

Fotodegradação catalítica do herbicida hexazinona utilizando o TiO₂ em argissolo e latossolo**Catalytic photodegradation of the hexazinone herbicide using TiO₂ in argisol and oxisol**

DOI:10.34117/bjdv6n8-027

Recebimento dos originais:08/07/2020

Aceitação para publicação:05/08/2020

Kalline de Almeida Alves Carneiro

Doutora em Ciência do Solo pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB

Instituição: Universidade Federal da Paraíba

Endereço: Centro de Ciências Agrárias, Campus II. Rodovia PB: 079, Km: 12, CEP: 58397-000, Areia – Paraíba, Brasil.

E-mail: kallinequimica2014@gmail.com

Lucina Rocha Sousa

Doutora em Química pelo Instituto de Química - UNESP

Instituição: Universidade Federal da Paraíba

Endereço: Centro de Ciências Agrárias, Campus II. Rodovia PB: 079, Km: 12, CEP: 58397-000, Areia – Paraíba, Brasil.

E-mail: rslucina@gmail.com

Vânia da Silva Fraga

Doutora em Tecnologias Energéticas e Nucleares/Aplicação de Isótopos na Agricultura e Meio Ambiente, pela Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Instituição: Universidade Federal da Paraíba

Endereço: Centro de Ciências Agrárias, Campus II. Rodovia PB: 079, Km: 12, CEP: 58397-000, Areia – Paraíba, Brasil.

E-mail: vaniasfraga@gmail.com

Roseilton Fernandes dos Santos

Doutor em Agronomia (Solos e Nutrição de Plantas) pela Universidade Federal de Viçosa - UFV

Instituição: Universidade Federal da Paraíba

Endereço: Centro de Ciências Agrárias, Campus II. Rodovia PB: 079, Km: 12, CEP: 58397-000, Areia – Paraíba, Brasil.

E-mail: roseilton_santos@yahoo.com.br

Vegner Hizau dos Santos Utuni

Doutor em Química pelo Instituto de Química - UNESP

Instituição: Universidade Federal da Paraíba

Endereço: Centro de Ciências Agrárias, Campus II. Rodovia PB: 079, Km: 12, CEP: 58397-000, Areia – Paraíba, Brasil

E-mail: vegner@gmail.com

Aurilía Pereira da Silva

Engenheira Agrônômica pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB

Instituição: Universidade Federal da Paraíba

Endereço: Centro de Ciências Agrárias, Campus II. Rodovia PB: 079, Km: 12, CEP: 58397-000, Areia – Paraíba, Brasil.

E-mail: aurileias@gmail.com

Alex Santos de Deus

Mestre em Energias Renováveis pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB

Instituição: Universidade Federal da Paraíba

Endereço: Via Expressa Padre Zé, N°: 289, Conjunto Presidente Castelo Branco III, Bairro: Cidade Universitária, Caixa Postal: 5115, CEP: 58051-900, João Pessoa – Paraíba, Brasil.

E-mail: alex_santos_d@yahoo.com.br

RESUMO

O hexazinone é um herbicida pré-emergente aplicado na cultura da cana-de-açúcar, do grupo químico triazina e bastante tóxico para humanos. Quando utilizado em grande quantidade afeta os organismos que vivem no solo em virtude da sua bioacumulação e maior persistência, se for lixiviado pode causar contaminação do solo e da água. Uma estratégia de prevenção ao risco de contaminação, ou ainda uma alternativa para a remediação de áreas contaminadas é o emprego do fotocatalisador TiO_2 -P25, que acelera o processo de degradação de poluentes e seus intermediários em produtos menos tóxicos ou até a sua completa mineralização. Diante do exposto, este trabalho teve como objetivos determinar a caracterização, físico-química e a mineralogia dos solos, com finalidade de avaliar a degradação fotocatalítica do agrotóxico hexazinone com irradiação UV em superfície de solos representativos dos municípios de Areia e Alagoa Nova - PB empregando espectroscopia UV-vis como método de detecção. Para avaliar a degradação fotocatalítica do hexazinone sob luz UV foram selecionados dois solos representativos da microrregião do Brejo Paraibano no Nordeste Brasileiro, classificados como Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico úmbrico (A1) e Latossolo Vermelho Distrófico típico (A2), ambos de textura argilosa. O efeito sinérgico entre os argilominerais e o TiO_2 no Latossolo conduziu ao menor percentual residual de hexazinona, quando comparado com o Argissolo. No entanto, a MO e os argilominerais naturalmente presentes nos solos influenciaram o comportamento fotocatalítico na degradação do hexazinone, havendo efeito pronunciado do TiO_2 a 2%.

Palavras-Chave: Solo, Fotocatálise, Triazina, TiO_2 , Espectroscopia UV-vis.

ABSTRACT

Hexazinone is a pre-emergent herbicide applied to the cultivation of sugar cane, of the chemical group triazine and quite toxic to humans. When used in large quantities it affects the organisms that live in the soil due to its bioaccumulation and greater persistence, if it is leached it can cause soil and water contamination. A strategy to prevent the risk of contamination, or even an alternative for the remediation of contaminated areas, is the use of the TiO_2 -P25 photocatalyst, which accelerates the process of degradation of pollutants and their intermediates in less toxic products or even their complete mineralization. Given the above, this study aimed to determine the characterization, physical-chemical and mineralogy of soils, with the purpose of evaluating the photocatalytic degradation of hexazinone pesticide with UV irradiation on the surface of representative soils in the municipalities of Areia and Alagoa Nova - PB using UV-vis spectroscopy as a detection method. To evaluate the photocatalytic degradation of hexazinone under UV light, two soils representative

of the Brejo Paraibano microregion in Northeastern Brazil were selected, classified as Umbric Red Yellow Dystrophic Argisol (A1) and Typical Dystrophic Red Latosol (A2), both with clayey texture. The synergistic effect between clay minerals and TiO₂ in the Oxisol led to the lowest residual percentage of hexazinone, when compared to the Argisol. However, OM and clay minerals naturally present in soils influenced the photocatalytic behavior in hexazinone degradation, with a pronounced effect of 2% TiO₂.

Keywords: Soil, Photocatalysis, triazine, titanium dioxide, UV-vis spectroscopy.

1 INTRODUÇÃO

Por ser um recurso natural renovável, o solo é constituído de material orgânico e mineral, sendo indispensável para agricultura, funcionando diariamente como fonte de alimento e de sobrevivência para a sociedade. Com o aumento da população mundialmente, o homem tem utilizado a terra sem cuidados necessários visando apenas à oferta de alimentos e o setor econômico, desconsiderando os riscos e desperdícios que determinadas formas de manejo podem ocasionar nos recursos naturais, logo esse recurso vem sendo frequentemente exposto a quantidades cada vez maiores de herbicidas (MORILLO; VILLAVARDE, 2017). A importância dos herbicidas para o sistema agrícola é indiscutível, representando 70% do total de agroquímicos comercializados, principalmente quando se leva em conta o contexto histórico, uma vez que o advento destes produtos conduziu à redução de perdas consideráveis na produtividade de alimentos (SINDIVEG, 2019). Contudo, ao longo do tempo muitos desses compostos se mostraram persistentes e prejudiciais ao meio ambiente, o que conduziu ao desenvolvimento de novos herbicidas menos estáveis quimicamente e novas práticas menos danosas ao meio ambiente.

A necessidade do manejo de plantas daninhas para sistemas agrícolas é confirmada pelo fato de que os herbicidas são responsáveis pela maior parte dos pesticidas usados na agricultura (ALBUQUERQUE et al., 2016). Há diversos herbicidas que são registrados para o controle seletivo de plantas daninhas em cana-de-açúcar incluindo, o atrazine, ametryn, diuron, hexazinone (GUIMARÃES et al., 2018). O hexazinone é persistente e móvel no solo, deste modo, de acordo com as descrições de uso desse herbicida a época de maior aplicação no campo não deve coincidir com o período de maior intensidade de chuva. A utilização deste herbicida requer um adequado planejamento conservacionista, visando um eficiente controle do escoamento superficial de água e da erosão do solo sendo essencial para a necessária proteção do ambiente. Apesar do hexazinone ter sido desenvolvido na década de 80, o seu uso no Brasil é recente, principalmente na região Nordeste onde se estima que este herbicida esteja sendo utilizado há cerca de cinco anos. No entanto, o hexazinone tem causado grande preocupação ambiental pela sua diversa utilização em distintos

ambientes, principalmente por suas características de alta solubilidade em água e longo período residual no solo, apresentando meia-vida de campo de 115 dias (CALEGARI et al., 2018)

No contexto das cidades de Areia e Alagoa Nova do brejo paraibano, PB, local onde foi desenvolvida a pesquisa, o hexazinone é bastante utilizado pelas usinas e engenhos produtores de cachaça, principalmente para o controle de plantas daninhas associadas à cultura da cana-de-açúcar.

A principal cultura agrícola da região é a cana-de-açúcar, onde as características físicas tornaram Areia e Alagoa Nova um dos locais mais propícios para o plantio da cana-de-açúcar, desde o início de sua implantação, no século XVII. A história de Areia, Alagoa Nova, e de todo o Brejo Paraibano, está ligada à história da civilização do açúcar no Brasil, onde houve o desenvolvimento dos engenhos no setor produtivo de cachaça, melação e rapadura, beneficiando assim o comércio local. Nesse contexto do processo de ocupação do Brejo, a cana-de-açúcar foi essencial e com ela as serras e vales foram tomados pela monocultura canavieira e centenas de pequenos engenhos ou engenhocas com seus alambiques (RODRIGUES; MARIANO NETO; FREIRE, 2009).

Para o conhecimento e entendimento do comportamento físico e químico dos solos a mineralogia constitui um extraordinário suporte, além de ser um indicativo da reserva potencial mineral de nutrientes para as plantas. Dessa maneira, a compreensão da mineralogia de um solo orienta decisões sobre o seu manejo e conservação, minimizando os impactos negativos que possam ser gerados pelo uso inadequado, contribuindo ainda para explicação das propriedades e previsão de comportamentos dos solos. O aprofundamento no conhecimento dos solos do Brejo Paraibano por meio de suas características mineralógicas, físicas e químicas, assim como diversos fenômenos que ocorrem nesses solos é condição imprescindível para adquirirem-se informações sobre os diversos aspectos da origem, formação, constituição mineralógica e possíveis modificações ocorridas nestes solos.

Uma estratégia de prevenção ao risco de contaminação, ou ainda uma alternativa para a remediação de áreas contaminadas por compostos orgânicos é o emprego de fotocatalisadores que acelerem o processo de decomposição desses poluentes e seus intermediários em produtos menos tóxicos ou até a sua completa mineralização. Nos últimos 20 anos, vários estudos avaliam o dióxido de titânio (TiO₂) na decomposição fotocatalítica de poluentes orgânicos, dentre estes vários agrotóxicos e seus resíduos em água, contudo, poucos estudos são realizados com o solo.

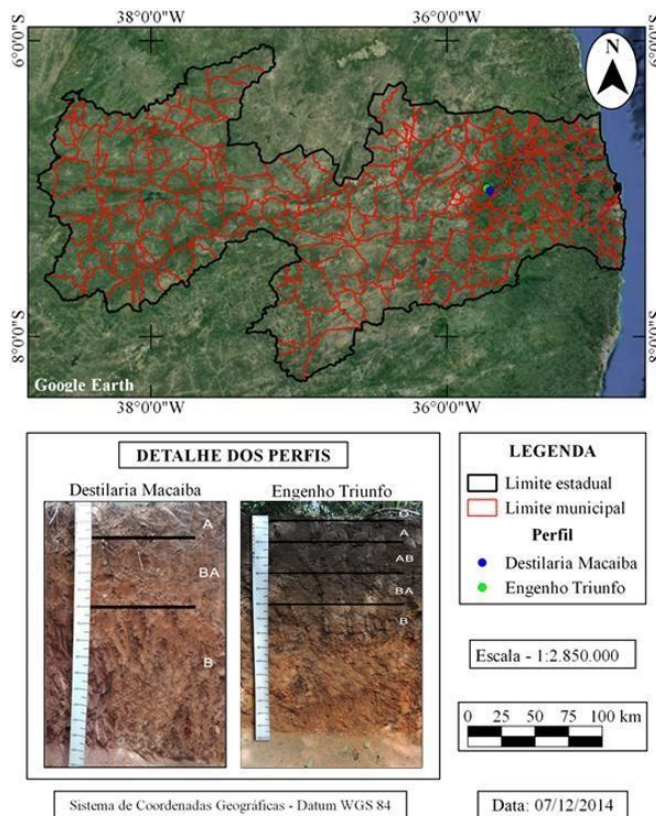
Diante do exposto este trabalho teve como objetivo determinar a caracterização, físico-química e a mineralogia dos solos, com finalidade de avaliar a degradação fotocatalítica do agrotóxico hexazinone com irradiação UV em superfície de solos representativos dos municípios de Areia e Alagoa Nova - PB empregando espectroscopia UV-vis como método de detecção.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em duas propriedades de engenhos localizadas no município de Areia e Alagoa Nova, situados entre as latitudes 06°59'51" e 07°00'46" Sul e as longitudes de 35°43'47" e 35°42'36" Oeste de Greenwich, respectivamente.

As duas áreas escolhidas 02 (duas) áreas dentro das propriedades, foram selecionadas juntamente com a participação dos proprietários, pois, a proposta de pesquisa envolvia um estudo em área de reserva hipoteticamente livre de contaminação por agrotóxicos (Figura 1). Realizou a coleta de solo, onde selecionou quinze amostras simples de cada área para formar amostras compostas, para a caracterização físico-químico e o estudo de fotodegradação catalítica do herbicida hexazinona.

Figura 1: Mapa de localização dos perfis de duas classes de solos representativas da região paraibana, município de Areia e Alagoa Nova-PB.



A escolha dessas áreas se deu em função do tempo de conservação dos solos devido seu uso atual ser de Reserva Florestal, bem como de sua semelhança com o solo dos canaviais que apresentam mata secundária em declive suave ondulado, com vales profundos em forma de V. Há, contudo, trechos do interior do planalto com relevo menos acidentado com formas colinosas

limitando vales relativamente amplos em forma de U e vegetação primária de Floresta Ombrófila Aberta.

O solo A1 localiza-se a 6 km da sede do município de Areia, sendo fundado em 1994, com mais de 100 hectares de área, apresenta grande produção de cana-de-açúcar, sendo este o único cultivo no local. Nos últimos anos destaca-se como o maior produtor de cachaça artesanal da Paraíba. A área de estudo (A1) e o perfil (A1) localizam-se na área de reserva, contando com 12 hectares e próxima da plantação de cana-de-açúcar, que contém aproximadamente 45 hectares.

Já o solo A2 encontra-se a 7 km da sede do município de Areia, localizada em Alagoa Nova-PB, sendo fundada em 1984. Com mais de 420 hectares de área, apresenta grande produção de cana-de-açúcar, sendo este o único cultivo no local. Nos últimos anos, no setor econômico têm crescido aceleradamente, destacando-se como o maior produtor de cachaça de coluna da Paraíba. A área de estudo (A2) e o perfil (A2) localizam-se na área de reserva, contando com 210 hectares e próximo da plantação de cana-de-açúcar que contém aproximadamente 444 hectares, como indicado a seguir.

Degradação Fotocatalítica

Primeiramente realizou-se a amostragem dos solos representativos em áreas de reserva das classes de solo A1 (Argissolo) e A2 (Latossolo). Em seguida realizou a visita no *in loco* selecionando previamente no mapa, efetuando o georreferenciamento. As quinze amostras simples foram coletadas com o auxílio de um trado na profundidade de 0-20 cm.

Após a coleta, as quinze amostras simples do A1 e do A2 foram homogeneizadas transformando-as em duas amostras compostas de A1 e A2. A seguir as duas amostras compostas foram acondicionadas em sacos plásticos identificados e realizada as análises físico - química baseado na metodologia da (EMBRAPA, 2017) para montagem do experimento de fotocatalise.

Para este experimento foram utilizados dois tipos de solos, cinco concentrações do catalisador TiO_2 P-25 e três repetições, totalizando 30 amostras de solo. Utilizou como fotocatalisador o TiO_2 P-25 Degussa de marca Aeroxide. O herbicida hexazinone da marca Plantec Standards com 99,8% de pureza. Já o cloreto de cálcio, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ da marca F.maia apresentou uma pureza de 99-105%. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada a 21 °C.

A solução estoque de hexazinone $16 \mu ml^{-1}$ foi diluída com água deionizada em um balão de 100 ml, após o preparo da solução padrão pegou-se uma alíquota de 16 ml e transferiu para outro balão de 100 ml.

Análise Física, Química e mineralógica das Amostras Compostas

Para o estudo de fotodegradação do Hexazinone também foi realizado as análises químicas, físicas e mineralógicas desses solos, a fim de entender a fertilidade, bem como a influência de cada nutriente sobre essas classes de solos distintas, com textura tão argilosa no processo de fotodegradação do herbicida hexazinone em solo.

Análise Física

As amostras de solos coletadas nos perfis foram analisadas no Laboratório de Física do Solo do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Paraíba (DSER – UFPB). As amostras deformadas foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de malha de 2 mm, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA). As análises físicas foram realizadas de acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997) e incluíram análise granulométrica - determinada pelo método de Hidrômetro de Boyoucos. Este método baseia-se na Lei de Stokes, ou seja, na taxa de sedimentação das partículas sólidas em água para as frações silte e argila, e peneiragem para a fração areia. As frações areia foram separadas em peneira de malha 0,053 mm de diâmetro e, em seguida, fracionadas em areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina e areia muito fina, seguindo a classificação da EMBRAPA (1997).

Como mencionado acima, a fração argila foi separada por sedimentação e a fração silte por diferença; já a argila dispersa em água – utilizou a mesma metodologia que foi utilizada para a análise granulométrica, retirando apenas o dispersante químico; Grau de floculação – foi calculado utilizando-se a fórmula: $GF = [(argila\ total - argila\ natural) / argila\ total] \times 100$; Densidade das partículas (Dp) – foi medida pelo método do balão volumétrico que tem como base o volume de álcool gasto para completar a capacidade de um balão volumétrico de 100 mL, contendo 40 g de solo seco em estufa (TFSE); Densidade do solo (Ds) – foi determinada pelo método da proveta que tem como base a determinação da massa de solo compactado necessário para completar o volume de uma proveta de 1000 mL; Por fim, foi obtida a Porosidade total (PT) – calculada a partir da densidade do solo e densidade das partículas pela fórmula: $PT = (1 - Ds/Dp) \times 100$.

Análise – Química

Os parâmetros físico-químicos Foram baseados no Manual de Métodos de Análise de Solo (TEIXEIRA, 2017), destacando-se pH em água e KCl - medição da concentração efetiva de íons H^+ na solução do solo em pHmetro, na proporção de 1:2,5; Cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , e Na^+) - Ca^{2+} trocável, extraído com solução KCl $1\ mol\ L^{-1}$ e determinação complexiométrica em presença do indicador ácido calcon carbônico; Mg^{2+} é obtido por diferença por duas titulações anteriores

($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$); Na^+ extração realizada com solução diluída de ácido clorídrico (Mehlich 1) e posterior determinação pelo fotômetro de chama; K^+ extraído com solução diluída de ácido clorídrico (Mehlich 1) para posterior determinação por espectrofotometria de chama; Valor de S (Soma de bases) - calculada somando-se os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e quando estão disponíveis Na^+ e NH_4^+ trocáveis; Alumínio Trocável (Al^{3+}) - extração com solução KCl 1 mol L^{-1} e determinação volumétrica com solução diluída de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de azul de bromotimol como indicador; Hidrogênio (H^+) calculado pela diferença entre o $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ potencial e o Al^{3+} trocável.

Fósforo disponível - extraído por Mehlich-1 (HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) e determinado em fotocolorímetro na presença de ácido ascórbico e Acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) - extraída com acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 e determinado volumetricamente com solução de NaOH em presença de fenolftaleína como indicador. O carbono orgânico do solo (CO) foi quantificado por oxidação da matéria orgânica via úmida, empregando-se solução de dicromato de potássio em meio sulfúrico, com fonte externa de calor (EMBRAPA, 1997). Aproximadamente 0,5 g de solo, triturado e passado por peneira de 0,2 mm, foi pesado e transferido para Erlenmeyers de 250 mL. Adicionou-se 10 mL da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ com ajuda de uma pipeta volumétrica, em seguida acrescentou-se 5 mL de H_2SO_4 concentrado.

O nitrogênio total (NT) conforme empregado na fórmula abaixo foi quantificado pela digestão do solo com ácido sulfúrico e mistura digestora, seguida de destilação a vapor com hidróxido de sódio e titulação do coletado em solução de ácido bórico, como indicador, com solução padronizada de ácido clorídrico (método de Kjeldahl), conforme metodologia descrita em EMBRAPA (2006).

Câmara de Fotodegradação

O estudo de fotodegradação foi realizado numa câmara de fotoirradiação construída utilizando uma estufa de secagem e esterilização Nova ética, contendo um arranjo de seis lâmpadas UV que ficaram fixas no topo da câmara, distanciadas de 60 mm entre si e a 150 mm da superfície das placas de Petri, marca Global Trade Technology, as quais foram utilizadas no momento da fotoirradiação nas amostras sem a tampa, com dimensões de 80 x 15 mm, contendo amostras de solo e dispostas numa prateleira. A intensidade da irradiação UV foi de $1071 \mu\text{W cm}^{-2}$. Foram utilizadas lâmpadas Phillips ATLD 20 W, modelo UVC com comprimento de onda de 365 nm.

Degradação Fotocatalítica

O experimento de degradação fotocatalítica baseou-se na metodologia adotada por Zhang *et al.* (2008). No experimento de degradação fotocatalítica, 5 g de solo foram espalhados em placas de Petri em triplicata. Placas de Petri contendo também 5 g de solo foram utilizadas como controles na ausência do hexazinone e do fotocatalisador TiO₂-P25, e somente na ausência do fotocatalisador TiO₂-P25. Massas correspondentes às concentrações 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 % (m/m) do fotocatalisador TiO₂-P25 foram adicionadas aos solos e previamente homogeneizadas antes de serem colocadas nas placas de Petri. Em seguida, 1 mL de solução padrão de hexazinone 16 µg mL⁻¹ foi adicionado às placas de Petri que então foram mantidas na câmara de fotodegradação a 30°C por 24 h.

Extração e Análise por Espectroscopia UV-vis

O procedimento de extração do hexazinone foi baseado na metodologia adotada por Queiroz *et al.*, (2009). Após o experimento de fotodegradação, as amostras foram transferidas das placas para tubos cônicos de 50 mL providos de tampas. A cada tubo foram adicionados 10 mL da solução de cloreto de cálcio (CaCl₂.2H₂O) marca F. Maia, de pureza 99,0 – 105,0%. Os frascos foram agitados por 24 h em uma mesa agitadora Tecnal TE – 1401 a 25 °C e 170 rpm. Após o tempo de equilíbrio, a solução foi centrifugada a 6000 rpm por 15 min. Em seguida o sobrenadante foi filtrado em papel de filtro – microfiltro fibra de vidro GF-3 macherey-nagel de 47 mm de diâmetro e porosidade 0,45 µm, em seguida, analisado por espectroscopia UV-vis.

O procedimento para quantificação da hexazinone nas amostras de solo foi realizada utilizando um espectrofotômetro UV-vis, Femto 80MB, acoplado a um PC pelo programa Femto Cirrus Application. O tratamento dos dados foi realizado empregando o programa Excel. Para a construção da curva de calibração a partir solução padrão de hexazinone 16 µg ml⁻¹, foram preparadas em triplicata soluções nas seguintes concentrações 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 5; 8 µg mL⁻¹ que foram diluídas em solução de CaCl₂.2H₂O 0,01 mol L⁻¹. As leituras foram realizadas no comprimento de onda de 247 nm e alíquota de 3 mL em cubeta de quartzo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando os herbicidas são aplicados no solo, ficam expostos a condições ambientais, onde são degradados pela influência dos agentes físicos como textura, área superficial, granulometria das partículas e a mineralogia dos solos, dos agentes químicos e biológicos, volatilizados, adsorvidos por colóides do solo (que determina o efeito residual do herbicida no solo) (Li *et al.*, 2003; Andreu; Pico, 2004; Gunasekara *et al.*, 2007), e são transportados externamente por lixiviação e escoamento superficial (Vryzas *et al.*, 2012). Em estudo realizado por dos Santos *et al.* (2018) observaram que

o maior do pH com a prática de calagem, reduz a sorção e aumenta a dessorção do hexazinone, favorecendo o processo de lixiviação e contaminação de águas subterrâneas.

A fotodegradação é importante para reduzir o nível de resíduo de herbicida no solo, pois as transformações químicas e biológicas são os processos mais importantes na degradação do herbicida em solo, onde a degradação microbiológica dos herbicidas ocorre por meio de uma ação adaptativa da microbiota e devido à degradação acidental, pois a presença do herbicida serve como estímulo para que a microbiota do solo induza a produção de enzimas capazes de degradar a molécula do princípio ativo (Oliveira Jr *et al.*, 2011).

Os resultados dos experimentos de degradação fotocatalítica do hexazinone com diferentes teores de TiO₂-P25 são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Fotodegradação do hexazinona nos solos do Engenho Triunfo e Destilaria Macaíba com o uso do TiO₂ P-25.

	C. TiO ₂ % (m/m)	Ci. hexaz.i µg mL ⁻¹	ABS (UA)		Cr. hexaz. (µg mL ⁻¹)		% RES hexaz.		
			Média	Desvpad	Média	Desvpad	Média	Desvpad	
Argissolo									
Controle	0	0	0,40	0,03	-	-	-	-	-
1*	0	16	0,09	0,03	2,86	0,53	17,86	3,34	
2*	0,1	16	0,12	0,03	3,47	0,61	21,71	3,80	
3*	0,5	16	0,12	0,02	3,51	0,40	21,95	2,47	
4*	1	16	0,15	0,04	4,03	0,76	25,18	4,76	
5*	2	16	0,10	0,06	3,13	1,21	19,54	7,56	
Latossolo									
Controle	0	0	0,32	0,02	-	-	-	-	-
1*	0	16	0,14	0,05	3,83	0,99	23,92	6,17	
2*	0,1	16	0,09	0,05	2,92	0,96	18,27	6,00	
3*	0,5	16	0,10	0,04	2,99	0,76	18,68	4,75	
4*	1	16	0,10	0,05	3,01	1,05	18,84	6,54	
5*	2	16	0,05	0,01	2,07	0,19	12,95	1,17	

* Valores subtraindo-se o controle.

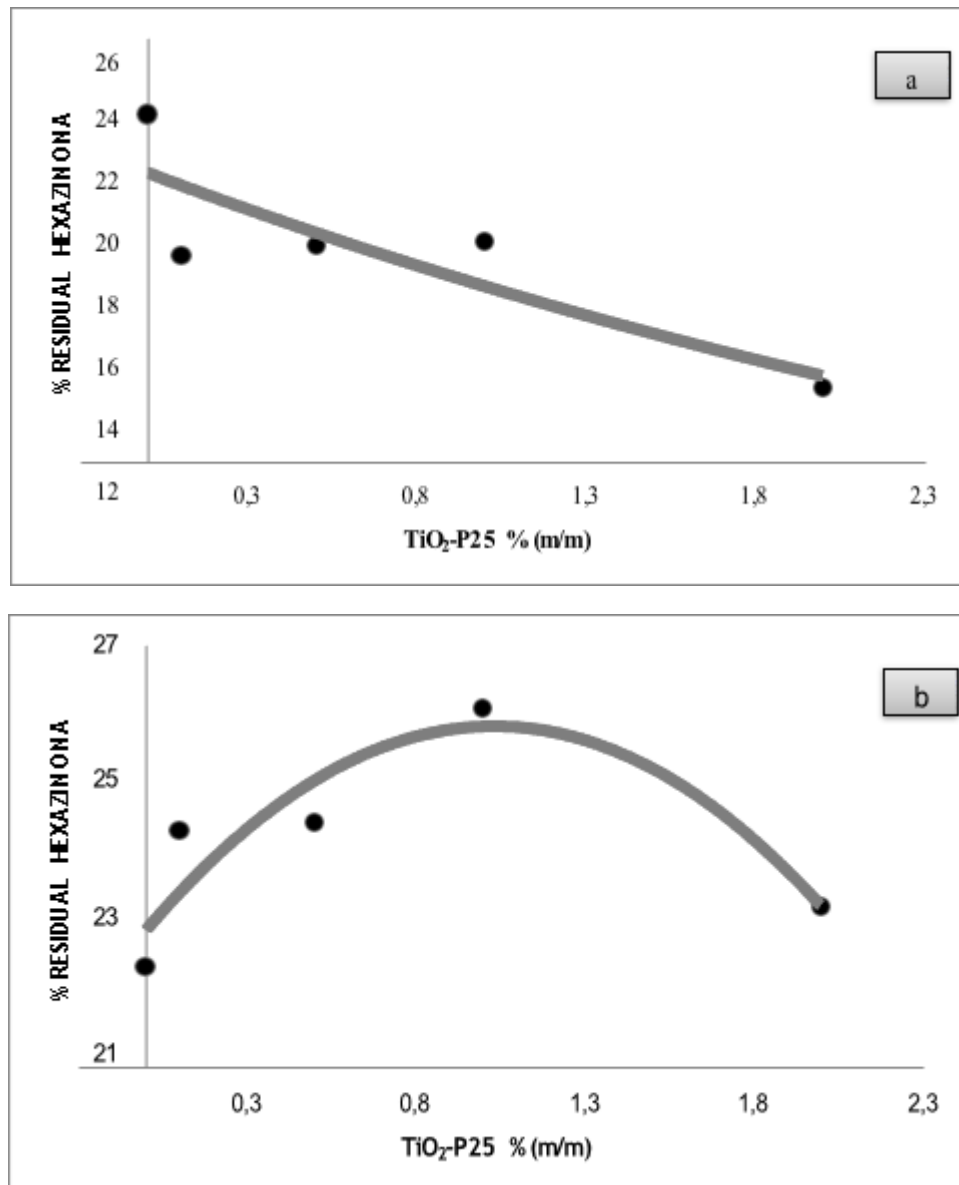
Os resultados do experimento de fotodegradação sob luz UV (365 nm) na ausência do catalisador TiO₂-P25 mostraram resíduo de hexazinone de 17,86 % para o solo Argissolo e 23,92% para o solo Latossolo (Tabela 1), o que evidencia a ocorrência da reação de fotólise direta e/ou indireta do hexazinone.

De acordo com Cessna (2007) dependendo do espectro de absorção UV do composto e do comprimento de onda da radiação empregada, grupos cromóforos absorvem fótons encadeando reação fotoquímica direta. Enquanto na fotólise indireta, a reação envolve uma espécie sensibilizadora, tais como substâncias húmicas, óxidos de metais semicondutores e ainda NO₃⁻ e Fe⁺³ que absorvem a luz gerando elétrons ou outras espécies que transferem energia para o substrato a ser degradado. Ainda de acordo com Cessna (2007), em comprimentos de onda maiores que 290 nm a fotodegradação da hexazinone ocorre muito lentamente em meio aquoso (~10% em 5 semanas), mas pode aumentar em água de rio (Rhodes, 1980 apud Cessna, 2007). Mabury and Crosby (1996 apud Cessna, 2007) também reportaram que a fotólise de hexazinone em água foi lenta, mostrando degradação não mensurável após 50 h de irradiação sob luz solar.

Na presença do catalisador TiO₂-P25, com concentrações de 0 até 1,0%, houve tendência de aumento do resíduo de hexazinone de 17,86 a 25,78% para o Argissolo. Para o Latossolo, na presença de 0 a 0,1 % de catalisador, houve queda do resíduo de hexazinone de 23,93 para 18,27%, mas o comportamento se altera passando a um ligeiro aumento atingindo 18,84% para até 1,0% de catalisador. Contudo, a 2,0% de catalisador ambos os solos apresentaram redução no resíduo de hexazinone de 19,54 e 12,95% para os solos classificados como Argissolo e Latossolo, respectivamente.

Este aumento do resíduo de hexazinone com doses de 0 até 1,0% de catalisador, observado para o solo Argissolo, não era esperado, pois um aumento da concentração de TiO₂-P25 se traduz em redução dos teores de resíduos de compostos orgânicos até atingir-se uma concentração limite de catalisador. No geral, observa-se que os dois solos se comportaram de maneiras diferentes (Figura 1). Para entender esses resultados, pode-se associar à curva do % residual de hexazinone versus a concentração de catalisador uma função, que visualizada para o solo Argissolo observa-se um decaimento exponencial, enquanto para o solo Latossolo assemelha-se a uma parábola invertida. Para a degradação do agrotóxico uma etapa de adsorção precede a de fotocatalise.

Figura 1: Curvas da degradação fotocatalítica do hexazinona em superfície de solo, contendo $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e linha de tendência ajustada: a) Argissolo e b) Latossolo.



Com a possibilidade de componentes do solo atuarem como fotocatalisadores, onde haveria uma competição entre os sítios de adsorção presentes no solo e no $\text{TiO}_2\text{-P25}$ pela molécula de hexazinone. No início do experimento não há a presença do $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e a degradação pode ser associada a algum componente no solo.

No caso do Argissolo como a adição do catalisador $\text{TiO}_2\text{-P25}$ diminui a eficiência da fotocatalítica comparativamente ao material naturalmente presente, o efeito do catalisador $\text{TiO}_2\text{-P25}$ adicionado a 2,0 % provoca uma inversão na tendência dos dados e o % residual de hexazinone agora diminui. Dois fenômenos estariam influenciando o evento, o decaimento exponencial do resíduo de hexazinone provocado pelos catalisadores e o comportamento logarítmico da adsorção

do hexazinone em ambos catalisadores, que combinados resulta numa curva parabólica invertida. Para o Latossolo, a adição do catalisador $\text{TiO}_2\text{-P25}$, mesmo a 0,1%, reduz o % residual de hexazinone que atinge um mínimo aos 2,0% de catalisador, ou seja, mesmo havendo o efeito catalítico de outra espécie naturalmente presente é possível observar o decaimento exponencial.

As Tabelas 2, 3, 4 e 5 apresentam os resultados das análises químicas, físicas e mineralógicas das amostras de solo empregadas no experimento de fotodegradação.

De acordo com a Tabela 2, nota-se que os teores dos fatores químicos influenciaram na fotocatalise do hexazinone dos diferentes solos, pois ambos apresentaram altos valores de matéria orgânica, correspondentes a 48,46 e 26,14 g kg^{-1} para o Argissolo e Latossolo, respectivamente, com diferenças entre si na classificação e nos teores de nutrientes que podem está disponíveis para as plantas. Segundo Gong *et al.*, (2001) ao avaliar a dinâmica da atrazina em solo por meio da fotólise notou-se que os ácidos húmicos, a matéria orgânica na presença de luz UV aceleram o processo de degradação fotocatalítica. Existe uma forte correlação entre o teor de carbono orgânico do solo e sorção de herbicidas (Albarrán *et al.*, 2003; Ahangar *et al.*, 2008).

A presença de matéria orgânica aumenta a capacidade tamponante e a CTC (Capacidade de troca catiônica) do solo. Diversos trabalhos já demonstraram o papel da matéria orgânica na adsorção de pesticidas orgânicos (BONFLEUR *et al.*, 2015; GÁMIZ *et al.*, 2018). Segundo Oliveira *et al.*, (2011) a baixa CCT dos minerais de argila dos solos tropicais, a matéria orgânica, mesmo quando presente em pequenas proporções apresenta grande efeito sobre as propriedades físico-químicas dos solos. Contudo o Argissolo apresentou grande efeito sobre as propriedades físico-químicas do solo em relação ao Latossolo em virtude da sua baixa CTC.

Com relação às análises físicas (Tabela 3) nota-se que apesar dos dois solos apresentarem a mesma classe textural, classificada como argilosa, os teores de argila dispersa são bastante diferentes e correspondentes a 13 e 82 g kg^{-1} para o Argissolo e Latossolo, respectivamente. Assim o ferro presentes na fração argila contribuiu para a fotodegradação do hexazinone mais ativamente no segundo solo (Tabela 5). O efeito residual é influenciado pelas condições do solo, como textura, nutrientes, cátions, teor de matéria orgânica, pH, temperatura (Martin *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2012; Piwowarczik; Holden, 2013), e as características do herbicida, como a solubilidade em água, pressão de vapor e coeficiente de sorção no solo (Gianelli *et al.*, 2011).

Tabela 2: Análise Química das Amostras Compostas do Argissolo e Latossolo.

Complexo Sortivo : Amostras Compostas – 1 Argissolo e 2 Latossolo																					
pH	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺	S	Al ⁺³	H ⁺	T	V	m	P	C	N	C/N	M.O	AH	Humina	HF			
									-----%-----	--- mg dm ⁻³ ---		--- g kg ⁻¹ ---									
Água KCl																					
1	5,1	3,9	1,48	1,55	0,20	0,06	3,3	3,22	10,80	17,32		21	49	5	28,11	2,9	10	48,46	4,2	12,9	2,0
2	4,8	3,9	0,00	0,25	0,07	0,05	0,5	2,81	4,27	27,54		4	85	4	15,16	2,6	6	26,14	4,9	7,7	1,3

T (CTC-Capacidade de Troca Catiônica); V% (Saturação por Bases); m (Soma de Bases).

Tabela 3: Análise Física das Amostras Compostas – 1 Argissolo e 2 Latossolo.

Areia ⁽¹⁾						Silte	Argila		Classe	Relação			Porosidade		
MG	G	M	F	MF	Total	Total	Água	Textural	GF ⁽²⁾	Silte/Argila	Ds ⁽³⁾	Dp ⁽³⁾			
.....g kg ⁻¹									%g cm ⁻³dm ³			
dm ³ ...															
1	86	155	113	24	83	461	105	434	13	Argila	97	0,24	1,28	2,51	0,49
2	149	95	76	22	82	424	136	440	82	Argila	82	0,31	1,28	2,68	0,52

1: Argissolo; 2: Latossolo; (1) Areia: MG - Muito Grossa; G - Grossa; M - Média; Fina; MF - Muito Fina; (2) GF - Grau de Flocculação; (3) Ds - Densidade do solo; Dp - Densidade da partícula. |

Tabela 4: Análise de DRX das Amostras Compostas.

Amostra	% Quartzo	% Caulinita	% Muscovita	% Ilita	%Feldspato- K	%Feldspato- Na	% Goetita	% Hematita	% Gibbsita	% Outros*	
Argissolo											
Composta	Bruta	14,81	41,02	31,18	-	9,84	0,48	-	2,17	0,51	-
	Areia	59,89	0,01	0,00	-	39,13	0,33	-	0,64	0,00	-
	Silte	14,74	49,08	20,60	-	9,37	0,71	-	4,75	0,76	-
	Argila	0,00	47,34	4,44	-	19,79	1,14	-	2,65	24,65	-
Lato solo											
Composta	Bruta	32,54	22,51	38,44	1,94	0,45	0,13	0,01	3,58	0,30	0,11
	Areia	81,22	3,03	0,71	0,37	7,33	6,15	0,14	0,00	0,77	0,29
	Silte	20,39	34,33	15,19	2,89	14,8	2,65	3,68	0,52	2,40	3,14
	Argila	1,29	67,43	6,66	12,50	0,11	1,15	0,77	8,91	0,65	0,53

Tabela 5: Teores dos elementos químicos presentes nas amostras compostas.

Argissolo				
Elementos	Composta 0-20 cm	Areia 0-20 cm	Areia Fina 0-20 cm	Silte 0-20 cm
Si	54,684	36,234	79,468	38,234
Fe	21,7	32,1	4,0	32,7
Al	16,9	25,7	3,2	21,1
Ti	3,4	2,9	4,8	4,2
K	2,4	1,6	7,3	2,2
Ca	0,7	1,0		1,0
Mn	-	-	0,2	-
Ag	-	-	0,5	-
Zr	0,2	0,1	0,1	0,5
Cl	-	0,1	-	-
P	-	0,3	-	-
Cd	-	-	0,4	-
Rb	-	-	0,1	-
Latossolo				
Elementos	Composta 0-20 cm	Areia 0-20 cm	Areia Fina 0-20 cm	Silte 0-20 cm
Si	42,9	27,1	74,6	27,9
Fe	33,9	48,6	13,8	45,9
Al	18,1	19,5	4,0	21,6
Ti	3,7	3,5	5,9	4,1
K	0,9	0,6	1,3	-
Ca	0,2	0,2	-	-
Mn	-	-	0,2	-
Ag	0,3	-	-	-
Zr	0,2	-	0,1	0,5
Cl	-	-	0,1	-
P	-	0,2	-	-
V	-	0,3	-	-
Cu	-	0,1	-	-

4 CONCLUSÕES

Os compostos orgânicos e inorgânicos naturalmente presentes nos solos apresentaram comportamento fotocatalítico na degradação do hexazinona;

O efeito sinérgico entre os argilominerais e o TiO₂ no Latossolo conduziu ao menor percentual residual de hexazinona;

A competição entre a matéria orgânica e o TiO₂ resultou em um maior percentual residual de hexazinona;

O efeito do catalisador TiO₂ é mais pronunciado a 2% em ambos os solos.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, A. F. et al. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. *Environmental Science: Processes & Impacts*, v. 18, n. 7, p. 779-787, 2016.

ALBARRÁN, A.; CELIS, R.; HERMOSÍN, M. C.; LÓPEZ-PIÑEIRO, A.; ORTEGA-CALVO, J. J.; CORNEJO, J. Effects of solid-olive mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use and Management*, v. 19, n. 2, p. 150-156, 2003.

AHANGAR, A. G.; SMERNIK, R. J.; KOOKANA, R. S.; CHITTLEBOROUGH, D. J. Separating the effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on the sorption of diuron and phenanthrene. *Chemosphere*, v. 72, n. 6, p. 886-890, 2008.

ANDREU, V.; PICÓ, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 23, n. 10/11, p. 772-789, 2004.

BONFLEUR, E. J. et al. Organomineral interactions and herbicide sorption in Brazilian tropical and subtropical oxisols under no-tillage. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 64, n. 20, p. 3925-3934, 2015.

CESSNA, A. J. Nonbiological degradation of triazine herbicides: photolysis and hydrolysis. In: LE BARON, H. M.; McFARLAND, J. B.; BURNSIDE, O. C. (Ed.). *The atrazine herbicides: 50 years revolutionizing agriculture*. 1. ed. Elsevier, 2007. 329-353p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 1997. 212p.

EMBRAPA. Levantamento detalhado de solos em uma área de reassentamento de colonos na Bacia do Jatobá – PE. Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 2006 (EMBRAPA Solos, Comunicado Técnico, 41).

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 3. ed. rev. amp. Brasília: Embrapa Solos, 2013.

CALEGARI, R. P. et al. Removal of Diuron and Hexazinone from Public Water Supply Using a Filter System. *Planta Daninha*, v. 36, 2018.

GÁMIZ, B.; HERMOSÍN, M. C.; CELIS, R. Appraising factors governing sorption and dissipation of the monoterpene carvone in agricultural soils. *Geoderma*, v. 321, p. 61-68, 2018.

GIANELLI, V.; BEDMAR, F.; Y MONTERUBBIANESI, M. G. Persistence of imazapyr herbicide in the soil and its phytotoxic effect on winter and summer crops. *Revista de Investigaciones Agropecuarias*, v. 37, n. 1, p. 18-25, 2011.

GONG, A. et al. Dynamic and mechanism of ultraviolet photolysis of atrazine on soil surface. *Pest Management Science*, v. 57, p. 380-385, 2001.

GUNASEKARA, A.; TROIANO, J.; GOH, K. S.; TJEERDEMA, R. S. Chemistry and fate of simazine. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 189, p. 1-23, 2007.

GUIMARÃES, A. C. D. et al. Role of soil physicochemical properties in quantifying the fate of diuron, hexazinone, and metribuzin. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-15, 2018.

LI, H.; SHENG, G.; TEPPEN, B. J.; JOHNSTON, C. T.; BOYD, S. A. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Science Society of America Journal*, v. 67, n. 1, p. 122-131, 2003.

MARTIN, S.; KOOKANA, R. S.; VAN ZWIETEN, L.; 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.

MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticidecontaminated soils. *Science of the Total Environment*, v. 586, p. 576-597, 2017.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR; R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. *Biologia e Manejo de Plantas Daninhas*. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 263-304.

PIWOWARCZYK, A. A.; HOLDEN, N. M. Phenoxyalkanoic acid herbicide sorption and the effect of co-application in a Haplic Cambisol with contrasting management. *Chemosphere*, v. 90, n. 2, p. 535-541, 2013.

QUEIROZ, S. C. N. et al. Comportamento do herbicida hexazinona em área de recarga do Aquífero Guarani cultivada com cana-de-açúcar. *Química Nova*, v. 32, n. 2, p. 378-391, 2009.

RODRIGUES, L. P. M.; MARIANO NETO, B.; FREIRE, C. S. Do doce da rapadura aos novos desenhos do brejo paraibano. In XIX Encontro Nacional de Geografia Agrária, São Paulo, 2009, p. 1-20.

DOS SANTOS, L. O. G. et al. Effect of liming on hexazinone sorption and desorption behavior in various soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*, p. 1-13, 2018.

SINDIVEG - Sindicato Nacional Da Indústria De Produtos Para Defesa Vegetal. O que você precisa saber sobre defensivos agrícolas, 2019. Disponível em: . Acesso em: 02 Abr. 2019.

SUN, K.; GAO, B.; RO, K. S.; NOVAK, J. M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. *Environmental Pollution*, v. 163, n. 7, p. 167-173, 2012.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G.. EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 3. ed. Brasília – DF : Embrapa Solos, p. 1 – 573, 2017.

VRYZAS, Z.; PAPADAKIS, E. N.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Leaching of Br⁻, metolachlor, alachlor, atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in clayey vadoze zone: A field scale experiment in north-east Greece. *Water Research*, v. 46, n. 6, p. 1979-1989, 2012.
ZHANG, L. et al. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light. *Journal of Hazardous Materials*. v. 158, p. 478-484, 2008.