

1- Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69. CEP 13.820-000 Jaguariúna, SP, Brasil. *E-mail: rcboeira@cnpmembrapa.br

RESUMO. Neste estudo, visou-se determinar o modelo mais adequado à previsão do comportamento relativo à adsorção de tebutiurum em um solo arenoso e em dois latossolos, obtendo-se dados através do equilíbrio 24-h solo/solução, em laboratório. Ajustaram-se isotermas de adsorção aos modelos linear, Freundlich, Lambert e Langmuir. O procedimento de avaliação da isoterma mais adequada para a descrição do comportamento sortivo do herbicida foi levado a efeito com base nos seguintes critérios estatísticos: quadrado do coeficiente de correlação entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo (R²), quadrado médio do erro (QME), gráficos de dispersão de resíduos padronizados e gráficos de probabilidade normal. Considerando-se este conjunto de ferramentas, os dados referentes à adsorção de tebutiurum nesses solos são melhor avaliados quando são ajustados ao modelo de Freundlich.

ABSTRACT. Adsorption of the herbicide tebutiuron was determined in samples from 0-10 and 10-20cm layers of an entisol and two oxisols. Sorption data were obtained by batch equilibrium and fitted to four adsorption models: Freundlich, linear, Langmuir and Lambert. Several statistical criteria were applied for selection among these isotherms. Freundlich model showed the best fit to the data.

1.- Introdução

Os riscos potenciais de contaminação do solo e do lençol freático por pesticidas podem ser estimados via modelagem matemática. Dentre os principais parâmetros que correspondem a atributos físico-químicos do solo requeridos por modelos de simulação encontram-se as isotermas de adsorção, que podem ser descritas por diferentes equações matemáticas, como os modelos de Lambert, de Langmuir, o modelo linear ou o modelo de Freundlich (Calvet, 1989). No modelo linear a isoterma é descrita pela equação $X/M = K_d.C_e$, onde X/M é a quantidade X de soluto adsorvida por uma quantidade M de adsorvente, em equilíbrio com uma solução de concentração C_e , e K_d é o coeficiente de distribuição do soluto entre a solução e a superfície sólida (Usepa, 1975). Lambert (1967) sugeriu uma função polinomial da concentração de equilíbrio do tipo: $X/M = K_1.C_e + K_2.C_e^2$, onde K_1 e K_2 são constantes, e K_1 é a estimativa do K_d do produto. A isoterma de Langmuir é dada por: $X/M = (K_L.w.C_e)/(1+w.C_e)$, onde K_L e w são constantes e $K_L w$ é a estimativa de K_d do produto; e o modelo de

Freundlich é dado por: $X/M = K_f.C_e^{1/n}$, onde $K_f = w.K_L$ e $1/n = \beta + 1$; K_f é a constante de Freundlich, $1/n$ é um índice da intensidade de adsorção e $\beta =$ constante (Giles et al. 1960; Calvet, 1989).

O coeficiente de adsorção de tebutiurum pode ser usado como índice relativo de sua mobilidade no solo, daí a importância da sua estimativa da forma mais exata possível, permitindo que se tenha confiança nas previsões sobre seu destino e comportamento.

Neste estudo, os procedimentos de avaliação das isotermas tiveram o objetivo de se escolher o modelo mais adequado para a descrição da adsorção do herbicida nos solos estudados. Para isso foram considerados conjuntamente vários critérios estatísticos relacionados com a qualidade do ajuste (Montgomery & Peck, 1982).

2.- Material e Métodos

O estudo de adsorção foi feito em laboratório com três tipos de solos localizados em zona regional de recarga do aquífero Guarani, escolhidos levando-se em consideração que os diferentes tipos de solo que ocorrem na microbacia do Espiraiado, em Ribeirão Preto/SP, demandam maneios diferenciados, visando-se a manutenção do recurso hídrico através da prevenção da lixiviação de agrotóxicos.

Utilizaram-se amostras de terra fina seca ao ar de Latossolo Vermelho-distrófico, Latossolo Vermelho-distroférico e de Neossolo Quartzarênico nas profundidades de 0-10cm e 10-20cm. Colocaram-se amostras em duplicata de 5g de cada solo em tubos plásticos de polipropileno de 50 ml com tampa, contendo 25mL de solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L⁻¹ com as seguintes concentrações de ingrediente ativo (tebutiurum, Combine 500, formulação comercial na concentração de 500 g i.a.L⁻¹): 0; 1; 2; 4; 8 e 14 mg L⁻¹. Os tubos foram submetidos à agitação horizontal de 170 oscilações por minuto durante 24 horas à temperatura de 24°C. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm durante 10 minutos. Filtrou-se o sobrenadante em membrana filtrante de 47 mm de diâmetro e porosidade de 0,45 µm (ME 25, Scheleicher & Schüll). O filtrado foi analisado utilizando-se um cromatógrafo líquido marca Shimadzu modelo LC-10 AD com detector ultravioleta SPD-10AV a 254 nm. A coluna utilizada foi C18 Bondesil (4,6 mm x 25 cm x 5 µm), fluxo de 0,8 mL min⁻¹, fase móvel MeOH:H₂O (63:37; v/v), e volume de injeção de 20 µL.

2.1 Avaliação estatística do modelo de adsorção

As curvas isotérmicas de adsorção foram obtidas segundo os modelos linear, Freundlich, Lambert e Langmuir. Consideraram-se as seguintes linearizações:

ANEXO 01.

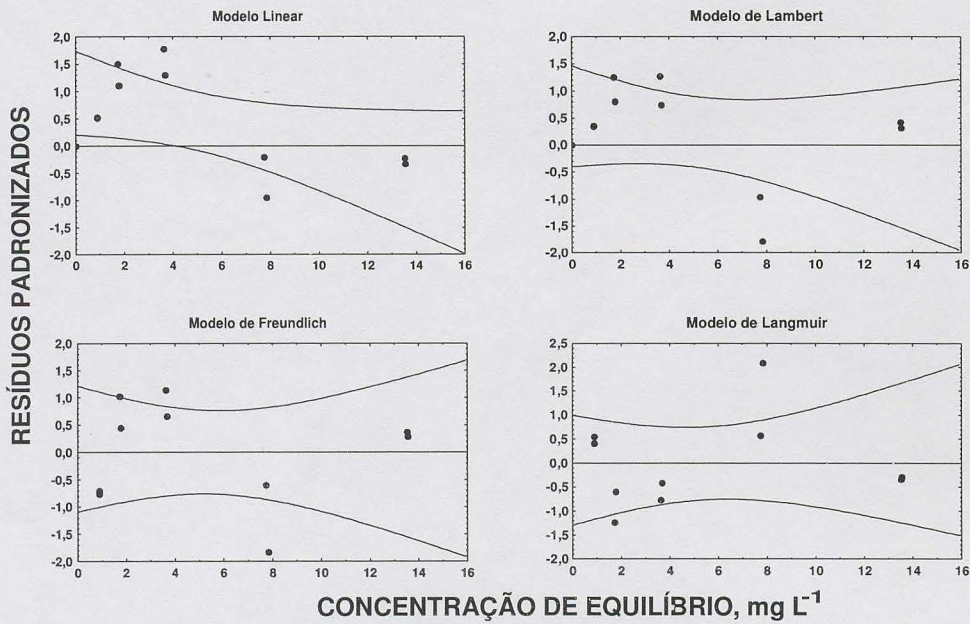


Figura 1. Resíduos padronizados de quatro modelos de isotermas de adsorção de tebutiurum em Neossolo Quartzarênico na profundidade de 0 – 10cm.

ANEXO 02.

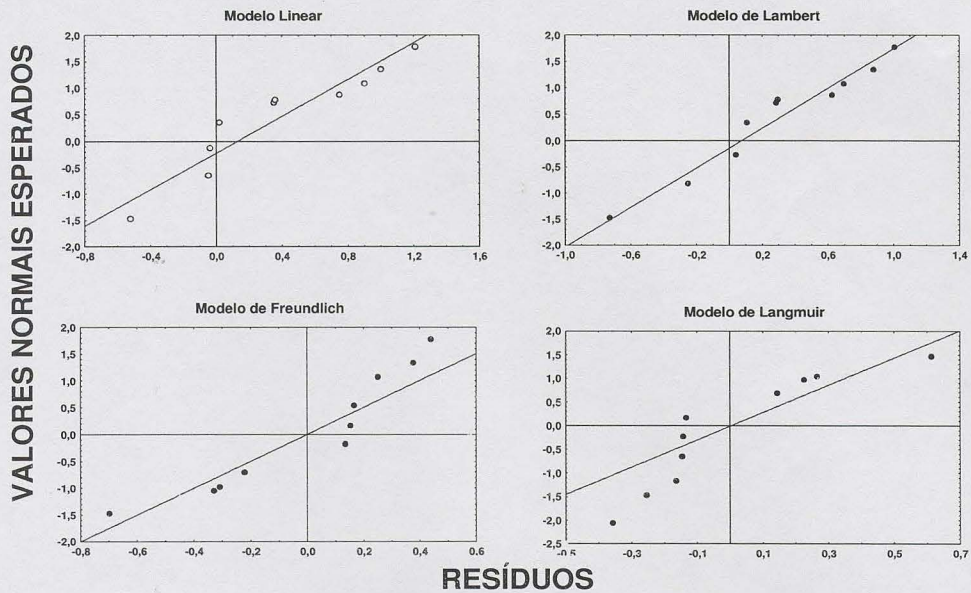


Figura 2. Probabilidade normal de resíduos de quatro modelos de isotermas de adsorção de tebutiurum em Neossolo Quartzarênico na profundidade de 0 – 10cm.

dos resíduos, obtém-se informações valiosas para o processo de escolha de modelos. Desta forma, são apresentados a seguir exemplos da utilização de gráfico de resíduos padronizados (Anexo 1-Fig. 1) e gráfico de probabilidade normal (Anexo. 2- Fig. 2) dos quatro modelos de isothermas de adsorção obtidas em Neossolo Quartzarênico na profundidade de 0-10cm.

Em algumas situações, como a mostrada na Fig. 1, o modelo com maior R² (Langmuir) apresenta falhas no ajuste caracterizadas por tendência de superestimação para baixas concentrações de equilíbrio e 60% dos resíduos negativos, além de apresentar um valor de resíduo fora do intervalo de -2 a +2. O modelo de Freundlich apresenta dispersão aleatória de resíduos ao longo do eixo X.

Os gráficos de probabilidade normal correspondentes aos quatro modelos (Fig. 2) mostram padrões similares de afastamento da normalidade; no entanto, observa-se que no modelo de Lambert, os resíduos padronizados variam de -1,0 a 1,4 enquanto no de Freundlich, variam de -0,8 a 0,6. Considerando-se os procedimentos utilizados para avaliação do comportamento global dos modelos, o de Freundlich foi o que melhor se ajustou ao estudo dos solos e profundidades ora em discussão, sendo então o mais indicado para ser utilizado na estimativa do coeficiente de adsorção, dado em mg.kg-1/(mg.L-1)N (Nkedi-Kizza & Brown, 1998). Nesse modelo, K_f = K_d (coeficiente de partição) somente quando os valores do índice (1/n) da equação são iguais ou próximos a 1 (um).

4.- Conclusões

A isoterma de adsorção obtida a partir do modelo de Freundlich é a mais adequada para descrever a adsorção do tebutiurom nos três solos.

Bibliografia

- CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspect.*, 83:145-77,1989.
- GILES, C.H.; Mc EWANS, T.H.; NAKHWA, S.N. & SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 3:3973-3993, 1960.
- LAMBERT, S.M. Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. *J. Agr. Food. Chem.*, 15:572-576, 1967.
- MONTGOMERY, D.C. & PECK, E.A. Introduction to linear regression analysis. New York, John Wiley & Sons, 1982. 504 p.
- NKEDI-KIZZA, P. & BROWN, K. D. Sorption, degradation and mineralization of carbaryl in soils , for single-pesticide and multiple-pesticide systems. *Journal of Environmental Quality*, v. 27, p. 1318-1324, 1998.
- SAS Institute Inc., SAS/STAT User's Guide, Version 6, 4th. ed., v.2, Cary, 1989. 846 p.
- STATISTICA. Release 5.0. StatSoft. 2325E.13th.St. Tulsa, OK 74104-9949. (Programa computacional). 1995.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). Guidelines for registering pesticides in United States. Federal register, v.40, n. 123, p.26881-26888, 1975.
- ZAR, J.D.H. Regression through the origin. In: ZAR, J.D.H. Biostatistical analysis. 2.ed. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1984. p.284-285.

Tabela 1. Estimativas dos parâmetros para os quatro modelos empíricos linearizados ajustados e critérios estatísticos utilizados na sua avaliação, no estudo da adsorção de tebutiurom em três solos de Ribeirão Preto/SP: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho-distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho-distófico (LVdf), nas profundidades 0-10cm e 10-20cm.

Modelo	Parâmetro	RQ		LVd		LVdf	
		0-10cm	10-20cm	0-10cm	10-20cm	0-10cm	10-20cm
Linear Y = bX	R ²	0,580	0,665	0,944	0,950	0,956	0,962
	QME	0,459	0,635	1,427	0,780	2,660	2,344
	a	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	b	0,185	0,257	1,210	0,775	1,500	1,516
Lambert Y = bX + cX ²	R ²	0,550	0,674	0,968	0,991	0,993	0,998
	QME	0,367	0,511	1,114	0,099	0,236	0,074
	a	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	b	0,359	0,461	0,821	1,215	2,446	2,425
	c	-0,0151	-0,018	0,042	0,042	-0,100	-0,097
Freundlich Y = a + bX	R ²	0,557	0,798	0,960	0,980	0,976	0,991
	QME	0,150	0,076	0,034	0,017	0,019	0,0066
	a	-0,324	-0,241	0,460	0,149	0,917	0,945
	b	0,397	0,501	0,831	0,845	0,791	0,773
Langmuir Y = bX + a	R ²	0,731	0,929	0,985	0,991	0,989	0,996
	QME	0,096	0,018	0,0012	0,0014	0,0006	0,0002
	a = 1/K _L	0,442	0,295	0,062	0,040	0,016	0,036
	b = 1/K _L w	1,194	1,114	0,543	0,856	0,408	0,354

R²: quadrado do coeficiente de correlação entre valores observados e preditos; QME: quadrado médio do erro; a, b, c: estimativas dos parâmetros dos modelos linearizados.

- modelo linear: $X/M = KdCe$ ou $Y = bX$;
- modelo de Lambert: $X/M = K1Ce + K2Ce^2$ ou $Y = bX + cX^2$.
- modelo de Freundlich: $X/M = KfCe^{1/n}$ ou $\ln X/M = \ln Kf + 1/n \ln Ce$ ou $Y = a + bX$;
- modelo de Langmuir: $X/M = (KLwCe)/(1+wCe)$ ou $1/(X/M) = 1/(KLwCe) + 1/KL$ ou $Y = bX + a$.

Para a determinação do modelo mais adequado à previsão do comportamento sortivo de tebutiurum avaliaram-se os critérios estatísticos abaixo relacionados.

2.1.1 Quadrado do coeficiente de correlação entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo (R2)

Uma das medidas de qualidade de ajuste mais utilizadas em regressão linear simples é o coeficiente de determinação. Nos modelos de regressão linear com intercepto não nulo, este valor pode ser calculado dividindo-se a soma de quadrados do modelo (SQReg) pela soma de quadrados total (SQT). Nos modelos com intercepto nulo como o linear e o de Lambert, atenção especial deve ser dada ao algoritmo de cálculo do coeficiente de determinação. Algumas planilhas eletrônicas como por exemplo Excel, apesar de apresentarem a opção de intercepto nulo, calculam a soma de quadrados total (SQT) considerando os desvios de cada observação com relação à média dos valores observados; segundo Zar (1984), o correto é calcular os desvios em relação ao zero. Por isso, nas situações em que se utilizam essas planilhas e quando a SQT é menor que a soma de quadrados da regressão, os valores de coeficiente de determinação obtidos resultam maiores que 1 (um) e a soma de quadrados de resíduos, negativa. Nos softwares estatísticos Sas (Sas, 1989) e Statistica (Statistica, 1995) é calculada a soma de quadrados total (SQT) não corrigida e, em consequência, esse problema não ocorre. Portanto, o critério de qualidade de ajuste considerando-se o coeficiente de determinação ou seja, fração da variabilidade total explicada pelo modelo, é calculado de maneiras diversas e tem interpretação diferente em modelos com intercepto nulo ou não nulo. Alternativamente, uma medida da concordância entre valores observados e preditos pode ser utilizada para avaliar qualidade de ajuste para modelos com intercepto nulo e não nulo: o quadrado do coeficiente de correlação entre esses valores (R2). Nos modelos com intercepto não nulo, como Freundlich e Langmuir, o R2 obtido entre valores preditos e observados corresponde ao coeficiente de determinação; nos outros dois, onde o intercepto é nulo, isso não se verifica.

2.1.2 Quadrado médio do erro (QME).

É uma medida da variação não explicada pelo modelo, obtida dividindo-se a soma de quadrados do erro pelos respectivos graus de liberdade. O QME só deve ser usado como critério de comparação entre modelos quando as variáveis dependentes (Y) estão expressas na mesma escala. Por exemplo, para comparar o modelo linear ($Y = bX$), onde Y é a quantidade de soluto adsorvida por

quilograma de solo, com o modelo de Freundlich onde a variável dependente é $\ln(Y)$ este critério não deve ser utilizado. A precisão das estimativas dos parâmetros que caracterizam as isotermas de adsorção depende do QME.

2.1.3 Gráfico de dispersão de resíduos padronizados (GRES)

Os resíduos padronizados são obtidos dividindo-se as diferenças entre valores observados e preditos pelo modelo pelos respectivos erros padrões. São adimensionais e como tal, podem ser utilizados para comparar modelos onde as variáveis independentes têm escalas diferentes. Os GRES são construídos plotando-se os resíduos padronizados versus a variável independente (X). É desejável que resíduos padronizados estejam no intervalo entre -2 e +2. Valores fora deste intervalo indicam alguma inadequação do modelo. Além disso, os resíduos devem estar bem distribuídos ao longo da média zero, tanto do lado positivo, quanto do lado negativo e sem apresentar aglomerados de pontos.

2.1.4 Gráfico de probabilidade normal (GPN)

É construído plotando-se os percentis da distribuição dos resíduos padronizados versus os percentis da correspondente distribuição normal. O GPN é útil para avaliar afastamentos da pressuposição de normalidade dos erros, importante para validade do teste de significância do modelo (Teste F de Snedecor). Também é possível avaliar a magnitude dos resíduos observando-se a dispersão dos percentis no eixo das abscissas (X).

3.- Resultados e discussão

Na Tabela 1 estão apresentados os coeficientes ajustados obtidos a partir das isotermas de adsorção do tebutiurum nos solos e profundidades estudados, e os parâmetros mais comuns para avaliação estatística dos mesmos.

Observando-se somente os parâmetros R2 e QME, tem-se a tendência de selecionar como melhor ajuste o modelo de Langmuir, para todos os solos e profundidades. Os valores de R2 apresentados são comparáveis entre si nos quatro modelos, pois foram obtidos correlacionando-se valores observados com valores preditos. Todavia, os valores de QME são comparáveis somente entre os modelos Linear e Lambert, não sendo possível sua utilização para os demais modelos, pois as variáveis dependentes não estão expressas na mesma escala. Para que a escolha seja correta, é necessário que se faça uma análise conjunta não só com R2 e QME, mas também com GRES e GPN. Utilizando-se R2 e o quadrado médio do erro (QME) como medidas globais de qualidade de ajuste, não são identificadas algumas falhas do modelo, tais como tendências de sub ou superestimação em algumas regiões da curva e presença de pontos influentes. Utilizando-se, porém, ferramentas gráficas baseadas no comportamento dos resíduos do modelo, como por exemplo, gráficos de dispersão de resíduos padronizados e gráficos de probabilidade normal