

ELISÂNGELA JAQUELINE MAGALHÃES

**SORÇÃO DE AMETRYN EM FRAÇÕES DE SOLO ASSOCIADAS À
MATÉRIA ORGÂNICA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Agroquímica, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2007

ELISÂNGELA JAQUELINE MAGALHÃES

**SORÇÃO DE AMETRYN EM FRAÇÕES DE SOLO ASSOCIADAS À
MATÉRIA ORGÂNICA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Agroquímica, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 30 de julho de 2007.

Profa. Dra. Maria Eliana L. R. de Queiroz
(Co-Orientadora)

Prof. Dr. Cláudio Ferreira Lima
(Co-orientador)

Profa. Dra. Clésia Cristina Nascentes

Prof. Dr. Antônio Alberto da Silva

Prof. Dr. Antônio Augusto Neves
(Orientador)

“O correr da vida embrulha tudo. A vida é assim, esquentada e esfria, apertada e daí afrouxa, quieta e depois desassossega, o que ela quer da gente é coragem”.

Guimarães Rosa

A Deus,

Aos meus pais Joaquim (in memoriam) e Ana Lúcia,

Aos meus irmãos Arnaldo, Elizânia e Elirôse

Com amor,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que se fez presente através de todas as pessoas que contribuíram para realização deste trabalho.

Em especial, aos professores, Antônio Augusto Neves e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz pela orientação na execução do trabalho proposto, pela confiança, incentivo, amizade, e pelos sábios conselhos.

A minha mãe Ana Lúcia e meus irmãos Arnaldo, Elizânia e Elirôse que estiveram sempre a meu lado como fontes de amor, carinho e dedicação.

Aos meus avós Mãe Dete (Odete Dias) e Vô Gabé (José Ramos) pelo carinho e apoio.

Ao professor Cláudio Ferreira Lima pela valiosa colaboração, incentivo, disponibilidade e atenção.

Ao professor César Reis pela contribuição, apoio e disponibilidade.

Aos laboratoristas José Francisco Dias pela contribuição na separação das frações do solo e Ricardo Martins Oliveira nas análises cromatográficas.

Aos professores Clésia Cristina Nascentes e Antônio Alberto da Silva pela participação na banca examinadora e pelas sugestões para melhoria do trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Química Analítica - LAQUA, Aline, Ana Cláudia, Deyse, Elenice, Érica, Gevany, Igor, Jussara, Leila, Luciana, Marciano, Raquel, Rodrigo, Simone, Vanessa pelo auxílio, amizade e apoio.

Muito agradecida às estagiárias Ana Beatriz, Elisa e Lucimara, pela colaboração.

A amizade fraternal e apoio contínuo da grande amiga Líliam Fernandes Moreira, o qual contribuiu com força e estímulo nessa jornada acadêmica.

Aos amigos Adalberto, Kamilla, Dawson, Leonardo e Leandro pela amizade e momentos de confraternização proporcionados.

A Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

À Universidade Federal de Viçosa, particularmente ao Departamento de Química, que contribuiu para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

ELISÂNGELA JAQUELINE MAGALHÃES, filha de Joaquim André Ribeiro Magalhães e Ana Lúcia de Fátima Magalhães nasceu em Bom Sucesso, Minas Gerais, em 14 de Julho de 1982.

Em março de 2001, iniciou o Curso de Graduação em Química, pela Universidade Federal de São João del Rei, diplomando-se como licenciada em agosto de 2005. Neste mesmo mês e ano iniciou o curso de pós-graduação em Agroquímica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em Julho de 2007.

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT	x
1. REVISÃO DE LITERATURA	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Triazinas	2
1.2.1 Ametryn.....	4
1.3. Métodos de extração de ametryn	5
1.4 Métodos de quantificação de ametryn.	9
1.5 Sorção de herbicidas ao solo.....	10
1.5.1 Isotermas: Classificação e modelos	12
1.5.2. A Isoterma de Freundlich	13
1.6. Matéria Orgânica	15
1.6.1. Vermicomposto	16
1.7. Objetivos.....	19
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
2.1. Preparo de soluções	20
2.2. Otimização do método de Extração Líquido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ELL-PBT)	20
2.3. Validação do método ELL-PBT otimizado	22
2.4. Análise de ametryn por Cromatografia gasosa.....	22
2.5. Coleta e caracterização da amostra de solo.....	23
2.6. Matéria orgânica	24
2.7. Separação das frações do solo	24
2.8. Matrizes sólidas usadas no estudo de sorção	25
2.9. Ensaio de Sorção.....	25
2.9.1. Determinação do tempo de equilíbrio de sorção.....	26
2.9.2. Determinação da faixa de concentração	26
2.9.3. Sorção do ametryn nas diferentes matrizes sólidas	27

2.10. Quantificação do ametryn sorvido ao solo	28
2.11. Isotermas de sorção	28
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
3.1. Caracterização química do solo.....	29
3.2. Caracterização mineralógica do solo	30
3.3. Teor de matéria orgânica total, carbono orgânico total e umidade do vermicomposto.	32
3.4. Análise Cromatográfica.....	32
3.5. Otimização do método ELL-PBT	33
3.6. Validação do método analítico.....	38
3.6.1. Seletividade.....	39
3.6.2. Linearidade e faixa de trabalho	41
3.6.3. Limite de detecção e limite de quantificação do CG-FID.....	42
3.6.4. Precisão	44
3.6.4.1. Repetitividade.....	44
3.6.4.2. Precisão intermediária.....	45
3.7. Estudo da sorção do ametryn por matrizes sólidas	46
3.7.1. Determinação do tempo de equilíbrio de sorção	46
3.7.2. Determinação da faixa de concentração.....	48
3.8. Avaliação da sorção do ametryn pela isoterma de Freundlich.....	49
3.8.1. Sorção de ametryn por amostras de solo e suas frações	50
3.8.2. Efeito da adição de matéria orgânica na sorção de ametryn pelo solo e suas diferentes frações	53
3.8.3. Efeito do tempo de incubação na adsorção do ametryn pelas matrizes sólidas	63
3.8.4. Efeito da adição de matéria orgânica e do tempo de incubação na sorção de ametryn pelas diferentes matrizes sólidas.....	68
4. CONCLUSÕES	77
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
APÊNDICE	91

RESUMO

MAGALHÃES, Elisângela Jaqueline, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2007. **Sorção de ametryn em frações de solo associadas à matéria orgânica.** Orientador: Antônio Augusto Neves Co-Orientadores: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Cláudio Ferreira Lima.

Objetivou-se com esse trabalho avaliar a capacidade sortiva do herbicida ametryn em frações de um latossolo Vermelho-amarelo distrófico da região de Viçosa, MG, misturadas com diferentes teores de matéria orgânica. Após a coleta das amostras feitas na camada superficial, horizonte A, fez-se a caracterização física, química e mineralógica do solo e separação das frações do solo em silte/areia e argila. Após isso, a essas frações do solo misturou-se um vermicomposto (matéria orgânica nas proporções de 0, 5, 15 e 30 %). Essa mistura foi incubada por 90 dias em temperatura ambiente. A sorção do ametryn nesse material foi avaliada aos 0, 30, 60 e 90 dias de incubação. Para se realizar a extração do ametryn das frações de solo + matéria orgânica utilizou-se a técnica de Extração Líquido-Líquido com partição em Baixa Temperatura (ELL-PBT), o qual foi otimizada e validada pelos parâmetros de seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação e precisão. A extração do ametryn foi realizada com acetonitrila e acetato de etila apresentando rendimento em torno de 99 %. Nos ensaios de sorção foi utilizado o método “*batch equilibrium*”, conduzido em condições controladas de laboratório. Para isso, 10,0 mL das soluções em NaCl 0,100 mol L⁻¹, contendo 10,0; 30,0; 50,0; 80,0; 100,0; 120,0 e 150,0 µg mL⁻¹ de ametryn, foram adicionadas em frascos de centrifuga contendo 1,0 g da matriz, permanecendo sob agitação horizontal a 27 °C até atingir o tempo de equilíbrio. Após centrifugação o ametryn foi extraído do sobrenadante pela técnica de ELL-PBT, sendo a quantificação do ametryn feita por cromatografia gasosa, com detector por ionização em chama (CG-FID). Verificou-se elevada sorção de

ametryn em todas as frações de solo estudadas. A fração silte/areia apresentou maior capacidade sorçiva com relação ao solo e à fração argila. Esse efeito foi atribuído ao alto teor de matéria orgânica (19,31 %) encontrado nessa fração, uma vez que a mesma não foi retirada durante o processo de separação. Não se observou diferença na sorção do ametryn com adição de matéria orgânica. Este fato pode ser explicado alto teor de matéria orgânica nativa e argila presente no solo. Todavia, nas frações silte/areia e argila quando se adicionou matéria orgânica verificou-se efeito positivo no aumento da sorção. Esse efeito foi mais pronunciado para a proporção de 30 % de vermicomposto adicionado. A redução da afinidade de sorção do ametryn com o tempo de incubação pode ser atribuída à rápida decomposição da matéria orgânica devido às condições ambientais favoráveis. Observou-se redução da afinidade da sorção do ametryn no solo e em suas frações misturadas a matéria orgânica após incubação das amostras em condições de umidade próxima a saturação.

ABSTRACT

MAGALHÃES, Elisângela Jaqueline, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2007. **Sorption of ametryn in fractions of soil associates to the organic matter**. Adviser: Antônio Augusto Neves Co-Advisers: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz and Cláudio Ferreira Lima.

It was aimed at this work to evaluate the sorptive capacity of the herbicide ametryn in fractions of dystrophic yellow red latosol of the region of Viçosa, MG, mixed with different texts of organic matter. After the collection of the samples made in the superficial layer, horizon A, it was made the physical, chemical and mineralogic characterization of the soil and separation of the fractions into silt/sand and clay. After this, to these fractions of the soil it was mixed a vermicompost (organic matter in proportions 0, 5, 15 and 30 %). This mixture was incubated for 90 days in ambient temperature. The sorption ametryn in this material was evaluated on 0, 30, 60 and 90 days of incubation. To do the extration of ametryn of the fractions of soil + organic matter it was used the technique of Liquid-Liquid Extration with partition in low temperature (LLE-PLB), otimized and valided for parameters of linearity, seletivity, detection limit, quantification limit and precision. The extration of ametryn was carried through acetonitrile and etile acetat with recuperation media of 99 %. In the assays of sorption it was used the method batch equilibrium, lead in controlled conditions of laboratory. For this, 10,0 mL of solutions oin NaCl 0,100 mol L⁻¹ contend 10,0; 30,0; 50,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0 µg mL⁻¹ of ametryn added in bottles of centrifugal contend 1 g of matrix emaining under horizontal agitation 27°C until reaching the equilibrium time. After centrifugation the ametryn was extracted by technic LLE-PLB being quantification of ametryn made by gaseous chromatography with detector for ionization in flame. It was verified high sorption of ametryn in all soil fractions. The fraction silt/sand presented bigger sorptive capacity than soil and fraction clay. This effect was attributed to the high

text of organic matter (19,31 %) found in this fraction. Difference in the sorption of ametryn with addition of organic matter was not observed. This fact can be explained high text of native organic matter and present clay in the ground. However, in the fractions silte/sand and clay when it was added organic substance verified positive effect in the increase of the sorption. The reduction of the sorption of ametryn with the incubation time can be attributed to the fast decomposition of the one which had organic substance at the favorable conditions. Reduction of the affinity of the sorption of ametryn in the soil and its mixed fractions was observed after the organic matter incubation of the matrix in humidity conditions next to the saturation.

1. REVISÃO DE LITERATURA

1.1 Introdução

Apesar de toda controvérsia sobre seus efeitos nocivos ao meio ambiente e, particularmente ao homem, o uso de agroquímicos na agricultura tem aumentado intensamente nos últimos 50 anos. Isto porque são poucas as alternativas economicamente viáveis no controle de pragas, plantas daninhas e doenças que infestam lavouras e reduzem a produção agrícola. Nesse sentido, a produção mundial desses compostos tem crescido continuamente, sendo os herbicidas, a classe que mais tem sido utilizada (CABRAL *et al.*, 2003). Por razões econômicas e sociais, a agricultura atual não sobrevive sem o uso de agroquímicos. No entanto, a utilização incorreta e abusiva desses compostos sintéticos tem causado contaminação do meio ambiente. Ao atingir o solo, os agroquímicos podem sofrer uma série de processos degradativos ou serem transportados para outros locais provocando a contaminação de rios, lagos e outras fontes de água subterrânea.

Inúmeros estudos têm sido desenvolvidos no sentido de elucidar o comportamento de algumas moléculas no solo (VIVIAN *et al.*, 2007; CSUTORAS & KISS, 2007; ARCHANGELO *et al.*, 2004; LOPES *et al.*, 2002; PRATA *et al.*, 2001; JAVARONI *et al.*, 1999; MOREIRA *et al.*, 1995; CHRISTODOULATOS *et al.*, 1994). Entretanto, muitos fenômenos ainda não estão bem esclarecidos, como por exemplo, os mecanismos de sorção de muitas moléculas aos colóides do solo.

A importância dos estudos relacionados a esses fenômenos reside no fato de que a água e o solo são os compartimentos finais da contaminação pelos agroquímicos. Esses estudos sobre a interação de compostos orgânicos com o solo são de importância ambiental, pois podem gerar novos conhecimentos sobre a intervenção dos mesmos no ambiente. O comportamento dos herbicidas no ambiente depende das características de suas moléculas e das características do

solo. Por esse motivo a avaliação do comportamento dessas substâncias no ambiente merece atenção redobrada especialmente quando são lançados diretamente no solo. Nesse sentido, o conhecimento de suas características físico-químicas e de suas interações com as frações do solo são condições indispensáveis para se fazer recomendações técnicas seguras.

Por constituírem um grupo de substâncias amplamente utilizadas no mundo, os herbicidas derivados das triazinas simétricas tem sido motivo de preocupação devido a sua elevada persistência e mobilidade no solo, necessitando por isso de estudos em condições brasileiras onde são muito utilizados.

1.2 Triazinas

O uso de triazinas começou em 1952 quando Geigy sintetizou e investigou o uso de derivados de triazinas como possíveis herbicidas (DEAN *et al.*, 1996; PACÁKOVÁ *et al.*, 1996). Atualmente, mais de 30% dos herbicidas utilizados na agricultura são triazinas (CABRAL *et al.*, 2003; PACÁKOVÁ *et al.*, 1996). Os mais importantes derivados deste grupo são as triazinas simétricas (*s*-triazinas) tais como simazine, atrazine, terbutilazine, simeton, prometyln, terbutryn, ametryn, etc., que têm um anel heterocíclico de seis membros com átomos de nitrogênio localizados simetricamente e os substituintes localizados nas posições 2, 4 e 6 (Figura 1). Sua estabilidade é menor do que a do benzeno devido ao sistema de ligações π perfeitamente deslocalizada do benzeno ser interrompido pela introdução de átomos de nitrogênio nas posições 1, 3 e 5 do anel, com aumento subsequente da densidade eletrônica nas posições 2, 4 e 6. Desta forma, a substituição nucleofílica nestas últimas posições é favorecida (PACÁKOVÁ *et al.*, 1996).

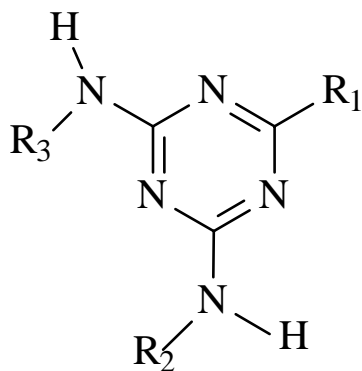


Figura. 1. Estrutura geral de triazinas simétricas.

Os herbicidas da família das *s*-triazinas subdividem-se em três grupos: clorotriazinas, metiltiotriazinas e metoxitriazinas. Esta classificação é feita de acordo com o grupo substituinte da posição 6 do anel que poderá ser cloro (Cl) (clorotriazinas), SCH₃ (metiltiotriazinas) ou OCH₃ (metoxitriazinas). Na molécula de ametryn, por exemplo, o grupo substituinte é um SCH₃, o que leva à inclusão deste herbicida no grupo das metiltiotriazinas. Além disso, o grupo substituinte na posição 6 é um indicativo do nome comum das *s*-triazinas, como por exemplo, a presença de um átomo de cloro leva a terminação azina, um grupo metiltio, etrina e um grupo metoxi, tona (DEAN *et al.*, 1996; PACÁKOVÁ *et al.*, 1996).

As propriedades das clorotriazinas têm diferenças significativas em relação às daquelas dos outros dois grupos. As propriedades das metiltiotriazinas e metoxitriazinas são similares. As posições 2 e 4 são normalmente ocupadas pelos grupos amino substituídos e exercem pouco efeito nas suas propriedades. Desta forma, a solubilidade em água de cada triazina é dependente do substituinte na posição 6 e varia de 5 – 750 mg L⁻¹ (DEAN *et al.*, 1996; PACÁKOVÁ *et al.*, 1996). Os derivados das *s*-triazinas estão entre os mais importantes herbicidas seletivos. Seus produtos de degradação são muito tóxicos e altamente persistentes, permanecendo durante anos nos solos, água, plantas e animais (PACÁKOVÁ *et al.*, 1996).

1.2.1 Ametryn

O ametryn [N-etil-N`-1(metiletil)-6-(metiltio) 1,3,5-triazina-2,4-diamina] é um herbicida que apresenta movimentação via xilema nas plantas sendo amplamente empregado como pré e pós-emergência inicial das plantas daninhas nas culturas de abacaxi, algodão, banana, café, cana-de-açúcar, citrus, milho, mandioca e uva. (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005; CABRAL *et al.*, 2003; ANVISA, 2006). Esta molécula apresenta propriedades físico-químicas que lhe conferem elevada persistência no ambiente, podendo persistir por até seis meses no solo (PRATA *et al.*, 2001). Apresenta meia vida de 20 a 100 dias, sendo razoavelmente estável. Seus resíduos têm sido encontrados em águas subterrâneas mesmo depois de longos períodos após sua aplicação (CABRAL *et al.*, 2003).

O ametryn (Figura 2) é um herbicida seletivo, com massa molar de 227,33 g mol⁻¹, solubilidade em água de 185 mg kg⁻¹ a 20 °C (relativamente solúvel em água), podendo ser muito móvel no ambiente. Apresenta fórmula molecular C₉H₁₇N₅S, pressão de vapor de 8,4 x 10⁻⁷ mmHg (baixa volatilidade), ponto de fusão de 84 a 86 °C e pKa de 4,1 (Mc DONALD & DODDS, 1999).

No Brasil é comercializado como Ametrex e Gesapax (ANVISA, 2006) sendo recomendado nas doses de 2,0 a 8,0 kg ha⁻¹ dependendo da cultura e do solo (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005).

O desaparecimento do ametryn pode ocorrer por sorção pelas partículas do solo, lixiviação, degradação biótica ou abiótica e volatilização. O ametryn é fortemente sorvido pelos colóides do solo, especialmente em solos argilosos e com elevado teor de matéria orgânica (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005).

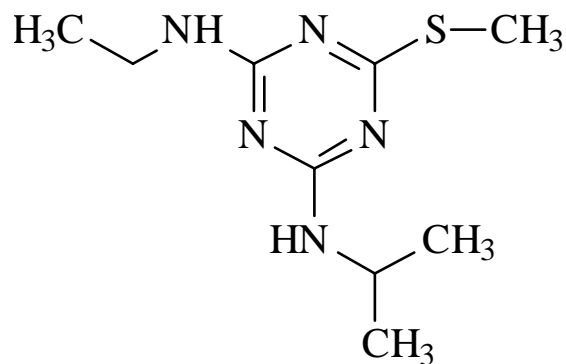


Figura. 2: Estrutura do ametryn

Algumas características do solo, como o teor de matéria orgânica, afetam fortemente a degradação de agroquímicos no solo. Estudos realizados por PRATA (2001) em solo arenoso e argiloso comprovaram que a adição de vinhaça não proporcionou aumento no teor de carbono orgânico do solo após quatro dias de sua aplicação, tampouco na quantidade sorvida de ametryn. Todavia a persistência deste herbicida no solo foi reduzida com adição de vinhaça ao solo. Atribuiu-se este fato ao aumento da atividade e a biomassa microbiana no solo que favoreceu a mineralização deste herbicida.

1.3. Métodos de extração de ametryn

A análise de contaminantes orgânicos em matrizes complexas em baixos níveis de concentração requer um procedimento de pré-tratamento para extração e pré-concentração dos analitos (CHAPUIS *et al.*, 2004). Em matrizes muito complexas com grande quantidade de componentes orgânicos e inorgânicos, e também em níveis de traço e ultratraço, fazem-se necessários procedimentos de pré-concentração e isolamento. A seleção dos procedimentos depende das características da amostra, presença de outros componentes e da concentração do analito (PACAKOVA *et al.*, 1996).

Tradicionalmente, os métodos de extração de triazinas envolvem extração líquido-líquido (ELL) (JAVARONI *et al.*, 1999) e extração sólido - líquido (ESL) (MC DONALD & DODDS, 1999; VIVIAN *et al.*, 2007). Métodos mais modernos como extração em fase sólida (EFS) (MELO *et al.*, 2004; PINTO & JARDIM, 2000; CHAPUIS, 2004), extração com fluido supercrítico (EFSC) (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2005), microextração em fase sólida (MEFS) (BARNABAS *et al.*, 1995; ZAMBONIN & PALMISANO, 2000) e extração assistida por microondas (EAM) (XIONG *et al.*, 1999) também são usadas.

A extração líquido-líquido se caracteriza por não requerer instrumentação especial. Esta é uma das razões pela qual é empregada na extração de agroquímicos, sendo muito utilizada para determinação de triazinas em amostras aquosas. No entanto, possui desvantagens porque requer grande quantidade de solventes, e a separação das fases é freqüentemente complicada devido à formação de emulsão. Além disso, o procedimento é tedioso, demorado e de difícil automação (DEAN *et al.*, 1996).

A extração sólido-líquido é um método comumente empregado na extração de triazinas em solos e amostras de plantas. A extração envolve a agitação da amostra com um solvente orgânico (metanol, clorofórmio, diclorometano etc.) ou mistura de solventes (água/acetona, acetona/hexano, metanol/água) seguida de filtração ou evaporação do solvente. Essa técnica pode requerer um posterior processo de *clean-up* que pode ser feito utilizando a ELL ou colunas de florissil, alumina ou sílica gel antes das análises (DEAN *et al.*, 1996).

A extração em fase sólida (EFS) é uma das técnicas mais empregadas no preparo de amostras para análise em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa (CG). É empregada em amostras ambientais, farmacêuticas, biológicas, alimentos (MELO *et al.*, 2004) e águas (PINTO & JARDIM, 2000). A EFS é rotineiramente usada tanto na extração de compostos de matrizes líquidas como para purificação de matrizes sólidas. O princípio da técnica baseia-se nas interações hidrofóbicas ou hidrofílicas entre a molécula alvo e o sorvente (CHAPUIS *et al.*, 2004). É uma alternativa importante na pré-concentração de triazinas em amostras líquidas. Tem vantagens sobre a ELL

porque requer baixas quantidades de solvente orgânico, é de fácil automação e reduz o volume de resíduos tóxicos. É usada principalmente para remoção de interferentes, para pré-concentração de traços em amostras muito diluídas e para armazenamento e transporte (MELO *et al.*, 2004; PACAKOVA *et al.*, 1996). Sua desvantagem é que o cartucho do adsorvente é descartado após cada análise. No entanto, é muito popular e tem sido introduzida como método padrão. A associação desta técnica à CLAE mostrou-se eficaz na determinação de ametryn juntamente com mais seis compostos presentes em amostras comerciais de concentrados salinos usados no preparo de fluidos para hemodiálise. Após o processo de *clean-up* e pré-concentração, concentrações menores que $1 \mu\text{g L}^{-1}$ puderam ser determinadas com recuperação de 90 a 104% (NASCIMENTO *et al.*, 2005).

A extração com fluido supercrítico (EFSC) tem mostrado ser uma alternativa viável aos métodos tradicionais, ELL e EFS. O fluido supercrítico é o estado da matéria acima da temperatura crítica e da pressão crítica, em que o vapor e o líquido têm a mesma densidade e o fluido não pode ser liquefeito pelo simples aumento da pressão. O fracionamento pode ser feito por meio de mudança de pressão e/ou temperatura (QUEIROZ *et al.*, 2001). Comparados com solventes líquidos, fluidos supercríticos têm viscosidades mais baixas e maiores coeficientes de difusão de solutos o que facilita a transferência de massa durante a extração. As vantagens dessa técnica são que a EFSC elimina o tempo gasto com a remoção de solventes, que são utilizados nas técnicas convencionais de preparação de amostras, e não utiliza solventes orgânicos, que são normalmente tóxicos, diminuindo assim os riscos de manipulação e minimizando os custos. Entretanto, as desvantagens são que o analito deve ser solúvel no fluido supercrítico, o que pode ser contornado pela adição de aditivos no eluente, e que a etapa de remoção do analito da amostra pelo fluido supercrítico é a etapa mais problemática do processo (QUEIROZ *et al.*, 2001). CASTELO-GRANDE *et al.* (2005) em estudo preliminar sobre a possível aplicação da EFSC com CO_2 na remoção de agroquímicos em amostras de solos observaram eficiência de

extração de atrazine de 96 a 99 % em matriz sólida de areia, empregando temperatura de 40 °C e pressão de 215×10^5 Pa.

A microextração em fase sólida (MEFS) desenvolvida por Pawliszyn *et al.* (1990) tem como vantagens o fato do procedimento analítico ser mais simples e mais rápido que ELL e EFS além de se não utilizar solventes para a eluição. Por outro lado, o analito necessita ser volátil e termicamente estável para ser desorvido e determinado por CG (QUEIROZ *et al.*, 2001). BARNABAS *et al.* (1995), utilizando a cromatografia gasosa acoplada a um detector termiônico de chama (detector de nitrogênio-fósforo), testaram dois tipos de fibra de MEFS, usando adsorção múltipla de s-triazinas, incluindo ametryn, em níveis abaixo de 1 ppm da mistura. O método de extração e análise mostrou-se eficiente para análise de rotina em matrizes aquosas. A MEFS tem sido usada também para avaliar a ordem de lixiviação de herbicidas s-triazínicos em amostras de solo e sedimento. Um dos métodos usados para detecção é o espectrômetro de massa (ZAMBONIN & PALMISANO, 2000).

A extração assistida por microondas (EAM) também tem sido utilizada para análise de triazinas em solo. XIONG *et al.* (1999) estudou com detalhes a separação de atrazine, simazine e prometryn em amostras de solo chinês e amostras sintéticas como bentonita e florisil, usando água, metanol, acetona e diclorometano como solventes extratores. O método de extração e análise por cromatografia gasosa acoplada a um detector de nitrogênio-fósforo mostrou-se eficiente na extração dos herbicidas usando metanol e acetona/n-hexano na proporção de 1:1.

Goulart em 2004 adaptou uma metodologia de extração e análise de piretróides em leite, empregando a Extração Líquido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ELL-PBT). Posteriormente, no Laboratório de Química Analítica da Universidade Federal de Viçosa, a técnica ELL com Partição em baixa Temperatura vem sendo aprimorada para alguns agroquímicos em matrizes como água (VIEIRA *et al.*, 2007), solo (VIEIRA, 2005; VÍVIAN *et al.*, 2007) e alimentos (PINHO, 2007; DARDENGO, 2007). O método, aplicado para amostras aquosas, consiste em preparar uma mistura extratora (solventes miscíveis entre si) miscível

na amostra numa proporção aproximada de 1:2 (amostra: mistura extratora). A mistura, em fase única, é resfriada a -20 °C. A mistura extratora, ainda na fase líquida é separada da fase aquosa que é congelada. Sem a necessidade de qualquer outro método de partição o extrato orgânico é separado e analisado por cromatografia gasosa.

1.4 Métodos de quantificação de ametryn.

Assim como as demais s-triazinas, os métodos analíticos para a determinação de ametryn necessitam de métodos com sensibilidade para determinação de traço ou ultratraço ou, ainda, a análise de múltiplos analitos em matrizes complexas como amostras de águas e solos contaminados. Desta forma, o desenvolvimento de métodos de quantificação que sejam rápidos, baratos, sensíveis e que tenham a mínima interferência de outros compostos orgânicos torna-se importante para análise de ametryn, eventualmente presente como contaminantes em água, solo e alimentos (CABRAL *et al.*, 2003).

Atualmente, diversas técnicas vêm sendo utilizadas para quantificação e identificação de triazinas, em diferentes amostras. Diferentes técnicas cromatográficas como Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) (CHAPUIS *et al.*, 2004; NASCIMENTO *et al.*, 2005; VÍVIAN *et al.*, 2007), Cromatografia Gasosa (CG) (BARNABAS *et al.*, 1995) acoplada ao espectrômetro de massa (ZAMBONIN & PALMISANO, 2000) ou a vários outros tipos de detectores estão sendo usados para identificar e quantificar triazinas em amostras ambientais (HAMADA & WINTERSTEIGER, 2002).

1.5 Sorção de herbicidas ao solo

O conhecimento dos fatores que influenciam a atividade e a estabilidade dos herbicidas no solo é fundamental, pois assim pode-se explicar o sucesso ou o fracasso desses produtos no controle das plantas daninhas, a tolerância das culturas e a persistência dos mesmos em diferentes condições ambientais. Sob o ponto de vista prático, é importante conhecer, no solo, a fração do produto que se encontra biologicamente ativa. A atividade de um herbicida no solo é influenciada pelos seguintes fatores: sorção de suas moléculas pelos colóides do solo, perda dos mesmos por volatilização e/ou lixiviação, degradação microbiana, degradação química, fotólise, absorção e degradação pelas plantas (MOREIRA *et al.*, 1995; CHEFETZ *et al.*, 2004).

De uma forma geral, a adsorção caracteriza-se por um fenômeno temporário pelo qual uma substância dissolvida se fixa a uma superfície sólida ou líquida. Esta fixação ocorre por interação entre as superfícies do adsorvente (solo) e do adsorvato (herbicida). O herbicida pode ser adsorvido às partículas coloidais (orgânicas e inorgânicas) do solo ou sofrer repulsão, resultando num aumento da sua concentração na solução do solo. O processo de adsorção está entre os fatores mais importantes que influenciam a mobilidade dos herbicidas no solo, reduzindo a concentração desses compostos na fração solubilizada do solo e removendo parte de sua ação potencial (JAVARONI *et al.*, 1999). A retenção de herbicidas no solo pode ser entendida como um processo geral de sorção, que engloba mecanismos específicos de dissipação dos herbicidas tais como absorção, precipitação e adsorção. Na prática, a adsorção é usualmente determinada apenas levando em conta o desaparecimento da substância química da solução do solo (SILVA & SILVA 2007).

O mecanismo de sorção de herbicidas, por se tratarem de moléculas orgânicas dos mais variados arranjos estruturais, é muito mais complexo do que o dos íons que servem como nutrientes para as plantas. Forças físicas como ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes e interações hidrofóbicas são os principais mecanismos que podem

contribuir com a sorção dos herbicidas; estes mecanismos podem atuar concomitantemente na sorção de uma molécula (PRATA & LAVORENTI, 2005). As forças de van der Waals são importantes na adsorção das moléculas orgânicas dos agroquímicos por se tratarem de moléculas geralmente grandes, as quais apresentam alto momento dipolar (TAN, 1993). Ligações de hidrogênio também podem ocorrer entre moléculas dos herbicidas com a superfície da matéria orgânica, ocorrendo em compostos que apresentem carbonilas, carboxilas, hidroxilas e grupos NH e NH₂ em sua estrutura (SILVA & SILVA, 2007). No caso de herbicidas que se ionizam, como a ametryn, o processo de adsorção pode também ocorrer por forças eletrostáticas. As ligações covalentes também são muito importantes no processo de adsorção de pesticidas, pois é por meio destas que são formados os chamados “resíduos ligados” entre agroquímicos e as substâncias húmicas do solo. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) resíduos ligados são “resíduos não passíveis de extração”. A interação hidrofóbica dos herbicidas com a matéria orgânica do solo tem maior relevância para moléculas apolares, mas não deixa de ser importante para todas as outras moléculas (PRATA & LAVORENTI, 2005).

Os herbicidas e outras moléculas orgânicas estão sujeitos a sorção pelos constituintes do solo: as frações mineral e orgânica. Portanto, o comportamento de um herbicida no solo é dependente das características da matriz como, por exemplo, conteúdo de matéria orgânica do solo, capacidade de troca catiônica, pH, área superficial, composição mineralógica e conteúdo de argila (ZAMBONIN & PALMISANO, 2000). Outros fatores podem influenciar a adsorção, tais como: temperatura, natureza do herbicida, granulometria do solo, presença de outros íons na solução do solo, formulação usada, concentração dos produtos adicionados e aplicações prévias (PRATA *et al.*, 2001).

1.5.1 Isotermas: Classificação e modelos

A retenção de substâncias dissolvidas em um líquido por uma superfície sólida controla a mobilidade de muitos compostos no ambiente e têm sido expressas em termos de isotermas de adsorção. Em um processo de adsorção o equilíbrio do sistema é alcançado quando não há mudanças nas concentrações do adsorvato na fase sólida e na solução. O equilíbrio reflete a capacidade e/ou a afinidade de um adsorvente por um adsorvato, sob um dado conjunto de condições em que o sistema é submetido (ÖZACAR & SENGIL, 2003). Termodinamicamente, é apresentado pelas isotermas de adsorção. Elas relacionam a quantidade de adsorvato associado à matriz sólida, expresso em mol g^{-1} (C_s), em equilíbrio com a quantidade de adsorvato que permanece em solução, C_e (mol L^{-1}) a uma dada temperatura.

GILES *et al.* (1974) classificaram as isotermas de adsorção com base nas suas inclinações iniciais e curvaturas, distinguindo-as em quatro classes (C, L, H e S) de acordo com determinadas características.

A isoterma do tipo C ocorre quando novos sítios ativos tornam disponíveis quando soluto é adsorvido. Esta isoterma admite que a relação entre a quantidade adsorvida na superfície e a concentração em equilíbrio é a mesma em toda a faixa de concentração cuja constante é denominada “coeficiente de distribuição” ou “coeficiente de partição”: K_d . A isoterma é freqüentemente usada para uma faixa estreita de concentração ou para concentrações muito baixas assim como ocorre em poluentes orgânicos em nível de traço. No entanto, a simplicidade desta isoterma não deve justificar seu uso sem verificação, pois esta poderia conduzir à conclusões errôneas. Por exemplo, se a superfície adsorvente apresenta uma quantidade limitada de sítios de adsorção, a isoterma pode ser não-linear devido a uma saturação (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

Na isoterma do tipo L a relação entre a concentração do composto restante na solução e a quantidade adsorvida na superfície sólida diminui quando a concentração do soluto aumenta, fornecendo uma curva côncava. Esta isoterma sugere uma saturação progressiva da superfície. Um caso particular da isoterma

do tipo L é a isoterma do tipo H onde a inclinação inicial é muito alta. Este tipo de isoterma foi derivado de outras porque às vezes o composto exibe uma afinidade muito elevada pela superfície sólida (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

A isoterma do tipo S é representada por uma curva sigmoideal apresentando um ponto de inflexão. Inicialmente a adsorção é baixa, mas com o aumento da concentração do adsorvato na superfície adsorvida, ocorre aumento na adsorção entre as moléculas. Isso ocorre em razão da baixa afinidade do adsorvato por interferência de outras substâncias (SILVA & SILVA, 2007) de forma que a isoterma sempre resulta de pelo menos dois mecanismos opostos. Compostos orgânicos apolares apresentam uma baixa afinidade por argilas. No entanto, quando a superfície da argila é recoberta por esses compostos, outras moléculas orgânicas são adsorvidas mais facilmente (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

Os modelos de isotermas mais frequentemente utilizadas para solo e seus constituintes são aquelas desenvolvidas por Langmuir (KOYUNCU *et al.*, 2007; AL-QODAH *et al.*, 2007) e Freundlich (AL-QODAH *et al.*, 2007; PENG *et al.*, 2003; KOVAIOS *et al.*, 2006). No entanto outros modelos são encontrados tais como: Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) (GIMSING *et al.*, 2006) e Temkin (HANNA, 2007; HAMEED, 2007).

1.5.2. A Isoterma de Freundlich

As isotermas côncavas (isotermas L ou H) são as mais extensamente encontradas. O primeiro modelo foi proposto sob bases puramente empíricas (LIMOUSIN *et al.*, 2007). O modelo de Freundlich considera que a afinidade inicial é alta e, conforme aumenta o recobrimento da superfície, diminuem a afinidade e declividade, reduzindo a energia de interação proporcionalmente a esse recobrimento (SILVA & SILVA, 2007).

A equação de Freundlich é uma exponencial e trata-se de um caso especial para energias superficiais heterogêneas admitindo adsorção infinita de um adsorvato sobre uma superfície (SHAW, 1994; ALLEN *et al.*, 2003).

$$C_s = K_f C_e^{1/n}$$

em que

C_s = quantidade adsorvida no solo ($\mu\text{g g}^{-1}$).

C_e = concentração de soluto na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

K_f = coeficiente de adsorção de Freundlich (L g^{-1})

$1/n$ = fator de linearização

K_f e $1/n$ são constantes empíricas relacionadas ao sistema adsorvente/adsorvato e podem ser obtidas a partir da equação de Freundlich, na forma linearizada:

$$\log C_s = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

A constante $1/n$ tem valor entre zero e 1 e está relacionada à heterogeneidade da superfície. Quanto mais próxima de zero, mais heterogênea é a superfície. A constante K_f é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente (ANNADURAI *et al.*, 2002). Quanto maior o seu valor, maior é a capacidade de adsorção (MALIK, 2003).

A equação de Freundlich é aplicada a uma grande variedade de sistemas. A avaliação do melhor ajuste dos dados é feita aplicando as equações e verificando o valor do coeficiente de correlação, R^2 . Quanto mais próximo de 1, melhor a aplicação da equação. Esse modelo tem sido amplamente aplicado na determinação dos coeficientes de adsorção dos herbicidas no solo para uma determinada temperatura.

1.6. Matéria Orgânica

A matéria orgânica presente nos solos, turfas e sedimentos consiste em uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais, e da atividade de síntese de microorganismos. Essa matéria é chamada de húmus, substâncias húmicas e substâncias não húmicas. A base da diferenciação é que as substâncias não húmicas são de natureza definida, como aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos, ao passo que as substâncias húmicas são de estrutura química complexa, compondo um grupo de compostos heterogêneos (ROCHA & ROSA, 2003).

O teor de matéria orgânica no solo desempenha importante papel quando se trata de contaminantes ambientais, como herbicidas e metais pesados. A matéria orgânica é o principal componente que influencia a atividade dos herbicidas registrados para uso em solos tropicais (VIERA *et al.*, 1999). A fração mais ativa da matéria orgânica no solo é a parte humificada composta por ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina. Entretanto, existe grande complexidade e variabilidade da matéria orgânica presente em diferentes solos. Essas diferenças podem interferir não só na retenção dos herbicidas, mas também na transformação e transporte destes (SILVA & SILVA, 2007). O teor de matéria orgânica nos solos varia muito, dependendo do tipo de solo, textura, condições de arejamento e manejo. Geralmente, os teores médios situam-se em torno de 2 e 5 % embora, em solos arenosos possa chegar a zero (KIEHL, 1985).

Atualmente a relação entre conteúdo de areia, silte e argila do solo e o teor de matéria orgânica do mesmo, é o principal parâmetro considerado na recomendação da dosagem de herbicidas aplicados em pré-emergência. Apesar de existir grande possibilidade dos solos mais argilosos apresentarem maiores teores de matéria orgânica, o aumento na dosagem recomendada para estes solos nem sempre é correta (SILVA & SILVA, 2007).

Correções orgânicas são muito utilizadas atualmente na agricultura para melhorar as propriedades físicas e químicas do solo. Vários estudos têm mostrado

que fontes exógenas de matéria orgânica podem modificar não somente a quantidade de matéria orgânica como também a qualidade da maioria dos solos.

1.6.1. Vermicomposto

Entre as fontes de matéria orgânica aplicáveis na agricultura, o uso do húmus produzido pelas minhocas tem sido visto como uma alternativa de grande sustentabilidade, pois é um material rico em nutrientes utilizáveis pelas plantas, podendo ser ainda usado como corretivo e condicionador das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (LANDGRAF *et al.*, 1999).

Microorganismos tais como: bactérias, fungos e actinomicetos são os principais responsáveis pela transformação de parte da matéria orgânica crua em húmus. Participam também da degradação da matéria orgânica outros organismos, como algas, protozoários, nematóides, insetos e suas larvas, além de agentes bioquímicos, como hormônios e enzimas. Quando a transformação da matéria orgânica é resultante da ação combinada de minhocas e da microflora que vive em seu trato digestivo, o processo é denominado vermicompostagem (LAMIM *et al.*, 1998).

Pela ação das minhocas o material bruto é transformado em adubo, rico em microorganismos, substâncias húmicas, fixadores de nitrogênio atmosférico e bactérias fixadoras de potássio, fósforo, ferro e outros minerais, que são indispensáveis às plantas. O vermicomposto é rico em matéria orgânica e reconstitui a estrutura física e biológica do solo. Atuando como fertilizante natural, o vermicomposto eleva a concentração de nutrientes, aumentando a resistência das plantas contra pragas e doenças (LANDGRAF *et al.*, 1999).

Embora a compostagem de resíduos orgânicos seja uma prática antiga, a vermicompostagem foi desenvolvida a partir de pesquisas, realizadas por programas de manejo de minhocas, em Rothamstead (Inglaterra), no período de 1940 a 1950. Após 1970, os pesquisadores engajaram-se no estudo do potencial das minhocas para conversão de resíduos orgânicos em uma forma mais

estabilizada de matéria orgânica (AQUINO *et al.*, 1992). O interesse em vermicompostagem tem aumentado nesses últimos anos, em virtude da escassez de fertilizantes orgânicos naturais e também da necessidade de correção orgânica em solos que apresentam baixo conteúdo de carbono orgânico (LAMIM *et al.*, 1998).

A maioria dos produtores de vermicompostos utiliza a espécie *Eisenia foetida*, conhecida vulgarmente como minhoca Vermelha da Califórnia ou minhoca de esterco. Essa preferência deve-se à sua habilidade em converter resíduos orgânicos pouco decompostos em material estabilizado, à sua extraordinária proliferação e ao seu rápido crescimento. Em menor escala, *Lumbricus rubellus* e *Lumbricus terrestris*, igualmente conhecidas como minhocas de esterco, são também utilizadas na estabilização de resíduos orgânicos. Normalmente, as minhocas utilizadas na vermicompostagem são híbridas de *Eisenia* e *Lumbricus*, que a partir de uma dieta à base de solo, matéria orgânica como esterco bovino, areia e silte, produzem o vermicomposto (LAMIM *et al.*, 1998).

No processo da compostagem por minhocas, não só a matéria orgânica como também os componentes minerais que lhes servem de alimento ficam sujeitos a enzimas digestivas e a um processo de trituração. O coprólito é o produto dessa digestão, contendo nutrientes em maior concentração que o solo, em virtude de o solo e o coprólito estarem agora misturados com matéria orgânica e secreções intestinais e urinárias. Estando em estado mais avançado de decomposição, proporciona uma produção acelerada de ácidos húmicos. A aceleração da humificação ocorre pela ação das enzimas produzidas no tubo digestivo das minhocas e da atividade de microorganismos nele existente, tais como bactérias, fungos, actinomicetos, algas e protozoários, grandemente estimulados, antes de serem excretados (MARTINEZ, 1995).

A matéria-prima para produção de material humificado pode ser advinda de uma variedade de rejeitos desde que seja rica em matéria orgânica. Diferentes resíduos orgânicos podem ser usados na produção de vermicomposto, assim como o lixo sólido urbano, esterco suíno, resíduo de decomposição de leguminosas, lodo de esgoto urbano, bagaço de cana de açúcar, entre outros. O

vermicomposto pode também ser produzido a partir de esterco bovino (JORDÃO *et al.*, 2007). Este pode ser obtido quando o esterco bovino, juntamente com solo, areia e silte, é colocado na dieta de certas espécies de minhocas.

O processo de compostagem e a ação das minhocas alteram qualitativa e quantitativamente a composição das substâncias húmicas e dos materiais orgânicos. O material humificado apresenta como vantagens maior capacidade de troca de cátions, maior retenção de umidade e mineralização mais lenta. O esterco bovino que passou pelo processo de vermicompostagem tem seu conteúdo de matéria orgânica humificada (ácidos fúlvicos, húmicos e humina) acrescido em até 30% (AQUINO *et al.*, 1992). Esses materiais são finamente divididos apresentando alta porosidade, aeração, drenagem e capacidade de retenção de água. Apresentam uma extensa área superficial, favorecendo uma forte capacidade de absorção e retenção de nutrientes (ATIYEH *et al.*, 2000). Além disso, favorecem o processo de adsorção de moléculas orgânicas aos constituintes do solo.

1.7. Objetivos

Objetivo Geral:

Avaliar a capacidade sortiva do herbicida ametryn em frações de um latossolo Vermelho-amarelo distrófico da região de Viçosa, MG, misturadas com diferentes teores de matéria orgânica.

Objetivos Específicos:

- Estabelecer as condições de análise de ametryn por cromatografia gasosa.
- Otimizar e validar o método de extração líquido-líquido por partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para extração de ametryn em amostras de água.
- Avaliar o fenômeno de sorção do ametryn pelo solo, por suas frações silte/areia e argila, e pelas associações dessas com a matéria orgânica, empregando isotermas de Freundlich.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo de soluções

Para otimização e validação do método de extração foram preparadas soluções a partir de padrão de ametryn (97,0 % m/m - HERBITEC) usando acetonitrila como solvente. As demais soluções foram obtidas por diluição de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹.

Uma solução de bifentrina (92,2 % m/m – FMC do Brasil) 100,0 mg L⁻¹, utilizada como padrão interno, foi preparada em acetonitrila de forma semelhante à solução de ametryn de 1000 mg L⁻¹.

Para o estudo de adsorção de ametryn em matrizes sólidas utilizou-se solução estoque preparada pela extração de ametryn do produto comercial “Ametrex”. O produto comercial “Ametrex” contendo 500 g L⁻¹ de ametryn foi diluído 10 vezes. Alíquotas de 4 mL foram adicionadas em frascos de vidro transparentes e extraídas com 8 mL de solvente orgânico pela ELL-PBT já otimizada, segundo procedimento descrito no item 2.2. Após separação das fases o extrato foi diluído 50 vezes e injetado no cromatógrafo a gás para se determinar a concentração. A concentração da solução estoque, foi 19,53 g L⁻¹. A partir dessa solução, por diluições em acetonitrila, foi preparada uma solução 1000 mg L⁻¹.

2.2. Otimização do método de Extração Líquido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ELL-PBT)

Para otimização do método de extração de ametryn em água, foi empregado um planejamento fatorial 2³ com 8 experimentos em duplicata, para analisar os efeitos principais (força iônica, mistura extratora e proporção entre os solventes da mistura) e as interações entre essas variáveis na eficiência da

extração de ametryn de amostras de água. As variáveis foram avaliadas em dois níveis (-) e (+), conforme descrito na Tabela 01.

Tabela 01. Planejamento fatorial 2^3 utilizado para avaliar as variáveis codificadas (F1) - Força iônica, (F2) - Mistura extratora e (F3) - Proporção entre os solventes, em dois níveis (-) e (+) no rendimento da extração de ametryn.

Ensaio	Fatores codificados			Fatores originais		
	F(1)	F(2)	F(3)	(1) Força iônica (mol L ⁻¹)	(2) Mistura extratora	(3) Proporção solvente/acetoneitrila (v/v, mL)
1 e 2	-	-	-	0,020	Éter / Acetoneitrila	0,5 / 7,5
3 e 4	+	-	-	0,100	Éter / Acetoneitrila	0,5 / 7,5
5 e 6	-	+	-	0,020	Acet. Etila / Acetoneitrila	0,5 / 7,5
7 e 8	+	+	-	0,100	Acet. Etila / Acetoneitrila	0,5 / 7,5
9 e 10	-	-	+	0,020	Éter / Acetoneitrila	2,0 / 6,0
11 e 12	+	-	+	0,100	Éter / Acetoneitrila	2,0 / 6,0
13 e 14	-	+	+	0,020	Acet. Etila / Acetoneitrila	2,0 / 6,0
15 e 16	+	+	+	0,100	Acet. Etila / Acetoneitrila	2,0 / 6,0

Em frasco de vidro transparente com tampa de Teflon, de 30,0 mL de capacidade, foram adicionados 4,0 mL de uma solução aquosa de ametryn 20,0 µg mL⁻¹. A força iônica das amostras foi mantida em níveis iguais aos previstos no planejamento (Tabela 1), pela adição de NaCl (VETEC). Conforme descrito por Vieira (2005) foram adicionados 8,0 mL da mistura extratora correspondentes aos níveis (-) e (+) do planejamento fatorial, (Tabela 1). Variou-se a proporção entre os solventes da mistura extratora obedecendo aos níveis (-) e (+) do planejamento (Tabela 1). Essa solução foi mantida sob agitação mecânica a 180 rpm, em mesa agitadora (Tecnal TE – 420), por 10 min, à temperatura ambiente e sob agitação. As amostras foram deixadas em freezer a aproximadamente -20 °C por 12 h. Após esse período, a fase orgânica líquida foi

passada por um papel de filtro contendo 2 g de sulfato de sódio anidro (Nuclear – P.A.), sendo o papel de filtro previamente lavado com acetonitrila a aproximadamente -20°C. A interface contendo água e acetonitrila congelada foi lavada com 800 µL de acetonitrila gelada por duas 2 vezes. Os volumes dos extratos foram ajustados para 10,00 mL de acetonitrila e armazenados em frascos de vidro, em freezer, até o momento da análise cromatográfica.

Os resultados foram analisados com auxílio do programa Statistica 6.0[®] (StatSoft) pelo testes t com 95 % de confiabilidade e nível de significância ($p < 0,05$).

2.3. Validação do método ELL-PBT otimizado

Na validação do método foram realizados ensaios com amostras de água fortificadas com quantidades conhecidas da solução padrão de ametryn. Essas amostras foram submetidas aos procedimentos analíticos estabelecidos na otimização do método. A técnica otimizada foi validada com relação aos seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação do CG-FID, e precisão (repetitividade e precisão intermediária), de acordo com recomendações do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2003).

2.4. Análise de ametryn por Cromatografia gasosa

A otimização das condições analíticas, a identificação e quantificação da ametryn foram realizadas em cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC - 17A, equipado com um detector por ionização de chama (FID). As condições analíticas estabelecidas para as análises, após a realização de alguns testes, tais como, temperatura da coluna, do injetor e do detector, vazão dos gases e escolha do tipo

de coluna cromatográfica, foram determinadas visando pequeno tempo de análise e boa resolução dos picos. As condições analíticas utilizadas nas análises foram as seguintes:

- Coluna capilar Agilent Technologies HP-5 com fase estacionária composta de 5 % de fenil e 95 % de dimetilpolissiloxano, 30 m de comprimento; 0,25 mm de diâmetro interno e 0,1 μm de espessura de filme.
- Programação de temperatura da coluna:
 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}} 210\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} (2\text{ min})$
- Tempo total de análise: 8 minutos
- Temperatura do injetor: 280 $^{\circ}\text{C}$
- Temperatura do detector (FID): 300 $^{\circ}\text{C}$
- Volume injetado: 1,0 μL
- Gás de arraste: Nitrogênio
- Vazão do gás de arraste: 1,2 mL min^{-1}
- Divisão de fluxo: 1:5

2.5. Coleta e caracterização da amostra de solo

A amostra de solo foi coletada na localidade chamada de TG, de propriedade da Universidade Federal de Viçosa. Este local foi escolhido por se tratar de uma área isenta da aplicação de herbicidas. O solo foi coletado em um único ponto na profundidade de 0 a 20 cm, depois da retirada da cobertura vegetal. O solo foi peneirado em malha de 2 mm e, posteriormente, seco ao ar e à sombra. A amostra foi submetida a análises físico-químicas, textural e mineralógica nos Laboratórios de Análises de Rotina, de Física do Solo e de Mineralogia do Departamento de Solos da UFV (Tabela 2 e 3), seguindo técnicas propostas pela EMBRAPA (1979).

2.6. Matéria orgânica

O vermicomposto de esterco bovino foi adquirido no comércio de Viçosa (MG), em embalagem plástica lacrada, contendo cerca de 1 kg do material. A caracterização da amostra foi feita nos Laboratórios de Rotina e de Física do Solo do Departamento de Solos da UFV. Determinou-se o teor de umidade pela diferença de massa antes e depois da secagem da amostra em estufa a 60 °C, por 24 horas. O teor de matéria orgânica foi determinado pela diferença de massa antes e depois da combustão da amostra em mufla a 550 °C, durante 24 horas, em cadinho de porcelana.

2.7. Separação das frações do solo

Este procedimento foi desenvolvido no laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos da UFV de acordo com manual da EMBRAPA (1979). Em um frasco de alumínio com 500 mL de capacidade foram adicionados 100 g de solo coletado no campo sem remoção da matéria orgânica, juntamente com 300 mL de solução de Na_2CO_3 $0,002 \text{ molL}^{-1}$, a pH 10. A amostra foi agitada manualmente até a formação de uma suspensão.

A suspensão foi transferida para um recipiente de 10 L de capacidade e o volume completado com a solução de Na_2CO_3 . Após 10,5 h de repouso, o sobrenadante foi transferido por sifonação, para outro recipiente de 20 L. O pH do sobrenadante foi ajustado para ± 4 com solução de HCl $1,0 \text{ molL}^{-1}$, para floculação e decantação da argila. O volume do recipiente de 10 L foi completado com solução de Na_2CO_3 , misturando-se bem e deixando-o em repouso por mais 10,5 h. Repetiu-se este procedimento por mais 3 vezes, até que o sobrenadante estivesse límpido (livre de argila).

Os resíduos do recipiente de 10 L (silte mais areia) e do recipiente de 20 L (argila) foram transferidos para sacos de plástico e levados para secar em estufa a 60 °C durante 3 dias. Após secos, foram triturados em almofariz de ágata.

2.8. Matrizes sólidas usadas no estudo de sorção

No estudo da sorção de ametryn foram utilizadas quatro matrizes sólidas: solo coletado no campo (SCC); fração silte/areia do solo (SL/AR), fração argila do solo (AG) e o vermicomposto (VC). Para cada uma das matrizes sólidas, exceto o vermicomposto, foram acrescentados 5%, 15% e 30% m/m do vermicomposto. As matrizes sólidas foram incubadas durante 90 dias, tendo sido mantidas úmidas com cerca de 30% de umidade, aproximadamente igual à sua capacidade de campo. As amostras foram colocadas em recipiente de plástico e mantidas em ambiente fresco. Nos tempos 0, 30, 60 e 90 dias, parte das amostras foi retirada e submetida ao estudo de adsorção.

2.9. Ensaio de Sorção

Os ensaios de sorção foram realizados pelo método “*batch equilibrium*” (LIMOUSIN *et al.*, 2007). A matriz sólida (1,00 g) foi colocada em contato com 10,0 mL de solução aquosa contendo ametryn, numa definida concentração. A mistura foi agitada em agitador mecânico, em temperatura controlada, até ser estabelecido o equilíbrio. Estabelecido o equilíbrio a concentração do ametryn remanescente na solução aquosa foi determinada pelo método de ELL-PBT e análise por cromatografia gasosa.

Antes de iniciar os estudos da sorção do ametryn com as diferentes matrizes sólidas, realizaram-se estudos preliminares a fim de avaliar o tempo necessário para que o ametryn contido na solução entrasse em equilíbrio com o

ametryn sorvido ao solo. Determinou-se também a faixa de concentração de ametryn utilizada para o estudo de sorção.

2.9.1. Determinação do tempo de equilíbrio de sorção

Avaliou-se, previamente, o tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio de sorção, do ametryn pela matriz sólida. Para isso, utilizou-se 10,0 mL de soluções contendo $50,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de ametryn (grau técnico) preparadas em solução de NaCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. Os intervalos de tempo que essas soluções contendo ametryn ficaram em contato com 1,0 g da amostra sólida foram: 0,50; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 24,0; 48,0; 60,0; 72,0 e 80,0 horas. O procedimento para esse estudo foi realizado conforme descrito no item 2.9.3. Depois de estabelecido o tempo de equilíbrio, passou-se à determinação da faixa de concentração de ametryn no estudo da sorção.

2.9.2. Determinação da faixa de concentração

As isotermas de adsorção podem apresentar diferentes comportamentos em diferentes faixas de concentração do analito. Por esse motivo torna-se necessário a determinação da faixa de concentração adequada no estudo da sorção. Na determinação da faixa de concentração ideal para os estudos de sorção do ametryn ao solo avaliou-se as seguintes concentrações iniciais: 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0; 30,0; 50,0; 100,0; 120,0; 150,0; 200,0 e $300,0 \mu\text{g mL}^{-1}$. O procedimento empregado neste estudo foi realizado conforme descrito no item 2.9.3.

2.9.3. Sorção do ametryn nas diferentes matrizes sólidas

Os ensaios de sorção do ametryn com cada matriz estudada foram realizados adicionando-se 10,0 mL da solução de NaCl 0,100 mol L⁻¹, contendo ametryn nas concentrações de 10,0; 30,0; 50,0; 80,0; 100,0; 120,0 e 150,0 µg mL⁻¹ em tubos de vidro contendo 1,00 g de matriz seca. O pH da solução foi ajustado para 5,6 ± 0,1 utilizando-se soluções de HCl ou NaOH 1,00 mol L⁻¹. Cada frasco contendo a solução e o substrato foi colocado sob agitação horizontal a 150 rpm na temperatura de 27 ± 2 °C, durante 30 minutos. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 1308xg (3000 rpm), durante 5 minutos. Do sobrenadante foram pipetados 4 mL e transferidos para frascos de vidro transparente sendo submetido à ELL-PBT conforme descrito no item 2.2. O extrato foi armazenado em freezer para posterior quantificação realizada por cromatografia gasosa (CG). Os extratos obtidos das amostras fortificadas com 10 e 30 µg mL⁻¹ foram concentrados em evaporador rotatório até a secura e o volume aferido para 1 mL permitindo assim sua quantificação no CG-FID. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. Fez-se um ensaio em branco para cada curva a fim de se verificar qualquer contaminação. A quantificação de ametryn nas amostras foi realizada por meio de curva analítica utilizando-se o método da padronização interna, que relaciona a razão entre a área do pico atribuído à substância de interesse e a área do pico do padrão interno. Através da regressão linear da curva analítica, foi obtida a equação da reta utilizada no cálculo das concentrações do ametryn nas amostras. Antes da análise cromatográfica, as amostras também receberam a adição de padrão interno (mesma quantidade e concentração adicionado nas soluções padrão), permitindo através da razão das áreas, determinar a concentração dos compostos presentes.

2.10. Quantificação do ametryn sorvido ao solo

Após a quantificação do herbicida que ficou na solução em equilíbrio com o substrato (C_e) em $\mu\text{g mL}^{-1}$ por cromatografia gasosa, determinou-se a quantidade do herbicida sorvido ao solo (C_s), em $\mu\text{g g}^{-1}$ pela equação:

$$C_s = \frac{V}{m}(C_i - C_e)$$

em que

V = volume da solução de NaCl 0,100 mol L^{-1} contendo o herbicida (mL);

m = massa de substrato (g);

C_i = concentração inicial do herbicida adicionada ($\mu\text{g mL}^{-1}$);

C_e = concentração de ametryn na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

2.11. Isotermas de sorção

Os dados experimentais obtidos do processo de sorção de ametryn pelas diferentes matrizes foram organizados e com eles construídos os gráficos das isotermas de adsorção C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$) versus C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$). Os dados foram ajustados a uma equação exponencial de formula geral $y = K x^n$. A equação matemática corresponde à equação da isoterma de Freundlich, $C_s = K_f C_e^{1/n}$, muito utilizada no estudo do processo sorvido de moléculas orgânicas por matrizes sólidas. Os coeficientes K_f e $1/n$ da isoterma de Freundlich foram determinados pelas equações ajustadas. As funções matemáticas podem ser linearizadas usando a função logarítmica $\log C_s = \log K_f + 1/n \log C_e$. Graficamente se obtém uma reta cujo coeficiente angular é $1/n$ e o coeficiente linear é o $\log K_f$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização química do solo

O solo utilizado no estudo da sorção do ametryn, classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVAd), classe de solo predominante na região de Viçosa, apresentou características químicas e granulométricas descritas nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Características químicas do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico.

pH	P	K	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H + Al	SB	CTC	CTC _i	V	m	MO	CO
H ₂ O	mg/dm ³		Cmol _c /dm ³				Cmol _c /dm ³		%		%		
								Efet.	Total				
4,73	1,2	39	0,77	0,09	0,03	6,2	0,22	0,99	6,42	3,4	77,8	5,9	3,43

Tabela 3 – Análise granulométrica do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico.

Argila	Silte	Areia grossa	Areia fina	Classificação
(%)	(%)	(%)	(%)	Textural
60	7	18	15	Argiloso

Com base no conteúdo de areia, silte e argila presente no solo define-se a classificação das diferentes classes texturais dos solos (SILVA & SILVA, 2007). No caso específico do solo estudado (Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico) este mostrou ser de textura argilosa apresentando 60% de fração argila. A análise química do solo também confirmou as características da classe LVAd. O pH do solo em água foi 4,73, sendo este considerado ácido segundo JORDÃO *et al.* (2000). Os principais cátions trocáveis do solo são Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, que são considerados as bases dos solos. Os íons H⁺ e Al³⁺ são responsáveis pela acidez do solo. A CTC, teoricamente, pode ser definida como a quantidade de cátions que um solo ou um material de solo pode reter nas suas cargas negativas. A CTC

potencial resulta da soma das bases trocáveis mais a acidez potencial. Como pode ser observado na Tabela 2, o solo apresentou CTC igual a $6,42 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, que quando comparada com resultados encontrados na literatura para amostras de solos de Minas Gerais, verifica-se que é um valor dentro da faixa de CTC potencial (4,6-10,0) (JORDÃO *et al.*, 2000). O solo, com teor de argila igual a 60 % é classificado como um solo argiloso (Tabela 3). Todavia o teor de matéria orgânica do solo (5,9%) é bem maior que a média dos latossolos da região. Isso pode ser atribuído à amostragem em apenas um ponto.

3.2. Caracterização mineralógica do solo

A análise mineralógica do solo indica que sua fração areia é basicamente constituída do mineral quartzo, conforme o difratograma (Figura 3). Na fração silte, além do mineral quartzo, foram encontrados também os minerais caulinita, gibsitita e o polissilicato muscovita (Figura 4). Por meio da difração de raios-X, verifica-se presença de caulinita na fração argila (Figura 5). Além da caulinita, foi encontrado também óxido de alumínio (gibsitita). A presença de caulinita é compatível com os resultados obtidos para os valores das bases, que foram baixos (CTC efetiva), pois a caulinita geralmente ocorre em solos que sofrem lixiviação de bases (SILVA *et al.*, 2006).

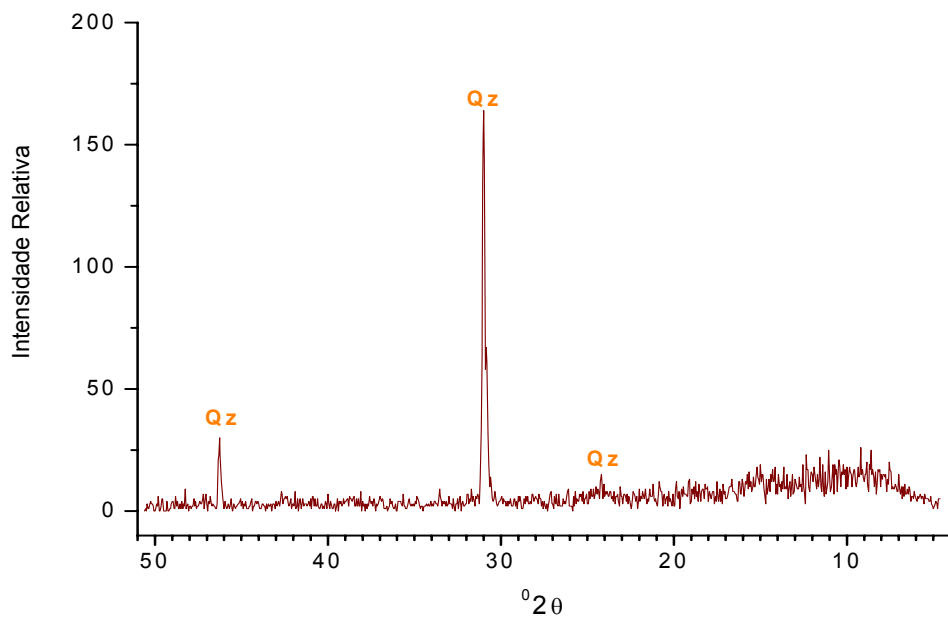


Figura 3 – Difratoograma da fração areia da amostra de solo.

Qz: Quartzo

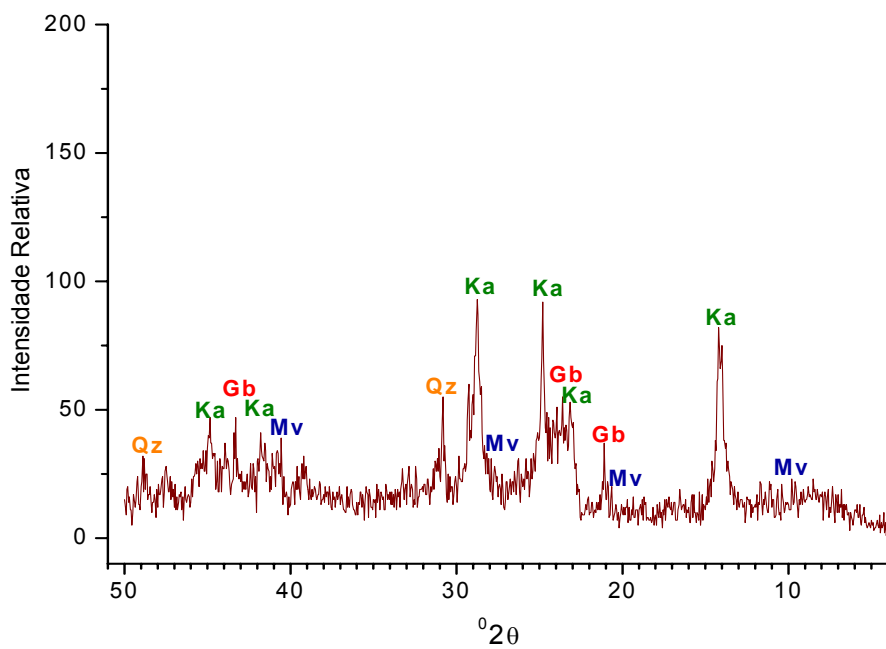


Figura 4 – Difratoograma da fração silte da amostra de solo.

Qz: Quartzo; Ka: Caulinita; Gb: Gibsita; Mv: Muscovita

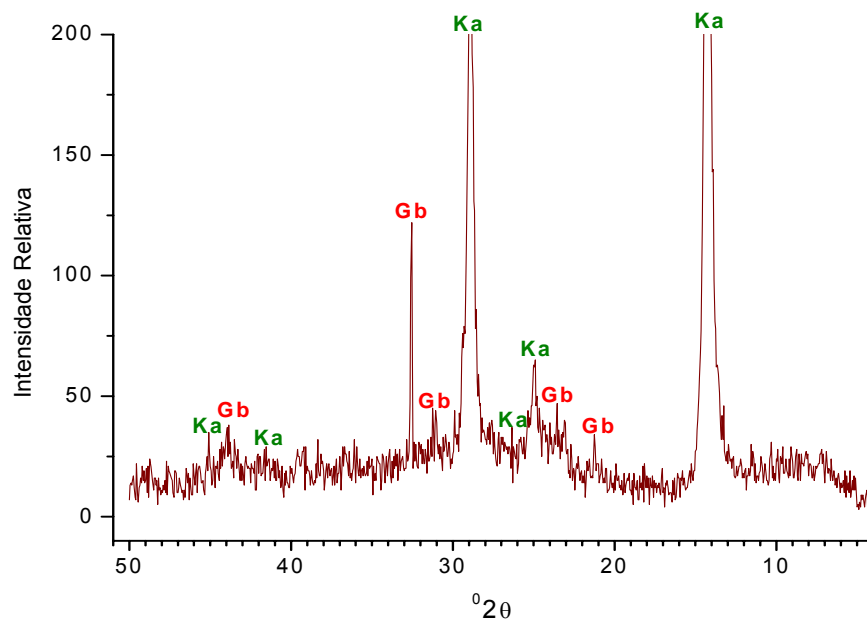


Figura 5 – Difratoograma da fração argila da amostra de solo.
Ka: Caulinita; Gb: Gibsita

3.3. Teor de matéria orgânica total, carbono orgânico total e umidade do vermicomposto.

O teor de matéria orgânica no vermicomposto comercial, utilizado como fonte de matéria orgânica no estudo de sorção, (33,9 %) foi determinado por calcinação. O teor de água no vermicomposto determinado pela perda de massa quando aquecido a 60 °C é de 47,6 % m/m.

3.4. Análise Cromatográfica

O ametryn é uma molécula orgânica que possui em sua estrutura átomos de nitrogênio com pares de elétrons livres. Mesmo assim esta molécula não é

identificada pelo ECD, detector por captura de elétrons, no cromatógrafo a gás, que é mais sensível e seletivo que o FID, detector por ionização em chama. A quantificação do ametryn foi realizada usando o detector FID. O detector também chamado de universal é pouco seletivo. Mesmo sendo uma substância de alto ponto de ebulição o ametryn pode ser quantificado por CG. Nesse trabalho o ametryn foi quantificado por CG usando o método do padrão interno. As quantificações foram feitas comparando-se as áreas atribuídas ao herbicida extraído da matriz com as áreas de um padrão do princípio ativo. O herbicida foi identificado no cromatograma pelo pico com tempo de retenção em 3,6 minutos. Os cromatogramas dos extratos estão isentos de respostas de interferentes mostrando que o método de extração é eficiente na separação de analitos dos interferentes e mesmo sendo o detector pouco seletivo os cromatogramas são relativamente limpos.

3.5. Otimização do método ELL-PBT

A quantificação do ametryn nos estudos de sorção por cromatografia gasosa requer o emprego de um método de extração do princípio ativo da solução em equilíbrio. Um método muito utilizado é a extração líquido-líquido convencional. No entanto, este método apresenta desvantagens, tais como, consumo de solventes orgânicos de alta pureza, exposição do analista a compostos tóxicos, várias etapas para sua execução e formação de emulsão entre as fases, o que resulta na perda do analito (QUEIROZ & LANÇAS, 2005).

A otimização e validação dos métodos ELL-PBT (extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura) e ESL-PBT (extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura), para análise de quatro piretróides em água e solo foi realizado por VIEIRA *et al.*, 2005. Durante o trabalho foi observado que a proporção do volume de acetonitrila, água e acetato de etila na etapa de extração influencia na porcentagem de recuperação dos agroquímicos, sendo a proporção 2:1(solvente extrator / amostra aquosa), a ideal.

Com base nessas observações a técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) foi aplicada também para a extração do ametryn em solução aquosa. Alguns testes preliminares feitos com ametryn mostraram que a técnica de extração poderia ser otimizada com o objetivo de melhorar a taxa de recuperação. Algumas variáveis como (1) força iônica, (2) mistura extratora e (3) proporção entre os solventes orgânicos extratores influenciavam no rendimento de extração. Em função disso foi proposto um planejamento fatorial avaliando-se a influência dessas três variáveis codificadas como F1, F2 e F3, em dois níveis cada uma: (-), e (+). Com esse planejamento fatorial, 2^3 , pôde-se avaliar o efeito de cada variável no rendimento da extração, bem como a interação entre elas. Conforme descrito no item 2.6 a execução do planejamento fatorial consistiu em realizar os 8 ensaios em duplicata e registrar as porcentagens de extração obtidas para o ametryn em todas as possíveis combinações dos níveis alto (+) e baixo (-). Na Tabela 4, estão dispostas as porcentagens de recuperação médias obtidas em cada ensaio para as amostras de água fortificadas. Observa-se maiores porcentagens de recuperação nos ensaios 3, 4 e 8. No entanto, é necessário uma análise estatística mais rigorosa uma vez que planejamento fatorial permite todas as possíveis combinações entre os efeitos testados.

Na Tabela 5 está a análise de significância estatística dos dados realizada com o auxílio do programa Statistica 6.0[®] (StatSoft). Esta análise fornece a recuperação média do ametryn obtida do planejamento fatorial bem como os efeitos principais e as possíveis interações entre eles. Como os ensaios individuais foram realizados em duplicata, a estimativa do erro padrão também foi possível.

Tabela 4. Porcentagens de recuperação média e o coeficiente de variação associado às respostas, obtidos nos experimentos do planejamento fatorial para extração e análise de ametryn em água pelo método de ELL-PBT.

Fatores codificados					
Ensaio	F1	F2	F3	% Recuperação	CV
1 e 1r	-	-	-	85,20	3,65
2 e 2r	+	-	-	96,70	0,88
3 e 3r	-	+	-	104,35	1,02
4 e 4r	+	+	-	103,80	0,68
5 e 5r	-	-	+	80,65	0,26
6 e 6r	+	-	+	92,00	3,00
7 e 7r	-	+	+	92,05	6,76
8 e 8r	+	+	+	97,00	2,77

F1 = Força iônica (solução de NaCl), F2 = Mistura extratora (acetonitrila:acetato de etila ou acetonitrila:éter) e F3 = proporção entre os solventes da mistura.

Avaliando-se os efeitos principais observa-se que houve efeito significativo da força iônica. Isto significa que quando a força iônica pela presença de NaCl passa de 0,020 para 0,100 mol L⁻¹ aumenta-se a porcentagem de recuperação em 6,84 %. O mesmo ocorre com a mistura de solventes. Quando se passa do nível baixo (-) para o nível alto (+), correspondendo a troca de éter etílico por acetato de etila na mistura extratora, observa-se aumento do rendimento da extração de 10,64 %. Com relação ao efeito principal da proporção entre os solventes da mistura extratora verifica-se que este apresentou efeito significativo. No entanto, este efeito diminui o rendimento da extração em 7,09 % quando passa do nível (-) para o nível (+). Isto significa que num total de 8 mL de mistura extratora, a utilização de 0,5 mL de acetato proporciona melhor porcentagem de recuperação do que a utilização de 2,0 mL.

Tabela 5. Porcentagens de recuperação média, efeitos de cada fator e interações entre os fatores (\pm estimativa do erro experimental) na extração da ametryn obtidos nos experimentos do planejamento fatorial para extração e análise de ametryn em água pela ELL-PBT.

	Efeito	Erro Padrão
Recuperação Média	93,97	0,71
(1) Força Iônica	6,84	1,43
(2) Mistura extratora	10,64	1,43
(3) Proporção entre solventes da mistura	-7,09	1,43
(1) x (2)	-4,61	1,43
(1) x (3)	1,36	1,43
(2) x (3)	-2,49	1,43

Pelos dados da Tabela 5 verifica-se também que houve efeito de interação entre os fatores (1) e (2). O efeito de interação mostra uma redução na recuperação em 4,61 %. A existência de um efeito de interação indica que os efeitos principais devem ser interpretados em conjunto. Isto significa que deve-se avaliar o efeito da mistura extratora (F2) dentro de cada nível da força iônica (F1). Observa-se pela Figura 6 que o aumento da força iônica aumenta a porcentagem de recuperação. No entanto, o efeito da mistura extratora é mais acentuado dentro do nível baixo da força iônica com aumento de 15,3 contra 6,1 % do nível alto.

Apesar desse efeito de interação entre os fatores 1 e 2, observa-se pelos dados da Tabela 5 que o valor do efeito de interação é menor do que os valores dos efeitos principais F1 e F2. Isto significa que o efeito de interação não influencia de maneira significativa na determinação das condições ótimas para análise do ametryn em amostras água.

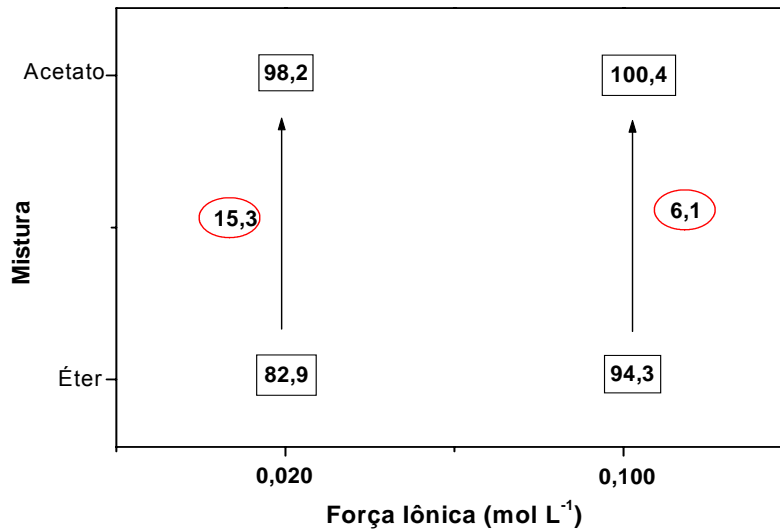


Figura 6. Diagrama para interpretação dos efeitos de interação observados no planejamento 2³.

Para melhor visualização do efeito de interação entre força iônica e mistura extratora foi construída uma superfície de resposta avaliando-se o comportamento desses dois fatores combinados (Figura 7). Por esta figura podemos concluir que a combinação entre a maior força iônica (0,100 mol L⁻¹ de NaCl) e uso de acetato de etila na mistura levam a maiores porcentagens de recuperação (cerca de 100%).

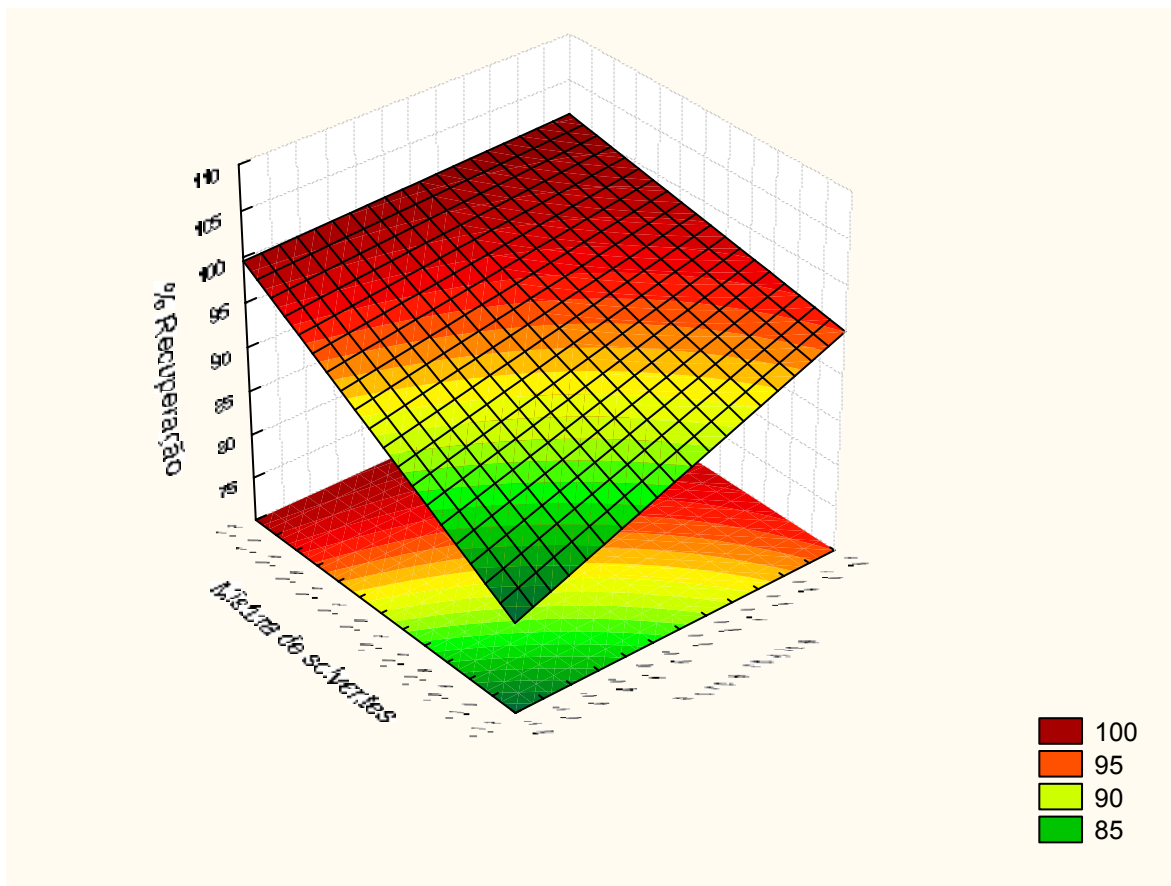


Figura 7. Representação gráfica do conjunto dos resultados das porcentagens de recuperação obtidas pelo planejamento fatorial na extração do ametryn, em amostra de água.

Estabeleceu-se, portanto, como condições ótimas para extração do ametryn em 4 mL de amostra aquosa, 0,5 mL de acetato de etila e 7,5 mL de acetonitrila na mistura extratora e força iônica da solução, obtida por adição de NaCl de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.

3.6. Validação do método analítico

O desenvolvimento de um método analítico, a adaptação ou a implementação de método conhecido envolve processo de avaliação que estime

sua eficiência na rotina do laboratório. Esse processo é denominado de validação. Várias definições estão descritas na literatura para validação, tratando-se, portanto de termo não-específico (BRITO *et al.*, 2003). Entre essas definições seguem-se:

- A validação do método analítico envolve um procedimento no qual prova que o método analítico fornece os resultados esperados com credibilidade, precisão e exatidão adequadas (LANÇAS, 2004).
- Comprovação, pela evidência objetiva de que os requisitos para uma aplicação ou uso específico pretendidos foram atendidos (INMETRO, 2003).

Determinado método é considerado validado se suas características estiverem de acordo com os pré-requisitos estabelecidos. Portanto, existe diferença entre a execução de experimentos que determinam os diversos parâmetros (coleta dos dados experimentais) e a validação. Essa deve avaliar a relação entre os resultados experimentais e as questões que o método se propõe a responder. O objetivo da validação consiste em demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito. A validação deve ser considerada quando se desenvolve ou efetua adaptações em metodologias já validadas, inclusão de novas técnicas ou uso de diferentes equipamentos (BRITO *et al.*, 2003).

3.6.1. Seletividade

A matriz da amostra pode conter componentes que interferem no desempenho da medição pelo detector selecionado (INMETRO, 2003). A seletividade de um método é sua capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com a sua determinação numa amostra complexa (RIBANI *et al.*, 2004).

A metodologia otimizada em amostras de água destilada fortificada com solução padrão foi empregada no estudo de sorção do ametryn em solo. A fim de

se determinar com exatidão o analito de interesse, a seletividade do método foi avaliada por comparação de cromatogramas de extratos obtidos da solução em equilíbrio com o solo após ensaios de sorção (item 2.9.3.).

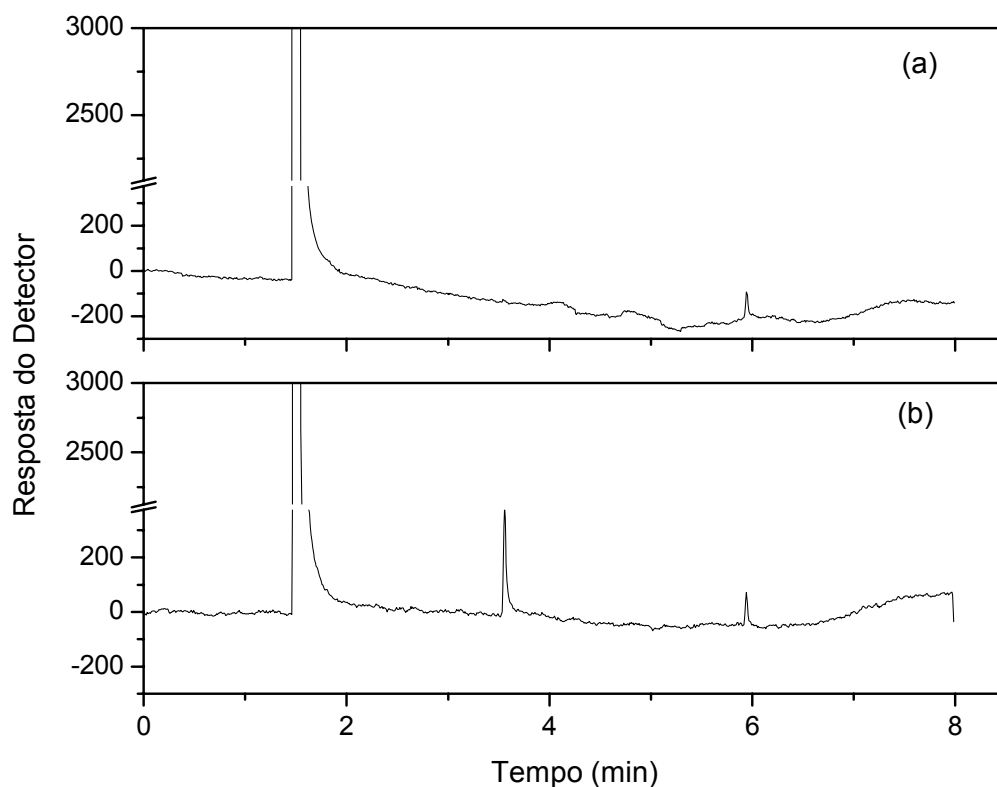


Figura 8. (a) - Cromatograma de um extrato obtido da solução aquosa em equilíbrio com amostra de solo isenta do princípio ativo e (b) - cromatograma de um extrato obtido da solução aquosa e contendo ametryn em equilíbrio com o solo, cuja concentração inicial era $150 \mu\text{g mL}^{-1}$ de ametryn, em que: $t_R = 3,6 \text{ min}$ e $8 \mu\text{g mL}^{-1}$ de bifentrina (padrão interno), em que $t_R = 5,9 \text{ min}$.

Pela Figura 8 pode-se concluir a respeito da seletividade do método. Observa-se que o cromatograma do extrato orgânico obtido da solução aquosa que foi colocada em contato com o solo, Figura 8 (a), não possui nenhum pico que

possa ser atribuído a interferentes. O método de extração é suficientemente seletivo para que se obtenha um extrato isento de substâncias interferentes. O cromatograma da figura 8 (b) mostra somente o pico atribuído ao ametryn acrescido do pico do padrão interno.

3.6.2. Linearidade e faixa de trabalho

A linearidade corresponde à capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de concentração (RIBANI *et al.*, 2004). A quantificação requer que se conheça a dependência entre a resposta medida e a concentração do analito. (INMETRO, 2003).

A linearidade de resposta do sistema de detecção, para a faixa de concentração de interesse, foi determinada por meio de injeção de soluções padrão de ametryn em concentrações crescentes de 1,0 a 200,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, nas condições cromatográficas otimizadas anteriormente. A curva analítica foi obtida relacionando graficamente a razão entre a área do pico do ametryn e a área do pico do padrão interno (A_a/A_{PI}), versus a concentração do composto de interesse (ametryn). Os resultados na determinação da linearidade de resposta do ametryn são apresentados na Figura 9.

Os resultados indicaram que a resposta do detector é proporcional à concentração em toda a faixa testada. A faixa testada foi considerada adequada e livre de tendências uma vez que apresentou coeficiente de determinação maior que 0,90 (INMETRO, 2003).

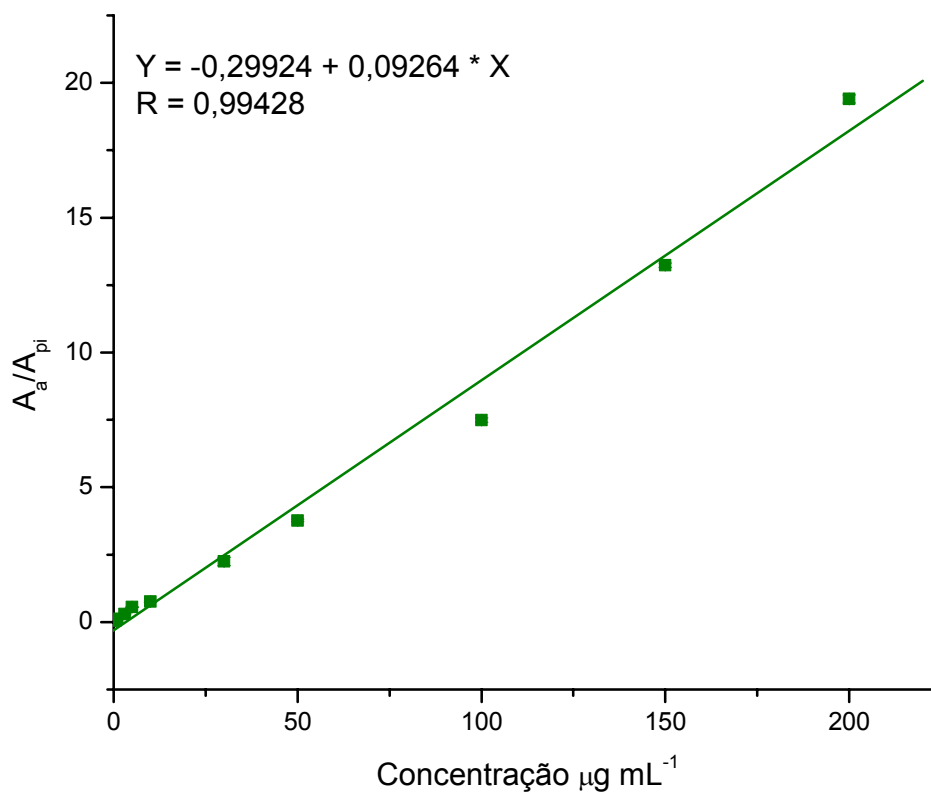


Figura 9. Avaliação da linearidade de resposta do detector FID.

Embora a faixa de concentração em que a resposta do detector foi linear seja de 1,0 a 200,0 μg mL⁻¹, usou-se como faixa de concentração de trabalho entre 10,0 e 150,0 μg mL⁻¹.

3.6.3. Limite de detecção e limite de quantificação do CG-FID

Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito ou de uma propriedade, como por exemplo análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método (INMETRO, 2003). O limite de detecção corresponde à menor quantidade

de um analito que pode ser detectada, porém, não necessariamente quantificada como um valor exato. Já o limite de quantificação corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada (LANÇAS, 2004).

Para a obtenção dos valores de LD e LQ, foi utilizado o método da relação sinal ruído. Por esse método o limite de detecção é considerado como a concentração do analito que produz um sinal três vezes a razão ruído/sinal do equipamento. O limite de detecção encontrado para o ametryn no CG-FID foi $1 \mu\text{g mL}^{-1}$, obtido pelo cromatograma (Figura 10) ao se injetar $1 \mu\text{L}$ de solução de ametryn nesta concentração. Verifica-se que o pico em 3,6 min apresenta-se aproximadamente 3 vezes maior que o ruído da linha de base. O pico em 6,0 min corresponde à bifentrina utilizada apenas como padrão interno.

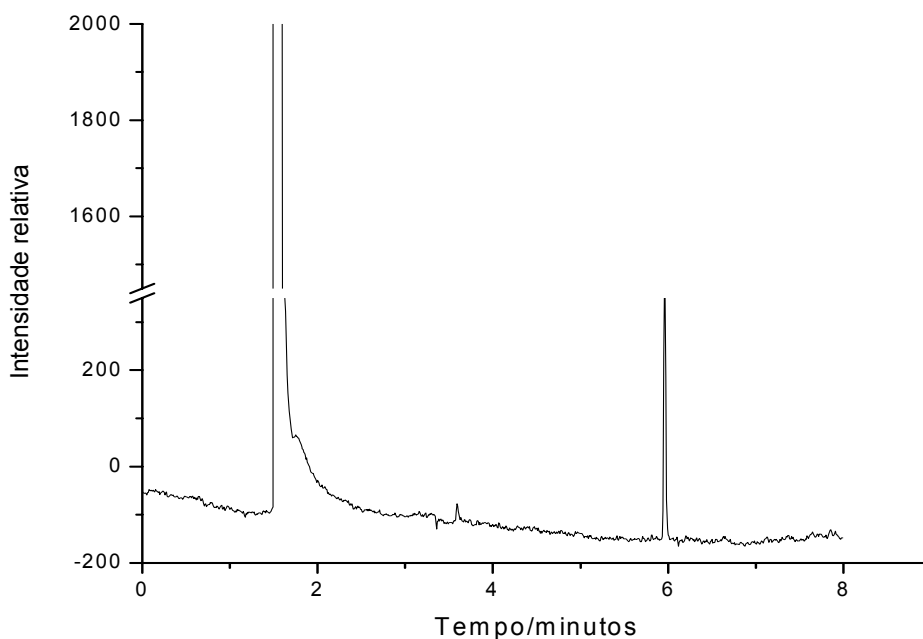


Figura 10. Cromatograma da solução padrão de ametryn, em acetonitrila, na concentração de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$.

O limite de quantificação foi tomado como sendo 10 vezes o ruído do aparelho obtendo-se portanto um valor de $3,33 \mu\text{g mL}^{-1}$.

3.6.4. Precisão

A precisão é a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra (LANÇAS, 2004) É usada para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas (INMETRO, 2003). Normalmente é expressa em termos de desvio padrão e desvio padrão relativo também conhecido como coeficiente de variação (CV). A precisão do método de ELL-PBT e análise por cromatografia gasosa foram avaliadas sob condições de repetitividade e precisão intermediária. Todos os ensaios foram realizados pelo método ELL-PBT em amostras de solução aquosa de NaCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ de ametryn.

3.6.4.1. Repetitividade

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição: mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento, mesmo local e repetições em um curto intervalo de tempo (RIBANI et al., 2004). Os ensaios de repetitividade do método ELL-PBT para análise de ametryn foram realizados com sete repetições. Este parâmetro apresentou porcentagem média de recuperação de 98,97% com $CV = 2,44\%$. De acordo com RIBANI et al., 2004, em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos CV de até 20%, dependendo da complexidade da amostra.

3.6.4.2. Precisão intermediária

A precisão intermediária indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias, diferentes analistas, diferentes equipamentos ou uma combinação destes fatores. O objetivo da determinação da precisão intermediária é verificar que no mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados depois que o método em desenvolvimento esteja finalizado (RIBANI *et al.*, 2004). Os ensaios de precisão intermediária do método ELL-PBT para análise de ametryn foram realizados em triplicata em diferentes intervalos de tempo (1º, 7º e 30º dias). Na tabela 6 estão representadas as porcentagens de recuperação e os coeficientes de variação obtidos para cada dia.

Tabela 6. Porcentagens de recuperação (%R) e coeficiente de variação, CV(%), obtidos no ensaio de recuperação.

	1º dia	7º dia	30º dia
% R	99,57	99,83	99,37
CV (%)	± 1,24	± 2,76	± 1,21

Pequenos valores de coeficientes de variação foram obtidos para a extração de ametryn em amostras de água. Como pode ser observado na Tabela 6, o coeficiente de variação obtido ficou entre 1,21 e 2,76 %. Segundo RIBANI *et al.* (2004), em métodos de análise de traços, são aceitos CV até 20 %, dependendo da complexidade da amostra. Pode-se dizer que o método estudado apresentou boa precisão em termos de repetitividade e precisão intermediária.

3.7. Estudo da sorção do ametryn por matrizes sólidas

3.7.1. Determinação do tempo de equilíbrio de sorção

Na avaliação da capacidade adsortiva de moléculas orgânicas por matrizes sólidas é necessário que seja estabelecido o equilíbrio do analito entre as fases líquidas e sólidas. Desta forma, as isotermas de adsorção são obtidas utilizando a condição de equilíbrio já estabelecida do analito entre as duas fases, numa determinada temperatura. Essa condição varia de acordo com o tipo de solo e agroquímico utilizado. Para o estabelecimento do tempo de equilíbrio, podem influenciar o conteúdo de matéria orgânica do solo e o tamanho das partículas (BECK & JONES, 1996).

Durante o período avaliado as quantidades de ametryn no sobrenadante foram determinadas e o tempo para atingir o equilíbrio de adsorção pôde ser identificado graficamente. Observa-se na Figura 11 que o equilíbrio no processo de adsorção do ametryn pelo solo é atingido rapidamente. Pequenas oscilações na quantidade de ametryn remanescente no líquido são observadas, mas não parecem mostrar nenhuma tendência de aumento ou diminuição. A quantidade média adsorvida em todos os tempos foi de $161,7 \pm 7,5 \mu\text{g g}^{-1}$. Estabeleceu-se desta forma, que 30 min seria o tempo adequado para que o equilíbrio entre o ametryn da solução e o sorvido pelo solo fossem atingidos, e que operacionalmente permitisse executar o experimento.

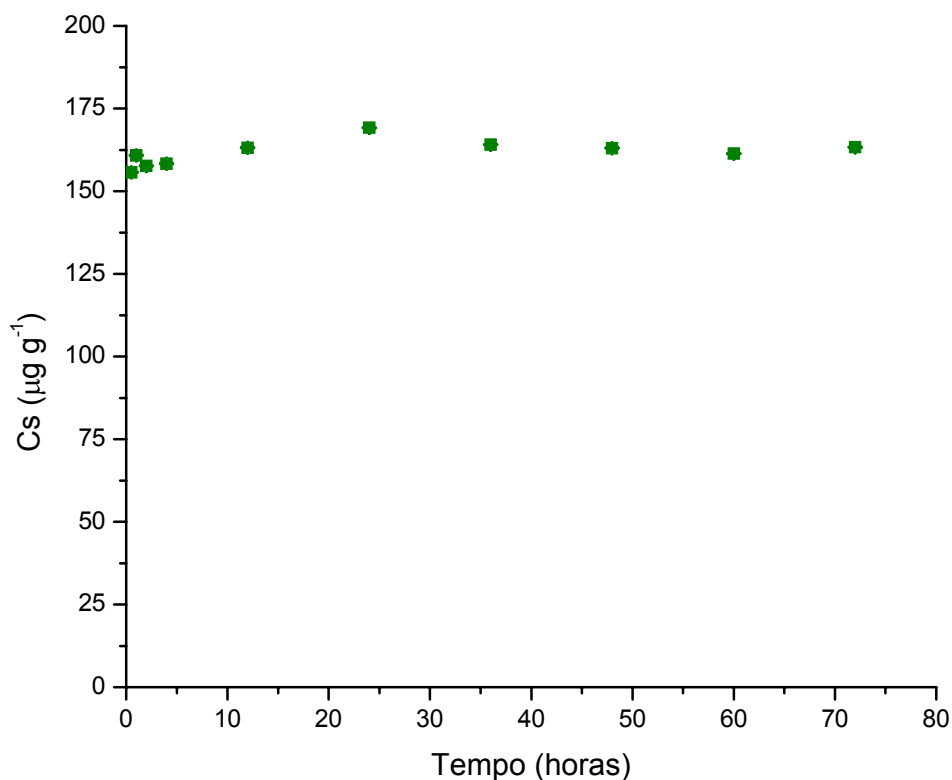


Figura 11. Quantidade do ametryn adsorvido pela matriz de solo em função do tempo de contato com solução aquosa contendo o herbicida em concentração igual $50 \mu\text{g mL}^{-1}$.

O tempo de equilíbrio de adsorção do ametryn varia de acordo com o tipo de matriz. No estudo da adsorção do ametryn em seis solos brasileiros com diferentes características este tempo foi de 12 horas para todos os tipos de solo (VIVIAN, 2007). Estudo semelhante ocorreu com oito tipos de solos paquistaneses onde o tempo de equilíbrio determinado foi de 6 horas (AHMAD *et al.*, 2001). Já no estudo da adsorção do ametryn em sedimentos do rio Kishon em Israel o tempo de equilíbrio chegou a 72 horas (CHEFETZ *et al.*, 2004).

3.7.2. Determinação da faixa de concentração

O modelo de Freundlich, embora empírico, considera que a adsorção ocorre em multicamadas, não sendo possível prever uma adsorção máxima, ou seja, continua ocorrendo adsorção após a cobertura completa da superfície adsorvente. A afinidade inicial do herbicida pela superfície sólida é alta e, conforme aumenta a cobertura da superfície, diminui a afinidade, reduzindo a energia de interação (SILVA & SILVA, 2007). Dentro de certos valores de concentração, a equação de Freundlich descreve bem a adsorção, mas acima deles apresenta limitações tornando-se necessário o estabelecimento da faixa de concentração de trabalho.

A determinação da faixa de concentração foi realizada conforme descrito no item 2.9.2. Pela Figura 12 observa-se que o ametryn apresenta comportamento semelhante, em toda a faixa de concentração estudada. O comportamento de adsorção do ametryn pelo solo mostrou-se próximo da linearidade até a concentração de equilíbrio de $87,6 \mu\text{g mL}^{-1}$ que corresponde a concentração de $300,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ adicionada.

Uma das desvantagens do método “batch equilibrium”, utilizado neste trabalho, é que este requer faixa de concentração relativamente alta, quando comparado às condições naturais em que os agroquímicos são encontrados em ambientes terrestres e aquáticos (LIMOUSIN *et al.*, 2007). Foi estabelecido que o estudo da adsorção do ametryn pelas matrizes sólidas seria feito na faixa de concentração inicial de 10 a $150 \mu\text{g mL}^{-1}$.

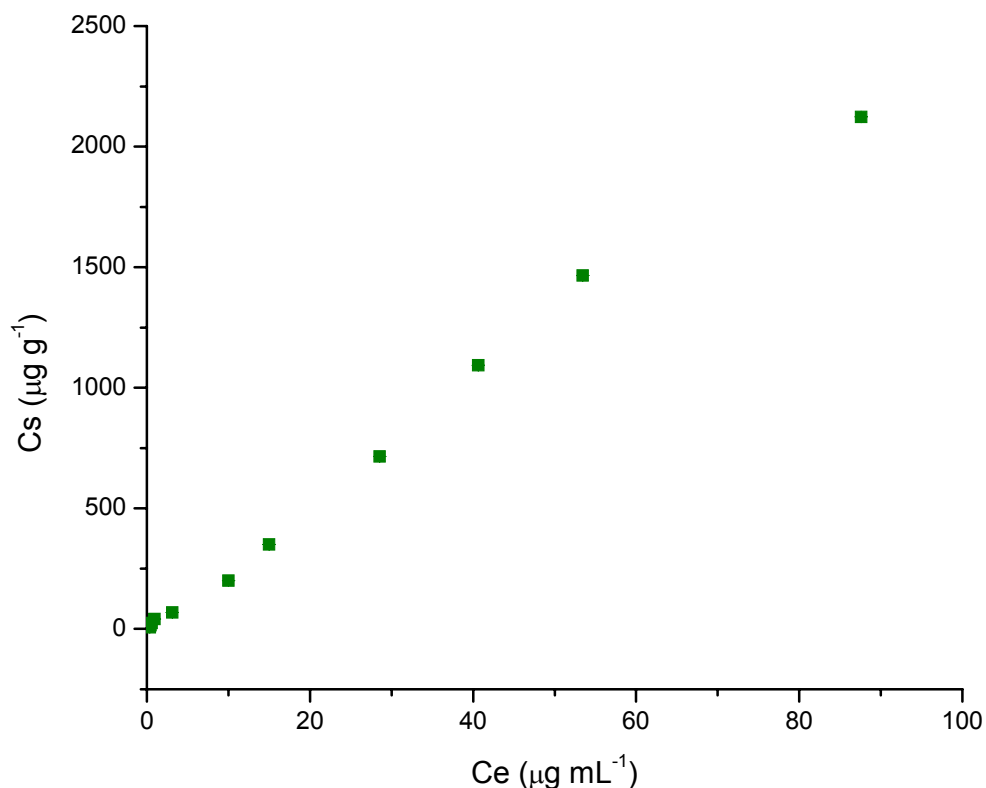


Figura 12. Quantidade de ametryn adsorvido pelo solo em função da quantidade do mesmo, em equilíbrio, na fase aquosa.

3.8. Avaliação da sorção do ametryn pela isoterma de Freundlich

A sorção de herbicidas ao solo é resultante das interações entre as moléculas do herbicida e os constituintes das diferentes frações contidas no solo. Os principais constituintes que representam a fase sólida no solo são: argila, minerais, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de alumínio e de ferro e sílica. A avaliação da sorção é descrita, normalmente por modelos matemáticos que descrevem a relação entre a quantidade do herbicida sorvido e sua concentração na solução. A sorção de ametryn foi realizada nas amostras descritas no item 2.8.,

o que permite comparação entre as mais variadas situações. Para isso, empregou-se o modelo de Freundlich. Este modelo tem sido largamente utilizado porque garante boa correlação para solos. Tanto K_f como $1/n$ são parâmetros de regressão característicos para cada sistema solo-herbicida. Para as condições experimentais estudadas, os coeficientes K_f e $1/n$, conhecidos como fator de capacidade e intensidade de sorção respectivamente, foram obtidos da forma logarítmica da equação de Freundlich. O coeficiente $1/n$ é limitado a se situar próximo a 1,00 e é tomado como uma medida da heterogeneidade de sítios ativos de sorção na superfície adsorvente. Quando seu valor é aproximadamente igual a 1,00, a sorção é linearmente proporcional à concentração da solução de equilíbrio conseqüentemente, o coeficiente de partição (K_d) e K_f se equivalem.

Todos os valores das concentrações de ametryn em solução e na fase sólida das amostras analisadas neste trabalho, juntamente com os coeficientes de Freundlich, K_f e $1/n$, determinadas pela forma logarítmica da equação de Freundlich e os coeficientes de determinação R^2 , estão contidos no apêndice.

3.8.1. Sorção de ametryn por amostras de solo e suas frações

O estudo da sorção de ametryn foi realizado em amostras de solo coletado no campo (SCC), fração silte/areia (SL/AR) e fração argila (AG) proveniente desse mesmo solo. O objetivo desse estudo foi avaliar a contribuição de cada fração do solo no processo de sorção do ametryn. Na Tabela 7 estão representados os valores dos parâmetros de Freundlich obtidos neste estudo.

Tabela 7: Coeficientes K_f e $1/n$, das isotermas de Freundlich, e coeficiente de determinação da sorção do ametryn pelas matrizes: solo coletado no campo (SCC) e suas frações silte/areia (SL/AR) e argila (AG).

Amostra	Parâmetros de Freundlich		Coeficiente de determinação
	K_f	$1/n$	R^2
SCC	40,42 ± 1,21	0,89 ± 0,07	0,972
SL/AR	61,81 ± 1,07	0,87 ± 0,03	0,996
AG	54,72 ± 1,23	0,88 ± 0,08	0,960

O aumento da sorção é diretamente proporcional ao acréscimo da superfície específica a qual é função do decréscimo do tamanho das partículas do solo. Essas partículas normalmente possuem grande carga comparada à sua superfície específica funcionando como sítios de adsorção (PARAÍBA *et al.*, 2005). A fração argila contém partículas que apresentam dimensões iguais ou menores que 2 μm , silte de 2 a 20 μm , e areia de 20 a 2000 μm (AZEVEDO & BONUMÁ, 2004). A capacidade de adsorção segundo parâmetros de Freundlich não aumentou com a diminuição do tamanho das partículas havendo discrepância na fração SL/AR. Este efeito pode ser claramente observado na Figura 13 e pode estar associado ao processo de separação das frações do solo. Em solos antigos, como o Latossolo Vermelho-Amarelo, há a formação de agregados constituídos pelas frações fundamentais do solo (areia, silte, argila), que se agregam a outras partes para formar agregados maiores e assim, sucessivamente. Esse processo pode resultar na concentração de argila nos agregados (AZEVEDO & BONUMÁ, 2004). Neste trabalho não se determinou a área superficial das frações do solo. Acredita-se, no entanto, que o solo em estudo apresente partículas de argila, em estado de agregação, com dimensões de silte. Ao se dispersar as partículas do solo e separá-las por sedimentação essas partículas podem ter decantado junto com silte/areia favorecendo maior capacidade de sorção nessa fração. Segundo VITORINO *et al.* (2003) a dificuldade de se dispersar a argila contida em

agregados na fração silte de alguns solos, pode ser relacionada tanto com a presença de agentes cimentantes como também com a pouca eficiência dos procedimentos rotineiramente adotados para tal execução.

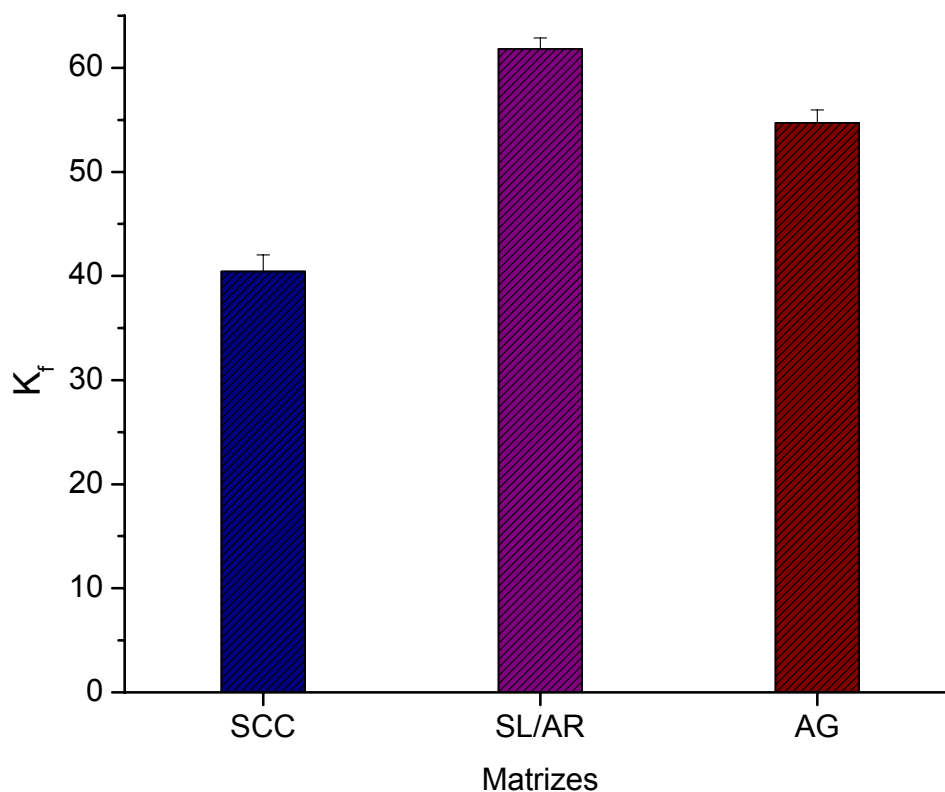


Figura 13: Capacidade de adsorção (K_f) das amostras de solo coletado no campo (SCC), fração silte/areia (SL/AR) e fração argila (AG) pelo ametryn.

Observa-se ainda, nesses resultados, alta afinidade de adsorção do ametryn em todas as matrizes estudadas. Essa alta afinidade pode ser atribuída ao alto teor de matéria orgânica presente no solo (5,9 %). A amostra foi coletada na camada superficial (0 - 20 cm de profundidade), onde os resíduos de plantas que se acumulam na superfície formam, com o tempo, uma camada rica em matéria orgânica. Além disso, durante o processo de separação das frações do solo, não houve a remoção da matéria orgânica do mesmo, sugerindo que esta

possa estar presente em diferentes proporções em todas as frações, influenciando assim, na capacidade de sorção do ametryn. Na fração silte/areia o teor de matéria orgânica, determinado pelo método da calcinação, foi de 19,31 %. Por esse resultado percebe-se que a matéria orgânica presente no solo total é concentrada na fração silte/areia. NOVAK *et al.* (1996) avaliando a influência da matéria orgânica na adsorção de atrazine ao solo, obtiveram maiores valores de K_f para os primeiros 3 cm da camada superficial. Neste estudo, os autores empregaram dois sistemas utilizados na prática de correção do solo. No primeiro, plantio direto, resíduos de plantas gerados da colheita precedente são deixados na superfície do solo sem mistura física. No segundo sistema, plantio convencional, resíduos de plantas são incorporados fisicamente aos solos de superfície. Os lotes de solo estudados apresentavam textura arenosa e foram controlados durante 18 anos por esses processos. A adsorção foi avaliada a cada 3 cm da camada superficial, pelo método “*batch equilibrium*”, na profundidade de 0 - 15 cm. O resultados apresentaram redução na adsorção com a profundidade. A maior capacidade de adsorção ocorreu nas amostras de 0 - 3 cm de profundidade do sistema plantio direto que correspondente ao conteúdo de carbono orgânico estratificado na superfície do solo.

3.8.2. Efeito da adição de matéria orgânica na sorção de ametryn pelo solo e suas diferentes frações

A matéria orgânica do solo tem se revelado um dos principais componentes que controlam a sorção de pesticidas nos solos, assim como as práticas que envolvem a modificação da mesma no solo (SLUSZNY *et al.*, 1999). A sorção de pesticidas iônicos, como é o caso do ametryn, é dependente da porcentagem de carbono orgânico, pois a matéria orgânica do solo é constituída de inúmeras substâncias quimicamente ativas (PARAÍBA *et al.*, 2005). Com a finalidade de avaliar a sorção do ametryn pelo vermicomposto (VC), sua capacidade de sorção

foi avaliada isoladamente e quando associado em diferentes proporções às matrizes de solo (SCC), fração silte/areia (SL/AR) e argila (AG).

Na tabela 8 está representada a afinidade do ametryn, expressa em valor do coeficiente de sorção, K_f ($\mu\text{g}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{mL}^{-1}$), da isoterma de sorção de Freundlich do vermicomposto (VC) pelo ametryn.

Tabela 8: Coeficientes K_f e $1/n$, e coeficiente de correlação da isoterma de adsorção de Freundlich do ametryn pelo vermicomposto (VC).

Matriz	Parâmetros de Freundlich		Coeficiente de determinação
	K_f	$1/n$	R^2
VC	$129,34 \pm 1,07$	$0,81 \pm 0,03$	0,992

Observa-se maior afinidade do ametryn pela matriz, caracterizada pelo alto valor do coeficiente de sorção de Freundlich, quando comparado com os valores de K_f do solo (Tabela 7). Resultado semelhante foi observado por outros pesquisadores na avaliação da sorção de imidaclopride (Confidor) em vermicomposto. O valor de K_f neste estudo foi de $149 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{mL}^{-1}$ (FERNÁNDEZ-BAYO *et al.*, 2007). Já o coeficiente $1/n$ apresentou desvio da unidade. Este comportamento é comum quando se trata da sorção de compostos orgânicos por matrizes com alto teor de carbono orgânico e pode ser atribuído à quantidade limitada de sítios específicos de alta energia que o VC apresenta. Os sítios de alta energia são capazes de garantir alto valor de K_f e ao mesmo tempo promover a não linearidade da isoterma. A alta afinidade do ametryn pelo vermicomposto está de acordo com resultados obtidos por outros autores com diferentes compostos usados na correção do solo pela adição de matéria orgânica (SI *et al.*, 2006; ALBARRÁN *et al.*, 2004; SHENG *et al.*, 2005). FERNÁNDEZ-PERÉZ *et al.* (2001) obtiveram alto valor da capacidade de adsorção do herbicida atrazine em “*peat*” isolado, material orgânico proveniente da acumulação de restos

vegetais em pântanos, quando comparado com solo natural, areia e solo associado a “*peat*”.

Na Tabela 9 estão relacionados os parâmetros da isoterma de Freundlich para a sorção do ametryn na matriz de SCC e esta associada a diferentes proporções de VC. Observa-se que os coeficientes de adsorção (K_f) obtidos não apresentaram alterações significativas com o aumento do vermicomposto adicionado a essa matriz. O alto teor de matéria orgânica presente no solo (5,9 %) pode ter influenciado a resposta de adsorção do ametryn de forma que as proporções de vermicomposto adicionadas não alteraram o fenômeno de adsorção. O aumento da sorção de herbicidas em resposta à correção do solo pela matéria orgânica, é mais evidente quando o conteúdo de carbono orgânico característico do próprio solo é baixo (SLUSZNY *et al.*, 1999). A correção orgânica avaliada por esses autores aumentou o conteúdo de carbono orgânico no solo de 0,4 % de CO inicial, em 45 %, em relação ao solo com 1,55 % de CO inicial, que teve o conteúdo de carbono orgânico aumentado em 12 %.

Tabela 9: Coeficientes K_f e $1/n$, e coeficiente de correlação da isoterma de Freundlich para a sorção do ametryn pelo solo (SCC), e a associação deste com a matéria orgânica em diferentes proporções, no tempo zero de incubação.

Matriz	MOS (%)	Parâmetros de Freundlich		Coeficiente de determinação
		K_f	$1/n$	R^2
SCC	0	40,42 ± 1,61	0,89 ± 0,07	0,972
	5%	41,74 ± 1,62	0,97 ± 0,04	0,994
	15%	42,16 ± 1,62	0,97 ± 0,03	0,996
	30%	44,54 ± 1,65	1,01 ± 0,06	0,986

Observa-se ainda maior capacidade de sorção do ametryn por essa matriz com coeficiente de adsorção média em torno de $42,00 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{mL}^{1/n}$. A

capacidade de adsorção da amostra de solo (SCC), expressa pelos valores de K_f , tem valores 7 vezes maiores quando comparado com os valores obtidos por outros autores (VIVIAN *et al.*, 2007). Além da matéria orgânica (5,90 %) esse comportamento pode ser atribuído também ao conteúdo de argila presente na matriz (60%). Segundo SCHWARZENBACH *et al.* (1993), solos que são constituídos por uma quantidade apreciável de partículas coloidais como as argilas, exibem alta capacidade para sorver agroquímicos em sua superfície. No presente trabalho, pode-se supor que o alto conteúdo de argila e de matéria orgânica presente no solo original interferem no processo de sorção, de forma que o aumento da quantidade de matéria orgânica adicionada teve baixa influência no processo de sorção. Resultados semelhantes foram observados por outros autores para solos e sedimentos (CHEFETZ *et al.*, 2004; SLUSZNY *et al.*, 1999). A influência do teor de argila na capacidade de sorção do herbicida triazínico ethametsulfuron-methyl foi avaliada por SI *et al.* (2006) em três solos com diferentes características. A diferença na afinidade do ethametsulfuron-methyl pelos diferentes solos é associada às propriedades dos solos tais como conteúdo de argila, conteúdo de matéria orgânica e valores de pH. O herbicida apresentou maior afinidade pelo solo Vermelho que possui maior teor de argila (56,2 %) e menor valor de pH (4,95) em relação aos outros, ou seja, características semelhantes ao latossolo em estudo.

O processo de sorção depende fortemente das características químicas intrínsecas do agroquímico, pois a sorção de agroquímicos ácidos, básicos ou catiônicos é influenciada pelo pH do solo aumentando ou diminuindo as forças de atração entre as moléculas do agroquímico e as moléculas dos constituintes da matéria orgânica ou da matéria sólida do solo (NICHOLLS & EVANS, 1991b). O ametryn é um herbicida de caráter básico, sendo assim receptor de prótons e atuando como cátion, pela protonação com o hidrogênio. Desta forma haverá maior afinidade pelos sítios ativos negativos disponíveis nos colóides do solo assim como pelas partículas de argila carregadas negativamente. O pK_a do ametryn, em torno de 4,1 (SHENG *et al.*, 2005), sugere que sua sorção pelos colóides do solo seja aumentada com o decréscimo do pH da solução. O pH do

solo é 4,73, ou seja, trata-se de um solo relativamente ácido. No entanto, o estudo de sorção ocorreu em $\text{pH} = 5,6$. O pH da solução encontra-se acima do pK_a do produto, sugerindo que, toda ou pelo menos grande parte da molécula de ametryn encontra-se na forma molecular. De acordo com PRATA *et al.* (2001), essas condições indicam que, provavelmente a sorção do ametryn não esteja ocorrendo somente pela ação de forças eletrostáticas. Assim, sugere-se que a interação hidrofóbica com as substâncias húmicas deva ser considerada.

De todas as frações da matéria orgânica do solo, as substâncias húmicas (SH) são as mais importantes devido a sua distribuição nos ambientes aquáticos e terrestres. A estrutura das SH consiste de anéis aromáticos ligados por estruturas alquil de cadeia longa formando uma rede flexível. As SH apresentam oxigênio proveniente de hidroxilas alcoólicas, fenólicas e carboxílicas; carbonilas; ésteres e éteres assim como nitrogênio em estruturas heterocíclicas e nitrilas (STENVENSON, 1982). As SH podem interagir com moléculas orgânicas em diferentes caminhos dependendo da estrutura do composto. Vários mecanismos para a interação de herbicidas triazínicos e ácidos húmicos são propostos pela análise de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). SENESI *et al.* (1995) atribuem as interações entre herbicidas triazínicos clorados e ácidos húmicos isolados de solo à ligações iônicas, resultante de transferência de próton de grupos carboxílicos de ácidos húmicos (AH) ao átomo de nitrogênio básico da triazina; ligações de hidrogênio entre grupos carbonil e carboxílico de ácidos húmicos (AH) com nitrogênio heterocíclico da triazina; e ligações de transferência de carga entre elétron doador do anel da triazina e elétrons receptores de AH. LANDGRAF *et al.* (1998) propuseram um mecanismo de adsorção do herbicida triazínico assimétrico metribuzin em AH extraído de um vermicomposto de esterco bovino. O AH e este associado ao herbicida foram analisados por infravermelho com transformada de Fourier. De acordo com o espectro obtido para o AH isolado, os grupos contendo oxigênio mostram-se presentes na forma de álcoois. Altas concentrações de nitrogênio foram identificadas no AH associado ao herbicida podendo ser atribuído principalmente ao grupo C-N de grupos amino.

A matéria orgânica do vermicomposto não foi fracionada para quantificar as frações húmicas nela presente. Como foi usada a mesma fonte de matéria orgânica em todas as situações pode-se avaliar simplesmente o efeito que esta pode causar em suas interações com as diferentes frações do solo.

Vale ressaltar que mecanismos de sorção de herbicidas triazínicos são dependentes do pH em que ocorre o processo de sorção. SHENG et al. (2005) avaliaram a sorção do ametryn em solo em diferentes valores de pH. Nesse estudo mostraram também que o ametryn encontra-se 99,4 % na sua forma neutra em pH = 6,3 e 88,8 % na sua forma protonada em pH = 3,2. Eles observaram maior capacidade de adsorção do ametryn ($28,7 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{mL}^{-1}$) em pH = 3,2 em relação ao pH = 6,3 ($1,61 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{mL}^{-1}$), o que foi atribuído a interações eletrostáticas da molécula catiônica com as partículas do solo.

A solução contendo ametryn colocada em contato com o solo teve seu pH ajustado em 5,6. Esta solução continha NaCl na concentração de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. É de se esperar que por se tratar de um solo bem intemperizado o pH da solução tenha sido menor e desta forma afetado o processo de sorção.

Nas Tabelas 10 e 11 estão apresentados os coeficientes K_f e $1/n$ das isotermas de Freundlich para as matrizes SL/AR e AG associadas à matéria orgânica. Observa-se que o teor de material orgânico adicionado às matrizes é uma variável importante que influencia o processo de sorção, aumentando a capacidade sorçiva do ametryn (Figura 14). O tamanho das partículas influencia o processo de adsorção de triazinas, assim como os minerais de argila presente nas matrizes. SONON & SCHWAB (1995) obtiveram maiores valores de K_f em solos com textura fina e alto teor de silte em relação ao solo com textura grossa e elevados níveis de areia.

Os resultados obtidos nos ensaios de sorção do ametryn pelas frações SL/AR e AG apresentaram boa correlação, cujo coeficiente de determinação, R^2 , ficou entre 0,992 e 0,996 para a fração SL/AR e entre 0,960 e 0,994 para fração AG. Baixos valores de R^2 são associados à alta variabilidade que pode ser resultado da homogeneização inadequada da matriz e o vermicomposto (SONON

& SCHWAB, 1995). Esses autores encontraram valores de $R^2 = 0,770$ para adsorção de atrazine em solo sem homogeneização adequada.

Com o aumento dos valores de $1/n$ com o aumento da porcentagem de matéria orgânica conclui-se que a principal responsável pelos sítios de maior energia. Vários mecanismos podem ser responsáveis pela não linearidade das isotermas. Um deles é a redução de sítios disponíveis com o aumento da adsorção. Outro fator que afeta a fração de herbicidas adsorvidos é o tipo de sítios de adsorção. Moléculas orgânicas tendem a ser adsorvidos primeiro, em sítios de alta energia, seguido progressivamente pelos sítios de energia mais baixa (SONON & SCHWAB, 1995). No trabalho aqui exposto, o desvio de $1/n$ da unidade pode ser associado aos diferentes tipos de sítios ativos presentes nas frações. A diferença nos sítios de adsorção pode ser decorrente da presença dos minerais presentes tais como caulinita, gibsitita e muscovita, além dos diferentes grupos funcionais que possam estar presentes na matéria orgânica.

Tabela 10: Coeficientes K_f e $1/n$, das isotermas de Freundlich, e coeficiente de correlação da sorção do ametryn pela fração SL/AR, e esta associada a diferentes proporções de VC, no tempo zero de incubação.

Matriz	VC (%)	Parâmetros de Freundlich		Coeficiente de determinação
		K_f	$1/n$	R^2
SL/AR	0	$61,81 \pm 1,07$	$0,87 \pm 0,03$	0,996
	5%	$63,98 \pm 1,09$	$0,86 \pm 0,03$	0,992
	15%	$65,28 \pm 1,10$	$0,93 \pm 0,04$	0,992
	30%	$85,95 \pm 1,08$	$0,93 \pm 0,04$	0,992

A alta capacidade de sorção do ametryn por essas matrizes (Tabela 10 e 11) pode ser explicada pelo pequeno tamanho das partículas e também a predominância do mineral caulinita em ambas as matrizes. A matéria orgânica do solo se associa facilmente com minerais da fração argila, formando complexos

organo-minerais (AZEVEDO & BANUMÁ, 2004). Segundo STENVENSON (1982), solos que apresentam conteúdo de matéria orgânica e conteúdo de minerais de argila em proporções adequadas, a contribuição da matéria orgânica torna-se maior quando o mineral de argila predominante é a caulinita, e menor quando a montmorilonita é o principal mineral de argila. A capacidade de sorção de herbicidas pelas argilas segue a ordem montmorilonita > illita > caulinita (STENVENSON, 1982). As análises mineralógicas das frações argila e silte/areia apresentaram abundância de caulinita em sua composição confirmando o efeito da matéria orgânica na capacidade de sorção do ametryn.

Tabela 11: Coeficientes K_f e $1/n$, das isotermas de Freundlich, e coeficiente de correlação da sorção do ametryn pela fração AG, e esta associada a diferentes proporções de VC, no tempo zero de incubação.

Matriz	VC (%)	Parâmetros de Freundlich		Coefficiente de determinação
		K_f	$1/n$	R^2
AG	0	$54,72 \pm 1,23$	$0,88 \pm 0,08$	0,960
	5%	$64,49 \pm 1,08$	$0,90 \pm 0,03$	0,994
	15%	$75,99 \pm 1,09$	$0,87 \pm 0,04$	0,990
	30%	$108,96 \pm 1,07$	$0,78 \pm 0,03$	0,992

Quando se compara o efeito da matéria orgânica na sorção do ametryn pelas diferentes matrizes sólidas, observa-se que ele é maior para a fração silte/areia e argila quando comparado com o solo. Para o solo a adição da matéria orgânica faz com que os valores de K_f cresçam de 40 para $44 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{mL}^{1/n}$. Para o silte/areia esse aumento é de 61 para $85 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{mL}^{1/n}$. Efeito maior se observa na interação argila com a matéria orgânica. Os valores de K_f crescem de 54 para $108 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{mL}^{1/n}$.

O comportamento da sorção do ametryn pelas diferentes matrizes pode ser avaliado também pela Figura 14. Observa-se tendência de aumento na

capacidade de sorção em todas as matrizes estudadas. Na matriz de solo coletado no campo, a adição de vermicomposto não alterou muito a capacidade de sorção do ametryn. No entanto, sabe-se que a associação de material orgânico ao solo afeta a capacidade sortiva dos compostos orgânicos nessa matriz. Esse comportamento foi avaliado por vários pesquisadores (ALBARRÁN *et al.*, 2004; VIEIRA *et al.*, 1999; LOPES *et al.*, 2002; DELGADO-MORENO *et al.*, 2007; FERNÁNDEZ-BAYO *et al.*, 2007, MAJUMDAR & SINGH, 2007) que relataram o aumento da afinidade de diferentes compostos orgânicos com a adição de material orgânico ao solo.

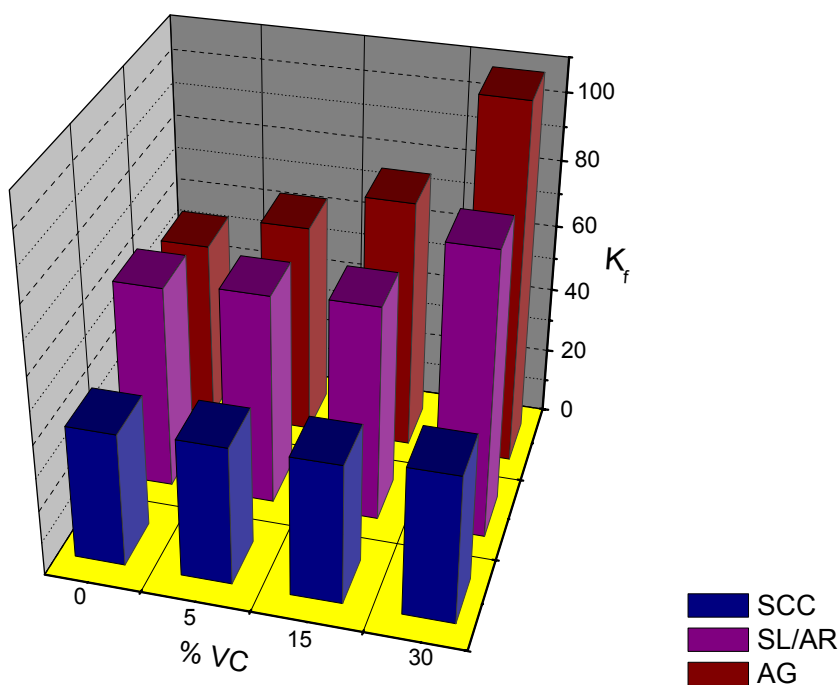


Figura 14: Capacidade de adsorção (K_f) das amostras de solo coletado no campo (SCC), fração silte/areia (SL/AR) e fração argila (AG) associadas a 0, 5, 15 e 30 % de vermicomposto (VC) pelo ametryn, no tempo zero de incubação.

Na fração silte/areia (SL/AR) a adição de vermicomposto também não apresentou grande diferença na capacidade sortiva para as proporções de 5 e 15% do vermicomposto, tendo sido verificado expressivo aumento na proporção de 30%. CAVANA *et al.* (1998) mostraram em seus estudos de sorção do herbicida bensulfuron-methyl que um solo com textura de silte apresentou maior capacidade sortiva do que em solos arenosos.

A sorção do composto mostrou-se dependente do conteúdo de argila presente neste solo, indicando que tanto a matéria orgânica como a fração argila, estão envolvidas no processo. Já na fração argila a adição de VC promoveu o aumento na capacidade sortiva do ametryn proporcionalmente às quantidades adicionadas.

As isotermas de adsorção do ametryn nas três matrizes sólidas associadas ao vermicomposto, bem como na matriz de vermicomposto isolado são apresentadas na Figura 15. O modelo de Freundlich forneceu boa descrição dos dados de todos os efeitos testados. Os valores de coeficientes de determinação em todos os casos foram maiores que 0,96 indicando que a isoterma de Freundlich explica satisfatoriamente os resultados de sorção do ametryn em todas as matrizes estudadas. Observa-se que em todos os casos a sorção de matrizes associadas ao vermicomposto foi maior do que a sorção nas matrizes isoladas.

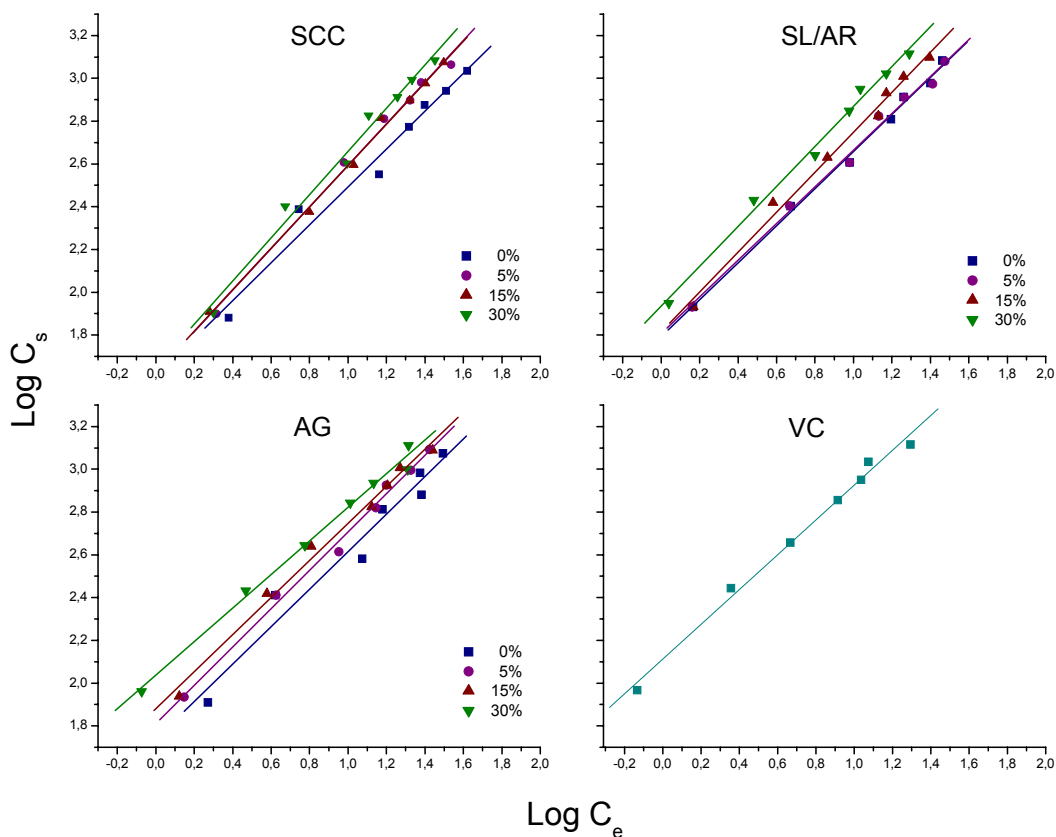


Figura 15: Isotermas de adsorção do herbicida ametryn para o solo coletado no campo (SCC), fração silte/areia (SL/AR) e fração argila (AG), associados a 5 ,15 e 30 % m/m de vermicomposto (VC),e para o vermicomposto isolado.

3.8.3.Efeito do tempo de incubação na adsorção do ametryn pelas matrizes sólidas

As amostras de vermicomposto (VC) isolado, solo coletado no campo (SCC), fração silte/areia (SL/AR) e fração argila (AG) isoladas e associadas ao vermicomposto em diferentes proporções foram incubadas durante 90 dias,

mantendo-se a umidade em torno de 30 % da capacidade de campo. As misturas foram mantidas em ambiente sem a incidência direta de radiação solar, durante todo o período. No entanto, as condições atmosféricas durante o período do experimento, modificaram de tal forma que podem ter alterado as condições locais. No início do experimento coincidiu com um período de intensas chuvas e umidade elevada. Nesse período a reposição de umidade não foi necessária. O final do experimento coincidiu com um período seco e quente, com temperaturas variando de 23 a 37 °C, aproximadamente, o que determinou a reposição da umidade das matrizes.

Os parâmetros das isotermas de Freundlich para a adsorção do ametryn pelo vermicomposto em função do tempo de incubação são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Coeficientes K_f e $1/n$ das isotermas Freundlich, e coeficiente de correlação para a sorção de ametryn pelo vermicomposto aos 0, 30, 60 e 90 dias.

Matriz	Tempo (dias)	Parâmetros de Freundlich		Coeficiente de determinação
		K_f	$1/n$	R^2
VC	0	129,34 ± 1,07	0,81 ± 0,03	0,992
	30	71,30 ± 1,07	0,94 ± 0,03	0,996
	60	87,80 ± 1,17	1,02 ± 0,08	0,970
	90	74,81 ± 1,04	0,93 ± 0,02	0,998

Observa-se redução na capacidade sorativa do ametryn pelo vermicomposto de esterco bovino, ao longo do tempo (Figura 16). As diferenças entre os valores de K_f ao longo do tempo de incubação podem estar associadas à mineralização da matéria orgânica. Acredita-se que o umedecimento das matrizes, associado ao calor intenso ocorrido entre os meses de fevereiro a junho tenha promovido condições favoráveis à degradação da matéria orgânica. Além disso, o processo

de secagem da matéria orgânica promovido pela alta temperatura ambiente pode ter favorecido o aparecimento de sítios hidrofóbicos, diminuindo assim a afinidade pela solução aquosa, e conseqüentemente pelo ametryn presente na solução.

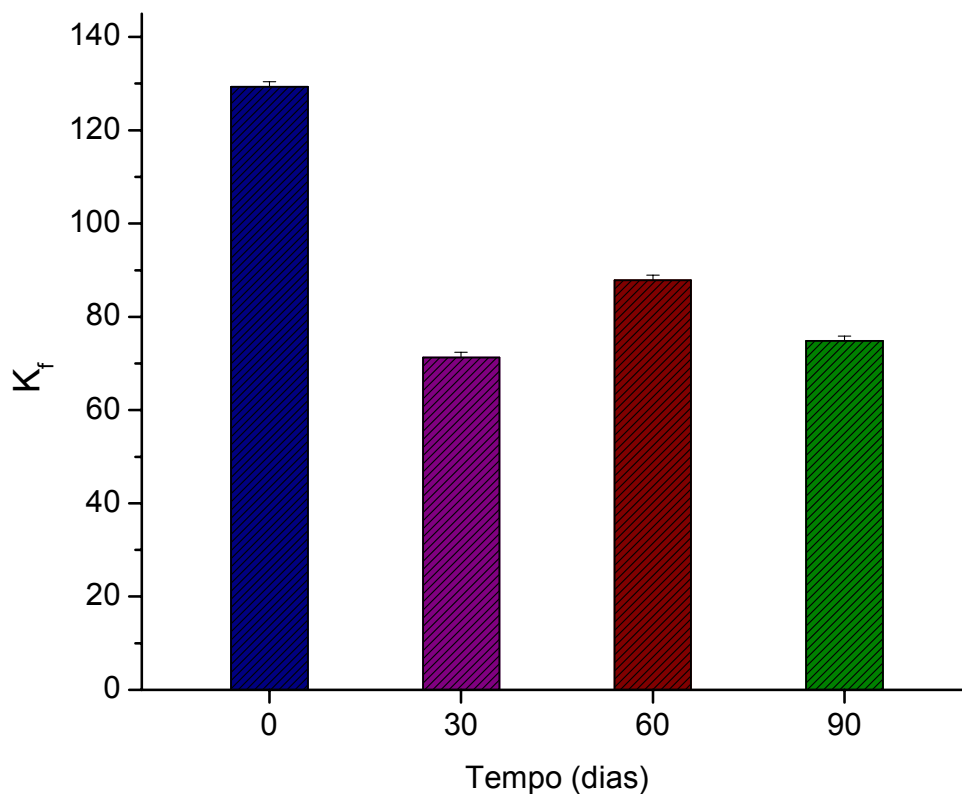


Figura 16: Capacidade sortiva (K_f) da amostra de vermicomposto (VC) pelo ametryn avaliado ao 0 dia e após incubação de 30, 60 e 90 dias.

Os valores dos coeficientes de adsorção, K_f , das isotermas de Freundlich na adsorção do ametryn pelas diferentes amostras sólidas após incubação estão apresentados na Tabela 13. De modo geral, verifica-se que à medida que o tempo de incubação aumenta, a capacidade de adsorção do ametryn pelas matrizes é reduzida (Tabela 13 e Figura 17). Este efeito pode ser atribuído à mineralização da matéria orgânica e à formação de agregados durante o período de incubação

das matrizes. A formação dos agregados pode fazer com que sítios reativos da matéria orgânica e dos constituintes do solo se tornem menos disponíveis para serem ocupados pela molécula de ametryn. A agregação é o resultado da união das partículas primárias: areia, silte e argila, e outros componentes do solo, como a matéria orgânica, originando massas distintas com agregados estáveis (KIEHL, 1985). As substâncias húmicas e os minerais de argila são dois agentes cimentantes que mais contribuem para a agregação do solo.

Tabela 13 – Coeficientes K_f e $1/n$, das isotermas de Freundlich, da adsorção do ametryn por frações de SCC, SL/AR e AG analisada após 0, 30, 60 e 90 dias de incubação.

Tempo de incubação	SCC		SL/AR		AR	
	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$
0	40,42 ± 1,61	0,89 ± 0,07	61,81 ± 1,07	0,87 ± 0,03	54,72 ± 1,23	0,88 ± 0,08
30	47,97 ± 1,09	0,90 ± 0,03	42,23 ± 1,15	0,96 ± 0,05	40,36 ± 1,17	0,92 ± 0,06
60	40,35 ± 1,07	0,96 ± 0,03	40,46 ± 1,02	0,98 ± 0,01	44,17 ± 1,19	0,91 ± 0,06
90	29,24 ± 1,28	1,00 ± 0,09	20,53 ± 1,08	1,13 ± 0,03	30,51 ± 1,09	1,01 ± 0,03

BASTOS *et al.* (2005) estudaram o efeito do tempo de incubação (40, 80 e 160 dias) e a influência dos ciclos de umedecimento e secagem sobre a ação de compostos orgânicos (amido, ácido esteárico e ácido húmico) na agregação de um latossolo Vermelho-Amarelo distrófico da região de Viçosa. Constataram que a adição desses compostos orgânicos no horizonte B tem efeito mais rápido na agregação (40 dias) em relação ao horizonte A (80 dias). Os autores atribuíram esse resultado aos materiais orgânicos nativos do horizonte A que não estão presentes no horizonte B. No presente trabalho, a amostra do solo foi retirada do horizonte A contendo alto teor de carbono orgânico, o que favoreceria maior afinidade de sorção do ametryn, uma vez que a formação de agregados é mais lenta em solos com alto teor de CO.

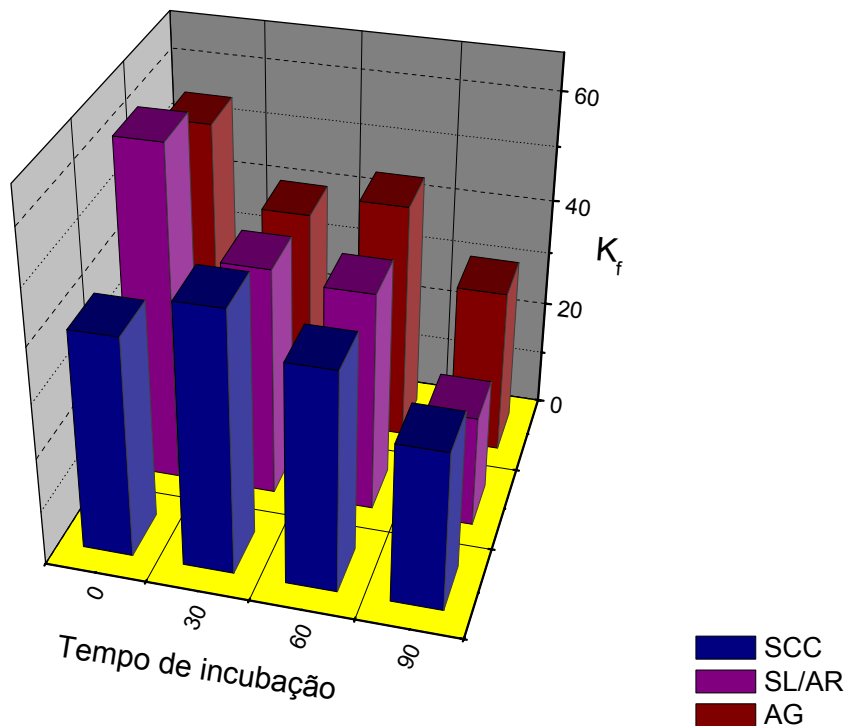


Figura 17: Capacidade sortiva (K_f) das amostras de solo coletado no campo (SCC), fração silte/areia (SL/AR) e fração argila (AG) pelo ametryn avaliadas ao 0 dia e após incubação de 30, 60 e 90 dias.

Embora a quantidade sorvida não tenha aumentado com o tempo de incubação, sabe-se que esta resposta pode variar dependendo do tempo de incubação avaliado. Diferentes respostas foram obtidas por vários autores na sorção de defensivos agrícolas em amostras de solo (ANDRADE, 2000; LAGE, 2001; LOPES *et al.*, 2002). SLUSZNY *et al.* (1999) estudaram a influência do tempo de incubação na sorção de s-triazinas associadas à matéria orgânica. Após um ano verificaram que os níveis de matéria orgânica adicionada diminuíram até a quantidade original contida no solo inicialmente. Os resultados obtidos por esses autores foram obtidos através de isoterma de Freundlich.

Os valores de $1/n$ das isotermas de adsorção do ametryn em matrizes de VC isolado e este associado em diferentes proporções às matrizes sólidas variaram de 0,814 a 1,128. No tempo zero os valores de $1/n$ apresentaram certo desvio da unidade mostrando isotermas do tipo L, que são caracterizadas pela redução na adsorção em maiores concentrações de ametryn (GILES *et al.*, 1974). Entretanto, nos tempos 30, 60 e 90 dias, esse comportamento mudou, e os valores de $1/n$ mostraram-se perto da unidade sugerindo isotermas do tipo C.

Parâmetros $1/n$ da isoterma de Freundlich mostraram-se não lineares para adsorção de pentaclorofenol em solos. Os autores atribuíram este comportamento a desigual distribuição de energia na presença de microporos. Moléculas são adsorvidas mais fortemente nos microporos do que quando adsorvidas em fragmentos lisos. Neste caso, como os microporos aproximam-se do tamanho das moléculas de adsorvato, sua energia de adsorção aumenta e são aproximadamente cinco vezes maiores do que aquelas da superfície (CHRISTODOULATOS *et al.*, 1994).

3.8.4. Efeito da adição de matéria orgânica e do tempo de incubação na sorção de ametryn pelas diferentes matrizes sólidas

Com o objetivo de se avaliar simultaneamente, o efeito da proporção de vermicomposto associado às matrizes sólidas e o tempo de incubação no estudo da adsorção do ametryn, foram construídas superfícies de respostas que relacionam esses dois fatores sobre a capacidade de adsorção (K_f). As superfícies foram construídas fazendo o ajuste dos valores de K_f ao modelo quadrático com o auxílio do programa Statistica 6.0[®] (StatSoft).

O valores dos coeficientes K_f e $1/n$ no estudo da adsorção do ametryn na matriz de SCC e esta associada a três diferentes proporções de vermicomposto avaliada nos tempos 0, 30, 60 e 90 dias são apresentados na Tabela 14. De modo geral, observa-se que o parâmetro da isoterma de Freundlich $1/n$ apresenta-se

próximo à unidade indicando que a adsorção aumenta com o aumento da concentração.

Tabela 14 - Coeficientes K_f e $1/n$, das isotermas de Freundlich, da sorção de ametryn pela fração de solo coletado no campo (SCC), associada ao vermicomposto (VC) em proporções de 0, 5, 15 e 30 %, analisada após 0, 30, 60 e 90 dias.

VC (%)	0		30		60		90	
	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$
0	40,42 ± 1,61	0,89 ± 0,07	47,97 ± 1,09	0,90 ± 0,03	40,35 ± 1,07	0,96 ± 0,03	29,23 ± 1,28	1,00 ± 0,08
5	41,74 ± 1,62	0,97 ± 0,04	71,05 ± 1,06	0,83 ± 0,02	38,60 ± 1,31	1,04 ± 0,11	28,48 ± 1,08	1,00 ± 0,03
15	42,16 ± 1,62	0,97 ± 0,03	41,19 ± 1,12	1,05 ± 0,05	39,67 ± 1,13	0,97 ± 0,05	28,64 ± 1,13	1,08 ± 0,05
30	44,54 ± 1,65	1,01 ± 0,05	46,19 ± 1,22	0,94 ± 0,08	54,50 ± 1,18	0,93 ± 0,07	34,16 ± 1,18	1,10 ± 0,07

Tabela 15 - Coeficientes K_f e $1/n$, das isotermas de Freundlich, da adsorção de ametryn pela fração de silte/areia (SL/AR), associada ao vermicomposto (VC) em proporções de 0, 5, 15 e 30 %, analisada após 0, 30, 60 e 90 dias.

VC (%)	0		30		60		90	
	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$
0	61,81 ± 1,07	0,87 ± 0,03	42,23 ± 1,15	0,96 ± 0,05	40,46 ± 1,02	0,98 ± 0,01	20,53 ± 1,08	1,13 ± 0,03
5	63,98 ± 1,09	0,86 ± 0,03	46,44 ± 1,15	0,92 ± 0,05	36,86 ± 1,11	0,99 ± 0,04	30,60 ± 1,11	1,01 ± 0,04
15	65,28 ± 1,10	0,93 ± 0,04	52,64 ± 1,30	0,92 ± 0,10	39,80 ± 1,12	1,03 ± 0,04	31,53 ± 1,29	1,04 ± 0,10
30	85,95 ± 1,08	0,93 ± 0,04	80,64 ± 1,12	0,85 ± 0,05	31,54 ± 1,39	1,14 ± 0,13	31,53 ± 1,21	1,11 ± 0,08

O comportamento da sorção do ametryn em função da proporção de VC adicionado e do tempo de incubação é mostrado na Figura 18. Pode-se observar que a superfície de resposta apresenta dois máximos de sorção em torno de 48 dias de incubação. As respostas de máxima sorção encontram nos dois extremos da superfície sob o eixo de porcentagem de vermicomposto adicionado. Observa-se uma leve redução na capacidade de sorção com o aumento da proporção de VC até próximo de 15 %. A partir desse ponto a capacidade sortiva volta a aumentar até a extremidade próxima a 30 % de VC associado ao SCC.

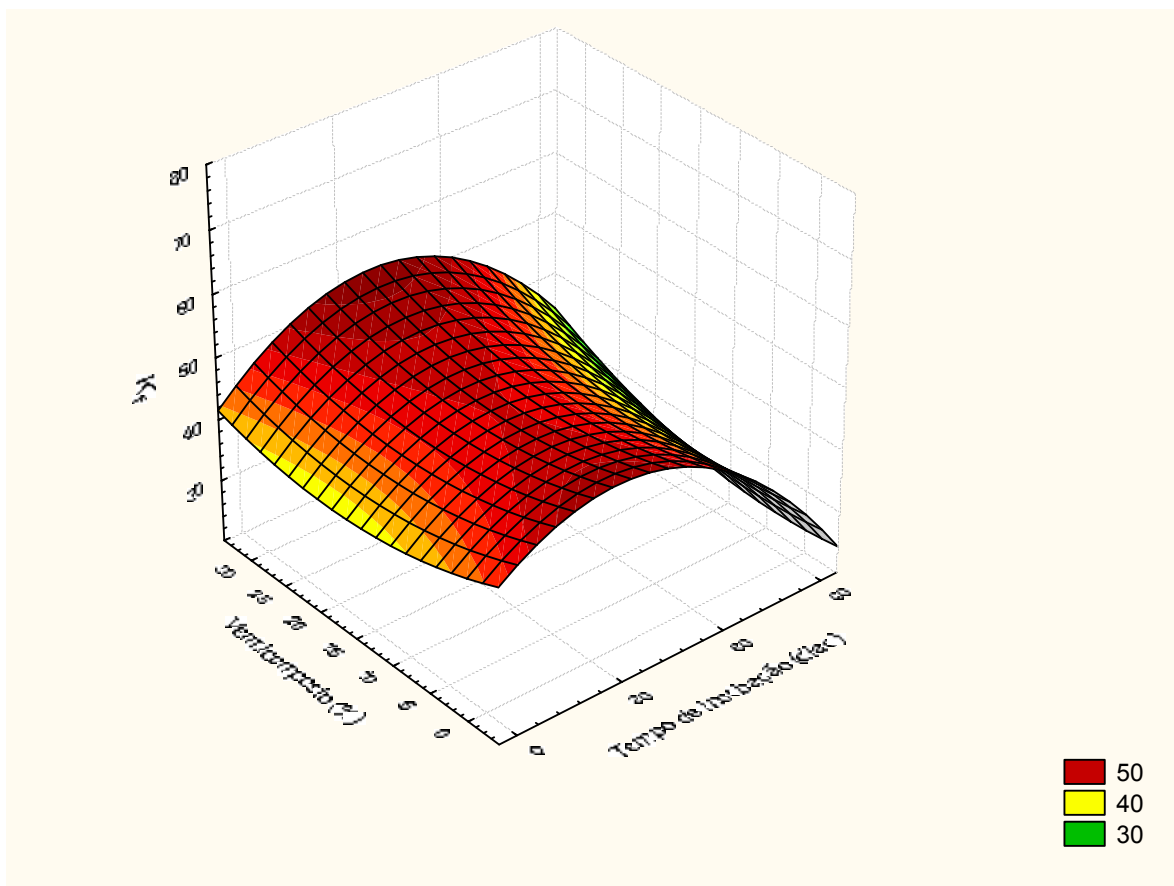


Figura 18: Capacidade sortiva (K_f) da amostra de solo coletado no campo (SCC) associada ao vermicomposto (VC) em proporções de 0, 5, 15 e 30 % pelo ametryn, avaliadas ao 0 dia e após incubação de 30, 60 e 90 dias.

Tabela 16 - Coeficientes K_f e $1/n$, das isotermas de Freundlich, da adsorção de ametryn pela fração de argila (AG), associada ao vermicomposto (VC) em proporções de 0, 5, 15 e 30 %, analisada após 0, 30, 60 e 90 dias.

VC (%)	0		30		60		90	
	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$
0	$54,72 \pm 1,23$	$0,88 \pm 0,08$	$40,35 \pm 1,17$	$0,92 \pm 0,06$	$44,17 \pm 1,19$	$0,91 \pm 0,06$	$30,51 \pm 1,09$	$1,01 \pm 0,03$
5	$64,49 \pm 1,08$	$0,90 \pm 0,03$	$40,99 \pm 1,22$	$0,95 \pm 0,08$	$49,83 \pm 1,11$	$0,87 \pm 0,04$	$41,50 \pm 1,07$	$0,89 \pm 0,02$
15	$75,99 \pm 1,09$	$0,87 \pm 0,04$	$50,89 \pm 1,15$	$0,92 \pm 0,05$	$39,43 \pm 1,14$	$0,99 \pm 0,05$	$49,76 \pm 1,08$	$0,88 \pm 0,03$
30	$108,96 \pm 1,07$	$0,78 \pm 0,03$	$50,89 \pm 1,19$	$0,99 \pm 0,07$	$53,69 \pm 1,11$	$0,99 \pm 0,04$	$77,68 \pm 1,12$	$0,79 \pm 0,04$

A associação dos dois fatores causa alta capacidade sortiva do ametryn por essa matriz. Esta afirmação pode ser comprovada pela extensa área vermelha da superfície que esta relacionada com a região de resposta máxima. No entanto, pode-se verificar que o efeito do tempo de incubação na sorção do ametryn pelas amostras de SCC é mais acentuado do que a proporção de vermicomposto adicionada à matriz. A sorção do ametryn aumenta até próximo de 48 dias e então começa a cair acentuadamente enquanto que a proporção de vermicomposto provoca apenas leve declínio entre as proporções de 5 e 25 %.

Apesar desta superfície apresentar dois máximos de adsorção, verifica-se claramente que a região onde 30 % de VC adicionado é a região onde a capacidade de adsorção é mais acentuada. Vários estudos comprovam que a matéria orgânica é um dos principais responsáveis pela sorção de compostos orgânicos (LI *et al.*, 2005; VIEIRA *et al.*, 1999; WORRALL *et al.*, 2001; MAJUNDAR & SINGH, 2007; DELGADO-MORENO *et al.*, 2007). No entanto, para a sorção do ametryn pelo Latossolo em estudo, a mesma apresentou baixa influência no processo. A baixa alteração da capacidade sortiva pode estar associada ao alto teor de matéria orgânica já existente no solo e ao baixo teor de matéria orgânica presente no vermicomposto utilizado (33,88%), quando comparado com outros materiais que atuam como fontes de matéria orgânica utilizada na correção do solo (FERNÁNDEZ-BAYO *et al.*, 2007; ALBARRÁN *et al.*, 2004; LAMIM *et al.*, 1998).

A tabela 15 contém os parâmetros de adsorção de Freundlich para a adsorção do ametryn pela fração SL/AR com diferentes proporções de VC e em diferentes tempos de incubação. O comportamento da sorção do ametryn avaliado simultaneamente por esses dois fatores associados pode ser observado pela Figura 19. Neste caso, tanto o efeito do tempo de incubação quanto o efeito da proporção de VC influenciam de forma acentuada na capacidade sortiva do herbicida por essa matriz. A capacidade sortiva do ametryn é proporcional ao aumento no teor de vermicomposto e inversamente proporcional ao tempo de incubação.

Com relação à linearidade das isotermas de Freundlich para a adsorção do ametryn nesta fração, observa-se que os valores de $1/n$ apresentaram um desvio da unidade no tempo zero e 30 dias. O aumento do tempo de incubação proporcionou isotermas lineares. Essa resposta pode ser atribuída a estabilização da matéria orgânica com o tempo. Pesquisadores avaliaram a sorção de fomesafem em solos chineses com alto teor de silte e também obtiveram isotermas não lineares com o parâmetro de Freundlich $1/n$ variando de 0,65 a 0,81 (GUO *et al.* 2003).

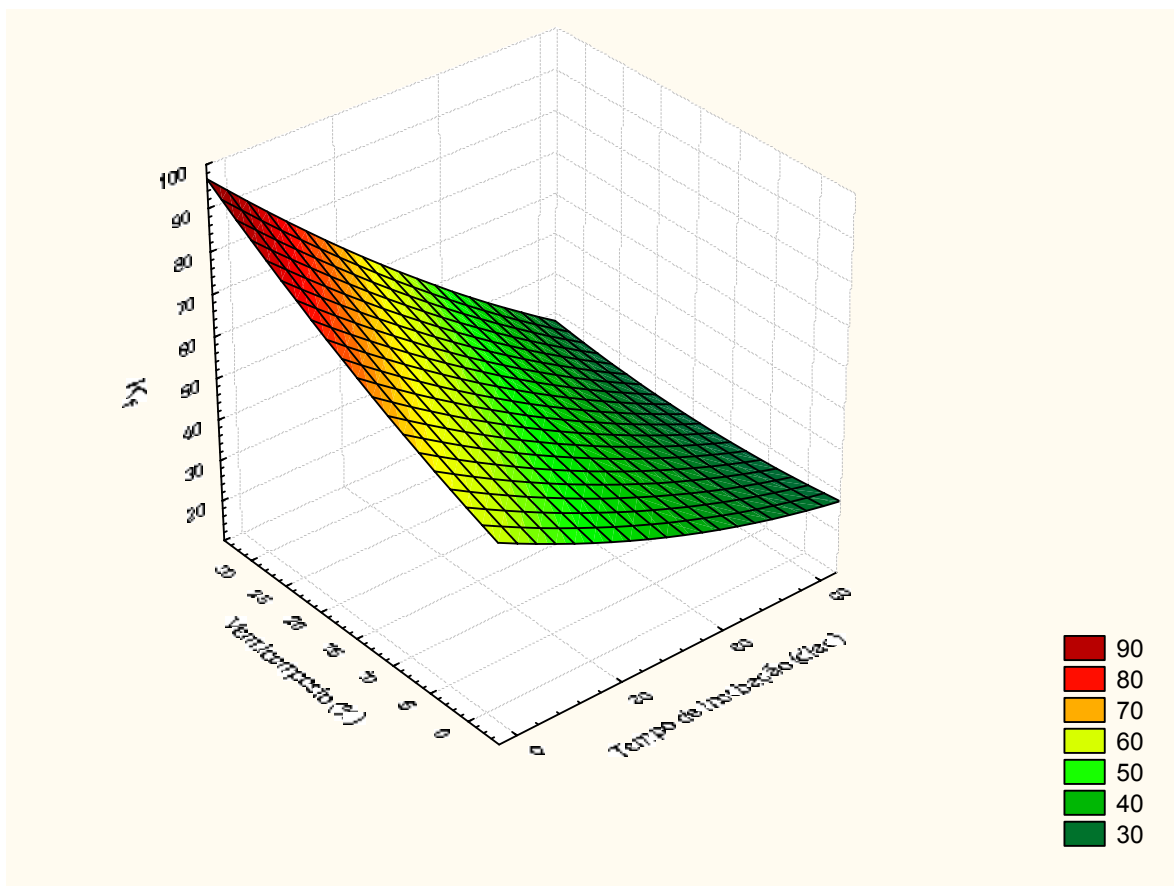


Figura 19: Capacidade sortiva (K_f) da fração silte/areia (SL/AR) associada ao vermicomposto (VC) em proporções de 0, 5, 15 e 30 % pelo ametryn, avaliadas ao 0 dia e após incubação de 30, 60 e 90 dias.

A fração silte/areia apresentou altos valores de K_f , cujo efeito pode estar associado ao pequeno tamanho das partículas. Sabe-se que a sorção aumenta com a diminuição do tamanho das partículas do adsorvente devido ao aumento na área superficial. Pode-se atribuir a alta capacidade de adsorção do ametryn por esta matriz ao pequeno tamanho das partículas de silte e, ainda, a grande área superficial das possíveis partículas de argila que podem estar agregadas ao silte.

A tabela 16 mostra os parâmetros das isotermas de Freundlich para as amostras da fração argila (AG). De maneira geral, observa-se que as isotermas afastaram-se da linearidade. A não linearidade da isoterma está relacionada com distribuição desigual de energia nos sítios de adsorção (CHRISTODOULATOS *et al*, 1994) que pode estar relacionada com a presença de diferentes minerais tais como caulinita e gibsitita e ainda a contribuição da matéria orgânica associada a essa matriz.

O comportamento da sorção do ametryn pela fração AG, ao contrário do SCC, mostra redução na capacidade de adsorção com o tempo até próximo 66 dias. A partir deste tempo a afinidade do ametryn pela superfície da argila começa a crescer (Figura 20). De maneira semelhante à fração SL/AR, verifica-se nesta superfície apenas um máximo de adsorção em maiores quantidades de vermicomposto associado a esta fração. Este resultado confirma a influência da matéria orgânica na adsorção de compostos orgânicos.

Pelo comportamento da superfície de resposta verifica-se uma tendência de aumento da capacidade sorção com o tempo de incubação após 40 dias. Deste modo, acredita-se que 90 dias de incubação pode não ter sido suficiente para promover interações entre matéria orgânica e fração argila, o que contribuiria para o aumento da capacidade sorção desta matriz pelo ametryn.

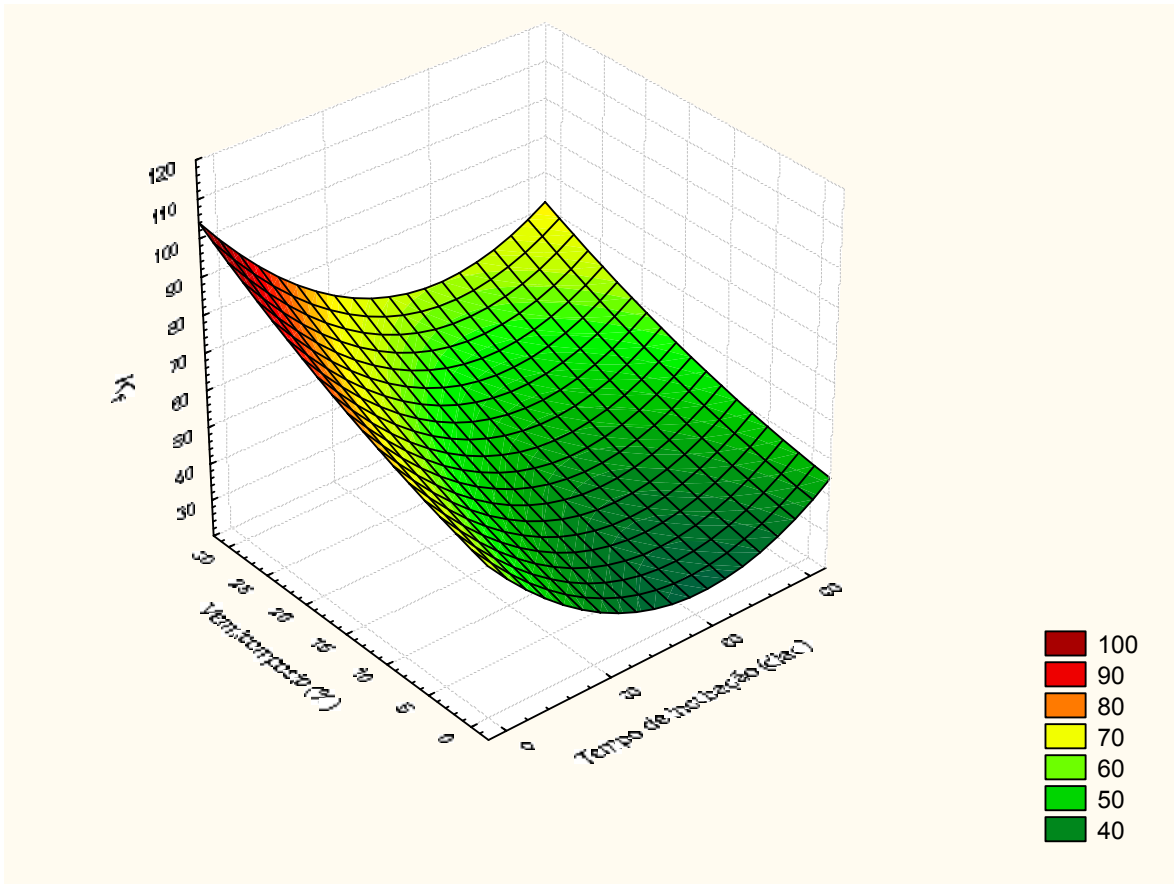


Figura 20: Capacidade de adsorção (K_f) da fração argila (AG) associada ao vermicomposto (VC) em proporções de 0, 5, 15 e 30 % pelo ametryn, avaliadas ao 0 dia e após incubação de 30, 60 e 90 dias.

4. CONCLUSÕES

Para a realização deste trabalho foi otimizado e validado o método de Extração Líquido- Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ELL-PBT). Na etapa de otimização foram avaliados os efeitos da força iônica, mistura extratora e proporção entre os solventes da mistura. A metodologia mostrou-se eficiente para análise de ametryn em amostras de água, com porcentagens de recuperação média de 98,0 %. Os parâmetros avaliados no processo de validação, tais como: seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação e precisão indicam que a metodologia é eficiente para a extração de resíduos de ametryn em água.

Foi constatada alta afinidade das diferentes matrizes pelo ametryn, sendo este efeito atribuído à matéria orgânica presente na amostra de solo que não foi retirada durante o processo de separação das frações. O coeficiente de adsorção de Freundlich K_f em torno de $42,0 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{mL}^{1/n}$ mostrou-se superior ao observado por outros autores para esse solo. Atribui-se esse fato ao alto teor de matéria orgânica (5,9 %) e argila (60 %) na amostra avaliada que não é característica de LVA_d. A fração silte/areia apresentou maior valor de K_f quando comparado ao solo e à fração argila, sendo este efeito atribuído às possíveis partículas de argila em estado de agregação do tamanho de silte e ao alto teor de matéria orgânica (19,31 %) encontrado nessa fração. Acredita-se que ao se promover a separação das frações, parte da argila e matéria orgânica tenha se decantado junto com o silte/areia. Foi avaliada ainda a contribuição de um vermicomposto (VC) quando em contato com as diferentes matrizes e o tempo de incubação dessas amostras, não se verificando efeito significativo na adição de vermicomposto ao solo em proporções de 5, 15 e 30 %, o que foi atribuído ao elevado teor de matéria orgânica na amostra de solo avaliada. Na fração silte/areia a capacidade de sorção aumentou de forma significativa com a adição 30 % de VC. Na fração argila o aumento na capacidade de sorção foi proporcional ao aumento no teor de matéria orgânica.

O tempo de incubação causou redução na capacidade de sorção do ametryn sendo este comportamento atribuído à mineralização da matéria orgânica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, R., et al., Sorption of Ametryn and Imazethapyr in twenty five soils from Pakistan and Australia. **Journal of Environmental Science and Health B**, 36 (2), 143-160, 2001.

ALBARRÁN, A.; CELIS, R.; HERMOSÍN, M. C.; LÓPEZ-PIÑEIRO, A.; CORNEJO, J. Behaviour of simazine in soil amended with the .nal residue of the olive-oil extraction process. **Chemosphere**, 54, 717–724, 2004.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology** 88, 143-152, 2003.

AL-QODAH, Z.; SHAWAQFEH, A. T.; LAF, W.K. Adsorption of pesticides from aqueous solutions using oil shale ash. **Desalination** 208, 294–305, 2007.

ANDRADE, R. Adsorção de Produtos de degradação do dissulfoton por frações de solo associadas a um material orgânico. 2000, 122 p. **(Dissertação Mestrado em Agroquímica)**. Universidade Federal de Viçosa.

ANNADURAI, G.; JUANG, R.S.; LEE, D.J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous. **Journal of Hazardous Materials**, 92 (3), 263-274, 2002.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 20 de maio de 2006. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/10_85.htm.

AQUINO, A. M.; ALMEIDA, D. L.; SILVA, V. F. **Utilização de minhocas na estabilização de resíduos orgânicos**: vermicompostagem. Rio de Janeiro:

Centro Nacional de Pesquisa Biológica do Solo, 1992. 13 p. (Comunicado Técnico, 8).

ARCHANGELO, E. R.; KARAM, D.; FERREIRA, F. A.; PRATES, A. T.; FERREIRA, L. R. E CARDOSO, A. A. Sorção, Dessorção e Potencial de Lixiviação de Dimethenamid em Solos Brasileiros. **Planta Daninha** 22, 467-477, 2004.

ATIYEH, R. M.; DOMÍNGUEZ, J, SUBLER, S.; EDWARDS, C. A. Changes in biochemical properties of cow manure during processing by earthworms (*Eisenia andrei*, Bouché) and the effects on seedling growth. **Pedobiologia** 44, 709–724, 2000.

AZEVEDO, A. C.; BONUMÁ, A. S. Partículas coloidais, dispersão e agregados em latossolos. **Ciência Rural**, 34 (2), 609-617, 2004.

BARNABAS, I.J.; DEAN, J.R.; FOWLIS, I.A.; OWEN, S.P. Automated determination of s-triazine herbicides using solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A** 705, 305-312, 1995.

BASTOS, R. S.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ, V. H.; CORRÊA, M. M.; COSTA, L. M. Formação e estabilização de agregados do solo influenciados por ciclos de umedecimento e secagem após adição de compostos orgânicos com diferentes características hidrofóbicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 29, 21-31, 2005.

BECK, A. J.; JONES, K. C. The effects Of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetic of atrazine and isoproturon by clay soil. **Chemosphere**, 32 (12), 2345-2358, 1996.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P. POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente** 13, 129-146 (2003).

CABRAL, M. F.; SOUZA, D.; ALVEZ, C. R.; MACHADO, S. A. S. Estudo do Comportamento Eletroquímico do Herbicida Ametryn Utilizando a Técnica de Voltametria de Onda Quadrada. **Eclética Química**, 28, 41-47, 2003.

CASTELO-GRANDE, T.; AUGUSTO, P. A.; BARBOSA, D. Removal of pesticides from soil by supercritical extraction—a preliminary study. **Chemical Engineering Journal**, 111, 167–171, 2005.

CAVANA, S.; GARATTI, E.; RASYELLI, E.; MOLINARI, G. P. Adsorption and desorption of bensulfuron-methyl on italian paddy field soils. **Chemosphere**, 37, 1547-155, 1998.

CHAPUIS, F.; PICHON, V.; LANZA, F.; SELLERGREN, B.; HENNION, M.-C. Retention mechanism of analytes in the solid-phase extraction process using molecularly imprinted polymers. Application to the extraction of triazines from complex matrices. **Journal of Chromatography B** 804, 93–101, 2004.

CHEFETZ, B.; BILKIS, Y. I.; POLUBESOVA, T. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in kishon river sediments. **Water Research** 38, 4383-4394, 2004.

CHRISTODOULATOS, C.; KORFIATIS, G. P.; TALIMCIOGLU, N. M. MOHIUDDIN, M. Adsorption of pentachlorophenol by natural soils. **Journal Environmental Science and Health**, Part A, 29 (5), 883-898, 1994.

CSUTORAS, C.; KISS, A. Efficient method for the characterization of the interaction of pesticides with different soil samples. **Microchemical Journal** 85, 21–24, 2007.

DARDENGO, R. P, Análise multiresíduo de inseticidas em batata (*Solanum tuberosum*), 2007, 106 p. (**Dissertação Mestrado em Agroquímica**). Universidade Federal de Viçosa.

DEAN, J. R.; WADE, G.; BARNABAS, I. J. Determination of triazine herbicides in environmental samples. **Journal of Chromatography A** 733, 295-335, 1996.

DELGADO-MORENO, L.; SÁNCHEZ-MORENO, L.; PENA, A. Assessment of olive cake as soil amendment for the controlled release of triazine herbicides. **Science of the Total Environment**, 378, 119-123, 2007.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 1979. 247p.

FERNÁNDEZ-BAYO, J. D., NOGALES, R. N., ROMERO, E. Improved retention of imidacloprid (Confidor®) in soils by adding vermicompost from spent grape marc. **Science of the Total Environment** 378, 95–100, 2007.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; GONZÁLES-PRADAS, E.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, FLORES-CÉSPEDES, F. Mobility of atrazine from alginate-bentonite controlled release formulations in layered soil. **Chemosphere**, 43, 347- 353, 2001.

GILES, C.H., SMITH, D., HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**. 47, 755–765, 1974.

GIMSING, A. L.; SØRENSEN, J. C.; STROBEL, B. W.; HANSEN, H. C. B. Adsorption of glucosinolates to metal oxides, clay minerals and humic acid. **Applied Clay Science** 35, 212–217, 2007.

GOULART, S. M. Extração de deltametrina e cipermetrina de leite e análise por cromatografia gasosa. **(Dissertação Mestrado em Agroquímica)**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 60f, 2004

GUO, J.; ZHU, G.; SHI, J.; SUN, J. Adsorption, desorption and mobility of fomesafen chinese soils. **Water, Air, and Soil Pollution** 148: 77-85, 2003.

HAMADA, M.; WINTERSTEIGER, R. Rapid screening of triazines and quantitative determination in drinking water. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods** 53, 229-239, 2002.

HAMEED, B.H. Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 307, 45-52, 2007.

HANNA, K. Sorption of two aromatic acids onto iron oxides: Experimental study and modeling. **Journal of Colloid and Interface Science** 309, 419–428, 2007.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.

JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova** 22 (1), 58-64, 1999.

JORDÃO, C. P.; FIALHO, L. L.; NEVES, J. C. L.; CECON, P. R.; MENDONÇA, E. S. FONTES, R. L. F. Reduction of heavy metal contents in liquid effluents by vermicomposts and the use of the metal-enriched vermicomposts in lettuce cultivation. **Bioresource Technology** 98, 2800–2813, 2007.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1985. 492p.

KOVAIOS, I. D.; PARASKEVA, C. A.; KOUTSOUKOS, P. G.; PAYATAKES, A. C. Adsorption of atrazine on soils: Model study. **Journal of Colloid and Interface Science** 299, 88–94, 2006.

KOYUNCU, H.; KUL. A. R.; YILDIZ, N.; CALIMLI, A.; CEYLAN, H. Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites. **Journal of Hazardous Materials** 141, 128–139, 2007.

LAGE, K. Efeito da remoção de frações de solo, da adição de matéria orgânica e do tempo de incubação na adsorção do aldicarbe. 2001, 73 p. (**Dissertação Mestrado em Agroquímica**). Universidade Federal de Viçosa.

LAMIM, S. S. M. JORDÃO, C. P., BRUNE, W., PEREIRA, J. L. Caracterização química e físico-química de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da sua capacidade de adsorver cobre e zinco. **Química Nova**, v.21 (3), 278-283, 1998.

LANÇAS, F. M. **Validação de Métodos cromatográficos de Análise**. Editora Rima, São Carlos, SP, 2004.

LANDGRAF, M. D.; ALVES, M. R.; SILVA, S. C.; REZENDE, M. O. O. Caracterização de ácidos húmicos de vermicomposto de esterco bovino compostado durante 3 e 6 meses. **Química Nova** 22 (4), 278-283, 1999.

LANDGRAF, M. D.; SILVA, S. C.; REZENDE, M. O. O. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. **Analytica Chimica Acta** 368, 155-164, 1998.

LI, K; XING, B.; TORELLO, W. A. Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching. **Environmental Pollution** 134, 187–194, 2005.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry** 22, 249–275, 2007.

LOPES, N. P; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. ZAMBOLIM, L. Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. **Química Nova** 25 (4), 544-547, 2002.

MALIK, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. **Dyes and Pigments** 56, 239-249, 2003.

MAJUMDAR, K; SINGH, N. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. **Chemosphere** 66, 630–637, 2007.

MARTINEZ, A. A. **Manual prático do minhocultor**. Jaboticabal: FUNEP, 1995. 137 p.

MC DONALD, L.; DODDS, G. T. Pesticide Mobility on a hillside soil in St. Lucia. **Agriculture Ecosystems And Environment** 72, 181-188, 1999.

MELO, L. F. C; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. New materials for solid-phase extraction and multiclass high-performance liquid chromatographic analysis of pesticides in grapes. **Journal of Chromatography A** 1032, 51–58, 2004.

MOREIRA, A.; SIQUEIRA, S. C.; SILVA, A. A. Adsorvidade do herbicida "zeta" em solos de variadas texturas. **Scientia Agricola** 52 (3), 502-508, 1995.

NASCIMENTO, P. C.; ROHLFES, A. L. B.; BOHRER, D.; CARVALHO, L. M.; PILAU, E.J. HPLC based method using sample precolumn cleanup for the determination of triazines and thiolcarbamates in hemodialysis saline solutions. **Talanta** 65, 211-216, 2005.

NICHOLLS, P. H.; EVANS, A. A. Sorption of ionisable organic compounds by filed soils. Part 2: Cations, based and Zwitterions. **Pesticide Science**, 33, 331-345, 1991b.

NOVAK, J. M.; WATTS, D. W.; HUNT, P. G. Long-term tillage effects on atrazine and fluometuron sorption in Coastal Plain soils. **Agriculture, Ecosystems and Environment** 60, 165-173, 1996.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reative dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, 98, 211-224, 2003.

PACÁKOVÁ, V.; STULIK, K.; JISKRA, J. High-performance separations in the determination of triazine herbicides and their residues. **Journal of Chromatography A** 754, 17-31, 1996.

PARÁIBA, L. C.; LUIZ, A. J. B.; PÉREZ, D. V. Estimativa da Superfície Específica de Solos e do Coeficiente de Sorção de Pesticidas. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / **Embrapa Meio Ambiente**, 29, 18 p., 2005.

PENG, X. ; LI, Y. ; LUAN, Z.; DI, Z. ; WANG, H.;TIAN, B.; JIA, Z. Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters** 376, 154–158, 2003.

PINHO, G. P. Extração de pesticidas em amostras de tomate pelas técnicas: Extração sólido-líquido e purificação em baixa temperatura (ESL-PBT) e dispersão

de matriz em fase sólida (DMFS) para análise por cromatografia gasosa. 2007, 106 p. (**Dissertação Mestrado em Agroquímica**). Universidade Federal de Viçosa.

PINTO, G. M. F.; JARDIM, I. C. S. F. Use of solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography for the determination of triazine residues in water: validation of the method. **Journal of Chromatography A** 869, 463–469, 2000.

PAWLISZYN, ARTHUR, C. L. J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, 62, 2145-2148, 1990.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e sorção de ametryn em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 36 (7), 975-981, 2001.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. Disponível em:

<http://www.unitau.br/prppg/publica/biocienc/downloads/comportamentoherbicidas-N2-2000.pdf> > acesso em 08 de novembro de 2005.

QUEIROZ, M. E. C.; LANÇAS, F. M. Análise de fármacos em material biológico: acoplamento microextração em fase sólida "no tubo" e cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova** 28 (5), 880-886, 2005.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C.S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova** 24, 68-76, 2001.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, **27** (5): 771-780, 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias Húmicas aquáticas: Interação com espécies metálicas**. Unesp. São Paulo, 2003.

RODRIGUES & ALMEIDA, **Guia de Herbicida**. 5. ed. Londrina 2005.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. New York: John Wiley, 1993. 681p.

SENESI, N.; D'ORAZIO, V.; MIANO, T. M. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylium herbicides on humic acids from hop field soils. **Geoderma**, **66**, 273-283, 1995.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4th edition, London: Butterworth-Heinemann, 1994. 306p.

SHENG, G.; YANG, Y.; HUANG, M.; YANG, K. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. **Environmental Pollution** **134**, 457–463, 2005.

SI, Y.; WANG, S.; ZHOU, J.; HUA, R.; ZHOU, D. Leaching and degradation of ethametsulfuron-methyl in soil. **Chemosphere** **60**, 601–609, 2006.

SILVA, G. P.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; BARROS, N. F. Caracterização química, física e mineralógica de estéreis e rejeito da mineração de ferro da mina de alegria, mariana-mg. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, **36** (1),45-52, 2006.

SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em Manejo de Plantas Daninhas**. UFV. Primeira edição, 2007, 367 p.

SLUSZNY, C.; GRABER, E. R.; GERSTL, Z. Sorption of s-triazine herbicides in organic matter amended soils: fresh and incubated systems. **Water, Air, and Pollution** 115, 195-410, 1999.

SONON, L. S.; SCHWAB, A. P. Adsorption characteristics of atrazine and alachlor in Kansas soils. **Weed Science**, 43, 461-466, 1995.

STEVENSON, F. J. **Humus, Chemistry, Genesis, Composition, Reactions**, John Wiley, New York, 1982.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. 2. ed. New York, Basel, Hong Kong. 1993.

VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G. S.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4d) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, 22 (3), 305-308, 1999.

VIEIRA, H. P. **Otimização e validação da extração simultânea de piretróides em água e solo e análise por cromatografia gasosa**. 2005. 65 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2005.

VIEIRA, H. P. NEVES, A. A. , QUEIROZ, M. E.L R. Otimização e validação da técnica extração líquido líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, 30, (3), 535-540, 2007.

VITORINO, A. C. T.; FERREIRA, M. M.; CURI, N.; LIMA, J. M.; SILVA, M. L. N.; MOTTA, P. E. F. Mineralogia, química e estabilidade de agregados do tamanho de

silte de solos da Região Sudeste do Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 38 (1), 133-141, 2003.

VIVIAN, R; QUEIROZ, M.E.L.R.; JAKELAITIS, A.; GUIMARÃES, A.A.; REIS, M.R.; CARNEIRO, P.M.; SILVA, A.A. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, 25 (1), 111-124, 2007.

XIONG, G; TANG, B.; HE, X.; ZHAO, M.; ZHANG, Z. Comparison of microwave-assisted extraction of triazines from soils using water and organic solvents as the extractants. **Talanta** 48, 333–339, 1999.

WORRALL, F.; FERNANDEZ-PEREZ, M.; JOHNSON, A.C; FLORES-CESPEREDES, F.; GONZALEZ-PRADAS, E. Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. **Journal of Contaminant Hydrology**. 49, 241–262, 2001.

ZAMBONIN, C. G.; PALMISANO, F. Determination of triazines in soil leachates by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A** 874, 247–255, 2000.

APÊNDICE

Quadro 01A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 0% de matéria orgânica, analisados ao 0 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	2,39	76,07	0,38	1,88	A = 1,61 ± 0,08
30,00	5,54	244,58	0,74	2,39	B = 0,89 ± 0,07
50,00	14,48	355,20	1,16	2,55	$R^2 = 0,972$
80,00	20,70	592,98	1,32	2,77	$K_f = 10^A = 40,42 \pm 1,21$
100,00	25,09	749,12	1,40	2,87	$1/n = B = 0,89 \pm 0,07$
120,00	32,44	875,58	1,51	2,94	
150,00	41,60	1083,95	1,62	3,03	

Quadro 02A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 5% de matéria orgânica, analisados ao 0 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	2,06	79,37	0,32	1,90	A = 1,62 ± 0,05
30,00	-	-	-	-	B = 0,97 ± 0,04
50,00	9,50	405,00	0,98	2,61	$R^2 = 0,933$
80,00	15,37	646,34	1,19	2,81	$K_f = 10^A = 41,74 \pm 1,12$
100,00	21,08	789,20	1,32	2,90	$1/n = B = 0,97 \pm 0,04$
120,00	24,08	959,21	1,38	2,98	
150,00	34,30	1156,95	1,54	3,06	

Quadro 03A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 15% de matéria orgânica, analisados ao 0 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	1,91	80,91	0,28	1,91	A = 1,62 ± 0,03
30,00	6,31	236,91	0,80	2,38	B = 0,97 ± 0,03
50,00	10,73	392,68	1,03	2,59	$R^2 = 0,996$
80,00	14,86	651,41	1,17	2,81	$K_f = 10^A = 42,16 \pm 1,08$
100,00	20,98	790,22	1,32	2,90	$1/n = B = 0,97 \pm 0,03$
120,00	25,32	946,75	1,40	2,98	
150,00	31,51	1184,91	1,50	3,07	

Quadro 04A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 30% de matéria orgânica, analisados aos 0 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	1,99	80,11	0,30	1,90	A = 1,65 ± 0,06
30,00	4,72	252,84	0,67	2,40	B = 1,01 ± 0,06
50,00	9,92	400,83	1,00	2,60	$R^2 = 0,986$
80,00	12,80	671,96	1,11	2,83	$K_f = 10^A = 44,54 \pm 1,15$
100,00	18,06	819,44	1,26	2,91	$1/n = B = 1,01 \pm 0,06$
120,00	21,55	984,50	1,33	2,99	
150,00	28,31	1216,94	1,45	3,08	

Quadro 05A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 0% de matéria orgânica, analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,72	82,83	0,24	1,92	$A = 1,68 \pm 0,04$
30,00	6,71	232,87	0,83	2,37	$B = 0,90 \pm 0,03$
50,00	9,86	401,40	0,99	2,60	$R^2 = 0,994$
80,00	18,41	615,87	1,26	2,79	$K_f = 10^A = 47,97 \pm 1,09$
100,00	22,00	780,02	1,34	2,89	$1/n = B = 0,90 \pm 0,03$
120,00	26,50	935,01	1,42	2,97	
150,00	32,48	1175,20	1,51	3,07	

Quadro 06A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 5% de matéria orgânica, analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,34	86,58	0,13	1,94	$A = 1,85 \pm 0,03$
30,00	-	-	-	-	$B = 0,83 \pm 0,02$
50,00	7,71	422,87	0,89	2,63	$R^2 = 0,996$
80,00	14,27	657,26	1,16	2,82	$K_f = 10^A = 71,05 \pm 1,06$
100,00	19,31	806,88	1,29	2,91	$1/n = B = 0,83 \pm 0,02$
120,00	24,34	956,58	1,39	2,98	
150,00	31,38	1186,21	1,50	3,07	

Quadro 07A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 15% de matéria orgânica, analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,01	79,89	0,30	1,90	$A = 1,62 \pm 0,05$
30,00	5,38	246,20	0,73	2,39	$B = 1,05 \pm 0,05$
50,00	7,79	422,14	0,89	2,62	$R^2 = 0,99$
80,00	13,62	663,79	1,13	2,82	$K_f = 10^A = 41,191 \pm 1,12$
100,00	19,11	808,89	1,28	2,91	$1/n = B = 1,05 \pm 0,05$
120,00	21,21	987,86	1,33	3,00	
150,00	24,48	1255,20	1,39	3,10	

Quadro 08A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 30% de matéria orgânica, analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,15	78,48	0,33	1,89	$A = 1,66 \pm 0,09$
30,00	4,46	255,35	0,65	2,41	$B = 0,94 \pm 0,08$
50,00	11,15	388,51	1,05	2,59	$R^2 = 0,968$
80,00	15,18	648,23	1,18	2,81	$K_f = 10^A = 46,19 \pm 1,22$
100,00	22,50	774,96	1,35	2,89	$1/n = B = 0,94 \pm 0,08$
120,00	26,58	934,25	1,42	2,97	
150,00	30,16	1198,45	1,48	3,07	

Quadro 09A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 0% de matéria orgânica, analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,07	79,28	0,32	1,90	$A = 1,61 \pm 0,03$
30,00	5,97	240,27	0,78	2,38	$B = 0,96 \pm 0,03$
50,00	11,52	384,83	1,06	2,59	$R^2 = 0,996$
80,00	16,42	635,81	1,21	2,80	$K_f = 10^A = 40,35 \pm 1,07$
100,00	21,47	785,33	1,33	2,90	$1/n = B = 0,96 \pm 0,03$
120,00	26,70	933,06	1,43	2,97	
150,00	33,73	1162,69	1,53	3,07	

Quadro 10A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 5% de matéria orgânica, analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,54	74,56	0,41	1,87	$A = 1,59 \pm 0,12$
30,00	4,91	250,92	0,69	2,40	$B = 1,04 \pm 0,11$
50,00	8,92	410,77	0,95	2,61	$R^2 = 0,949$
80,00	12,81	671,88	1,11	2,83	$K_f = 10^A = 38,60 \pm 1,31$
100,00	17,07	829,28	1,23	2,92	$1/n = B = 1,04 \pm 0,11$
120,00	23,76	962,41	1,38	2,98	
150,00	33,89	1161,06	1,53	3,06	

Quadro 11A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 15% de matéria orgânica, analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,12	78,81	0,33	1,90	$A = 1,60 \pm 0,05$
30,00	5,63	243,67	0,75	2,39	$B = 0,97 \pm 0,05$
50,00	12,15	378,50	1,08	2,58	$R^2 = 0,988$
80,00	17,89	621,09	1,25	2,79	$K_f = 10^A = 39,67 \pm 1,13$
100,00	20,15	798,52	1,30	2,90	$1/n = B = 0,97 \pm 0,05$
120,00	25,52	944,79	1,41	2,98	
150,00	33,36	1166,37	1,52	3,07	

Quadro 12A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 30% de matéria orgânica, analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,87	81,28	0,27	1,91	$A = 1,74 \pm 0,07$
30,00	4,41	255,94	0,64	2,41	$B = 0,93 \pm 0,07$
50,00	8,57	414,27	0,93	2,62	$R^2 = 0,974$
80,00	12,66	673,40	1,10	2,83	$K_f = 10^A = 54,50 \pm 1,18$
100,00	16,40	835,98	1,21	2,92	$1/n = B = 0,93 \pm 0,07$
120,00	25,67	943,31	1,41	2,98	
150,00	30,25	1197,49	1,48	3,08	

Quadro 13A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 0% de matéria orgânica, analisados aos 90 dias.

$C_{\text{adic.}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	3,09	69,10	0,49	1,84	$A = 1,47 \pm 0,11$
30,00	6,02	239,79	0,78	2,38	$B = 1,00 \pm 0,09$
50,00	11,64	383,59	1,07	2,58	$R^2 = 0,964$
80,00	19,16	608,36	1,28	2,78	$K_f = 10^A = 29,24 \pm 1,28$
100,00	27,24	727,65	1,44	2,86	$1/n = 1,00 \pm 0,09$
120,00	31,61	883,86	1,50	2,95	
150,00	38,91	1110,89	1,59	3,05	

Quadro 14A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 5% de matéria orgânica, analisados aos 90 dias.

$C_{\text{adic.}}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,61	73,90	0,42	1,87	$A = 1,46 \pm 0,033$
30,00	7,67	223,28	0,89	2,35	$B = 1,00 \pm 0,03$
50,00	13,26	367,39	1,12	2,56	$R^2 = 0,996$
80,00	19,55	604,52	1,29	2,78	$K_f = 10^A = 28,48 \pm 1,08$
100,00	27,68	723,20	1,44	2,86	$1/n = 1,00 \pm 0,03$
120,00	29,83	901,67	1,48	2,96	
150,00	38,86	1111,38	1,59	3,05	

Quadro 15A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 15% de matéria orgânica, analisados ao 90 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	2,53	74,71	0,40	1,87	A = 1,46 ± 0,05
30,00	6,43	235,74	0,81	2,37	B = 1,08 ± 0,05
50,00	11,57	384,32	1,06	2,58	$R^2 = 0,990$
80,00	19,37	606,27	1,29	2,78	$K_f = 10^A = 28,64 \pm 1,13$
100,00	19,58	804,24	1,29	2,90	$1/n = B = 1,08 \pm 0,05$
120,00	25,32	946,84	1,40	2,98	
150,00	31,64	1183,55	1,50	3,07	

Quadro 16A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com amostra de solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de solo (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 30% de matéria orgânica, analisados aos 90 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	2,42	75,80	0,38	1,88	A = 1,53 ± 0,07
30,00	5,33	246,70	0,73	2,39	B = 1,10 ± 0,07
50,00	8,18	418,24	0,91	2,62	$R^2 = 0,982$
80,00	15,19	648,11	1,18	2,81	$K_f = 10^A = 34,16 \pm 1,18$
100,00	18,49	815,12	1,27	2,91	$1/n = B = 1,10 \pm 0,07$
120,00	20,88	991,20	1,32	3,00	
150,00	28,14	1218,60	1,45	3,09	

Quadro 17A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 0% de matéria orgânica, analisados ao 0 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,47	85,33	0,17	1,93	$A = 1,79 \pm 0,03$
30,00	4,72	252,82	0,67	2,40	$B = 0,87 \pm 0,03$
50,00	9,56	404,42	0,98	2,61	$R^2 = 0,996$
80,00	15,68	643,18	1,20	2,81	$K_f = 10^A = 61,81 \pm 1,07$
100,00	18,23	817,66	1,26	2,91	$1/n = B = 0,87 \pm 0,03$
120,00	25,16	948,41	1,40	2,98	
150,00	28,95	1210,49	1,46	3,08	

Quadro 18A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 5% de matéria orgânica, analisados ao 0 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,45	85,48	0,16	1,93	$A = 1,81 \pm 0,04$
30,00	4,66	253,40	0,67	2,40	$B = 0,86 \pm 0,03$
50,00	9,56	404,42	0,98	2,61	$R^2 = 0,992$
80,00	13,53	664,73	1,13	2,82	$K_f = 10^A = 63,98 \pm 1,09$
100,00	18,38	816,24	1,26	2,91	$1/n = B = 0,86 \pm 0,03$
120,00	25,84	941,65	1,41	2,97	
150,00	30,00	1200,00	1,48	3,08	

Quadro 19A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 15% de matéria orgânica, analisados ao 0 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,47	85,30	0,17	1,93	$A = 1,82 \pm 0,04$
30,00	3,82	261,84	0,58	2,42	$B = 0,93 \pm 0,04$
50,00	7,32	426,80	0,86	2,63	$R^2 = 0,992$
80,00	13,50	665,04	1,13	2,82	$K_f = 10^A = 65,28 \pm 1,10$
100,00	14,88	851,25	1,17	2,93	$1/n = B = 0,93 \pm 0,04$
120,00	18,27	1017,28	1,26	3,01	
150,00	24,96	1250,36	1,40	3,10	

Quadro 20A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 30% de matéria orgânica, analisados ao 0 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,10	89,02	0,04	1,95	$A = 1,93 \pm 0,03$
30,00	3,037	269,63	0,48	2,43	$B = 0,93 \pm 0,04$
50,00	6,32	436,82	0,80	2,64	$R^2 = 0,992$
80,00	9,497	705,03	0,98	2,85	$K_f = 10^A = 85,95 \pm 1,08$
100,00	10,85	891,49	1,04	2,95	$1/n = B = 0,93 \pm 0,04$
120,00	14,85	1051,49	1,17	3,02	
150,00	19,53	1304,72	1,29	3,12	

Quadro 21A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 0% de matéria orgânica, analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	2,03	79,70	0,31	1,90	A = $1,63 \pm 0,06$
30,00	5,32	246,76	0,73	2,39	B = $0,96 \pm 0,05$
50,00	11,65	383,46	1,07	2,58	$R^2 = 0,986$
80,00	18,75	612,50	1,27	2,79	$K_f = 10^A = 42,23 \pm 1,15$
100,00	21,38	786,24	1,33	2,90	$1/n = B = 0,96 \pm 0,05$
120,00	25,44	945,58	1,41	2,98	
150,00	29,72	1202,78	1,47	3,08	

Quadro 22A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 5% de matéria orgânica, analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	1,99	80,07	0,30	1,90	A = $1,67 \pm 0,06$
30,00	4,89	251,11	0,69	2,40	B = $0,92 \pm 0,05$
50,00	11,70	383,01	1,07	2,58	$R^2 = 0,984$
80,00	16,38	636,18	1,21	2,80	$K_f = 10^A = 46,44 \pm 1,15$
100,00	22,15	778,54	1,34	2,89	$1/n = B = 0,92 \pm 0,05$
120,00	25,61	943,90	1,41	2,98	
150,00	31,89	1181,08	1,50	3,07	

Quadro 23A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 15% de matéria orgânica, analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,22	77,83	0,35	1,89	$A = 1,72 \pm 0,11$
30,00	3,58	264,21	0,55	2,42	$B = 0,92 \pm 0,10$
50,00	9,55	404,48	0,98	2,61	$R^2 = 0,941$
80,00	15,69	643,12	1,20	2,81	$K_f = 10^A = 52,64 \pm 1,30$
100,00	19,99	800,08	1,30	2,90	$1/n = B = 0,92 \pm 0,10$
120,00	24,54	954,56	1,39	2,98	
150,00	30,17	1198,33	1,48	3,08	

Quadro 24A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 30% de matéria orgânica, analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,18	88,20	0,07	1,94	$A = 1,91 \pm 0,05$
30,00	3,33	266,70	0,52	2,43	$B = 0,85 \pm 0,05$
50,00	8,40	416,04	0,92	2,62	$R^2 = 0,986$
80,00	12,78	672,23	1,11	2,83	$K_f = 10^A = 80,64 \pm 1,12$
100,00	17,02	829,83	1,23	2,92	$1/n = B = 0,85 \pm 0,05$
120,00	18,30	1017,04	1,26	3,01	
150,00	23,64	1263,62	1,37	3,10	

Quadro 25A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 0% de matéria orgânica, analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,97	80,33	0,29	1,90	$A = 1,61 \pm 0,01$
30,00	6,21	237,90	0,79	2,38	$B = 0,98 \pm 0,01$
50,00	10,30	397,00	1,01	2,60	$R^2 = 1,000$
80,00	16,36	636,42	1,21	2,80	$K_f = 10^A = 40,46 \pm 1,02$
100,00	20,37	796,28	1,31	2,90	$1/n = B = 0,98 \pm 0,01$
120,00	24,47	955,32	1,39	2,98	
150,00	30,91	1190,94	1,49	3,08	

Quadro 26A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 5% de matéria orgânica, analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,11	78,93	0,32	1,90	$A = 1,57 \pm 0,04$
30,00	6,38	236,18	0,80	2,37	$B = 0,99 \pm 0,04$
50,00	11,66	383,35	1,07	2,58	$R^2 = 0,992$
80,00	17,35	626,46	1,24	2,80	$K_f = 10^A = 36,86 \pm 1,11$
100,00	23,66	763,44	1,37	2,88	$1/n = B = 0,99 \pm 0,04$
120,00	26,48	935,16	1,42	2,97	
150,00	29,49	1205,09	1,47	3,08	

Quadro 27A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 15% de matéria orgânica, analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,11	78,92	0,32	1,90	$A = 1,60 \pm 0,05$
30,00	5,156	248,44	0,71	2,40	$B = 1,03 \pm 0,04$
50,00	-	-	-	-	$R^2 = 0,992$
80,00	15,76	642,37	1,20	2,81	$K_f = 10^A = 39,80 \pm 1,12$
100,00	17,83	821,69	1,25	2,91	$1/n = B = 1,04 \pm 0,04$
120,00	21,20	988,01	1,33	3,00	
150,00	29,11	1208,91	1,46	3,08	

Quadro 28A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 30% de matéria orgânica, analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	3,04	69,54	0,46	1,85	$A = 1,50 \pm 0,14$
30,00	4,93	250,67	0,69	2,40	$B = 1,14 \pm 0,13$
50,00	7,65	423,47	0,88	2,63	$R^2 = 0,937$
80,00	12,81	671,88	1,11	2,83	$K_f = 10^A = 31,54 \pm 1,39$
100,00	19,50	804,99	1,29	2,91	$1/n = B = 1,14 \pm 0,13$
120,00	20,92	990,83	1,32	3,00	
150,00	28,39	1216,06	1,45	3,08	

Quadro 29A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 0% de matéria orgânica, analisados aos 90 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,75	72,51	0,47	1,85	$A = 1,31 \pm 0,03$
30,00	8,52	214,84	0,93	2,33	$B = 1,13 \pm 0,03$
50,00	12,61	373,86	1,10	2,57	$R^2 = 0,998$
80,00	19,91	600,94	1,30	2,78	$K_f = 10^A = 20,53 \pm 1,08$
100,00	23,65	763,51	1,37	2,88	$1/n = B = 1,13 \pm 0,03$
120,00	29,75	902,52	1,47	2,96	
150,00					

Quadro 30A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 5% de matéria orgânica, analisados aos 90 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,62	73,82	0,42	1,87	$A = 1,49 \pm 0,04$
30,00	6,45	235,49	0,81	2,37	$B = 1,01 \pm 0,04$
50,00	12,04	379,61	1,08	2,58	$R^2 = 0,994$
80,00	19,79	602,09	1,30	2,78	$K_f = 10^A = 30,60 \pm 1,11$
100,00	24,73	752,66	1,39	2,88	$1/n = B = 1,01 \pm 0,04$
120,00	28,04	919,57	1,45	2,96	
150,00	36,43	1135,70	1,56	3,06	

Quadro 31A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 15% de matéria orgânica, analisados aos 90 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,49	75,10	0,40	1,88	$A = 1,50 \pm 0,11$
30,00	7,07	229,34	0,85	2,36	$B = 1,04 \pm 0,10$
50,00	11,39	386,06	1,06	2,59	$R^2 = 0,960$
80,00	17,62	623,80	1,25	2,80	$K_f = 10^A = 31,53 \pm 1,29$
100,00	15,74	842,57	1,20	2,93	$1/n = B = 1,04 \pm 0,10$
120,00	29,17	908,30	1,47	2,96	
150,00	35,77	1142,26	1,55	3,06	

Quadro 32A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração silte do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de silte (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 30% de matéria orgânica, analisados aos 90 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,38	76,24	0,38	1,88	$A = 1,50 \pm 0,08$
30,00	5,12	248,84	0,71	2,40	$B = 1,11 \pm 0,08$
50,00	11,44	385,56	1,06	2,59	$R^2 = 0,976$
80,00	16,10	638,99	1,21	2,80	$K_f = 10^A = 31,53 \pm 1,21$
100,00	17,60	824,04	1,24	2,92	$1/n = B = 1,11 \pm 0,08$
120,00	20,88	991,17	1,32	3,00	
150,00	26,09	1239,12	1,42	3,09	

Quadro 33A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 0% de matéria orgânica, analisados ao 0 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,87	81,34	0,27	1,91	$A = 1,74 \pm 0,09$
30,00	4,18	258,18	0,62	2,41	$B = 0,88 \pm 0,08$
50,00	11,86	381,38	1,07	2,58	$R^2 = 0,960$
80,00	15,15	648,48	1,18	2,81	$K_f = 10^A = 54,72 \pm 1,23$
100,00	24,13	758,72	1,38	2,88	$1/n = B = 0,87 \pm 0,08$
120,00	23,69	963,07	1,37	2,98	
150,00	31,18	1188,23	1,49	3,07	

Quadro 34A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 5% de matéria orgânica, analisados ao 0 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,41	85,93	0,15	1,93	$A = 1,81 \pm 0,03$
30,00	4,23	257,74	0,63	2,41	$B = 0,90 \pm 0,03$
50,00	8,97	410,30	0,95	2,61	$R^2 = 0,994$
80,00	13,99	660,13	1,15	2,82	$K_f = 10^A = 64,49 \pm 1,08$
100,00	15,84	841,60	1,20	2,92	$1/n = B = 0,90 \pm 0,03$
120,00	21,18	988,17	1,33	3,00	
150,00	26,55	1234,52	1,42	3,09	

Quadro 35A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 15% de matéria orgânica, analisados ao 0 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,33	86,74	0,12	1,94	$A = 1,88 \pm 0,04$
30,00	3,78	262,20	0,58	2,42	$B = 0,87 \pm 0,04$
50,00	6,43	435,68	0,81	2,64	$R^2 = 0,990$
80,00	13,32	666,77	1,08	2,83	$K_f = 10^A = 75,99 \pm 1,09$
100,00	16,08	839,18	1,21	2,92	$1/n = B = 0,87 \pm 0,04$
120,00	18,64	1013,59	1,27	3,01	
150,00	27,51	1224,92	1,44	3,09	

Quadro 36A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 30% de matéria orgânica, analisados ao 0 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	0,85	91,53	-0,07	1,96	$A = 2,04 \pm 0,03$
30,00	2,95	270,54	0,47	2,43	$B = 0,78 \pm 0,03$
50,00	5,95	440,49	0,78	2,64	$R^2 = 0,992$
80,00	10,26	697,36	1,01	2,84	$K_f = 10^A = 108,96 \pm 1,07$
100,00	13,60	863,97	1,13	2,94	$1/n = B = 0,78 \pm 0,03$
120,00	20,42	995,77	1,31	3,00	
150,00	20,66	1293,35	1,32	3,11	

Quadro 37A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 0% de matéria orgânica, analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	2,32	76,76	-0,07	1,96	A = 1,61 ± 0,07
30,00	5,52	244,84	0,47	2,43	B = 0,92 ± 0,06
50,00	12,44	375,63	0,78	2,64	$R^2 = 0,982$
80,00	19,07	609,32	1,01	2,84	$K_f = 10^A = 40,36 \pm 1,17$
100,00	24,81	751,93	1,13	2,94	$1/n = B = 0,92 \pm 0,06$
120,00	32,15	878,49	1,31	3,00	
150,00	35,55	1144,50	1,32	3,11	

Quadro 38A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 5% de matéria orgânica, analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	2,44	75,64	0,39	1,88	A = 1,61 ± 0,09
30,00	4,92	250,78	0,69	2,40	B = 0,95 ± 0,08
50,00	10,82	391,77	1,03	2,59	$R^2 = 0,970$
80,00	17,04	629,61	1,23	2,80	$K_f = 10^A = 40,99 \pm 1,22$
100,00	21,73	782,67	1,34	2,89	$1/n = B = 0,95 \pm 0,08$
120,00	29,53	904,72	1,47	2,96	
150,00	34,84	1151,65	1,54	3,06	

Quadro 39A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 15% de matéria orgânica, analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,96	80,36	0,29	1,90	$A = 1,71 \pm 0,06$
30,00	4,54	254,64	0,66	2,41	$B = 0,92 \pm 0,05$
50,00	9,79	402,11	0,99	2,60	$R^2 = 0,984$
80,00	15,66	643,43	1,20	2,81	$K_f = 10^A = 50,89 \pm 1,15$
100,00	19,43	805,67	1,29	2,91	$1/n = B = 0,92 \pm 0,05$
120,00	24,91	950,95	1,40	2,98	
150,00	33,59	1164,11	1,53	3,07	

Quadro 40A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 30% de matéria orgânica, analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,90	81,01	0,28	1,91	$A = 1,71 \pm 0,08$
30,00	3,88	261,24	0,59	2,42	$B = 0,99 \pm 0,07$
50,00	9,40	406,05	0,97	2,61	$R^2 = 0,974$
80,00	13,19	668,09	1,12	2,82	$K_f = 10^A = 50,89 \pm 1,19$
100,00	16,80	832,04	1,22	2,92	$1/n = B = 0,99 \pm 0,07$
120,00	20,35	996,54	1,31	3,00	
150,00	25,77	1242,33	1,41	3,09	

Quadro 41A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 0% de matéria orgânica, analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,12	78,77	0,33	1,90	$A = 1,66 \pm 0,08$
30,00	4,96	250,44	0,70	2,40	$B = 0,91 \pm 0,06$
50,00	11,29	387,07	1,05	2,59	$R^2 = 0,976$
80,00	20,54	594,62	1,31	2,77	$K_f = 10^A = 44,17 \pm 1,19$
100,00	23,43	765,74	1,37	2,88	$1/n = B = 0,91 \pm 0,06$
120,00	25,19	948,10	1,40	2,98	
150,00	31,29	1187,06	1,50	3,07	

Quadro 42A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 5% de matéria orgânica, analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,97	80,30	0,30	1,90	$A = 1,70 \pm 0,04$
30,00	5,15	248,54	0,71	2,40	$B = 0,87 \pm 0,04$
50,00	10,88	391,21	1,04	2,59	$R^2 = 0,990$
80,00	18,01	619,93	1,26	2,79	$K_f = 10^A = 49,83 \pm 1,11$
100,00	23,28	767,17	1,37	2,88	$1/n = B = 0,87 \pm 0,04$
120,00	29,30	907,04	1,47	2,96	
150,00	36,86	1131,44	1,57	3,05	

Quadro 43A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 15% de matéria orgânica, analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	2,25	77,54	0,35	1,89	$A = 1,60 \pm 0,06$
30,00	5,19	248,08	0,72	2,40	$B = 0,99 \pm 0,05$
50,00	10,97	390,31	1,04	2,59	$R^2 = 0,988$
80,00	16,55	634,54	1,22	2,80	$K_f = 10^A = 39,43 \pm 1,14$
100,00	20,31	796,85	1,31	2,90	$1/n = B = 0,99 \pm 0,05$
120,00	26,01	939,86	1,42	2,97	
150,00	31,94	1180,63	1,50	3,07	

Quadro 44A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 30% de matéria orgânica, analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,73	82,70	0,24	1,92	$A = 1,73 \pm 0,05$
30,00	4,30	257,03	0,63	2,41	$B = 0,99 \pm 0,04$
50,00	7,31	426,90	0,86	2,63	$R^2 = 0,990$
80,00	13,62	663,84	1,13	2,82	$K_f = 10^A = 53,69 \pm 1,12$
100,00	17,66	823,42	1,25	2,92	$1/n = B = 0,99 \pm 0,04$
120,00	18,93	1010,66	1,28	3,00	
150,00	24,20	1258,05	1,38	3,10	

Quadro 45A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 0% de matéria orgânica, analisados aos 90 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	2,62	73,84	0,42	1,87	A = 1,48 ± 0,04
30,00	6,85	231,49	0,84	2,36	B = 1,01 ± 0,03
50,00	11,66	383,41	1,07	2,58	$R^2 = 0,996$
80,00	18,71	612,86	1,27	2,79	$K_f = 10^A = 30,51 \pm 1,09$
100,00	25,02	749,79	1,40	2,87	$1/n = B = 1,01 \pm 0,03$
120,00	29,73	902,72	1,47	2,96	
150,00	37,33	1126,72	1,57	3,05	

Quadro 46A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 5% de matéria orgânica, analisados aos 90 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	2,04	79,59	0,31	1,90	A = 1,62 ± 0,03
30,00	6,67	233,31	0,82	2,37	B = 0,89 ± 0,02
50,00	12,99	370,09	1,11	2,57	$R^2 = 0,996$
80,00	20,25	597,47	1,31	2,78	$K_f = 10^A = 41,50 \pm 1,07$
100,00	24,83	751,738	1,40	2,88	$1/n = B = 0,89 \pm 0,02$
120,00	32,31	876,87	1,51	2,94	
150,00	37,30	1126,99	1,57	3,05	

Quadro 47A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 15% de matéria orgânica, analisados aos 90 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	1,69	83,08	0,23	1,92	A = 1,70 \pm 0,03
30,00	6,69	233,09	0,82	2,37	B = 0,88 \pm 0,03
50,00	10,04	399,65	1,00	2,60	$R^2 = 0,996$
80,00	18,10	619,05	1,26	2,79	$K_f = 10^A = 49,76 \pm 1,08$
100,00	22,16	778,35	1,35	2,89	$1/n = B = 0,88 \pm 0,03$
120,00	27,26	927,39	1,44	2,97	
150,00	34,84	1151,65	1,54	3,06	

Quadro 48A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a fração argila do solo, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de argila (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), após adição de 30% de matéria orgânica, analisados aos 90 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	Y = A + Bx
10,00	1,04	89,57	0,02	1,95	A = 1,89 \pm 0,05
30,00	5,66	243,35	0,75	2,39	B = 0,79 \pm 0,04
50,00	8,64	413,62	0,94	2,62	$R^2 = 0,984$
80,00	14,10	658,95	1,15	2,82	$K_f = 10^A = 77,68 \pm 1,12$
100,00	20,31	796,86	1,31	2,90	$1/n = B = 0,79 \pm 0,04$
120,00	22,07	979,33	1,34	2,99	
150,00	29,98	1200,16	1,48	3,08	

Quadro 49A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a matéria orgânica, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de matéria orgânica (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), analisados ao 0 dia.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	0,73	92,67	-0,14	1,97	$A = 2,11 \pm 0,03$
30,00	2,27	277,35	0,36	2,44	$B = 0,81 \pm 0,03$
50,00	4,63	453,67	0,67	2,66	$R^2 = 0,992$
80,00	8,21	717,90	0,91	2,86	$K_f = 10^A = 129,34 \pm 1,07$
100,00	10,88	891,20	1,04	2,95	$1/n = B = 0,81 \pm 0,03$
120,00	11,86	1081,45	1,07	3,03	
150,00	19,70	1302,99	1,29	3,12	

Quadro 50A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a matéria orgânica, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de matéria orgânica (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), analisados aos 30 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,30	86,96	0,12	1,94	$A = 1,85 \pm 0,03$
30,00	3,54	264,62	0,55	2,42	$B = 0,94 \pm 0,03$
50,00	7,15	428,48	0,85	2,63	$R^2 = 0,996$
80,00	11,81	681,86	1,07	2,83	$K_f = 10^A = 71,30 \pm 1,07$
100,00	14,50	854,99	1,16	2,93	$1/n = B = 0,94 \pm 0,03$
120,00	17,25	1027,53	1,24	3,01	
150,00	21,10	1289,04	1,32	3,11	

Quadro 51A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a matéria orgânica, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de matéria orgânica (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), analisados aos 60 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,23	87,69	0,09	1,94	$A = 1,94 \pm 0,07$
30,00	2,28	277,21	0,36	2,44	$B = 1,02 \pm 0,08$
50,00	4,98	450,18	0,70	2,65	$R^2 = 0,970$
80,00	8,62	713,75	0,94	2,85	$K_f = 10^A = 87,80 \pm 1,17$
100,00	9,98	900,22	1,00	2,95	$1/n = B = 1,02 \pm 0,08$
120,00	13,12	1368,79	1,12	3,14	
150,00	15,80	1342,02	1,20	3,13	

Quadro 52A – Resultados das concentrações de ametryn na solução em equilíbrio (C_e) com a matéria orgânica, das quantidades de ametryn adsorvida pela amostra de matéria orgânica (C_s), dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f e $1/n$) e dos coeficientes de determinação (R^2), analisados aos 90 dias.

$C_{adic.}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	C_s ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Log C_e	Log C_s	$Y = A + Bx$
10,00	1,24	87,65	0,09	1,94	$A = 1,87 \pm 0,02$
30,00	3,59	264,10	0,55	2,42	$B = 0,93 \pm 0,02$
50,00	6,69	433,10	0,82	2,64	$R^2 = 0,998$
80,00	11,06	689,41	1,04	2,84	$K_f = 10^A = 74,81 \pm 1,04$
100,00	13,61	863,86	1,13	2,94	$1/n = B = 0,93 \pm 0,02$
120,00	16,17	1038,33	1,21	3,02	
150,00	22,05	1279,50	1,34	3,11	