

UFRRJ

INSTITUTO DE AGRONOMIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM

AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

TESE

Influência da Calagem com *Lithothamnium calcareum* na Mobilidade e Persistência dos Herbicidas Atrazina e S-metolacloro no Solo

Gabriella Francisco Pereira Borges de Oliveira

2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**INFLUÊNCIA DA CALAGEM COM *LITHOTHAMNIUM CALCAREUM*
NA MOBILIDADE E PERSISTÊNCIA DOS HERBICIDAS ATRAZINA E
S-METOLACLORO NO SOLO**

GABRIELLA FRANCISCO PEREIRA BORGES DE OLIVEIRA

*Sob a Orientação do Professor
Everaldo Zonta*

*e Coorientação da Professora
Camila Ferreira de Pinho*

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, Área de Concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas.

Seropédica, RJ
Abril de 2023

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central/Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O48i	<p>Oliveira, Gabriella Francisco Pereira Borges de, 1987- Influência da calagem com <i>Lithothamnium calcareum</i> na mobilidade e persistência dos herbicidas atrazina e S-metolacloro no solo / Gabriella Francisco Pereira Borges de Oliveira. – Seropédica, 2023. 57 f. : il.</p> <p>Orientador: Everaldo Zonta. Tese (Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Ciêntica do Solo, 2023.</p> <p>1. Algas. 2. Triazina. 3. Cloroacetanilida. 4. Espécies bioindicadoras. 5. UHPLC. I. Zonta, Everaldo, 1970-, orient. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo. III. Título.</p>
------	---

É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA (CIÊNCIAS DO SOLO)**



HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO Nº 6 / 2023 - CPGACS (12.28.01.00.00.00.27)

Nº do Protocolo: 23083.027654/2023-16

Seropédica-RJ, 03 de maio de 2023.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE AGRONOMIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

GABRIELLA FRANCISCO PEREIRA BORGES DE OLIVEIRA

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, Área de Concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas.

TESE APROVADA EM 28/04/2023.

Camila Ferreira de Pinho. Dra. UFRRJ

(Coorientadora)

Alexandre Lioi Nascentes. Dr. UFRRJ

Cristina Moll Hüther. Dra. UFF

Daniel Valadão Silva. Dr. UFERSA

Erica Souto Abreu Lima. Dra. UFRRJ

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ

(Assinado digitalmente em 03/05/2023 17:29)

ALEXANDRE LIOI NASCENTES
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEPTOENG (12.28.01.00.00.00.00.44)
Matrícula: 1759225

(Assinado digitalmente em 03/05/2023 15:13)

CAMILA FERREIRA DE PINHO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
PPGF (12.28.01.00.00.00.26)
Matrícula: 2466219

(Assinado digitalmente em 03/05/2023 15:27)

ERICA SOUTO ABREU LIMA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DeptS (12.28.01.00.00.00.33)
Matrícula: 1412091

(Assinado digitalmente em 03/05/2023 19:34)

NELSON MOURA BRASIL DO AMARAL SOBRINHO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DAS (11.39.00.35)
Matrícula: 387263

(Assinado digitalmente em 03/05/2023 21:04)

CRISTINA MOLL HÜTHER
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 004.184.560-97

(Assinado digitalmente em 03/05/2023 15:51)

DANIEL VALADÃO SILVA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 070.158.676-13

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrj.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **6**, ano: **2023**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO**, data de emissão: **03/05/2023** e o código de verificação: **3d1aa60e2a**

DEDICATÓRIA

Aos meus avós, Edésio Pereira (em meu coração), Maria Afonsina Pereira (em meu coração), João Francisco Filho (em meu coração) e Nancy Francisco.

Dedico!

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia Ciência do Solo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

À Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (AGEVAP).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

À Universidade Federal Rural do Semiárido (UFERSA).

Ao Grupo de Pesquisa em Plantas Daninhas e Pesticidas no Ambiente (PDPA/UFRRJ) e ao Laboratório de Estudos das Relações Solo-Planta (LSP/UFRRJ).

Ao meu orientador, Prof. Dr. Everaldo Zonta, e à minha coorientadora, Prof. Dra. Camila Pinho.

À banca examinadora composta por Prof. Dr. Nelson Moura, Prof. Dra. Erica Souto, Prof. Dr. Alexandre Lioi, Prof. Dra. Cristina Moll e Prof. Dr. Daniel Valadão.

A todos, meus sinceros agradecimentos!

RESUMO

OLIVEIRA, Gabriella Francisco Pereira Borges de. **Influência da calagem com *Lithothamnium calcareum* na mobilidade e persistência dos herbicidas atrazina e S-metolacloro no solo.** RJ. 2023. 57f. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

A mobilidade e a persistência dos herbicidas no solo podem ser influenciadas por diversos fatores, entre eles, a calagem do solo, a qual consiste na correção da acidez do solo, elevando o pH do solo. Geralmente, utiliza-se calcário de origem mineral, mas as algas marinhas, como o *Lithothamnium calcareum*, vêm demonstrando resultados satisfatórios como corretivo do solo. O objetivo da pesquisa foi avaliar a influência da calagem do solo utilizando *L. calcareum* e calcário dolomítico na mobilidade e na persistência dos herbicidas atrazina e S-metolacloro no solo. Foram realizados experimentos distintos para atrazina e S-metolacloro, aplicando-se as doses de 2.400 g ia ha⁻¹ e 1.680 g ia ha⁻¹, respectivamente. Os experimentos de mobilidade foram desenvolvidos em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. Os tratamentos foram arranjados em parcelas subdivididas, sendo as parcelas correspondentes às fontes de cálcio e as subparcelas correspondentes às profundidades das colunas de solo. Após a aplicação dos herbicidas no topo das colunas de PVC contendo solo, houve simulação de 60 mm de chuva. As colunas foram abertas e as amostras de solo foram removidas a cada 10 cm de profundidade, para extração e quantificação dos herbicidas no solo por cromatografia líquida de ultra eficiência (UHPLC). Os experimentos de persistência foram desenvolvidos em esquema fatorial 3x10+12 com quatro repetições, no qual o fator A correspondeu às fontes de cálcio e o fator B aos tempos de coleta do solo, variando entre 1 e 150 dias após a aplicação (DAA) do herbicida, também houve adição de 12 testemunhas. Após a aplicação dos herbicidas nos vasos contendo solo, eles permaneceram em área externa à casa de vegetação, sendo retiradas as amostras nos tempos de coleta previstos para posterior extração e quantificação por UHPLC e realização do bioensaio, utilizando pepino e sorgo como indicadores da presença de atrazina e S-metolacloro no solo, respectivamente. Para o atrazina, a maior concentração de herbicida foi obtida entre 0 e 20 cm no tratamento sem calagem do solo, entre 30 e 40 cm no tratamento com calagem utilizando calcário dolomítico e entre 10 e 20 cm no tratamento com calagem utilizando *L. calcareum*. Para o S-metolacloro, a maior concentração do herbicida foi obtida entre 20 e 30 cm no tratamento sem calagem do solo, entre 10 e 20 cm no tratamento com calagem utilizando calcário dolomítico e entre 0 e 10 cm no tratamento com calagem utilizando *L. calcareum*. Para o atrazina, os tempos de meia-vida corresponderam a 8,3 dias para o solo sem calagem e 7,9 dias para o solo com calagem. Para o S-metolacloro, os tempos de meia-vida corresponderam a 12,1 dias para o solo sem calagem, 13,5 e 11,6 dias para o solo com calagem utilizando calcário dolomítico e *L. calcareum*, respectivamente. As plantas de pepino foram controladas até os 90 DAA do atrazina para todos os tratamentos. As plantas de sorgo foram controladas até 15 DAA do S-metolacloro para o solo sem calagem e até 30 DAA para o solo com calagem. Portanto, para o solo utilizado na presente pesquisa, a calagem do solo utilizando *L. calcareum* reduziu a mobilidade das moléculas em comparação à calagem do solo utilizando calcário dolomítico. Além disso, a calagem do solo não alterou significativamente o tempo de meia-vida dos herbicidas. No entanto, o bioensaio demonstrou que a calagem do solo influenciou no aumento da persistência do S-metolacloro no solo.

Palavras-chave: Algas. Triazina. Cloroacetanilida. Espécies bioindicadoras. UHPLC.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Gabriella Francisco Pereira Borges de. **Influence of liming with *Lithothamnium calcareum* on mobility and persistence of atrazine and S-metolachlor herbicides in soil.** RJ. 2023. 57p. Thesis (Doctorate in Agronomy – Soil Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2023.

The mobility and persistence of herbicides in soil can be influenced by several factors, including soil liming, which consists of correcting soil acidity, increasing soil pH. Generally, limestone is used, but seaweed, such as *Lithothamnium calcareum*, has demonstrated satisfactory results as a soil improver. The objective of this research was to evaluate the influence of soil liming using *L. calcareum* and dolomitic limestone on mobility and persistence of atrazine and S-metolachlor in soil. Different experiments were carried out for atrazine and S-metolachlor, applying doses of 2,400 g ai ha⁻¹ and 1,680 g ai ha⁻¹, respectively. The mobility experiments were carried out in a completely randomized design with four replications. The treatments were arranged in subdivided plots, with the plots corresponding to calcium sources and the subplots corresponding to the depths of the soil columns. After applying the herbicides on top of PVC columns containing soil, there was a simulation of 60 mm of rain. The columns were opened and soil samples were removed every 10 cm in depth, for extraction and quantification of herbicides in soil by ultra-performance liquid chromatography (UHPLC). The persistence experiments were developed in a 3x10+12 factorial scheme with four replications, in which factor A corresponded to calcium sources and factor B to soil collection times, varying between 1 and 150 days after application (DAA) of the herbicide, 12 untreated plots were also added. After applying the herbicides to the pots containing soil, they remained in an area outside the greenhouse, with samples being taken at the expected collection times for subsequent extraction and quantification by UHPLC and carrying out the bioassay, using cucumber and sorghum as indicators of the presence of atrazine and S-metolachlor in soil, respectively. For atrazine, the highest herbicide concentration was obtained between 0 and 20 cm in without liming treatment, between 30 and 40 cm in liming using dolomitic limestone treatment and between 10 and 20 cm in liming using *L. calcareum* treatment. For S-metolachlor, the highest concentration of the herbicide was obtained between 20 and 30 cm in without liming treatment, between 10 and 20 cm in liming using dolomitic limestone treatment and between 0 and 10 cm in liming using *L. calcareum* treatment. For atrazine, half-life times corresponded to 8.3 days for soil without liming and 7.9 days for soil with liming. For S-metolachlor, the half-life times corresponded to 12.1 days for soil without liming, 13.5 and 11.6 days for soil with liming using dolomitic limestone and *L. calcareum*, respectively. Cucumber plants were controlled up to 90 DAA of atrazine for all treatments. Sorghum plants were controlled up to 15 DAA of S-metolachlor for the unlimed soil and up to 30 DAA for the limed soil. Therefore, for the soil used in the present research, soil liming using *L. calcareum* reduced herbicides mobility compared to soil liming using dolomitic limestone. Furthermore, soil liming did not significantly alter herbicides half-life. However, bioassay demonstrated that soil liming influenced S-metolachlor persistence in soil, increasing it.

Keywords: Seaweed. Triazine. Chloroacetanilide. Bioindicator species. UHPLC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural da molécula 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina. Fonte: Senseman, 2007.....	4
Figura 2. Fórmula estrutural da molécula 2-cloro-N-(2-etyl-6-metilfenil)-N-[(1S)-(2-metoxi-1-metiletil] acetamida). Fonte: Senseman, 2007.....	5
Figura 3. Média semanal das condições de temperatura, em °C (A), umidade relativa do ar, em % (B) e precipitação, em mm (C), nas quais o solo permaneceu durante o período de realização dos experimentos de persistência para os herbicidas atrazina e S-metolacloro.....	11
Figura 4. Difratogramas de raios-X de calcário dolomítico (A) e <i>L. calcareum</i> (B) utilizados para realização da calagem do solo.....	13
Figura 5. Tempo de estabilização do pH do solo em função das doses de calcário dolomítico (A) e <i>L. calcareum</i> (B) adicionados ao solo.....	14
Figura 6. Curva de pH do solo em função das doses de calcário dolomítico (A) e <i>L. calcareum</i> (B) adicionados ao solo.....	15
Figura 7. Cromatogramas (LC-MS/MS) na matriz de solo em branco e fortificado na concentração de 250 µg L ⁻¹ para os herbicidas atrazina (A, B e C) e S-metolacloro (D, E e F), considerando solo sem calagem, solo incubado com calcário dolomítico e solo incubado com <i>L. calcareum</i> , respectivamente.....	17
Figura 8. Curva analítica para os herbicidas atrazina (A) e S-metolacloro (B) em acetonitrila.....	17
Figura 9. Média das concentrações de atrazina, em µg kg ⁻¹ , ao longo do perfil das colunas de PVC preenchidas com solo submetido aos tratamentos sem calagem (A), com calagem utilizando calcário dolomítico (B) e com calagem utilizando <i>L. calcareum</i> (C).....	20
Figura 10. Média das concentrações de S-metolacloro, em µg kg ⁻¹ , ao longo do perfil das colunas de PVC preenchidas com solo submetido aos tratamentos sem calagem (A), com calagem utilizando calcário dolomítico (B) e com calagem utilizando <i>L. calcareum</i> (C).....	24
Figura 11. Porcentagem de intoxicação aos 14 (A) e 28 (B) DAA e MSPA aos 28 DAA (C) das espécies bioindicadoras submetidas à aplicação do herbicida atrazina nas doses 600, 1.200 e 2.400 g i.a. ha ⁻¹ . Médias seguidas de letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.....	27
Figura 12. Porcentagem de intoxicação aos 14 (A) e 28 (B) DAA e MSPA aos 28 DAA (C) das espécies bioindicadoras submetidas à aplicação do herbicida S-metolacloro nas doses 420, 840 e 1.680 g i.a. ha ⁻¹ . Médias seguidas de letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.....	28
Figura 13. Média das concentrações de atrazina, em µg kg ⁻¹ , em função do tempo após a aplicação do herbicida, em dias, considerando solo submetido aos tratamentos sem calagem (A), com calagem utilizando calcário dolomítico (B) e com calagem utilizando <i>L. calcareum</i> (C).....	30
Figura 14. Média de EPA (A) e ER (B), em cm planta ⁻¹ , de MSPA (C) e MSR (D), em g planta ⁻¹ , e de porcentagem de intoxicação aos 14 DAE (E) e 28 DAE (F), em %, das plantas de pepino em função do tempo após a aplicação do herbicida atrazina, em dias, submetidas ao tratamento de solo sem calagem.....	33
Figura 15. Média de EPA (A) e ER (B), em cm planta ⁻¹ , de MSPA (C) e MSR (D), em g planta ⁻¹ , e de porcentagem de intoxicação aos 14 DAE (E) e 28 DAE (F), em %, das	

- plantas de pepino em função do tempo após a aplicação do herbicida atrazina, em dias, submetidas ao tratamento de solo com calagem utilizando calcário dolomítico..... 34
- Figura 16.** Média de EPA (A) e ER (B), em cm planta⁻¹, de MSPA (C) e MSR (D), em g planta⁻¹, e de porcentagem de intoxicação aos 14 DAE (E) e 28 DAE (F), em %, das plantas de pepino em função do tempo após a aplicação do herbicida atrazina, em dias, submetidas ao tratamento de solo com calagem utilizando *L. calcareum*..... 35
- Figura 17.** Média das concentrações de S-metolacloro, em µg kg⁻¹, em função do tempo após a aplicação do herbicida, em dias, considerando solo submetido aos tratamentos sem calagem (A), com calagem utilizando calcário dolomítico (B) e com calagem utilizando *L. calcareum* (C)..... 37
- Figura 18.** Média de EPA (A) e ER (B), em cm planta⁻¹, de MSPA (C) e MSR (D), em g planta⁻¹, e de porcentagem de intoxicação aos 14 DAE (E) e 28 DAE (F), em %, das plantas de sorgo em função do tempo após a aplicação do herbicida S-metolacloro, em dias, submetidas ao tratamento de solo sem calagem..... 40
- Figura 19.** Média de EPA (A) e ER (B), em cm planta⁻¹, de MSPA (C) e MSR (D), em g planta⁻¹, e de porcentagem de intoxicação aos 14 DAE (E) e 28 DAE (F), em %, das plantas de sorgo em função do tempo após a aplicação do herbicida S-metolacloro, em dias, submetidas ao tratamento de solo com calagem utilizando calcário dolomítico. 41
- Figura 20.** Média de EPA (A) e ER (B), em cm planta⁻¹, de MSPA (C) e MSR (D), em g planta⁻¹, e de porcentagem de intoxicação aos 14 DAE (E) e 28 DAE (F), em %, das plantas de sorgo em função do tempo após a aplicação do herbicida S-metolacloro, em dias, submetidas ao tratamento de solo com calagem utilizando *L. calcareum*. 42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da molécula atrazina ^a	4
Tabela 2. Propriedades físico-químicas da molécula S-metolacloro ^a	5
Tabela 3. Parâmetros cromatográficos otimizados.....	9
Tabela 4. Resultados das análises físico-químicas das amostras de solo coletado em Seropédica/RJ submetido aos tratamentos sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando <i>L. calcareum</i> ^a	15
Tabela 5. Área média dos picos dos analitos e respectivos valores de desvio padrão relativo (RSD) obtidos nas análises de amostras de solo submetidos à aplicação de atrazina e S-metolacloro.	18
Tabela 6. Resultado do efeito matriz para as amostras de solo submetido aos tratamentos sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando <i>L. calcareum</i> , para os ensaios com os herbicidas atrazina e S-metolacloro.	18
Tabela 7. Recuperação percentual dos herbicidas atrazina e S-metolacloro no solo submetido ao tratamento sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando <i>L. calcareum</i>	19
Tabela 8. Parâmetros das equações de cinética de dissipação do herbicida atrazina e valores de tempo de meia-vida, considerando os tratamentos sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando <i>L. calcareum</i>	31
Tabela 9. Parâmetros das equações de cinética de dissipação do herbicida S-metolacloro e os respectivos tempos de meia-vida, considerando os tratamentos sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando <i>L. calcareum</i>	38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	2
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	7
3.1 Local e Coleta do Solo.....	7
3.2 Caracterização das Fontes de Cálcio	7
3.3 Incubação do Solo.....	7
3.4 Ensaio de Mobilidade em Colunas de PVC.....	8
3.5 Ensaio de Persistência dos Herbicidas no Solo	8
3.6 Método de Extração e Quantificação dos Herbicidas	9
3.7 Condições Cromatográficas	9
3.8 Parâmetros de Validação do Método de Extração	9
3.9 Seleção de Plantas Bioindicadoras	10
3.10 Bioensaio de Indicação da Presença dos Herbicidas no Solo.....	10
3.11 Condições Climáticas	11
3.12 Análise dos Dados	12
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
4.1 Caracterização das Fontes de Cálcio	13
4.2 Incubação do Solo com Calcário Dolomítico e <i>L. calcareum</i>	14
4.3 Validação do Método de Extração.....	16
4.4 Mobilidade do Herbicida Atrazina no Solo	19
4.5 Mobilidade do Herbicida S-Metolacloro no solo	23
4.6 Plantas Bioindicadoras da Presença dos Herbicidas no Solo	26
4.7 Persistência do Herbicida Atrazina no Solo	29
4.7.1 Método cromatográfico	29
4.7.2 Método biológico	32
4.8 Persistência do Herbicida S-Metolacloro no Solo	36
4.8.1 Método cromatográfico	36
4.8.2 Método biológico	39
5. CONCLUSÕES	44
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1. INTRODUÇÃO

Após a aplicação dos herbicidas no solo, as moléculas não são absorvidas pelas plantas em sua totalidade. Na verdade, elas se tornam sujeitas à ocorrência de diversos processos de origem física, química e biológica no solo, os quais são divididos em processos de retenção, transporte e degradação e podem ocorrer simultaneamente no solo em diferentes intensidades. De forma geral, a retenção das moléculas aos coloides do solo regula a ocorrência dos demais processos, no sentido de que influenciam na sua disponibilidade na solução do solo. Nesse caso, a maior disponibilidade das moléculas dos herbicidas na solução do solo pode favorecer, por exemplo, a lixiviação dos herbicidas, a qual está associada ao transporte das moléculas ao longo do perfil do solo pela ação da água.

Ressalta-se que a mobilidade das moléculas dos herbicidas para além da zona efetiva do sistema radicular e controle do banco de sementes pode reduzir sua eficiência no controle de plantas daninhas, bem como aumentar o potencial de contaminação de águas subterrâneas e interferir na persistência das moléculas no solo. Por sua vez, a persistência dos herbicidas abrange o período de permanência das moléculas no solo independentemente da sua biodisponibilidade para as plantas. Tanto a mobilidade quanto a persistência dos herbicidas no solo podem ser influenciadas por diversos fatores relacionados às características do solo, condições climáticas, propriedades das moléculas dos herbicidas e práticas de manejo.

Entre as práticas de manejo, a calagem do solo é particularmente importante na correção da acidez do solo, promovendo o aumento do pH do solo, diminuição do teor de alumínio trocável e aumento dos teores de cálcio e magnésio. Geralmente, emprega-se calcário de origem mineral na prática da calagem, mas a utilização de algas marinhas, especialmente da espécie *Lithothamnium calcareum*, vêm apresentando resultados satisfatórios e contribuindo para o crescimento de diversas culturas, com aplicações tanto como corretivo do solo quanto como fertilizante. Além disso, há aplicação do *L. calcareum* também como material sorvente para o tratamento de água e efluentes, removendo diversos compostos do meio aquoso, principalmente, íons metálicos. Apesar de ter sua capacidade sortiva consolidada para diversos compostos, não há na literatura relatos de sua interação com herbicidas.

Diante do exposto, a presente pesquisa teve como hipótese que a utilização de *L. calcareum* como corretivo do solo influencia na mobilidade e na persistência dos herbicidas atrazina e S-metolacloro no solo em comparação à utilização de calcário dolomítico e ao solo sem calagem.

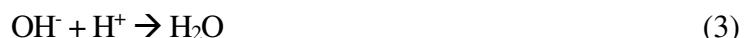
Dessa forma, o objetivo da pesquisa foi estimar a mobilidade dos herbicidas atrazina e S-metolacloro no solo, sem calagem, com calagem utilizando calcário dolomítico e com calagem utilizando *L. calcareum*, utilizando método cromatográfico para quantificação das moléculas dos herbicidas no solo. Além disso, avaliar a persistência dos herbicidas atrazina e S-metolacloro no solo sem calagem, com calagem utilizando calcário dolomítico e com calagem utilizando *L. calcareum*, utilizando método cromatográfico para quantificação das moléculas dos herbicidas no solo e método biológico (uso de plantas indicadoras) para identificação da presença dos herbicidas no solo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

A prática da calagem contribui para a correção da acidez do solo e o aumento os teores de cálcio e magnésio no solo (GOULDING, 2016). Geralmente, é realizada através da adição de calcário, o qual se dissolve na solução do solo e libera íons de cálcio (Ca^{2+}), bicarbonato (HCO_3^-) e hidroxila (OH^-) no meio (KALKHORAN et al., 2019), conforme Equação 1.



Os íons de bicarbonato reagem com os prótons disponíveis na solução do solo, formando dióxido de carbono e água (Equação 2). Além disso, os íons hidroxila também podem reagir com os prótons, formando água (Equação 3). Simultaneamente, ocorre a substituição nos complexos de troca dos íons de alumínio (Al^{3+}) pelos íons de Ca^{2+} , o que, favorece a formação de hidróxido de alumínio (Equação 4) e diminui a acidez trocável, à medida que os prótons vão sendo consumidos da solução do solo e ocorre o deslocamento dessa reação para a direita (HELYAR & PORTER, 1989).



Destaca-se que o carbonato de magnésio reage no solo de forma semelhante ao descrito acima para o carbonato de cálcio. De forma geral, a utilização de corretivos auxilia no crescimento das plantas através do aumento dos teores de cálcio e magnésio no solo e eliminação do excesso de prótons e alumínio (MOORE, 2001); o que, em solos ácidos, são condições limitantes para o desenvolvimento das culturas. Uma vez corrigidos os níveis de H^+ e Al^{3+} , o solo torna-se mais favorável para o desenvolvimento do sistema radicular, o que contribui para a absorção de nutrientes e resistência à seca e, consequentemente, para maior produtividade (DALLA NORA et al., 2014; ZANDONÁ et al., 2015; VITTI & MIRA, 2020).

De forma geral, a calagem do solo é realizada utilizando-se calcário de origem mineral (HOLLAND et. al, 2018). No Brasil, existe o conceito generalizado de calagem através do uso de calcários dolomítico e magnesiano, visando manter no solo uma relação cálcio/magnésio de 3:1 a 5:1 (COELHO, 2006). No entanto, outros tipos de corretivos do solo, como as algas marinhas do gênero *Lithothamnium* e pertencentes à família das Corallinaceae (DIAS, 2001), vêm apresentando resultados satisfatórios e contribuindo para o desenvolvimento de diversas culturas (VASCONCELOS, 2012; MOREIRA et al., 2011; HAFLE et al., 2009; MELO & NETO, 2003). O *Lithothamnium calcareum*, também denominado granulado bioclástico, é composto por carbonato de cálcio, principalmente na forma de calcita, e carbonato de magnésio, bem como por quantidades variáveis e bem menores de elementos como ferro, manganês, boro, potássio, fósforo, níquel, cobre, zinco, molibdênio, selênio e estrôncio (DIAS, 2001).

As algas calcárias ocorrem na plataforma continental brasileira desde o rio Pará até o Rio Grande do Sul, representando a maior extensão de deposição carbonática do mundo (CAVALCANTI, 2011). Seu desenvolvimento no Brasil é amplamente favorecido pelo menor aporte terrígeno, boa penetração de luz, eficiente circulação de água e estabilidade do substrato (CAVALCANTI, 2011). Mesmo assim, existem limitações das áreas explotáveis devido à profundidade e à mistura com areias quartzosas (DIAS, 2001).

Um levantamento realizado pela Associação Brasileira dos Produtos de Calcário Agrícola aponta que o preço médio do calcário agrícola em 2022 variou entre R\$ 70,00.t⁻¹ e R\$128,45.t⁻¹, a depender do estado brasileiro (ABRACAL, 2022). Ao passo que Caletti (2017) indicou que uma mineradora brasileira explota mensalmente 10 mil toneladas de *Lithothamnium* a um custo de R\$250,00.t⁻¹, indicando que o viés econômico possui grande relevância para a ampliação do uso de *L. calcareum* como corretivo do solo no Brasil. Além do custo, as principais diferenças entre o *L. calcareum* em relação ao calcário mineral, encontram-se relacionadas ao elevado teor de pureza do carbonato de cálcio e demais elementos biogênicos (NASCIMENTO et al., 2010), bem como a maior disponibilidade de nutrientes e elevada porosidade (DIAS, 2001).

As suas características de pureza e porosidade, associadas à área de superfície específica, fizeram com que a aplicação de granulados bioclásticos também se mostrasse relevante na área de tratamento de efluentes (NASCIMENTO et al., 2010), sendo utilizado para remoção de diversos compostos em meio aquoso, principalmente, cátions divalentes (PRIETO et al., 2003; DU et al., 2011; VAN et al., 2019). Estudos demonstraram que sua área de superfície específica é muito maior em comparação à calcita mineral, variando entre 2,8 m²g⁻¹ (VENEU et al., 2017) e 3,3 m²g⁻¹ (ALMEIDA et al., 2019), enquanto para calcita mineral, esse valor corresponde entre 0,46 m²g⁻¹ (GÓMEZ DEL RIO et al., 2004) 1,0 m²g⁻¹ (KOVAIOS et al., 2006), o que contribui para maior quantidade de sítios de ligação (ALMEIDA et al., 2019).

A título de exemplificação da capacidade de retenção da alga marinha, a remoção de cádmio e níquel de solução aquosa utilizando *L. calcareum* foi bastante elevada, atingindo porcentagens iguais a 94 e 64%, respectivamente (VENEU et al., 2017; VENEU et al., 2019). Para a remoção de cádmio, os autores indicaram que o principal mecanismo de sorção envolve nucleação e formação de cristais com fase mineral nova (VENEU et al., 2017). Enquanto para a remoção de níquel, os autores observaram a retenção de níquel por neutralização de cargas e, consequentemente, precipitação de NiCO₃ (VENEU et al., 2019). Estudos também apontam que os granulados bioclásticos apresentam capacidade de retenção em relação a fosfatos e matéria orgânica de lodo ativado e efluente sintético, promovendo diminuição significativa das concentrações de fósforo total e DBO e DQO, associadas ao teor de matéria orgânica biodegradável e total, respectivamente (NOGUEIRA, 2019).

Apesar de estudos contemplando diferentes compostos, não há na literatura relatos da capacidade de retenção do *L. calcareum* em relação às moléculas de pesticidas, entre elas os herbicidas aplicados no solo. Geralmente, os herbicidas correspondem a moléculas orgânicas, advindas de rotas sintéticas (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006) e apresentam mecanismos de ação específicos, pelos quais se iniciam os efeitos fitotóxicos que levam à morte das plantas daninhas na área desejada (ZIMDAHL, 2018). Cabe ressaltar que as plantas daninhas são responsáveis pelos prejuízos econômicos mais severos em decorrência da sua interferência na produtividade das culturas, quando comparadas aos demais organismos alvo, como fungos e insetos (BLASIOLI et al., 2011), caso não seja implementado algum método de controle (LORENZI, 2014; RODRIGUES et al., 2019; MELO et al., 2019; GALON et al., 2020).

Entre os diversos métodos de controle de plantas daninhas, como físico, mecânico, cultural e biológico, o método químico, através da utilização de herbicidas, destaca-se como o mais amplamente utilizado em nível global (BLASIOLI et al., 2011; BUENO et al., 2013). De forma geral, pode-se afirmar que o uso de herbicidas alia rapidez, eficiência e menor custo, desde que os produtos sejam devidamente selecionados, aplicados em dose e período corretos e utilizados conforme tecnologia de aplicação adequada (CHHOKAR et al., 2012). Especificamente para o milho, os herbicidas atrazina e S-metolacloro são amplamente utilizados, principalmente, na pré-emergência da cultura (YUN et al., 2006; CHEN et al., 2017; YUE et al., 2017; STARA et al., 2019).

O herbicida atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) é recomendado no controle de plantas daninhas de folhas largas e gramíneas (YUE et al., 2017), como caruru (*Amaranthus viridis*), picão preto (*Bidens pilosa*), papuã (*Brachiaria plantaginea*), capim-carrapicho (*Cenchrus echinatus*), capim-colchão (*Digitaria horizontalis*), capim-pé-de-galinha (*Eleusine indica*), beldroega (*Portulaca oleracea*), tiririca (*Cyperus haspan*), guanxuma (*Sida rhombifolia*), entre outras (AGROLINK, 2023). Esse herbicida é seletivo e pertence ao grupo químico das triazinas, atuando na inibição do fotossistema II através da competição com a plastoquinona pelo sítio de ligação do complexo de proteína D1 nos cloroplastos (MARCHI et al., 2008).

As principais propriedades físico-químicas da molécula atrazina encontram-se na Tabela 1 e a sua fórmula estrutural na Figura 1.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da molécula atrazina^a.

pK _b ^b (21°C)	Sw ^c mg L ⁻¹ (25°C)	logK _{ow} ^d (25°C)	PV ^e Pa (25°C)	Densidade g mL ⁻¹ (20°C)	MM ^f g mol ⁻¹
1,7 (base fraca)	35	2,7	3,87x10 ⁻⁵	0,36	215,7

^a Fonte: Senseman, 2007; Fenoll et al., 2014; ^b pK_b: constante de dissociação ácido/base; ^c Sw: solubilidade em água; ^d logK_{ow}: logaritmo da constante de partição octanol-água; ^e PV: pressão de vapor; ^f MM: massa molecular.

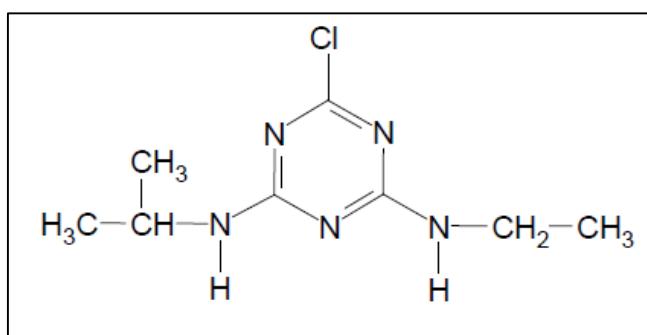


Figura 1. Fórmula estrutural da molécula 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina. Fonte: Senseman, 2007.

O herbicida S-metolacloro é o mais utilizado no controle de monocotiledôneas, principalmente, espécies anuais e algumas dicotiledôneas, tais como caruru (*Amaranthus viridis*), capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*), papuã (*Brachiaria plantaginea*), capim-carrapicho (*Cenchrus echinatus*), trapoeraba (*Commelina benghalensis*), capim-colchão (*Digitaria horizontalis*), picão branco (*Galinsoga parviflora*), beldroega (*Portulaca oleracea*), erva-quente (*Spermacoce latifolia*), entre outras (AGROLINK, 2023). Seu mecanismo de ação é através da inibição da síntese de proteínas nos meristemas apicais da parte aérea e das raízes, causando inibição do crescimento das plantas suscetíveis (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011). O herbicida S-metolacloro pertence ao grupo químico das cloroacetanilidas e se equivale física e quimicamente à molécula metolacloro, mas enriquecido com isômero S- que aumenta sua atividade (ZEMOLIM et al., 2014). Na literatura, os estudos utilizando o herbicida metolacloro são mais abundantes (BARAN et al., 2013). Existem também alguns estudos que promovem a comparação entre os dois herbicidas e, de forma geral, não foram observadas diferenças significativas em relação à dinâmica das moléculas no ambiente (KLEIN et al., 2006; SHANER et al., 2006).

As principais propriedades físico-químicas da molécula S-metolacloro encontram-se relacionadas na Tabela 2 e sua fórmula estrutural apresentada na Figura 2.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas da molécula S-metolacloro^a.

pK	Sw mg L ⁻¹ (20°C)	logKow (25°C)	PV Pa (25°C)	Densidade g mL ⁻¹ (20°C)	MM g mol ⁻¹
Não ionizável	488	2,90	3,73x10 ⁻³	1,12	283,8

^a Fonte: Senseman, 2007.

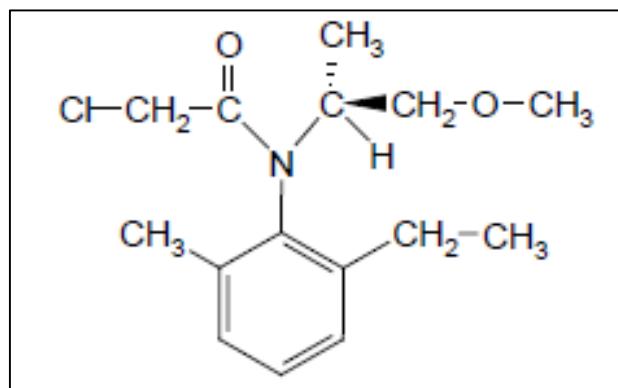


Figura 2. Fórmula estrutural da molécula 2-cloro-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-[(1S)-(2-metoxi-1-metiletil] acetamida). Fonte: Senseman, 2007.

Cabe ressaltar que, após a aplicação dos herbicidas, as moléculas dos herbicidas não são absorvidas pelas plantas em sua totalidade, sendo que as perdas para o ambiente podem representar até 80% do produto aplicado (PLIMMER, 1992; MANCUSO et al., 2011). Isso ocorre, porque, após sua aplicação, os herbicidas tornam-se sujeitos a ocorrência de diversos processos de retenção, transporte e degradação no solo, os quais podem ocorrer concomitantemente em diferentes intensidades (VRYZAS, 2018). Entre os processos de transporte, a lixiviação corresponde ao transporte das moléculas dos herbicidas ao longo do perfil do solo devido à ação da água, sendo favorecida quando essas moléculas se encontram disponíveis na solução do solo (GIORI et al., 2014; MATOS et al., 2016).

A disponibilidade das moléculas dos herbicidas na solução do solo encontra-se relacionada ao processo de sorção ou retenção (YUE et al., 2017). O processo de retenção ou sorção corresponde à retenção das moléculas dos herbicidas aos coloides do solo e envolve a ocorrência dos fenômenos de adsorção, absorção e precipitação, os quais podem ocorrer simultaneamente entre o sorbato e o sorvente (SILVA et al., 2013). O fenômeno pode ser descrito através de isotermas que correlacionam, as quais fornecem uma constante (K) relacionada com a afinidade do sorvente pelo sorbato (KAUR et al., 2017).

Para avaliação da intensidade de sorção dos herbicidas, os coeficientes de partição (Kd) e de Freundlich (Kf) são os parâmetros mais utilizados, sendo obtidos pelos modelos linear e de Freundlich, respectivamente (SELIM et al., 2011). É importante ressaltar que os coloides do solo se relacionam de forma diferente quanto à sorção de herbicidas. Enquanto a matéria orgânica do solo é o principal componente do solo responsável pela sorção de compostos não iônicos apolares e catiônicos, a fração inorgânica do solo tende a interagir predominantemente com os compostos polares e aniônicos (SARMAH et al., 2004).

Além disso, inversamente à sorção, existe o fenômeno de dessorção, associado ao retorno das moléculas inicialmente sorvidas à solução do solo. Esse grau de reversibilidade do processo sortivo, denominado índice de histerese (H), pode ser classificado em completamente ou parcialmente reversível (OLIVEIRA JR & REGITANO, 2009). Sua classificação é estabelecida da seguinte forma: H<1 indica resistência à dessorção, enquanto H>1 indica favorecimento da dessorção (DORETTTO et al., 2014). Ressalta-se que a formação

de resíduo ligado, quando há irreversibilidade do processo sortivo, geralmente diminui a absorção dos herbicidas pelas plantas e a ocorrência dos demais processos de degradação e transporte (VRYZAS, 2018).

É razoável que todos os processos de retenção, transporte e degradação das moléculas dos herbicidas no solo sejam influenciados por diversos fatores relacionados às características do solo, condições climáticas, propriedades das moléculas dos herbicidas (CURRAN, 2016) e práticas de manejo em geral (ALLETTO et al. 2010) e, consequentemente, venham a afetar tanto a eficiência no controle das plantas daninhas quanto à persistência dos herbicidas no solo. A persistência dos herbicidas no solo está associada ao período pelo qual as moléculas permanecem no solo (MENDES et al., 2017). Diferentemente do conceito de efeito residual, restrito a moléculas ativas e funcionais, a persistência dos herbicidas no solo também engloba as moléculas que não se encontram biodisponíveis para as plantas, como na forma de resíduo ligado ou sorvidas (CURRAN, 2001), mas que ainda assim demonstram potencial de contaminação de áreas adjacentes e águas superficiais e subterrâneas.

Muitos estudos apontam para a alteração da dinâmica de herbicidas no ambiente frente à calagem e à adubação do solo. Herbicidas como pendimetalina, atrazina, 2,4-D, nicosulfuron e mesotrine apresentaram aumento da eficiência no controle de plantas daninhas na cultura do milho associado, principalmente, à aplicação de ureia (KHAN et al., 2012; MESAROVIĆ et al., 2019). Esse fato pode estar relacionado à alteração na retenção desses herbicidas em função, principalmente, do pH do solo e o teor de carbono orgânico solúvel (LIU et al., 1995). A adição de ureia ao solo também diminuiu a mobilidade e as perdas por lixiviação do herbicida metolacloro entre 20 e 33%, tendo em vista o favorecimento da sorção, observado pelo aumento dos respectivos valores de Kf (SINGH, 2003).

Outro composto que vem sendo cada vez mais explorado na agricultura é o biochar, sendo utilizado em alternativa aos processos tradicionais de calagem e adubação do solo (MENDES et al., 2019). Estudos indicam que a aplicação de biochar é efetiva no condicionamento de solos ácidos, aumentando e mantendo o pH do solo em níveis adequados para a agricultura a longo prazo e contribuindo para a disponibilidade de fósforo, potássio, cálcio e magnésio, bem como para a atividade microbiana (WU et al., 2020), a capacidade de troca catiônica e a retenção de água no solo (SAFAEI KHORRAM et al., 2016). Sua utilização também possui efeitos na dinâmica de herbicidas no solo, sendo um sorvente eficiente para inúmeros herbicidas (SCHAUMANN, 2006; MARTIN et al., 2012).

De forma geral, a presença de biochar no solo favorece o processo sortivo dos herbicidas e desfavorece a ocorrência de processos de dessorção, lixiviação e degradação (SAFAEI KHORRAM et al., 2016). Esse panorama auxilia na inferência de algumas perspectivas. Por um lado, o aumento da sorção das moléculas na presença de biochar no solo leva a redução da biodisponibilidade dos herbicidas (CABRERA et al., 2011; AHMAD et al., 2014), representando menor eficiência no controle de plantas daninhas, sendo necessária a aplicação de maiores doses dos herbicidas para alcançar os mesmos níveis de controle de solos sem aplicação de biochar (CLAY & MALO, 2012; GRABER & KOOKANA, 2015).

Por outro lado, para herbicidas muito lixiviáveis, o aumento da sorção contribui para a redução da lixiviação e consequente atingimento de águas subterrâneas, enquanto também reduz o efeito de *carryover* no sistema de rotação de culturas (BEESLEY et al., 2011).

Portanto, diante da ausência de informações na literatura, considera-se importante o desenvolvimento de estudos que possam avaliar a influência da calagem do solo utilizando *L. calcareum* nos processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem com os herbicidas no ambiente, e que, por sua vez, impactam na sua persistência no solo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local e Coleta do Solo

Os ensaios foram conduzidos em casa de vegetação pertencente ao Grupo de Pesquisa em Plantas Daninhas e Pesticidas no Ambiente (PDPA) na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), localizada em Seropédica, RJ. As amostras de planossolo háplico distrófico (DOS DANTOS et al., 2018) foram coletadas na camada superficial (0-10 cm) de área no Setor de Grandes Culturas da UFRRJ (-22°45'39"S, -43°42'00"N, a 25 metros de altitude). Após coleta, o solo foi destorrado, seco e peneirado em malha de 2 mm.

3.2 Caracterização das Fontes de Cálcio

As fontes de cálcio empregadas para calagem do solo foram calcário dolomítico e *L. calcareum* (Primaz®), o qual é comercializado pela empresa Fertimar Mineração e Navegação S/A (Primasea). Conforme rotulagem dos produtos, a composição do calcário dolomítico correspondeu a CaO = 30% e MgO = 10% com PRNT = 76% e a composição do *L. calcareum* correspondeu a CaO = 32% e MgO = 2% com PRNT igual a 80%.

As análises de difratometria de raios-X foram conduzidas com as amostras de calcário dolomítico e *L. calcareum* em equipamento *Bruker-D2 PHASER* equipado com módulo linear rápido LYNXEYE™ e software DIFFRAC SUITE™. Os difratogramas foram obtidos usando uma radiação CuK α de $\lambda=1,541838$ Å, um filtro de Ni, uma tensão de 30 kVA e uma intensidade de corrente de 10 mA. As amostras foram suavemente moídas para preparação das lâminas para irradiação em uma faixa de 2-70 °2θ e em um tamanho de passo de 0,01 °2θ/0,5s. Os padrões foram interpretados com o auxílio de tabelas relatadas por Brindley e Brown (1980).

3.3 Incubação do Solo

O solo coletado, seco e peneirado foi utilizado para o experimento de incubação com calcário dolomítico e *L. calcareum*, conforme proposto por Stafanato (2009). A quantidade de 200 g de solo foi acondicionada em copo plástico e o solo foi mantido com umidade igual a 75% da sua capacidade de campo. Foram utilizadas doses crescentes de calcário dolomítico e *L. calcareum*, em triplicata, correspondentes a 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 10 t ha $^{-1}$. O pH do solo em água (1:2,5) foi determinado diariamente durante 7 dias e, posteriormente, aos 9, 11, 15 e 32 dias após a incubação, retirando-se amostras dos respectivos copos plásticos. A partir dos valores de pH obtidos, foram ajustadas as curvas de neutralização para as duas fontes de cálcio e calculada a quantidade de calcário dolomítico e *L. calcareum* necessária para atingir pH do solo igual a 6,0.

O solo sem calagem e o solo com pH igual a 6,0 foram utilizados nos experimentos de mobilidade e persistência dos herbicidas atrazina e S-metolacloro. A calagem do solo foi realizada com calcário dolomítico e *L. calcareum* nas doses equivalentes a 1,65 t ha $^{-1}$ e 0,98 t ha $^{-1}$, respectivamente. Com o auxílio de uma betoneira, foi realizada a homogeneização da fonte de cálcio junto ao solo. Na sequência, o solo foi devidamente acondicionado em sacos plásticos para adição de água destilada, mantendo-se o solo a 75% da capacidade de campo para que as reações químicas necessárias para elevação do pH ocorressem. Ressalta-se que o mesmo procedimento foi realizado para o solo sem calagem. Nessa etapa, foram retiradas amostras para análise físico-química do solo sem calagem e com calagem utilizando calcário dolomítico e *L. calcareum*.

3.4 Ensaio de Mobilidade em Colunas de PVC

Foram considerados dois experimentos distintos para cada herbicida (atrazina e S-metolacloro), sendo desenvolvidos em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. Os tratamentos foram arranjados em parcelas subdivididas, sendo as parcelas correspondentes à fonte de cálcio (sem calagem, calagem com calcário dolomítico e calagem com *L. calcareum*) e as subparcelas correspondentes às profundidades de coleta das amostras nas colunas de solo (0-10; 10-20; 20-30; 30-40; 40-50 cm).

Os experimentos foram conduzidos em colunas de policloreto de vinila (PVC) com 10 cm de diâmetro e 60 cm de altura, havendo aplicação de parafina no seu interior para evitar escorramento lateral de água. As colunas foram fechadas na extremidade inferior com tela plástica e preenchidas com solo até 50 cm de altura, totalizando 4 kg de solo por coluna. Posteriormente, as colunas foram acondicionadas em uma caixa plástica preenchida com água, para saturação do solo. Após o período de 24 horas, as colunas foram mantidas na posição vertical para drenagem do excesso de água.

A aplicação dos herbicidas no topo das colunas de PVC foi realizada através de pulverizador costal pressurizado a CO₂ (pontas TT1 110 02 com calibração para 150 L ha⁻¹). Para cada experimento, foram utilizadas as respectivas doses comerciais indicadas em bula para atrazina (2.400 g ia ha⁻¹) e S-metolacloro (1.680 g ia ha⁻¹), tendo como referência a cultura do milho (AGROLINK, 2023). Após a aplicação dos herbicidas, as colunas foram submetidas à simulação de 60 mm de chuva durante 2 horas. Em seguida, as colunas permaneceram em repouso para drenagem do excesso de água.

Para obtenção das respectivas amostras de solo, as colunas foram cortadas longitudinalmente e as amostras de solo foram removidas a cada 10 cm de profundidade. As amostras de solo foram homogeneizadas de acordo com a profundidade e mantidas em *freezer* até a condução das análises cromatográficas.

3.5 Ensaio de Persistência dos Herbicidas no Solo

Foram considerados dois experimentos distintos para cada herbicida (atrazina e S-metolacloro), sendo desenvolvidos em esquema fatorial 3x10+12 com quatro repetições. O fator A correspondeu à fonte de cálcio (sem calagem, calagem com calcário dolomítico e calagem com *L. calcareum*) e o fator B aos tempos de coleta do solo após a aplicação do herbicida, sendo eles: 1, 4, 7, 10, 15, 30, 60, 90, 120 e 150 dias após a aplicação (DAA). Além disso, houve adição de 12 testemunhas (sem aplicação de herbicida) com solo submetido às seguintes condições: sem calagem, com calagem utilizando calcário dolomítico e com calagem utilizando *L. calcareum*.

O solo submetido aos tratamentos sem calagem, com calagem utilizando calcário dolomítico e com calagem utilizando *L. calcareum* foi acondicionado em vasos plásticos com capacidade volumétrica igual a 300 mL. A massa de solo em cada vaso plástico foi equivalente a 400 g e a altura de solo totalizou 10 cm.

A aplicação dos herbicidas nos vasos plásticos foi realizada através de pulverizador costal pressurizado a CO₂ (pontas TT1 110 02 com calibração para 150 L ha⁻¹). Para cada experimento, foram utilizadas as respectivas doses comerciais indicadas em bula para atrazina (2.400 g ia ha⁻¹) e S-metolacloro (1.680 g ia ha⁻¹), considerando a cultura do milho (AGROLINK, 2023), com exceção das testemunhas.

Após a aplicação dos herbicidas, os vasos plásticos foram acondicionados em área externa à casa de vegetação, sendo realizadas as respectivas coletas em função dos tempos pré-definidos de 1, 4, 7, 10, 15, 30, 60, 90, 120 e 150 DAA. Após cada coleta, o solo foi homogeneizado, acondicionado em saco plástico e mantido em *freezer* até a condução das

análises cromatográficas e do bioensaio com espécies indicadoras da presença dos herbicidas no solo.

3.6 Método de extração e Quantificação dos Herbicidas

A extração dos herbicidas atrazina e S-metolacloro do solo e a quantificação desses por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrômetro de massas foram realizadas conforme método QuEChERS com modificações. Em tubos Falcon de 50 mL, foram adicionados 5 g de solo e 10 mL de acetonitrila. As amostras foram deixadas em repouso no escuro para completa evaporação do solvente. Posteriormente, foram agitadas por 30 minutos, submetidas a um banho ultrassônico por 30 minutos e centrifugadas por 5 minutos. Após a extração, 1 mL do sobrenadante foi retirado e acondicionado em *vials* para quantificação. O procedimento foi realizado em triplicata.

3.7 Condições Cromatográficas

A quantificação dos herbicidas atrazina e S-metolacloro foram realizadas utilizando UHPLC (cromatografia líquida de ultra eficiência) Nexera X2 (Shimadzu, Tóquio, Japão). Esse equipamento é equipado com duas bombas LC - 30AD, um desgaseificador DGU – 20A5R, um auto - *sampler* Sil - 30AC, um forno de coluna CTO - 30AC e um CBM – 20A controlador. A separação ocorreu em uma coluna Restek (Pinnacle DB AQ C18 de tamanho 50 x 2,1 mm, com partículas de 1,9 µm). A operação do cromatógrafo ocorreu com um fluxo de 0,15 mL min⁻¹ e volume de injeção de 5 µL, sendo as temperaturas do amostrador e do forno da coluna iguais a 15 e 40 °C, respectivamente. A fase móvel A correspondeu à água grau HPLC com 0,1% de ácido fórmico e fase móvel B à acetonitrila grau HPLC. A eluição ocorreu de forma isocrática, com o fluxo contendo 64% de fase móvel B para o herbicida atrazina e 70% para o herbicida S-metolacloro.

O espectrômetro de massa triplo quadrupolo da série LCMS-8040 (Shimadzu, Tóquio, Japão) com fonte de ionização por *eletrospray* (ESI) foi operado nos modos de ionização positivo e negativo. Os parâmetros para o monitoramento de reações múltiplas (MRM) estão resumidos na Tabela 3. A tensão de interface foi ajustada para 4,5 kV, temperatura da linha de dessolvatação foi de 250 °C, fluxo de gás nitrogênio de nebulização com 3 L min⁻¹; temperatura do bloco de 400 °C, fluxo de gás nitrogênio de secagem com 15 L min⁻¹; gás argônio de colisão com pressão de 230 kPa.

Tabela 3. Parâmetros cromatográficos otimizados.

Herbicida	Tempo de retenção (min)	Quantificação			Confirmação		
		MRM (m/z)	DP (V)	CE (V)	MRM (m/z)	D (V)	CE (V)
Atrazina	1,50	216,10 > 174,10	-18	-16	216,10 > 96,15	-18	-25
S-metolacloro	1,72	284,20 > 252,20	-26	-15	284,20 > 176,30	-18	-25

MRM – Monitoramento por reações múltiplas; DP – Potencial de decomposição; CE – Energia de colisão.

3.8 Parâmetros de Validação do Método de Extração

O método de extração foi validado para os seguintes parâmetros de desempenho: seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação, precisão, exatidão, efeito matriz e estudo de recuperação.

A seletividade do método foi avaliada através da comparação dos cromatogramas de MRM obtidos pelos extratos em branco e das amostras fortificadas para a concentração de

250 µg L⁻¹ para cada tipo de solo. A linearidade foi avaliada a partir de 12 níveis de calibração com concentrações variando de 2,5 a 2500 µg L⁻¹, preparados por diluições sucessivas das soluções de trabalho. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados baseados nos parâmetros da curva de calibração, sendo o LD e LQ 3 e 10 vezes, respectivamente, o valor da relação do desvio padrão do coeficiente linear da regressão com o coeficiente angular da curva analítica. A repetibilidade do método foi demonstrada por meio do desvio padrão relativo (RSD), sendo o RSD calculado para seis medições consecutivas em dois níveis de concentração (250 e 2500 µg L⁻¹) de soluções dos padrões de atrazina e S-metolacloro.

O efeito matriz foi estudado pela comparando da inclinação de curvas de calibração com os mesmos níveis de concentração preparados nos solos para cada herbicida e em acetonitrila (KACZYŃSKI, 2017). Os ensaios de recuperação foram determinados nos solos em dois níveis de fortificação 50 e 500 µg kg⁻¹, sendo realizadas três repetições para cada nível. Em tubos Falcon de 50 mL, foram adicionados 5 g de solo e 1 mL da solução de incorporação. As amostras foram deixadas em repouso no escuro para completa evaporação do solvente. Posteriormente, foram agitadas por 30 minutos, submetidas a um banho ultrassônico por 30 minutos e centrifugadas por 5 minutos. As amostras que receberam apenas o solvente (sem herbicida) foram submetidas às mesmas condições como controle. Após a extração, 1 mL do sobrenadante das soluções de amostra fortificadas e das soluções de amostra não fortificadas foram utilizadas para quantificar a recuperação.

3.9 Seleção de Plantas Bioindicadoras

A seleção de plantas bioindicadoras foi realizada para cada herbicida (atrazina e S-metolacloro). Os dois experimentos foram conduzidos em bandejas de polietileno com capacidade volumétrica igual a 7,5 L, com delineamento inteiramente casualizado e quatro repetições.

Cinco espécies foram semeadas em linha com seis sementes por linha, sendo elas: capim-braquiária (*Brachiaria decumbens*), melancia (*Citrullus lanatus*), pepino (*Cucumis sativus*), tomate (*Solanum lycopersicum L.*) e sorgo (*Sorghum bicolor*). Após a semeadura, os herbicidas foram aplicados em doses correspondentes a 1/4*D; 1/2*D e D, sendo D a dose comercial recomendada para atrazina (2.400 g ia ha⁻¹) e S-metolacloro (1.680 g ia ha⁻¹), considerando a cultura do milho (AGROLINK, 2023); além das testemunhas (sem aplicação de herbicida).

Após a aplicação dos herbicidas, foram realizadas avaliações de fitotoxicidade aos 14 e 28 DAA, onde a análise visual ocorreu através de notas atribuídas ao dano (injúria) das plantas, variando entre 0 a 100%, onde 0% representou a ausência de sintomas e 100% representou a morte da planta (FRANS & CROWLEY, 1986). Aos 28 DAA, procedeu-se com a coleta das plantas. A parte aérea das plantas foi acondicionada em sacos de papel, permanecendo em estufa de circulação forçada de ar a 55±5°C até massa constante. Posteriormente, a parte aérea das plantas foi pesada em balança analítica para obtenção da massa seca de parte aérea (MSPA).

3.10 Bioensaio de Indicação da Presença dos Herbicidas no Solo

A indicação da presença dos herbicidas atrazina e S-metolacloro no solo foram realizadas pelo método biológico através da semeadura de pepino (*Cucumis sativus*) e sorgo (*Sorghum bicolor*), respectivamente. As amostras de solo foram previamente descongeladas e acondicionadas em vasos plásticos com capacidade volumétrica de 300 mL, realizando-se a semeadura de cinco sementes de espécie bioindicadora por vaso.

As plantas bioindicadoras foram cultivadas até 28 dias após a emergência (DAE) em casa de vegetação e foram avaliadas quanto à fitotoxicidade nos períodos de 14 e 28 DAE. Aos 28 DAE, as plantas foram coletadas, medindo-se a estatura da parte área (EPA) e a estatura de raiz (ER). Posteriormente, a parte aérea e a raiz das plantas foram acondicionadas em sacos de papel, permanecendo em estufa de circulação forçada de ar a $55\pm5^{\circ}\text{C}$ até massa constante. As amostras foram pesadas em balança analítica para obtenção da MSPA e da massa seca de raiz (MSR).

3.11 Condições Climáticas

Foi realizado acompanhamento de temperatura, umidade relativa do ar e precipitação, ao longo do ano de 2021, através dos dados da estação de Seropédica/RJ monitorados pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2021), sendo realizada a média semanal dos parâmetros. As temperaturas mínima e máxima durante o período de realização dos experimentos foram iguais a 18 e 25 °C, respectivamente (Figura 3A). A umidade relativa do ar variou entre 57 e 82% (Figura 3B) e a precipitação variou entre 0 e 0,42 mm, com valor máximo atingido na décima quinta semana, correspondente a 111 dias após a aplicação dos herbicidas atrazina e S-metolacloro (Figura 3C).

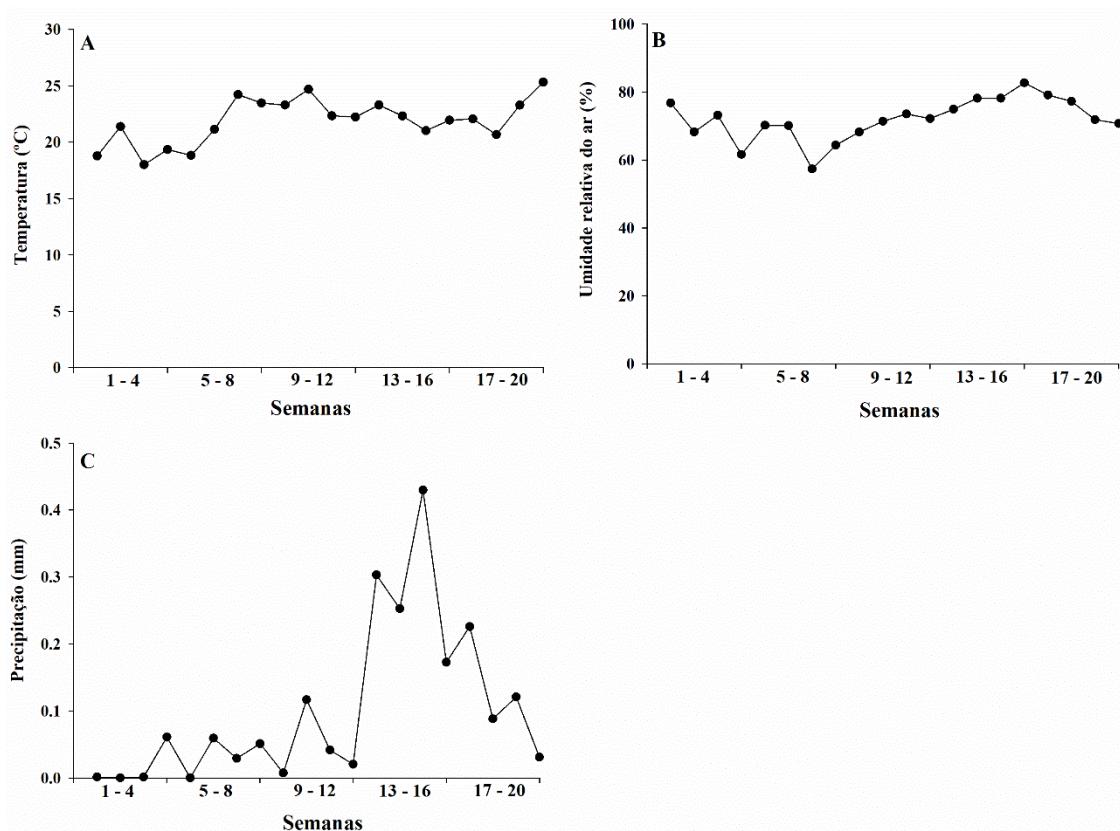


Figura 3. Média semanal das condições de temperatura, em °C (A), umidade relativa do ar, em % (B) e precipitação, em mm (C), nas quais o solo permaneceu durante o período de realização dos experimentos de persistência para os herbicidas atrazina e S-metolacloro.

3.12 Análise dos Dados

Os dados dos valores de pH do solo em função das doses de calcário dolomítico e *L. calcareum*, em t ha⁻¹, foram avaliados em gráficos de dispersão, ajustando-os ao modelo de regressão não linear exponencial com três parâmetros. A obtenção dos parâmetros das equações e dos coeficientes de determinação (R^2) foi realizada através do programa SigmaPlot v. 15.0 (*Exact Graphs e Data Analysis*) para Windows.

As concentrações dos herbicidas atrazina e S-metolacloro, em µg.kg⁻¹, em função da profundidade, em cm, foram avaliadas em gráfico de barras com desvio padrão através do programa SigmaPlot v. 15.0 (*Exact Graphs e Data Analysis*) para Windows, sendo realizadas comparações por estatística descritiva.

As concentrações de atrazina e S-metolacloro, em µg.kg⁻¹, em função do tempo após a aplicação dos herbicidas, em dias, foram avaliadas em gráfico de dispersão, sendo aplicado o modelo de regressão não linear correspondente à cinética de dissipaçao do herbicida no solo proposto por Paul & Clark (1996), conforme Equação 5 a seguir:

$$C = C_0 * e^{-k*t} \quad (5)$$

Onde: C_0 e C = concentrações do herbicida no tempo zero e t , respectivamente, em µg.kg⁻¹;

k = constante de dissipaçao, em dias⁻¹;

t = tempo, em dias.

A obtenção dos parâmetros da equação 1 e do coeficiente de determinação (R^2) foi realizada através do programa SigmaPlot v. 15.0 (*Exact Graphs e Data Analysis*) para Windows.

O tempo de meia-vida no solo, correspondente ao tempo necessário para que metade da concentração inicial de herbicida seja dissipada, foi calculado pela seguinte Equação 6:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (6)$$

Onde: $t_{1/2}$ = tempo de meia-vida, em dias.

Os dados de fitotoxicidade e MSPA referentes à seleção das plantas bioindicadoras foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e comparados pelo teste de Tukey ($p<0,05$) pelo programa R Core Team (2018). Posteriormente, os dados foram consolidados em gráficos de barras com desvio padrão através do programa SigmaPlot v. 15.0 (*Exact Graphs e Data Analysis*) para Windows.

Os dados de fitotoxicidade, EPA, ER, MSPA e MSR, obtidos no bioensaio para indicação da presença dos herbicidas, foram avaliados em gráfico de dispersão com desvio padrão através do programa SigmaPlot v. 15.0 (*Exact Graphs e Data Analysis*) para Windows, sendo realizadas comparações por estatística descritiva.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Fontes de Cálcio

As análises mineralógicas qualitativas representadas nos difratogramas de raios-X demonstraram predominância de calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$) na composição do calcário dolomítico (Figura 4A) e de calcita na composição do *L. calcareum* (Figura 4B), seguida por quartzo (SiO_2) e aragonita (CaCO_3). Foi constatado também que a composição do calcário dolomítico apresentou maior número de constituintes não carbonáticos em comparação à composição do *L. calcareum*.

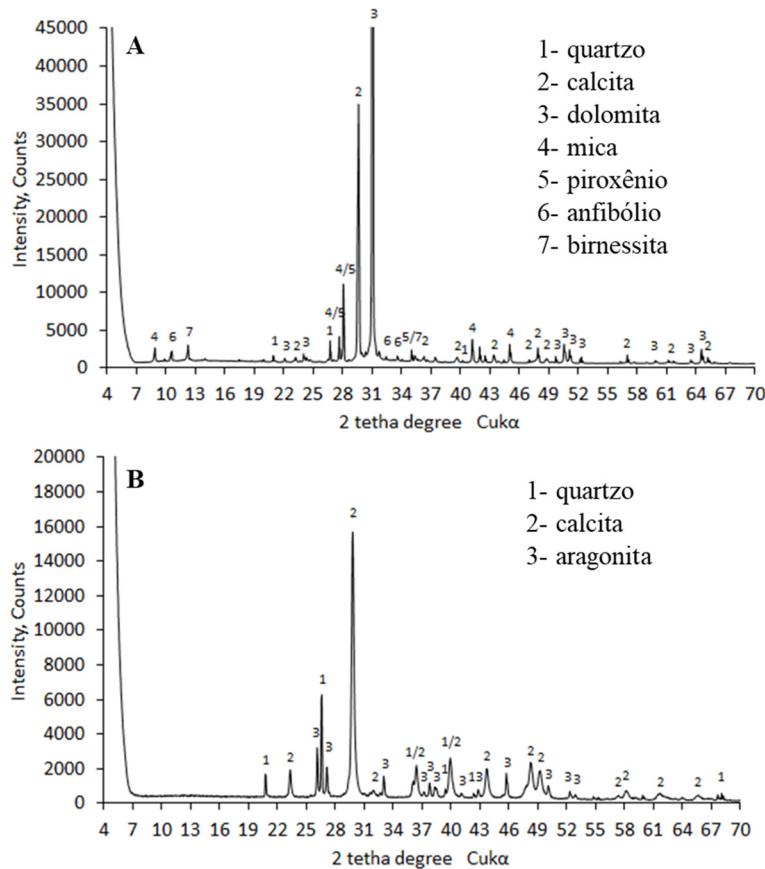


Figura 4. Difratogramas de raios-X de calcário dolomítico (A) e *L. calcareum* (B) utilizados para realização da calagem do solo.

Segundo Caletti (2017), os difratogramas de raios-X também demonstraram alta incidência de calcita nas amostras de *L. calcareum*, além de incidência intermediária de aragonita e baixa incidência de quartzo. Ao caracterizar amostras de *L. calcareum* antes e após tratamento termoquímico, foram relatados picos de carbonato de cálcio com estrutura cristalina de calcita e aragonita, não havendo alteração da fase cristalina após o tratamento (ALMEIDA et al., 2021). Duas fases predominantes também foram identificadas por Veneu et al. (2019), sendo o maior constituinte do *L. calcareum* a calcita, seguido da aragonita.

De forma geral, os bioclásticos são considerados muito ricos em carbonato de cálcio e possuem elevado grau de pureza (NASCIMENTO et al., 2010). Como esperado, esses resultados corroboram com o encontrado no presente estudo, considerando que a calcita é o

principal constituinte de depósitos marinhos de carbonato de cálcio e pode adquirir estrutura de aragonita se intensamente moída (KLEIN & DUTROW, 2008; VENEU et al., 2019). A aragonita é basicamente um carbonato de cálcio mais solúvel em água e menos estável do que a calcita (SULPIS et al., 2022). Além disso, a área de superfície específica e o volume de poros da aragonita biogênica podem ser considerados maiores em comparação à aragonita não biogênica e à calcita (PIETRO et al., 2003). Nesse caso, sua presença na composição do *L. calcareum* pode contribuir para que as reações no solo ocorram de forma mais rápida e efetiva, quando comparado ao calcário dolomítico.

No difratograma de raios-X obtido por Esper Neto et al. (2020) para calcário agrícola comum, os picos corresponderam a apenas calcita mineral e quartzo. No entanto, frações não carbonáticas, consideradas impurezas, foram observadas em diferentes tipos de produtos comerciais de calcário agrícola, como: quartzo, mica, esmectita, feldspato, caulinita, montmorillonita e clorita (GRAFTON et al., 2011), demonstrando grande variabilidade em termos de pureza desse material quando comparado ao *L. calcareum*.

4.2 Incubação do Solo com Calcário Dolomítico e *L. calcareum*

Os valores de pH do solo demonstraram-se estáveis a partir do quinto dia de incubação do solo, tanto com calcário dolomítico (Figura 5A) quanto com *L. calcareum* (Figura 5B), independentemente da concentração utilizada.

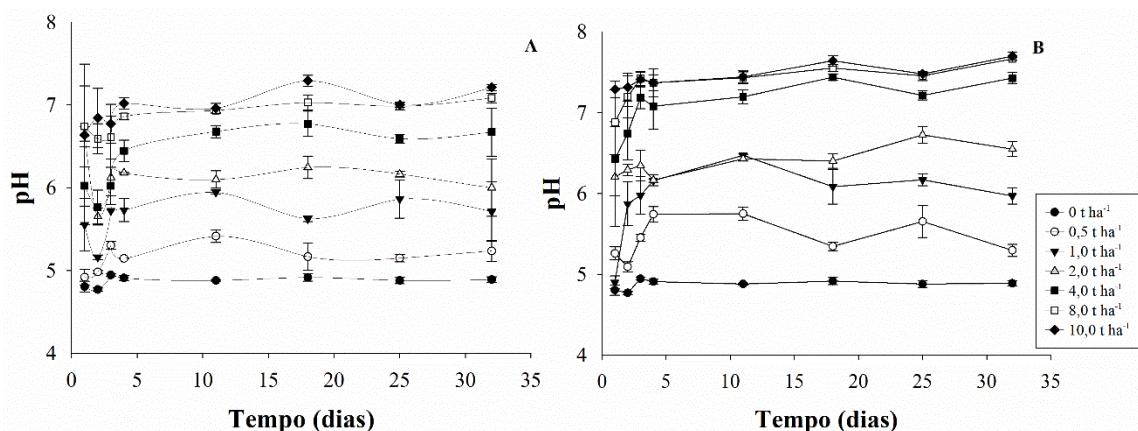


Figura 5. Tempo de estabilização do pH do solo em função das doses de calcário dolomítico (A) e *L. calcareum* (B) adicionados ao solo.

A partir das curvas de pH do solo em função das doses de calcário dolomítico (Figura 6A) e *L. calcareum* (Figura 6B) adicionadas ao solo, observou-se menor inclinação na fase inicial da curva referente à calagem utilizando calcário dolomítico em comparação à calagem utilizando *L. calcareum*. Da mesma forma, na fase de estabilização da curva, o solo com calagem utilizando calcário dolomítico apresentou menores valores de pH do solo em relação ao solo com calagem utilizando *L. calcareum*.

Isso demonstra que maior resistência à elevação do pH do solo utilizando-se calcário dolomítico em comparação ao *L. calcareum*, já considerando as correções previamente realizadas em função dos valores de PRNT das respectivas fontes de cálcio. O decréscimo na capacidade de neutralização do calcário encontra-se relacionado à presença de traços minerais em sua composição, o que diminui o grau de pureza do material (QUAGGIO, 2000) em comparação ao *L. calcareum* utilizado. Ressalta-se que as equações obtidas a partir do ajuste das curvas foram utilizadas para o cálculo das doses de calcário dolomítico e *L. calcareum* necessárias para se garantir valor de pH do solo igual a 6,0.

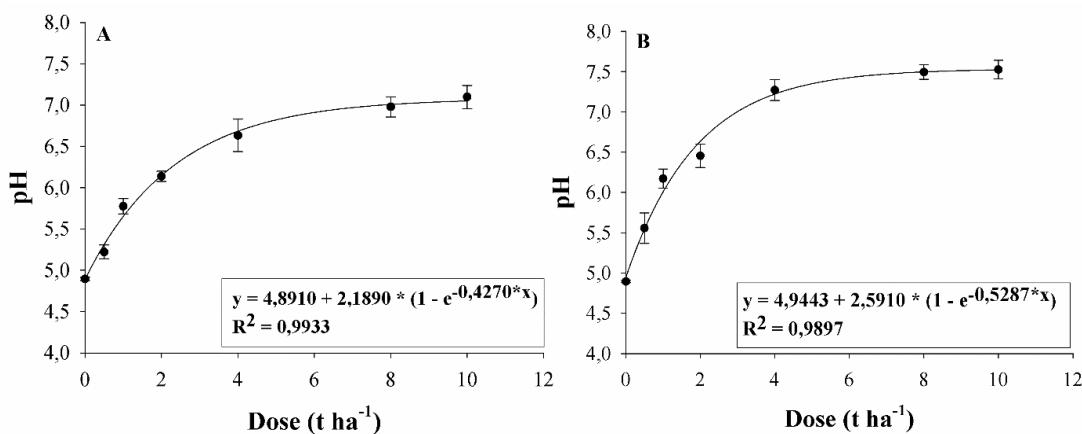


Figura 6. Curva de pH do solo em função das doses de calcário dolomítico (A) e *L. calcareum* (B) adicionados ao solo.

As doses de calcário dolomítico e *L. calcareum* encontradas foram iguais a 1,65 e 0,98 t ha⁻¹, respectivamente. Nesse caso, a dose de *L. calcareum* para obtenção do pH do solo igual a 6,0 foi, aproximadamente, 60% da dose estimada para o calcário dolomítico. Os resultados das análises físico-químicas das amostras do solo sem calagem e após a incubação com calcário dolomítico e *L. calcareum* encontram-se apresentados na Tabela 4. Além da elevação do pH do solo, foi possível observar aumento dos teores de cálcio e magnésio para as duas fontes de cálcio utilizadas.

Tabela 4. Resultados das análises físico-químicas das amostras de solo coletado em Seropédica/RJ submetido aos tratamentos sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando *L. calcareum*^a.

Atributos	Unidades	SSC	SCD	SLC
pH (H ₂ O)	-	4,80	5,97	5,99
P	mg dm ⁻³	3,00	2,49	1,69
K	mg dm ⁻³	40,88	34,75	37,25
Na	Cmolc dm ⁻³	0,04	0,04	0,05
Ca	Cmolc dm ⁻³	2,50	3,07	3,08
Mg	Cmolc dm ⁻³	1,20	1,48	1,47
K	Cmolc dm ⁻³	0,10	0,09	0,10
Al	Cmolc dm ⁻³	0,00	0,00	0,00
H+Al	Cmolc dm ⁻³	3,96	2,81	2,64
S	Cmolc dm ⁻³	3,85	4,67	4,69
T	Cmolc dm ⁻³	7,81	7,48	7,33
V	%	52,08	62,96	64,55
M	%	0,00	0,00	0,00
N	%	0,52	0,62	0,70

Continua...

Continuação da **Tabela 4**.

Atributos	Unidades	SSC	SCD	SLC
T	Cmolc dm ⁻³	3,85	4,67	4,69
C	g kg ⁻¹		15,48	
Areia	%		52	
Silte	%		28	
Argila	%		20	

^aAnálise realizada no Laboratório de Manejo e Conservação do Solo e da Água (LMCSA) da UFRRJ, segundo a metodologia da EMBRAPA (1997); SSC – Solo sem calagem; SCD – Solo incubado com calcário dolomítico em pH 6,0; SLC – Solo incubado com *L. calcareum* em pH 6,0; S – soma de bases trocáveis (S= Ca + Mg + K + Na); T – CTC a pH 7,0; V- (S/T)*100; m – saturação por alumínio; n – saturação por sódio; t – capacidade de troca efetiva de cátions (CTC efetiva); C – carbono total.

Em experimento comparativo entre a utilização de *L. calcareum* e calcário dolomítico, três solos das classes Neossolo Quartzarênico, Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (textura média) e Argissolo Vermelho distrófico (textura muito argilosa) apresentaram mesma tendência de elevação do pH do solo, neutralização da acidez trocável e incremento dos teores de Ca²⁺ e Mg²⁺, indicando efeito positivo do *L. calcareum* em promover a correção da acidez do solo (MELO & NETO, 2003). Da mesma forma, a utilização de calcário comum e calcário biogênico (*Lithothamnium*) em solo Latossolo Vermelho Eutroférrego (textura muito argilosa) não apresentou diferença quanto à capacidade de promover o aumento do pH do solo, tanto nas formulações em pó quanto nas formulações granulares, indicando viabilidade da utilização de fontes biogênicas em alternativa a fontes minerais (ESPER NETO et al., 2020).

4.3 Validação do Método de Extração

O método utilizado para a extração dos herbicidas no solo demonstrou seletividade, considerando que não foram observadas interferências de outros componentes e alterações nos tempos de retenção dos herbicidas atrazina e S-metolacloro, de acordo com as respectivas transições de MRM (Figura 7). O tempo de retenção dos herbicidas atrazina e S-metolacloro foi de aproximadamente 1,5 e 1,8 minutos, respectivamente, considerando tanto o solo sem calagem quanto o solo incubado com calcário dolomítico e com *L. calcareum*. Isso indica que o pico de resposta é exclusivamente dos compostos de interesse, assegurando a seletividade do método (RIBANI et al., 2004).

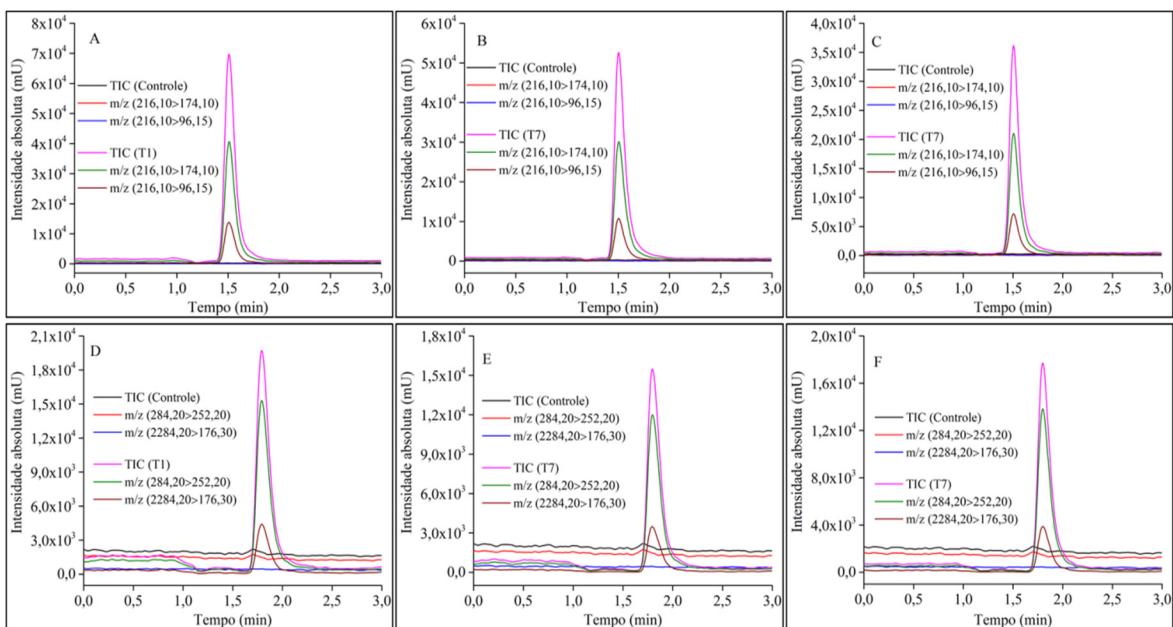


Figura 7. Cromatogramas (LC-MS/MS) na matriz de solo em branco e fortificado na concentração de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os herbicidas atrazina (A, B e C) e S-metolacloro (D, E e F), considerando solo sem calagem, solo incubado com calcário dolomítico e solo incubado com *L. calcareum*, respectivamente.

A linearidade foi avaliada para as concentrações 2,5, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2500 $\mu\text{g L}^{-1}$. A resposta do detector foi linear em todo intervalo de calibração, sendo a regressão linear obtida pela área do pico dos analitos em relação à concentração de cada injeção, conforme Figura 8. A linearidade pode ser confirmada pelos altos valores dos coeficientes de determinação (R^2).

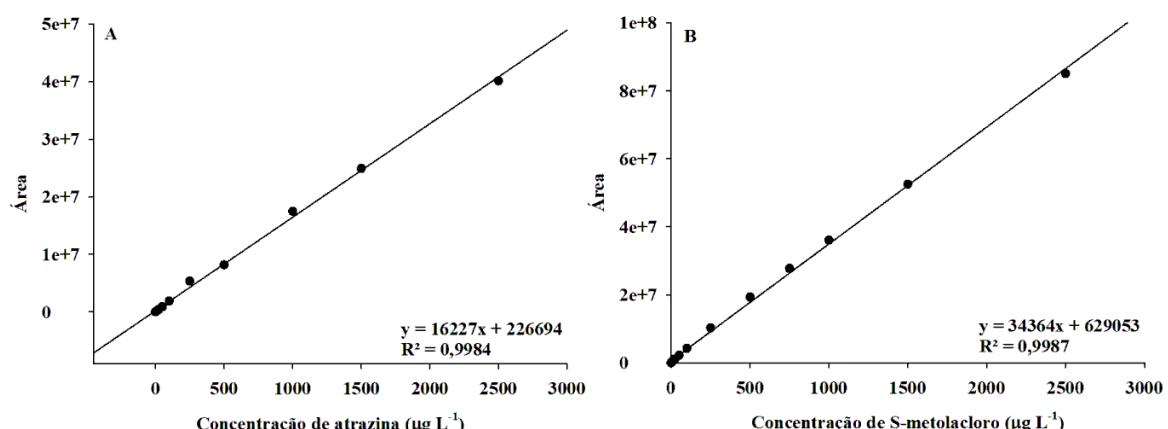


Figura 8. Curva analítica para os herbicidas atrazina (A) e S-metolacloro (B) em acetonitrila.

Os valores dos limites de detecção e quantificação obtidos revelam baixa sensibilidade do detector em identificar e quantificar com exatidão a presença de resíduos de atrazina e S-metolacloro no solo. Os valores de LD e LQ obtidos para o herbicida atrazina foram iguais a 0,04 e 0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para o herbicida S-metolacloro, os valores de LD e LQ corresponderam a 0,14 e 0,42 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

A injeção consecutiva de seis amostras para cada uma das concentrações iguais a 250 e 2500 $\mu\text{g L}^{-1}$ revelou boa precisão do método de extração, considerando que os valores

encontrados para o desvio padrão relativo (RSD) foram inferiores a 20% (Tabela 5). A repetitividade representa a concordância entre os resultados de ensaio independentes repetidos de uma mesma amostra em condições semelhantes, sendo aceitos valores de RSD até 20% (RIBANI et al., 2004).

Tabela 5. Área média dos picos dos analitos e respectivos valores de desvio padrão relativo (RSD) obtidos nas análises de amostras de solo submetidos à aplicação de atrazina e S-metolacloro.

Herbicida	Concentração (mg L ⁻¹)	Área	RSD (%)
Atrazina	250	4.794.951	3,27
	2.500	38.886.187	1,37
S-metolacloro	250	10.310.903	4,01
	2.500	84.622.064	0,82

Em termos de efeito matriz, os solos tratados com o herbicida atrazina apresentaram sinal negativo, enquanto com o herbicida S-metolacloro, o sinal foi positivo (Tabela 6). Um efeito matriz positivo é indício de aumento de sinal no equipamento e um efeito matriz negativo indica a supressão de sinal. Segundo Kaczyński, (2017), um efeito matriz menor do que 20% pode ser considerado pequeno, não sendo capaz de afetar significativamente a indicação do sinal do equipamento. Como todos os valores encontrados para o efeito matriz estão abaixo de 20%, a influência que o solo sem calagem e com calagem utilizando calcário dolomítico e *L. calcareum* causa na diminuição ou ampliação do sinal foi considerada insignificante.

Tabela 6. Resultado do efeito matriz para as amostras de solo submetido aos tratamentos sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando *L. calcareum*, para os ensaios com os herbicidas atrazina e S-metolacloro.

Herbicida	Solo	Efeito matriz (%)
Atrazina	SSC	-9,02
	SLC	-12,10
	SCD	-8,35
S-metolacloro	SSC	5,40
	SLC	12,15
	SCD	9,38

SSC – Solo sem calagem; SCD – Solo incubado com calcário dolomítico em pH 6,0; SLC – Solo incubado com *L. calcareum* em pH 6,0; RSD – desvio padrão relativo, LD – limite de detecção, LQ – limite de quantificação; R² – coeficiente de determinação.

As recuperações percentuais obtidas para os solos tratados com os herbicidas atrazina e S-metolacloro nas concentrações de 50 e 500 µg kg⁻¹ apresentaram valores entre 81 e 96% com RSD menor ou igual a 6,7% (Tabela 7). Nesse caso, os resultados confirmam a efetividade do método de extração de resíduo dos respectivos herbicidas nas matrizes, considerando que esses se encontram entre 70 e 120% de recuperação e com RSD de até 20% (KACZYŃSKI, 2017).

Tabela 7. Recuperação percentual dos herbicidas atrazina e S-metolacloro no solo submetido ao tratamento sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando *L. calcareum*.

Herbicida	Solo	Concentração			
		$50 \mu\text{g kg}^{-1}$		$500 \mu\text{g kg}^{-1}$	
		Recuperação (%)	RSD (%)	Recuperação (%)	RSD (%)
Atrazina	SSC	89,05	0,56	82,80	0,46
	SCD	89,85	6,23	82,81	0,87
	SLC	84,00	0,16	81,57	6,70
S-metolacloro	SSC	91,36	2,53	95,44	2,72
	SCD	88,71	0,78	95,77	2,10
	SLC	89,04	0,35	96,14	3,36

SSC – Solo sem calagem; SCD – Solo incubado com calcário dolomítico em pH 6,0; SLC – Solo incubado com *L. calcareum* em pH 6,0; RSD – desvio padrão relativo.

4.4 Mobilidade do Herbicida Atrazina no Solo

Os resultados obtidos após a extração e quantificação do herbicida atrazina no solo submetido aos tratamentos encontram-se na Figura 9.

Pode-se observar que, no tratamento sem calagem do solo, as maiores concentrações do herbicida atrazina foram encontradas em até 20 cm de profundidade (Figura 9A). A média das concentrações de atrazina na camada 0-10 cm foi equivalente a $280 \mu\text{g kg}^{-1}$, enquanto na camada 10-20 cm correspondeu a $246 \mu\text{g kg}^{-1}$. Nesse sentido, foi possível inferir que 90% das moléculas de atrazina permaneceram na profundidade entre 0 e 20 cm de solo, em relação ao total de herbicida extraído e quantificado ao longo de todo perfil das colunas de PVC (equivalente a 50 cm de solo). Ressalta-se que a camada entre 40 e 50 cm de solo apresentou apenas 1% do total de atrazina extraído e quantificado.

Para o tratamento no qual o solo foi submetido à calagem utilizando calcário dolomítico, a média das concentrações de atrazina permaneceu distribuída de forma mais uniforme em até 40 cm de profundidade (Figura 9B). Entre 0 e 40 cm de solo, a média das concentrações do herbicida variou entre $56 \mu\text{g kg}^{-1}$ (entre 0 e 10 cm) e $111 \mu\text{g kg}^{-1}$ (entre 30 e 40 cm). Nesse caso, a profundidade de 30 a 40 cm apresentou a maior concentração de atrazina em relação às demais profundidades, a qual compreendeu a 32% do total de herbicida extraído e quantificado. Entre 40 e 50 cm de solo, a concentração de atrazina foi equivalente a 3% do total de herbicida extraído e quantificado.

O solo submetido à calagem utilizando *L. calcareum* apresentou maior concentração do herbicida atrazina na profundidade entre 10 e 20 cm da coluna de PVC, com valor equivalente a $199 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Figura 9C). Isso correspondeu a 45% do total de herbicida extraído e quantificado. A porcentagem de atrazina obtida na última profundidade analisada também foi equivalente a 3% do total de herbicida extraído e quantificado, assim como no tratamento do solo submetido à calagem utilizando calcário dolomítico.

A concentração do herbicida atrazina na camada mais superficial do solo foi cinco vezes maior no solo sem calagem em comparação ao solo com calagem utilizando calcário dolomítico e, ainda, três vezes maior em comparação ao solo com calagem utilizando *L. calcareum*. Dessa forma, foi possível inferir que a mobilidade do herbicida atrazina aumenta com a prática da calagem do solo e se diferencia em relação ao tipo de fonte de cálcio utilizado. Nesse caso, ao se utilizar *L. calcareum*, mais de 60% do total de herbicida extraído e quantificado permaneceram na zona efetiva do sistema radicular, indicando menor mobilidade ao se comparar com o solo com calagem utilizando calcário dolomítico.

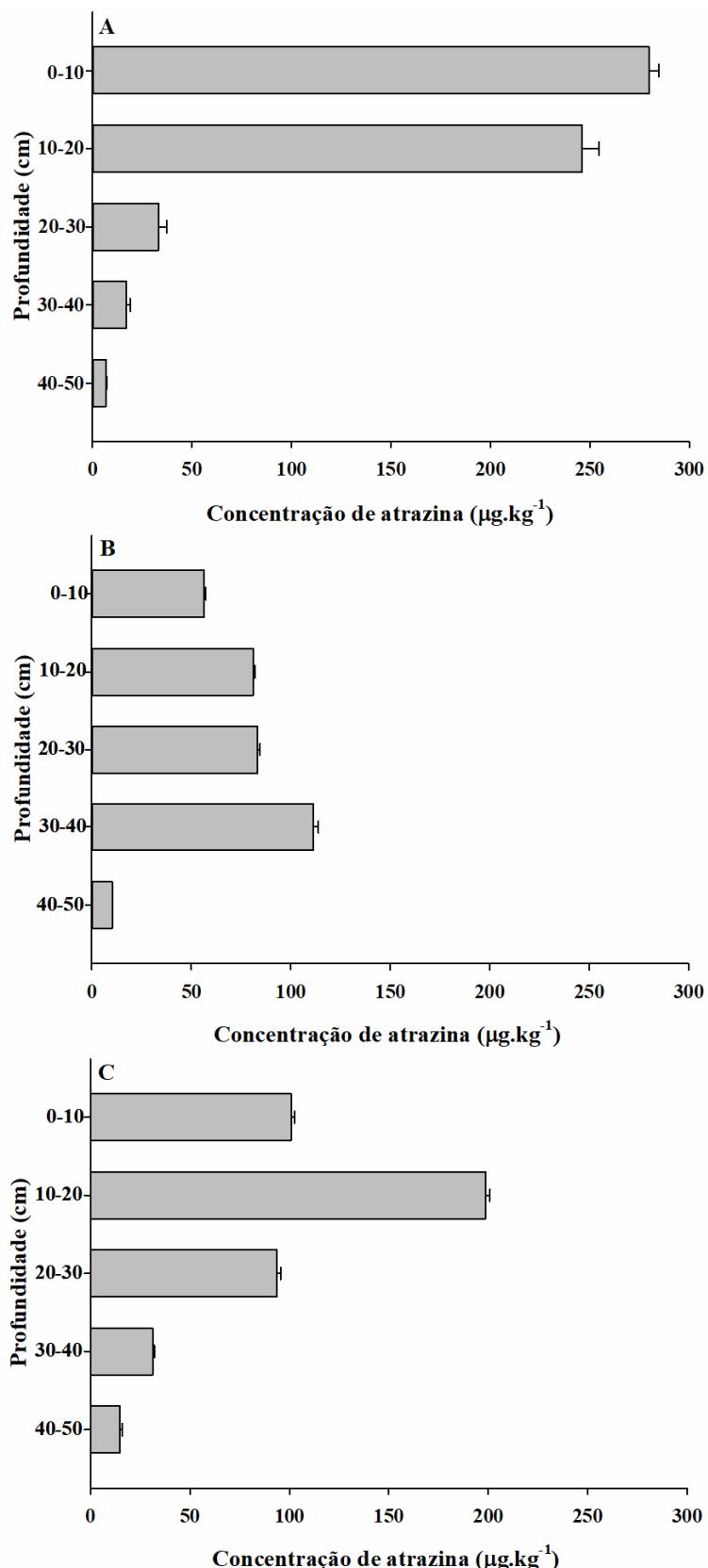


Figura 9. Média das concentrações de atrazina, em $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, ao longo do perfil das colunas de PVC preenchidas com solo submetido aos tratamentos sem calagem (A), com calagem utilizando calcário dolomítico (B) e com calagem utilizando *L. calcareum* (C).

A elevação do pH do solo, em decorrência da calagem, (GOULDING, 2016) representa um fator relevante para a dinâmica dos herbicidas no solo, influenciando em seus processos sortivos e dessortivos devido às modificações das cargas das moléculas, da morfologia e das propriedades das superfícies do solo (YUE et al., 2017). Como a sorção das moléculas aos coloides do solo corresponde ao primeiro processo a ocorrer após a introdução dos herbicidas no solo, ela afeta diretamente os demais, incluindo a lixiviação (KOOKANA et al., 2010).

Como mencionado anteriormente, o herbicida atrazina é uma base fraca com valor de pK_b igual a 1,7 (SENSEMAN, 2007). De acordo com Traghetta et al. (1996), menos de 1% das moléculas de atrazina encontram-se na forma protonada acima de pH do solo igual a 3. Isso contribui para explicar os mecanismos de interação entre as moléculas desse herbicida e os coloides do solo, principalmente, a matéria orgânica do solo, a qual é significativamente responsável pela retenção do herbicida atrazina no solo (VRYZAS et al., 2007).

Em valores de pH do solo próximos ao pK_b da molécula da atrazina, a sorção via ligação de hidrogênio entre os grupos carboxílicos da matéria orgânica do solo e as aminas secundárias e terciárias do anel do herbicida é favorecida e ocorre exclusivamente em valores de pH menores que 4 (MARTIN-NETO et al., 1996). Em adição às ligações de hidrogênio, as interações hidrofóbicas entre as moléculas de atrazina e a matéria orgânica do solo contribuem para o aumento da sorção, considerando o caráter mais globular atribuído às substâncias húmicas em baixos valores de pH, aumentando a quantidade de sítios hidrofóbicos (SPOSITO et al., 1996). Esses dois mecanismos de sorção colaboram significativamente para que a máxima sorção do herbicida atrazina ao solo ocorra em pH igual a 3 (TRAGHETTA et al., 1996; YUE et al., 2017).

Em contrapartida, o aumento do pH do solo contribui para a hidrólise de grupamentos carbonil, hidroxil e outros grupos funcionais da superfície do solo, bem como para a dissolução da matéria orgânica do solo, resultando na diminuição de sítios de sorção para as moléculas de atrazina (YUE et al., 2017) e no aumento de cargas aniônicas do solo (MUDHOO & GARG, 2011). Conforme observado por Martin-Neto et al. (2001), a capacidade sortiva do herbicida atrazina em ácidos húmicos e fúlvicos com pH próximo a 6 diminuiu em até três vezes em comparação à capacidade sortiva do herbicida atrazina quando o valor de pH se encontrava próximo a 5, corroborando com o encontrado pelo presente estudo.

Além disso, há uma tendência de dessorção das moléculas de atrazina no solo. Nesse sentido, maior quantidade do herbicida atrazina é capaz de retornar à solução do solo em condições de pH elevado (CLAY & KOSKINEN, 1990); enquanto, em condições de pH baixo, a dessorção das moléculas de atrazina é desfavorecida, principalmente, pela formação de resíduo ligado e pelo aprisionamento das moléculas do herbicida em meso ou microporos das matrizes orgânicas devido à deformação das moléculas da matéria orgânica do solo (OREN & CHEFETZ, 2005).

Yue et al. (2017) observaram histerese negativa para três tipos de solo com valores de pH iguais a 4,19; 5,21 e 7,50 e teores de carbono orgânico equivalentes a 3,23; 4,19 e 6,37%, respectivamente. O maior valor de histerese, correspondente a 2,14, foi observado para o solo com maior valor de pH, indicando maior favorecimento da dessorção das moléculas de atrazina à solução do solo (YUE et al., 2017). Além disso, para outros três solos com valores de pH iguais a 7,15; 8,60 e 5,45 e respectivos teores de carbono orgânico iguais a 2,13; 0,58 e 0,54%, o índice de histerese foi maior que a unidade para os dois primeiros solos, sendo consideravelmente maior para o solo com valor de pH igual a 8,60 (LIU et al., 2021), indicando o favorecimento da dessorção das moléculas de atrazina em valores de pH elevados.

Dessa forma, os processos de sorção e dessorção do herbicida atrazina regulam seu movimento ao longo do perfil do solo. Dois mecanismos distintos estão envolvidos no movimento das moléculas de atrazina no solo: o transporte lento pela matriz do solo, o qual é controlado pela cinética de sorção do herbicida e pelas reações de degradação, e o rápido movimento das moléculas pelos macroporos (MUDHOO & GARG, 2011). Nesse sentido, é possível estabelecer uma correlação entre os processos, pela qual a menor capacidade de sorção das moléculas de atrazina em determinado solo aumenta a mobilidade e o escoamento superficial desse herbicida (CORREIA et al., 2007).

Um experimento em condições de campo, com a aplicação do herbicida atrazina e irrigação na ordem de 40 mm na sequência, apontou que a concentração de herbicida detectada em amostras de solo a 160 cm de profundidade foi equivalente a $211 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo considerado que essa alta concentração de atrazina em camadas mais profundas de solo em poucas horas após a aplicação pode indicar que os processos de degradação e sorção do herbicida atrazina não são tão efetivos em curto período de tempo (VRYZAS et al., 2012), favorecendo a sua lixiviação. Para um solo com valor de pH igual a 5,2 e teor de carbono orgânico igual a 29 g kg^{-1} , Prata et al. (2003) observaram que a soma das frações dessorvidas e lixiviadas das moléculas de atrazina correspondeu a 53 e 65% para os sistemas de manejo de plantio direto e convencional, respectivamente, apresentando maior quantidade de herbicida nas camadas de 0 a 5 cm e 15 a 20 cm; conforme também observado no presente estudo.

Ao avaliar a sorção e a lixiviação de um Argissolo Vermelho Amarelo distrófico em condições de campo, observou-se que os tratamentos de calagem e calagem + fosfatagem diminuíram a sorção e aumentaram a lixiviação do herbicida atrazina, sendo a elevação do pH do solo de 6,0 para 7,6 e 8,3, respectivamente (LIMA et al., 2020). Nesse estudo, os valores de Kf na camada de 0-10 cm foram iguais a $2,61$; $1,40$ e $1,33 \mu\text{mol}^{(1-1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ para os tratamentos controle, calagem e calagem + fosfatagem, respectivamente. Além disso, para o tratamento controle, as maiores concentrações de atrazina encontravam-se na camada de 0 a 30 cm, enquanto nos tratamentos calagem e calagem + fosfatagem, as concentrações de atrazina mantiveram-se elevadas em até 50 cm de profundidade de solo, principalmente, considerando o tratamento calagem + fosfatagem, para o qual foi encontrado o valor de $0,7 \mu\text{g kg}^{-1}$ na camada de 40 a 50 cm. (LIMA et al., 2020). Os resultados mencionados corroboram com os encontrados no presente estudo.

Como mencionado, apesar da notoriedade de que a calagem do solo favorece a lixiviação do herbicida atrazina, a utilização de *L. calcareum* como fonte de cálcio demonstrou reduzir a mobilidade das moléculas em comparação à utilização de calcário dolomítico. Ambos apresentam a calcita (CaCO_3) entre os componentes predominantes em sua composição, conforme demonstrado no item 4.1. Nesse sentido, estudos indicam que a calcita não pode ser considerada um sorvente satisfatório do herbicida atrazina em comparação a outros componentes inorgânicos do solo, como a caolinita e sílica gel (CLAUSEN et al., 2001; KOVAIOS et al., 2006).

Cabe ressaltar que Clausen et al. (2001) indicaram que a área de superfície específica e as cargas na superfície mineral provaram ter um papel importante na adsorção dos herbicidas estudados, sendo eles: atrazina, isoproturon, mecoprop, 2,4-D e bentazone. Enquanto a área de superfície específica da calcita mineral apresentou valores entre $0,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (GÓMEZ DEL RIO et al., 2004) e $1,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (KOVAIOS et al., 2006), estudos apontam que a área de superfície específica do *L. calcareum* pode alcançar valores na ordem de $2,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (VENEU et al., 2017) e $3,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, o que aumenta a capacidade sortiva do material (ALMEIDA et al., 2021).

A elevada pureza associada à elevada porosidade e área de superfície específica fizeram com que o *L. calcareum* fosse considerado um material sorvente para diversos compostos e demonstrasse aplicação relevante também na área de tratamento de água e

efluentes para remoção de íons metálicos (CARLOS et al., 2011; DU et al., 2011; VENEU et al., 2017; VAN et al., 2019; VENEU et al., 2019; ALMEIDA et al.; 2021). Corroboram-se a isso, estudos que apontam para a capacidade sorbitiva de bioassorventes na remoção de herbicidas em solução aquosa. *Gracilaria verrucosa* foi investigada como potencial bioassorvente para 2,4-D e Cr (VI), demonstrando efeito positivo de grupamentos ativos na superfície da macroalga na sorção desses compostos (ATA et al., 2012). *Scenedesmus* sp., imobilizada em gel de alginato, foi eficaz na remoção de atrazina, nitrato, magnésio, fósforo, zinco, oxidiazônio e trialato em águas subterrâneas, com sorção de 70% das moléculas de atrazina à temperatura de 20°C (MOLLAMOHAMMADA et al., 2020).

Apesar de não haver relatos na literatura quanto à interação de atrazina e *L. calcareum*, a menor mobilidade do herbicida no solo com calagem utilizando *L. calcareum* pode estar associada à maior capacidade sorbitiva da alga marinha em relação à fonte mineral.

4.5 Mobilidade do Herbicida S-Metolacloro no solo

Os resultados obtidos após a extração e quantificação do herbicida S-metolacloro no solo submetido aos tratamentos encontram-se na Figura 10.

No tratamento sem calagem do solo, foi possível observar que o herbicida S-metolacloro apresentou maior média de concentração na camada de 20 a 30 cm de profundidade, a qual correspondeu a 106 µg kg⁻¹ e a 34% em relação ao total de herbicida extraído e quantificado (Figura 10A). As três primeiras profundidades analisadas, entre 0 e 30 cm, acumularam 76% das moléculas de S-metolacloro em relação ao total de herbicida extraído e quantificado no perfil das colunas de PVC.

Entre 10 e 20 cm de profundidade do solo, a média da concentração de S-metolacloro foi igual a 126 µg kg⁻¹ para o solo submetido à calagem utilizando calcário dolomítico (Figura 10B). Isso correspondeu a 42% do total de herbicida extraído e quantificado, maior percentual encontrado ao longo do perfil das colunas de PVC. Nesse caso, entre 10 e 30 cm de profundidade, concentrou-se, aproximadamente, 67% das moléculas de S-metolacloro.

O solo cuja calagem foi realizada com *L. calcareum* apresentou baixa lixiviação, considerando que a concentração de S-metolacloro na profundidade de 0 a 10 cm teve média igual a 101 µg kg⁻¹ (Figura 10C). Isso foi equivalente a 33% do total de herbicida extraído e quantificado no perfil da coluna de PVC. A concentração de herbicida foi diminuindo de acordo com a profundidade, apresentando média igual a 28 µg kg⁻¹ entre 40 e 50 cm de profundidade, a qual correspondeu a 9% do total de herbicida extraído e quantificado.

Comparando-se os tratamentos realizados, a calagem do solo diminuiu a mobilidade do herbicida S-metolacloro. Enquanto o solo sem calagem apresentou maior concentração do herbicida na profundidade de 20 a 30 cm, os tratamentos com calcário dolomítico e *L. calcareum* apresentaram maior concentração do herbicida na profundidade de 10 a 20 cm e de 0 a 10 cm, respectivamente. Além disso, os resultados indicaram diferença na mobilidade do herbicida em função da fonte de cálcio, tendo em vista que a mobilidade do S-metolacloro no solo com calagem utilizando *L. calcareum* foi menor em comparação ao solo com calagem utilizando calcário dolomítico.

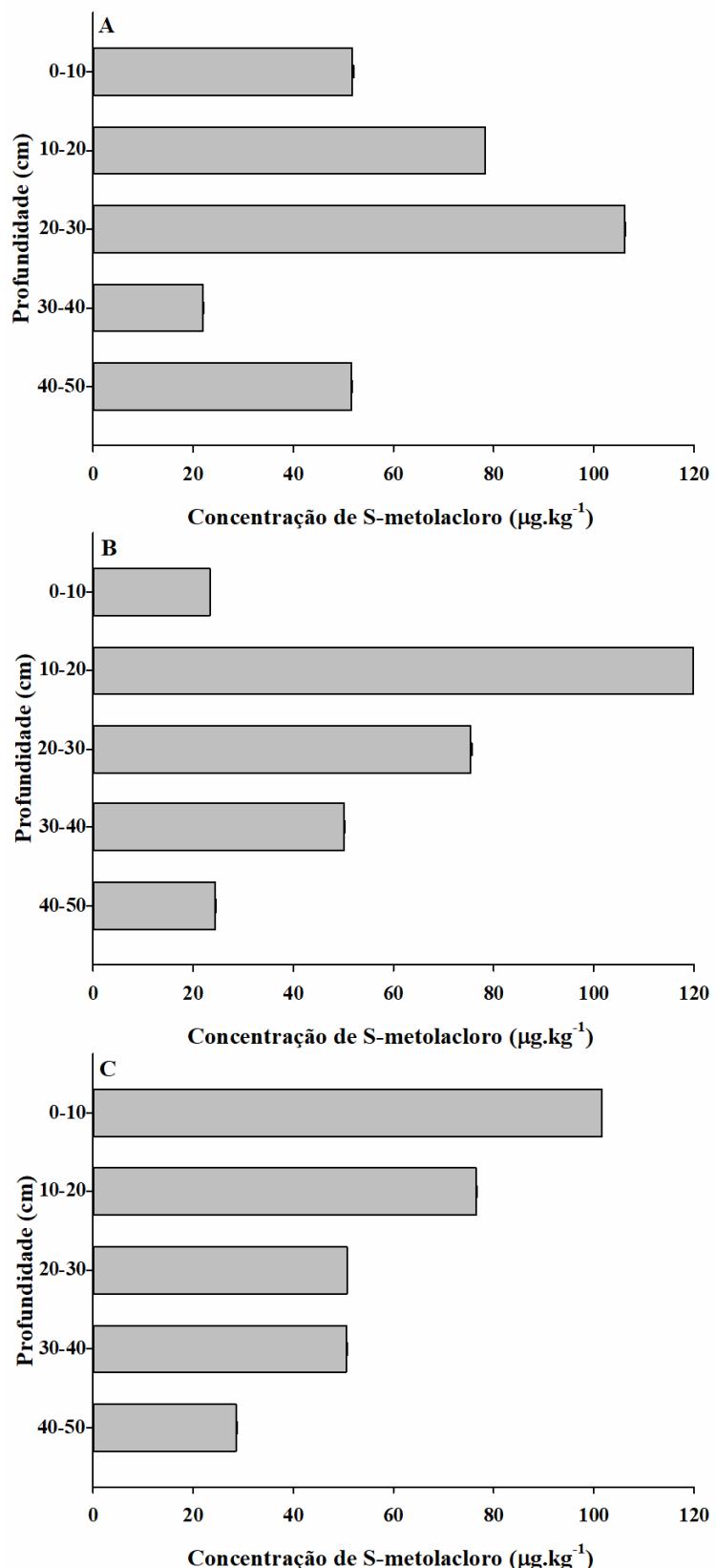


Figura 10. Média das concentrações de S-metolacloro, em $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, ao longo do perfil das colunas de PVC preenchidas com solo submetido aos tratamentos sem calagem (A), com calagem utilizando calcário dolomítico (B) e com calagem utilizando *L. calcareum* (C).

Grandes variações quanto à mobilidade do herbicida S-metolacloro podem ser encontradas devido à influência de diversos fatores nesse processo, como as condições climáticas, as propriedades do solo e as práticas de manejo (VRYZAS et al., 2012). Em solo arenoso com 70% areia, 19,2% silte, 10,8% argila, 1,1% matéria orgânica e pH igual a 8, a porcentagem de moléculas e S-metolacloro encontradas na camada 0 a 7,5 cm de profundidade variou entre 77,5% e 93,6%, sendo a porcentagem na camada de 22,5 a 30 cm de profundidade igual a 1,3%, indicando baixa mobilidade do herbicida (WESTRA et al., 2014). Apenas a partir da coleta de solo aos 30 dias após a aplicação do herbicida, Schuhmann et al. (2019) verificaram a presença de S-metolacloro na camada de 20 a 30 cm de profundidade de solo com 45% areia, 33% silte, 20% argila, 1,1% matéria orgânica e pH igual a 6,3, sendo a maior concentração de S-metolacloro obtida na camada de 0 a 10 cm de profundidade em todos os períodos de coleta (0 a 150 dias após a aplicação).

Além disso, Laabs et al. (2002) observaram concentração de metalocloro igual a 47 mg L⁻¹ em amostras de solo correspondentes a 35 cm de profundidade; praticamente a profundidade máxima de lixiviação de metalocloro reportada por Smith & Parrish (1993) após 111 dias da aplicação do herbicida, a qual correspondeu a 30 cm. Diante dos estudos apontados, pode-se inferir que a presença das moléculas de S-metolacloro e metolacloro no solo tende a ser maior até a camada de 30 cm de profundidade, o que corrobora com o encontrado no presente estudo, independentemente das variações das propriedades físicas-químicas dos solos.

De forma geral, a lixiviação e a sorção dos herbicidas se correlacionam de forma negativa, no sentido de que o processo de lixiviação é favorecido quando as moléculas se encontram disponíveis na solução do solo (GIORI et al., 2014; PEÑA et al., 2019). Cabe ressaltar que o processo sortivo dos herbicidas aos coloides do solo regula a intensidade da ocorrência dos demais processos aos quais as moléculas estão sujeitas após sua aplicação no ambiente, incluindo a lixiviação (KOOKANA et al., 2010).

Nesse sentido, mesmo diante da natureza não ionizável da molécula de S-metolacloro (SENSEMAN, 2007), o aumento do pH do solo, em decorrência do processo de calagem, pode influenciar sua sorção aos coloides do solo devido à ocorrência de alterações estruturais da matéria orgânica do solo (BARRIUSO & CALVET, 1992; GREY et al., 1997) e, consequentemente, influenciar sua mobilidade no solo. Em baixos valores de pH do solo, o caráter mais globular atribuído às substâncias húmicas aumenta a quantidade de sítios hidrofóbicos (SPOSITO et al., 1996), favorecendo as interações hidrofóbicas entre o S-metolacloro e a superfície da matéria orgânica do solo e o processo sortivo das moléculas (CRISANTO et al., 1995). Em contrapartida, o aumento do pH do solo contribui para a hidrólise de grupamentos carbonil, hidroxil e outros grupos funcionais da superfície do solo e para a dissolução da matéria orgânica do solo, resultando na diminuição de sítios de sorção e desfavorecendo o processo sortivo das moléculas (YUE et al., 2017).

Em consonância a isso, diversos autores apontam correlação negativa entre a sorção do herbicida S-metolacloro e o pH do solo (BEDMAR et al., 2011; ALLETTO et al., 2013; BARAN et al.; 2013). Alletto et al. (2013), por exemplo, analisaram solos de 51 áreas sob manejo conservacional, com pH variando entre 5,5 e 8,5 e observaram efeito significativo do teor de matéria orgânica do solo na sorção do herbicida S-metolacloro, correlação negativa entre a sorção do herbicida e o pH do solo e nenhum efeito do teor de argila e da capacidade de troca catiônica na sorção desse herbicida.

Diante do exposto, o aumento do pH do solo favoreceria a mobilidade das moléculas de S-metolacloro no solo, no sentido de que desfavoreceria o processo sortivo. No entanto, os resultados do presente estudo apontam que a mobilidade do herbicida S-metolacloro foi favorecida na condição de solo sem calagem.

Ao avaliar a sorção do herbicida S-metolacloro em carbono ativado e dois materiais mesoporosos, carbono e resina fenólica, Otero et al. (2014) não observaram efeito do pH no processo sortivo em solução aquosa e indicaram que o principal mecanismo de retenção do S-metolacloro ocorre por interações aromáticas do tipo π - π (fora do plano) entre o anel aromático da molécula do herbicida e sorventes que não possuem carbono orgânico em sua composição. Isso poderia favorecer o processo sortivo às fontes de cálcio nas camadas superiores de solo no presente estudo e contribuir para que a lixiviação do herbicida fosse menor em comparação ao solo sem calagem.

Além disso, o efeito da calagem do solo foi testado em sete solos diferentes quanto à sorção do herbicida diuron, o qual também é considerado um herbicida não ionizável como o S-metolacloro (SENSEMAN, 2007). Os valores de coeficiente de Freundlich (K_f) para os solos após a calagem foram superiores aos valores encontrados para os solos sem calagem, correspondendo a um incremento entre 8 e 32% nos valores dos coeficientes de sorção (CHAGAS et al., 2020). Os resultados também contradizem ao esperado para esse herbicida de que o maior valor de pH do solo após a calagem levaria à menor retenção das moléculas ao solo. Os autores indicaram que o aumento do pH e dos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} em decorrência da calagem do solo levaram ao aumento da sorção de diuron nos solos estudados, devido à precipitação desse herbicida com os íons de cálcio e magnésio (CHAGAS et al., 2020). Nesse caso, maiores pesquisas poderiam ser realizadas para se verificar se o mesmo pode ocorrer com o herbicida S-metolacloro, considerando que alguns estudos apontam que o herbicida diuron pode ser acceptor de prótons em valores de pH do solo superiores a 6 (FONTECHA-CÂMARA et al., 2007), o que contradiz sua característica não ionizável como o S-metolacloro.

A sorção do herbicida diuron também foi estudada por Kasozi et al. (2010) em solos carbonáticos. Apesar de não ser considerada elevada, a sorção do herbicida nesses solos apresentou diferentes valores de coeficientes de sorção normalizados para o teor de carbono orgânico (K_{oc}) em função de a matéria orgânica apresentar parte de sua composição por algas terrestres ou por algas marinhas (KASOZI et al., 2010). O teor de carbono orgânico entre os dois solos variou apenas 15%, no entanto, o valor de K_{oc} para o solo carbonático cuja matéria orgânica é composta por alga de origem marinha foi 77% maior em comparação ao valor de K_{oc} para o solo carbonático cuja matéria orgânica é composta de alga de origem terrestre, evidenciando a heterogeneidade da composição da matéria orgânica do solo na adsorção do herbicida (KASOZI et al., 2010).

Nesse sentido, pode-se inferir que a elevada pureza associada à elevada porosidade e área de superfície específica do *L. calcareum* (CARLOS et al., 2011; DU et al., 2011; VENEU et al., 2017; VAN et al., 2019; VENEU et al., 2019; ALMEIDA et al.; 2021) pode ter favorecido a retenção do herbicida S-metolacloro no solo com calagem utilizando *L. calcareum* em comparação ao calcário dolomítico. Apesar de não terem sido encontrados estudos comparativos entre calcário dolomítico e *L. calcareum* em relação aos processos de sorção e lixiviação de herbicidas no solo, o estudo de Kasozi et al. (2010) corrobora com os resultados encontrados no presente estudo de que a mobilidade do herbicida no solo com calagem utilizando *L. calcareum* foi menor em comparação ao calcário dolomítico, demonstrando maior capacidade sortiva da alga marinha.

4.6 Plantas Bioindicadoras da Presença dos Herbicidas no Solo

Os resultados obtidos para fitotoxicidade aos 14 e 28 DAA e para MSPA das plantas de capim-braquiária, melancia, pepino, tomate e sorgo após a aplicação de diferentes doses do herbicida atrazina no solo encontram-se na Figura 11.

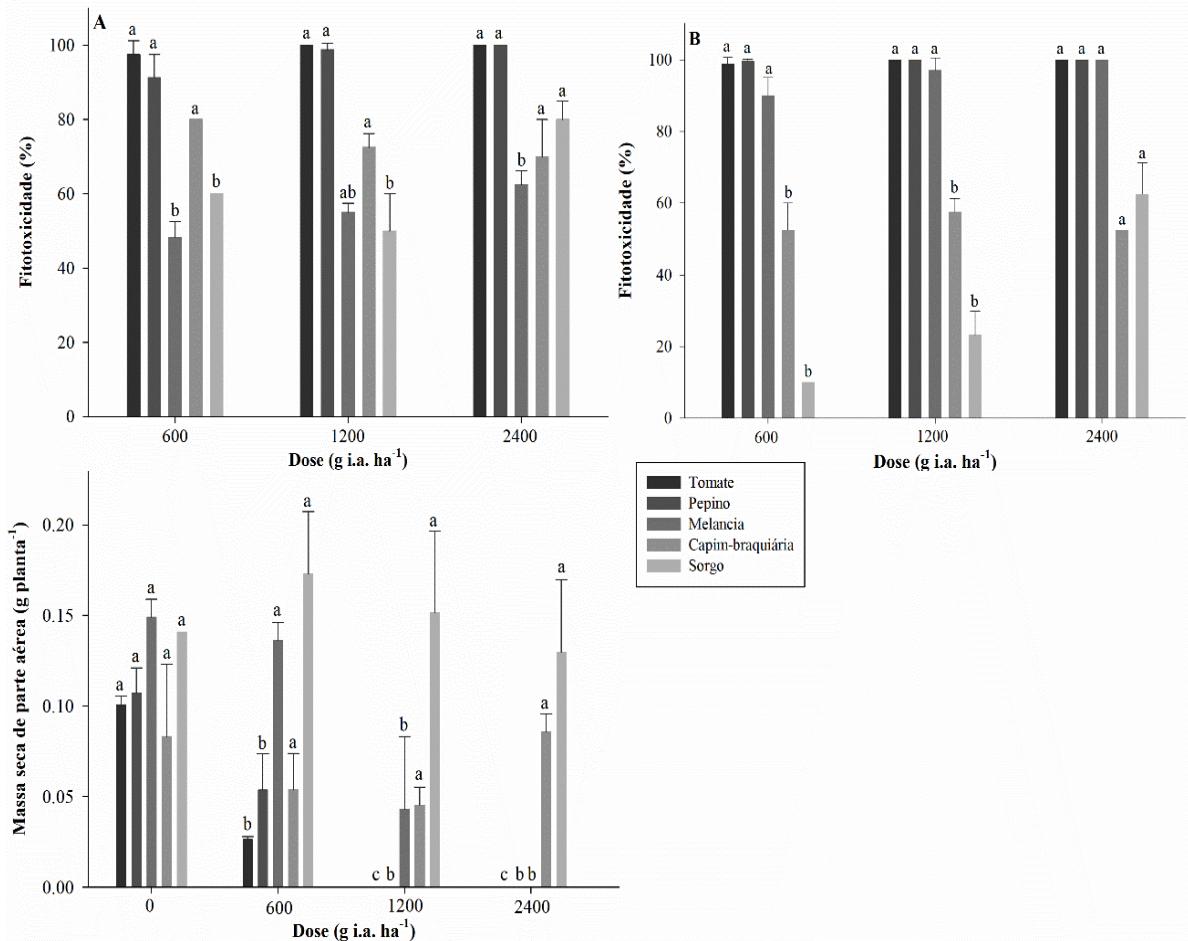


Figura 11. Porcentagem de intoxicação aos 14 (A) e 28 (B) DAA e MSPA aos 28 DAA (C) das espécies bioindicadoras submetidas à aplicação do herbicida atrazina nas doses 600, 1.200 e 2.400 g i.a. ha⁻¹. Médias seguidas de letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Observou-se que as maiores médias de fitotoxicidade ocorreram para o pepino e o tomate aos 14 e 28 DAA (Figura 11A; Figura 11B), não havendo diferença estatística entre as doses aplicadas. Aos 28 DAA, foi constatado morte das plantas de pepino e tomate a partir da dose de atrazina correspondente a 50% da dose comercial (Figura 11C). Para as plantas de melancia, não houve diferença entre a testemunha e a menor dose aplicada em relação à MSPA (Figura 11C). Além disso, as médias de fitotoxicidade foram abaixo de 60% para todas as doses aos 14 DAA (Figura 11A). No entanto, aos 28 DAA, as plantas de melancia apresentaram média de fitotoxicidade acima de 80%, havendo morte das plantas no tratamento correspondente à dose comercial de atrazina (Figura 11B).

O capim-braquiária e o sorgo apresentaram baixa sensibilidade ao herbicida. Para as plantas de capim-braquiária, não houve diferença estatística entre as doses aplicadas nas avaliações de fitotoxicidade aos 14 DAA e MSPA (Figura 11A; Figura 11C). Para as plantas de sorgo, apenas a maior dose aplicada diferiu em relação às demais nas avaliações de fitotoxicidade aos 14 e 28 DAA (Figura 11A; Figura 11B).

Entre as espécies avaliadas, o tomate, o pepino e a melancia apresentaram maior potencial para uso como bioindicadoras do herbicida atrazina no solo. O pepino foi relatado por Silva et al. (2020) como bioindicadora para ensaios de sorção de atrazina no solo. A abóbora, espécie também pertencente à família Cucurbitaceae, foi indicada por Della Vechia

et al. (2021) para determinação de resíduo de atrazina no solo, assim como rabanete e tomate (MARCHESAN et al., 2011).

Quanto ao S-metolacloro, os resultados obtidos para fitotoxicidade aos 14 e 28 DAA e para MSPA das plantas de capim-braquiária, melancia, pepino, tomate e sorgo após a aplicação de diferentes doses do herbicida no solo encontram-se na Figura 12.

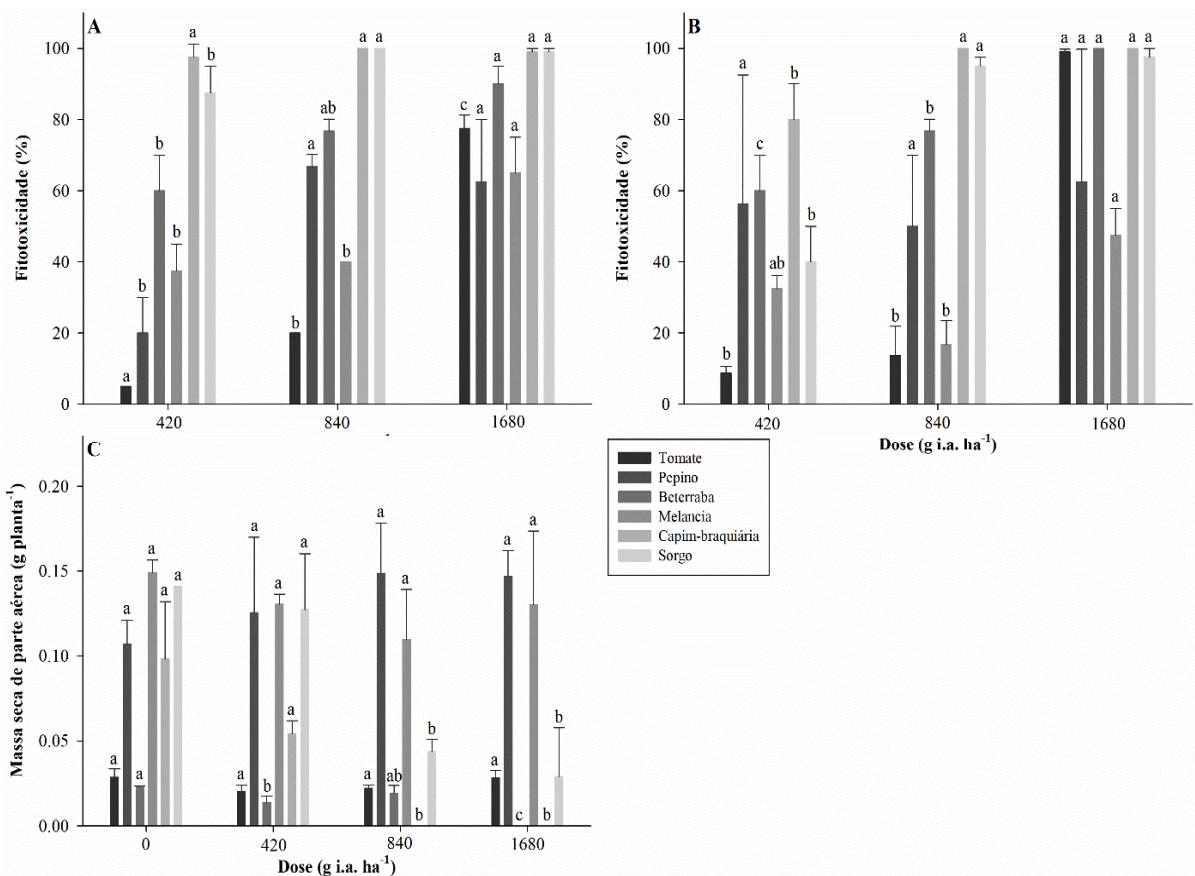


Figura 12. Porcentagem de intoxicação aos 14 (A) e 28 (B) DAA e MSPA aos 28 DAA (C) das espécies bioindicadoras submetidas à aplicação do herbicida S-metolacloro nas doses 420, 840 e 1.680 g i.a. ha⁻¹. Médias seguidas de letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

As maiores médias de fitotoxicidade foram observadas para o capim-braquiária e o sorgo aos 14 DAA (Figura 12A). Para as plantas de capim-braquiária, não houve diferença estatística entre as doses, enquanto para as plantas de sorgo, a menor dose diferiu das demais. Aos 28 DAA, para ambas as espécies, houve diferença estatística entre a menor dose e as demais na avaliação de fitotoxicidade, sendo as porcentagens em relação à menor dose equivalentes a 40% para o sorgo e 80% para o capim-braquiária (Figura 12B). Em relação à MSPA, a menor dose não diferiu da testemunha, no entanto, houve redução de MSPA com diferença estatística entre a testemunha e as maiores doses aplicadas do herbicida, sendo elas 840 e 1.680 g i.a. ha⁻¹ (Figura 12C).

As plantas de tomate, pepino e melancia apresentaram menor sensibilidade ao herbicida S-metolacloro. Conforme Figura 12C, não houve diferença estatística entre a testemunha e os demais tratamentos em relação à MSPA.

Dessa forma, o capim-braquiária e o sorgo apresentaram maior potencial bioindicador da presença do herbicida S-metolacloro no solo. Procópio et al. (2001) e Rodrigues et al. (2021) indicaram a utilização de sorgo para condução de ensaios de lixiviação desse

herbicida. O pepino também foi mencionado como potencial bioindicador da presença de S-metolacloro no solo por Rodrigues et al. (2021), mas isso não corroborou com o observado no presente estudo.

Ressalta-se que plantas de trigo foram indicadas como bioindicadoras do herbicida acetocloro, também pertencente ao grupo químico das cloroacetamidas (FERRI & VIDAL, 2003), inferindo maior sensibilidade das monocotiledôneas para determinação da presença desses herbicidas no solo.

4.7 Persistência do Herbicida Atrazina no Solo

4.7.1 Método cromatográfico

Os resultados obtidos após a extração e quantificação do herbicida atrazina no solo submetido aos tratamentos encontram-se na Figura 13.

Os perfis das curvas de concentração de atrazina, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, em função do tempo após a aplicação do herbicida, em dias, foram similares para todos os tratamentos. A dissipação do herbicida no solo ocorreu de forma mais rápida até os 30 DAA e, posteriormente, teve comportamento gradual. Aos 30 DAA, a concentração de atrazina foi igual a $79 \mu\text{g kg}^{-1}$ no solo sem calagem (Figura 13A), $80 \mu\text{g kg}^{-1}$ no solo com calagem utilizando calcário dolomítico (Figura 13B) e $65 \mu\text{g kg}^{-1}$ no solo com calagem utilizando *L. calcareum* (Figura 13C), representando uma redução de 88, 88 e 90%, respectivamente, em relação à concentração inicial de herbicida no solo.

Comparativamente, aos 120 DAA a concentração de atrazina correspondeu a $8 \mu\text{g kg}^{-1}$ no solo sem calagem (Figura 13A), $13 \mu\text{g kg}^{-1}$ no solo com calagem utilizando calcário dolomítico (Figura 13B) e $20 \mu\text{g kg}^{-1}$ no solo com calagem utilizando *L. calcareum* (Figura 13C), representando uma redução de 99, 98 e 97%, respectivamente, em relação à concentração inicial de herbicida no solo.

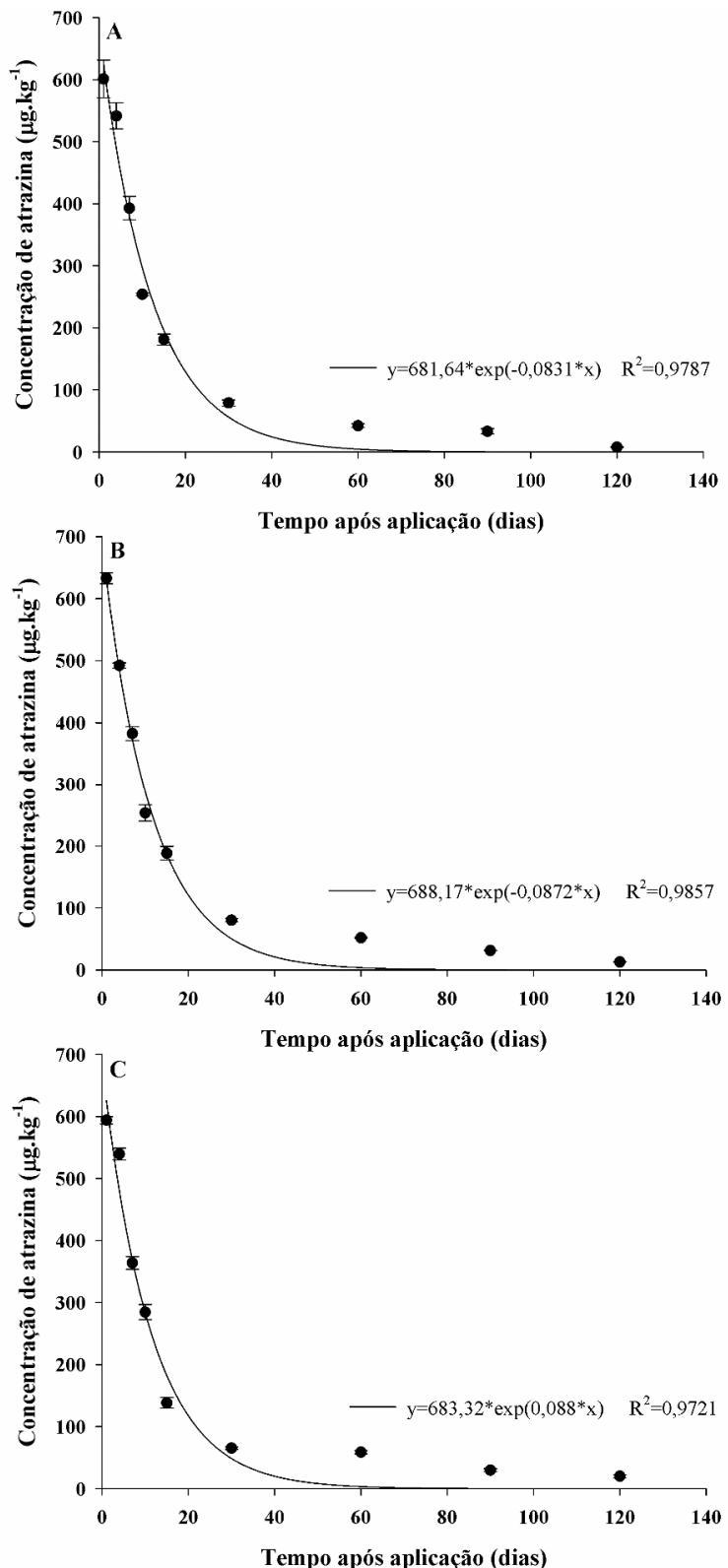


Figura 13. Média das concentrações de atrazina, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, em função do tempo após a aplicação do herbicida, em dias, considerando solo submetido aos tratamentos sem calagem (A), com calagem utilizando calcário dolomítico (B) e com calagem utilizando *L. calcareum* (C).

A partir do ajuste do modelo de regressão não linear, as equações de cinética de dissipação do herbicida atrazina foram obtidas para os tratamentos sem calagem, calagem

utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando *L. calcareum*. Através da constante de dissipação, os respectivos tempos de meia-vida foram calculados. Observou-se que o tempo de meia-vida do herbicida atrazina foi similar para todos os tratamentos, independentemente, da realização de calagem do solo, sendo igual a 8,3 dias para o solo sem calagem e 7,9 dias para o solo com calagem utilizando calcário dolomítico e *L. calcareum* (Tabela 8).

Tabela 8. Parâmetros das equações de cinética de dissipação do herbicida atrazina e valores de tempo de meia-vida, considerando os tratamentos sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando *L. calcareum*.

Tratamento	C_0 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	k (dias $^{-1}$)	R 2	t _{1/2} (dias)
SSC	681,64	0,0831	0,9787	8,3
SCD	688,17	0,0872	0,9857	7,9
SLC	683,32	0,0880	0,9721	7,9

SSC – Solo sem calagem; SCD – Solo incubado com calcário dolomítico em pH 6,0; SLC – Solo incubado com *L. calcareum* em pH 6,0; C₀ – concentração do herbicida no tempo zero; k – constante de dissipação; R² – coeficiente de determinação; t_{1/2} – tempo de meia-vida.

Inicialmente, a persistência do herbicida atrazina no solo encontra-se associada à intensidade do processo de sorção das moléculas aos coloides do solo (VRYZAS et al., 2012; STIPIČEVIĆ et al., 2015). A sorção desse herbicida à matéria orgânica do solo é correlacionada negativamente com o pH do solo (YUE et al., 2017), atingindo níveis máximos em pH do solo igual a 3 (MARTIN-NETO et al., 1996; TRAGHETTA et al., 1996). A formação de resíduo ligado pode ocorrer com até 50% das moléculas de atrazina inicialmente aplicadas no solo (LOISEAU & BARRIUSO, 2002) e permanecer estável por longos períodos no ambiente (CAPRIEL et al., 1985).

Por outro lado, a reversibilidade do processo sortivo pode ser favorecida por alterações no solo e no clima, tornando as moléculas novamente biodisponíveis (PIGNATELLO et al., 1993; JABLONOWSKI et al., 2009) e aumentando os riscos para culturas em sucessão e o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Além disso, em condições favoráveis, a atividade microbiana também pode contribuir para a liberação de resíduo ligado de atrazina no solo, resultando na disponibilização do herbicida ao longo do tempo (KHAN & BEHKI, 1990; KOOKANA et al., 2010).

Uma vez na solução do solo, as moléculas de atrazina podem permanecer quimicamente intactas ou sofrer algum tipo de degradação por processos bioquímicos (MUDHOO & GARG, 2011). O primeiro mecanismo de degradação do herbicida atrazina no solo é a hidrólise, processo de origem química, pelo qual ocorre a substituição do cloro presente no anel heterocíclico da molécula por um grupamento hidroxila, originando o metabólito denominado hidroxiatrazina (ARMSTRONG & CHESTERS, 1968). A taxa de degradação das moléculas de atrazina por hidrólise é altamente facilitada em condições de exposição à luz solar (NAVARRO et al., 2004; PROSEN et al., 2005; ARELLANO et al., 2013), alta umidade do solo (WANG et al.; 2014) e valores de pH do solo inferior a 6,5 (SENSEMAN, 2007; CESSNA, 2008). Em pH do solo acima de 7 a hidrólise do herbicida atrazina é altamente desfavorecida (SENSEMAN, 2007; CURRAN, 2016).

Nesse sentido, Liu et al. (2021) atribuíram a rápida degradação das moléculas de atrazina em solo com pH equivalente a 5,45 ao favorecimento do mecanismo de hidrólise, tendo obtido tempo de meia-vida igual a 34,6 dias. Em contrapartida, o processo de degradação do herbicida atrazina foi considerado moderado em solo com pH igual 8,6, para o qual o tempo de meia-vida foi equivalente a 99 dias (LIU et al., 2021).

Os estudos apontam que a persistência do herbicida atrazina tende a aumentar com a calagem e o pH do solo (HILTBOLD & BUCHANAN, 1977; KELLS et al., 1980;

LAZOWKSI & HALL, 1991), considerando o não favorecimento da primeira via de degradação das moléculas. Kells et al. (1980) observaram que, em pH do solo menor do que 5, a degradação do herbicida atrazina foi igual a 35% aos 14 DAA, enquanto a degradação do herbicida foi igual a 27% em pH do solo maior do que 6,5. Ressalta-se que, na faixa de pH do solo entre 5 e 6,5, a taxa de degradação do herbicida manteve-se igual e foi comparativamente menor em relação ao pH do solo menor do que 5 (KELLS et al., 1980).

Sendo assim, apesar da realização da calagem do solo no presente estudo, a faixa de pH do solo manteve-se entre 5 e 6, o que pode ter contribuído igualmente para a degradação do herbicida via hidrólise em todos os tratamentos e, consequentemente, para o mesmo tempo de meia-vida. Possivelmente, além da faixa de pH do solo, outros fatores podem ter contribuído para a rápida dissipação das moléculas de atrazina, como a exposição à luz solar e a temperatura ambiente, principalmente, até os 30 DAA; período no qual não houve chuva e, consequentemente, não houve favorecimento dos processos de transporte das moléculas.

O tempo de meia-vida para o herbicida atrazina em latossolo com exposição solar de 10 h/dia correspondeu a 10 dias, sendo a porcentagem de atrazina no solo inferior a 10% aos 30 DAA (PAULA et al., 2015), corroborando com o observado no presente estudo. A rápida degradação do herbicida a partir dos 20 DAA foi associada ao favorecimento da degradação química por hidrólise pela exposição do solo à luz solar (PAULA et al., 2015).

Além disso, a dissipação do herbicida atrazina em solo argiloso com pH igual a 6,1 ocorreu mais rapidamente em temperatura ambiente igual a 30 °C comparada a 20° C e 10 °C, com tempos de meia-vida iguais a 7,50, 15,07 e 25,84 dias, respectivamente (CHOWDHURY et al., 2021). O aumento da temperatura do solo reduz a sorção do herbicida atrazina, considerando o caráter exotérmico do processo, o que leva ao aumento da concentração de herbicida na solução do solo (DAO AND LAVY, 1978), favorecendo a ocorrência de processos de degradação química e biológica, transporte e/ou absorção pelas plantas (VRYZAS, 2018). Cabe ressaltar que a temperatura ambiente no presente estudo variou entre 18 e 25 °C.

Após a hidrólise, os mecanismos subsequentes de degradação da molécula de atrazina correspondem à N-dealquilação das cadeias laterais e à clivagem do anel heterocíclico, os quais são processos de origem biológica realizados por fungos e bactérias, respectivamente (KAUFMAN & KEARNEY, 1970). Em condições de campo, considerando solos frequentemente expostos ao herbicida atrazina, foi observado que a mineralização do herbicida ocorre mais lentamente em solos ácidos em comparação aos alcalinos (PUSSEMIER et al., 1997). Em solo com valores de pH abaixo de 6, o acúmulo de dióxido de carbono remanescente da mineralização do herbicida foi inferior a 25%, principalmente, pelo acúmulo de metabólitos devido ao não favorecimento da degradação microbiana (HOUOT et al., 2000). Andleeb et al. (2016) também reportaram menor taxa de degradação microbiana em solo com valor de pH igual a 5. Nas condições de pH do solo do presente estudo, pode-se inferir que a degradação microbiana das moléculas de atrazina, levando à sua mineralização, pode não ter sido amplamente favorecida.

4.7.2 Método biológico

Os resultados obtidos para EPA, ER, MSPA, MSR e fitotoxicidade aos 14 e 28 DAE das plantas de pepino para detecção do herbicida atrazina no solo submetido aos tratamentos sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando *L. calcareum* encontram-se nas Figuras 14, 15 e 16, respectivamente.

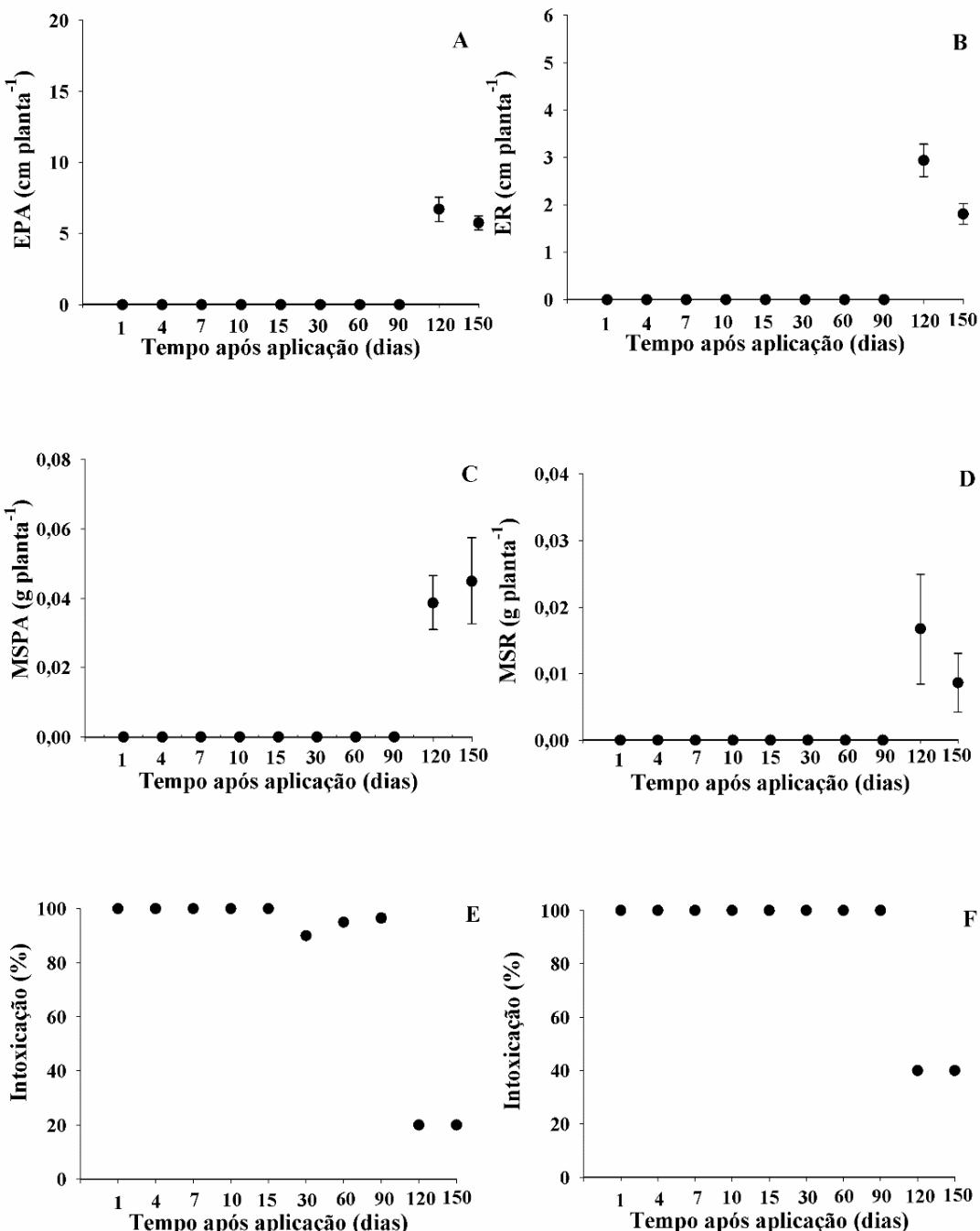


Figura 14. Média de EPA (A) e ER (B), em cm planta⁻¹, de MSPA (C) e MSR (D), em g planta⁻¹, e de porcentagem de intoxicação aos 14 DAE (E) e 28 DAE (F), em %, das plantas de pepino em função do tempo após a aplicação do herbicida atrazina, em dias, submetidas ao tratamento de solo sem calagem.

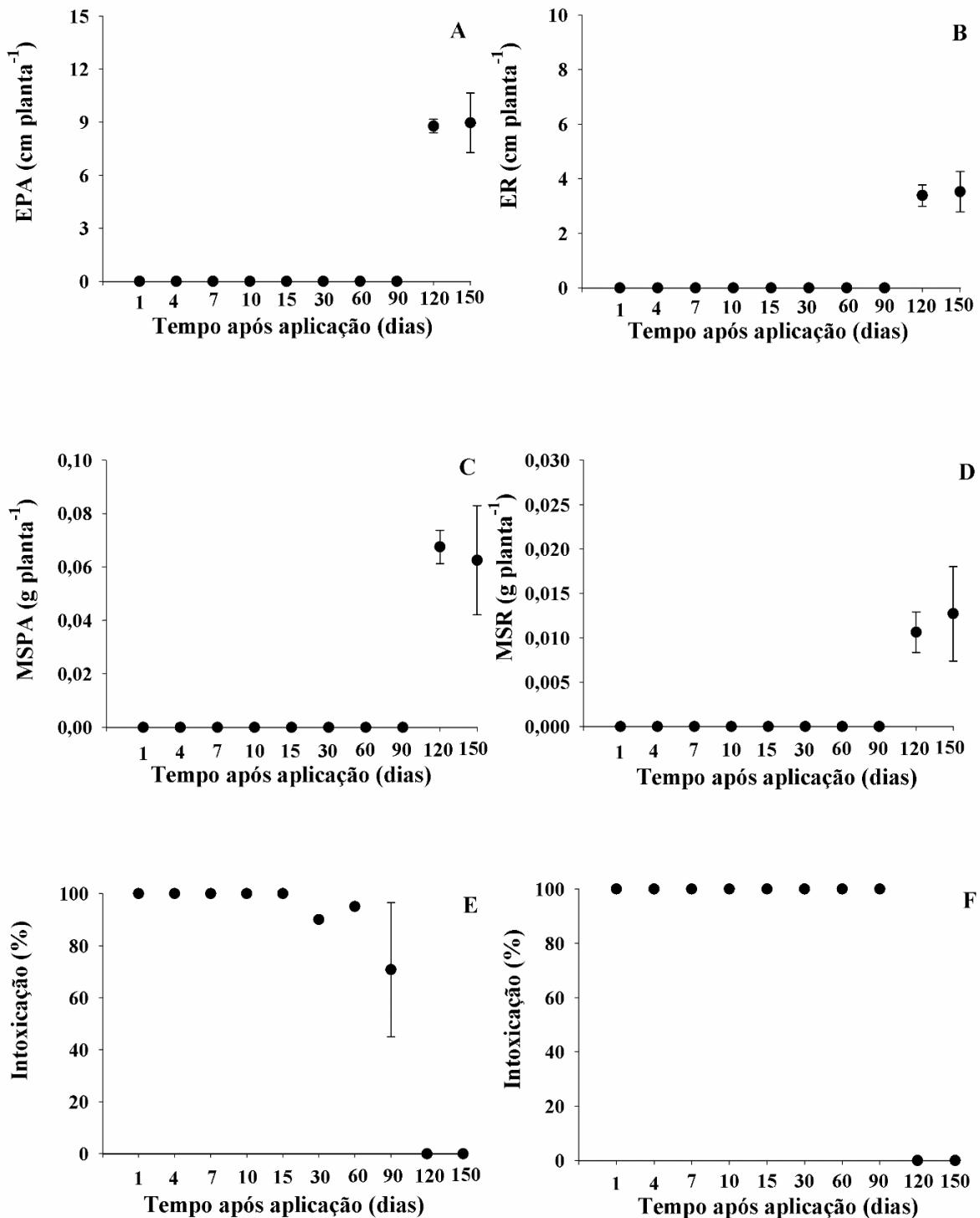


Figura 15. Média de EPA (A) e ER (B), em cm planta⁻¹, de MSPA (C) e MSR (D), em g planta⁻¹, e de porcentagem de intoxicação aos 14 DAE (E) e 28 DAE (F), em %, das plantas de pepino em função do tempo após a aplicação do herbicida atrazina, em dias, submetidas ao tratamento de solo com calagem utilizando calcário dolomítico.

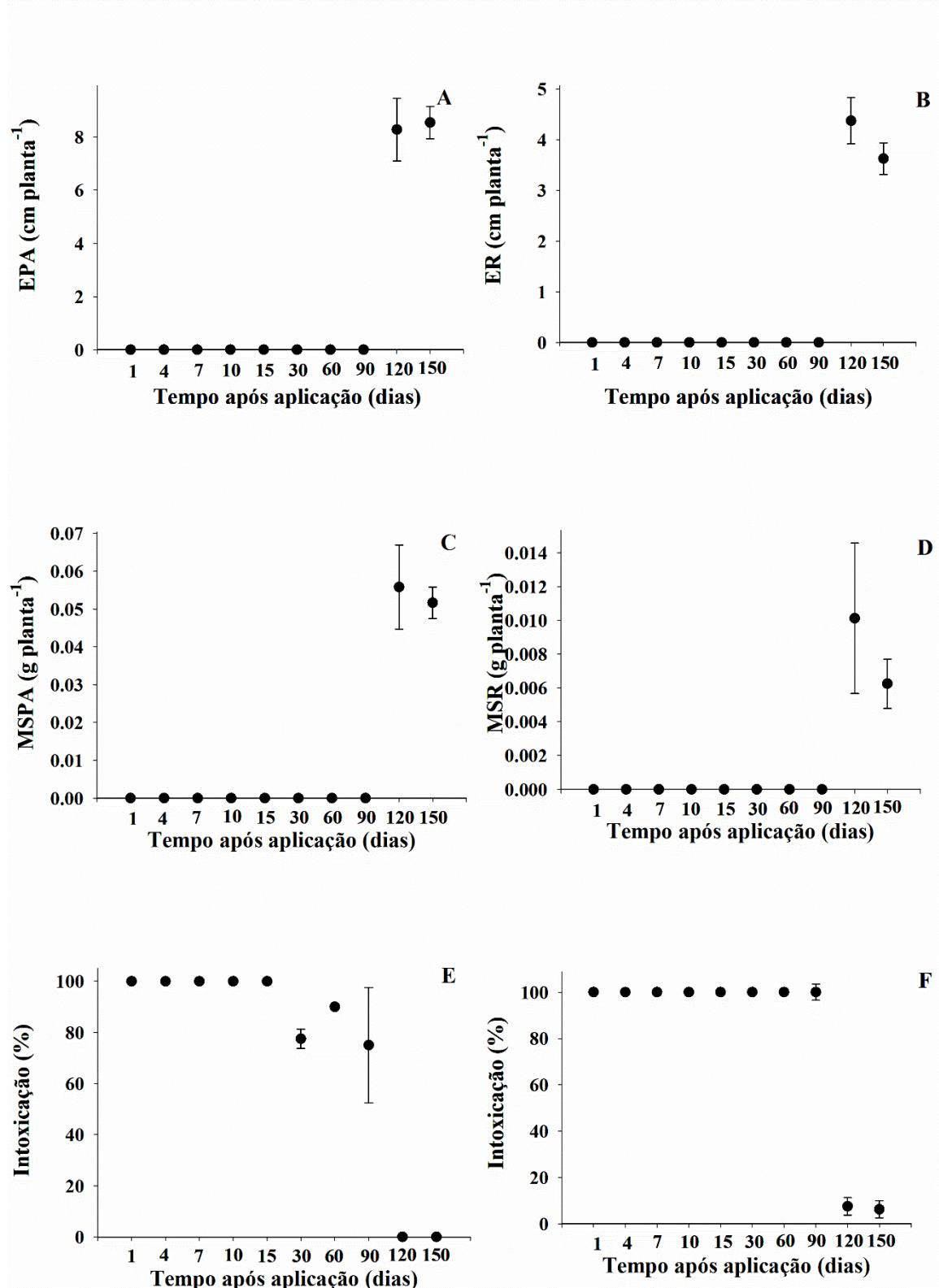


Figura 16. Média de EPA (A) e ER (B), em cm planta^{-1} , de MSPA (C) e MSR (D), em g planta^{-1} , e de porcentagem de intoxicação aos 14 DAE (E) e 28 DAE (F), em %, das plantas de pepino em função do tempo após a aplicação do herbicida atrazina, em dias, submetidas ao tratamento de solo com calagem utilizando *L. calcareum*.

O bioensaio para detecção da presença de atrazina no solo demonstrou que as plantas de pepino foram controladas até os 90 DAA para todos os tratamentos (Figura 14; Figura 15; Figura 16). Correlacionando-se às análises cromatográficas, foi possível inferir que houve morte das plantas em todos os tratamentos quando a porcentagem de herbicida variou entre 4 e 5% em relação à quantidade inicial no solo. A partir dos 120 DAA, apenas de 1 a 3% das moléculas inicialmente aplicadas encontravam-se no solo e as plantas de pepino apresentaram baixa porcentagem de intoxicação. As médias das porcentagens de intoxicação para esse tempo de coleta foram equivalentes a 40% para o solo sem calagem (Figura 14F), 0% para o solo com calagem utilizando calcário dolomítico (Figura 15F) e 7% para o solo com calagem utilizando *L. calcareum* (Figura 16F) na ocasião da coleta das plantas de pepino aos 28 DAE.

Comparativamente, plantas de girassol semeadas a partir dos 90 DAA de atrazina, nas doses de 3 e 6 kg ha⁻¹, já não foram significativamente afetadas pelos resíduos do herbicida no solo; enquanto aos 60 DAA, foi constatada redução em sua produtividade em relação à testemunha (BRIGHENTI et al., 2002). Plantas de aveia semeadas em três solos distintos após a aplicação de atrazina na dose de 2 kg ha⁻¹ apresentaram porcentagem de peso seco de parte aérea em relação à testemunha variando entre 20,8 e 24,3% já aos 42 DAA (DELMONTE et al., 1996). Nesse contexto, pode-se inferir que as plantas de pepino foram mais sensíveis à presença do herbicida atrazina no solo, tendo sido controladas até 90 DAA.

4.8 Persistência do Herbicida S-Metolacloro no Solo

4.8.1 Método cromatográfico

Os resultados obtidos após a extração e quantificação do herbicida S-metolacloro no solo submetido aos tratamentos encontram-se na Figura 17.

Os perfis das curvas de concentração de S-metolacloro, em µg kg⁻¹, em função do tempo após a aplicação do herbicida, em dias, foram similares para todos os tratamentos. Aos 30 DAA, a concentração de S-metolacloro foi igual a 117 µg kg⁻¹ no solo sem calagem (Figura 17A), 96 µg kg⁻¹ no solo com calagem utilizando calcário dolomítico (Figura 17B) e 107 µg kg⁻¹ no solo com calagem utilizando *L. calcareum* (Figura 17C), representando uma redução de 76, 75 e 76%, respectivamente, em relação à concentração inicial de herbicida no solo.

Comparativamente, aos 60 DAA a concentração de S-metolacloro correspondeu a 73 µg kg⁻¹ no solo sem calagem (Figura 17A), 36 µg kg⁻¹ no solo com calagem utilizando calcário dolomítico (Figura 17B) e 52 µg kg⁻¹ no solo com calagem utilizando *L. calcareum* (Figura 17C), representando uma redução de 85, 90 e 88%, respectivamente, em relação à concentração inicial de herbicida no solo. Aos 120 DAA, a porcentagem de S-metolacloro presente no solo correspondeu a 1,4, 0,5 e 1,3% para os tratamentos sem calagem, com calagem utilizando calcário dolomítico e com calagem utilizando *L. calcareum*, respectivamente.

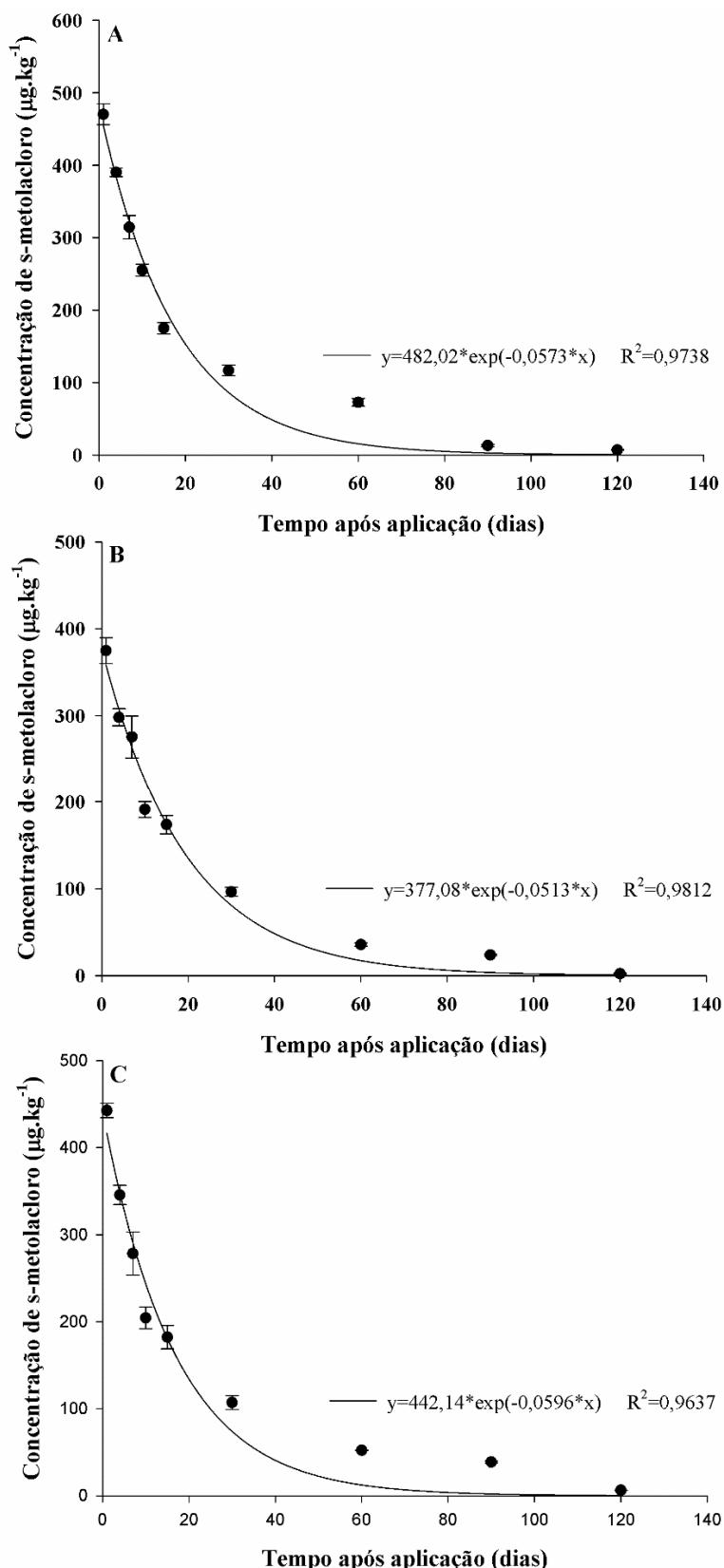


Figura 17. Média das concentrações de S-metolacloro, em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, em função do tempo após a aplicação do herbicida, em dias, considerando solo submetido aos tratamentos sem calagem (A), com calagem utilizando calcário dolomítico (B) e com calagem utilizando *L. calcareum* (C).

A partir do ajuste do modelo de regressão não linear, as equações de cinética de dissipação do herbicida S-metolacloro foram obtidas para os tratamentos sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando *L. calcareum*. Através da constante de dissipação, os respectivos tempos de meia-vida foram calculados. Observou-se que o tempo de meia-vida do herbicida S-metolacloro foi igual a 12,1 dias para o solo sem calagem, 13,5 dias para com solo com calagem utilizando calcário dolomítico e 11,6 dias para o solo com calagem utilizando *L. calcareum* (Tabela 9), não apresentando grande variação entre os tratamentos.

Tabela 9. Parâmetros das equações de cinética de dissipação do herbicida S-metolacloro e os respectivos tempos de meia-vida, considerando os tratamentos sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando *L. calcareum*.

Tratamento	C_0 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	k (dias $^{-1}$)	R 2	t _{1/2} (dias)
SSC	482,02	0,0573	0,9738	12,1
SCD	377,08	0,0513	0,9812	13,5
SLC	442,14	0,0596	0,9637	11,6

SSC – Solo sem calagem; SCD – Solo incubado com calcário dolomítico em pH 6,0; SLC – Solo incubado com *L. calcareum* em pH 6,0; C₀ – concentração do herbicida no tempo zero; k – constante de dissipação; R² – coeficiente de determinação; t_{1/2} – tempo de meia-vida.

Em consonância com o presente estudo, o tempo de meia-vida do herbicida S-metolacloro em solo ácido com pH igual a 5 e em solo calcário com pH igual a 7,1 apresentou valores similares, correspondendo a 13,4 e 12,3 dias, respectivamente (GLUHAR et al., 2019). A dissipação do herbicida S-metolacloro aplicado na dose de 1.536 g ia ha $^{-1}$ também se mostrou similar em solo ácido com pH igual a 4,5 e em solo alcalino com pH igual a 7,4, com tempos de meia-vida iguais a 12,2 e 14,6 dias, respectivamente (WOLEJKO et al., 2017).

Gluhar et al. (2019) indicaram que a fase inicial da curva de cinética de dissipação do herbicida provavelmente associava-se à rápida degradação microbiana das moléculas disponíveis na solução do solo, enquanto a segunda fase seria caracterizada por uma degradação mais demorada, por causa da retenção do herbicida aos coloides do solo e do aprisionamento das moléculas nos microporos do solo. De fato, a dissipação do herbicida S-metolacloro no solo foi relatada como fortemente influenciada pela ação microbiana (SINGH, 2003; SI et al., 2009; YAN et al., 2016; TORABI et al., 2020). Torabi et al. (2020) observaram dissipação de mais de 80% das moléculas de S-metolacloro inicialmente aplicadas no solo em 60 DAA, acrescentando que a degradação microbiana foi dominante em relação aos demais processos bioquímicos.

A degradação via microrganismos aeróbicos e anaeróbicos foi observada tanto de forma total (mineralização) quanto parcial, obtendo-se dois metabólitos: ácido oxalínico metolacloro e ácido etanosulfônico metolacloro (CASSIGNEUL et al., 2018). Em solo não esterilizado com pH igual a 7 e carbono orgânico igual a 30 g kg $^{-1}$, o tempo de meia-vida do herbicida S-metolacloro correspondeu a 14,5 dias, com porcentagem de degradação das moléculas igual a 90% aos 42 dias de incubação (YUN et al., 2006). Já em solo esterilizado, a taxa de degradação do herbicida correspondeu a 35,1% no final do mesmo período (YUN et al., 2006).

Apesar da correlação significativamente positiva entre a atividade microbiana e a dissipação do herbicida S-metolacloro, outros fatores do solo não foram unâimes em estudos anteriores, principalmente, em relação ao teor de carbono orgânico e ao pH do solo. Alletto et al. (2013) indicou correlação negativa entre a mineralização do herbicida e o teor de carbono orgânico e o coeficiente de sorção e correlação positiva entre a mineralização do herbicida e o pH do solo e a atividade microbiana. Para Bedmar et al. (2017), a constante de dissipação do S-metolacloro correlacionou-se positivamente com o carbono orgânico, a taxa de respiração

microbiana e a constante de sorção e negativamente com o pH do solo e o teor de areia. Já Long et al. (2014) indicou forte correlação entre a degradação do herbicida e a atividade microbiana, mas pouca influência do pH do solo, da textura do solo e da capacidade de troca catiônica nesse processo.

Cabe ressaltar que, além da degradação microbiana, a lixiviação do herbicida pode ter sido favorecida no presente estudo a partir dos 30 DAA, quando se iniciou a ocorrência de chuva no local. Quando a dissipação do herbicida metolocloro ocorre em função dos processos de degradação microbiana e lixiviação, o seu tempo de meia-vida tende a ser significativamente menor em comparação quando essa é dependente apenas da degradação microbiana (BOUCHARD et al., 1982). Corrobora-se a isso o fato de que a elevada solubilidade do herbicida S-metolacloro em água (530 mg L^{-1}) tende a favorecer o transporte das moléculas disponíveis na solução do solo pela ação da água (JAIKAEW et al., 2015). Em comparação ao presente estudo, o tempo de meia-vida do S-metolacloro em período chuvoso e com temperatura média de 25°C foi igual a 23,5 dias e, aos 14 DAA, apenas 29,8% das moléculas inicialmente aplicadas permaneciam no solo (JAIKAEW et al., 2015).

4.8.2 Método biológico

Os resultados obtidos para EPA, ER, MSPA, MSR e fitotoxicidade aos 14 e 28 DAE das plantas de sorgo para detecção do herbicida S-metolacloro no solo submetido aos tratamentos sem calagem, calagem utilizando calcário dolomítico e calagem utilizando *L. calcareum* encontram-se nas Figuras 18, 19 e 20, respectivamente.

O bioensaio para detecção da presença de S-metolocloro no solo demonstrou que as plantas de sorgo foram controladas até os 15 DAA no solo sem calagem (Figura 18) e até os 30 DAA no solo com calagem utilizando calcário dolomítico e *L. calcareum* (Figura 19; Figura 20). Correlacionando-se às análises cromatográficas, foi possível inferir que houve morte das plantas no solo sem calagem até quando a porcentagem de herbicida correspondeu a 36% em relação à quantidade inicial no solo. Para o solo com calagem utilizando calcário dolomítico e *L. calcareum*, houve morte das plantas até quando a porcentagem de herbicida era equivalente a 24% em relação à quantidade inicial no solo.

A partir dos 120 DAA, as plantas de sorgo apresentaram variabilidade da porcentagem de intoxicação entre os tratamentos. As médias das porcentagens de intoxicação das plantas de sorgo para esse tempo de coleta foram equivalentes a 28% para o solo sem calagem (Figura 18f), 70% para o solo com calagem utilizando calcário dolomítico (Figura 19f) e 75% para o solo com calagem utilizando *L. calcareum* (Figura 20f) na ocasião da coleta aos 28 DAE. Aos 150 DAA, a porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo foi igual a 20% para o solo sem calagem (Figura 18f), 10% para o solo com calagem utilizando calcário dolomítico (Figura 19f) e 70% para o solo com calagem utilizando *L. calcareum* (Figura 20f) na ocasião da coleta aos 28 DAE.

Nesse caso, observou-se que a persistência do herbicida S-metolacloro foi maior com a realização da calagem do solo, com diferença de 15 dias no controle das plantas de sorgo. Além disso, no último período de coleta, a porcentagem de intoxicação das plantas de sorgo foi mais elevada no solo com calagem utilizando *L. calcareum* em comparação ao solo sem calagem e com calagem utilizando calcário dolomítico.

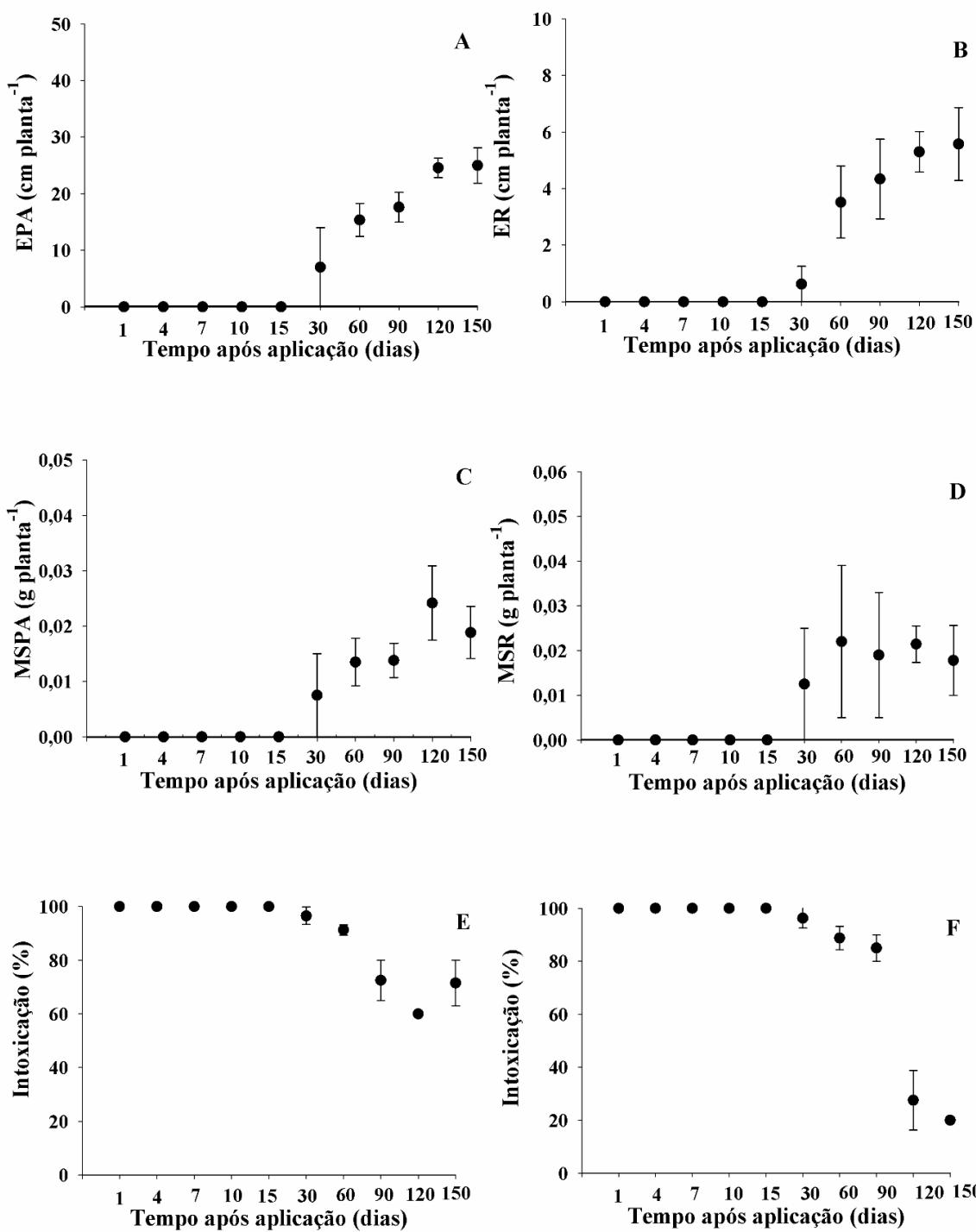


Figura 18. Média de EPA (A) e ER (B), em cm planta^{-1} , de MSPA (C) e MSR (D), em g planta^{-1} , e de porcentagem de intoxicação aos 14 DAE (E) e 28 DAE (F), em %, das plantas de sorgo em função do tempo após a aplicação do herbicida S-metolacloro, em dias, submetidas ao tratamento de solo sem calagem.

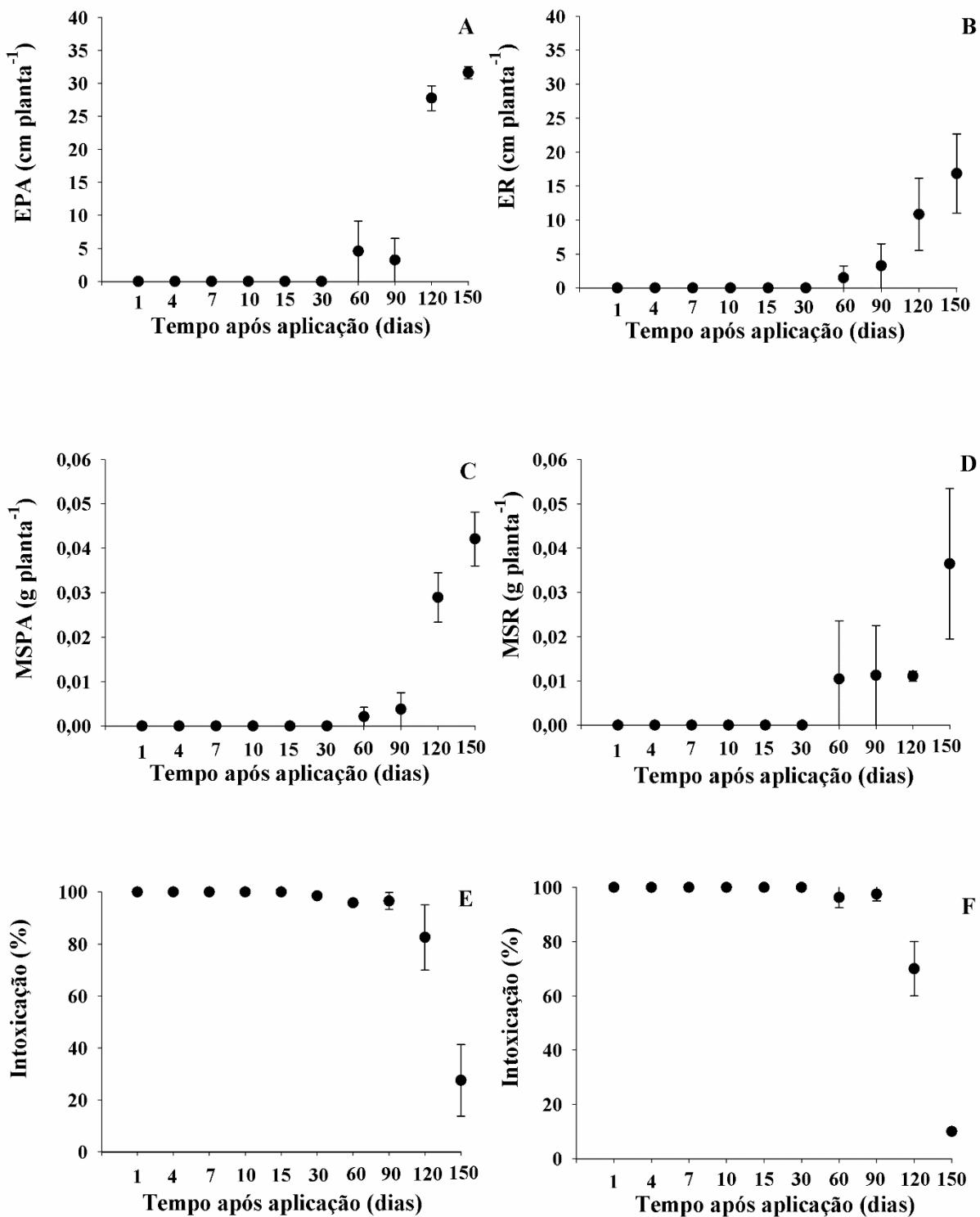


Figura 19. Média de EPA (A) e ER (B), em cm planta⁻¹, de MSPA (C) e MSR (D), em g planta⁻¹, e de porcentagem de intoxicação aos 14 DAE (E) e 28 DAE (F), em %, das plantas de sorgo em função do tempo após a aplicação do herbicida S-metolacloro, em dias, submetidas ao tratamento de solo com calagem utilizando calcário dolomítico.

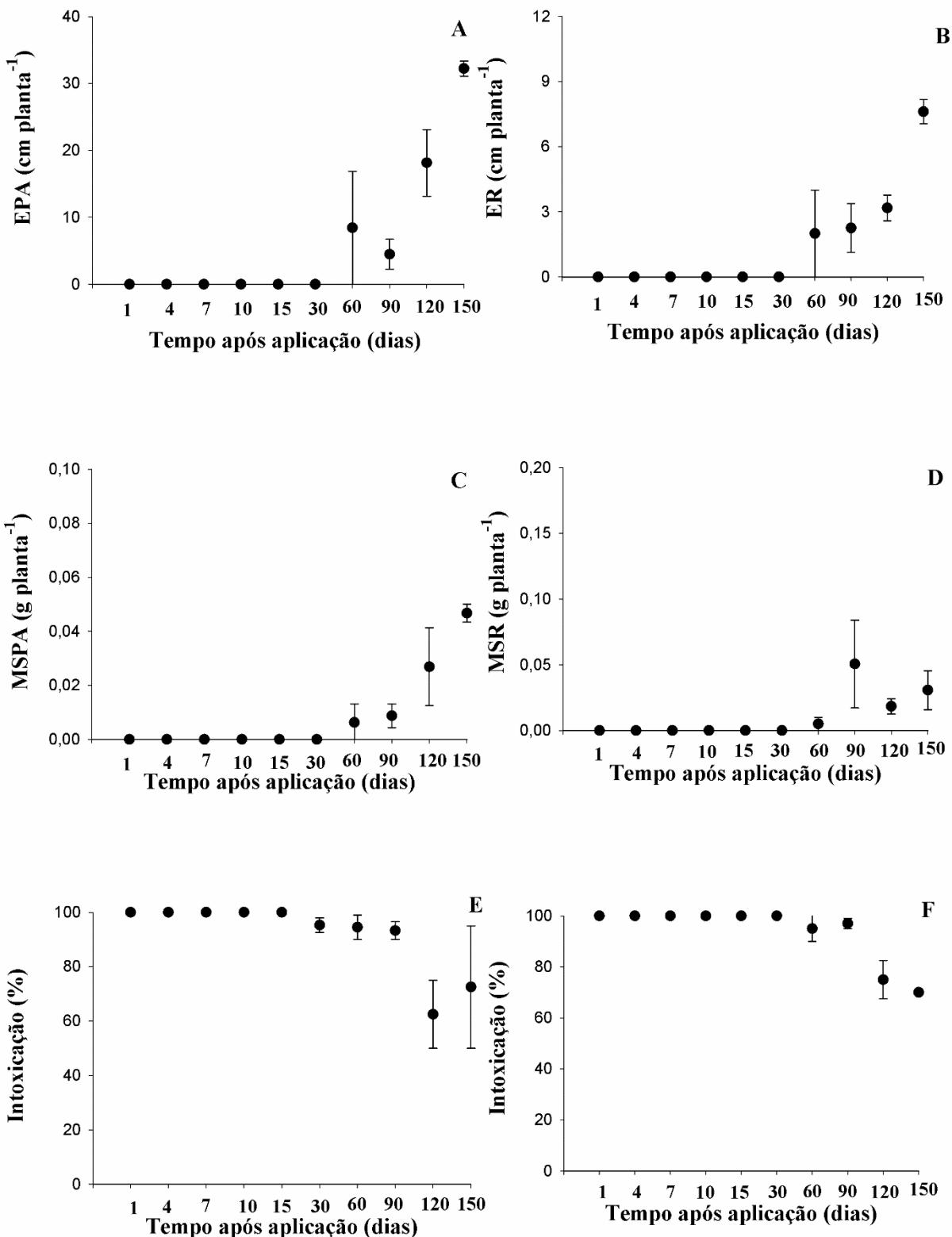


Figura 20. Média de EPA (A) e ER (B), em cm planta⁻¹, de MSPA (C) e MSR (D), em g planta⁻¹, e de porcentagem de intoxicação aos 14 DAE (E) e 28 DAE (F), em %, das plantas de sorgo em função do tempo após a aplicação do herbicida S-metolacloro, em dias, submetidas ao tratamento de solo com calagem utilizando *L. calcareum*.

Em solo com pH 7,96 e teor de argila de 48,22%, o tempo de meia-vida do herbicida S-metolacloro foi igual a 21 dias e o bioensaio utilizando sementes de azevém demonstrou eficiência do herbicida no sentido de que não houve germinação das sementes durante todo o período de condução do experimento, correspondente a 60 DAA (CAÑERO et al., 2010). A adição de material orgânico ao solo aumentou a sorção do herbicida S-metolacloro ao solo em 2,4 vezes, no entanto, não foi observado impacto na eficiência do herbicida no controle do azevém, o qual permaneceu sem germinar (CAÑERO et al., 2010). Nesse caso, o controle das plantas de azevém foi realizado por tempo maior do que o verificado no presente estudo com as plantas de sorgo, tanto para o solo sem calagem quanto para o solo com calagem.

Já Odero et al. (2016) observaram, em solo orgânico com pH igual a 7,3, porcentagens de controle de *Chenopodium album* L., *Amaranthus spinosus* L. e *Panicum dichotomiflorum* iguais a 79%, 87% e 93% aos 14 DAA e a 74%, 85% e 89% aos 28 DAA do herbicida S-metolacloro na dose de 1,4 kg ia ha⁻¹, respectivamente. Em comparação ao presente estudo, pode-se inferir que o controle de 100% das plantas daninhas ocorreu anteriormente aos 14 DAA, enquanto o controle de 100% das plantas de sorgo foi observado em tempo superior a esse tanto para o solo sem calagem quanto para o solo com calagem.

É importante ressaltar que não foram encontrados estudos na literatura com bioensaios da persistência do herbicida S-metolacloro em função do pH do solo e/ou da calagem do solo. Conforme observado no item 4.5, a mobilidade do herbicida S-metolacloro foi menor no solo com calagem, principalmente, utilizando *L. calcareum*. Pela correlação negativa entre os processos de lixiviação e sorção, pode-se inferir que o processo sortivo do S-metolacloro foi favorecido com a calagem do solo, como observado por Chagas et al. (2020) para o herbicida diuron, destacando a ocorrência de precipitação do herbicida com íons de cálcio e magnésio; ou como observado por Otero et al. (2014), para o herbicida S-metolacloro, destacando que o principal mecanismo de retenção do herbicida ocorre em função da sua natureza não ionizável e da composição do sorvente pela ausência de carbono orgânico.

Como o processo sortivo regula a intensidade dos demais processos de transporte e degradação, aos quais as moléculas se encontram sujeitas após sua aplicação no ambiente (KOOKANA et al., 2010), a menor sorção e, consequentemente, maior disponibilidade das moléculas na solução do solo (PEÑA et al., 2019) pode ter favorecido a degradação microbiana e a lixiviação do S-metolacloro no solo sem calagem, influenciando na sua menor persistência no solo. Cabe ressalta que somente após 30 DAA teve ocorrência de chuva, o que pode ter desfavorecido a lixiviação das moléculas e contribuído para a degradação microbiana anteriormente a esse período.

Em geral, com o aumento da intensidade do processo sortivo, duas tendências entre os mecanismos de sorção podem ser observadas: uma parte das moléculas forma ligações irreversíveis com os coloides do solo (WEBER et al., 1998), enquanto outra parte permanece fracamente retida (DING et al., 2002). A quantidade de moléculas que retorna à solução do solo está relacionada à soma dessas frações facilmente dessorvidas (DING et al., 2002).

Nesse caso, as curvas de sorção e dessorção dos herbicidas metolacloro e S-metolacloro mostraram baixa reversibilidade do processo sortivo tanto no solo quanto em humina, ácido húmico e materiais não orgânicos (DING et al., 2002, OTERO et al., 2014). A mesma tendência foi observada para o herbicida diuron, indicando ainda que a dessorção foi mais baixa nos solos sem calagem (CHAGAS et al., 2020). Apesar do baixo grau de reversibilidade, pode-se inferir que as moléculas fracamente retidas, como mencionado por Ding et al. (2002) ou aprisionadas aos microporos do solo, como indicado por Gluhar et al. (2019), podem ter retornado à solução do solo ao longo da condução do bioensaio, sendo particularmente importante para corroborar com o maior período de controle das plantas de sorgo observado para o solo com calagem utilizando calcário dolomítico e *L. calcareum*.

5. CONCLUSÕES

Para o solo objeto desta pesquisa, a calagem do solo aumentou a mobilidade do herbicida atrazina no solo e reduziu a mobilidade do herbicida S-metolacloro no solo. Quanto à fonte de cálcio utilizada, a calagem do solo utilizando *Lithothamnium calcareum* reduziu a mobilidade de ambos os herbicidas em comparação à calagem do solo utilizando calcário dolomítico, demonstrando a elevada capacidade sortiva da alga marinha, independentemente do caráter iônico dos herbicidas.

Além disso, a calagem do solo não alterou significativamente o tempo de meia-vida dos herbicidas atrazina e S-metolacloro e não influenciou na persistência do herbicida atrazina no solo. No entanto, a calagem do solo aumentou a persistência do herbicida S-metolacloro no solo, sendo duas vezes maior no solo com calagem utilizando calcário dolomítico ou *Lithothamnium calcareum* em comparação ao solo sem calagem.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRACAL – Associação Brasileira dos Produtores de Calcário Agrícola. **Estatísticas. Calcário Agrícola – Brasil – 2022.** Disponível em: <http://abracal.com.br/site/estatisticas>. Acesso em: 29/09/2023.

AGROFIT AGROFIT. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários.** Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 20/06/2022.

AGROLINK. **Bula Dual Gold.** Disponível em: https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto/dual-gold_8774.html. Acesso: 15/11/2022.

AGROLINK. **Bula Nortox 500 SC.** Disponível em: https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto/atrazina-nortox-500-sc_2934.html. Acesso em: 15/11/2022.

AHMAD, M.; LEE, S. S.; RAJAPAKSHA, A. U.; VITHANGE, M.; ZHANG, M.; CHO, J. S.; LEE, S. E.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p.19-33, 2014.

ALLETTO, L.; BENOIT, P.; BOLOGNÉSI, B.; COUFFIGNAL, M.; BERGHEAUD, V.; DUMÉNY, V.; LONGUEVAL, C.; BARRIUSO, E. **Soil & Tillage Research**, v. 128, p. 97-103, 2013.

ALLETTO, L.; COQUET, Y.; BENOIT, P.; HEDDADJ, D.; BARRIUSO, E. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 30, n. 2, p. 367-400, 2010.

ALMEIDA, A.E.S.; SOUZA, G.R.; CORRÊA, F.V.; SILVA, J.R.M.; OLIVEIRA, L.F.C.; FEIRE, E.R.C.G. Iron removal by fixed-bed adsorption with thermochemically treated *Lithothamnium calcareum* algae. **Environmental Technology & Innovation**, v.24, p.1-12, 2021.

ANDLEEB, S.; JIANG, Z.; REHMAN, K.; OLAJIDE, E. K.; YING, ZHANG. **Journal of Northeast Agricultural University**, v.23, n.2, p.12-19, 2016.

ARELLANO, C.A.P.; GONZÁLEZ, A.J.; MARTÍNEZ, S.S.; SALGADO-TRÁNSITO, I.; FRANCO, C.P. Enhanced mineralization of atrazine by means of photodegradation processes using solar energy at pilot plant scale. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.272, p.21-27, 2013.

ARMSTRONG, D. E; CHESTERS, G. Adsorption catalyzed chemical hydrolysis of atrazine. **Environmental Science & Technology**, v.9, p.683-689, 1968.

ATA, A.; NALCACI, O.O.; OVEZ, B. Macro algae *Gracilaria verrucosa* as a biosorbent: A study of sorption mechanisms. **Algal Research**, v.1, p.194-204, 2012.

BARAN, N; GOURCY, L. Sorption and mineralization of S-metolachlor and its ionic metabolites in soils and vadose zone solids: Consequences on groundwater quality in an alluvial aquifer (Ain Plain, France). **Journal of Contaminant Hydrology**, v.154, p.20-28, 2013.

BARRIUSO, E.; CALVET, E. Soil type and herbicide adsorption. **International Journal of Environmental Chemistry**, v.46, p.117-128, 1992.

BEDMAR, F.; DANIEL, P.E.; COSTA, J.L.; GIMENEZ, D. Sorption of acetochlor, S-metolachlor and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.30, pp. 1990-1996, 2011.

BEDMAR, F.; GIMENEZ, D.; COSTA, J.L.; DANIEL, P.E. Persistence of acetochlor, atrazine, and S-metolachlor in surface and subsurface horizons of 2 typic argiudolls under no-tillage. **Environmental Toxicology Chemistry**, v.36, n.11, p.3065-3073, 2017.

BEESLEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J.L.; HARRIS, E.; ROBINSON, B.; SIZMUR, T. A review of biochars potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. **Environmental Pollution**, v.159, p.3269-3282, 2011.

BLASIOLI, S.; BRASCHI, I.; GEZZA, C.E. **The Fate of Herbicides in Soil**. Herbicides and Environment. 2011.

BOUCHARD, D. C.; LAVY, T. L.; MARX, D. B. Fate of metribuzin, metolachlor, and fluometuron in soil. **Weed Science**, v. 30, p. 629-632, 1982.

BRIGHENTI, A.M.; MORAES, V.J.; OLIVEIRA JR., R.S.; GAZZIERO, D.I.P.; VOLLM, E.; GOMES, J.A. Persistência e fitotoxicidade do herbicida atrazine aplicado na cultura do milho sobre a cultura do girassol em sucesso. **Planta Daninha**, v.20, n.2, p-291-297, 2002.

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G., 1980. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London.

BUENO, M.R.; ALVES, G.S.; PAULA, A.D.M.; CUNHA, J.P.A.R. Volume de calda e adjuvantes no controle de plantas daninhas com glyphosate. **Planta Daninha**, v.31, n.3, p.705-713, 2013.

CABRERA, A.; COX, L.; SPOKAS, L.; HERMOSIN, M.C.; CORNEJO, J.; KOSKINEN, W.C. Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. **Science of the Total Environment**, v.470/471, p.438-443, 2014.

CALETTI, R.P.K. **Remoção de fósforo presente em lixiviado de aterro sanitário por granulados bioclásticos**. Dissertação mestrado, PGEEAAmb, 2017.

CAÑERO, A.I.; COX, L.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J. Effect of soil amendment with an organic residue on s-metolachlor fate. In: **International Conference Recycling Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture Network**, 14, Lisboa, 2010. Abstract. FAO: European System of Cooperative Research Networks in Agriculture, Roma, 2010.

CAPRIEL, P.; HAISCH, A.; KHAN, S.U. Distribution and nature of bound (nonextractable) residues of atrazine in a mineral soil nine years after the herbicide application. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.33, p.567-569, 1985.

CARLOS, A.C.; SAKOMURA, N.K.; PINHEIRO, S.R.F.; TOLEDANO, F.M.M.; GIACOMETTI, R.; SILVA JÚNIOR, J.W. Uso da alga *Lithothamnium calcareum* como fonte alternativa de cálcio nas rações de frangos de corte. **Ciência e Agrotecnologia**, v.35, p.833-839, 2011.

CASSIGNEUL, A.; BENOIT, P.; NOBILE, C.; BERGHEAUD, V.; DUMENY, V.; ETIÉVANT, V.; MAYLIN, A.; JUSTES, E.; ALLETTO, L. Behaviour of S-metolachlor and its oxanilic and ethanesulfonic acids metabolites under fresh vs. partially decomposed cover crop mulches: A laboratory study. **Science of the Total Environment**, v.631, p.1515-1524, 2018.

CAVALCANTI, V. **Plataforma continental: a última fronteira da mineração brasileira**. Brasília: DPNM, 2011. 104p.: il.

CESSNA, A. J. Nonbiological degradation of triazine herbicides: photolysis and hydrolysis. **The Triazine Herbicides**, v.23, p.329-353, 2008.

CHAGAS, P. S. F.; SOUZA, M. F.; FREITAS, C. D. M.; MESQUITA, H. C.; SILVA, T. S.; SANTOS, J. B.; PASSOS, A. B. R. J.; MEDEIROS, R. C. A.; SILVA, D. V. Increases in pH, Ca²⁺ and Mg²⁺ alter the retention of diuron in different soils. **Catena**, v.188, p.1-9, 2020.

CHEN, Z.; CHEN, Y.; VYMAZAL, J.; KULE, L.; KOZELUH, M. Dynamics of chlroacetanilide herbicides in various types of mesocosm wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 577, p. 386-394, 2017.

CHHOKAR, R. S.; SHARMA, R.K.; SHARMA, I. Weed management strategies in wheat – A review. **Journal of Wheat Research**, v. 4, n. 2, p. 1-21, 2012.

CHOWDHURY, I. F.; ROHAN, M.; STODART, B. J.; CHEN, C.; WU, H.; DORAN, G. S. Persistence of atrazine and trifluralin in a clay loam soil undergoing different temperature and moisture conditions. **Environmental Pollution**, v.276, 116687, 2021.

CLAUSEN, L.; FABRICIUS, I.; MADSEN, L. Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite, and α -alumina. **Journal of Environmental Quality**, v.30, p.846-857, 2001.

CLAY, S. A.; KOSKINEN, W.C. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine and s-glutathione atrazine on two soils. **Weed Science**, v.38, p.262-266, 1990.

CLAY, S. A.; MALO, D. D. The Influence of biochar production on herbicide sorption characteristics. In: Hasaneen, M. N. (ed.). **Herbicides - properties, synthesis and control of weeds**. Rijeka, Croatia: In Tech, 2012. p.59-74.

COELHO, A. M. **Nutrição e adubação do milho**. Brasília, DF: Embrapa/CNPMS, 2006.

CORREIA, F.V.; MACRAE, A.; GUILHERME, L.R.G.; LANGENBACH, T. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. **Chemosphere**, v.67, n.5, p.847-854, 2007.

CRISANTO, T.; SÁNCHEZ-CAMAZANO, M.; ARIENZO, M.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J. Adsorption and mobility of metolachlor in surface horizons of soils with low organic matter content. **Science of the Total Environment**, v.166, p.69-76, 1995.

CURRAN, W.S. Persistence of herbicides in soil. **Agronomy Facts 36**. Published by Penn State College of Agricultural Sciences research and extension programs, 2001.

CURRAN, W.S. Persistence of herbicides in soil. **Crops & Soils**, v.49, n.5, p.16-21, 2016.

DALLA NORA, D.; AMADO, T.J.C.; BORTOLOTTO, R.P.; FERREIRA, A.O.; KELLER, A.C.; KUNZ J. Alterações químicas do solo e produtividade do milho com aplicação de gesso combinado com calcário. **Magistra**, v.26, p.1-10, 2014.

DAO, T.; LAVY, T. Atrazine adsorption on soil as influenced by temperature, moisture content and electrolyte concentration. **Weed Science**, v.26, n.3, p.303-308, 1978.

DELLA VECHIA, J.F.; PERES, L.R.S.; CASTRO, P.P.; CRUZ, C. Determinação de plantas indicadoras de resíduos de bentazona, atrazina e clomazona no solo. **Ciência e Cultura**, v.17, e211707, 2021.

DELMONTE, A.A.; BEDMAR, F.; MANTECÓN, J.D.; ECHEVERRIA, H.; BARASSP, C. Persistence of the biocide activity of atrazine in soils of the southeast of Buenos Aires province. **Planta Daninha**, v.14, n.2, p.110-117, 1996.

DIAS, G.T.M. Granulados bioclásticos – Algas calcárias. **Brazilian Journal of Geophysics**, v.18, n.3, p.307-318, 2001.

DING, G.; NOVAK, J.M.; HERBERT, S.; XING, B. Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. **Chemosphere**, v.48, p.897-904, 2002.

DORETTO, K.M.; PERUCHI, L.M.; RATH, S. Sorption and desorption of sulfadimethoxine, sulfaquinoxaline and sulfamethazine antimicrobials in brazilian soils. **Science of the Total Environment**, v.476, p.406-414, 2014.

DOS SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; DOS ANJOS, L.H.C.; DE OLIVEIRA, V.A.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R., ALMEIDA, J.A.; ARAUJO FILHO, J.C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

DU, Y.; LIAN, F.; ZHU, L. Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells. **Environmental Pollution**, v.159, p.1763-1768, 2011.

ESPER NETO, M.; ZAMPAR, E.J.O.; CORDIOLI, V.R.; CASSIM, B.M.A.R.; DIAS, G.A.R.; INOUE, T.T.; BATISTA, M.A. Biogenic and commom lime characterization in granular and powder forms and their application in sowing furrows for soybean crops. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.51, p.1382-1390, 2020.

FERRI, M.V.W.; VIDAL, R.A. Persistência do herbicida Acetochlor em função de sistemas de preparo e cobertura com palha. **Ciência Rural**, v.33, n.3, p.399-404, 2003.

FONTECHA-CÁMARA, M.A.; LÓPEZ-RAMÓN, M.V.; ALVAREZ-MERINO, M.A.; MORENO-CASTILLO, C. Effect of surface chemistry, solution pH and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. **Langmuir**, v.23, n.3, p.1242-1247, 2007.

FRANS, R.; CROWLEY, H. Experimental design and techniques for measuring and analyzing plant responses to weed control practices. In: SOUTHERN WEED SCIENCE SOCIETY. **Research methods in weed science**. 3.ed. Clemson: p.29-45, 1986.

GALON, L.; GABIATTI, R.L.; AGAZZI, L.R.; WEIRICH, S.N.; RADÜNZ, A.L.; BRANDLER, D.; BRUNETTO, L.; SILVA, A.M.L.; ASPIAZÚ, I.; PERIN, G.F. Competição entre híbridos de milho com plantas daninhas. **South American Sciences**, v.2, n.1, p.1-26, 2021.

GIORI, F.G.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. The Role of Sugarcane Residues in the Sorption and Leaching of Herbicides in Two Tropical Soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.225, n.4, p.1935-1943, 2014.

GLUHAR, S.; KAURIN, A.; GRUBAR, T.; PROSEN, H.; LESTAN, D. Dissipation of mecoprop-P, isoproturon, bentazon and S-metolachlor in heavy metal contaminated acidic and calcareous soil before and after EDTA-based remediation. **Chemosphere**, v.237, 124513, 2019.

GOULDING, K.W.T. Soil acidification and the importance of liming agricultural soils with particular reference to the United Kingdom. **Soil Use Manage**, v.32, n.3, p.390-399, 2016.

GRAFTON, M.C.E.; YULE, I.J.; DAVIES, C.E.; STEWART, R.B.; JONES, J.R. Resolving the agricultural crushed limestone flow problem from fixed-wing aircraft. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v.54, n.3, p.769-775, 2011.

GREY, T.L.; WALKER, R.H.; WEHTJE, G.R.H.; HANCOCK, H.G. Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. **Weed Science**, v.45, p.733-738, 1997.

GUO, X.; HAN, W.; ZHANG, G.; YANG, Y.; WEI, Z.; HE, Q.; WU, Q. Effect of inorganic and organic amendments on maize biomass, heavy metals uptake and their availability in calcareous and acidic washed soil. **Environmental Technology & Innovation**, v.19, p.1-9, 2020.

HAFLE, O.M.; SANTOS, V.A.; RAMOS, J.D.; CRUZ, M.C.M.; MELO, P.C. Produção de mudas de mamoeiro utilizando bokashi e *Lithothamnium*. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.31, n.1, p.245-251, 2009.

HELYAR, K.R.; PORTER, W.M. **Soil acidification, its measurement and the processes involved**. In: ROBSON, A.D. (ed.), *Soil Acidity and Plant Growth*. Academic Press, Sydney, 1989, p.61-101.

HILTBOLD, A.E.; BUCHANAN, G.A. Influence of soil pH on persistence of atrazine in the field. **Weed Science**, v.25, n.6, p.515-520, 1977.

HOLLAND, J.E.; BENNETT , A.E.; NEWTON, A.C.; WHITE , P.J.; MCKENZIE, B.M.; GEORGE , T.S.; PAKEMAN, R.J.; BAILEY, J.S.; FORNARA, D.A.; HAYES, R.C. Liming impacts on soils, crops and biodiversity in the UK: A review. **Science of the Total Environment**, v.610-611, p.316-332, 2018.

HOUOT, S.; TOPP, E.; YASSIR, A.; SOULAS, G. Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French and Canadian soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v.32, p.615-625, 2000.

INMET. Tabela de dados das estações meteorológicas. Disponível em: <https://portal.inmet.gov.br/>. Acesso em: 11/12/2021.

JABLONOWSKI, N.D.; KÖPPCHEN, S.; HOFMANN, D.; SCHÄFFER, A.; BURAUEL, P. Persistence of ¹⁴C-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22 years. **Environmental Pollution**, v.157, p.2126-2131, 2009.

JAIKAEW, P.; BOULANGE, J.; THUYET, D.Q.; MALHAT, F.; ISHIHARA, S.; WATANABE, H. Potential impacts of seasonal variation on atrazine and metolachlor persistence in andisol soil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.187, n.760, p.1-10, 2015.

KACZYŃSKI, P. Clean-up and matrix effect in LC-MS/MS analysis of food of plant origin for high polar herbicides. **Food chemistry**, v.230, p.524-531, 2017.

KALKHORAN, S.S.; PANNELL, D.J.; THAMO, T.; WHITE, B.; POLYAKOV, M. Soil acidity, lime application, nitrogen fertility and greenhouse gas emissions: Optimizing their joint economic management. **Agricultural Systems**, v.176, p.1-10, 2019.

KASOZI, G.N.; NKEDI-KIZZA, P.; AGYIN-BIRIKORANG, S.; ZIMMERMAN, A.R. Characterization of adsorption and degradation of diuron in carbonatic and noncarbonatic soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, p.1055-1061, 2010.

KAUFMAN, D.D.; KEARNEY, P.C. Microbial degradation of s-triazine herbicides. **Residue Reviews**, v.32, p.235-265, 1970.

KAUR, P.; MAKKAR, A.; KAUR, P.; SHILPA. Temperature dependent adsorption–desorption behaviour of pendimethalin in Punjab soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.100, n.1, p.167–175, 2017.

KELLS, J.J.; RIECK, C.E.; BLEVINS, R.L.; MUIR, W.M. Atrazine dissipation as affected by surface pH and tillage. **Weed Science**, v.28, n.1, p.101-104, 1980.

KHAN, S.U.; BEHKI, R.M. Effects of Pseudomonas species on the release of bound ¹⁴C residues from soil treated with ¹⁴C atrazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.38, p.2090-2093, 1990.

KHAN, N.W.; KHAN, N.; KHAN, I.A. Integration of nitrogen fertilizer and herbicides for efficient weed management in maize crop. **Sarhad Journal of Agriculture**, v.28, n.3, p.457-463, 2012.

- KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual of mineral Science**. 23. ed. Bookman, p.716, 2008.
- KLEIN, C.; SCHNEIDER, R.J.; MEYER, M.T.; AGA, D.S. Enantiomeric separation of metolachlor and its metabolites using LC–MS and CZE. **Chemosphere**, v.62, p.1591-1599, 2006.
- KOOKANA, R.; HOLZ, G.; BARNES, C.; BUBB, K.; FREMLIN, R.; BOARDMAN, B. Impact of climatic and soil conditions on environmental fate of atrazine used under plantation forestry in Australia. **Journal of Environmental Management**, v.91, p. 2649-2656, 2010.
- 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**, v.299, p.88-94, 2006.
- LAABS, V.; AMELUNG, W.; FENT, G.; ZECH, W.; KUBIAK, R. Fate of 14C-labeled soybean and corn pesticides in tropical soils of Brazil under laboratory conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, 4619e4627, 2002.
- LIMA, J.M.; AQUINO, R.F.; MAGALHÃES, C.A.S.; GONÇALVES, R.H.; NÓBREGA, J.C.A.; MELLO, C.R. Lime and phosphate effects on atrazine sorption, leaching and runoff in soil. **Ciência e Agrotecnologia**, 44:e022919, 2020.
- LIU, Z.J.; CLAY, S.A.; CLAY, D.E.; HARPER, S.S. Ammonia fertilizer influences atrazine adsorption-desorption characteristics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.43, n.3, p.815-819, 1995.
- LIU, J.; ZHOU, J.H.; GUO, Q.N.; MA, L.Y.; YANG, H. Physiochemical assessment of environmental behaviors of herbicide atrazine in soils associated with its degradation and bioavailability to weeds. **Chemosphere**, v.262, 127830, 2021.
- LOISEAU, L.; BARRIUSO, E.; Characterization of the atrazine's bound (nonextractable) residues using fractionation techniques for soil organic matter. **Environmental Science and Technology**, v.36, p.683-689, 2002.
- LONG, Y.H.; LI, R.T.; WU, X.M. Degradation of S-metolachlor in soil as affected by environmental factors. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v.14, n.1, p.189-198, 2014.
- LORENZI, H. **Manual de identificação e controle de plantas daninhas: plantio direto e convencional**. 7. ed. Nova Odessa, 2014, 382p.
- MANCUSO, M.A.C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo (*carryover*). **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 10, n. 2, p. 151-164, 2011.
- MARCHESAN, E.D.; DEDORDI, G.; TREZZI, M.M.; VIDAL, R.A.; DICK, D.P. Seleção de espécies bioindicadoras para uso em bioensaios de lixiviação e persistência de atrazina no solo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.21, p.47-51, 2011.
- MARCHI, G.; MARCHI, E.C.S.; GUIMARÃES, T.G. **Herbicidas: mecanismos de ação e uso**. Embrapa Cerrado, Planaltina, 2008.

MARTIN, S.M.; KOOKANA, R.S.; ZWIETEN, L.V.; KRULL, E. Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v.231/232, p.70-78, 2012.

MARTIN-NETO, L.; CRUVINEL, P.E.; MATTOSO, L.H.C.; COLNAGO, L.A.; FLOCCHINI; SPOSITO, G. Espectroscopias de infravermelho, ultravioleta-visível e pixe: alguns resultados disponíveis. In: CRESTANA, S.; CRUVINEL, P.E.; MASCARENHAS, S.; BISCEGLI, C.I.; MARTIN NETO, L.; COLNAGO, L.A. (ed.). **Instrumentação agropecuária: contribuições no limiar do novo século**. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1996, p.51-90.

MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D.G.; VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G. Interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. **Journal of Environmental Quality**, v.30, p.520-525, 2001.

MATOS, A.K.A.; CARBONARI, C.A.; GOMES, L.G.C.; VELINI, E.D. Dynamics of preemergent herbicides in production systems with straw. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.15, n.1, p.97-106, 2016.

MELO, T.S.; MAKINO P.A.; CECCON G. Weed diversity in corn with different plant arrangement patterns grown alone and intercropped with palisade grass. **Planta Daninha**, v37:e019195957, 2019.

MELO, P.C.; NETO, A.E.F. Avaliação do *Lithothamnium* como corretivo da acidez do solo e fonte de nutrientes para o feijoeiro. **Ciência e Agrotecnologia**, v.27, n.3, p.508-519, 2003.

MENDES, K.F.; DIAS, R.C.; REIS, M.R. **Carryover e persistência de herbicidas em solos**. In: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2017, Londrina/PR. Boletim do Comitê de Qualidade Ambiental, v.1, p.1-11, 2017.

MENDES, K.F.; DIAS JÚNIOR, A.F.; TAKESHITA, V.; JUSTINIANO RÉGO, A.P.; TORNISIELO, V.L. Effect of biochar amendments on the sorption and desorption herbicides in agricultural soil. In: **Advanced Sorption Process Applications**. IntechOpen, 2019, p. 1-17.

MESAROVIĆ, J.; SRDIĆ, J.; MLADENOVIĆ-DRINIĆ, S.; DRAGIČEVIĆ, V.; SIMIĆ, M.; BRANKOV, M.; MILOJKOVIĆ-OPSENICA, D. Evaluation of the nutritional profile of sweet maize after herbicide and foliar fertilizer application. **Journal of Cereal Science**, v.87, p.132-137, 2019.

MOLLAMOHAMMADA, S.; HASSAN, A.A.; DAHAB, M. Immobilized algae-based treatment of herbicide-contaminated groundwater. **Water Environment Research**, v.93, n.2, p.263-273, 2020.

MOORE, G.A. **Soil guide: a handbook for understanding and managing agricultural soils**. Bulletin n.4343. Department of Primary Industries and Regional Development, Australia. Disponível em: <https://researchlibrary.agric.wa.gov.au/bulletins/2/>. Acesso em: 15/11/2022.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2.ed. Lavras: UFLA, 2006. 729p.

MOREIRA, R.A.; RAMOS, J.D.; MARQUES, V.B.; ARAÚJO, N.C.; MELO, P.C. Crescimento de pitaia vermelha com adubação orgânica e granulado bioclástico. **Ciência Rural**, v.41, n.5, p.785-788, 2011.

MUDHO, A.; GARG, V.K. Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts: A review. **Pedosphere**, v.21, n.1, p.11-25, 2011.

NASCIMENTO, F.S.; FREIRE, G.S.; MIOLA, B. Geochemistry of marine sediments of Brazilian northeastern continental shelf. **Brazilian Journal of Oceanography**, v.58, p.1-11, 2010.

NAVARRO, S.; VELA, N.; GIMÉNEZ, M.J.; NAVARRO G. Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. **Science of the Total Environment**, v.329, n.1-3, p.87-97, 2004.

NOGUEIRA, M.F.M. **Estudo do efeito da adição de material granulado bioclástico (*Lithothamnium calcareum*) aplicado na remoção de carga orgânica e poluentes no tratamento de efluentes em biorreator aeróbio**. Dissertação mestrado, PPGEQ, 2019.

ODERO, D.C.; FERNANDEZ, J.V.; HAVRANEK, N. Weed control and radish (*Raphanus sativus*) response to S-metolachlor on organic soils. **HortScience**, v.51, n.1, p.79-83, 2016.

OLIVEIRA JR., R.S.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**, Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.187-248, 2009.

OLIVEIRA, M.F.; BRIGHENTI, A.M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR, R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, Cap.11, p.263-304. 2011.

OREN, A.; CHEFETZ, B. Sorption-desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments. **Chemosphere**, v.61, p.19-29, 2005.

OTERO, R.; ESQUIVEL, D.; ULIBARRI, M.A.; ROMERO-SALGUERO, F.J.; VOORT, P.V.D.; FERNÁNDEZ, J.M. Mesoporous phenolic resin and mesoporous carbono for the removal of S-metolachlor and bentazon herbicides. **Chemical Engineering Journal**, v.251, p.92-101, 2014.

PAUL, E. A.; CLARK, F. E. **Soil microbiology and biochemistry**. 2. ed. San Diego: Academic, 1996. 340 p.

PAULA, R.T.; ABREU, A.B.G.; QUEIROZ, M.E.L.R.; NEVES, A.A.; SILVA, A.A. Leaching and persistence of ametryn and atrazine in red-yellow latosol. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v.0, n.0, p.1-6, 2015.

PEÑA, D.; ALBARRÁN A.; GÓMEZ, S.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, D.; RATO-NUNES, J.M.; LÓPEZ-PIÑEIRO, A. Effects of olive mill wastes with different degrees of maturity on behavior of S-metolachlor in three soils. **Geoderma**, v.348, p.86-96, 2019.

PIGNATELLO, J.J.; FERRANDINO, F.J.; HUANG, L.Q. Elution of aged and freshly added herbicides from a soil. **Environmental Science and Technology**, v.27, p.1563-1571, 1993.

PLIMMER, J.R. **Dissipation of pesticides in the environment**. In: SCHNOOR, J.L. (ed.). Fate of pesticides and chemicals in the environment. John Wiley & Sons, New York, p.79-90, 1992.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; VANDERBORGHT, J.; BURAUEL, P.; VEREECKEN, H. Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a Brazilian oxisol. **Vadose Zone Journal**, v.2, p.728-738, 2003.

PRIETO, M.; CUBILLAS, P.; FERNÁNDEZ-GONZALEZ, A. Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.67, n.20, p.3859-3869, 2003.

PROCÓPIO, S.O.; PIRES, F.R.; WERLANG, R.C.; SILVA, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; NEVES, A.A.; MENDONÇA, E.S.; SANTOS, J.B.; EGREJA FILHO, F.B. Sorção do herbicida atrazine em complexos organominerais. **Planta Daninha**, v.19, n.3, p.391-400, 2001.

PROSEN, H.; ZUPANČIČ-KRALJ, L. Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. **Environmental Pollution**, v.133, n.3, p.517-529, 2005.

PUSSEMIER, L.; GOUX, S.; VANDERHEYDEN, V.; DEBONGNIE, P.; TRESINIE, I.; FOUCART, G. Rapid dissipation of atrazine in soils taken from various maize fields. **Weed Research**, v.37, p.171-179, 1997.

QUAGGIO, J.A. **Acidez e calagem em solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2000. 111p.

R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. **R Foundation for Statistical Computing**, Vienna, Austria 2018. URL: <https://www.R-project.org/>.

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**, v.27, n.5, p.771-780, 2004.

RODRIGUES, L.D.S.; TEIXEIRA, O.; FILHO, D.C.A.; BRONDANI, I.L.; MACHADO, D.S.; PEREIRA, L.B.; ADAMS, S.M.; WEISE, M.S. Milho tolerante ao glifosato: interação entre herbicidas pós-emergentes e época de controle das plantas daninhas. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.18, n.2, p. 168-177, 2019.

RODRIGUES, M.D.; MENDES, K.F.; FURTADO, I.F.; SOUZA, W.M. Detecção de resíduo biodisponível de S-metolachlor no solo pelo método de bioensaio. **Weed Control Journal**, v.20, e202100723, 2021.

SAFAEI KHORRAM, M.; ZHANG, Q.; LIN, D.; ZHENG, Y.; FANG, H.; YU, Y. Biochar: a review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. **Journal of Environmental Sciences**, v.44, p.269-279, 2016.

SARMAH, A.K.; MÜLLER, K.; AHMAD, R. Fate and behaviour of pesticides in the agroecosystem—a review with a New Zealand perspective. **Australian Journal of Soil Research**, v.42, n.2, p.125–154, 2004.

SCHUHMANN, A.; KLAMMLER, G.; WEISS, S.; GANS, O., FANK, J.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M.H. Degradation and leaching of bentazone, terbutylazine and S-metolachlor and some of their metabolites: A long-term lysimeter experiment. **Plant, Soil and Environment**, v.65, n.5, p.273-281, 2019.

SCHAUMANN, G. Soil organic matter beyond molecular structure part II: amorphous nature and physical aging. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v.169, p.157-167, 2006.

SELIM, H.M.; NAQUIN, B.J. Retention of metribuzin by sugarcane residue. **Soil Science**, v.176, n.10, p.520–526, 2011.

SENSEMAN, S.A. (Ed.). **Herbicide handbook**. Lawrence: Weed Science Society of America, 2007. 458 p.

SHANER, D.L.; BRUNK, G.; BELLES, D.; WESTRA, P.; NISSEN, S. Soil dissipation and biological activity of metolachlor and S-metolachlor in five soils. **Pest Management Science**, v.62, p.617-623, 2006.

SI, Y.; TAKAGI, K.; IWASAKI, A.; ZHOU, D. Adsorption, desorption and dissipation of metolachlor in surface and subsurface soils. **Pest Management Science**, v.65, p.956-962, 2009.

SILVA, A.A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA Jr., R.S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. (Ed.) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p.189–248, 2013.

SILVA, L.F.V; PINTO, A.A.; MENDONÇA, J.C.F.; PRADO, J.R.; MELO, E.I.; PAULA, G.H.; JUNIOR, P.J.S. Efeito do biochar de resíduo do fruto do cafeiro na sorção de atrazina no solo. **Magistra**, v.31, p.543-553, 2020.

SINGH, N. Organic manure and urea effect on metolachlor transport through packed soil column. **Journal of Environmental Quality**, v.32, p.1743-1749, 2003.

SMITH, C.N.; PARRISH, R.S.; A field study to evaluate leaching of aldicarb, metolachlor and bromide in a sandy loam soil. **Journal of Environmental Quality**, v.22, n.3, p.562-577, 1993.

SPOSITO, G.; MARTÍN-NETO, L.; YANG, A. Atrazine complexation by soil humic acids. **Journal of Environmental Quality**, v.25, p.1203-1209, 1996.

STAFANATO, B.J. **Aplicação de misturas granuladas NK e NS em cultivar de arroz (*Oryza sativa*)**. Dissertação mestrado, PPGA-CS, 2009.

STARÁ, A.; KUBEC, J.; ZUSKOVA, E.; BURIC, M., FAGGIO, C.; KOUBA, A.; VELISEK, J. Effects of S-metolachlor and its degradation product metolachlor OA on marbled crayfish (*Procambarus virginalis*). **Chemosphere**, v.224, p.616-625, 2019.

STIPIČEVIĆ, S.; GALZINA, N.; UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; JURINA, T.; MENDAŠ, G.; DVORŠČAK, M.; PETRIĆ, I.; BARIĆ, K.; DREVENKAR, V. Distribution of terbutylazine and atrazine residues in crop-cultivated soil: The effect of herbicide application rate on herbicide persistence. **Geoderma**, v.259, p.300-309, 2015.

SULPIS, O; AGRAWAL, P.; WOLTHERS, M.; MUNHOVEN, G.; WALKER, M.; MIDDELBURG, J.J. Aragonite dissolution protects calcite at the seafloor. **Nature Communications**, v.13, n.1104, 2022.

TORABI, E.; WIEGERT, C.; GUYOT, B.; VUILLEUMIER, S.; IMFELD, G. Dissipation of S-metolachlor and butachlor in agricultural soils and responses of bacterial communities: insights from compound-specific isotope and biomolecular analyses. **Journal of Environmental Sciences**, v.92, p.163-175, 2020.

TRAGHETTA, D.G.; VAZ, C.M.P.; MACHADO, S.A.S.; VIEIRA, E.M.; MARTÍN-NETO, L. **Mecanismos de sorção da atrazina em solos: Estudos espectroscópicos e polarográficos**. Comunicado técnico. São Carlos, n.14, p.1-7, 1996.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Acid extraction of sediments, sludges, and soils**. EPA method 3050. 14p. 2008.

VAN, H.T.; NGUYEN, L.H.; NGUYEN, V.D.; NGUYEN, X.H.; NGUYEN, T.H.; NGUYEN, T.V.; VIGNESWARAN, S.; RINKLEBE, J.; TRAN, H.N. Characteristics and mechanisms of cadmium adsorption onto biogenic aragonite shells-derived biosorbent: Batch and column studies. **Journal of Environmental Management**, v.241, p.535-548, 2019.

VASCONCELOS, Y. **Use of limestone algae as fertilizer on cane plantations may increase productivity by as much as 50%**. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/fertilizante-marinho/>. Acesso em: 15/11/2022.

VENEU, D.M.; SCHNEIDER, C.L.; MONTE, M.B.M.; CUNHA, O.G.C.; YOKOYAMA, L. Cadmium removal by bioclastic granules (*Lithothamnium calcareum*): batch and fixed-bed column systems sorption studies. **Environmental Technology**, v.39, n.13, p.1670-1681, 2017.

VENEU, D.M.; YOKOYAMA, L.; CUNHA, O.G.C.; SCHNEIDER, C.L.; MONTE, M.B.M. Nickel sorption using bioclastic granules as a sorbent material: equilibrium, kinetic and characterization studies. **Journal of Materials Research and Technology**, v.8, n.1, p.840-852, 2019.

VITTI, G.C.; MIRA, A.B. **Fertilizing for high yield and quality. Maize**. Bulletin n.23, International Potash Institute, 2020, 66 p.

VRYZAS, Z. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v.4, p.5-9, 2018.

VRYZAS, Z.; PAPADAKIS, E.N.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Leaching of Br-, metolachlor, alachlor, atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in clayey vadose zone: A field scale experiment in north-east Greece. **Water Research**, v.46, p.1979-1989, 2012.

VRYZAS, Z.; PAPADOPOLOU-MOURKIDOU, E.; SOULIOS, G.; PRODROMOU, K. Kinetics and adsorption of metolachlor and atrazine and the conversion products (deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine) in the soil profile of a river basin. **European Journal of Soil Science**, v.58, p.1186-1199, 2007.

WANG, H.Z.; ZUO, H.G.; DING, Y.J.; MIAO, S. S.; JIANG, C.; YANG, H. Biotic and abiotic degradation of pesticide Dufulin in soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v.21, p.4331-4342, 2014.

WEBER, W.J.; HUANG, W.; YU, H. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.31, p.149-165, 1998.

WESTRA, E.P.; SHANER, D.L.; WESTRA, P.H.; CHAPMAN, P.L. Dissipation and leaching of pyroxasulfone and S-metolachlor. **Weed Technology**, v.28, n.1, p.72-81, 2014.

WOLEJKO, E.; KACZYNSKI, P.; LOZOWICKA, B.; WYDRO, U.; BORUSIEWICZ, A.; HRYNKO, I.; KONECKI, R.; SNARSKA, K.; DEC, D.; MALINOWSKI, P. Dissipation of S-metolachlor in plant and soil and effect on enzymatic activities. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.189, n.355, p.1-16 2017.

WU, S.; ZHANG, Y.; TAN, Q.; SUN, X.; WEI, W.; HU, C. Biochar is superior to lime in improving acidic soil properties and fruit quality of Satsuma mandarin. **Science of the Total Environment**, v.714, p.1-11, 2020.

YAN, X.; GU, T.; YI, Z.; HUANG, J.; LIU, X.; ZHANG, J.; XU, X.; XIN, Z.; HONG, Q.; HE, J.; SPAIN, J.C.; LI, S.; JIANG, J. Comparative genomic analysis of isoproturon mineralizing sphingomonads reveals the isoproturon catabolic mechanism. **Environmental Microbiology**, v.18, 4888e4906, 2016.

YUE, L.; GE, C.; FENG, D.; YU, H.; DENG, H.; FU, B. Adsorption-desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal of Environmental Sciences**, v.57, p.180-189, 2017.

YUN, M.A.; WEI-PING, L.I.U.; YUE-ZHONG, W.E.N. Enantioselective degradation of Rac-metolachlor and S-metolachlor in soil. **Pedosphere**, v.16, p.489-494, 2006.

ZANDONÁ, R.R.; BEUTLER, A.N.; BURG, G.M.; BARRETO, C.F.; SCHMIDT, M.R. Gesso e calcário aumentam a produtividade e amenizam o efeito do déficit hídrico em milho e soja. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.45, n.2, p.128-137, 2015.

ZEMOLIM, C.R.; AVILA, L.A.; CASSOL, G.V.; MASSEY, J.H.; CAMARGO, E.R. Environmental fate of S-metolachlor – a review. **Planta Daninha**, v.32, n.3, p.655-664, 2014.

ZIMDAHL, R. L. Herbicide formulation. **Fundamentals of Weed Science**. 5ed. Academic Press, p.501-509, 2018.