



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbcs.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Brasil

DE SOUZA, M. DORNELAS; 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, vol. 25, núm. 4, 2001, pp. 1053-1061

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo

Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180218240027>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

ADSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DE TEBUTHIURON EM TRÊS TIPOS DE SOLO⁽¹⁾

M. DORNELAS DE SOUZA⁽²⁾, R. C. BOEIRA⁽²⁾, M. A. F. GOMES⁽²⁾,
V. L. FERRACINI⁽²⁾ & A. H. N. MAIA⁽²⁾

RESUMO

Estudou-se a adsorção do herbicida tebuthiuron em três solos de Ribeirão Preto (SP): Latossolo Vermelho distrófico (LVd), Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf) e Neossolo Quartzarênico (RQ). Ajustaram-se isotermas de adsorção por meio de quatro modelos: linear, Freundlich, Lambert e Langmuir, para duas profundidades: 0-10 cm e 10-20 cm. Nos três tipos de solo, o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Freundlich, escolhido com base nos seguintes critérios estatísticos: quadrado do coeficiente de correlação entre valores observados e preditos (R^2), quadrado médio do erro (QME), dispersão de resíduos padronizados e gráficos de probabilidade normal. Os coeficientes de partição do herbicida calculados com base em todo o solo (K_d) ou com base no seu teor de carbono orgânico (K_{OC}) ou de matéria orgânica (K_{OM}) variaram de 0,723 a 2,573; de 135,4 a 374,3 e de 78,4 a 218,3 L kg⁻¹, respectivamente, tendo ocorrido correlação significativa entre os valores de K_d e teor de carbono orgânico dos solos e teor de argila. Efetuou-se um teste de lixiviação em colunas, no qual se observou movimento do herbicida até à profundidade de 60 cm no RQ, 20 cm no LVd e 10 cm no LVdf, verificando-se uma relação inversa entre a profundidade alcançada pelo produto e o valor de K_f de Freundlich utilizado como estimador de K_d .

Termos de indexação: isotermas de adsorção, herbicida, Latossolo, Neossolo Quartzarênico, solos tropicais.

⁽¹⁾ Trabalho realizado com recursos da Embrapa. Recebido para publicação em setembro de 1998 e aprovado em maio de 2001.

⁽²⁾ Pesquisador(a) – Embrapa Meio Ambiente. Caixa Postal 69, CEP 13820-000 Jaguariúna (SP). E-mail: dornelas@cnpmembrapa.br

SUMMARY: *TEBUTHIURON ADSORPTION AND MOBILITY IN THREE BRAZILIAN SOILS*

Tebuthiuron adsorption was determined in samples from 0-10 to 10-20 cm layers of three soils from the county of Ribeirão Preto (SP)-Brazil: Quartzarenic Neosol (Entisol), Red Latosol dystrofic and Red Latosol dystroferic (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. K_d values ranged from 0.723 to 2.573 L kg⁻¹, and were correlated to organic carbon (OC) and clay content; K_{OC} values ranged from 135.4 to 374.3 L kg⁻¹. Tebuthiuron mobility was evaluated in soil-packed columns under laboratory conditions and detected at the depths of 60 cm in the Quartzarenic Neosol, 20 cm in the Red Latosol dystrofic and 10 cm in the Red Latosol dystroferic, its leaching being inversely related to K_f values.

Index terms: adsorption isotherms, herbicide, leaching, sandy soil, oxisol, tropical soils.

INTRODUÇÃO

Na agricultura, o destino dos herbicidas é o solo, águas superficiais e atmosfera, havendo risco de ocorrência de lixiviação para águas subterrâneas (Clay et al., 1988).

No solo, os processos de transporte, as transformações e os efeitos biológicos dos herbicidas dependem de sua retenção nas fases sólidas, orgânica e mineral. Esta retenção, devida às ligações químicas ou físicas de adsorção do soluto à superfície sólida, constitui o principal processo de retardamento do movimento de pesticidas no perfil do solo (Rao et al., 1986).

A adsorção ocorre principalmente na fração húmica do solo (Hamaker & Thompson, 1972) e nos minerais de argila. Como estes constituintes variam muito com os tipos de solo, o comportamento do herbicida também é variável entre solos. Para caracterizar o processo de adsorção, devem-se estudar os mecanismos moleculares, obter dados cinéticos e termodinâmicos e as curvas de isothermas de adsorção, grande parte das quais pode ser descrita pelos modelos: linear, Lambert, Langmuir ou Freundlich (Calvet, 1989).

Na situação simples de isoterma linear ($Y = bX$), esta é descrita pela equação $X/M = K_d \cdot C_e$, em que X/M é a quantidade de herbicida adsorvido por unidade de adsorvente M , C_e é a concentração do pesticida na solução após o equilíbrio e K_d é o coeficiente de partição do soluto entre a solução e a superfície sólida (USEPA, 1975).

A isoterma de Lambert (Lambert, 1967) é expressa como uma função polinomial ($Y = bX + cX^2$) da concentração de equilíbrio, dada pela equação: $X/M = K_1 C_e + K_2 C_e^2$, em que K_1 e K_2 são constantes. A constante K_1 deste modelo é a estimativa do K_d do produto.

A isoterma de Langmuir foi inicialmente descrita para estudos de adsorção de gases em superfícies homogêneas, com uma quantidade máxima adsorvida em monocamada e sem interações moleculares laterais. Sua expressão matemática $\theta = bP/(a + bP)$, sendo θ a cobertura fracional do gás, P a pressão do composto gasoso, a e b são constantes. Para adsorção sobre superfícies homogêneas, em fase líquida, a isoterma de Langmuir pode ser obtida por analogia com o modelo para gás. Neste caso, a quantidade de soluto adsorvida X/M é relacionada com a solução de equilíbrio C_e pela equação: $X/M = (kK_L C_e) / (1 + kC_e)$, em que k e K_L são duas constantes (Calvet, 1989). Para superfícies heterogêneas com sítios de diferentes energias de adsorção, Giles et al. (1960) sugeriram escrever o parâmetro k de Langmuir como uma função da quantidade adsorvida X/M ou da concentração da solução de equilíbrio C_e , em que $k = wC_e^\beta$, com w e β como constantes. Isto gera uma isoterma expressa pela equação: $X/M = (K_L w C_e^{(\beta + 1)}) / (1 + w C_e^{(\beta + 1)})$, que apresenta dois casos particulares. Quando $\beta = 0$, a equação acima corresponde à de Langmuir para baixas concentrações, tornando-se: $X/M = (K_L w C_e) / (1 + w C_e)$, sendo K_L e w constantes do modelo e $K_L w$ a estimativa de K_d do produto. Outro caso particular ocorre quando $w C_e^{(\beta + 1)} \ll 1$, isto gera uma equação do tipo $X/M = K_L w C_e^{(\beta + 1)}$ que é o modelo de Freundlich (Calvet, 1989) dado por $X/M = K_f C_e^{1/n}$, com $K_f = w K_L$ e $1/n = \beta + 1$, em que K_f é a constante de Freundlich e $1/n$ é um índice da intensidade de adsorção. Alguns autores adotam no lugar de $1/n$ o N ($X/M = K_f C_e^N$).

Segundo USEPA (1975), o valor de K_d varia muito de um a outro solo e, como existe alta correlação entre este 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 os coeficientes K_{OM} e K_{OC} . K_{OM} é o coeficiente de distribuição de dada substância por unidade de matéria orgânica e K_{OC} é o coeficiente de distribuição de dada substância por unidade de carbono orgânico: $K_{OM} = (K_d / \% MO) 100$, sendo $\% MO$ = percentagem de matéria orgânica do solo e $K_{OC} = (K_d / \% CO) 100 = K_{OM} \cdot 1,724$, sendo 1,724 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.

A confiança das previsões sobre o destino e o comportamento de pesticidas no solo depende do uso de constantes de equilíbrio de sorção confiáveis. Todavia, a sensibilidade desses parâmetros às características físico-químicas do solo e de soluções intersticiais permanece pouco entendida (Beck & Jones, 1996). Koskinen et al. (1996) estudaram a adsorção de tebuthiuron em seis solos arenosos, ácidos e com baixa saturação por bases. Os valores de K_d variaram de 0,002 a 3,6 L kg⁻¹; percebeu-se a correlação desses coeficientes com o teor de carbono orgânico do solo, obtendo-se para tebuthiuron o valor médio de K_{OC} entre 39 e 22 L kg⁻¹. Houve maior adsorção na profundidade de 0-5 cm que apresentava maior teor de carbono orgânico e menor adsorção em profundidades superiores a 65 cm com ocorrência de teores menores de carbono.

Morton et al. (1989) realizaram estudos sobre o movimento de tebuthiuron no perfil, aplicando-o na quantidade de 1 kg ha⁻¹ em um solo areno-siltoso nas condições úmidas (capacidade de campo) e secas (terra fina seca ao ar). Antes e depois da simulação de chuvas, não foram encontradas diferenças significativas na quantidade total de tebuthiuron, tanto para o solo na condição úmida quanto na condição seca. Mais da metade do tebuthiuron movimentou-se cerca de 7 cm no perfil do solo um dia após a aplicação. No entanto, em profundidades superiores a 90 cm, o tebuthiuron não foi encontrado, mesmo com aplicação de 165 mm de chuva simulada e de 270 mm de chuva natural. Silvoy et al. (1986) encontraram tebuthiuron a 90 cm de profundidade seis meses após a aplicação, detectando maiores concentrações nos 15 cm superficiais do solo. Em monitoramento realizado durante cinco anos após a aplicação, Johnsen Jr. & Morton (1989) também observaram acúmulo maior do produto nas camadas mais superficiais (0-30 cm).

Blanco & Oliveira (1987) avaliaram a persistência de tebuthiuron aplicado em Latossolo Vermelho-Amarelo na dosagem de 1,2 kg ha⁻¹, na cultura de cana-de-açúcar, utilizando aveia como planta-teste. Também verificaram que o produto apresentou persistência na camada superficial (0-10 cm), até 11 meses após sua aplicação ao solo no primeiro ano e de até 14 meses no segundo ano.

Na microbacia do Córrego do Espraiado, zona regional de recarga do aquífero Botucatu, o qual abastece inúmeras cidades do Brasil e América Latina, há cultivo intensivo de cana-de-açúcar, com grande utilização de tebuthiuron. Os diferentes tipos de solo que ocorrem na microbacia demandam manejos diferenciados, visando à manutenção do recurso hídrico pela prevenção da lixiviação de agrotóxicos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção do herbicida tebuthiuron em três solos distintos da microbacia do Espraiado, relacionando-se K_d , selecionado entre quatro modelos, ao teor de matéria orgânica e à capacidade de lixiviação no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo de adsorção foi feito com três tipos de solos de maior ocorrência na microbacia do Espraiado, em Ribeirão Preto (SP). Utilizaram-se amostras de terra fina seca ao ar (TFSA, passada em peneira de 2 mm) de Latossolo Vermelho-distrófico, Latossolo Vermelho distroférrico e de Neossolo Quartzarênico, nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm. No quadro 1, são apresentados os resultados das análises físico-químicas das amostras de solo.

Para determinar os pontos das isotermas de adsorção, colocaram-se amostras em triplicata de 5 g de cada solo em tubos plásticos de polipropileno de 50 mL com tampa, que continham 25 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ com as seguintes concentrações de ingrediente ativo (tebuthiuron, 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 h, 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 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.

Escolha do modelo de adsorção

Foram ajustados quatro modelos alternativos para descrever as isotermas de adsorção: modelo linear com intercepto nulo, Lambert, Freundlich e Langmuir. Esses modelos foram avaliados com o objetivo de escolher o mais adequado para a descrição da adsorção do herbicida nos solos estudados. Para escolha do melhor modelo, foram

Quadro 1. Valores de pH em água e em CaCl_2 , carbono orgânico e condutividade hidráulica do solo saturado (K_{sat}) em Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf), Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Neossolo Quartzarênico (RQ), em duas profundidades

Solo	Profundidade	pH (H_2O)	pH (CaCl_2)	Carbono orgânico	K_{sat}
	cm			g kg^{-1}	cm h^{-1}
LVdf	0-10	5,4	4,8	18,1	1,53
	10-20	5,9	5,4	17,0	
LVd	0-10	5,7	5,1	11,7	1,33
	10-20	5,9	5,3	10,1	
RQ	0-10	7,3	6,2	2,8	2,67
	10-20	7,3	6,4	2,1	

considerados conjuntamente os seguintes critérios estatísticos, relacionados com qualidade do ajuste (Montgomery & Peck, 1982):

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, 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 do tipo QPRO, LOTUS ou 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 são 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 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 (R^2). Nos modelos com intercepto não-nulo, como os de 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 ($Y = bX$), em que Y é a quantidade de soluto adsorvida por quilograma de solo, com o modelo de Freundlich, em que a variável dependente é $\text{Ln}(Y)$, este 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-padrões. São adimensionais e, como tal, podem ser utilizados para comparar modelos em que 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, 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 a dispersão dos percentis no eixo das abscissas (X).

Testes de lixiviação em colunas

Os testes de lixiviação foram executados em colunas de PVC com 15 cm de diâmetro por 80 cm de altura, utilizando uma coluna para cada solo. O solo foi acondicionado nas colunas na mesma seqüência de camadas encontradas em campo. Utilizou-se TFSA com densidades semelhantes às encontradas no campo (densidade média do solo de 1,27 g cm⁻³, para o LVD; de 1,24 g cm⁻³, para o LVdf, e de 1,56 g cm⁻³, para RQ). Após o acondicionamento e a cada dez centímetros de profundidade da coluna, foi colocado um extrator de solução do solo, composto por uma cápsula porosa de 12,52 mm (½") colada em um cano de PVC de 12,52 mm (½") com 20 cm de comprimento. O cano foi fechado com rolha de borracha e fez-se um furo de 3,17 mm (1/8") no centro da rolha, pelo qual se introduziu um capilar até o fundo da cápsula. A outra extremidade do capilar foi introduzida em outra rolha com dois furos, que tampava o frasco de coleta (vidro âmbar de 200 mL). No outro furo da rolha foi colocada uma mangueira de silicone de 3,17 mm (1/8") com 20 cm de comprimento, pela qual se efetuava vácuo com auxílio de bomba elétrica.

As colunas foram previamente saturadas com carga hidráulica e fluxo ascendente. Após a saturação, mediu-se a condutividade do solo saturado pelo método de Klute (1965). A seguir, deixou-se o excesso de água drenar por ação gravitacional, durante três dias, e então foram colocados no topo de cada coluna 1.000 mL de solução de tebutiuron, que continham 10,36 mg L⁻¹ de ingrediente ativo, equivalente a três vezes a dosagem usada no campo (2,5 kg ha⁻¹). O volume de solução utilizado corresponde a uma lâmina de água de 57 mm.

Com base nos valores obtidos para a condutividade hidráulica dos solos saturados, calculou-se o tempo para que a solução atingisse a base de cada coluna, quando então foi ligada a bomba de vácuo, iniciando-se a coleta. Após a extração, foram feitas filtração da solução e a análise do filtrado pelo processo supradescrito para determinação da concentração de tebutiuron.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No quadro 2, 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 a sua comparação estatística.

Observando 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 o modelo Linear e de 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 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, 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.

Desta forma, são apresentados, a seguir, exemplos da utilização de gráfico de resíduos padronizados (Figura 1) e gráfico de probabilidade normal (Figura 2) dos quatro modelos de isotermas de adsorção, obtidas em Neossolo Quartzarênico na profundidade de 0-10 cm.

Em algumas situações, como a mostrada na figura 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 (Figura 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.

Analisando o comportamento global dos modelos, o de Freundlich foi o que melhor se ajustou ao estudo dos solos e profundidades ora em discussão, sendo então utilizado na estimativa de K_d. Vale lembrar que, neste caso, a unidade do K_d estimado é igual à do K_f dada em mg kg⁻¹/(mg L⁻¹)^N (Nkedi-Kizza & Brown, 1998). Nesse modelo, quando os valores do índice (1/n) da equação são iguais ou próximos a 1 (um), o valor de K_f é equivalente a um coeficiente de partição do soluto entre a solução e a superfície sólida, ou seja, K_f = K_d (coeficiente de partição).

Valores elevados de K_d indicam maior adsorção do herbicida e podem ser relacionados com a profundidade de lixiviação do produto. Uma menor

Quadro 2. Estimativas dos parâmetros para os quatro modelos empíricos ajustados e critérios estatísticos utilizados na sua avaliação, no estudo da adsorção de tebuthiuron em três solos de Ribeirão Preto (SP): Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVdf), nas profundidades de 0-10cm e 10-20 cm

Modelo	Parâmetro	RQ		LVd		LVdf	
		0-10	10-20 cm	0-10	10-20 cm	0-10	10-20 cm
Linear							
X/M = KdCe ou Y = b X	R²	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							
X/ M = K₁Ce + K₂Ce² ou Y = bX + c X²	R²	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							
X/M = KfCe¹/ⁿ ou linearizado LnX/M = LnKf + 1/nLnCe ou Y = a + b X	R²	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							
X/M = (KₗwCe) / (1 + wCe) ou linearizado 1/(X/M) = 1 / (KₗwCe) + 1/Kₗ ou Y = bX + a	R²	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.

adsorção do herbicida ao solo, à matéria orgânica e aos minerais de argila, permitem maior movimentação do herbicida no perfil do solo, como verificado por Koskinen et al. (1996), razão por que se relaciona, indiretamente, com a profundidade de lixiviação do produto. No entanto, os valores de K_d obtidos nas duas profundidades foram muito semelhantes, em cada solo, não permitindo uma distinção quanto à capacidade de adsorção do tebuthiuron nas duas profundidades, em nenhum dos três solos (Quadro 3).

Como os valores de K_d de um mesmo herbicida podem apresentar grande amplitude de variação entre solos (3,6 vezes, neste estudo) pelas diferentes características de adsorção de cada um, utilizam-se os coeficientes K_{OC} ou K_{OM} com a finalidade de trabalhar com um coeficiente de menor amplitude e, portanto, menor variabilidade (2,8 vezes no presente trabalho) para comparar solos diferentes.

Os valores de carbono orgânico e de argila apresentaram alta correlação com as estimativas de K_d (r = 0,986 e 0,995, respectivamente), evidenciando a importância do teor de carbono orgânico e argila no processo de adsorção de tebuthiuron nestes solos.

Calculando a adsorção, pelo modelo de Freundlich, na menor e na maior concentração de tebuthiuron utilizadas e estimando o percentual do ingrediente ativo adsorvido em relação ao total aplicado na camada de 0-10 cm, verificou-se que, na menor concentração (1 mg L⁻¹), as quantidades adsorvidas foram de 3,46; 6,23 e 9,29 mg, respectivamente, para RQ, LVd e LVdf. Na maior concentração (14 mg L⁻¹), estes valores foram de 10,18; 58,38 e 82,98 mg, respectivamente. Estes valores mostram ordem crescente de adsorção (RQ < LVd < LVdf). Na camada de 10-20 cm de profundidade, a ordem de adsorção foi a mesma

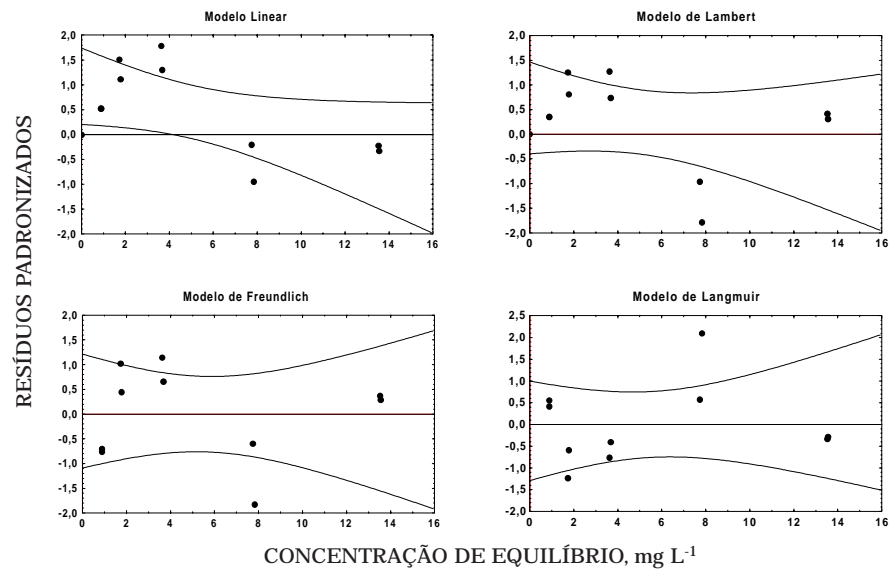


Figura 1. Resíduos padronizados de quatro modelos de isotermas de adsorção de tebuthiuron em Neossolo Quartzarênico na profundidade de 0-10 cm.

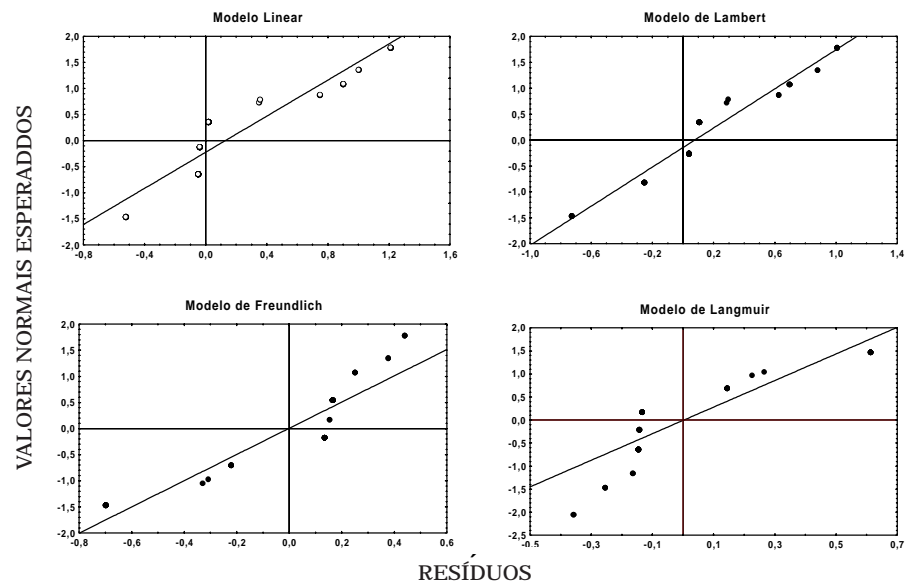


Figura 2. Probabilidade normal de resíduos de quatro modelos de isotermas de adsorção de Tebuthiuron em Neossolo Quartzarênico na profundidade de 0-10 cm.

para os três solos. Como a adsorção depende do teor de argila (Duncan & Scifres, 1983), além do teor de carbono orgânico, os valores obtidos acima refletem a importância dessas características no processo de retenção do produto. 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 tebuthiuron no solo pode chegar a 11 anos (Johnsen & Morton, 1989).

Teste de lixiviação em colunas

Os resultados apresentados no quadro 4 referem-se aos testes de lixiviação feitos nas colunas. Nos três solos: RQ, LVdf e LVd, a solução atingiu a base das colunas 30, 52 e 60 h, respectivamente, após a aplicação do produto, momento em que foram iniciadas as coletas de solução, mantendo-se as mesmas por períodos variados para cada coluna e profundidade.

Quadro 3. Teores de carbono orgânico, argila e estimativas da matéria orgânica, coeficientes de adsorção (K_d) e distribuição de tebuthiuron por unidade de carbono orgânico (K_{OC}) e por unidade de matéria orgânica (K_{OM}) em três solos de Ribeirão Preto (SP): Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e Latossolo Vermelho-distrófico (LVd), nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm

Parâmetro	Solo					
	RQ		LVdf		LVd	
	0-10	10-20	0-10	10-20	0-10	10-20
	cm					
Carbono orgânico (g kg ⁻¹)	2,8	2,1	18,1	17,0	11,7	10,1
Matéria orgânica (g kg ⁻¹)	4,8	3,6	31,2	29,3	20,2	17,4
Argila (g kg ⁻¹)	80	80	360	360	620	620
K_d (mg kg ⁻¹ /(mg L ⁻¹) ^N)	0,723	0,786	2,502	2,573	1,584	1,610
K_{OC} (L kg ⁻¹)	258,21	374,3	138,2	151,4	135,4	159,4
K_{OM} (L kg ⁻¹)	150,62	218,3	80,2	87,8	78,4	92,5

A recuperação do produto na solução foi de 10,2% do total aplicado nos primeiros 60 cm de profundidade da coluna com RQ, mostrando que 89,8% do total aplicado ficou retido na coluna. No LVdf, houve uma recuperação de apenas 0,023%, ficando praticamente todo o produto retido nos primeiros 10 cm de solo da coluna. No LVd, 98,96% do produto aplicado ficou retido nos primeiros 20 cm de solo da coluna.

Os valores do quadro 4 mostram que no RQ houve lixiviação de tebuthiuron até 60 cm de profundidade; no LVd, até 20 cm, e no LVdf, até 10 cm. Tais resultados concordam com os dados de USEPA (1975), os quais mostram que, para valores de K_d menores do que um, a profundidade de lixiviação ultrapassa 30 cm e, para valores acima de 20, o produto fica retido nos primeiros 2 cm. A lixiviação de tebuthiuron foi também observada por Johnsen Jr. & Morton (1989) até à profundidade de 105 cm, seis anos após o tratamento, e até 90 cm de profundidade, após nove anos. Stone et al. (1993) detectaram tebuthiuron em camadas mais profundas de solos arenosos (150 cm), porém apenas 66 dias após a aplicação.

No LVdf, com maior teor de carbono orgânico na primeira camada (0-10 cm) (Quadro 3), não houve lixiviação no perfil além dessa camada (Quadro 4). No RQ, os teores baixos de matéria orgânica, que provocaram menor adsorção, contribuíram para a lixiviação mais profunda do produto no solo. Estratégias podem ser estudadas para redução da lixiviação nesses solos, pelo manejo do potencial de adsorção, como, por exemplo, pela aplicação de matéria orgânica (lodo de esgoto, estrume e adubação verde), aumentando, assim, a adsorção do pesticida e evitando possível contaminação de águas

subsuperficiais. Aliado ao estudo da adsorção, torna-se também imprescindível o monitoramento do movimento do produto ao longo do tempo, dada a sua longa meia vida, que varia de 10 a 12 meses (Blanco et al., 1982; Lorenzi, 1984; Mello Filho et al., 1985; Helbert, 1990), e com transporte continuado no perfil do solo durante anos (Emmerich et al., 1984; Meyer & Bovey, 1988; Johnsen Jr. & Morton, 1989).

Quadro 4. Massa de tebuthiuron obtida na solução do solo coletada das colunas de lixiviação, em três solos de Ribeirão Preto (SP): Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd), em oito profundidades (total aplicado: 10.360,00 µg)

Profundidade	Solo		
	RQ	LVdf	LVd
cm	µg		
10	153,42	2,40	83,16
20	590,00	ND ⁽¹⁾	24,00
30	169,80	ND	ND
40	126,00	ND	ND
50	NC ⁽²⁾	ND	ND
60	17,10	ND	ND
70	ND	ND	ND
80	ND	ND	ND
TOTAL	1.056,32	2,40	107,16

⁽¹⁾ Não detectado. ⁽²⁾ Não coletado.

CONCLUSÕES

1. Os teores de carbono orgânico e de argila correlacionaram-se significativamente com o coeficiente de adsorção K_d , estimado pelo modelo de Freundlich, que foi o mais adequado para descrever a adsorção do tebuthiuron nos três solos.

2. No solo RQ, com menores teores de argila e de carbono orgânico, o tebuthiuron lixiviou até 60 cm de profundidade no teste de lixiviação em colunas, o que indica maior risco potencial de contaminação das águas subsuperficiais.

LITERATURA CITADA

- BECK, A.J. & JONES, K.C. The effects of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil. *Chemosphere*, 32:2345-2358, 1996.
- BLANCO, H.G. & OLIVEIRA, D.A. Persistence of herbicides in clay soil under sugarcane crop. *Pesq. Agropec. Bras.*, 22:681-687, 1987.
- BLANCO, H.G.; NOVO, M. & OLIVEIRA, D. A. Residual herbicide activities in a clay soil cropped with sugar-cane (*Saccharum* sp.): three years data. In: BRAZILIAN CONGRESS ON HERBICIDES AND HERBACEOUS WEEDS (SBHED), 14., Congress of the Latin American Weed Association, 6., Campinas, 1982. Abstracts. Campinas, 1982. ALAM, p.24-25.
- CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspect.*, 83:145-77, 1989.
- CLAY, S.A.; ALLMARAS, R.R.; KOSKINEN, W.C. & WYSE, D.L. Desorption of atrazine and cyanazine from soil. *J. Environ. Qual.*, 17:719-723, 1988.
- DUNCAN, K.W. & SCIFRES, C.J. Influence of clay and organic matter of rangeland soils on tebuthiuron effectiveness. *J. Range Manag.*, 36:295-297, 1983.
- EMMERICH, W.E.; HELMER, J.D.; RENARD, K.G. & LANE, L.J. Fate and effectiveness of tebuthiuron applied to a rangeland watershed. *J. Environ. Qual.*, 13:382-386, 1984.
- 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.
- HAMAKER, J.W. & THOMPSON, J.M. Adsorption. In: GORING, C.A.I. & HAMAKER, J.W., eds. Organic chemicals in the soil environment. New York, Marcel Dekker, 1972. p.49-144.
- HELBERT, S. Behaviour of four soil-active herbicides in a boreal Podzol. *For. Ecol. Manag.*, 31:125-152, 1990.
- JOHNSON JR., T.N. & MORTON, H.L. Tebuthiuron persistence and distribution in some semiarid soils. *J. Environ. Qual.*, 18:433-438, 1989.
- KLUTE, A. Laboratory measurement of hydraulic conductivity of saturated soil. In: BLACK, C.A., ed. Methods of soil analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1965. p.210-221.
- KOSKINEN, W.C.; STONE, D.M. & HARRIS, A.R. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl and tebuthiuron on acid, low base saturated sands. *Chemosphere*, 32:1681-1689, 1996.
- LAMBERT, S.M. Functional relationship between sorption in soil and chemical structure. *J. Agr. Food. Chem.*, 15:572-576, 1967.
- LORENZI, H. Comportamento dos resíduos de tebuthiuron em solos cultivados com cana-de-açúcar. In: SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA AGRONÔMICA, 2., Piracicaba, 1984. Anais. Piracicaba, COPERSUCAR, 1984. p.263-72.
- MELLO FILHO, A.T.; ROCHA, C.L.; SILVA, S.A. & HONDA, T. Estudo da lixiviação e degradação de tebuthiuron em solos dos Estados de São Paulo e Alagoas. *STAB Açúç. Alcool Subprod.*, 3:47-51, 1985.
- MEYER, R.E. & BOVEY, R.W. Tebuthiuron formulation and placement effects on response of woody plants and soil residue. *Weed Sci.*, 36:373-378, 1988.
- MONTGOMERY, D.C. & PECK, E.A. Introduction to linear regression analysis. New York, John Wiley & Sons, 1982. 504p.
- MORTON, H.L.; JOHNSON JR., T.N. & SIMANTON, J.R. Movement of tebuthiuron applied to wet and dry rangeland soils. *Weed Sci.*, 37:117-122, 1989.
- NKEDI-KIZZA, P. & BROWN, K.D. Sorption, degradation and mineralization of carbaryl in soils, for single-pesticide and multiple-pesticide systems. *J. Environ. Qual.*, 27:1318-1324, 1998.
- 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., eds. Agricultural non-point sources and pollution: model selection and application. New York, Elsevier, 1986. p.55-77.
- SAS INSTITUTE. SAS/STAT User's Guide. Version 6, 4.ed., Cary, 1989. v.2. 846p.
- SILVOY, J.J.; BOSWELL, F.C.; SHUMAN, L.M. & SMITH, A.E. Tebuthiuron persistence in the Piedmont region of Georgia. In: ANNUAL MEETING SOUTHERN WEED SCIENCE SOCIETY, 39., Nashville, 1986. Proceedings. Nashville, T., 1986. p.289-296.
- STATISTICA. Release 5.0. StatSoft. 2325E.13th.St. Tulsa, OK 74104-9949, 1995. (Programa computacional)
- STONE, D.M.; HARRIS, A.R. & KOSKINEN, W.C. Leaching of soil-active herbicides in acid, low base saturated sands: worst-case conditions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12:399-404, 1993.
- U.S. Environmental Protection Agency - USEPA. Guidelines for registering pesticides in United States. *Feder. Reg.*, 40:26881-26888, 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.

