

4 Resultados

Neste capítulo são apresentadas as características físicas e mineralógicas dos materiais, obtidas a partir dos ensaios descritos no capítulo anterior. Após os resultados da caracterização, serão apresentados os testes de recuperação do herbicida nas amostras de campo e do teste ecotoxicológico.

4.1. Características Físicas

4.1.1. Análise Granulométrica

Neste item, são apresentadas as curvas granulométricas obtidas para cada solo na Figura 34; bem como as frações que compõem cada um dos materiais em estudo, explicitado na Tabela 4.1.

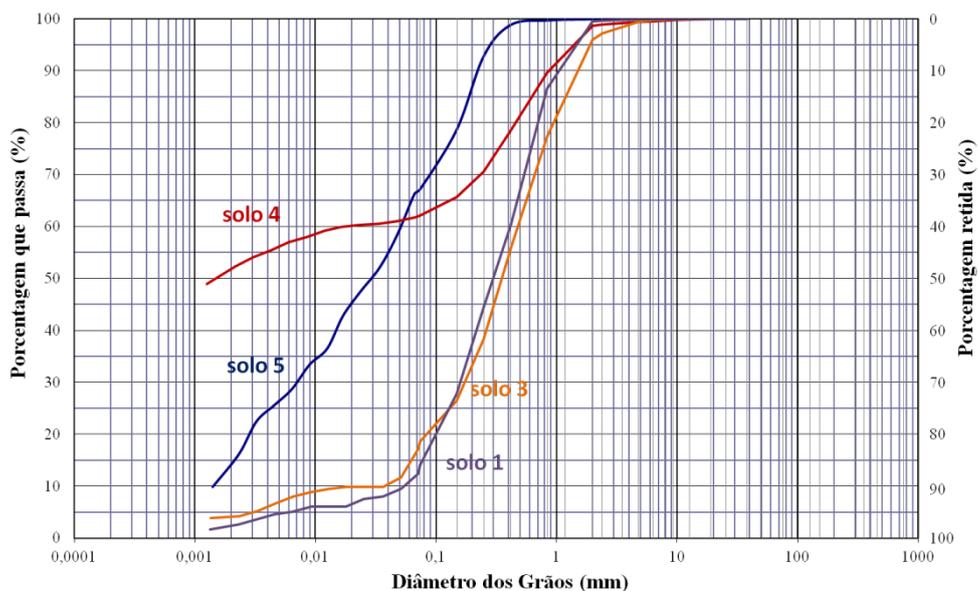


Figura 34 - Curvas granulométricas dos materiais em estudo

Tabela 4.1 - Resumo da granulometria para os materiais em estudo

Solo	Pedregulho	Areia			Total	Finos		Total
		Grossa	Média	Fina		Silte	Argila	
1	0,6	27,8	35,5	25,5	89,3	8,5	2,3	10,7
3	4,1	30,8	32,7	18,3	86,0	10,0	4,2	14,1
4	1,4	15,2	15,3	6,6	37,0	9,8	51,7	61,5
5	0,0	0,7	13,4	22,3	36,0	49,7	13,9	63,5

Nos solos 4 e 5 predominam as frações finas, enquanto que, nos outros solos há uma presença significativa de areia (*i.e.* 88,73% no solo 1 e 81,80% no solo 3). O alto teor de finos dificulta a perda de umidade do solo, além de permitir a retenção de numerosos elementos químicos e de material orgânico. Os solos 4 e 5 possuem mais de 60% de finos contra 14,1% no solo 3 e 10,7% no solo 1.

Como o estudo envolve diversas variáveis e teve que ser realizado em dias diferentes, foi realizado uma simplificação. Um experimento utilizou os solos 1 e 3 e, o outro, os solos 4 e 5. Esta escolha foi feita para minimizar o efeito da granulometria durante o mesmo experimento, pois as texturas dos solos 1 e 3 são praticamente iguais.

4.1.2. Limites de Atterberg

Os solos 1, 3 e 5 não apresentaram plasticidade, e, portanto, a execução dos ensaios para a obtenção dos limites de Atterberg não foi possível. A Tabela 4.2 expressa resultados referentes aos limites de liquidez, plasticidade, índice de plasticidade e índice de atividade.

Apenas o solo 4 apresentou uma atividade sendo esta considerada baixa (*i.e.* índice menor que 0,75). Este valor era esperado devido à presença da caulinita (ver Figura 39), que é um argilomineral de baixa capacidade de troca catiônica e, cuja atividade é igual a 0,5, valor próximo do obtido para este solo.

Tabela 4.2 – Valores dos limites de consistência ou de Atterberg e do índice de atividade

<i>Solo</i>	<i>LL (%)</i>	<i>LP (%)</i>	<i>IP (%)</i>	<i>I_a</i>
1	-	-	-	-
3	-	-	-	-
4	71,6	33,8	37,7	0,63
5	-	-	-	-

4.1.3. Índices físicos médios

A Tabela 4.3 mostra os índices físicos médios, obtidos através dos ensaios de caracterização e compactação.

Tabela 4.3 - Índices físicos médio para o solo compactado

<i>Amostra</i>	<i>G_s</i>	<i>γ_{nat}</i> (<i>kN/m³</i>)	<i>w_{nat}</i> (%)	<i>γ_d</i> (<i>kN/m³</i>)	<i>e</i>	<i>n</i>	<i>S</i>
1	2,64	17,36	4,40	16,63	0,56	35,77	20,86
3	2,61	13,54	25,61	10,78	1,37	57,77	48,70
4	2,66	14,32	25,04	11,45	1,27	55,99	52,22
5	2,79	12,95	24,23	10,42	1,62	61,84	41,63

4.1.4. Classificação dos solos – SUCS

A partir dos resultados obtidos com as análises anteriormente apresentadas foi possível classificar os solos estudados. De acordo com o Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS), a descrição de cada solo está apresentada na tabela abaixo.

De acordo com o clássico triângulo de classificação textural (Lemos & Santos, 1996), os solos 1, 3, 4 e 5 pertencem às seguintes classes texturais: areia, areia, argila e franco siltoso, respectivamente.

Tabela 4.4 - Classificação dos solos estudados de acordo com o SUCS

<i>Solo</i>	<i>Classificação SUCS</i>
1	Areia bem graduada (SW)
3	Areia bem graduada (SW)
4	Argila de alta plasticidade (CH)
5	Silte (ML)

4.1.5. Densidade *in situ* dos materiais

Os valores das densidades *in situ* estão apresentados na Tabela 4.5. Os critérios adotados para determinação destes valores foram apresentados no tópico 3.3.1.

Tabela 4.5 - Avaliação das densidades *in situ* das amostras

<i>Amostra</i>	<i>Data da coleta</i>	<i>Volume coletado (kg)</i>	<i>Volume preenchido de H₂O (L)</i>	<i>ρ (método da lona) (g/cm³)</i>	<i>ρ (método do anel) (g/cm³)</i>
1	31/01/2014	104,15	59	1,77	-
3	03/02/2014	60,45	-	-	1,42
4	30/04/2014	>60	-	-	1,46
5	23/05/2014	>60	-	-	1,32

4.2. Ensaio de compactação

Como o solo 1 compreende um solo de areia pura, não foi possível moldar os corpos de prova para definir o teor ótimo de umidade. Para os demais materiais, o gráfico que correlaciona a massa específica seca e o teor de umidade foi exposto na Figura 35. Além da apresentação das curvas de compactação, a Tabela 4.6 compara os valores de umidade e massa específica seca dos solos, quando compactados em energia de Proctor normal.

Foi necessário moldar as amostras de acordo com o diâmetro de 15 cm das colunas em PVC que foram utilizadas nos experimentos de campo. Utilizando a equação da energia de compactação (ver tópico 3.3.2), verificou-se que o peso do soquete, o número de camadas, o volume do molde e a altura de queda do soquete são valores constantes, e, portanto, a relação entre a energia de compactação e o número de golpes é diretamente proporcional.

Tabela 4.6- Propriedades dos materiais quando compactados com Proctor normal, utilizando o molde pequeno de 100 mm de diâmetro com reuso de material

<i>Amostras</i>	W_{or} (%)	ρ_d (Mg/m ³)
3	16,5	1,74
4	25,3	1,52
5	25,5	1,50

Uma vez conhecido o teor ótimo de umidade (ver Figura 35 ou Tabela 4.6) e admitindo a relação linear entre a energia de compactação e densidade específica, foram realizados testes variando a energia de compactação de forma a simular a densidade *in situ* do material. Estes ensaios estão demonstrados na Figura 36 e o número de golpes aplicado para cada amostra compactada está explicitado na Tabela 4.7. Foram adotadas 5 camadas para compactar cada amostra, utilizando o maior molde de cilindro disponível no LGMA.

Tabela 4.7 - Dados sobre o número de golpes para cada camada no molde cilíndrico grande de 150 mm para simular a densidade *in situ*, a partir da umidade ótima.

<i>Amostras</i>	w (%)	ρ_d (Mg/m ³)	n° golpes por camada
1	4,4*	1,77	12
3	16,5	1,45	8
4	25,3	1,46	24
5	25,5	1,32	16

(*) umidade de campo

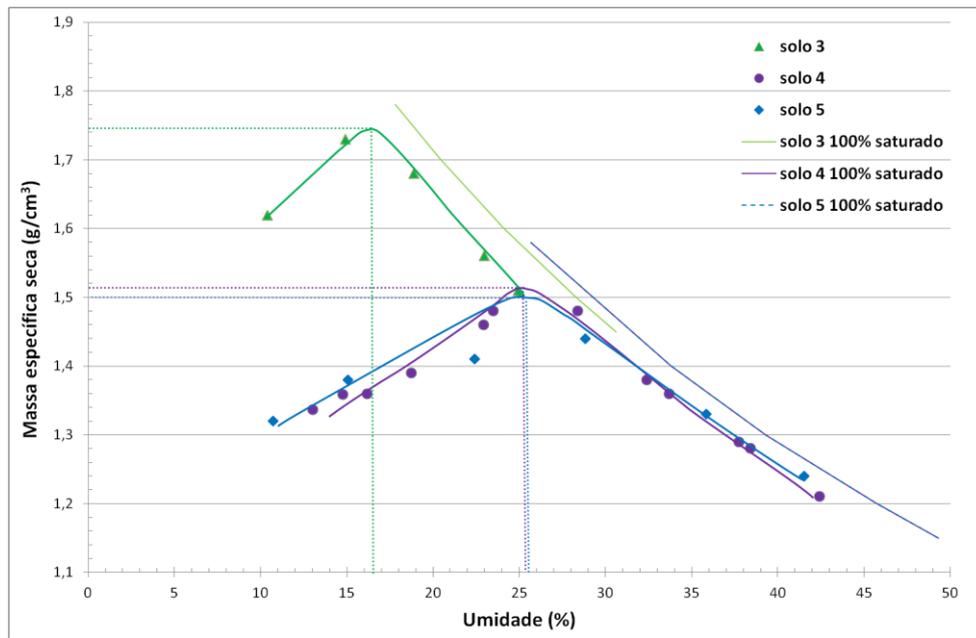


Figura 35 - Curvas de compactação e valores da umidade ótima dos materiais

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1212874/CA

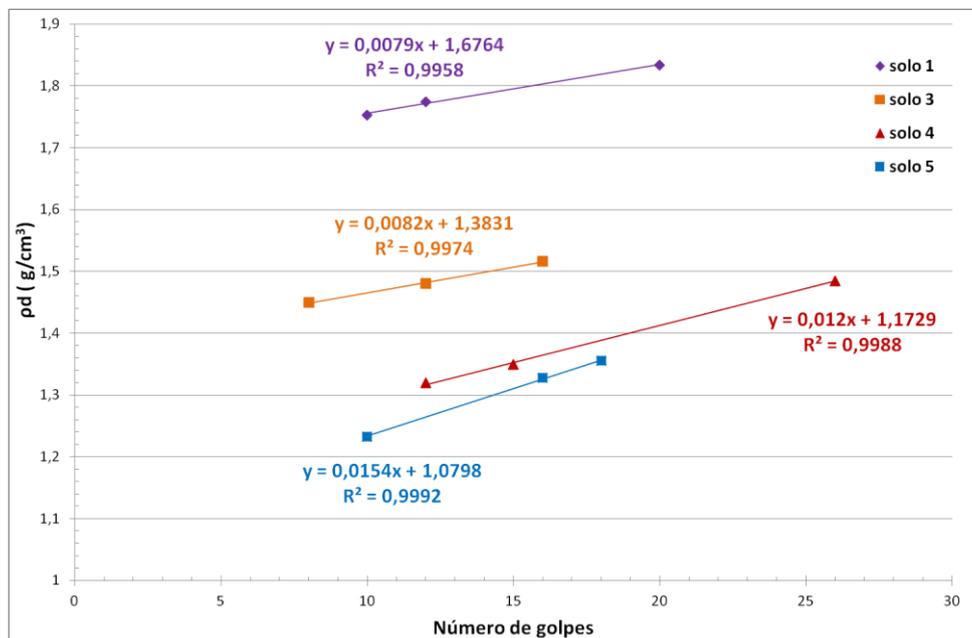


Figura 36 - Gráfico entre massa específica seca (g/cm³) e número de golpes de cada solo estudado

4.3. Caracterização Química-Mineralógica

4.3.1. Teor de matéria orgânica

O ensaio de matéria orgânica foi realizado em todos os solos. Os resultados mostrados na Tabela 4.8 são a média dos valores obtidos em três determinações. Para os solos coluvionares de Tinguá o valores encontrados foram 7,7% e 10,7%, nos solos 3 e 4, respectivamente. Devido a estes altos valores, amostras de ambos os solos foram submetidas ao ensaio de teor de carbono orgânico realizado na Embrapa Solos.

Tabela 4.8- Resultado do teor de matéria orgânica

<i>Amostra</i>	<i>M.O (%)</i>
Solo 1	0,73
Solo 5	1,98

4.3.2. Teor de carbono orgânico

A tabela abaixo apresenta o resultado de carbono e de matéria orgânica nos solos 3 e 4. Comparando estes resultados com os do subtópico anterior, nota-se a superestimativa dos valores encontrados para o ensaio de teor de matéria orgânica nos solos de Tinguá.

Tabela 4.9- Resultado de carbono e teor de matéria orgânica

<i>Amostra</i>	<i>Carbono (g/kg)</i>	<i>M.O (%)</i>
Solo 3 – casa de Tinguá	10,3	1,77
Solo 4 – talude de Tinguá	4,3	0,74

O solo 1 apresenta o menor teor de matéria orgânica seguido pelo solo 4. Os solos 3 e 5 possuem os teores mais elevados. Além do aspecto textural, este foi outro motivo que levou a divisão do experimento de campo entre os solos 1 e 3, e

entre os solos 4 e 5. Através desta separação, tentou-se averiguar a influência da matéria orgânica nos processos físico-químicos envolvidos entre solo e agrotóxico.

Na literatura é conhecido que a matéria orgânica apresenta atividade maior que a argila, pois as partículas possuem superfície específica maior e uma elevada capacidade de troca catiônica, além da presença de ácidos húmicos e fúlvicos que tornam o composto orgânico altamente ativo (Antunes, 2006). Portanto, é esperado que a maior volatilização ocorra nos solos 1 e 4, por ter menor MO.

4.3.3. Determinação do pH

A determinação do pH revelou valores ácidos para todos os solos, conforme tabela abaixo.

Tabela 4.10- Resultado da análise de pH

<i>Amostra</i>	<i>pH</i>
1	4,74
3	4,27
4	3,89
5	3,55

4.3.4. Difração por Raios-X (DRX)

Para determinar a composição mineralógica do material, foi realizada a difração de Raios-X em pó com a fração fina dos materiais. Nas Figuras 34 a 37, apresentam-se os difratogramas obtidos.

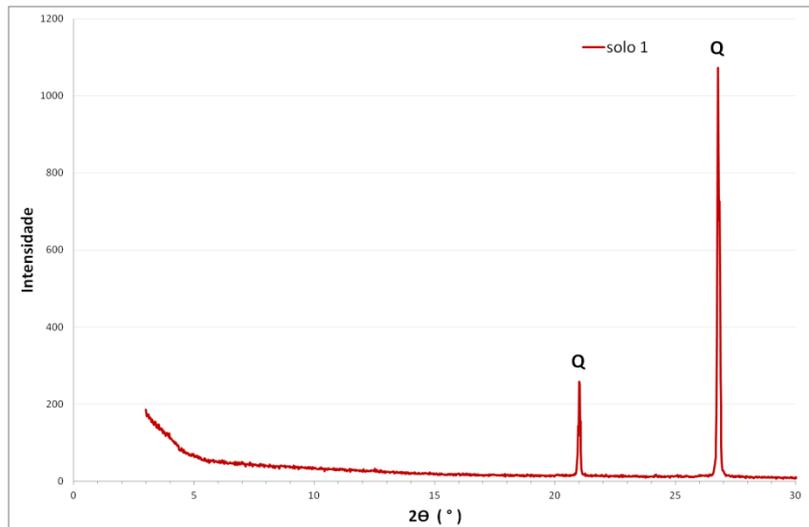


Figura 37- Difratoograma da amostra de solo 1 passando na peneira #200 (Q: Quartzo)

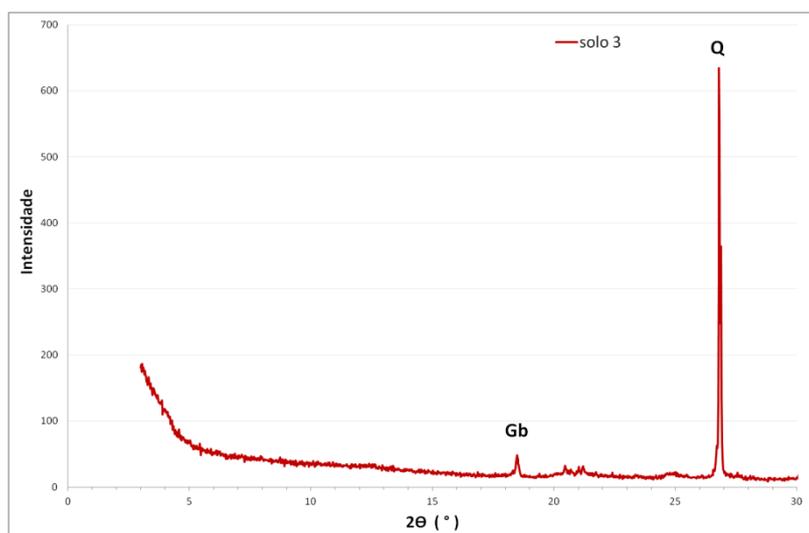


Figura 38 - Difratoograma da amostra de solo 3 passando na peneira #200 (Gb: Gibsita; Q: Quartzo)

O solo 1 apresentou quartzo na sua composição e o solo 3 apresentou, na sua composição, quartzo e gibsita.

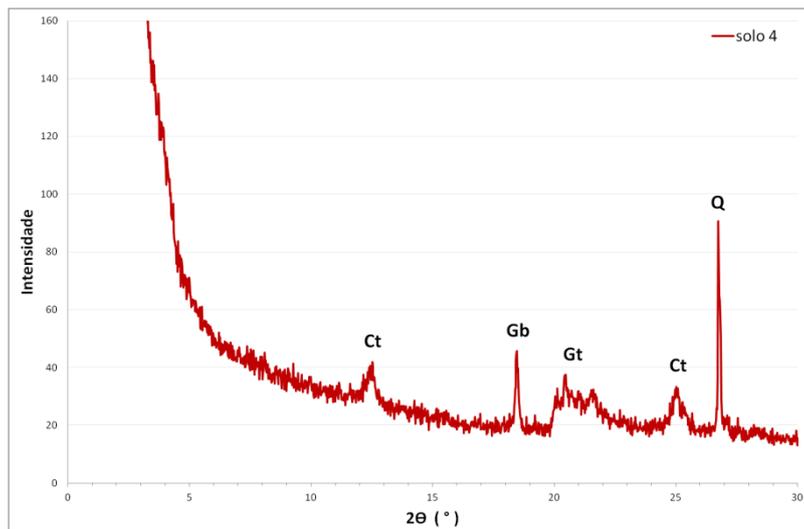


Figura 39 - Difratoograma da amostra de solo 4 passante na peneira #200 (Ct: Caulinita, Gb: Gibsita; Gt: Goetita; Q: Quartzo)

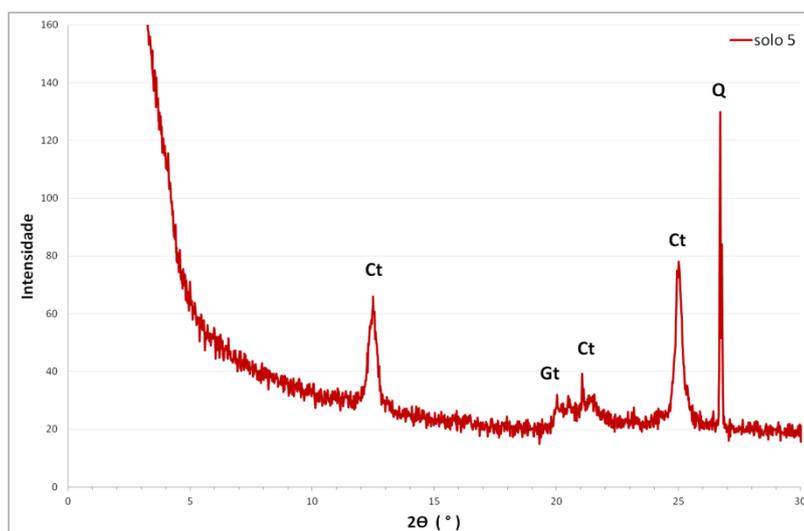


Figura 40 - Difratoograma da amostra de solo 5 passante na peneira #200 (Ct: Caulinita; Gt: Goetita; Q: Quartzo)

O solo 4 apresentou caulinita, gibsita, goetita e quartzo, enquanto que, o solo 5 apresentou quartzo, goetita e calulinita em sua composição.

4.3.5. Lupa Binocular

A partir da análise morfooscópica, o solo 1 é constituído por praticamente 99% de quartzo e possui poucos traços de feldspato, menos que 1%. Proveniente de uma região sedimentar bastante arenosa, o solo é bem graduado (ver tópico 4.1.1), com presença de areia fina, média e grossa. Este fato influencia na compactação do material, ocasionando a redução do índice de vazios.

O solo 1 apresenta uma mistura de grãos mais arredondados, indicando que o material sofreu transporte, e alguns angulosos. Pode-se observar na Figura 41 que os grãos são basicamente leitosos, com presença de poucos grãos hialinos. Os grãos também são rugosos, em sua maioria, e ocasionalmente lisos pela abrasão. Nota-se a inclusão de matéria orgânica em alguns grãos e é notável a encrustação de óxido de ferro com argila (agregados argilosos ou argila concrecionada), dando coloração alaranjada em outros. Teoricamente, este solo não possui mecanismos para reter o herbicida, uma vez que os teores de argila e de minerais com cargas elétricas são mínimos, além de apresentar baixo teor de MO.

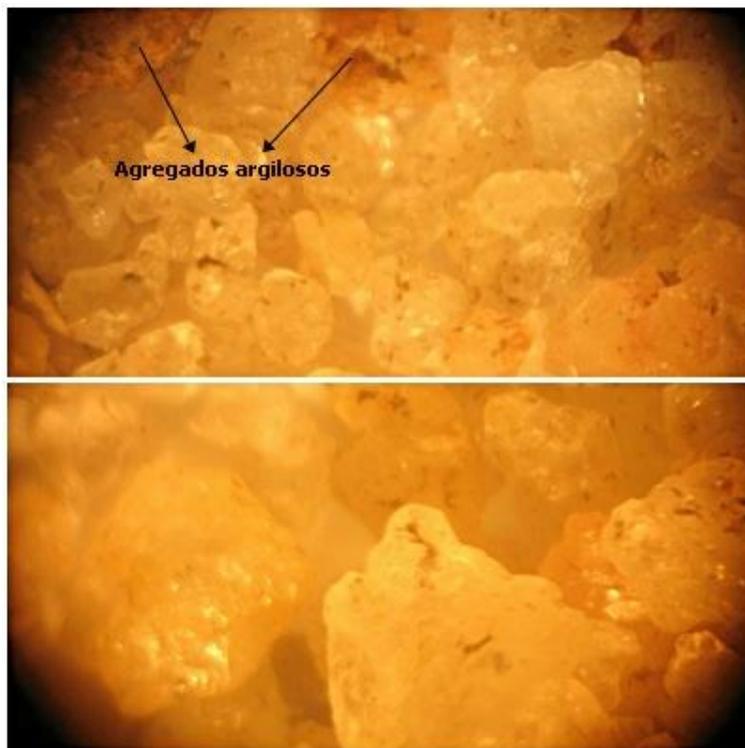


Figura 41 - Caracterização mineralógica do material 1 nas frações pedregulho e areia.

Já, o solo coluvionar 3 é constituído por areia, óxido de ferro e agregados de argila, provenientes da alteração de feldspato, de coloração marrom claro. Foi possível notar também a presença de biotita e de ilmenita, mineral de magnetismo fraco, composto por óxido de ferro e titânio.

Os grãos de quartzo do solo 3 são menores que os presentes no solo 1, são levemente arredondados e não são angulosos. Os grãos não são polidos de forma irregular, indicando transporte local. Este material é mais homogêneo que o anterior. Também é possível observar a encrustação de matéria orgânica e de material argiloso nos grãos de quartzo, além do óxido de ferro, na Figura 42. Também foram observados grãos de feldspato alterado e grãos de feldspato com quartzo.

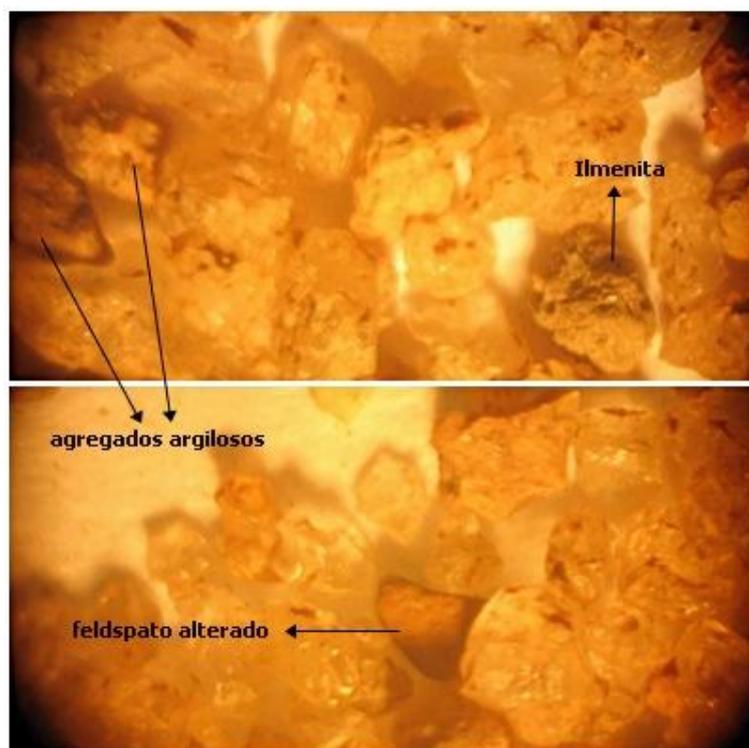


Figura 42 - Caracterização mineralógica do solo 3 nas frações pedregulho e areia.

O solo coluvionar 4 possui muito feldspato alterado de coloração creme e baixo teor de quartzo (ver Figura 43). O feldspato muito alterado funciona como esqueleto neste solo. Os grãos de quartzo são angulosos, e não polidos, em sua

maioria, indicando ausência de transporte. Os grãos de quartzo também são leitosos e apresentam poucos grãos hialinos.

É notável a quantidade de concreções de argila com quartzo. Notam-se também concreções de óxido de ferro com argila e ausência de mica. O solo 4 é bem graduado (ver tópico 4.1.1), com o predomínio de material argiloso.



Figura 43 - Caracterização mineralógica do solo 4 nas frações pedregulho e areia.

Finalmente, o solo 5 é caracterizado por ser um solo residual jovem e é constituído basicamente pela biotita alterada com argila, poucos grãos de quartzo e pelo óxido de manganês. O material é proveniente do migmatito, da feição escura. Sua coloração avermelhada é consequência da alteração da biotita associada ao óxido de ferro. Nota-se a biotita se transformando em argila na Figura 44, onde é possível observar as lâminas de biotita, de coloração branca, devido à perda de ferro, e entre estas lâminas, o óxido de ferro com argila. Os pacotes de mica intemperizam ao longo dos planos bazais, liberando o ferro e, então, as partículas de argila cimentam pelo óxido de ferro.

Como a mica possui cargas elétricas superficiais (como os argilominerais) e capacidade de reter ânions e cátions, a tendência deste solo é a de possuir a menor volatilização entre os quatro solos em estudo.

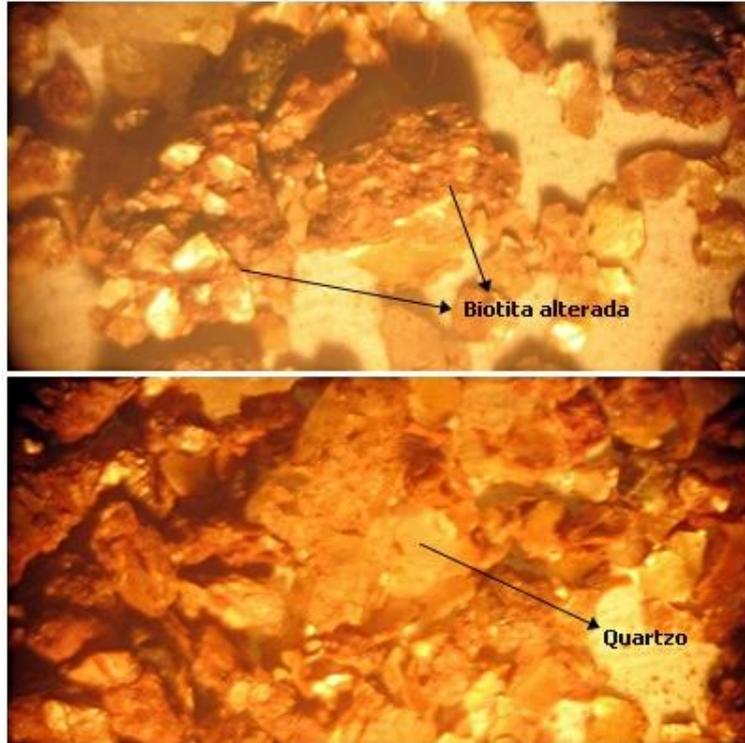


Figura 44 - Caracterização mineralógica do solo 5 nas frações pedregulho e areia

4.4. Características Hidráulicas

4.4.1. Porosimetria de Mercúrio

O ensaio de porosimetria de mercúrio fornece o tamanho e distribuição dos poros. A Figura 45 mostra a distribuição acumulativa dos poros para os solos estudados, exceto o solo 1. Nota-se que os solos 3 e 5 apresentam as curvas mais suavizadas, com a curva do solo de Duque de Caxias menos suavizada que a do solo de Tinguá.

A Figura 46 mostra a distribuição incremental dos diâmetros dos poros ($dV/d\text{Log}D$) pelo diâmetro do poro. A amostra correspondente ao solo 5 apresenta

dois picos bem definidos, indicando a ocorrência de uma distribuição bimodal de poros neste solo.

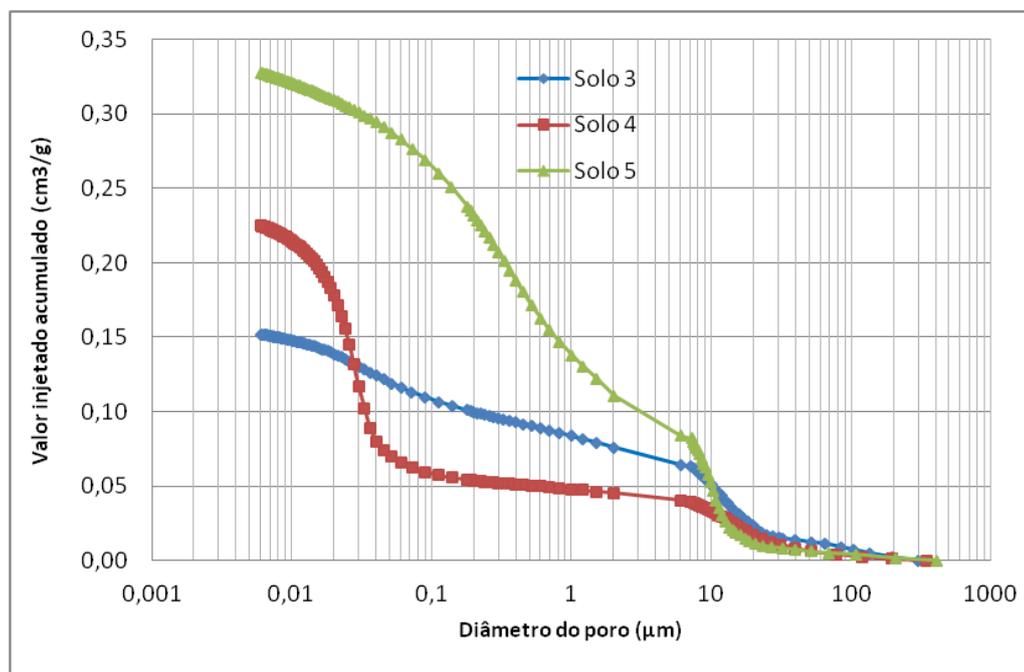


Figura 45 - Distribuição acumulativa dos diâmetros dos poros para os solos analisados

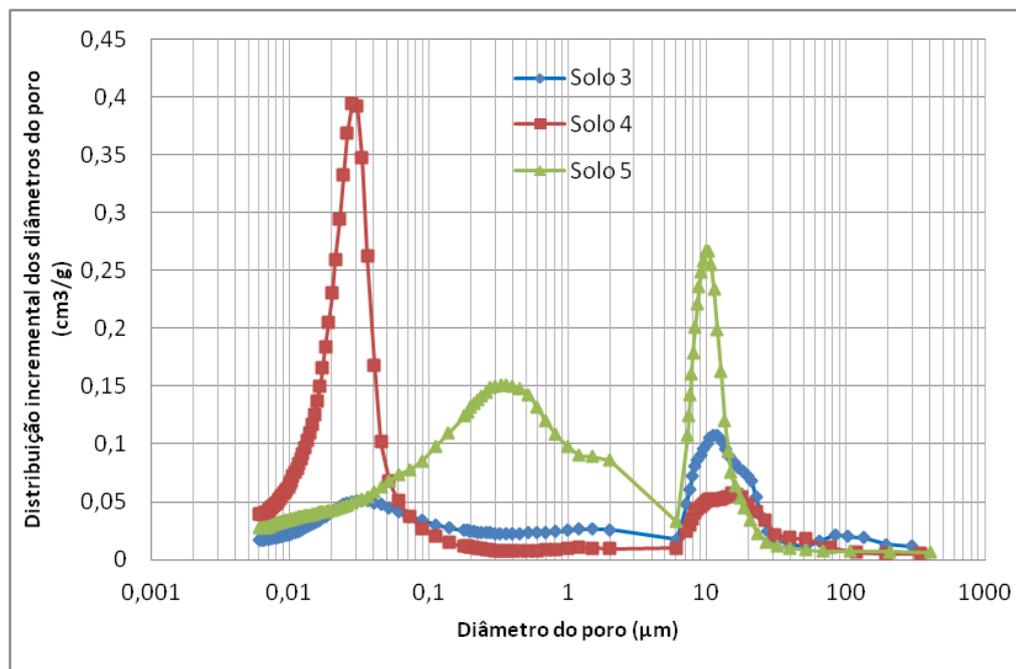


Figura 46 - Resultados dos ensaios de porosimetria de mercúrio para os solos em estudo

Os solos 3 e 4 apresentam apenas um pico bem definido, indicando que estes solos possuem distribuição de poros unimodal. No solo 4, o pico principal corresponde aos micro-poros, na faixa de 0,005 a 0,1 μm , o que corresponde a textura argilosa, segundo a classificação da ABNT, enquanto que, no solo 3, o pico principal corresponde aos macro-poros, na faixa de 6 a 30 μm .

4.4.2. Curvas Características de Sucção

A partir dos dados de sucção mátrica e de umidade volumétrica obtidos com o auxílio do método do papel filtro, foi possível determinar a curva característica de sucção. Estes parâmetros estão expressos em kPa e em %, respectivamente, na Tabela 4.11. Os ajustes nas curvas foram realizados com a equação sugerida por van Genuchten (1980) com o auxílio do programa RETC (van Genuchten *et al.*, 1991). Utilizando como base os resultados obtidos com os ensaios de porosimetria de mercúrio, foram definidos ajustes bimodais para os solos 4 e 5 e ajuste unimodal para o solo 3.

Os dados experimentais obtidos são mostrados na Tabela 4.11 e a curva obtida para cada solo através do ajuste no programa é mostrada nas Figuras 44 a 46.

Tabela 4.11 - Dados experimentais de entrada das amostras no programa

<i>Solo 3</i>		<i>Solo 4</i>		<i>Solo 5</i>	
Sucção média (kPa)	Θ (%)	Sucção média (kPa)	Θ (%)	Sucção média (kPa)	Θ (%)
6763,16	5,93	15978,57	3,93	4293,09	4,84
5410,16	6,19	8613,92	7,37	1876,07	7,82
5899,06	6,33	7217,87	10,16	2141,90	7,99
2492,94	9,27	5499,94	13,41	1273,87	8,17
1659,58	10,04	4535,86	16,76	898,86	13,22
537,34	16,93	5118,62	20,67	753,79	16,20
114,24	20,45	3249,07	24,32	513,84	17,83

41,29	26,35	2200,51	26,90	237,08	18,95
23,26	28,78	674,35	30,46	286,62	19,25
6,97	30,51	296,99	31,97	196,30	20,19
9,93	31,95	453,82	33,02	77,93	22,10
5,26	32,80	6,74	35,34	54,92	22,49
3,82	34,83	-	-	42,60	24,31
5,73	34,98	-	-	23,70	27,18
5,00	35,91	-	-	12,91	29,20

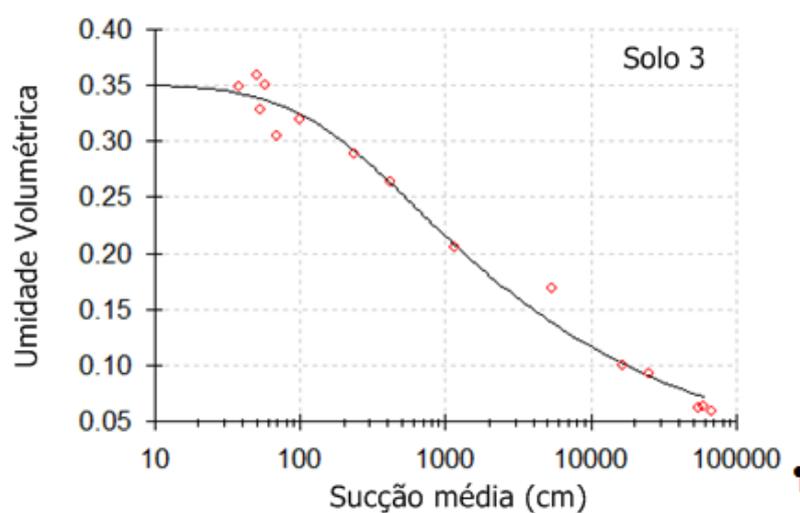


Figura 47 - Curva de retenção do solo 3

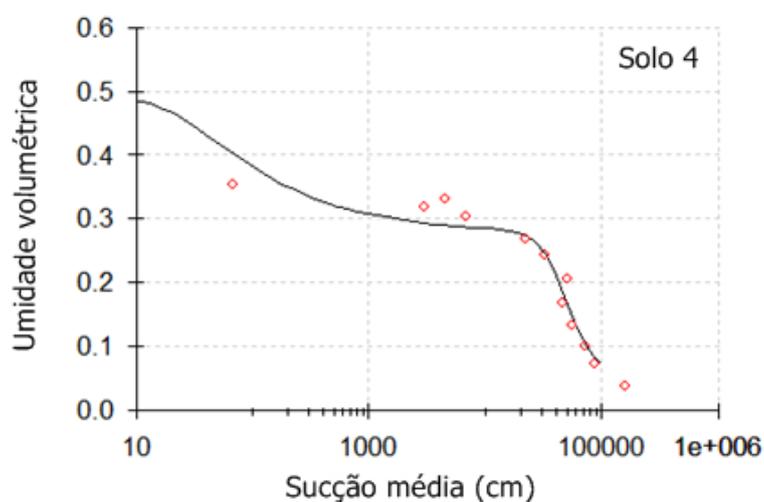


Figura 48 - Curva de retenção do solo 4

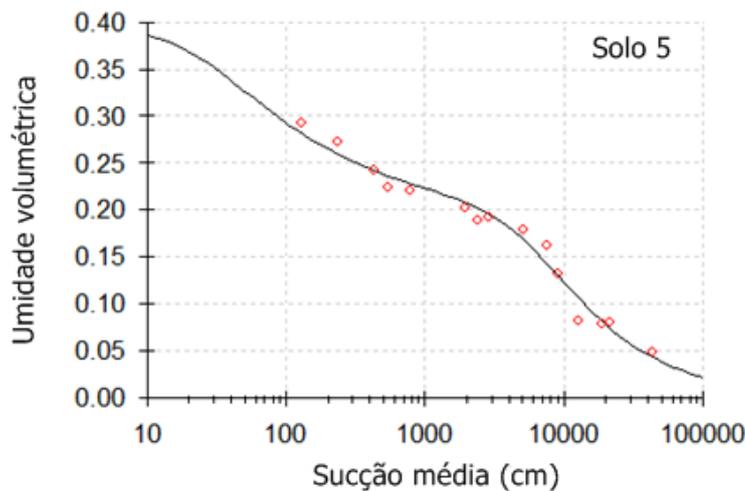


Figura 49 - Curva de retenção do solo 5

4.5. Condições climáticas

Como o clima interfere diretamente na volatilização do composto, a Figura 50, Figura 51 e Figura 52 apresentam as condições das variáveis locais (temperatura, umidade relativa do ar e velocidade dos ventos) geradas através da estação meteorológica para cada dia em que os experimentos foram realizados.

Foram registradas temperaturas mais elevadas durante o primeiro experimento realizado entre os dias 09 a 11 de Outubro, conforme Figura 50. A máxima temperatura registrada foi de 37,9 °C às 14 horas do dia 11 de Outubro, enquanto que a mínima foi de 13,5 °C às 6 horas do dia 09 de Outubro.

Os valores da velocidade dos ventos não tiveram diferenças significativas entre os dois experimentos, exceto para o dia 25, que apresentou valores amenos a partir das 10 horas. Como o experimento terminou às 7 horas no dia 25, esta diferença não influenciou no teste. As velocidades ficam mais intensas a partir das 10 horas da manhã até aproximadamente às 20 horas, quando ocorre uma suavização da intensidade. As velocidades médias e máximas de cada dia estão apresentadas na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Velocidades máximas e médias dos ventos por dia

<i>Dia</i>	<i>09/10</i>	<i>10/10</i>	<i>11/10</i>	<i>23/10</i>	<i>24/10</i>	<i>25/10</i>
Valor máximo (m/s)	2,51	2,89	2,94	3,43	2,86	1,16
Valor médio (m/s)	0,47	0,44	0,47	0,51	0,49	0,07

A umidade decresce a partir das 7 horas da manhã devido ao aumento da temperatura e aumenta gradativamente ao final da tarde até a formação do orvalho, durante a noite, quando a umidade do ar chega ao seu valor máximo. Comparando os dois experimentos, nota-se a influência da temperatura sobre a umidade relativa, visto que as menores umidades registradas foram nos dias de maior calor (*i.e.* no primeiro experimento).

O experimento iniciado no turno da manhã teve o herbicida aplicado às 7 horas em ponto e foi finalizado após exatas 24 horas do início, tendo o microcosmo previamente identificado envolvido com papel filme e alumínio. O mesmo procedimento foi adotado para o experimento que iniciou no final da tarde, com a aplicação realizada às 17 horas.

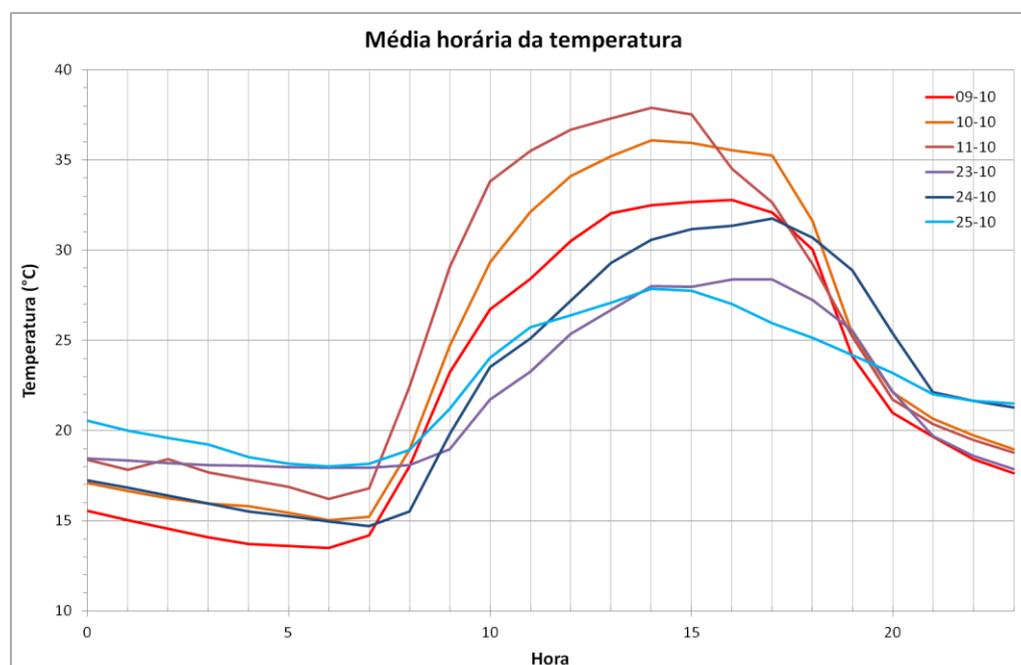


Figura 50 - Média horária da temperatura para os dias 09, 10, 11, 23, 24 e 25 de Outubro de 2014

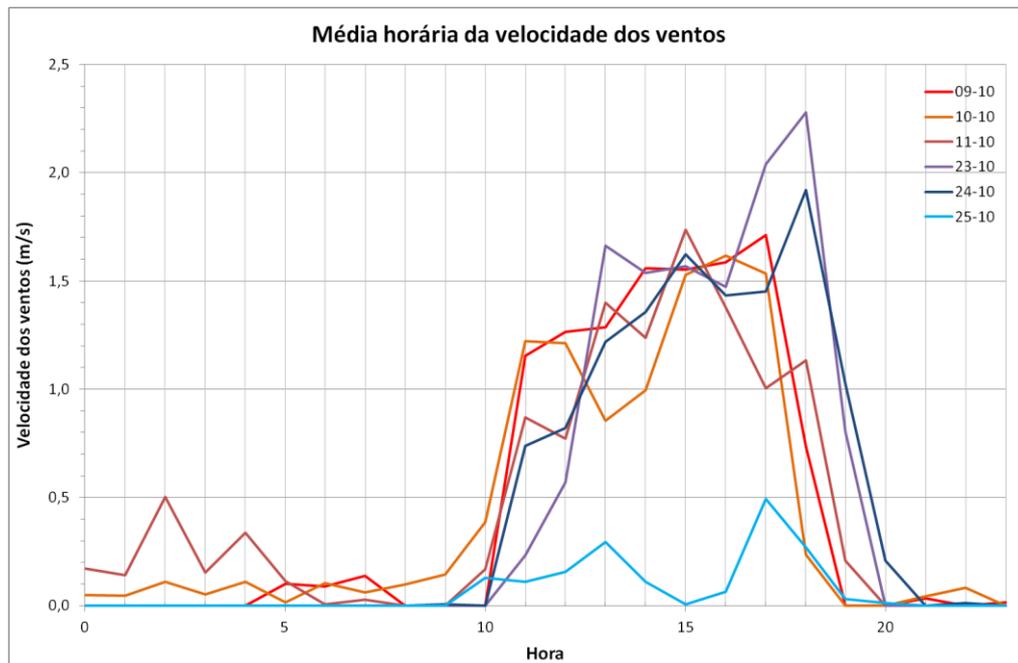


Figura 51 - Média horária da velocidade dos ventos para os dias 09, 10, 11, 23, 24 e 25 de Outubro de 2014

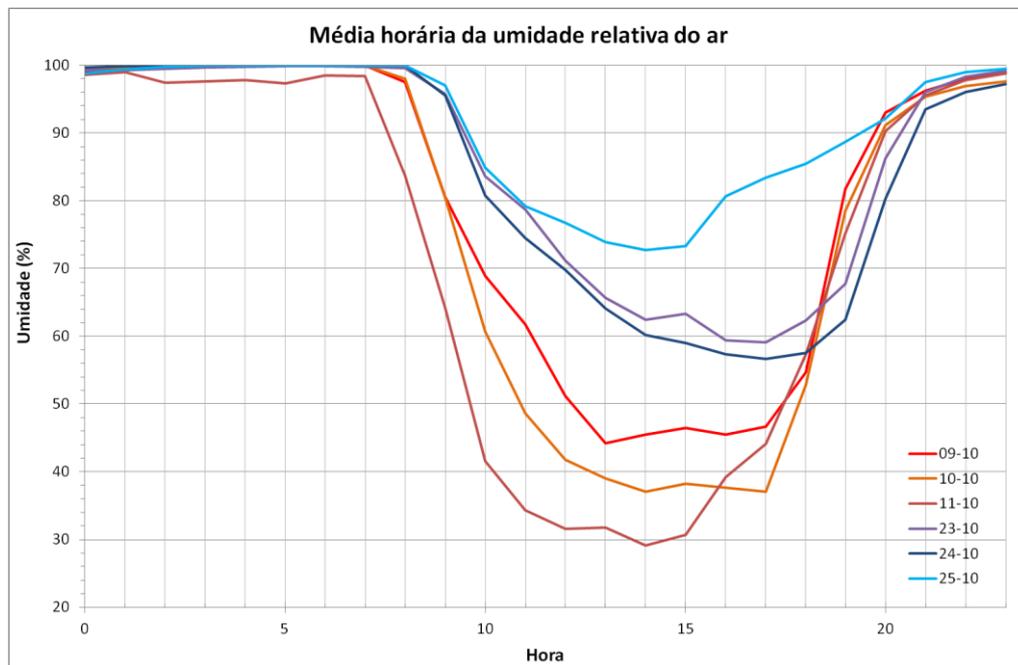


Figura 52 - Média horária da umidade relativa do ar para os dias 09, 10, 11, 23, 24 e 25 de Outubro de 2014

O horário de verão em 2014 começou à meia noite do dia 19 de Outubro e, conseqüentemente, foi realizada uma correção no horário aplicado para evitar correlações discrepantes entre os horários dos dois experimentos. Para os dias 23 e 24 de Outubro, a aplicação ocorreu às 18 horas e 8 horas da manhã, respectivamente. Esta correção também foi feita nos gráficos das variáveis climáticas.

4.6. Experimentos de volatilização

Foi feito um procedimento para identificação de picos nos cromatogramas para a quantificação do herbicida. Primeiramente, foram injetadas no cromatógrafo as soluções contendo apenas os reagentes [ver item (b) na Figura 53]. Em seguida, foi feita uma série de extrações no cartucho XAD e no PUF, ambos sem adição do analito, para analisar o comportamento da matriz [ver item (c) na Figura 53].

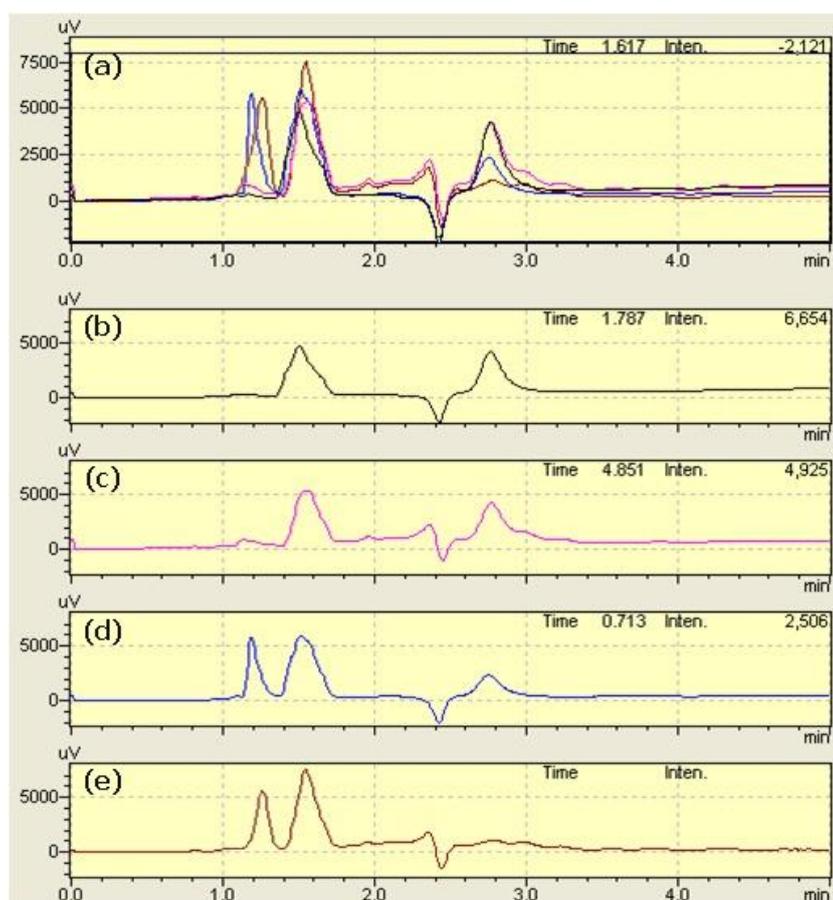


Figura 53 - Cromatogramas das amostras para identificação do 2,4-D

Em terceiro lugar, foi feito um spike de uma concentração conhecida do 2,4-D na solução que contém apenas os reagentes, apresentando um pico em 1,3 minutos [ver item (d) na Figura 53]. Finalmente, foi realizado outro spike da mesma concentração na solução extraída do XAD, resultando novamente na aparição do pico de 1,3 minutos [ver item (e) na Figura 53]. A partir deste teste, foi confirmada a identificação do herbicida e sua quantificação sem interferências da matriz. O item (a) da Figura 53 mostra os quatro cromatogramas superpostos para melhor visualização da intensidade e área do pico detectado.

4.6.1. Volatilização no campo

A duração da campanha de ensaio e a denominação das amostras estão apresentadas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13- Programação da campanha de ensaio

<i>Solos</i>	<i>Datas</i>	<i>Amostras da manhã (7h)</i>	<i>Amostras do final da tarde (17h)</i>
1	9 a 11/10	S1M1, S1M2, S1M3	S1T1, S1T2, S1T3
3	9 a 11/10	S3M1, S3M2, S3M3	S3T1, S3T2, S3T3
4	23 a 25/10	S4M1, S4M2, S4M3	S4T1, S4T2, S4T3
5	23 a 25/10	S5M1, S5M2, S5M3	S5T1, S5T2, S5T3

A Tabela 4.14 apresenta a recuperação do 2,4-D nas duas matrizes, XAD-2 e PUF. Devido à proximidade dos microcosmos, estes resultados podem ter sofrido uma contribuição dos outros ao redor.

Nos dois experimentos de campo, tanto no XAD-2 e como no PUF, a recuperação do 2,4-D foi maior quando aplicou-se o herbicida às 7 da manhã comparado a aplicação das 17 horas. Esta diferença chegou a ser 63,3% superior na resina no solo 3. No solo 4, tal diferença apresentou aumento de 18,4%. A média chegou a ser 10,2% superior no solo 5 e 3,1% a mais no solo 1. Nas espumas de poliuretano, a média da diferença chegou a 10,5%, 33,8%, 25,8% e 15,3% superior para os solos 1, 3, 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4.14 - Recuperação do herbicida nas amostras de XAD-2 e PUF

Amostras	XAD-2		PUF		XAD-2 + PUF	
	Recupe- -ração (%)	Média recupe- ração (%)	Recupe- -ração (%)	Média recupe- ração (%)	Recupe- -ração (%)	Média recupe- ração (%)
S1M1	0,10		1,20		1,30	
S1M2	0,28	0,17	1,23	1,22	1,51	1,39
S1M3	0,12		< LQ		0,12	
S1T1	< LQ		< LQ		-	
S1T2	0,14	0,16	< LQ	1,10	0,14	1,26
S1T3	0,19		1,10		1,29	
S3M1	0,29		1,31		1,59	
S3M2	-	0,24	1,35	1,28	1,35	1,52
S3M3	0,20		1,19		1,40	
S3T1	0,23		< LQ		0,23	
S3T2	0,14	0,15	0,96	0,96	1,10	1,11
S3T3	0,08		< LQ		0,08	
S4M1	0,52		< LQ		0,52	
S4M2	0,18	0,42	1,25	1,25	1,43	1,67
S4M3	0,58		< LQ		0,58	
S4T1	0,36		0,67		1,03	
S4T2	0,33	0,36	< LQ	0,99	0,33	1,35
S4T3	0,38		1,32		1,70	
S5M1	0,71		< LQ		0,71	
S5M2	0,20	0,40	1,35	1,52	1,55	1,92
S5M3	0,30		1,69		1,99	
S5T1	0,05		1,33		1,38	
S5T2	0,45	0,37	< LQ	1,32	0,45	1,69
S5T3	0,59		1,32		1,91	

As análises das “amostras controle” não apresentaram nenhum pico no tempo de 1,3 minuto (*i.e.* no tempo de retenção do 2,4-D). Assim, não foi necessário realizar correções na quantificação deste composto.

A seguir, as tabelas apresentam os valores da umidade e peso específico de cada amostra após término do experimento, em três profundidades distintas no tubo de PVC: na camada superficial de 0 a 2 cm, na camada intermediária de 4 a 6 cm e na camada final de 8 a 10 cm.

Tabela 4.15 - Teor de umidade média nas triplicatas das amostras de solo de três profundidades distintas após experimento de campo

<i>Amostras</i>	<i>Média das</i>			
	<i>0 a 2 cm (%)</i>	<i>4 a 6 cm (%)</i>	<i>8 a 10 cm (%)</i>	<i>profundidades (%)</i>
S1M1	2,04	3,23	3,34	2,87
S1M2	1,73	3,6	3,83	3,05
S1M3	1,42	3,03	3,25	2,57
S1T1	1,45	3,20	3,37	2,67
S1T2	2,04	3,26	3,48	2,93
S1T3	1,83	2,95	2,94	2,58
S3M1	11,22	11,33	11,99	11,52
S3M2	12,39	14,41	15,01	13,94
S3M3	13,19	13,81	13,83	13,61
S3T1	13,83	14,32	14,95	14,36
S3T2	11,22	12,46	12,78	12,15
S3T3	10,90	12,43	12,42	11,92
S4M1	20,47	21,76	22,30	21,51
S4M2	20,50	22,49	22,41	21,80
S4M3	20,12	21,88	22,63	21,54
S4T1	19,44	20,59	20,93	20,32
S4T2	18,96	20,32	20,63	19,97
S4T3	20,75	21,92	23,04	21,90
S5M1	27,81	28,43	28,39	28,21

S5M2	28,23	27,96	28,75	28,31
S5M3	29,82	29,72	29,49	29,67
S5T1	27,75	27,63	27,58	27,65
S5T2	27,54	27,98	27,88	27,80
S5T3	27,23	27,47	28,34	27,68

Tabela 4.16 - Densidade média em triplicatas das amostras de solo de três profundidades distintas no tubo de PVC após experimento de campo

<i>Amostras</i>	<i>0 a 2 cm (g/cm³)</i>	<i>4 a 6 cm (g/cm³)</i>	<i>8 a 10 cm (g/cm³)</i>	<i>Média das densidades (g/cm³)</i>
S3M1	1,38	1,40	1,37	1,38
S3M2	1,28	1,18	1,19	1,33
S3M3	1,34	1,26	1,32	1,31
S3T1	1,18	1,24	1,26	1,23
S3T2	1,24	1,28	1,24	1,25
S3T3	1,18	1,31	1,14	1,21
S4M1	1,36	1,4	1,41	1,39
S4M2	1,33	1,35	1,31	1,33
S4M3	1,41	1,36	1,39	1,39
S4T1	1,39	1,43	1,42	1,41
S4T2	1,41	1,4	1,38	1,40
S4T3	1,38	1,36	1,33	1,36
S5M1	1,26	1,26	1,32	1,28
S5M2	1,28	1,31	1,27	1,29
S5M3	1,3	1,27	1,28	1,28
S5T1	1,28	1,34	1,3	1,30
S5T2	1,3	1,25	1,28	1,28
S5T3	1,27	1,26	1,31	1,28

Nos cromatogramas de diversas amostras de campo foi verificado um composto por volta de 11,5 minutos de corrida, conforme figura abaixo. Este

composto sugere um possível metabólito do herbicida que pode ter sofrido alterações devido a exposição solar.



Figura 54 – Exemplo do cromatograma de uma amostra de campo para identificação do composto de 11,5 minutos

4.6.2. Volatilização em sistema fechado

O resultado da análise do 2,4-D estão apresentadas na Tabela 4.17. No primeiro experimento, a média de recuperação do 2,4-D no experimento da manhã foi 0,40% na resina (ver Tabela 4.14) em condições naturais e, em sistema fechado, a média chega a 2,89% (ver Tabela 4.17).

Tabela 4.17 - Análise do 2,4-D nas resinas em sistema fechado

Amostras	XAD-2	
	Recuperação (%)	Média da recuperação (%)
1	3,47	2,89
2	2,58	
3	2,63	

A condição de sistema fechado incentiva o efeito estufa no interior do funil, e, conseqüentemente, o aumento da temperatura eleva o potencial de volatilização. A média do teor de umidade na camada de 0 a 2 cm de profundidade foi de 13,27%, diferença de 15,35% em relação ao experimento em Tinguá, em que a média foi de 28,62%. Portanto, não é possível comparar o resultado da volatilização neste experimento com os obtidos no sistema aberto.

Este teste mostra-se relevante, pois foi possível verificar primeiramente uma consistência nos valores obtidos das triplicatas e, em segundo lugar, estimar a magnitude da volatilização em uma situação relativamente controlada.

4.6.3. Determinação da perda de volatilização em sistema aberto

Os resultados das análises estão apresentados na Tabela 4.18. Também foi realizada a extração do 2,4-D nos funis para verificar se o composto não ficou parcialmente aderido na superfície do vidro, visto que foi notável a condensação de vapor d'água nas paredes durante a manhã. Utilizando os valores médios, no experimento iniciado pela manhã, 4,50% do herbicida foi quantificado no PUF, XAD-2, funil e placa de Petri, restando 11,40% para a perda não detectável dos ventos. No experimento que iniciou no final da tarde, tal perda chega a 17,19%. Este alto valor se deve a ausência da espuma de poliuretano no somatório.

Tabela 4.18 - Análise do 2,4-D em diferentes matrizes no teste adicional

<i>Amostras</i>	<i>Recuperação (%)</i>	<i>Média Recuperação (%)</i>
Funil Manhã 1	1,00	1,03
Funil Manhã 2	1,06	
Funil Tarde 1	0,94	0,96
Funil Tarde 2	0,98	
XAD-2 Manhã 1	1,27	1,29
XAD-2 Manhã 2	1,31	
XAD-2 Tarde 1	1,19	1,18
XAD-2 Tarde 2	1,18	

PUF 1 Manhã	1,03	2,18
PUF 2 Manhã	3,32	
PUF 1 Tarde	-	-
PUF 2 Tarde	-	
Placa Petri 1 Manhã	76,68	84,10
Placa Petri 2 Manhã	91,51	
Placa Petri 1 Tarde	85,94	80,67
Placa Petri 2 Tarde	75,40	

Assim como no outro experimento em Tinguá, a recuperação na parte da manhã foi maior que o do experimento iniciado no final da tarde. Apesar das condições climáticas serem similares entre estes experimentos, elas não são iguais.

4.7. Bioensaio agudo com oligoquetas

Os resultados dos ensaios de CRA e do pH para cada solo foram apresentados na tabela abaixo.

Tabela 4.19 - Valores da capacidade de retenção de água e do pH para os solos em estudo

<i>Amostras</i>	<i>pH</i>	<i>Média CRA (%)</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>50% da CRA (%)</i>
Solo artificial	5,64	84,2	1,79	42,1
1	4,74	26,7	0,26	13,4
3	4,27	38,1	0,84	19,0
4	3,89	54,8	0,24	27,4
5	3,55	76,6	2,93	38,3

Com relação ao bioensaio, não foram observados níveis significativos de mortalidade de animais (sempre menor que 5%), sugerindo baixa toxicidade aguda do solo para os oligoquetas edáficos. Estes dados parecem corroborar, em

parte, a indicação do teor de herbicida estipulado pelo MAPA. Porém, como a morte é o mais severo dos efeitos tóxicos não é possível afirmar que a concentração utilizada é segura, sem antes analisar os efeitos referentes à biomassa, reprodução e teste de fuga das minhocas.

Nos solos puros, os maiores níveis de biomassa foram encontrados no solo 3 e no solo 1, enquanto que os menores níveis foram observados no solo artificial e no solo 4 (ver Figura 55), indicando que as minhocas normalmente preferem solos mais arenosos, porosos, bem drenados e permeáveis.

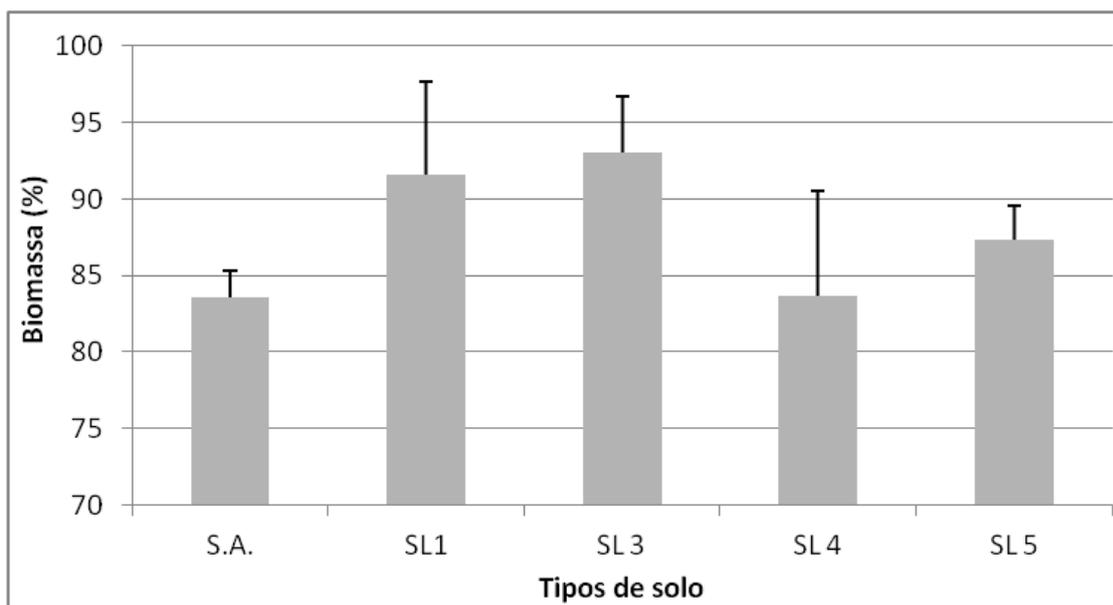


Figura 55 - Níveis de biomassa de *Eisenia andrei* expostas aos solos puros em bioensaio agudo e barras de erro correspondem a desvios-padrão.

Para os solos contaminados, houve perda significativa de biomassa para os solos 1, 3 e 5 (ver Figura 56). Embora tal dose não seja capaz de causar morte, a mesma induziu a perda de peso dos animais, sugerindo a ocorrência de efeitos sub-letais decorrentes da exposição ao herbicida. A maior perda de biomassa aconteceu no solo 1, seguido do solo 5 e que teve perdas similares ao do solo 3. O solo 1, formado basicamente por quartzo, explica a baixa CRA e a alta toxicidade, tendo em vista a ocorrência potencial da maior concentração de herbicida na solução do solo.

Apesar de possuir maior abundância de assembleias minerais, como a goetita e gibsita que apresentam alto potencial de adsorção de metais e outros

contaminantes, devido à sua elevada superfície específica de contato (Roulet & Lucotte, 1995; Cesar *et al*, 2012; Matzke *et al*, 2008), os menores níveis de toxicidade encontrados para o solo 4 sugerem a influência do aspecto textural e da capacidade de sucção do material, conforme será discutido no próximo capítulo.

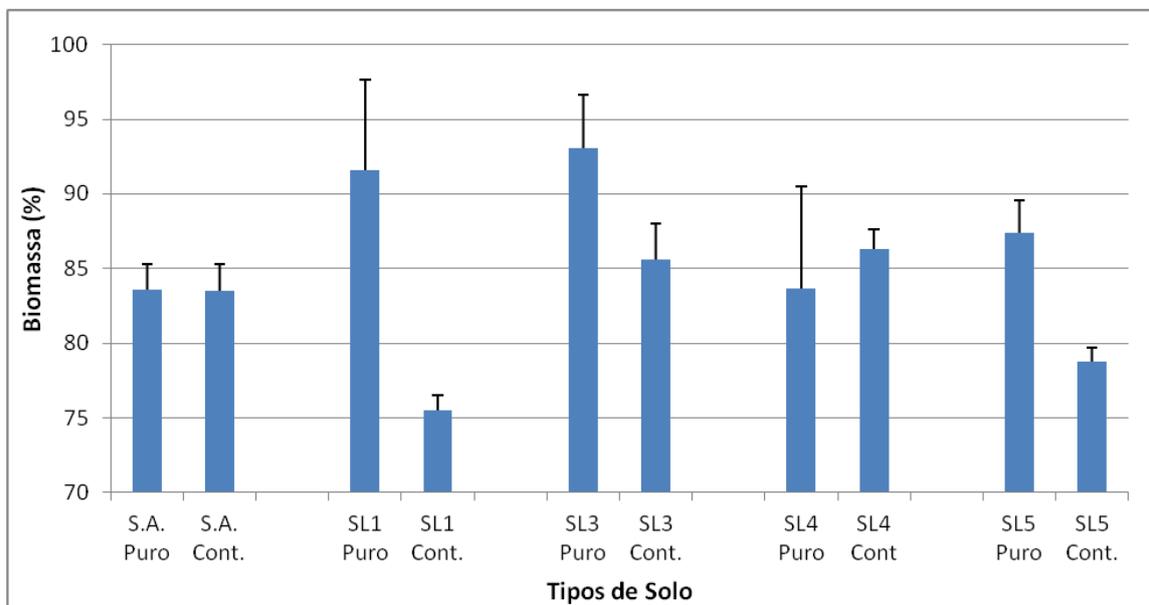


Figura 56 - Comparação entre níveis de biomassa de *Eisenia andrei* expostas aos solos puros e solos tratados com 2,4-D em bioensaio agudo, e barras de erro correspondem a desvios-padrão.

Os resultados obtidos em solos artificiais diferem muito daqueles observados em solos naturais (ver Figura 57), evidenciando a existência de uma grande lacuna na avaliação ecotoxicológica de solos tropicais, ou seja, a necessidade de se criar um solo artificial que de fato remeta as características das principais classes de solos brasileiros. Na Europa já existem estudos publicados com esta finalidade de simular solos artificiais com as mesmas características dos solos locais (Chelinho *et al*, 2011).

Apesar de não ser um teste de reprodução, foram observados casulos somente nos solos artificiais, tanto nas amostras contaminadas quanto nas amostras puras (sem aplicação do herbicida), embora não tenham sido quantificadas. Tais resultados sugerem que a performance dos animais em solos artificiais foi melhor em comparação aos solos reais estudados, independente da adição do herbicida.

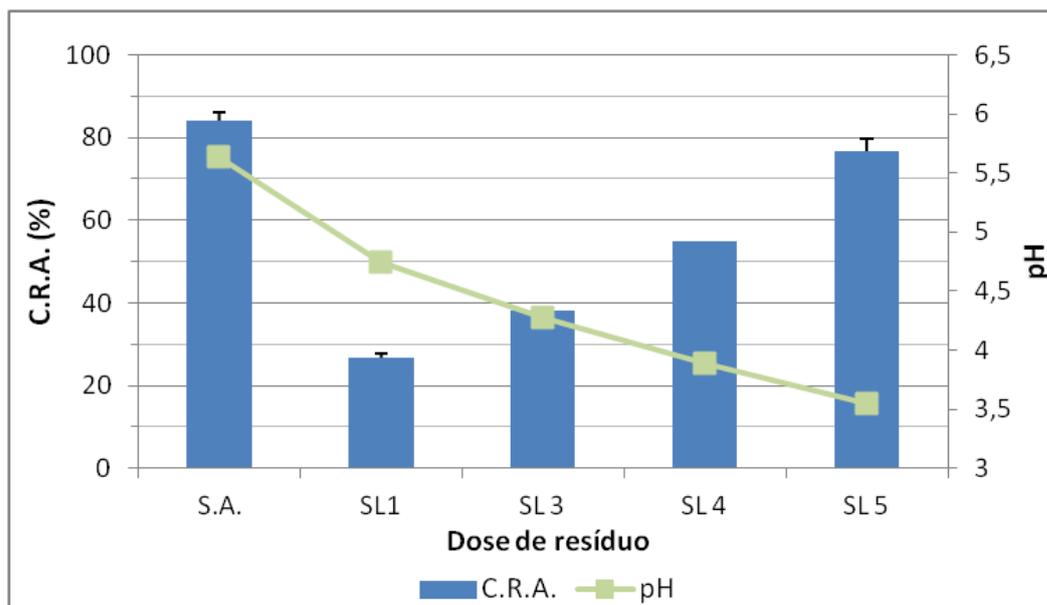


Figura 57 - Capacidade de retenção de água e de pH dos solos utilizados no estudo, e barras de erro correspondem a desvios-padrão.

Além disso, também foi observado que alguns organismos adultos apresentaram alterações morfológicas como fragmentação e perda de segmentos (ver Figura 58). A ocorrência de tais alterações também foi observada por Nunes (2010). Com isso, pode-se explicar a ocorrência destas alterações em um período curto de tempo, uma vez que a exposição ao agrotóxico é constante.



Figura 58 - Alterações morfológicas apresentadas por adultos após 14 dias de exposição ao 2,4-D (Adaptado de: Nunes, 2010).