

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

ENERGIA LIVRE DA SORÇÃO DE IMAZAQUIN EM SOLOS ÁCRICOS⁽¹⁾

W. S. D. ROCHA⁽²⁾, L. R. F. ALLEONI⁽³⁾ & J. B. REGITANO⁽⁴⁾

RESUMO

O herbicida imazaquin apresenta um grupo funcional ionizável ácido e um básico, e seu comportamento no solo é dependente do pH, do conteúdo de carbono orgânico (CO) e dos teores de óxidos, principalmente em solos com carga variável. A energia livre (ΔG) da reação de sorção de moléculas de ¹⁴C-imazaquin foi estudada em amostras superficiais e subsuperficiais de um Latossolo Vermelho acriférico (LVwf), de um Latossolo Amarelo ácrico (LAW) e de um Nitossolo Vermelho eutroférico (NVEf), em quatro valores de pH. A equação de Freundlich foi ajustada aos resultados para determinação do coeficiente de sorção. Independentemente da profundidade de coleta das amostras, a estabilidade das formas sorvidas do imazaquin ao solo diminuiu com a elevação do pH. A sorção diminuiu, ou seja, a quantidade de moléculas remanescentes na solução do solo após o equilíbrio aumentou à medida que ocorreu a elevação do pH. Para todas as amostras, ΔG aumentou de forma mais abrupta nos valores de pH entre o valor da constante de dissociação da molécula ($pK_a = 3,8$) e $pK_a + 2 (= 5,8)$. Nesta faixa, a percentagem de moléculas aniônicas de imazaquin aumentou, favorecendo, desse modo, o aumento da repulsão eletrostática e da solubilidade da molécula em água. Dentre as amostras superficiais, o NVEf apresentou maior quantidade de imazaquin sorvido, em razão da maior quantidade de CO e de argila, apresentando, conseqüentemente, menor valor de ΔG nos diferentes valores de pH. Entretanto, praticamente não ocorreu diferença entre as amostras subsuperficiais dos solos. Os resultados do ΔG de sorção evidenciaram a importância do pK_a do pesticida, do potencial elétrico e da quantidade de óxidos na camada subsuperficial do solo para explicar o comportamento sortivo de herbicidas em solos tropicais altamente intemperizados.

Termos de indexação: pesticida, pH, solo tropical, óxido de ferro, potencial elétrico superficial.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em abril de 2002 e aprovado em março de 2003.

⁽²⁾ Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP. Caixa Postal 9, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). Bolsista FAPESP. E-mail: wsdrocha@esalq.usp.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ/USP. E-mail: lrfalleo@esalq.usp.br

⁽⁴⁾ Pesquisadora da Seção de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP. Caixa Postal 96, CEP 13400-970 Piracicaba (SP). E-mail: regitano@cena.usp.br

SUMMARY: FREE ENERGY OF IMAZAQUIN SORPTION IN ACRIC SOILS

The herbicide imazaquin has an acid and a basic ionizable functional group, and its behavior in soil depends on the pH and organic carbon (OC) and oxide contents, mainly in soils with variable charges. The free energy (ΔG) of ^{14}C -imazaquin molecule sorption was evaluated in surface and subsurface samples of an Anionic "Rhodic" Acrudox (RA), an Anionic "Xanthic" Acrudox (XA), and a Rhodic Kandiudalf (RK), at four different pH levels. The Freundlich equation was fitted to the resulting data to determine the sorption coefficient. Independently of the sampling depth, the stability of the sorbed forms of imazaquin decreased as the pH increased. In other words, imazaquin sorption decreased, i.e., its remaining concentration in the soil solution after the equilibrium increased as the pH increased. For all samples, ΔG increased abruptly in the pH range that lies between the molecule dissociation constant value ($\text{p}K_a = 3.8$) and $\text{p}K_a + 2$ ($= 5.8$). Within this pH range, the percentage of anionic imazaquin forms increased, which entails electrostatic repulsion and water solubility. Among the surface samples, the RK soil showed higher sorption of imazaquin, probably due to its higher OC and clay contents, consequently presenting lower ΔG values at the different pH levels. However, there was practically no difference among the subsurface samples. ΔG values emphasized the importance of pesticide $\text{p}K_a$, electric potential, and oxide contents in the subsurface soil layer for the understanding of the sorption behavior of ionizable herbicides in highly weathered tropical soils.

Index terms: pesticide, pH, tropical soil, iron oxide, electric surface potential.

INTRODUÇÃO

A dinâmica e o destino dos herbicidas no ambiente são influenciados, principalmente, pela sorção às partículas do solo, a qual determina a disponibilidade de suas moléculas na solução do solo. Para compreender este mecanismo, é fundamental determinar as características termodinâmicas da reação de equilíbrio entre a concentração do herbicida sorvido e aquela em equilíbrio na solução, visto que essas características indicam a direção da reação de sorção, o grau de interação do herbicida com a solução do solo e sua força de ligação à matriz do solo (Koskinen & Harper, 1990).

Verifica-se que isto não é possível somente com a determinação do valor do coeficiente de sorção (Brücher & Bergström, 1997). O valor da energia livre (ΔG), além de medir a força que guia determinada reação (Singh, 1971), também indica quão distante do equilíbrio está o estado inicial do sistema. Valores negativos de ΔG indicam que as formas sorvidas do pesticida são mais estáveis do que aquelas em solução.

A região norte do estado de São Paulo assenta aproximadamente 170.000 ha de solos ácricos, que representam o extremo na escala de intemperismo e podem apresentar carga líquida positiva no horizonte B (Alleoni & Camargo, 1995), em decorrência dos baixos teores de matéria orgânica e dos elevados teores de óxidos de ferro e de alumínio. Nestes solos, os valores do ponto de efeito salino nulo (PESN) são mais elevados que nos solos temperados (com cargas permanentes negativas), principalmente nos horizontes subsuperficiais, onde o teor de carbono

orgânico (CO) é geralmente menor do que na camada superficial.

O imazaquin (ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolina-carboxílico) é um herbicida do grupo das imidazolinonas, usado na agricultura para controlar plantas daninhas associadas à cultura da soja. A molécula contém dois grupos funcionais ionizáveis: um grupo carboxílico (ácido, $\text{p}K_a = 3,8$) e um grupo quinolina (básico, $\text{p}K_a = 2,0$) (Stougaard et al., 1990). Por sua natureza anfótera, o teor de CO, a quantidade e o tipo de argila, o pH, a força iônica da solução do solo e a carga líquida dos colóides do solo influenciam a sorção do imazaquin. Em solos com carga permanente negativa, a sorção de imazaquin é diretamente proporcional ao teor de CO e inversamente proporcional ao pH do solo (Regitano et al., 1997; Bresnahan et al., 2000).

Na faixa de pH mais comum dos solos tropicais agricultáveis (5,0 a 6,5), o imazaquin comporta-se predominantemente como ânion orgânico. Quando o pH da solução do solo supera o seu ponto de efeito salino nulo (PESN), há predomínio de cargas negativas no solo. Nesse caso, há maior repulsão entre os colóides do solo e as moléculas do herbicida, o que diminui sua sorção (Goetz et al., 1986; Rocha et al., 2000). Todavia, quando o pH é inferior ao PESN, a carga líquida predominante é positiva, e as trocas aniônicas superam as catiônicas (Alleoni & Camargo, 1994). Desta forma, torna-se fundamental quantificar e entender o comportamento de pesticidas ionizáveis tanto na camada superficial como na subsuperficial dos solos ácricos.

Nesta pesquisa, estudou-se o efeito da variação do pH do solo na energia livre da reação de sorção do imazaquin em amostras superficiais e subsuperficiais de dois Latossolos ácricos e um Nitossolo não-ácrico, usado como referência, por apresentar balanço negativo de carga ao longo de todo o perfil.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras superficiais e subsuperficiais de um Latossolo Vermelho acriférico (LVwf) textura muito argilosa, de um Latossolo Amarelo ácrico (LAW) textura argilo-arenosa e de um Nitossolo Vermelho eutroférico (Nvef) textura muito argilosa (EMBRAPA, 1999), localizados entre as cidades de Ribeirão Preto e Guaiara, na região norte do estado de São Paulo (entre as latitudes 20 e 22 ° S e longitudes 47 e 49 ° W). As amostras superficiais foram coletadas em camadas de 0,0 a 0,2 m. Em profundidade, as amostras foram coletadas de 1,0 a 1,4 m, no LVwf; de 1,0 a 1,3 m, no LAW, e de 0,8 a 1,0 m, no Nvef, na maior expressão do horizonte B (Oliveira & Menk, 1984).

O CO foi obtido após oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal (Camargo et al., 1986). Foram extraídos os teores de Ca, Mg e K com a resina trocadora de íons (Raij et al., 1986), enquanto o Al foi extraído com KCl 1,0 mol_c L⁻¹ (Barnihisel & Bertsch, 1982), para determinar a capacidade efetiva de troca de cátions (CTCe). Os teores de óxidos (Fe₂O₃ e Al₂O₃) foram obtidos após ataque com ácido sulfúrico. Ferro (Fe_d) e alumínio (Al_d) livres foram extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (pH 7,3), tendo sido o ferro reduzido pelo ditionito de sódio e complexado pelo citrato de sódio, permanecendo em solução. Ferro (Fe_e) e alumínio (Al_e) mal cristalizados (amorfo) foram obtidos por solubilização em ácido oxálico e seu sal de amônio. A gibbsita e a caulinita foram quantificadas em amostras da fração argila deferrificadas e isentas de matéria orgânica, com o uso da Análise Térmica Diferencial (ATD).

A análise granulométrica foi feita com o uso do método do densímetro. A superfície específica (SE) foi obtida pelo método da retenção de éter monoetilico de etilenoglicol (EMEG) de Cihacek & Bremner (1979), com a substituição da secagem do solo em estufa (110 °C/24 h) ao invés do uso de P₂O₅ (Ratner-Zohar et al., 1983). Foi determinado o pH em KCl 1,0 mol L⁻¹, usando a relação solo-solução 1:2,5. O ponto de efeito salino nulo (PESN) foi obtido pelo método da titulação com H⁺ e OH⁻, em três concentrações de KCl (0,1; 0,01 e 0,001 mol L⁻¹) (Alleoni & Camargo, 1994). Na seqüência, foi calculado o potencial elétrico superficial (Ψ₀) por

meio da equação de Nernst Ψ₀ = 59,1 (PESN - pH). A quantificação da densidade de carga negativa permanente (σ₀) e variável (σ_{var}) foi feita a partir do método de Anderson & Sposito (1991), que é baseado na maior seletividade do Césio (Cs⁺) nas cavidades siloxanas dos argilominerais 2:1 do que nas superfícies ionizáveis.

Com vistas em obter quatro valores de pH na faixa de 3 a 8, amostras de solo (4 kg) foram incubadas com CaCO₃ p.a. ou com HCl 1 mol L⁻¹, com base no método descrito por Barrow (1984). A umidade do solo foi mantida constante durante toda incubação (30 % em relação à massa de terra fina seca ao ar - TFSA), até atingir pH constante (atingido após 90 dias). Posteriormente, as amostras foram secas ao ar, peneiradas (2 mm) e armazenadas em sacos plásticos.

Para obter as isotermas de sorção, foi utilizada molécula radiomarcada de imazaquin (¹⁴C) com atividade específica 0,80 MBq mg⁻¹ e pureza 98 %. Aliquotas de 5 mL de cinco soluções de imazaquin (2, 4, 8, 16 e 32 μmol L⁻¹, em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹) foram adicionadas a 2,00 g de amostras de TFSA, em triplicata, acondicionadas em tubos de centrifuga (50 mL). As amostras foram agitadas em sala climatizada a 25 °C, por 24 h, a 200 agitações min⁻¹. Após este período, os tubos foram centrifugados a 12.100 g, por 15 min, tendo sido as alíquotas de 1 mL dos sobrenadantes retiradas e adicionadas a 10 mL de solução cintiladora para avaliar a concentração de imazaquin em equilíbrio na solução (C_e), por meio de contagem em cintilador líquido (CL). A concentração de imazaquin sorvido foi calculada com a diferença entre a concentração inicial (C_i) e a concentração em solução (C_e) após ser atingido o equilíbrio.

A equação linearizada de Freundlich foi ajustada aos resultados de sorção: log C_s = log K_f + N log C_e, na qual C_s = quantidade de imazaquin sorvido, K_f = constante de sorção de Freundlich e N = declividade da isoterma. Os valores de R² foram altos, variando de 0,97 a 1,00, o que confirma o ajuste da equação linearizada de Freundlich aos valores de C_e versus C_s. A percentagem de imazaquin sorvido foi calculada da seguinte maneira: % sorvida = [(C_i - C_e)/C_i] × 100.

O valor da energia livre da sorção foi calculado de acordo com a equação: ΔG = - RTlnK, sendo ΔG = energia livre da sorção (kJ mol⁻¹), R = constante universal dos gases (8,3 J mol⁻¹ K⁻¹), T = 298 K (temperatura absoluta) e K = constante de equilíbrio. O valor de K foi obtido pela plotagem de ln (C_s/C_e) versus C_s e extrapolando C_s igual a zero (Biggar & Cheung, 1973; Calvet, 1989). Os valores de C_s e C_e foram usados em mg L⁻¹.

Para comparar os valores de ΔG nos diferentes valores de pH dentro de cada camada, foi efetuado o teste de Tukey a 5 %.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O caráter ácrico dos Latossolos pode ser verificado pelo valor da capacidade de troca de cátions (CTCe) menor que 15 mmol_c kg⁻¹ e pH em KCl 1,0 mol L⁻¹ maior que 5,0 em subsuperfície (Quadro 1). A contribuição dos óxidos para o predomínio de cargas variáveis nos solos ácricos pode ser verificada pela alta relação entre as cargas variáveis e permanentes (Quadro 1). A relação entre as cargas variáveis e permanentes foi menor no NVef, onde a proporção de carga permanente foi aproximadamente cinco vezes maior que nos solos ácricos (Quadro 1).

O valor do PESN da camada superficial dos solos ácricos foi baixo graças, principalmente, à presença de matéria orgânica (Quadro 1) que reveste a superfície dos óxidos e bloqueia os sítios com carga positiva. Entretanto, o valor do PESN bem maior na camada subsuperficial destes solos deve-se ao baixo teor de matéria orgânica e à presença de óxidos de ferro e de gibbsita (Camargo & Alleoni, 1998) (Quadro 1). Para o NVef, não houve diferença entre os valores de PESN determinados nas duas profundidades, em virtude, provavelmente, do predomínio da mineralogia caulinitica sobre a oxidica neste solo.

De forma geral, aumentou o valor da energia livre (ΔG) da reação de sorção do imazaquin às amostras de solos com o aumento do pH dos solos (Quadro 2). Isto indica que, à medida que o pH aumentou, as moléculas deste herbicida tenderam a permanecer na solução de equilíbrio. Em outras palavras, a sorção do imazaquin diminuiu à medida que o pH do solo aumentou. A elevação do pH promoveu diminuição do potencial elétrico superficial dos solos - Ψ_0 (Quadro 2). Este comportamento é típico de solos tropicais com quantidades apreciáveis de

óxidos de ferro e de alumínio, caulinita, que influenciam significativamente o balanço de cargas no solo (Quadro 1). Quanto menor o Ψ_0 (mais negativo), maior o ΔG (mais positivo) da reação de sorção das moléculas de imazaquin aos colóides do solo, decorrente da repulsão causada pelo aumento na percentagem de espécies aniônicas - ϕ_a (Quadro 2).

Tal resultado evidencia a importância do estudo da sorção de moléculas ionizáveis em solos tropicais com cargas variáveis, pois o Ψ_0 é variável. Em solos com elevado grau de intemperização, o grau de cristalinidade dos óxidos de ferro é alto (Sakurai et al., 1989). Este fato é confirmado pela relação Fe_o/Fe_d , a qual foi de 0,2, para o LVwf e para o NVef, e de 0,02, para o LAw, e pela relação Al_o/Al_d , que foi de 0,3 para os três solos (Quadro 1). Já nos solos das regiões temperadas, a carga elétrica varia muito menos com as mudanças nos valores de pH.

Valores negativos de ΔG nos valores de pH próximos ou menores do que o pK_a do imazaquin (3,8) eram esperados (Quadro 2), já que esta condição favoreceu a sorção de moléculas neutras do herbicida aos sítios hidrofóbicos (apolares) dos colóides do solo. A maior presença de sítios com cargas positivas nestes valores de pH favoreceu as interações eletrostáticas com as espécies aniônicas do imazaquin. Os maiores valores dos coeficientes de sorção - $K_f > 4,0$ (Quadro 2) e as maiores percentagens de imazaquin sorvido em relação ao aplicado - $> 55\%$ (Quadro 2) ratificaram este resultado.

Para valores de pH acima de 5,8 ($pK_a + 2,0$), o valor de ΔG da reação de sorção do imazaquin foi positivo para todos os solos e não variou muito com o aumento do pH (Quadro 2). Nessa condição de pH, mais de 99 % das moléculas de imazaquin encontravam-se na forma aniônica (Lee et al., 1990; Regitano et al., 1997). Além disso, os solos também

Quadro 1. Atributos físicos, eletroquímicos, teores de óxidos, caulinita, gibbsita, superfície específica e capacidade efetiva de troca de cátions

Camada	Areia	Silte	Argila	CO	Fe ₂ O ₃	Fe _d	Fe _o	Al ₂ O ₃	Al _d	Al _o	Caulinita	Gibbsita	SE	pH	PESN	CTCe	σ_0	σ_{var}	σ_{var}/σ_0
m	g kg ⁻¹										-g kg ⁻¹ de argila -	m ² g ⁻¹	—mmol _c kg ⁻¹ —						
Latossolo Vermelho acriférico																			
0,0-0,2	170	230	600	20	321	131	22	248	26	10	172	375	64,7	5,5	3,6	63	8,20	39,90	4,9
1,0-1,4	130	230	640	5	338	158	31	257	21	7	216	431	75,5	5,6	5,7	8	4,70	16,10	3,4
Latossolo Amarelo ácrico																			
0,0-0,2	610	40	350	16	59	44	2	113	22	6	248	200	64,7	4,1	3,4	13	8,44	32,26	3,8
1,0-1,3	510	40	450	6	134	72	1,4	172	31	8	196	189	53,2	5,7	6,1	3	1,30	18,41	14,2
Nitossolo Vermelho eutroférico																			
0,0-0,2	60	120	820	26	298	139	22	183	23	8	249	59	134,1	4,8	3,7	108	30,20	63,10	2,1
0,8-1,0	80	220	700	7	273	138	27	237	21	7	263	80	151,3	5,3	3,6	54	30,93	35,44	1,2

CO = carbono orgânico; Fe_d, Al_d = ferro e alumínio livres, respectivamente; Fe_o, Al_o = ferro e alumínio mal cristalinizados, respectivamente; SE = superfície específica; pH em KCl 1,0 mol L⁻¹ (1:2,5), PESN = ponto de efeito salino nulo, CTCe = capacidade de troca de cátions efetiva, σ_0 = carga permanente, σ_{var} = carga variável, σ_{var}/σ_0 = relação carga variável e permanente.

Quadro 2. Atributos do solo, energia livre (ΔG) e sorção de imazaquin a diferentes valores de pH

pH	Ψ_0	ϕ_a	$\Delta G^\#$	K_f	N	Imazaquin sorvido
	mV	%	kJ mol^{-1}			% do aplicado
LVwf ⁽¹⁾ , 0,0-0,2 m						
3,4	+12	28,47	-1,97 a ⁽²⁾	4,65	0,86	61
4,4	-47	79,92	0,81 b	1,72	0,89	36
5,9	-136	99,21	2,61 c	0,53	0,91	15
7,6	-236	99,98	3,63 d	0,26	0,88	7
LVwf, 1,0-1,4 m						
3,5	+130	33,39	-2,48 a	5,91	0,87	67
5,1	+35	95,23	0,39 b	2,17	0,94	43
6,9	-71	99,92	4,62 c	0,31	0,97	10
7,7	-118	99,99	6,16 d	0,19	0,98	7
LAW, 0,0-0,2 m						
3,4	0	28,47	-1,78 a	4,69	0,88	60
4,5	-65	83,37	1,41 b	1,38	0,89	31
5,8	-142	99,01	4,75 c	0,25	1,09	10
7,2	-225	99,96	6,28 d	0,23	0,87	6
LAW, 1,0-1,3 m						
3,3	+165	24,03	-1,51 a	5,03	0,95	62
4,3	+106	75,97	-1,37 a	4,16	0,95	61
5,9	+12	99,21	2,14 b	0,98	0,96	26
7,7	-95	99,99	4,70 c	0,32	0,89	9
NVef, 0,0-0,2 m						
3,2	+30	20,08	-3,59 a	9,75	0,83	73
4,9	-71	92,64	-1,97 b	4,68	0,83	57
5,8	-124	99,01	0,92 c	1,90	0,86	36
7,6	-230	99,98	3,64 d	0,59	0,92	15
NVef, 0,8-1,0 m						
3,3	+18	24,03	-3,07 a	7,21	0,83	69
4,3	-41	75,97	-2,43 b	6,64	0,85	65
5,8	-130	99,01	1,54 c	1,50	0,83	30
7,7	-242	99,99	4,98 d	0,31	0,88	8

⁽¹⁾ LVwf = Latossolo Vermelho acriférrico, LAW = Latossolo Amarelo ácrico e NVef = Nitossolo Vermelho eutroférrico. ⁽²⁾ Médias com mesma letra não diferem estatisticamente a 5 % pelo teste de Tukey dentro de cada camada. Ψ_0 = potencial elétrico superficial = $59,1 \times (\text{PESN-pH})$; ϕ_a = espécies aniônicas de imazaquin = $(1 - \phi_n) \times 100$, em que ϕ_n = espécies neutras de imazaquin = $(1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a})^{-1}$; K_f = coeficiente de sorção de Freundlich e N = declividade da isoterma.

apresentavam balanço de carga negativo. Portanto, ocorreu repulsão eletrostática entre as moléculas aniônicas de imazaquin e os sítios com cargas negativas dos solos, o que pode ser verificado pelos médios/baixos valores dos coeficientes de sorção ($K_f < 2,0$) e pelas menores percentagens de imazaquin sorvido em relação ao aplicado (< 40 %) (Quadro 2). Estas condições favorecem a alta mobilidade deste herbicida. Paralelamente, o aumento do pH do solo ocasionou aumento da polaridade, diminuição do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e, conseqüentemente, aumento da solubilidade das moléculas de imazaquin em água (Regitano et al., 2000). Essas alterações nas propriedades físico-químicas favorecem a partição do imazaquin aos sítios hidrofóbicos do solo.

Como o experimento foi realizado em temperatura constante, não houve variação na entalpia de ligação

do imazaquin às amostras de solo. Portanto, somente a entropia foi responsável pelas variações nos valores de energia livres (ΔG) (Baham & Sposito, 1994). Isto evidencia a importância das interações hidrofóbicas na partição de um herbicida às frações organominerais do solo (Sawhney & Brown, 1989).

Exceto nos valores de pH inferiores ao pK_a da molécula (3,8), a energia livre da reação de sorção do imazaquin foi menor na camada subsuperficial do Latossolo Amarelo ácrico (LAW) (Figura 1).

A sorção do imazaquin foi maior nesta camada, apesar do seu menor conteúdo de CO. De modo geral, na faixa de pH entre 3,8 e 6,1, ocorre protonação na superfície dos óxidos e hidróxidos, que ficam neutros ou com carga positiva, razão por que a interação das moléculas orgânicas aniônicas com os sítios de carga positiva dos óxidos de Fe e da gibbsita é favorecida (Goetz et al., 1986). Além das

interações eletrostáticas, as interações específicas (por exemplo, troca de ligantes) também podem estar envolvidas na maior sorção do imazaquin nas camadas subsuperficiais dos solos ácricos. Neste caso, a protonação dos óxidos e hidróxidos torna a ligação ferro-oxigênio mais fraca, uma vez que diminui a densidade de elétrons da ligação, o que pode favorecer as trocas dos oxigênios, como OH^- e OH_2 , com o grupo carboxílico das moléculas de imazaquin (Evanko & Dzombak, 1998).

Já no Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf), o mesmo comportamento só foi observado nos valores de pH menores que 5,8 ($\text{pK}_a + 2,0$) (Figura 1), que coincidem com o intervalo em que há maior número de moléculas não ionizadas e no qual predomina carga positiva no solo, já que os valores de pH são menores que o PESN em subsuperfície (Quadro 1). Isto evidencia a importância do potencial elétrico superficial na sorção do imazaquin neste solo.

No Nitossolo Vermelho eutroférrico (NVef), praticamente não ocorreu diferença nos valores de energia livre entre as amostras superficiais e subsuperficiais, ou seja, a sorção foi semelhante, independentemente da profundidade de coleta das amostras (Figura 1). Para valores de $\text{pH} < 3,8$ (pK_a), a percentagem de moléculas neutras na solução aumenta consideravelmente, o que intensifica as interações hidrofóbicas com a fração orgânica, mais abundante na camada superficial do solo. Em subsuperfície, o maior valor de superfície específica pode ter favorecido a maior interação entre as moléculas do herbicida e a superfície dos minerais, como a caulinita, a gibbsita e os óxidos de Fe e Al, mais expostos nesta camada por causa do menor recobrimento do solo pela matéria orgânica (Quadro 1).

Dentre as amostras superficiais, o NVef apresentou menor ΔG de sorção (Figura 2), atribuída à sua maior SE, maior quantidade de CO e de argila, com alguns picos de minerais 2:1 detectados em difratogramas de raios X (dados não apresentados), o que indica que, neste solo, as moléculas do imazaquin estiveram mais fortemente sorvidas (Baham & Sposito, 1994). A maior quantidade de CO e de argila do NVef (Quadro 1) favoreceu a maior sorção deste herbicida por interações hidrofóbicas (Regitano et al., 1997) e por forças de van der Waals, por pontes de hidrogênio e por troca de ligantes (Koskinen & Harper, 1990), mesmo que não sejam tão importantes quanto para superfícies orgânicas. Essa diferença nos valores de energia livre em função da variação do pH foi mais pronunciada entre o NVef e o LAw, a qual é respaldada pela maior diferença nos teores de CO, argila, óxido de ferro e SE entre eles.

Em subsuperfície, praticamente não ocorreu diferença no ΔG de sorção do imazaquin nos três solos (Figura 2), mesmo o NVef apresentando maior SE e quantidade de argila (Quadro 1). Destaca-se, assim, a importância dos óxidos de ferro e de alumínio na adsorção eletrostática e, ou, específica entre as moléculas do pesticida e os óxidos dos solos altamente intemperizados (Goetz et al., 1986). Nesta camada, o potencial elétrico superficial positivo até os valores de pH 5,7 no LVwf e 6,1 no LAw promoveu o aumento na retenção das moléculas aniônicas de imazaquin. Deste modo, além do CO e do pH, outros atributos do solo e outros mecanismos de ligação, que não as interações hidrofóbicas, influenciam a capacidade sortiva dos colóides em subsuperfície. Nesta camada, a carga líquida positiva dos solos ácricos foi, provavelmente, o principal fator responsável pelo aumento da sorção, visto que a maioria das moléculas de imazaquin encontrava-se na forma aniônica (Figura 2).

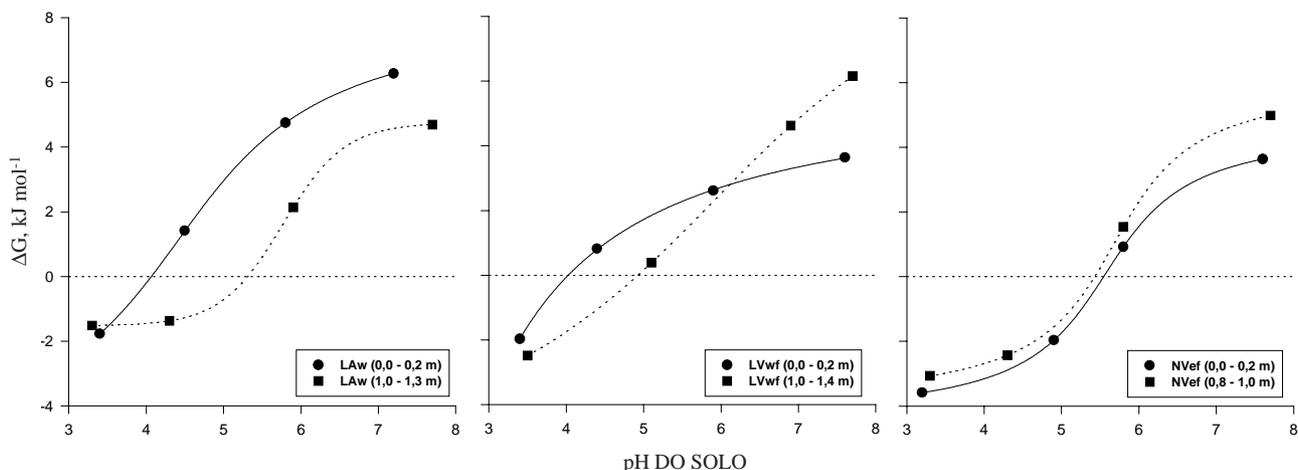


Figura 1. Energia livre da sorção das camadas superficiais e subsuperficiais do Latossolo Amarelo ácrico (LAw), Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf) e Nitossolo Vermelho eutroférrico (NVef) de acordo com o pH do solo.

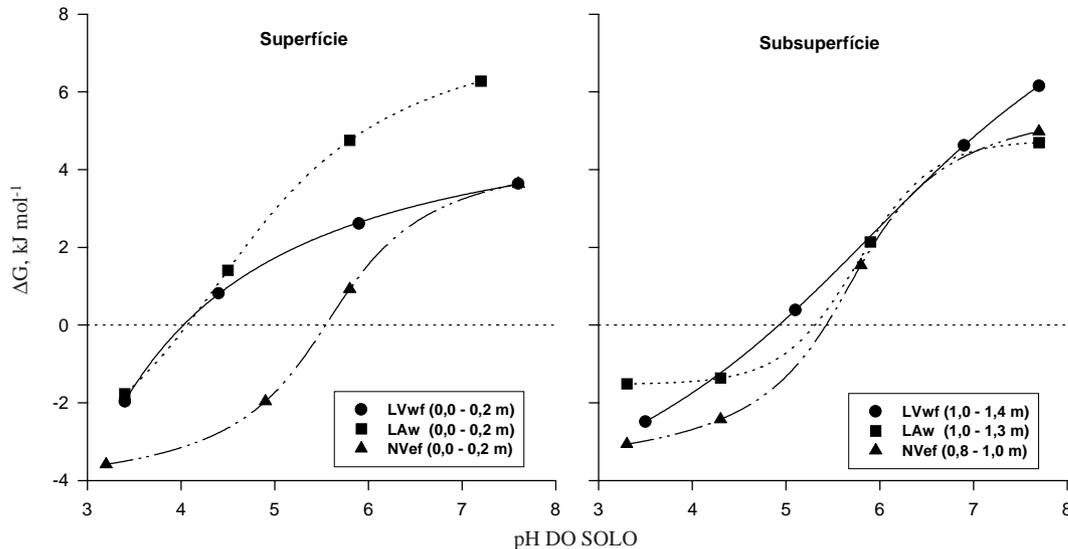


Figura 2. Energia livre da sorção das camadas superficiais e subsuperficiais do Latossolo Vermelho acriférico (LVwf), Latossolo Amarelo ácrico (LAW) e Nitossolo Vermelho eutroférico (NVef) de acordo com o pH do solo.

CONCLUSÕES

1. A estabilidade das formas sorvidas do imazaquin aumenta à medida que diminui o pH do solo.

2. Quando o potencial elétrico do solo é positivo e, ou, a quantidade de carbono orgânico é muito baixa, além da constante de dissociação do imazaquin, os óxidos de ferro e de alumínio são fundamentais na sorção deste herbicida.

AGRADECIMENTO

À Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento da pesquisa (processo nº 98/09641-7).

LITERATURA CITADA

- ALLEONI, L.R.F. & CAMARGO, O.A. Potencial elétrico superficial e carga elétrica líquida de Latossolos ácricos. *R. Bras. Ci. Solo*, 18:181-185, 1994.
- ALLEONI, L.R.F. & CAMARGO, O.A. Solos ácricos: atributos e manejo. *B. Inf. SBCS*, 20:9-17, 1995.
- ANDERSON, S.J. & SPOSITO, G. Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1569-1576, 1991.
- BAHAM, J. & SPOSITO, G. Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions. *J. Environ. Quality*, 23:147-153, 1994.
- BARNHISEL, R. & BERTSCH, P.M. Aluminum. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H. & KEENEY, D.R., eds. *Methods of soil analysis*. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy & Soil Science Society of America, 1982. p.275-300.
- BARROW, N.J. Modelling the effects of pH on phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.*, 35:283-97, 1984.
- BIGGAR, J.W. & CHEUNG, M.W. Adsorption of picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid) on Panoche, Ephrata, and Palouse soils: a thermodynamic approach to the adsorption mechanism. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37:863-868, 1973.
- BRESNAHAM, G.A.; KOSKINEN, W.C.; DEXTER, A.G. & LUESCHEN, W.E. Influence of soil pH-sorption interactions on imazethapyr carry-over. *J. Agric. Food Chem.*, 48:1929-1934, 2000.
- BRÜCHER, J. & BERGSTRÖM, L. Temperature dependence of linuron sorption to three different agricultural soils. *J. Environ. Quality*, 26:1327-1335, 1997.
- CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Persp.*, 83:145-177, 1989.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico. Campinas, Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)
- CAMARGO, O.A. & ALLEONI, L.R.F. Zero point of salt effect of acric soils. In: *WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE*, Montpellier, 1998. CD-ROM
- CIHACEK, J.L. & BREMNER, J.M. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43:821-822, 1979.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Brasília, Produção de Informação, 1999. 412p.

- EVANKO, C.R. & DZOMBAK, D.A. Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 32:2846-2855, 1998.
- GOETZ, A.J.; WEHTJE, G.; WALKER, R.H. & HAJEK, B. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. *Weed Sci.*, 34:788-793, 1986.
- KOSKINEN, W.C. & HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H.H., ed. *Pesticides in the soil environment: process, impacts, and modeling*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1990. p.51-77.
- LEE, L.S.; RAO, P.S.C.; NKEDI-KIZZA, P. & DELFINO, J.J. Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water systems. *Environ. Sci. Technol.*, 24:654-661, 1990.
- OLIVEIRA, J.B. & MENK, J.R.F. *Latossolos Roxos do estado de São Paulo*. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1984. 132p. (Boletim Técnico, 82)
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. & SILVA, N.M. Extraction of phosphorus, potassium, calcium, and magnesium from soils by Na ion-exchange resin procedure. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 17:547-566, 1986.
- RATNER-ZOHAR, Y.; BANIN, A. & CHEN, Y. Oven drying as a pretreatment for surface-area determinations of soils and clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:1056-1058, 1983.
- REGITANO, J.B.; BISCHOFF, M.; LEE, L.S.; REICHERT, J.M. & TURCO, R.F. Retention of Imazaquin in soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16:397-404, 1997.
- REGITANO, J.B.; ALLEONI, L.R.F.; VIDAL-TORRADO, P.; CASAGRANDE, J.C. & TORNISIELO, V.L. Imazaquin sorption in highly weathered tropical soils. *J. Environ. Quality*, 29:894-900, 2000.
- ROCHA, W.S.D.; ALLEONI, L.R.F.; REGITANO, J.B.; CASAGRANDE, J.C. & TORNISIELLO, V.L. Influência do pH na sorção de imazaquin em um Latossolo Vermelho Acriférico. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:649-655, 2000.
- SAKURAI, K.; OHDATE, Y. & KYUMA, K. Factors affecting zero point of charge (ZPC) of variable charge soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 35:21-31, 1989.
- SAWHNEY, B.L. & BROWN, K. *Reactions and movement of organic chemicals in soils*. Madison, Soil Science Society of America, 1989. 474p. (Special Publication, 22)
- SINGH, M. Retention of added copper by two soils as affected by organic matter, CaCO₃ and exchangeable ions. *Geoderma*, 5:219-227, 1971.
- STOUGAARD, R.N.; SHEA, P.J. & MARTIN, A.R. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility and efficacy of imazaquin and imazethapyr. *Weed Sci.*, 38:67-73, 1990.