Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná
WSSA	- Weed Science Society of America
2:1	- Argilominerais 2:1

LISTA DE SÍMBOLOS

Ce - concentração em equilíbrio

M - massa em kg do mineral adsorvente

Kf - constante de Freundlich

K_{oc} - constante de partição

pH_{PCZ} - pH no Ponto de Carga Zero

X - massa em mg do soluto (Diuron)

1/n - constante que representa a intensidade de adsorção

º2θ - ângulo de difração do Difratograma de Raios X

SUMÁRIO

ABSTRACT i
1 INTRODUÇÃO 4
2 MATERIAL E MÉTODOS 6
2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MINERAIS 6
2.2 EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO 7
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 9
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MINERAIS 9
3.2 CURVAS DE ADSORÇÃO 12
3.3 REMOÇÃO DE DIURON 12
4 CONCLUSÕES 17
5 LITERATURA CITADA 18
RESUMO BIOGRÁFICO 23

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, o elevado crescimento das atividades agrícolas, sempre foi acompanhado pelo intenso uso de pesticidas (Traghetta et al. 1996; Armas et al., 2005; Mangrich et al., 2005) principalmente no Brasil, que é considerado o maior consumidor do mundo (Porto & Milanez, 2009). Dentre os pesticidas, a classe dos herbicidas - que matam ou suprimem o crescimento de plantas invasoras específicas - é responsável pela maior parte das vendas e do consumo em nível mundial (Abhilash & Singh, 2009; Food and Agriculture Organization of the United States – FAO, 2010).

Embora sejam insumos agrícolas de reconhecida importância, a utilização inadequada e sem conhecimento da ação e dos efeitos secundários, pode acarretar em danos ambientais e em comprometimento na qualidade de vida do homem, reforçando-se a necessidade de estudos sobre o seu destino final: o solo. O comportamento de herbicidas no solo é bastante complexo e resulta de vários fatores, dentre os quais, a interação entre o soluto e a fase sólida do solo, que é conhecida como sorção (Vieira et al., 1999) Esta depende das características químicas da molécula do herbicida (Traghetta et al. 1996; Boeira & Souza, 2004; Vivian et al., 2007) e das propriedades e dos constituintes do solo (Traghetta et al. 1996; Vivian et al., 2007).

O herbicida Diuron [3-(3,4 diclorofenil)-1,1-dimetilureia], do grupo químico das feniluréias (Prata et al., 2000; Rodrigues & Almeida, 2005; Bouras et al., 2007) é parcialmente polar, não-ionizável e tem solubilidade em água de 42 mg L^{-1} (Giacomazzi & Cochet, 2004; Rodrigues & Almeida, 2005). No Brasil, é um dos mais utilizados no controle de plantas invasoras da cana-de-açúcar (Prata et al., 2000; Boeira & Souza, 2004). Além disso, pode ser usado de forma isolada ou combinada com outros herbicidas em culturas de citros, algodão, café, abacaxi, cacau, banana, entre outras. De acordo com o grau de toxicidade e periculosidade ambiental, é considerado moderadamente tóxico e muito perigoso para o meio ambiente (Rodrigues & Almeida, 2005; Secretaria do Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná – SEAB, 2011). O coeficiente de partição ou sorção (K_d) do Diuron, que representa a relação entre a concentração do herbicida sorvido ao solo e a concentração do herbicida encontrada na solução de equilíbrio, é de 400 L kg^{-1} (Weed Science Society of America - WSSA, 2011). A persistência deste pesticida no ambiente pode ser de três meses (Rodrigues & Almeida, 2005) a um ano (Field et al., 2003).

Na literatura há uma ampla diversidade de trabalhos que abordam a sorção de Diuron em solos e minerais da fração argila (Prata et al., 2000; Boeira & Souza, 2004; Bouras et al., 2007; Dousset et al., 2010; Liu et al., 2010; Rezende et al., 2010). Entretanto, poucos trabalhos sobre Diuron dão enfoque aos minerais encontrados naturalmente nos solos, principalmente usando resíduos concentrados após o tratamento da fração argila com extrações seqüenciais. A maior parte dos estudos relaciona a sorção à matéria orgânica. Nos estudos de sorção com o solo (terra fina), há controvérsias sobre os mecanismos de sorção, por se tratar de uma matriz composta, com constituintes coloidais com cargas positivas e negativas e superfícies apolares (Borchardt, 1989; Schulze et al., 1989). Dentre os minerais da fração argila, as esmectitas e os óxidos de Fe representam mecanismos distintos quanto à natureza de formação das cargas (permanentes ou estruturais e dependentes de pH ou variáveis, respectivamente) e de predomínio do sinal das cargas (negativas e positivas na faixa normal de pH dos solos de 4 a 7).

O grupo das esmectitas, que tem como principal representante nos solos a montmorilonita é formado por argilominerais 2:1 expansíveis, que apresentam alta área superficial específica (ASE – aproximadamente 700 $m^2\ g^{-1}$), devido principalmente a área interna, e alta capacidade de troca catiônica (CTC- cerca de 100 $cmol_c kg^{-1}$). A formação dessa alta densidade de carga negativa é resultante, principalmente da substituição isomórfica na lâmina octaedral de octaedros de Al^{3+} por octaedros de Mg^{2+} (Borchardt, 1989; Schulze et al., 1989).

Já os óxidos de Fe são formados por uma estrutura básica octaédrica, constituída de Fe e O. Estes octaedros são polimerizados em arranjos compactos, unidos por vértices, faces ou arestas (McBride, 1994; Costa & Bigham, 2009). Óxidos de Fe apresentam menor ASE (90 a 200 $m^2\ g^{-1}$) e baixa CTC (menor que 10 $cmol_c kg^{-1}$). A carga é dependente do pH do meio - predominantemente capacidade de troca aniônica (CTA) para pH menor que 8,0 - e a ligação ocorre pelas arestas quebradas do mineral, na superfície de grupamentos funcionais do tipo ferrol ([]-Fe-OH), sendo que o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) deste mineral é entre 8,0 e 9,0 (Costa & Bigham, 2009).

O presente trabalho teve como objetivo estudar a sorção do herbicida Diuron em dois minerais concentrados da fração argila de solos (esmectita e óxidos de Fe) por representarem ambientes de formação distintos em termos de área superficial específica e predomínio de CTC e CTA.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MINERAIS

Os óxidos de Fe foram obtidos através da fração argila de uma amostra de Latossolo Vermelho Distroférrico húmico (LVDf - horizonte BW1), que tem com material de origem o basalto e foi coletada em Cascavel, PR por Ghidin et al. (2006). Estes autores descreveram a textura do solo como muito argilosa e encontraram teores de óxidos de Fe de 280 g kg^{-1}, na fração argila (extração com ditionito-citrato-bicarbonato).

Já a esmectita teve como fonte uma amostra moída de Argilito da Bacia Sedimentar de Curitiba, coletada em Pinhais, PR. Esta bacia tem formação geológica proveniente do Período Quaternário, a qual é conhecida como Formação Guabirotuba e é composta de depósitos pouco consolidados de argilitos, arenitos e arcóseos (Salamuni & Stellfeld, 2001).

As amostras de LVDf e de Argilito foram secas ao ar, moídas e tamisadas em peneira de 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Este material foi tratado com peróxido de hidrogênio a 30 % (v/v) em Banho-Maria a 70º C para remoção da matéria orgânica e posteriormente com NaOH 0,2 mol L^{-1} para a dispersão das partículas (Jackson, 1979; Kunze et al., 1986). A fração areia foi retida em peneira com malha de 0,053 mm e as frações silte e argila foram recolhidas em provetas de 1000 mL e separadas por sedimentação, com base na Lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986). A secagem desta fração foi feita em Liofilizador para preservar a estrutura dos minerais (Melo & Wypych, 2009).

A fração argila do Argilito foi submetida a três extrações sequenciais com Ditionito-Citrato-Bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960) seguidas de uma extração com NaOH 1,5 mol L^{-1} (Melo et al., 2009) para solubilizar óxidos de Ferro e caulinita, respectivamente, e concentrar esmectita.

A argila do LVDf foi tratada com NaOH 5 mol L^{-1} a quente com a finalidade de extrair caulinita e gibbsita e concentrar óxidos de Fe (Norrish & Taylor, 1961). Foi adicionado silício na forma de metassilicato de sódio ($Na_2SiO_3.5H_2O$) de modo que a concentração na solução fosse 0,2 mol L^{-1}, evitando assim a dissolução de óxidos de Fe com alta substituição isomórfica em Al (Kämpf & Scwertmann, 1982). A sodalita [$Na_4Al_3Si_3O_{12}$ (OH)] formada foi removida por duas lavagens com HCl 0,5 mol L^{-1} (Norrish & Taylor, 1961) com tempo de contato de 10 min para cada lavagem (Singh & Gilkes, 1991).

As amostras concentradas dos minerais de argila supracitados foram homogeneizadas e ajustadas em pH 3,5 (óxidos de Fe) e 7,0 (óxidos de Fe e esmectita) com soluções diluídas de HCl e NaOH.

A análise mineralógica das frações concentradas em óxidos de Fe e de esmectita foi realizada através de Difratometria de Raios X (DRX) (Figura 1). Foram montadas lâminas de vidro com amostras em pó (óxidos de Fe) e orientadas (esmectita). Os difratogramas foram obtidos com goniômetro vertical Philips, modelo PW 1050/70, equipado com tubo de Cu e filtro de Ni, operado com 20 mA e 40 kV, com velocidade angular de 0,5º2θ min^{-1}.

2.2 EXPERIMENTO DE SORÇÃO

O experimento de sorção foi conduzido em laboratório, utilizando-se o herbicida Diuron (Figura 1) grau técnico, com 98% de pureza e procedente da Sigma Aldrich®, nas seguintes concentrações: 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00 mg L^{-1}. A sorção de Diuron nas amostras de esmectita concentrada foi realizada em pH 7,0 e nos óxidos de Fe concentrados em pH 3,5 e 7,0.

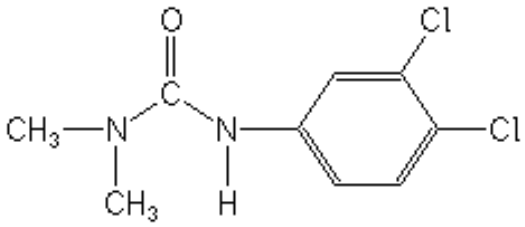


Figura 1. Fórmula química estrutural do herbicida Diuron [3-(3,4 diclorofenil)-1,1 dimetilureia].

Para a preparação das soluções-estoque de Diuron, foram pesados 10 mg do herbicida, os quais foram dissolvidos em 4 mL de álcool etílico. Estas soluções foram transferidas para balões de vidro com capacidade para 1000 mL e o volume dos frascos foi completado com água ultrapura. O pH foi da solução foi ajustado para 3,5 e 7,0 com auxílio de soluções diluídas de HCl e NaOH. A partir das soluções-estoque foram realizadas diluições seriadas para a obtenção das demais concentrações, ajustando-se sempre o pH para 3,5 e 7,0 e a concentração de álcool etílico para 4 ml L^{-1}.

Foram preparadas suspensões em tubos de centrífuga, contendo 90 mg de cada mineral (massa obtida em balança analítica após secagem da amostra a 40° C por 24 horas), 8,00 mL de solução de Diuron (nas diferentes concentrações e valores de pH) e 1,00 mL de $CaCl_2$ 0,15 mol L^{-1}. Provas em branco (sem adição de Diuron) foram preparadas em paralelo para cada um dos argilominerais, adicionando-se 8,00 ml de água ultrapura. A solução de $CaCl_2$ foi utilizada para auxiliar na decantação da argila, a fim de se retirar posteriormente apenas o sobrenadante. Todos os tratamentos foram realizados em triplicatas.

As suspensões foram agitadas a 3000 rpm, por 24 horas - tempo ideal para alcançar o equilíbrio da solução (Bouras et al., 2007) - e temperatura ambiente, com média de 22º C. Depois de agitadas, as soluções foram ultracentrifugadas por 30 min a 20000 rpm em Ultracentrífuga da marca Sigma, mantendo-se a temperatura do aparelho em 20º C. Em seguida, as fases sobrenadantes obtidas foram filtradas em membrana de 0,45 µm. A análise do filtrado foi feita com o uso do Espectrofotômetro da marca Femto, 700 Plus, sendo a leitura realizada na região do ultravioleta (UV), no comprimento de onda de 248 nm, onde se observa maior absorbância do herbicida Diuron (Rezende et al., 2010).

Parte das mesmas soluções usadas nos ensaios de sorção foram tomadas para calibração e obtenção das curvas analíticas do espectofotômetro (leitura 248 nm): 11 concentrações de Diuron (0 a 10 mg L^{-1}); 2 valores de pH, álcool etílico (4 mL L^{-1}) e $CaCl_2$ 0,15 mol L^{-1}.

De posse da curva analítica obtida (padrões do herbicida), os valores obtidos no Espectrofotômetro em absorbância foram convertidos para concentração em equilíbrio (Ce - mg L^{-1}). A análise dos dados foi realizada através das Isotermas de Freundlich. A Equação de Freundlich é dada pela equação (Sposito, 1989):

$$X/M = K_f.Ce^{n}$$

Em que:
X = massa em mg do soluto adsorvido (Diuron);
M = massa em kg do mineral adsorvente;
Kf = constante de Freundlich que equivale à capacidade de sorção;
Ce = concentração em equilíbrio, após 24 h de contato do mineral com o herbicida (mg L^{-1});
n = expoente de Freundlich.

A utilização de diferentes unidades para expressar os valores de Ce e Kf dificulta a comparação entre os estudos de sorção (Chen et al., 1999). Para se obter a forma linear da isoterma de Freundlich, foram tomados os valores logaritmos de cada parâmetro por meio da equação:

$\log X/M = \log Kf + n \log Ce$

Dessa forma, o Kf torna-se a interceção da linha e n a inclinação da reta (Coles & Yong, 2006) parâmetros amplamente utilizados para comparar os mecanismos de sorção (Sparks, 1995).

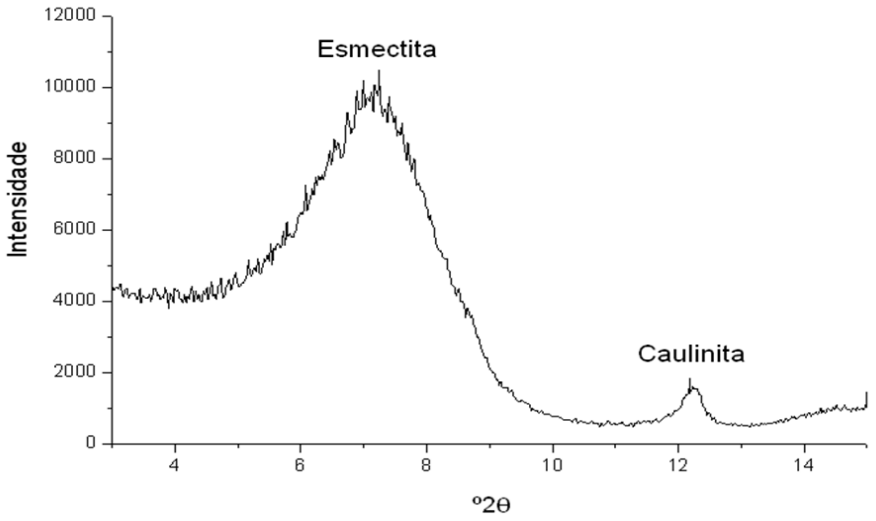
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MINERAIS

Nos difratogramas de raios X fica evidente o predomínio de esmectita e óxidos de Fe (hematita – hm e goethita - Gt) na fração argila concentrada (Figura 2).

A pequena ocorrência de caulinita na amostra do Argilito (Figura 2a) é devido a resistência de algumas partículas do mineral à extração com NaOH 1,5 mol L^{-1}. Mesmo com essa limitação optou-se pelo emprego de solução menos concentrada em relação ao método padrão (NaOH 5 mol L^{-1}) (Norrish & Taylor, 1961) a qual também promove a extração de minerais 2:1 na fração argila fina (Melo et al, 2009).

a



b

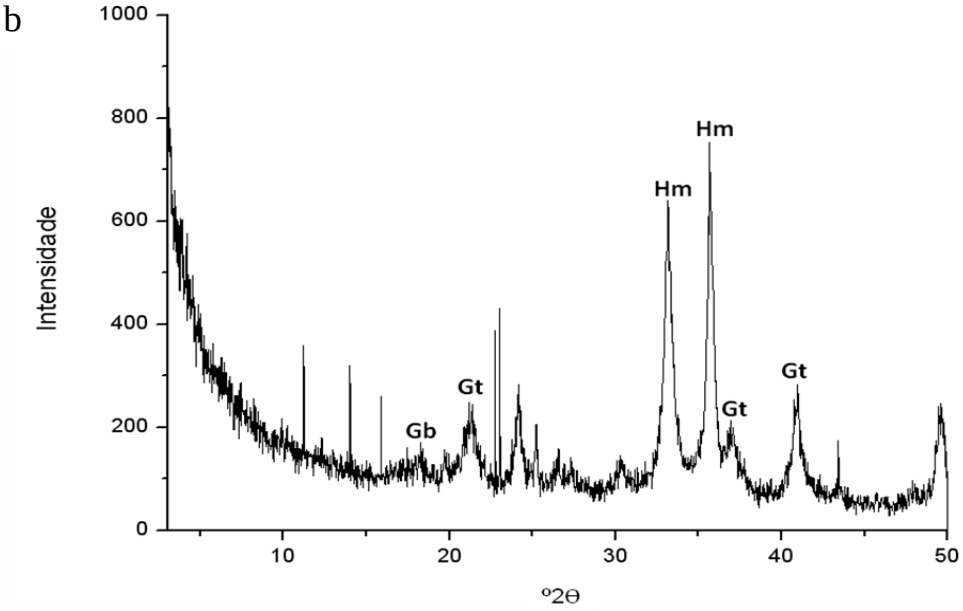


Figura 2. Difratogramas de raios X (radiação CuKα) da fração argila do Argilito da Fração Guabirotuba tratado com Dititonito-Citrato-Bicarbonato e com NaOH 1,5 mol L^{-1} (a) e do horizonte B de Latossolo Vermelho distroférrico húmico tratado com NaOH 5 mol L^{-1} (b)

Gb= gibbsita; Gt=goethita; Hm=hematita.

Melo et al. (2009) trabalharam com dois perfis de solos formados de Argilito da Formação Guabirotuba e observaram que a solução de NaOH 1,5 mol L^{-1} foi mais eficiente na concentração de esmectita no horizonte mais profundo (C4 – 4,2 a 4,5m). A solução mais

concentrada de NaOH 5 mol L^{-1} a quente, considerada padrão na remoção de caulinita e gibbsita (remoção total desses minerais) e concentração de minerais 2:1 na fração argila (Norrish & Taylor, 1961) no trabalho de Melo et al. (2009) também removeu parte da esmectita, principalmente as partículas da fração argila fina.

Melo et al. (2009) identificaram, por testes específicos (saturação com Li), a estrutura básica do mineral 2:1 como montmorilonita e beidelita, ambas esmectitas dioctaedrais.

Já na fração argila de Latossolo Vermelho distroférrico húmico (Figura 2b) as reflexões de óxidos de Fe são majoritárias, com pequena ocorrência de gibbsita que não interfere no predomínio de CTA da amostra nos valores de pH do experimento de sorção (PCZ da gibbsita superior a 7,0) (Alleoni et al., 2009).

Na amostra concentrada de óxidos de Fe foram determinadas as características cristalográficas da hematita (Hm) e da goethita (Gt) a partir do difratograma de raios X (Quadro 1) seguindo os procedimentos descritos por Melo et al. (2001).

Entre os óxidos de Fe, a relação Gt/(Gt+Hm) (Quadro 1) igual a 0,11 indica o predomínio de hematita na amostra. Os principais fatores que favorecem a Hm em detrimento a Gt no solo e, portanto, contribuem para diminuir a relação Gt/(Gt+Hm) são os maiores teores de Fe no material de origem, as altas temperaturas, o menor grau de umidade, o teor de matéria orgânica e valores de pH mais altos (Kämpf & Scwertmann, 1982; Schwertmann & Kämpf, 1985; Scwertmann et al., 1989). O maior diâmetro médio do cristal (DMC) da Gt na direção (111) que na direção (110) pode indicar formato acicular do materia.l (Amarasiriwardena et al., 1988) Já para Hm, a proximidade dos valores de DMC sugere o formato isodimensional do mineral (Schwertmann et al., 1979). A exposição de grupos funcionais com predominância de CTA em amostras concentradas desses minerais é dependente do tamanho e do formato das partículas (definem a ASE).

QUADRO 1. Propriedades Cristalográficas dos Óxidos de Ferro na amostra da fração argila concentrada do horizonte B do Latossolo Vermelho distroférrico húmico [(1)]

d corrigido					DMC			
Gt (110)	Gt (111)	Hm (110)	Hm (104)	Gt/(Gt+Hm)	Gt (110)	Gt (111)	Hm (110)	Hm (104)
----------nm----------					----------nm----------			
0,416	0,243	0,250	0,269	0,11	17,1	32,4	24,5	23,3

[(1)] distância interplanar corrigida utilizando NaCl como padrão interno. Relação Gt/(Gt+Hm) e DMC (diâmetro médio do cristal) calculados com base nos difratogramas de raios X.

3.2 CURVAS DE SORÇÃO

Os minerais da fração argila estudados foram: esmectita em pH 7,0 e óxidos de Fe em pH 3,5 e 7,0. Com isso, foi possível observar a sorção do herbicida em três condições distintas: com alto predomínio de cargas negativas (esmectita), com alto predomínio de cargas positivas (óxidos de Ferro em pH 3,5) e próximo ao ponto de carga zero (óxidos de Fe em pH 7,0).

As curvas de sorção do Diuron (Figura 3) demonstraram que o processo de sorção foi maior na amostra óxidos de Fe concentrada pH 7,0 e menor nos óxidos de Fe pH 3,5.

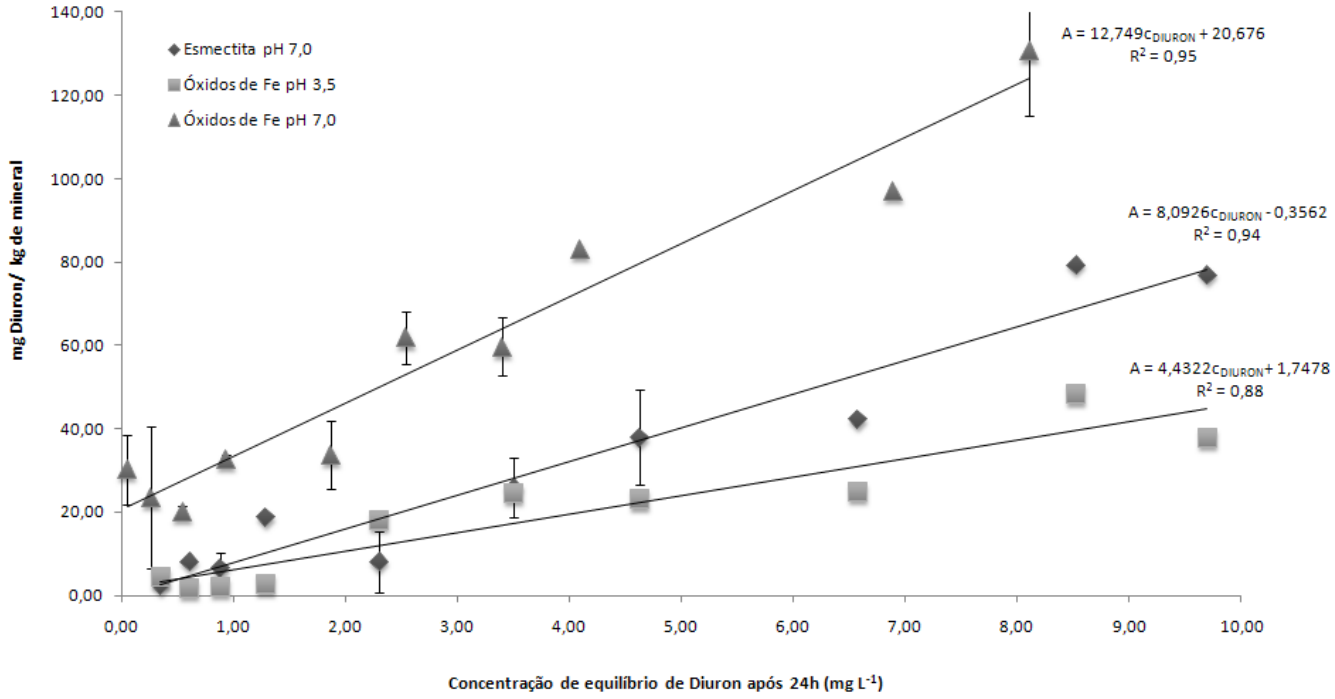


Figura 3. Curva de sorção de Diuron em amostras da fração argila concentradas em óxidos de Ferro pH (3,5 e 7,0) e em esmectita (pH 7,0). Os resultados expressam a média de três experimentos.

De acordo com a classificação de Giles et al. (1974) a curva de sorção encontrada para os dois minerais é do tipo C, a qual indica uma partição constante entre a superfície do mineral e a solução (Sposito, 1989; Hinz, 2001). Trata-se de um processo constante por envolver uma camada do herbicida Diuron interagindo com a superfície do mineral. Esta interação pode ocorrer principalmente por forças intermoleculares como Van der Waals e ligações de H. Estes tipos de interações são as mais relevantes para pesticidas de baixa solubilidade e polaridade e não ionizáveis, como o Diuron (Oliveira et al., 2009).

3.3 REMOÇÃO DE DIURON

Assim como na curva de sorção (Figura 3), a média de remoção ou sorção em relação a concentração adicionada (%) de Diuron seguiu a ordem (Quadro 2): óxidos de Fe pH 7,0 > esmectita pH 7,0 > óxidos de Fe pH 3,5.

A redução da porcentagem de sorção de Diuron com o aumento da concentração da solução foi mais consistente na matriz com maior sorção (óxidos de Fe pH 7,0) (Quadro 2). Este fato deve-se a diminuição dos sítios de sorção disponíveis. Liu et al. (2010), ao estudar a cinética da sorção de Diuron em solos (terra fina) em função do tempo de contato, observaram rápida sorção de herbicidas apenas nos estágios iniciais em função da grande quantidade de sítios disponíveis.

A esmectita removeu até 18,8 % do Diuron (Quadro 2), valor bem próximo ao verificado por Rezende et al. (2010) que encontraram remoção de até 20% em Montmorilonita (MT) intercalada com K, na concentração do herbicida de 2,5 mg L^{-1}. No mesmo trabalho, maiores percentuais de remoção da MT foram observados para a mesma concentração de herbicida (2,5 mg L^{-1}), sendo que para ametrina, herbicida iônico base fraca com predomínio de cargas positivas para valores de pH inferiores a 4,1 (Oliveira et al., 2009) a remoção foi acima de 92%. Isto demonstra o maior potencial adsortivo de pesticidas iônicos (cargas positivas) a matrizes coloidais dos solos (esmectita com altos valores de CTC), o que previne a lixiviação e a contaminação do lençol freático com essas substâncias.

QUADRO 2. Remoção de Diuron da solução pela sorção aos óxidos de Fe e esmectita após 24 horas de contato do herbicida com os minerais

Concentração Diuron (mg L^{-1})	Remoção de Diuron (%)		
	Óxidos de Ferro		Esmectita
	pH 3,5	pH 7,0	pH 7,0
0,25	17,7	97,7	9,7
0,50	3,5	47,0	16,7
0,75	2,9	26,9	8,6
1,00	2,6	32,7	18,8
2,00	9,1	16,9	1,5
3,00	8,1	20,6	13,1
4,00	5,8	14,9	7,5
6,00	4,1	13,9	7,0
8,00	6,0	12,1	9,9
10,00	3,8	13,1	7,7

3.4 ISOTERMAS DE FREUNDLICH

O modelo de isotermas de Freundlich é considerado apropriado para estudo de sorção em superfícies heterogêneas (Ho et al., 2002) e têm sido amplamente utilizado por ter uma boa linearidade em experimentos com solos (Francioso et al, 1992).

Observou-se pelos parâmetros da equação de Freundlich (Quadro 3) que os óxidos de Fe em pH 7,0 demonstraram maior capacidade de sorção Diuron (K_f), enquanto que em pH 3,5 houve maior intensidade de sorção (n) (Quadro 3). A capacidade de sorção seguiu a ordem: óxidos de Fe pH 7,0 > esmectita pH 7,0 > óxidos de Fe pH 3,5.

QUADRO 3. Constantes das isotermas de Freundlich para sorção de Diuron em amostras da fração argila concentradas com óxidos de Fe (pH 3,5 e 7,0) e esmectita (pH 7,0)

	Óxidos de Fe		**Esmectita**
	pH 3,5	**pH 7,0**	**pH 7,0**
K_f ($mg^{1-1/n}\ kg^{-1}\ L^{1/n}$)	0,67	1,47	0,94
N	0,99	0,66	0,94

Kf – constante que expressa a máxima capacidade de adsorção de Diuron nas amostras de minerais concentrados; n – declividade da reta da equação linearizada de Freundlich.

De maneira geral os valores de K_f foram baixos e permaneceram na mesma ordem de grandeza de outros estudos de adsorção de Diuron em amostras de solos (Liu et al., 2010) e em minerais de argila (Bouras et al., 2007).

A baixa adsorção de Diuron observada no presente estudo sugere que este herbicida tem grande possibilidade de sofrer lixiviação. De acordo com Pires et al. (1997), quando o produto permanece por mais tempo no solo sem ser adsorvido pelos colóides, degradado e/ou mineralizado, a possibilidade de lixiviar é maior. De acordo com a classificação IBAMA (1990), valores de K_f entre 0 e 24 indicam baixa capacidade adsortiva de agentes químicos nos solos.

Monqueiro et al. (2008), simulando a precipitação pluvial em Latossolo Vermelho distrófico cultivado com cana-de-açúcar, observaram que a combinação de diuron+ hexazinone, apresentou tendência a ser lixiviada. Eles reforçaram que este fato pode determinar a seletividade e/ou eficiência no controle de plantas daninhas, bem como o potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Contudo, esta alta capacidade de lixiviação de Diuron, pode ser retardada em solos com maiores teores de matéria orgânica, como observado por Matallo et al. (2003). Muitos experimentos (Boeira & Souza, 2004; Prata & Lavorenti, 2000; Albuquerque et al., 2001) também apontam a importância da matéria orgânica na adsorção de Diuron, relatando ser esta ainda maior do que nos minerais de argila. Este fato deve-se a possibilidade do herbicida também ser particionado hidrofobicamente a matéria orgânica. Como se trata de um herbicida com baixa solubilidade em água, o Diuron pode ser atraído fisicamente aos sítios hidrofóbicos da matéria orgânica, otimizando o processo de adsorção (Giles et al., 1974; Sposito, 1989; Hinz, 2001). Já os minerais da fração argila, mesmo apresentando alta ASE como a esmectita,

não possuem sítios hidrofóbicos para abrigar o herbicida e portanto predominam outros tipos de interações intermoleculares, como Van de Walls e Ligações de Hidrogênio.

Rocha et al. (2000) avaliaram a capacidade adsortiva de imazaquim (herbicida ácido fraco com predomínio de cargas negativas para valores de pH superiores a 3,8) em Latossolo oxídico com características semelhantes ao solo utilizado no presente estudo: material de origem basalto; solo muito argiloso; amostra coletada em subsuperfície (horizonte Bw) com baixo teor de matéria orgânica. O maior valor de K_f para adsorção de imazaquim em pH 5,1 (2,17) em relação ao pH neutro (K_f=0,31) foi atribuído a maior ocorrência de cargas positivas (CTA) nos óxidos de Fe e Al em pH ácido. Como os autores trabalharam com amostras de solo, constituído de diferentes minerais na fração argila, a elevação de pH para 6,9 resultou em aumento de cargas negativas na caulinita (PCZ próximo a 3,5) e redução de CTA nos óxidos de Fe e Al (PCZ entre 7 e 9), o que determinou menor atração eletrostática desses minerais com o imazaquin. Já no presente trabalho, mesmo se tratando de herbicida não iônico, a utilização apenas de minerais da fração argila resultou em maior capacidade de adsorção de Diuron em pH neutro (K_f=1,47- Quadro 3).

Nos estudos com amostras de solos, por ser uma matriz composta, o estabelecimento de relação causa-efeito para determinar a influência de cada contribuinte coloidal na adsorção de herbicidas é feito de forma indireta por análises de correlações (Vivian et al., 2007).

A maior capacidade adsortiva do Diuron na amostra de óxidos de Fe pH 7,0 (Quadro 3) pode ser atribuída à menor condição de repulsão entre o herbicida não iônico e a superfície dos minerais. Devido a proximidade do PCZ desses minerais (próximo a pH 8,0) no pH 7,0, espera-se maior equilíbrio entre cargas positivas e negativas, o que facilitou a interação mútua das partículas de hematita e goethita (predomínio de hematita- Quadro 1). Essa aparente condição de neutralidade, provavelmente, favoreceu a aproximação e a partição do Diuron na fase sólida. Neste caso, também há favorecimento, além das ligações de H, de interações dipolo-dipolo (Van de Waals), pois essas associações são mais significativas para moléculas em contato mais próximo com a superfície adsorvente (Oliveira Jr. et al., 2009).

A capacidade de adsorção maior em pH 7,0 em relação a pH 3,5 difere de resultados obtidos por outros pesquisadores (Bailey et al., 1968; Chaplain et al., 2008; Liu et al., 2010) que, observaram maior adsorção de Diuron quanto maior a acidez. Porém as condições de adsorção foram diferentes: Bailey et al. (1968) estudaram apenas esmectita, a qual apresentou condições intermediárias no presente estudo quando comparada aos óxidos de Fe; Chaplain et

al. (2008) e Liu et al. (2010) estudaram solos (terra fina seca ao ar) com a presença de matéria orgânica, o que pode dificultar bastante a comparação, visto que os colóides orgânicos, além de apresentarem outros mecanismos de adsorção, podem cobrir as superfícies minerais, alterando portanto o processo de sorção.

Em óxidos de Fe pH 3,5, a elevação da protonação da superfície do adsorbato pode gerar repulsão eletrostática com o herbicida e desta forma levar a uma diminuição na capacidade de adsorção. Porém o aumento de H^+ pode favorecer a interação por ligações de H, que é mais forte que outras interações intermoleculares, e assim aumentar a intensidade de adsorção. Fontecha-Cámara et al. (2007) analisaram a interação de Diuron com fibra de carbono ativada e observaram maior adsorção em pH mais ácido, o que foi justificado pela repulsão eletrostática.

A menor adsorção de óxidos de Fe em pH 3,5 pode ser atribuída ao excesso de cargas positivas e portanto de CTA na superfície das partículas minerais que reduz a interação do adsorbato com o herbicida não iônico e a possibilidade de ligações intermoleculares. Mesmo com a elevada CTC da esmectita - o que também dificulta a proximidade com os herbicidas - sua elevada área superficial específica (ASE – aproximadamente 700 $m^2\ g^{-1}$) (Schulze et al., 1989) provavelmente aumentou a adsorção do Diuron em relação aos óxidos de Fe pH 3,5, colocando o mineral em posição intermediária na sequência de adsorção (Figura 2, Quadro 3).

4 CONCLUSÕES

A caracterização dos minerais por DRX demonstrou um predomínio da hematita na fração argila de LVdf tratada com NaOH 5 mol L^{-1} e de esmectita na fração argila de argilito tratada com DCB e NaOH 1,5 mol L^{-1}.

As frações minerais estudadas no presente trabalho demonstraram baixa capaciadde de adsorção com o herbicida Diuron, em pH 3,5 e 7,0. A maior capacidade de sorção foi observada para óxidos de Fe em pH 7,0, seguida de esmectita em pH 7,0 e óxidos de Fe em pH 3,5, o que pode estar relacionado ao PCZ destes minerais.

De acordo com o baixo processo de sorção dos minerais estudados e tempo de meia vida relativamente alto, pode-se inferir que há possibilidade do herbicida Diuron atingir o lençol frático em solos com baixos teores de matéria orgânica.

5 LITERATURA CITADA

ALBUQUERQUE, M. A., SCHAEFER, C. E. G. R.; FOLONI, J. M.; KER, J. C. & FONTES, L. E. F. Mineralização e Sorção de Atrazina em Latossolo Roxo sob Cultivo Convencional e Plantio Direto. R. Bras. Ci. Solo, 25: 179-188, 2001.

ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V. DE & ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, Adsorção e Troca Iônica no solo. In: MELO, V. de F. & ALLEONI, L. R. F. Química e Mineralogia do Solo. Parte II: Aplicações. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 71-130.

AMARASIRIWARDENA, D.D.; BOWEN, L.H. & WEED, S.B. Characterization and Quantification of Aluminum-substituted Hematite-goethite Mixtures by x-ray Diffraction and Infrared and Mossliauer Spectroscopy. Soil Sci. Soc. Am. J., 52:1179-1186, 1988.

ARMAS, E. D. de; MONTEIRO, R. T. R.; AMÂNCIO, A. V.; CORREA, R. M. L. & GUERCIO, M. A. Uso de Agrotóxicos em Cana-de-açúcar na Bacia do Rio Corumbataí e o Risco de Poluição Hídrica. Quim. Nova, 28 (6): 975-982, 2005.

BAILEY, G. W.; WHITE, J. L. & ROTHBER, G. T. Adsorption of Organic Herbicides by Montmorillonite: Role of pH and Chemical Character of Adsorbate. Soil Sci. Soc. Am. J. 32: 222–234, 1968.

BOEIRA, R.C. & SOUZA, M.D. de. Sorção de Diuron em Solos com Diferentes Texturas. Jaguariúna, Circular Técnica da EMBRAPA, nº 9, 2004.

BOURAS, O.; BOLLINGER, J.; BAUDU, M. & KHALAF, H. Adsorption of Diuron and its Degradation Products from Aqueous Solution by Surfactant-modified Pillared Clays. Applied Clay Science, 37: 240–250, 2007.

BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.675-727.

CHAPLAIN, V., BRAULT, A., TESSIER, D. AND DÉFOSSEZ, P. Soil Hydrophobicity: a Contribution of Diuron Sorption Experiments. European Journal of Soil Science, 59: 1202–1208, 2008.

CHEN, Z., XING, B. AND MCGILL, W.B., A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation. *J.* Environ. Qual. 28: 1422–1428, 1999.

COSTA, A. C. S. da & BIGHAM, J. M. Óxidos de Ferro. In: MELO, V. de F. & ALLEONI, L. R. F. Química e Mineralogia do Solo. Parte II: Aplicações. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 505-572.

COLES, C. A. & YONG, R. N. Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. Engineering Geology 85: 19–25, 2006.

DOUSSET, S.; THEVENOT, M.; SCHRACK, D.; GOUY, V. & CARLUER, N. Effect of grass cover on water and pesticide transport through undisturbed soil columns, comparison with field study (Morcille watershed, Beaujolais). Environmental Pollution, 158 (7): 2446-2453, 2010.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Pesticides Comsumption. Disponível em: < http://faostat.fao.org/site/424/DesktopDefault.aspx?PageID=424#ancor > Acesso em 01 dez. 2010.

FIELD, J.A.; REED, R.L.; SAWYER, T.E.; GRIFFITH, S.M. & WIGINGTON, P.J. Diuron Occurrence and Distribution in Soil and Surface and Ground Water Associated with Grass Seed Production. J. Environ. Qual., 32: 171–179, 2003.

FRANCIOSO, O.; BAK, E.; ROSSIN, N. & SAQUI, P. Sorption of Atrazine and Trifluralin in Relation to the Physio-chemical Characteristics of Selected Soils. The Sci. of the total Environ., 1992, 123/124, 503.

FONTECHA-CÁMARA, M.V. LÓPEZ-RAMÓN, M.A. ÁLVAREZ-MERINO AND C. MORENO-CASTILLA. Effect of surface chemistry, solution pH and ionic strength on removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber, Langmuir 23:1242–1247, 2007.

GEE, G. W. & BAUDER, J. W. Particle-size Analysis. In: KLUTE, A. Methods of Soil Analysis, Part 1: Physical and Mineralogical Methods. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1986. p. 383-412.

GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C. & LIMA, J.M.J.C. Toposseqüências de Latossolos originados de rochas balsáticas no Paraná. I - Mineralogia da fração argila. R. Bras. Ci. Solo, 30:293-306, 2006.

GIACOMAZZI, S. & COCHET, N. Environmental Impact of Diuron Transformation: a Review. Chemosphere, 56: 1021–1032, 2004.

GILES, C. H.; SMITH, D. & HUITSON, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I: Theoretical. J. Colloid Interface Sci., 47: 755-765, 1974.

HINZ, C. Description of Sorption Data With Isotherm Equations. Geoderma, 99: 225-243, 2001.

HO, J.F. PORTER AND G. MCKAY. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. Water Air Soil Pollut 141: 1–33, 2002.

IBAMA. Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos: E-2 – Teste para avaliação de mobilidade. Brasília, 1990.

JACKSON, M.L. Soil chemical analysis - advanced course. Madison, Prentice-Hall, 1979. 895p.

KUNZE, G.W. & DIXON, J.B. Pretreatment for mineralogical analysis. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.91-100.

KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH Concentration Treatment for Iron Oxides in Soils. Clays and Clay Minerals, 30 (6): 401-408, 1982.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W. & ZHU, G. Adsorption and Desorption Behavior of Herbicide Diuron on Various Chinese Cultivaded Soils. Journal of Hazardous Materials, 178: 462-468, 2010.

MANGRICH, A. S.; GIANNONIA, R. A.; LOMBARDI, K. C.; PEREIRA, B. F.; OLENDZKI, R. N.; GUIMARÃES, E.; BUDZIAK, C. K.; NOVOTNYA, E. H.; DOSANJOSA, A.; SILVA, F. A.; dos SANTOS, J. C. P.; VALLE, T. do & VUGMANB, N. V. Clay Minerals From Two Tropical Soils And Their Interaction With The Herbicide Atrazine. Metals Materials And Processes, 17 (3-4): 243-248, 2005.

MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; CERDEIRA, A. L. & MARIN, G. C. Lixiviação dos Herbicidas Tebutiuron e Diuron em Colunas de Solo. R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, 13: 83-90, 2003.

MELO, V. de F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B. & SCHAEFER, C.E.G.R. 2001. Características dos Óxidos de Ferro e Alumínio de diferentes classes de solos. R. Bras. Ci. Solo, 25(1): 19-32, 2001.

MELO, V. de F.; MATTOS, J. M. S.M. & LIMA, V. C. Métodos de concentração de minerais 2:1 secundários na fração argila visando sua identificação por difratometria de raios x. Rev. Bras. Ciênc. Solo, 33 (3): 627-539, 2009.

MELO, V. de F. & WYPYCH, F. Caulinita e Haloisita. In: MELO, V. de F. & ALLEONI, L. R. F. Química e Mineralogia do Solo. Parte II: Aplicações. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 427-504.

McBRIDE, M. B. Environmental chemistry of soil. New York, Oxford University Press, 1994. 406 p.

MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner., 7:317-327, 1960.

MONQUEIRO, P. A.; AMARAL, L. R.; BINHA, D. P.; SILVA, A. C. & SILVA, P. V. Potencial de Lixiviação de Herbicidas no Solo Submetido a Diferentes Simulações de Precipitação. Planta Daninha, 26 (2): 403-409, 2008.

NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. J. Soil Sci., 12:294-306, 1961.

OLIVEIRA JR., R. S. de & REGITANO, J. B. Dinâmica de Pesticidas no Solo. In: MELO, V. de F. & ALLEONI, L. R. F. Química e Mineralogia do Solo. Parte II: Aplicações. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 188-248.

PIRES, N. M.; SILVA, J.F.da; SILVA, J.B.da; FERREIRA, L.R. & CARDOSO, A.A. Adsorção e lixiviação de trifluralin e imazaquin em diferentes solos. R. Ceres, v. 44, p. 300-304, 1997.

PORTO, M. F. & MILANEZ, B. Eixos de Desenvolvimento Econômico e Geração de Conflitos Socioambientais no Brasil: Desafios para a Sustentabilidade e a Justiça Ambiental. Ciência & Saúde Coletiva, 14 (6): 1983 – 1994, 2009.

PRATA, F. & LAVORENTI, A. Comportamento de Herbicidas no Solo: Influência da Matéria Orgânica. Rev. biociênc., 6 (2): 17-22, 2000.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B. & TORNISIELO, V. L. Degradação e Adsorção de Diuron em Solos Tratados com Vinhaça. R. Bras. Ci. Solo, 24: 217-223, 2000.

REZENDE, E. I. P. de; PERALTA-ZAMORA, P. G. E & ABATE, G. Estudo de Sorção de Herbicidas pelos Argilominerais Vermiculita e Montmorilonita. Quim. Nova, 34 (1): 21-27, 2010.

ROCHA, W.S.B.; ALLEONI, L. R.F.; REGITANO, J. B.; CASAGRANDE, J.C. & TORNISIELLO, V. L. Influência do pH na sorção de imazaquin em um Latossolo Vermelho Acriférrico. R. Bras. Ci. Solo, v. 24, p. 649-655, 2000.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de Herbicidas. 5 ed. Londrina, Instituto Plantarum, 2005. 591p.

SALAMUNI, E. & STELLFELD, M.C. Banco de dados geológicos geo-referenciados da bacia sedimentar de Curitiba (PR) como base de sistema de informação geográfica (SIG). B. Paranaense Geoci., 49:21-32, 2001.

SEAB – Secretaria do Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná. Bulas de Herbicidas: Diuron Nortox. Disponível em: < http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/DIURON_NORTOX.pdf >. Acesso em 10 de jan. 2011.

SCHULZE, D. G. Na introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B. & WEED, S. B., eds. Minerals in soil environments. 2ª ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p. 11-34.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. Part II: Preparation and properties of Al-substituted hematites. Clays Clay Miner., 27:105-112, 1979.

SCHWERTMANN, U. & KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. Soil Sci., 139:344-350, 1985.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.380-427.

SINGH, B. & GILKES, R.J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. Clay Miner., 26:463-472, 1991.

SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1989. 277p.

SPARKS, D.L. Environmental soil chemistry. San Diego, Academic Press, 1995. 267p.

TRAGHETTA, D.G.; SPOSITO, G.; VIEIRA, E.M.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A.; VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; MARTIN-NETO, L. Mecanismos de Sorção e Degradação de Atrazina em Solo e Água: Estudos Espectroscópicos e Polarográficos. Comunicado Técnico EMBRAPA, No. 14, p.1-7, 1996.

VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G. S. do; LANDGRAF, M. D. & REZENDE, M. O. de O. Estudo da Adsorção/Dessorção do Ácido 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4 D) em Solo na Ausência e Presença de Matéria Orgânica. Química Nova, 22(3): 305-308, 1999.

VIVIAN, R.; GUIMARÃES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVA, A. A.; REIS, M. R. & SANTOS, J. B. Adsorção e Dessorção de Trifloxysulfuron-sodium e Ametrin em Solos Brasileiros. Planta Daninha, 25 (1): 97-109, 2007.

WSSA - Weed Science Society of America. Herbicide Handbook. Champaign, Weed Science Society of America, 1989. 310 p.

RESUMO BIOGRÁFICO

Izabel Cristina Leinig Araujo, filha de Pedro Paulo Dias de Araujo e Neusa Cristina Gonçalves Leinig, nasceu em 11 de março de 1986 em Curitiba, Paraná.

Em 2005, iniciou a graduação em Bacharelado e Licenciatura em Ciências Biológicas, na Universidade Positivo. Durante o curso fez estágios em escolas públicas e particulares e fez Iniciação Científica com aplicação de modelos de Recuperação de Áreas Degradadas.

Em 2008 concluiu a graduação e prestou processo seletivo para o curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, nível mestrado, no qual foi aprovada.

No início de 2009 trabalhou como professora substituta do Ensino Fundamental e Médio na Rede Estadual de Ensino.

De 2009 a 2011 realizou o mestrado como bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas do Ensino Superior (CAPES), no programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo na Universidade Federal do Paraná, na Área de Concentração Qualidade e Sustentabilidade Ambiental, linha de pesquisa Poluição do Solo e Recuperação de Áreas Degradadas.