

Capítulo 7

Adsorção e dessorção dos herbicidas diuron e tebutiuron em solos das áreas de afloramento do Aquífero Guarani na região de Ribeirão Preto, SP

Rita Carla Boeira

Manoel Dornelas de Souza

Aline de Holanda Nunes Maia

Vera Lúcia Ferracini

Marco Antonio Ferreira Gomes

Introdução .

O tebutiuron é um herbicida recomendado para uso em pré e em pós-emergência, para controle de moço e de dicotiledôneas (RODRIGUES; ALMEIDA, 1998). Nos anos de 1994 a 1998 foi um dos mais usados na Microbacia do Córrego do Espreado, em Ribeirão Preto, SP, com aplicação média de dosagens de $1,1 \text{ kg ha}^{-1}$ do ingrediente ativo, concentrando-se nos meses de outubro, novembro e dezembro, mas com possibilidade de aplicação em qualquer época do ano (GOMES et al., 2001).

O tebutiuron apresenta baixos valores de coeficiente de adsorção (K_d), o que pode favorecer movimentação do produto no perfil do solo (WSSA, 2002). A baixa adsorção de tebutiuron no solo foi constatada em experimento biológico, em solo LVE, por Ramalho e Victoria Filho (1997). Os autores observaram lixiviação até a camada de 15 cm a 20 cm de profundidade, com arraste mais intenso quando foi aplicada maior quantidade de água. Trabalhando com dois solos de área típica de recarga do Aquífero Guarani em Ribeirão Preto, SP, Matallo et al. (2003) também constataram esse comportamento ao aplicar o produto no topo de colunas de lixiviação com 55 cm de comprimento. 47 % do total do produto aplicado foram carregados no perfil das colunas com solo arenoso (RQ) e 11 % nas colunas com Latossolo (LVdq). As coletas foram efetuadas ao longo de um ano após a aplicação de $1,0 \text{ kg ha}^{-1}$ do produto comercial (contendo 800 g kg^{-1} de ingrediente ativo), com as colunas expostas a condições naturais. Baixa adsorção de tebutiuron a esses solos também foi determinada por Matallo et al. (2005).

O potencial de contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos depende da mobilidade do produto no solo, que pode ser avaliada de diferentes formas. Uma delas é através da estimativa de parâmetros que podem ser usados como índices relativos de mobilidade, tais como os coeficientes de adsorção (K_d) e os coeficientes de adsorção normalizados para o teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}).

Os processos de adsorção e dessorção que ocorrem no solo constituem-se num importante fator de regulação da lixiviação de pesticidas e, conseqüentemente, da contaminação de águas sub-superficiais, e variam muito conforme as suas características e propriedades.

Os processos de transporte, as transformações e os efeitos biológicos dos herbicidas no solo dependem da retenção dos mesmos às fases sólidas, orgânica e mineral. Essa retenção ocorre devido às ligações químicas ou físicas de adsorção do soluto à superfície sólida, sendo o principal processo de retardamento do movimento de agrotóxicos no perfil do solo (RAO et al., 1986). A adsorção ocorre principalmente na fração húmica do solo (HAMAKER; THOMPSON, 1972) e também nos minerais de argila. Como esses constituintes variam muito com os tipos de solo, o comportamento de um herbicida também é variável entre solos. Para caracterização do processo de adsorção devem-se estudar os mecanismos moleculares, obter dados cinéticos e termodinâmicos e as curvas de isotermas de adsorção (CALVET, 1989).

Souza et al. (2001) avaliaram quatro modelos de isotermas de adsorção para o tebutiuron, em três solos na região de Ribeirão Preto, SP, e observaram que o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Freundlich. Este modelo fornece os valores de K_f – coeficiente de adsorção de Freundlich – que é equivalente ao coeficiente de partição do soluto entre a solução e a superfície sólida (K_d) quando os valores do índice de intensidade da adsorção $[1/n]$ da equação de Freundlich são iguais ou próximos a 1. Segundo a United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1975), o valor de K_d varia muito entre solos, e como existe alta correlação entre esse coeficiente e os teores de carbono orgânico e matéria orgânica do solo, os dados de adsorção podem ser padronizados, para facilitar a comparação entre solos, utilizando-se os coeficientes K_{om} e K_{oc} . K_{om} é o coeficiente de distribuição de uma dada substância por unidade de matéria orgânica, e K_{oc} é o coeficiente de distribuição de uma dada substância por unidade de carbono orgânico: $K_{om} = (K_d / \%MO) \cdot 100$, onde $\%MO$ = percentagem de matéria orgânica do solo e $K_{oc} = (K_d / \%CO) \cdot 100 = K_{om} \cdot 1,724$, onde 1,724 é o fator de Van Bemmelen e $\%CO$ = percentagem de carbono orgânico do solo. De acordo com a mesma fonte (USEPA, 1975), a utilização de K_{oc} reduz a variação encontrada nas características adsorptivas de diferentes solos, permitindo que se comparem adsorções relativas de herbicidas no solo.

As isotermas de adsorção 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 $X/M = K_d \cdot C_e$, 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 $X/M = K_1 C_e + K_2 \cdot C_e^2$, 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 $X/M = (K_L \cdot w \cdot C_e)/(1 + w \cdot C_e)$, 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 $X/M = K_f \cdot C_e^{1/n}$, 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 pesticidas pode ser usado como índice relativo de suas mobilidades 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.

Material e métodos

Diuron

Os solos foram coletados na Microbacia do Córrego do Espreado, situada em Ribeirão Preto, SP, Brasil, em altitude média de 600 m, relevo dominante do tipo suave ondulado, clima do tipo tropical de inverno seco de savana (AW) segundo Köppen, com temperatura média anual de 22 °C e precipitação anual de 1.400 mm. A microbacia situa-se entre as coordenadas 21° 05' 00" e 21° 20' 00" de latitude sul e 47° 40' e 47° 50' de longitude oeste. O solo constitui-se, predominantemente, por Latossolos Vermelhos próximo às encostas e Neossolo Quartzarênico nas baixadas e porção jusante da microbacia.

As amostras de solo foram coletadas em três locais cultivados com cana-de-açúcar, nas camadas de 0 cm a 10 cm e 10 cm a 20 cm de profundidade, secas ao ar e peneiradas (2 mm). Os solos são classificados como Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho Distroférrico (LVdf) (EMBRAPA, 1999). Na Tabela 1 são apresentados alguns atributos químicos e físicos dos solos estudados.

Tabela 1. Atributos físicos e químicos dos solos Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf), Ribeirão Preto, SP.

Solo/ Profundidade (cm)	pH ⁽¹⁾ água	Densidade		Textura (0 a 20 cm) ⁽²⁾			CO ⁽³⁾ (g kg ⁻¹)	Teor de água		
		global	partícula	areia	silte	argila		cap. campo	saturação	PMP ⁽⁴⁾
		(kg dm ⁻³)		----- (g kg ⁻¹) -----				---- (m ³ m ⁻³)-----		(kg ¹ kg ⁻¹)
RQ 0 a 10 cm	7,3	1,42	2,59				2,8	0,19	0,47	0,06
RQ 10 a 20 cm	7,3	1,55	2,66	820	100	80	2,1	0,17	0,42	0,06
LVd 0 a 10 cm	5,7	1,17	2,55				11,7	0,25	0,54	0,14
LVd 10 a 20 cm	5,9	1,40	2,51	490	130	380	10,1	0,29	0,46	0,12
LVdf 0 a 10 cm	5,4	1,19	2,77				18,1	0,25	0,53	0,17
LVdf 10 a 20 cm	5,9	1,26	2,53	280	100	620	17,0	0,29	0,5	0,18

⁽¹⁾ 1:2,5; ⁽²⁾ Método da pipet; ⁽³⁾ Carbono orgânico (Walkley-Black); ⁽⁴⁾ Ponto de murcha permanente.

Fonte: Souza et al. (2000).

O diuron ([3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea]) é um herbicida não-volátil e não-iônico, apresenta solubilidade em água de 42 mg L⁻¹ a 25 °C, meia-vida no solo ($t_{1/2}$) = 328 ± 212 dias (RAO; DAVIDSON, 1982) e coeficiente de partição (K_{oc}) de 400 L kg⁻¹ (WSSA, 1989).

A adsorção foi determinada após o equilíbrio de misturas contendo 5 g de solo e 25 mL de solução do herbicida (em cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹) nas seguintes concentrações: 0 mg L⁻¹, 1 mg L⁻¹, 2 mg L⁻¹, 4 mg L⁻¹, 8 mg L⁻¹ e 16 mg L⁻¹ para os solos RQ (0 cm a 10 cm) e LVdf (0 cm a 10 cm e 10 cm a 20 cm); 0 mg L⁻¹, 1 mg L⁻¹, 2 mg L⁻¹, 3 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹ e 15 mg L⁻¹ para os solos RQ (10 cm a 20 cm) e LVd (10 cm a 20 cm) e 0 mg L⁻¹, 0,5 mg L⁻¹, 1 mg L⁻¹, 2 mg L⁻¹, 3 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹ para o solo LVd (0 cm a 10 cm), utilizando-se duas repetições. Para controle de efeito residual prepararam-se amostras com solo e sem o agrotóxico, e para teste de adsorção do produto às paredes do tubo de agitação, prepararam-se amostras com solução de diuron em concentração conhecida e sem solo. Procedeu-se à agitação horizontal por 24 horas, e a seguir o sobrenadante foi centrifugado a 1.910 g durante 10 minutos. Filtrou-se o sobrenadante em membrana filtrante de 47 mm de diâmetro e porosidade 0,45 µm (ME 25, Scheleicher e Schull). O filtrado foi analisado utilizando-se cromatógrafo líquido

Shimadzu, modelo LC-10 AD com detector ultravioleta SPD-10 AV a 251 nm. Utilizou-se coluna C18 Bondesil (4,6 mm x 25 cm x 5 µm), fluxo de 1,5 mL minute⁻¹, fase móvel MeOH: H₂O (63:37 v/v) e volume de injeção 50 µL. A diferença entre as concentrações inicial e final foi considerada como devida à adsorção de diuron ao solo. Após pesagem, o solo residual foi misturado a 25 mL de solução CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ para um período de 24 horas de dessorção, em repouso e à temperatura ambiente. As concentrações do herbicida nas soluções foram então determinadas como anteriormente. Os resultados foram expressos como quantidade de herbicida adsorvido ou dessorvido por quilograma de solo.

O coeficiente de Freundlich (K_f) foi estimado a partir das curvas isotérmicas linearizadas de adsorção e de dessorção; a normalização do mesmo para teor de carbono orgânico no solo foi feita através da equação $K_{oc} = (K_f / \% \text{ carbono orgânico}) \times 100$ (WSSA, 1989).

Tebutiuron

Tebutiuron é o nome comum do composto (N-[5-(1,1-dimetiletil)-1,3,4-tiadiazol-2-il]-N',N'-dimetiluréia), o qual é formulado em suspensão concentrada, pó molhável ou pélete. Trata-se de um herbicida não seletivo, usado comercialmente no Brasil e em outros países para o controle de plantas herbáceas e lenhosas em cultivos de cana-de-açúcar e em áreas de pastagens. A sua adsorção foi determinada após o equilíbrio das reações de sorção com misturas contendo 5 g de solo e 25 mL de solução do herbicida (em cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹), nas seguintes concentrações: 0 mg L⁻¹, 1 mg L⁻¹, 2 mg L⁻¹, 4 mg L⁻¹, 8 mg L⁻¹ e 14 mg L⁻¹, utilizando-se duas repetições. Procedeu-se a agitação horizontal por 24 horas, a 24 °C. Após a agitação as amostras foram centrifugadas a 1.910 g durante 10 minutos. Filtrou-se o sobrenadante em membrana filtrante de 47 mm de diâmetro e porosidade 0,45 µm (ME 25, Scheleicher & Schull). O filtrado foi analisado utilizando-se cromatógrafo líquido de alta eficiência Shimadzu, modelo LC-10 AD com detector ultravioleta SPD-10 AV a 254 nm. Utilizou-se coluna 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 20 µL. A diferença entre as concentrações inicial e final foi considerada como devida à adsorção de tebutiuron ao solo. Os resultados foram expressos como quantidade de herbicida adsorvido por quilograma de solo.

A adsorção de tebutiuron nos três tipos de solo foi quantificada utilizando-se o modelo de Freundlich, que apresentou melhor performance em relação aos modelos de isotermas lineares, de Lambert ou de Langmuir (SOUZA et al., 2001). Estimaram-se os coeficientes de Freundlich (K_f) a partir das curvas isotérmicas linearizadas de adsorção representadas pelos modelos lineares do tipo:

$$\ln\left(\frac{X_i}{M}\right) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \cdot \ln(Ce_i) + \varepsilon_i$$

onde X/M é a quantidade de herbicida adsorvido por unidade de adsorvente M na amostra i ; $\ln(K_f)$ é o intercepto, e $1/n$ é o coeficiente angular do modelo que representa um índice de intensidade de adsorção, e Ce_i é a concentração do pesticida na solução após o equilíbrio na amostra i (CALVET, 1989). Os parâmetros dos modelos de regressão linear foram estimados pelo método de quadrados mínimos. A normalização de K_f para teor de carbono orgânico no solo foi feita através da equação $K_{oc} = (K_f / \% \text{ carbono orgânico}) \times 100$. Utilizou-se análise de regressão linear simples para avaliar a relação entre os coeficientes de sorção estimados K_f e os teores de carbono orgânico e de argila nos solos.

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:

Modelo linear: $X/M = K_d Ce$ ou $Y = bX$.

Modelo de Lambert: $X/M = K_1 Ce + K_2 Ce^2$ ou $Y = bX + cX^2$.

Modelo de Freundlich: $X/M = K_f Ce^{1/n}$ ou

$\ln X/M = \ln K_f + 1/n \ln Ce$ ou $Y = a + bX$.

Modelo de Langmuir: $X/M = (K_L w Ce)/(1 + w Ce)$ ou

$1/(X/M) = 1/(K_L w Ce) + 1/K_L$ ou $Y = bX + a$.

Para a determinação do modelo mais adequado à previsão do comportamento sortivo dos pesticidas avaliaram-se os critérios estatísticos relacionados com a qualidade do ajuste (MONTGOMERY; PECK, 1982) abaixo relacionados.

Quadrado do coeficiente de correlação entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo (R^2)

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, esse 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 e a soma de quadrados de resíduos, negativa. Nos softwares estatísticos SAS (SAS Institute, 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, a fração da variabilidade total explicada pelo modelo, é calculado de diversas maneiras 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 (R^2). Nos modelos com intercepto não nulo, como Freundlich e Langmuir, o R^2 obtido entre valores preditos e observados corresponde ao coeficiente de determinação; nos outros dois, onde o intercepto é nulo, isso não se verifica.

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 $\ln(Y)$, esse critério não deve ser utilizado. A precisão das estimativas dos parâmetros que caracterizam as isotermas de adsorção depende do QME.

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-padrão. 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 desse 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.

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).

Resultados e discussão

Diuron

A Tabela 2, a seguir, mostra os coeficientes de adsorção e dessorção do diuron, por unidade de carbono, nos três solos estudados.

Tabela 2. Estimativas dos coeficientes de adsorção (K_f), de dessorção (K_d) e de distribuição de diuron por unidade de carbono orgânico (K_{oc}) em três solos de Ribeirão Preto, SP, coletados em duas profundidades (de 0 cm a 10 cm e 10 cm a 20 cm).

Parâmetro	Neossolo Quartzarênico (RQ)		Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf)		Latossolo Vermelho Distrófico (LVd)	
	0 cm a 10 cm	10 cm a 20 cm	0 cm a 10 cm	10 cm a 20 cm	0 cm a 10 cm	10 cm a 20 cm
K_f ($\text{mg kg}^{-1}/(\text{mg L}^{-1})^N$)	2,319	2,044	12,231	9,535	13,606	5,331
K_d ($\text{mg kg}^{-1}/(\text{mg L}^{-1})^N$)	1,233	1,075	1,268	1,029	2,006	0,849
K_{oc} ($\text{mg kg}^{-1}/(\text{mg L}^{-1})^N$)	828,21	973,83	675,74	560,88	1162,82	527,82

Fonte: Souza et al. (2001).

As equações obtidas (Fig. 1) permitem observar diferenças acentuadas entre os processos de adsorção nos sistemas estudados, com o solo RQ apresentando K_f cerca de seis vezes menor que os demais solos. A declividade nas isotermas de Freundlich (valor N) não foi constante ($0,94 \geq N \geq 0,6$) ou linear ($N < 1$), como as obtidas por outros autores para diuron (MADHUMET et al., 1986; GAILLARDON, 1997). Analisando-se as equações de adsorção e dessorção nos três solos e nas duas profundidades, verifica-se que em nenhum dos casos ocorreu igualdade de constantes entre os parâmetros de adsorção e dessorção. Não é possível atribuir essas diferenças ao efeito de histerese, apenas, pois no caso da dessorção é recomendável a execução de várias extrações, e neste trabalho foi feita apenas uma. Esses resultados são consequência do grande e complexo número de fatores que afetam a adsorção no sistema solo, sendo citadas as propriedades adsorptivas dos constituintes do solo (teores de argilas, óxidos, hidróxidos, frações da matéria orgânica, teor de matéria orgânica, etc) bem como características e propriedades da fase líquida, como por exemplo, composição iônica, pH, teor de água, além de propriedades moleculares do soluto (estrutura eletrônica, solubilidades em água e em solventes orgânicos, bioconcentração, tamanho e forma das moléculas).

Apesar da complexidade de interações que ocorrem entre os fatores que atuam sobre os mecanismos de adsorção, a determinação das curvas isotérmicas de adsorção e dessorção permite a caracterização da capacidade,

quantidade e intensidade de sorção de um soluto num determinado sistema adsorvente. Essa descrição quantitativa da interação solo-soluto tem importância na definição de doses a aplicar do produto, além da predição do seu destino, considerando-se impactos ambientais.

Visando maior detalhamento na descrição quantitativa dos processos sortivos, na Tabela 3 são apresentadas as quantidades adsorvidas e dessorvidas de diuron nos solos estudados. Na profundidade de 0 cm a 10 cm observa-se que no solo RQ a percentagem de adsorção variou de 19 % a 36 % do total aplicado, para as diferentes concentrações da solução de

Tabela 3. Sorção de diuron em solos de Ribeirão Preto, SP, Brasil: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf) em duas profundidades, de 0 cm a 10 cm e 10 cm a 20 cm, com diferentes concentrações aplicadas de herbicida.

Diuron aplicado (mg kg ⁻¹)	Adsorção ⁽¹⁾		Dessorção ⁽²⁾		Diuron aplicado (mg kg ⁻¹)	Adsorção ⁽¹⁾		Dessorção ⁽²⁾	
	(mg kg ⁻¹)	(%)	(mg kg ⁻¹)	(%)		(mg kg ⁻¹)	(%)	(mg kg ⁻¹)	(%)
RQ (0 cm a 10 cm)					RQ (10 cm a 20 cm)				
5	1,78	36	0,91	51	5	1,48	30	0,85	57
10	2,97	30	1,57	53	10	3,16	32	1,45	46
20	4,75	24	2,85	60	15	3,57	24	2,01	56
40	8,21	21	5,45	66	25	6,24	25	3,28	53
80	15,48	19	9,90	64	50	16,67	33	5,53	33
					75	17,91	24	9,75	54
LVd (0 cm a 10 cm)					LVd (10 cm a 20 cm)				
2,5	2,00	80	0,00	0	5	3,10	62	0,30	10
5	3,90	78	0,63	16	10	5,16	52	0,78	15
10	7,95	79	0,99	12	15	6,58	44	1,75	27
15	11,51	77	1,46	13	25	9,55	38	2,28	24
25	19,08	76	2,50	13	50	20,81	42	7,48	36
50	30,68	61	5,46	18	75	19,71	26	14,57	74
LVdf (0 cm a 10 cm)					LVdf (10 cm a 20 cm)				
5	3,67	73	0,25	7	5	3,49	70	0,21	6
10	7,66	77	0,61	8	10	6,88	69	0,78	11
20	14,65	73	1,78	12	20	12,77	64	1,17	13
40	25,25	63	3,60	14	40	22,41	56	3,27	15
80	50,49	63	9,24	18	80	48,74	61	10,35	21

⁽¹⁾ Concentração e percentagem do herbicida adsorvido.

⁽²⁾ Concentração e percentagem do herbicida dessorvido.

Fonte: Souza et al. (2000).

equilíbrio. Na primeira extração (dessorção), nesse solo arenoso, houve uma liberação de 51 % a 64 % do total que foi adsorvido. Diferentemente, os solos LVdf e LVd apresentaram maior potencial de adsorção de diuron, além de menor dessorção percentual do que o solo RQ, o que pode ser atribuído aos teores de matéria orgânica e de argila, mais elevados em Latossolos (Tabela 1). Esta tendência ao relacionamento inverso entre as quantidades adsorvidas e dessorvidas foi também observada por Reddy et al. (1992), e também ocorreu nos solos amostrados na profundidade de 10 cm a 20 cm. Assim, a adsorção na camada de 10 cm a 20 cm de profundidade do solo RQ variou de 24 % a 33 % e a dessorção na primeira extração variou de 33 % a 57 %. Nos Latossolos, houve adsorção elevada na camada superficial (0 cm a 10 cm) (61 % a 80 % no LVd; 63 % a 77 % no LVdf), com dessorção máxima de 18 %. No entanto, ao considerar-se a camada mais profunda (10 cm a 20 cm), houve tendência de maior capacidade de retenção de diuron no LVdf (adsorção variável entre 56 % e 70 % e dessorção entre 6 % e 21 %) em relação ao LVd (adsorção entre 26 % e 62 % e dessorção entre 10 % e 74 %) (Tabela 3). Esses resultados parecem relacionar-se à influência da matéria orgânica, 55 % maior no solo LVdf na camada superficial (0 cm a 10 cm) e 68 % maior do que o solo LVd na maior profundidade (10 cm a 20 cm) (Tabela 1), propriedade comumente associada à adsorção de diversos solutos no solo. Na comparação entre solos verificou-se que o comportamento do diuron nos solos LVd e LVdf teve a mesma tendência, ou seja, houve alta adsorção (elevados valores de Kf) e baixa dessorção, evidenciando-se o efeito do maior teor de carbono orgânico e de argila nesses dois solos, ao contrário do solo RQ que apresenta alto teor de areia e baixo teor de carbono orgânico. Tornisielo et al. (1997), avaliando a lixiviação de ^{14}C -diuron após chuva simulada em três solos brasileiros com diferentes texturas (dois Latossolos e um Gleissolo), constataram maior tendência de lixiviação do produto nos Latossolos e maior retenção no Gleissolo, que apresentou maior teor de matéria orgânica.

O elevado potencial de dessorção observado no solo RQ, com mais de 50 % do diuron dessorvido na primeira extração, permite a suposição de que o uso inadequado desse tipo de solo em áreas de recarga poderia, a médio ou longo prazo, comprometer a qualidade da água subterrânea, uma vez que um dos mecanismos de alimentação do aquífero se dá por infiltração direta das águas de chuva nessas áreas (Rocha, 1996). No entanto, os teores residuais desse herbicida que têm sido encontrados na microbacia estão

em faixas semelhantes nesses solos: em LVd, foram encontradas concentrações de diuron de $0,004 \text{ mg kg}^{-1}$ a $0,136 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo até 40 cm de profundidade; em RQ, de $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$ até $0,084 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo, nos anos de 1995 e 1996, em monitoramento realizado em vários meses de cada ano (Embrapa, 1997). No caso do RQ, houve baixa adsorção e a maior parte foi liberada já na primeira extração, sendo esperadas reduções na proporção de diuron que seria removida em sucessivas dessorções (GAILLARDON, 1997).

Diversos trabalhos mostram que a fração orgânica do solo é o fator mais importante na adsorção de herbicidas (LIU et al., 1970; NKEDI-KIZZA et al., 1983; MADHUM, et al., 1986; ALVA; SINGH, 1990; MANDAL; ADHIKARI, 1995). Neste trabalho, houve correlação linear significativa ($r = 0,846$) entre o teor de carbono orgânico no solo e as constantes K_d , mostrando que o diuron se adsorve preferencialmente à fração orgânica. Dessa maneira, o parâmetro K_{OC} pode ser utilizado em estimativas em solos similares aos da área estudada, como indicador de adsorção de diuron. A maior parte dos valores obtidos para K_{OC} (Tabela 2) são considerados baixos, na faixa de 10 L kg^{-1} a 1000 L kg^{-1} , na qual também encontram-se resultados obtidos por outros autores para o herbicida diuron (NKEDI-KIZZA et al., 1983; RAO; DAVIDSON, 1982). Os valores de K_{OC} tiveram menor amplitude de variação entre os solos (2,2 vezes) do que as constantes K_d correspondentes expressas em base de massa total de solo (6,6 vezes).

Tebutiuron

A precisão dos dados experimentais relativos à concentração de tebutiuron na solução de equilíbrio após a condução das reações de sorção foi alta, obtendo-se 1,0 % para a média dos coeficientes de variação em cada solo e profundidade.

Ajustando os dados ao modelo linear, Souza et al. (2001) obtiveram estimativas para K_d variáveis de $0,185 \text{ L kg}^{-1}$ a $1,516 \text{ L kg}^{-1}$, ordem de grandeza baixa, que indica que o produto é fracamente adsorvido, tornando-se móvel no solo. Baixa adsorção de tebutiuron a solos da mesma microbacia também foi determinada por Matallo et al. (2005), com ajuste dos dados obtidos em laboratório ao modelo linear: K_d (coeficiente de adsorção) variável de 0,08 a 0,66. Koskinen et al. (1996) estimaram K_d variando entre $0,002 \text{ L kg}^{-1}$ e $3,6 \text{ L kg}^{-1}$ na adsorção de tebutiuron em seis solos arenosos. No entanto, a

adsorção de solutos em solos é freqüentemente não-linear, e esse comportamento pode ser adequadamente descrito na forma linear pela transformação logarítmica dos dados experimentais, obtendo-se as isotermas de adsorção de Freundlich (HAMAKER; THOMPSON, 1972). Por essa razão, Souza et al. (2001) compararam o ajuste dos dados obtidos com os solos deste trabalho aos modelos linear e de Freundlich, considerando este último mais adequado, estatisticamente, para a descrição do processo quantitativo de adsorção.

Assim, na Fig. 1 observam-se os valores experimentais e estimados da quantidade adsorvida do herbicida por kg de solo em função da concentração de equilíbrio. Os valores estimados para os coeficientes K_f , nos três solos variaram de 0,723 a 2,573 (Tabela 4).

Observa-se que houve diferenças entre os três solos, quando comparados numa mesma profundidade, com maior estimativa do coeficiente de Freundlich para o LVdf, seguido do LVd e RQ, embora com pequenas diferenças de magnitude. Para a profundidade, houve efeito somente para o solo LVd; nos outros dois solos, o valor estimado de K_f não apresentou diferenças, com o erro padrão das médias evidenciando sobreposição dos valores estimados.

As equações obtidas (Fig. 1) permitem observar essas diferenças entre os processos de adsorção nos sistemas estudados, com o solo RQ apresentando K_f cerca de duas a três vezes menor que os demais solos.

A declividade nas isotermas de Freundlich (valor N) indica que as mesmas não foram lineares (valores estimados para N menores que 1), com desvio mais intenso da linearidade observado para o RQ ($N = 0,397$ e $0,501$, respectivamente, para 0 cm a 10 cm e 10 cm a 20 cm de profundidade). Wauchope et al. (2002) ressaltam que a consequência mais importante desse comportamento não linear é a possibilidade de sub ou sobreestimativas da mobilidade de agrotóxicos no solo se forem utilizados os valores estimados de K_d (constante de adsorção estimada pelo modelo linear) obtidos em concentrações muito aquém ou muito além daquelas avaliadas em estudos de simulação de sistemas.

Dessa forma, verifica-se que no solo RQ pode ocorrer subestimação da mobilidade de tebutiuron aplicado em dosagens muito elevadas, se forem utilizados valores de K_d estimados em estudos com baixas concentrações do produto (por exemplo, a partir das concentrações iniciais mais baixas desse experimento: $1,000 \text{ mg L}^{-1}$, $2,000 \text{ mg L}^{-1}$ e/ou $4,000 \text{ mg L}^{-1}$ de

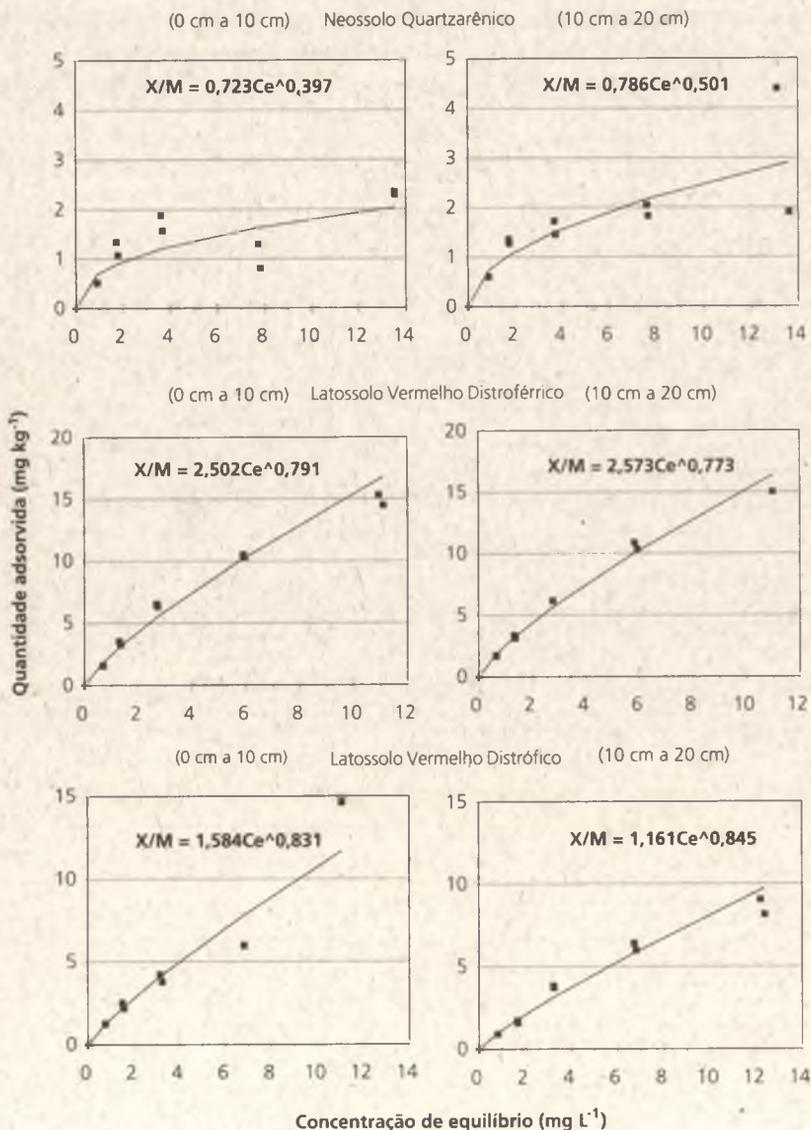


Fig. 1. Valores observados (pontos) e estimados (curvas isotérmicas) pelo modelo de Freundlich para adsorção de tebutiuron em duas profundidades de três solos da Microbacia do Córrego do Espraiado, em Riberão Preto, SP, Brasil: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf) e Latossolo Vermelho Distrófico (LVd), após equilíbrio 24 h solo/solução (*batch technique*).

Fonte: Souza et al. (2001).

Tabela 4. Estimativas dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f), com respectivos limites inferior (LI) e superior (LS) dos intervalos de confiança de 95 %, e do coeficiente de adsorção normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{oc}) para tebutiuron, em três solos de Ribeirão Preto, SP, coletados em duas profundidades (0 cm a 10 cm e 10 cm a 20 cm).

Tipo de solo	Profundidade (cm)	Parâmetro			
		K_f	K_{oc}		
		Estimativa	LI	LS	Estimativa
Neossolo	0 a 10	0,72	0,45	1,15	258,2
Quartzarênico (RQ)	10 a 20	0,79	0,56	1,09	374,3
Latossolo Vermelho	0 a 10	2,50	2,17	2,89	138,2
Distroférico (LVdf)	10 a 20	2,57	0,37	2,80	151,4
Latossolo Vermelho	0 a 10	1,58	1,29	1,95	135,4
Distrófico (LVd)	10 a 20	1,16	1,00	1,35	159,4

Fonte: Souza et al. (2001).

tebutiuron). Analogamente, verifica-se que o uso dos valores de K_d estimados por Souza et al. (2001) que utilizaram concentrações de até $14,000 \text{ mg L}^{-1}$, bastante elevadas, subestima a capacidade de adsorção em relação ao uso de K_f , quando se consideram aplicações de tebutiuron em quantidades próximas às recomendações do produto ($1,1 \text{ kg ha}^{-1}$), sobreestimando sua mobilidade nesse solo. Constata-se, assim, o cuidado necessário no uso do coeficiente de adsorção que estime com a melhor qualidade possível o comportamento observado.

Luchini et al. (2003) também obtiveram baixos valores de K_f trabalhando com o solo RQ coletado na mesma microbacia: $K_f = 0,11$. Para o latossolo com textura média utilizado por esses autores (LVq), comparado ao LVd utilizado neste trabalho, também não houve grande magnitude de diferença nesses coeficientes: na profundidade 0 cm a 14 cm estimaram $K_f = 0,40$, e na profundidade de 38 cm a 50 cm, $K_f = 0,15$.

A aparente disparidade entre resultados obtidos na adsorção, mesmo em solos da mesma microbacia, resulta de complexo número de fatores que afetam a adsorção no sistema solo, envolvendo propriedades adsorptivas dos constituintes do solo (teores de argilas, óxidos, hidróxidos, frações da matéria orgânica, teor de matéria orgânica, etc) bem como características

e propriedades da fase líquida como, por exemplo, composição iônica, pH, teor de água, além de propriedades moleculares do soluto (estrutura eletrônica, solubilidades em água e em solventes orgânicos, bioconcentração, tamanho e forma das moléculas). Assim, Wauchope et al. (2002) ressaltam o fato de que para que se evidenciem diferenças na sorção de agrotóxicos entre solos é necessário que elas sejam na ordem de pelo menos dez vezes.

Na comparação entre solos, o comportamento do tebutiuron nos solos LVd e LVdf mostrou tendência de adsorção mais elevada que no solo RQ, evidenciando-se o efeito do maior teor de carbono orgânico e de argila nesses dois solos, ao contrário do solo RQ que apresenta alto teor de areia e baixo teor de carbono orgânico (Tabela 1). O baixo potencial de adsorção de tebutiuron observado nesses solos sugere ser a microbacia suscetível à indução do comprometimento da qualidade de águas subsuperficiais se não houver manejo adequado dos solos agrícolas, uma vez que um dos mecanismos de alimentação do aquífero se dá por infiltração direta das águas de chuva nessas áreas (ROCHA, 1996).

Como os coeficientes de adsorção de um mesmo herbicida podem apresentar uma grande amplitude de variação entre solos (3,6 vezes, neste estudo) devido às diferentes características de adsorção de cada um, utilizam-se os coeficientes K_{OC} ou K_{OM} com a finalidade de se trabalhar com um coeficiente que apresenta menor amplitude e, portanto, menor variabilidade (2,8 vezes no presente trabalho) para compararem-se solos diferentes. Mandal e Adhikari (1995) mostram que a fração orgânica do solo é o fator mais importante na adsorção de herbicidas. Neste trabalho, houve correlação linear significativa entre o teor de carbono orgânico no solo ($r = 0,986$) e o teor de argila no solo ($r = 0,995$) com as constantes K_f , mostrando que o tebutiuron é adsorvido preferencialmente a essas frações. Estimaram-se, então, equações de regressão que permitem prever K_f (Tabela 5) a partir dessas medidas, nesses solos. Em solos arenosos, Koskinen et al. (1996) também obtiveram correlação entre os valores de K_d e o teor de carbono orgânico do solo, obtendo para tebutiuron o valor médio de K_{OC} entre 39 L kg^{-1} e 22 L kg^{-1} . Duncan e Scifres (1983) também observaram dependência entre adsorção e teor de argila, além do teor de carbono orgânico. Isso indica que os cuidados com a aplicação em solos com menor teor de carbono orgânico e argila devem ser redobrados, uma vez que a persistência do tebutiuron no solo pode chegar a 11 anos, segundo Johnsen e Morton (1989).

Tabela 5. Estimativas dos parâmetros dos modelos de regressão linear, ajustados para descrever a relação entre K_f e teores de carbono orgânico (CO) e de argila, com os respectivos erros padrão.

$K_f = f(\text{CO})^{(1)}$	$K_f = 0,36 + 0,12 \times (\text{CO})$	$R^2 = 0,93^{(3)}$
$K_f = f(\text{argila})^{(2)}$	$K_f = 0,38 + 0,003 \times (\text{argila})$	$R^2 = 0,92^{(3)}$

⁽¹⁾ CO = teor de carbono orgânico no solo (g kg⁻¹).

⁽²⁾ Teor de argila no solo (g kg⁻¹). significativo (P < 0,01).

⁽³⁾ Significativo (P < 0,01).

Seleção do modelo

Na Tabela 6 estão apresentados os coeficientes ajustados obtidos a partir das isotermas de adsorção do tebutiuron nos solos e profundidades estudados, e os parâmetros mais comuns para avaliação estatística dos mesmos.

Observando-se somente os parâmetros R^2 e QME, tem-se a tendência de selecionar como melhor ajuste o modelo de Langmuir, para todos os solos e profundidades. Os valores de R^2 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 R^2 e QME, mas também com GRES e GPN. Utilizando-se R^2 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 dos resíduos, obtêm-se informações valiosas para o processo de escolha de modelos. Dessa forma, são apresentados a seguir exemplos da utilização de gráfico de resíduos padronizados (Fig. 2) e gráfico de probabilidade normal (Fig. 3) dos quatro modelos de isotermas de adsorção obtidos em Neossolo Quartzarênico na profundidade de 0 cm a 10 cm para o tebutiuron.

Tabela 6. Estimativas dos parâmetros para os quatro modelos empíricos linearizados ajustados e critérios estatísticos utilizados na sua avaliação, no estudo da adsorção de tebutiuron em três solos de Ribeirão Preto, SP: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf), nas profundidades 0 cm a 10 cm e 10 cm a 20 cm.

Parâmetro	RQ		LVd		LVdf	
	0 cm a 10 cm	10 cm a 20 cm	0 cm a 10 cm	10 cm a 20 cm	0 cm a 10 cm	10 cm a 20 cm
Modelo Linear						
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
Modelo de Lambert						
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
Modelo de Freundlich						
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
Modelo de Langmuir						
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/KL	0,442	0,295	0,062	0,040	0,016	0,036
b = 1/KLw	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.

Fonte: Souza et al. (2003).

Em algumas situações, como a mostrada na Fig. 2, o modelo que possui maior R² (Langmuir) apresenta falhas no ajuste, caracterizadas por tendência de super-estimação 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. 3) 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.

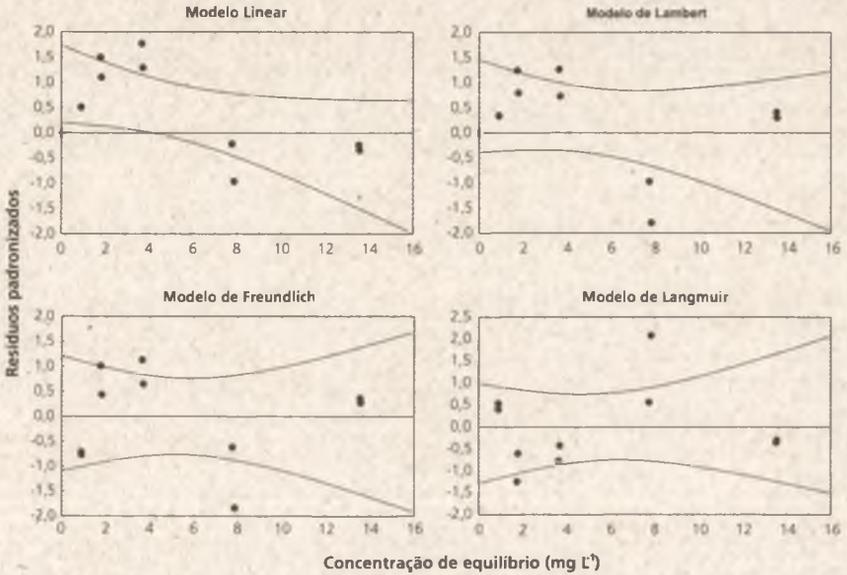


Fig. 2. Resíduos padronizados de quatro modelos de isotermas de adsorção de tebutiuron em Neossolo Quartzarênico na profundidade de 0 cm a 10 cm.

Fonte: Souza et al. (2001).

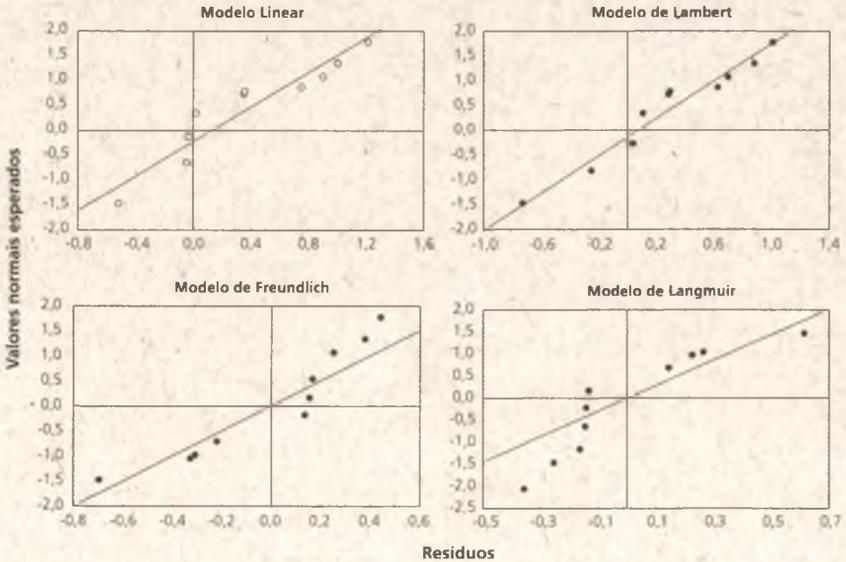


Fig. 3. Probabilidade normal de resíduos de quatro modelos de isotermas de adsorção de tebutiuron em Neossolo Quartzarênico na profundidade de 0 cm a 10 cm.

Fonte: Souza et al. (2001).

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 de tebutiuron, dado em $\text{mg kg}^{-1}/(\text{mg L}^{-1})^n$ (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.

Considerando-se os dados obtidos para o experimento com diuron, obtiveram-se as estimativas apresentadas na Tabela 7. Além dos coeficientes ajustados para os modelos estudados, obtidos a partir das curvas isotérmicas

Tabela 7. Parâmetros empíricos dos modelos linear, Lambert, Freundlich e Langmuir e critérios estatísticos utilizados para sua avaliação no estudo de adsorção de diuron em três solos de Ribeirão Preto, SP: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho Distrófico (LVdf), nas camadas de 0 cm a 10 cm e 10 cm a 20 cm de profundidade.

Parâmetro ⁽¹⁾	RQ		LVd		LVdf	
	0 cm a 10 cm	10 cm a 20 cm	0 cm a 10 cm	10 cm a 20 cm	0 cm a 10cm	10 cm a 20 cm
Modelo linear						
R ²	0,9908	0,9281	0,8836	0,7378	0,9769	0,9629
F	774,5	256,62	115,7	71,348	532,47	517,02
b	1,2424	2,023	8,98	2,249	8,702	7,494
Modelo de Lambert						
R ²	0,9818	0,9451	0,986	0,9136	0,9756	0,9649
F	617,3	147,02	905,34	172,97	332,9	235,46
b	1,5848	2,5452	19,217	4,8763	10,989	7,0883
c	-0,0307	-0,0617	-2,9188	-0,2795	-0,44	0,0748
Modelo de Freundlich						
R ²	0,9932	0,9446	0,8731	0,9197	0,972	0,9669
F	1160,8	170,694	68,865	115,71	277,35	233,37
a	0,8413	0,7149	2,4703	1,6735	2,504	2,2549
b	0,711	0,937	0,6545	0,5947	0,786	0,8125
Modelo de Langmuir						
R ²	0,9773	0,9811	0,9414	0,9262	0,9706	0,9722
F	345,29	363,107	160,81	125,65	264,33	280,73
a = 1/K _l	0,07612	0,00669	0,0247	0,0614	0,0074	0,0173
b = 1/K _w	0,3235	0,4635	0,04575	0,105	0,067	0,0805

⁽¹⁾ R² : quadrado do coeficiente de correlação entre valores observados e preditos.

F: teste de fisher. a, b, c: parâmetros estimados dos modelos linearizados.

Fonte: Souza et al. (2001).

linearizadas de adsorção de diuron, nos solos e profundidades estudados, nessa tabela também estão presentes os parâmetros utilizados para a sua comparação estatística.

Para escolha do melhor modelo para o diuron, foi utilizado o quadrado do coeficiente de correlação (R^2) entre os valores observados e preditos, uma vez que o coeficiente de determinação, usado nos modelos com interceptos nulos, é calculado de forma diferente, não sendo comparável com aquele coeficiente obtido com interceptos não nulos. Dessa forma, o quadrado do coeficiente de correlação elimina este problema, sendo um parâmetro adequado para comparação; todavia, o R^2 quando utilizado como medida global de qualidade de ajuste não identifica algumas falhas do modelo como, por exemplo, tendências de sub ou superestimação em algumas regiões da curva e presença de pontos influentes. Assim, além desse critério, avaliaram-se também os gráficos de dispersão de resíduos padronizados e os gráficos de probabilidade normal dos resíduos, os quais possibilitam que essas tendências sejam consideradas.

Considerando-se o conjunto de ferramentas, a exemplo do que foi adotado para o tebutiuron, selecionou-se o modelo de Freundlich como o mais apropriado para descrever o comportamento sortivo do diuron nos três solos.

Conclusões

O Neossolo Quartzarênico mostrou baixa capacidade de adsorção e intensa dessorção de diuron, indicando risco potencial de lixiviação do herbicida se aplicado em áreas com predominância dessa classe de solo e nas profundidades estudadas.

Os latossolos LVd e LVdf apresentaram capacidade elevada de adsorção e de retenção de diuron. A adsorção de diuron correlacionou-se positivamente com o teor de carbono orgânico nos solos.

A isoterma de adsorção obtida a partir do modelo de Freundlich é a mais adequada para descrever a adsorção de tebutiuron e de diuron nos três solos estudados.

Os solos RQ, LVd e LVdf mostraram baixa capacidade de adsorção de tebutiuron.

A adsorção de tebutiuron correlacionou-se positivamente com o teor de carbono orgânico e de argila nos solos, através de relações lineares.

Referências

ALVA, A. K.; SINGH, M. Sorption of bromacil, diurom, norflurazon, and simazine at various horizons in two soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 45, n. 3, p. 365-374, 1990.

CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 83, p. 145-77, 1989.

DUNCAN, K. W.; SCIFRES, C. J. Influence of clay and organic matter of rangeland soils on tebuthiuron effectiveness. **Journal of Range Management**, Denver, v. 36, n. 3, p. 295-297, 1983.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental. **Impacto ambiental e implicações sócio-econômicas da agricultura intensiva em água subterrânea**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1997. 16 p. (Relatório de técnico).

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa-SPI; Rio de Janeiro: Embrapa-CNPS, 1999. 412 p.

GAILLARDON, P. Desorption of diurom and isoproturon from undispersed clay loam soil. **Pesticide Science**, Oxford, v. 51, n. 2, p. 185-193, 1997.

GILES, C. H.; MC EWANS, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption: 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. **Journal of the Chemical Society**, London, v. 3, p. 3973-3993, 1960.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego do Espreado, Ribeirão Preto-SP. **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 65-76, 2001.

HAMAKER, J. W.; THOMPSON, J. M. Adsorption. In: GORING, C. A. I.; HAMAKER, J. W. (Ed.). **Organic chemicals in the soil environment**. New York: Marcel Dekker, 1972. p. 49-144.

JOHNSEN JUNIOR, T. N.; MORTON, H. L. Tebuthiuron persistence and distribution in some semiarid soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 18, n. 4, p. 433-438, 1989.

KÖSKINEN, W. C.; STONE, D. M.; HARRIS, A. R. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl, and tebuthiuron on acid, low base saturated sands. **Chemosphere**, [Oxford], v. 32, n. 9, p. 1681-1689, 1996.

- LAMBERT, S. M. Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 15, n. 4, p. 572-576, 1967.
- LIU, L. C.; CIBES-VIADE, H.; KOO, F. K. S. Adsorption of ametryne and diuron by soils. **Weed Science**, Ithaca, v. 18, p. 470-474, 1970.
- LUCHINI, L. C.; MATALLO, M. B.; SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; BARBOSA, C. M. Aspectos do comportamento dos herbicidas diuron e tebutiuron em solos de áreas de recarga do aquífero guaraní no estado de São Paulo, Brasil - 1. Adsorção In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE MALEZAS, 16., 2003, Colima. **Anais...** Colima: SLM; São Paulo: Instituto Biológico, 2003. 1 CD-ROM.
- MADHUN, Y. A.; FREED, V. H.; YOUNG, J. L.; FANG, S. C. Sorption of bromacil, chlortoluron, and diuron by soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, n. 6, p. 1467-1471, 1986.
- MANDAL, A. K.; ADHIKARI, M. Role of organic matter and sesquioxides in the adsorption of pesticides on soils. **Journal of the Indian Society of Soil Science**, New Delhi, v. 43, n. 4, p. 561-567, 1995.
- MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; CERDEIRA, A. L.; MARIN, G. C. Lixiviação dos Herbicidas Tebutiuron e Diuron em colunas de solo. **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 83-90, 2003.
- MATALLO, M. B.; SPADOTTO, C. A.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. F. Sorption, degradation, and leaching of tebutiuron and diuron in soil columns. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, New York, v. 40, n. 1, p. 39-43, 2005.
- MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A. **Introduction to linear regression analysis**. New York: John Wiley, 1982. 504 p.
- NKEDI-KIZZA, P.; RAO, P. S. C.; JOHNSON, J. W. Adsorption of Diuron and 2,4,5-T on soil particle-size separates. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 12, n. 2, p. 195-197, 1983.
- 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**, Madison, v. 27, n. 6, p. 1318-1324, 1998.
- RAMALHO, J. F. G. P.; VICTORIA FILHO, R. Lixiviação de quatro herbicidas em um latossolo vermelho escuro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21., 1997, Caxambu. **Resumos...** Viçosa: SBCPD, 1997. p. 359.
- RAO, P. S. C.; NKEDI-KIZZA, P.; DAVIDSON, J. M.; OU, L. T. Retention and transformations of pesticides in relation to non-point source pollution from croplands. In: GIORGINI, A.; ZINGALES, F. (Ed.) **Agricultural nonpoint sources and pollution: model selection and application**. New York: Elsevier, 1986. p. 55-77.

- RAO, P. S. C.; DAVIDSON, J. M. **Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil-water systems**: a critical review. Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 1982. 321 p. (EPA/600/3-82/060).
- REDDY, K. N.; SINGH, M.; ALVA, A. K. Sorption and desorption of diuron and norflurazon in Florida citrus soils. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 64, n. 3-4, p. 487-494, 1992.
- ROCHA, G. A. **Mega reservatório de água subterrânea do Cone Sul**: bases para uma política de desenvolvimento e gestão. Curitiba: UFPR: IDRC, 1996. 25 p.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. Londrina: IAPAR: 1998. 648 p.
- SAS INSTITUTE. **SAS/STAT user's guide**. 4. ed. Cary: SAS Institute, 1989. 846 p. Version 6.
- STATISTICA. **StatSoft**: statistic for windows: computer program manual. 2325E. 13. ed. St. Tulsa: StatSoft, Inc, 1995. Release 5.0.
- SOUZA, M. D.; BOEIRA, R. C.; GOMES, M. A. F.; FERRACINI, V. L.; MAIA, A. H. N. Adsorção e lixiviação de tebuthiuron em três tipos de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, SP, v. 25, n. 4, p.1053-1061, 2001.
- TORNISIELO, V. L.; MOREIRA, E. M.; REGITANO, J. B.; MONTEIRO, R. T. R.; COSTA, M. A. Estudos de lixiviação em colunas do herbicida 14 C-diuron em solos brasileiros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21., Caxambu, 1997. **Resumos....** Viçosa: SBCPD, 1997. p. 373.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. Office of Pesticide Programs. Guidelines for registering pesticides in United States. **Federal Register**, [s. l.], v. 40, n. 123, p. 26881-26888, 1975.
- WAUCHOPE, R. D.; YEH, S.; LINDERS, J.; KLOSKOWSKI, R.; TANAKA, K.; RUBIN, B.; KATAYAMA, A.; KÖRDEL, W.; GERSTL, Z.; LANE, M.; UNSWORTH, J. B. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. **Pest Management Science**, Sussex, v. 58, n. 5, p. 419-445, 2002.
- WSSA. Weed Science Society of America. **Herbicide handbook**. 7. ed. Champaign: Weed Science Society of America, 1989. 301 p.
- WSSA. Weed Science Society of America. **Herbicide handbook**. 8. ed. Lawrence: Weed Science Society of America, 2002. 493 p.
- 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.