

ADSORÇÃO-DESORÇÃO DOS HERBICIDAS PARAQUAT,
DIURON E 2,4-D EM SEIS SOLOS BRASILEIROS

LUIZ CARLOS LUCHINI

Químico Industrial

Orientador: FREDERICO MAXIMILIANO WIENDL

Dissertação apresentada à Escola Superior
de Agricultura "Luiz de Queiroz", da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Agronomia, Área de
Concentração: Energia Nuclear na Agricultura

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Outubro, 1987

L936a Luchini, Luiz Carlos
Adsorção, dessorção dos herbicidas
Paraquat, Diuron e 2,4-D em seis solos
brasileiros. Piracicaba, 1987.
91p.

Diss. (Mestre) - ESALQ
Bibliografia.

1. Herbicida em solo - Brasil 2. So
lo - Herbicida - Brasil I. Escola Super
rior de Agricultura Luiz de Queiroz,
Piracicaba.

CDD 632.954

ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DOS HERBICIDAS PARAQUAT,
DIURON E 2,4-D EM SEIS SOLOS BRASILEIROS

LUIZ CARLOS LUCHINI

Aprovado em 15.12.1987

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Frederico Maximiliano Wiendl

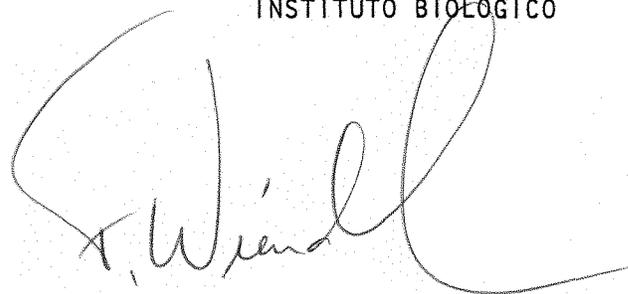
CENA/USP

Prof. Dr. Valter Arthur

CENA/USP

Dra. Elza Flores R^{uegg}

INSTITUTO BIOLÓGICO



Prof. Dr. Frederico Maximiliano Wiendl
Orientador

" A ÚNICA COISA SAGRADA É A INSATISFAÇÃO DO HOMEM CONSIGO MESMO E SEUS ESFORÇOS PARA SER MELHOR DO QUE É: SAGRADO É SEU ÓDIO CONTRA AS COISAS TRIVIAIS QUE ELE MESMO CRIOU; SAGRADO É SEU DESEJO DE ACABAR COM A COBIÇA, A INVEJA, O CRIME, A ENFERMIDADE, A GUERRA E A INIMIZADE ENTRE OS HOMENS; E SAGRADO É O SEU TRABALHO."

(GÓRKI, 1928)

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais Oswaldo Luchini, Iva Bonanho Luchini e família, pela ajuda, convivência e apoio constante.
- Ao Prof. Dr. Frederico Maximiliano Wiendl do Centro de Energia Nuclear na Agricultura -CENA/USP, a orientação e amizade
- À Dra. Elza Flores Rüegg do Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico, pelo estímulo, amizade e revisão deste trabalho;
- À Mara Mercedes de Andréa do Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico, as críticas, sugestões e antes de tudo a amizade;
- Aos Drs. João Roberto Menk da Seção de Pedologia do Instituto Agronômico de Campinas, e Takashi Muraoka da Seção de Fertilidade de Solo e Nutrição de Plantas do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, pelas amostras de solos;
- Ao Dr. Virgílio F. do Nascimento Filho da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - ESALQ, José Osório Bertoli do Centro de Energia Nuclear na Agricultura e Ivonne Fanti Bianco da Escola Paulista de Medicina, pela detecção das amostras;
- À Dra. Soyako Chiba, Chefe da Seção de bioestatística do Instituto Biológico, pela ajuda nas análises estatísticas;

- Aos Coordenadores do curso de Pós-graduação do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP, Drs. Reynaldo Victoria e Júlio Marcos Melges Walder, pela compreensão e facilidades concedidas;
- À Seção de Desenho do Instituto Biológico, pela execução da parte gráfica;
- Aos Colegas do Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico, a solidariedade;
- Aos Colegas da Seção de Radioentomologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP, pela atenção dispensada durante o curso;
- Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP e Instituto Biológico de São Paulo, por tornarem possível este trabalho;
- À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	xi
SUMMARY	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Considerações gerais	5
2.2. Paraquat	8
2.3. Diuron	12
2.4. 2,4-D	14
3. MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1. Material.....	18
3.1.1. Solos	18
3.1.2. Herbicidas	20
3.2. Métodos	20
3.2.1. Preparo de soluções	20
3.2.2. Tratamento dos solos	22
3.2.3. Experimento de adsorção e dessorção	23
3.3.1. Adsorção	23
3.3.2. Dessorção	24
3.3. Cálculos.....	25
3.3.1. Quantidade de herbicida adsorvido	25
3.3.2. Quantidade de herbicida dessorvido	25
3.3.3. Isotermas	26
3.3.4. Análise estatística dos resultados	27

	Página
4. RESULTADOS	28
4.1. Quantidade de herbicida adsorvido, dessorvido e remanescente em solos não oxidados, em função da concentração inicial da solução	28
4.2. Quantidade de herbicida adsorvido, dessorvido e remanescente em solos oxidados, para con- centração inicial da solução igual a 1µg/ml	47
4.3. Isotermas de adsorção e dessorção dos her- bicidas paraquat, diuron e 2,4-D em solos não oxidados	49
4.4. Análise estatística dos resultados	63
4.4.1. Adsorção	63
4.4.2. Dessorção	66
5. DISCUSSÃO	69
6. CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1- Diagrama dos processos que caracterizam o comportamento de herbicidas no solo	4
2- Porcentagem dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes no solo TRE, após o processo de dessorção	41
3- Porcentagem dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes no solo LVA, após o processo de dessorção	42
4- Porcentagem dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes no solo LVE, após o processo de dessorção	43
5- Porcentagem dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes no solo GH-1 após o processo de dessorção	44
6- Porcentagem dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes no solo GH-2 após o processo de dessorção	45
7- Porcentagem dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes no solo PVA após o processo de dessorção	46
8- Porcentagem do herbicida paraquat adsorvido por solos não oxidados e solos oxidados	50

Figura	página
9- Porcentagem do herbicida diuron adsorvido por solos não oxidados e solos oxidados	51
10- Porcentagem do herbicida 2,4-D adsorvido por solos não oxidados e solos oxidados	52
11- Isotermas de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D no solo TRE	53
12- Isotermas de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D no solo LVA	54
13- Isotermas de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D no solo LVE	55
14- Isotermas de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D no solo GH-1	56
15- Isotermas de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D no solo GH-2	57
16- Isotermas de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D no solo PVA	58

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
1- Características físicas e químicas das amostras dos solos Terra Roxa Estruturada (TRE), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho Escuro (LVE), Gley Húmicos (GH-1 e GH-2) e Podzólico Vermelho Amarelo (PVA)	19
2- Características físico-químicas dos herbicidas	21
3- Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida paraquat adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução (1,0 $\mu\text{g/ml}$ e 5,0 $\mu\text{g/ml}$)	29
4- Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida paraquat adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução (10,0 $\mu\text{g/ml}$ e 15,0 $\mu\text{g/ml}$)	30
5- Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida paraquat adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução (20,0 $\mu\text{g/ml}$ e 40,0 $\mu\text{g/ml}$)	31
6- Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida diuron adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução (1,0 $\mu\text{g/ml}$ e 5,0 $\mu\text{g/ml}$)	33

Tabela	Página
7- Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida diuron adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução (10,0 $\mu\text{g/ml}$ e 15,0 $\mu\text{g/ml}$)	34
8- Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida diuron adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução (20,0 $\mu\text{g/ml}$ e 40,0 $\mu\text{g/ml}$)	35
9- Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida 2,4-D adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução (1,0 $\mu\text{g/ml}$ e 5,0 $\mu\text{g/ml}$)	37
10- Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida 2,4-D adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução (10,0 $\mu\text{g/ml}$ e 15,0 $\mu\text{g/ml}$)	38
11- Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida 2,4-D adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução (20,0 $\mu\text{g/ml}$ e 40,0 $\mu\text{g/ml}$)	39
12- Concentração ($\mu\text{g/g}$) dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D adsorvidos, dessorvidos e remanescentes nos solos oxidados em relação à concentração inicial adicionada de 1,0 $\mu\text{g/ml}$	48

Tabela	Página
13- Coeficientes para a capacidade de adsorção e dessorção do herbicida paraquat em solos não oxidados	60
14- Coeficientes para a capacidade de adsorção e dessorção do herbicida diuron em solos não oxidados	61
15- Coeficientes para a capacidade de adsorção e dessorção do herbicida 2,4-D em solos não oxidados	62
16- Análise de variância, em delineamento fatorial, dos coeficientes de adsorção (K_F), dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em solos	64
17- Análise de variância, em delineamento fatorial, dos coeficientes de dessorção (K_F), dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em solos	67

ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DOS HERBICIDAS PARAQUAT,
DIURON E 2,4-D EM SEIS SOLOS BRASILEIROS

Autor: LUIZ CARLOS LUCHINI

Orientador: PROF.DR.FREDERICO MAXIMILIANO WIENDL

RESUMO

A crescente utilização de herbicidas na agricultura brasileira tem acarretado uma série de impactos negativos ao ambiente. A possibilidade de contaminação ambiental por herbicidas está diretamente relacionada com o fenômeno sortivo destes compostos nos solos.

Neste trabalho estudou-se o comportamento de herbicidas nos solos, através das isotermas de adsorção e dessorção de Freundlich. Os estudos foram realizados com os solos Terra Roxa Estruturada, Latossolo Vermelho Amarelo, Latossolo Vermelho Escuro, Gley Húmicos e Podzólico Vermelho Amarelo, oxidados e não oxidados. Os herbicidas foram paraquat, diuron e 2,4-D, marcados com Carbono-14, em seis concentrações. A quantificação dos herbicidas adsorvidos e dessorvidos pelos solos, foi feita pelo sistema de cintilação em líquido.

O paraquat foi o composto mais adsorvido pelos solos, independentemente da concentração adicionada, sendo a porcentagem de retenção deste composto maior do que 90% para todos os solos. O diuron, aparece como herbicida mais adsorvido depois do paraquat, porém obser-

vou-se uma pequena variação na porcentagem adsorvida em função da concentração inicial da solução adicionada. O herbicida 2,4-D foi o composto menos retido pela maioria dos solos.

De maneira geral, a ordem apresentada pelos herbicidas em relação à adsorção pelos solos foi paraquat > diuron > 2,4-D.

Em relação aos solos, observamos que os solos Gley Húmicos apresentaram os maiores índices de retenção para todos os compostos estudados, contrastando com o Podzólico Vermelho Amarelo, que revelou a menor capacidade de retenção para todos os herbicidas.

A quantidade de paraquat desorvido dos solos foi insignificante quando comparada ao total do herbicida adsorvido, indicando que não houve desorção deste composto. O mesmo não ocorreu com o diuron e 2,4-D para os quais a concentração desorvida representa uma parcela importante do herbicida inicialmente adsorvido.

A redução da matéria orgânica dos solos, através, da oxidação com H_2O_2 , praticamente não alterou a capacidade dos solos de reter o paraquat. Em contraposição, verificou-se que o diuron, foi muito menos adsorvido por todos os solos oxidados. Para o 2,4-D, a redução do conteúdo orgânico teve influência negativa somente para os solos Gley Húmicos.

A extensão da adsorção-desorção de cada herbicida pelos solos, foi relacionada principalmente com as características químicas destes compostos.

ADSORPTION-DESORPTION OF THE HERBICIDES PARAQUAT,
DIURON AND 2,4-D IN SIX BRAZILIAN SOILS

Author: LUIZ CARLOS LUCHINI

Adviser: PROF.DR.FREDERICO MAXIMILIANO WIENDL

SUMMARY

Increased utilization of herbicides in the Brazilian agriculture has caused a series of negative impacts on the environment. The possibility of the environmental contamination by herbicides is directly related with the sorption phenomenon of these compounds in soils.

This work studied the behaviour of the herbicides in soils, through the Freundlich sorption and desorption isotherms. The studies were conducted with the Terra Roxa Estruturada, Red Yellow Latosol, Dark Red Latosol, two Humic Gley soils and Red Yellow Podzolic soils, oxidized or not. The herbicides were paraquat, diuron and 2,4-D, ¹⁴C-radiolabelled, at six concentrations.

The quantification of the adsorbed and desorbed herbicides was done by liquid scintillation system.

Paraquat was the most adsorbed compound by the soils, independently of the added concentration, the percentage of retention of this compound being higher than 90% to all soils. Diuron, appears as the more adsorbed herbicide following the paraquat, however a little variation

in the adsorbed percentage was observed related with the initial concentration of added solution. The 2,4-D herbicide was the less retained compound by most of the soils.

As a general rule, the order presented by the herbicides in relation to the adsorption by the soils was paraquat > diuron > 2,4-D.

In relation to the soils, it was observed that the two Humic Gley soils presented the highest retention index to all the studied compounds, in contrast with the Red Yellow Podzolic, that revealed the lesser retention capacity to all herbicides.

The amount of paraquat desorbed by the soils was insignificant when compared with the total adsorbed herbicide, indicating that this compound did not desorb. The same did not occur with diuron and 2,4-D, to which the concentration desorbed represents an important part of the herbicide initially adsorbed.

The reduction of the organic matter of the soils, through oxidation by H_2O_2 , practically did not affect the capacity of the soils to retain the paraquat. In opposition diuron was very little adsorbed by all the oxidized soils. The reduction of organic content had a negative influence on the 2,4-D only in relation to the Humic Gley Soils.

The extent of adsorption-desorption of each herbicide by the soils was related mainly with the chemical characteristics of these compounds.

1. INTRODUÇÃO

O método mais comum de proteção à agricultura moderna tem sido a utilização dos agrotóxicos, que promovem benefícios indiretos à produtividade, pois são utilizados para minimizar perdas nas safras causadas pelo ataque prejudicial de pragas e doenças das culturas. Este tipo de insumo agrícola difere portanto de outras categorias de insumos tais como fertilizantes, corretivos, etc., que promovem aumentos significativos na produção desde que utilizados racionalmente.

A utilização de agrotóxicos na agricultura deveria ser parte de uma estratégia de manejo integrado de pragas, do qual fariam parte, entre outras práticas aplicáveis, o controle biológico, a rotação de cultura e o monitoramento de pragas. Infelizmente, na maioria das vezes, esses compostos são utilizados como único método de controle, o que acarreta uma série de impactos negativos no ambiente.

Entre as classes de compostos utilizados na agricultura, o consumo de herbicidas tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, devido principalmente à sua utilização em culturas de maior expressão econômica, acompanhada de expansão das áreas cultivadas. Segundo

RUEGG et alii (1987) de uma participação de 2,3% do consumo de agrotóxicos em 1964, os herbicidas representaram vinte anos depois, 33% do volume total consumido.

O solo é o último reservatório para muitos desses compostos e, ao mesmo tempo, eles passam a ser uma fonte da qual resíduos podem ser liberados para a atmosfera, águas subterrâneas e organismos vivos. Os herbicidas podem chegar ao solo por aplicações direta ou, atingi-lo durante o tratamento das culturas, queda das plantas tratadas sobre o solo, ou ainda durante a lavagem da folhagem sob ação do intemperismo. Podem permanecer ativos no solo por longos períodos, interferindo diretamente, ou mesmo, impedindo o desenvolvimento de novas culturas.

O comportamento de um herbicida no solo é governado por três fatores principais: estrutura química e propriedades dos compostos; características físicas, químicas e biológicas do solo, e condições ambientais. Segundo WEBER & WEED (1974) os dois principais processos que influenciam o comportamento de um herbicida no solo dizem respeito à degradação do composto e adsorção deste por partículas de solos.

A persistência de um herbicida é frequentemente relacionada com a estrutura química desses compostos. Por outro lado, a adsorção pode variar enormemente em função das diferentes propriedades físicas e químicas dos solos. Desta forma, a adsorção torna-se um processo chave no comportamento de herbicidas, pois está diretamen-

te relacionada com a translocação, persistência, mobilidade e bioatividade desses compostos no solo e plantas ali presentes. A figura 1, ilustra os processos que afetam o comportamento dos herbicidas no ambiente.

De acordo com a importância dos processos de interação solo-herbicida, o objetivo deste trabalho foi o de estudar a adsorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D, uma vez que estes apresentam diferentes propriedades químicas, tentando estabelecer as principais características dos solos e dos herbicidas responsáveis pelo fenômeno de adsorção, visando uma melhor compreensão do comportamento desses compostos no ambiente.

A metodologia empregada neste trabalho foi a da utilização dos herbicidas marcados com o radioisótopo Carbono-14, servindo como traçador, pois o emprego destes compostos permite determinar o comportamento de agrotóxicos no solo, com precisão e relativa rapidez.

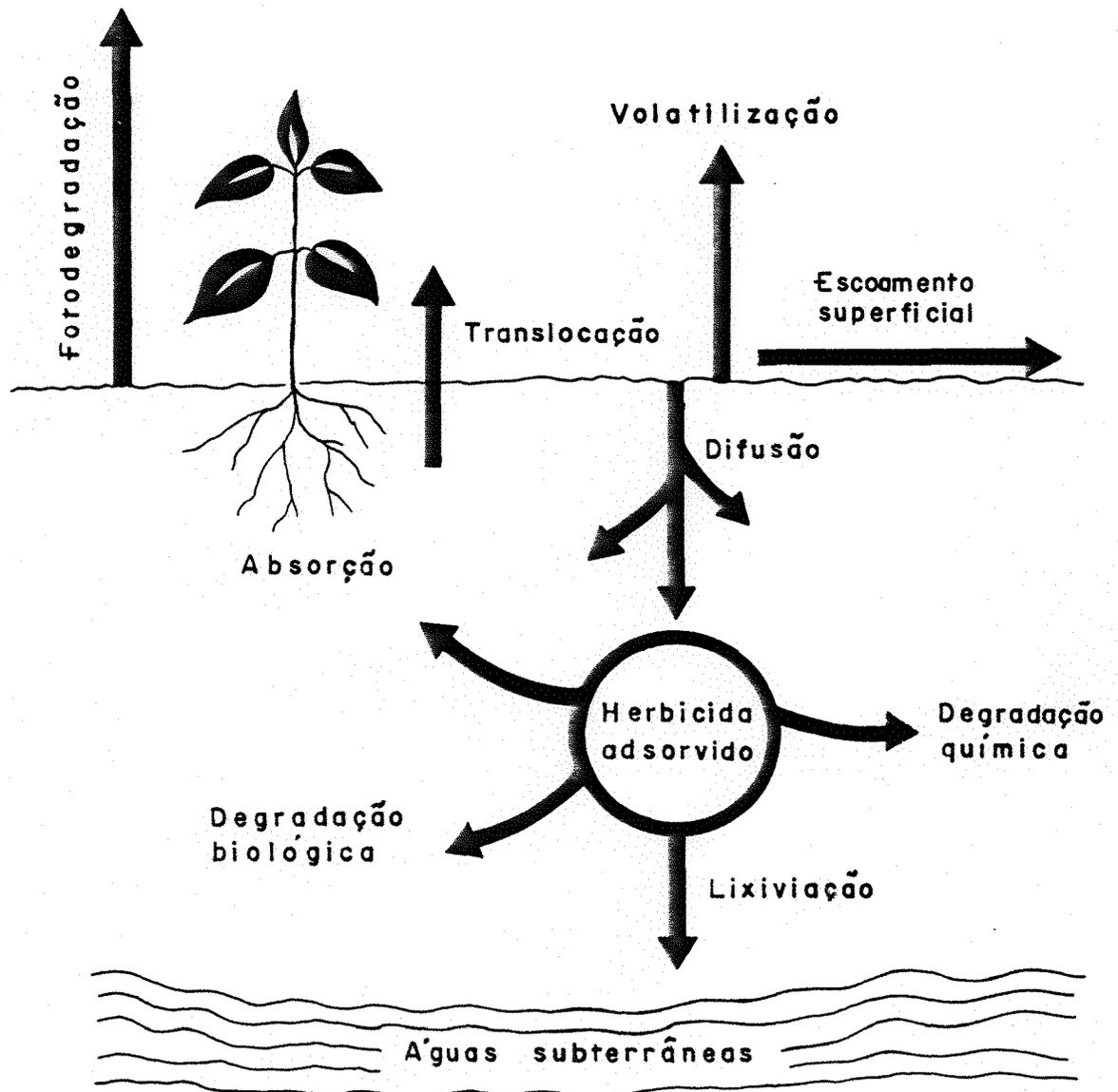


FIGURA 1 - Diagrama dos processos que caracterizam o comportamento de herbicidas no solo.

(baseado em WEBER & WEED, 1974).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Considerações gerais

Muitos trabalhos relatando o comportamento geral de agrotóxicos no solo referem-se a basicamente três fatores que devem ser considerados quando se estuda a interação desses compostos com o solo. De acordo com GERSTL & MINGELGRIN (1984), são estes os fatores: as propriedades dos solos, as propriedades dos agrotóxicos e os fatores ambientais que podem alterar essas interações. BAILEY & WHITE (1970) estudaram detalhadamente cada um desses fatores e trataram da teoria de adsorção, através de equações desenvolvidas por Langmuir, Gibbs e Brunauer, Emmett e Teller, assim como a de Freundlich. Examinaram ainda a aplicabilidade de vários mecanismos de adsorção (adsorção física, adsorção química, ligação por hidrogênio e ligação coordenada) para uma variedade de complexos solos-agrotóxicos.

Segundo GREEN (1974) a adsorção de pesticidas é geralmente avaliada através de isotermas de adsorção que representam a relação entre a quantidade de pesticida adsorvido por unidade de peso do adsorvente, que pode ser o solo, e a concentração do pesticida na solução após o equilíbrio.

A adsorção-dessorção de agrotóxicos em solos tem sido determinada por uma variedade de métodos, cada um com suas vantagens e desvantagens. Entretanto, o método mais utilizado para caracterizar o fenômeno de adsorção de agrotóxicos refere-se à isoterma de adsorção de Freundlich, conforme pode ser visto em vários trabalhos (VAN BLADEL & MOREALE, 1977; YARON, 1978; WAHID & SETHUNATHAN, 1978; KOSKINEN et alii, 1979; FELSOT & DAHM, 1979; KOSKINEN, 1984, e MARTIN et alii, 1985).

Muitos pesquisadores têm reconhecido que o processo de adsorção de agrotóxicos em solos, influencia não somente a eficácia do composto como também determina o comportamento e o transporte dos mesmos no ambiente. Assim, um considerável número de experimentos foram realizados para caracterizar a adsorção dos agrotóxicos em solos, e foram criticamente analisados em vários artigos de revisão (HAMAKER & THOMPSON, 1972; GREEN, 1974; WEED & WEBER, 1974; HAMAKER, 1975; YARON & SALTZMAN, 1977; GRAHAM-BRYCE, 1981, e RAO & JESSUP, 1983).

Uma estreita relação entre o fenômeno de adsorção de vários agrotóxicos e as propriedades físicas e químicas dos solos tem sido relatada por inúmeros pesquisadores, LIU & CIBES-VIADÉ (1973) determinaram a adsorção do fluometuron, prometrina, Sencor e 2,4-D em 48 solos e os resultados indicaram uma alta correlação entre a adsorção desses herbicidas com o conteúdo de matéria orgânica dos solos. MOREALE & VAN BLADEL (1976) observaram que algumas propriedades dos solos, como matéria orgâni-

ca e pH, foram significativamente relacionadas com a adsorção da anilina e p-cloroanilina. A matéria orgânica dos solos também foi citada no trabalho de CARAZO et alii (1979), como um fator importante na adsorção do carbaril.

WAHID & SETHUNATHAN (1978) determinaram a adsorção e dessorção do paration em solos e observaram que o conteúdo de matéria orgânica foi o fator mais importante na adsorção deste agrotóxico pelos solos. Observaram ainda que, a dessorção do paration em solos com alto teor de matéria orgânica foi praticamente nula.

FELSOT & DAHM (1979) estudando a adsorção de compostos organofosforados e carbamatos em solos, observaram que a adsorção de agrotóxicos pertencentes a esses dois grupos, diminuiu e a dessorção aumentou, quando os solos foram oxidados por tratamento com H_2O_2 .

A influência da matéria orgânica dos solos sobre a adsorção de herbicidas nitrogenados também foi demonstrada por experimentos em solos naturais e resíduos de solos após oxidação com H_2O_2 , realizados por SENESI & TESTINI (1980).

A adsorção dos agrotóxicos permite também uma relação com a mobilidade desses compostos em solos, como demonstrado por BRIGGS (1973). Assim, LORD et alii (1979) encontraram alto grau de correlação entre a adsorção de lindano, paration, malation e carbaril com o movimento destes agrotóxicos em camada delgada de solo, sob influência de fluxo de água.

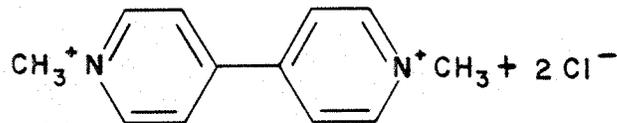
LUCHINI et alii (1984) estudando a adsorção

e mobilidade de diferentes agrotóxicos, associadas a propriedades físicas e químicas de sete solos brasileiros, observaram que quanto maior a porcentagem de matéria orgânica e argila, maior foi o coeficiente de adsorção encontrado e menor a mobilidade dos compostos em placas de camada delgada de solos, traduzidos pelos baixos valores de R_f da maioria dos agrotóxicos estudados.

O comportamento sortivo dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D, que foram objeto de estudo deste trabalho, também já foi investigado por alguns autores, como será agora relacionado.

2.2. Paraquat

CALDERBANK & SLADE (1976), chamam atenção para a importância do comportamento dos herbicidas catiônicos pertencentes ao grupo dos dipiridílios, do qual o paraquat que apresenta a fórmula estrutural a seguir, é integrante. Os autores citam que muitas das aplicações excessivas destes agrotóxicos na agricultura, são decorrentes da rápida perda da ação herbicida quando aplicados ao solo.



A partir da década de 60, uma série de trabalhos foram publicados na tentativa de se estabelecer o

processo de inativação dos herbicidas catiônicos pelos solos. HARRIS & WARREN (1964) estudaram o comportamento sortivo dos herbicidas diquat e paraquat, através de isoterms de adsorção e concluíram que estes compostos foram fortemente adsorvidos por solos orgânicos, argila bentonita e por resinas trocadoras de cátions.

KNIGHT & TOMLINSON (1967) estudando a adsorção do herbicida paraquat em vários solos, definiram o conceito de capacidade máxima de adsorção. Isto foi observado quando a concentração do paraquat na solução em equilíbrio com a suspensão de solo era menor que o limite de detecção do herbicida, significando que todo herbicida estava adsorvido às partículas de solo.

A maioria dos autores concorda que o processo de adsorção do paraquat é influenciado principalmente pela presença de minerais de argila nos solos. KNIGHT & TOMLINSON (1967) ainda observaram que a redução da matéria orgânica do solo por processo de oxidação, não alterou efetivamente a capacidade de adsorção do paraquat pelos solos, indicando desta forma que a inativação deste agrotóxico ocorreu principalmente devido aos minerais de argila.

KNIGHT & DENNY (1970) em estudos do comportamento sortivo do paraquat em argila montmorilonita, revelam alguns mecanismos desta adsorção, mostrando que o herbicida foi adsorvido nos espaços interlaminares do mineral.

GAMAR & MUSTAFA (1975) em estudo de adsor-

ção do paraquat em solos, observaram alta correlação entre a adsorção deste herbicida e a capacidade de troca de cátions (CTC) dos solos estudados. Os autores citam ainda que o processo de adsorção ocorreu por mecanismo de troca iônica, entre o cátion paraquat e as cargas negativas dos solos, o que está de acordo com trabalho de HARRIS & WARREN (1964).

Devido a grande influência das argilas na adsorção do paraquat em solos, a quantidade e o tipo destes minerais determinam a atividade e o comportamento deste herbicida nos solos. COATS et alii (1966) e WEBER et alii (1969) estudando a adsorção do paraquat por minerais de argila, observaram que o herbicida adsorvido por montmorilonita e bentonita, não foi disponível para plantas, ficando portanto inativado. Entretanto, quando adsorvido por caolinita foi ligeiramente liberado, indicando que a adsorção do paraquat pode ser quantitativamente diferente em diferentes adsorventes.

BURNS & AUDUS (1970) observando a interação do herbicida paraquat com o solo através da adsorção do composto por montmorilonita, deixam claro que o paraquat perdeu totalmente sua atividade quando em presença deste mineral.

A adsorção de herbicidas do grupo dos dipiridílios em solos com alto teor de matéria orgânica parece ser um processo inicialmente diferente da adsorção por minerais de argila. BURNS & AUDUS (1970) observando a adsorção do paraquat em solos orgânicos, relatam que o her-

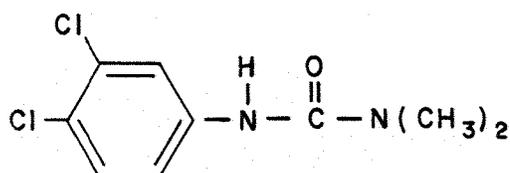
bicida foi inicialmente adsorvido pela matéria orgânica; Entretanto, o composto foi subsequentemente redistribuído sobre os minerais de argila, perdendo a atividade herbicida. Os mesmos autores concluem ainda que quando o paraquat é aplicado ao solo, é possível que a adsorção pela fração orgânica seja mais rápida do que a adsorção pela fração mineral, porém, na continuação do processo finalmente predomina a adsorção do herbicida pela argila.

DAMANAKIS et alii (1970) mostraram que o herbicida adsorvido por solos orgânicos foi disponível para plantas em quantidades que representam uma pequena fração da capacidade máxima de adsorção, embora o composto liberado não fosse lixiviado com água, quando presente nas mesmas quantidades. Este fato deve-se à subsequente transferência dos íons paraquat dos sítios de adsorção da matéria orgânica para os sítios de adsorção da argila.

GAMAR & MUSTAFA (1975) observaram também que apenas 1% do herbicida adsorvido pelos solos foi des-sorvido por três extrações sucessivas com água. Resultados semelhantes foram obtidos por CORWIN & FARMER (1984), estudando a adsorção do diquat, também pertencente ao grupo dos dipiridílios, em sedimentos. Os autores observam que o herbicida não foi des-sorvido do solo após cinco extrações sucessivas com água. Isto nos permite concluir que o processo de adsorção se dá de maneira muito forte, sendo que o composto adsorvido se torna de fato muito pouco disponível.

2.3. Diuron

O comportamento dos herbicidas pertencentes ao grupo das uréias substituídas, entre eles o diuron, cuja fórmula molecular está representada a seguir, não depende apenas das propriedades químicas destes compostos. Segundo GEISSBÜHLER et alii (1975), também os fatores físicos e químicos do ambiente em que eles estão expostos após a aplicação determinam o seu comportamento.



A adsorção dos herbicidas pertencentes a este grupo tem sido analisada como um dos principais processos de dissipação destes compostos nos solos, como relatado por SHEETS (1964). Também KLINGMAN et alii (1982) observam que a adsorção dos herbicidas derivados da uréia se constitui num fator que influencia diretamente a persistência e lixiviação destes compostos no solo.

LIU et alii (1970) estudando a adsorção do diuron, relatam que o comportamento sortivo do herbicida foi significativamente correlacionado com o teor de matéria orgânica e a CTC dos solos estudados. Os autores encontraram também uma correlação negativa entre a adsorção do diuron e o conteúdo de areia dos solos.

Outros autores (HELLING, 1971 e GROVER, 1975), também observam uma estreita relação entre a ad-

sorção do herbicida e o conteúdo de matéria orgânica dos solos, sendo que os dois autores divergem em relação à influência da argila no processo de adsorção deste herbicida.

PECK et alii (1980) estudando adsorção e dessorção do diuron em sedimentos de lago, também encontraram uma correlação direta entre a adsorção do herbicida e a quantidade de matéria orgânica dos sedimentos. LIU et alii (1970), relatam que o diuron teve sua toxicidade aumentada em solos com baixos teores de matéria orgânica, indicando que o herbicida poderia ser mais facilmente des-sorvido desses solos do que em solos onde a porcentagem do material orgânico é maior. Ainda, GROVER (1975) sugere que a relativa adsorção/dessorção do diuron pelos solos é um mecanismo através do qual o herbicida aplicado aos solos pode tornar-se biologicamente inativado, com maior rapidez onde o teor de matéria orgânica é elevado.

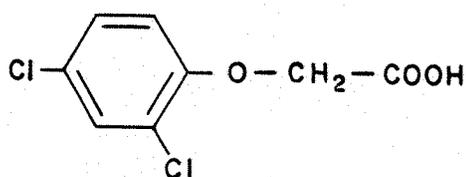
A relação entre a adsorção do diuron e a mobilidade deste composto em camada delgada de solos, foi estudada por HELLING (1971), que observou significativa correlação entre a redução da mobilidade deste herbicida com o conteúdo de argila e matéria orgânica de solos não montmoriloníticos. Isto significa portanto, uma relação inversa entre a adsorção e a mobilidade do herbicida diuron em solos.

Também em relação à temperatura, PECK et alii (1980) acharam correlação inversa. Os autores relatam que quanto maior a temperatura, menor o coeficiente de

adsorção encontrado para os solos. Os autores determinaram ainda o calor de adsorção do diuron para alguns solos, e concluem que, devido ao baixo valor encontrado, o mecanismo de adsorção envolvido no processo se dá por forças de Van der Waals, portanto uma adsorção física.

2.4. 2,4-D

O herbicida 2,4-D que apresenta a fórmula indicada a seguir, é um composto aniônico pertencente ao grupo dos fenoxiderivados.



A adsorção deste herbicida foi estudada por LIU & CIBES-VIADÉ (1973) em 48 solos de Porto Rico. Os experimentos revelaram que o 2,4-D foi adsorvido numa faixa de zero a 33%, tendo uma adsorção média de 12,4% em relação à quantidade aplicada. A baixa adsorção do herbicida 2,4-D em solos, foi atribuída, segundo os autores ao fato de que as cargas negativas dos colóides dos solos repelem o herbicida. Este fenômeno ocorre por que o 2,4-D em solução aquosa encontra-se geralmente na forma aniônica, portanto carregado negativamente. De fato, GROVER & SMITH (1974) estudando a adsorção do herbicida 2,4-D nas formas do ácido livre e do sal dimetilamina, observaram uma adsorção insignificante do herbicida por resinas tro-

adoras de cátions, argilas e celulose. Isto indica que o composto não tem afinidade por superfícies negativamente carregadas.

WILSON & CHENG (1978) em estudos de laboratório para determinar a adsorção do 2,4-D em solos, observaram que o herbicida foi adsorvido com maior intensidade pelas frações de solos de zero a 5cm de profundidade, do que nas demais frações utilizadas, ou seja, pelas frações com maior conteúdo orgânico. A análise de regressão linear das variáveis estudadas pelos autores, indica uma alta correlação entre o conteúdo de matéria orgânica dos solos e a adsorção do 2,4-D. Isto reafirma os resultados obtidos por LIU & CIBES-VIADÉ (1973), que citam a matéria orgânica dos solos como o componente de maior índice de correlação com a adsorção do herbicida.

MOREALE & VAN BLADEL (1980) investigaram os parâmetros físicos e químicos dos solos responsáveis pela adsorção do 2,4-D. Suas análises estatísticas mostram mais uma vez que a matéria orgânica, pH e Alumínio trocável podem ser utilizados como características principais na determinação da porcentagem de adsorção do herbicida. Os resultados demonstram também que, a variação da concentração do 2,4-D na solução em equilíbrio com o solo teve um efeito insignificante na quantidade do herbicida adsorvido.

KHAN (1973) em estudos de cinética e equilíbrio de adsorção do 2,4-D por ácidos húmicos, conclui que a adsorção inicial do composto foi devida a uma difu-

são das moléculas do herbicida sobre a superfície da substância húmica. Entretanto, aumentando-se o tempo disponível para a adsorção, o processo torna-se mais lento, ocorrendo então difusão do composto para o interior das partículas dos ácidos húmicos.

A dessorção do 2,4-D foi correlacionada ainda, com a porcentagem do herbicida inicialmente adsorvido, segundo MOREALE & VAN BLADEL (1980). Também WILSON & CHENG (1978) haviam observado que o 2,4-D adsorvido por alguns solos, foi gradualmente dessorvido por sucessivas diluições, por adição de água à solução do herbicida em contato com o solo.

Segundo RIPPEN et alii (1982) a mobilidade de um herbicida no ambiente é determinada, entre outros fatores, pela adsorção do composto sobre superfícies naturais, assim, o coeficiente de adsorção do 2,4-D em alguns materiais orgânicos, inorgânicos e solos naturais foi determinado. Com algumas exceções, os constituintes orgânicos dos solos foram os principais responsáveis pelas propriedades de adsorção e conseqüentemente, pela mobilidade do herbicida. Também HELLING (1971) observa que o movimento de agrotóxicos em solos é frequentemente governado pela adsorção do composto. Este autor determinou que a mobilidade do 2,4-D em solos foi diretamente correlacionada com o pH, que por sua vez também exerce uma significativa influência na adsorção do herbicida. MOREALE & VAN BLADEL (1980) em experimentos de lixiviação em solos, também revelam que a mobilidade do herbicida foi inversamen-

te relacionada com a quantidade do herbicida adsorvido.

THOMPSON et alii (1984) estudando a persistência do 2,4-D em solos, observaram que a dissipação do herbicida foi menor em um solo caracterizado pelo elevado conteúdo de matéria orgânica e baixo valor de pH, características que promovem uma grande adsorção do herbicida, conseqüentemente maior persistência do composto no solo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Solos

Amostras dos solos Terra Roxa Estruturada (TRE), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho Escuro (LVE) e Gley Húmicos (GH-1 e GH-2) foram coletadas de parcelas do campo experimental do Instituto Agrônomo de Campinas, Fazenda Santa Eliza, Campinas, à profundidade de 0-30cm. O solo Podzólico Vermelho Amarelo (PVA) foi obtido na Seção de Fertilidade de Solo e Nutrição de Plantas, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, Piracicaba, tendo sido coletado à mesma profundidade.

As análises químicas e granulométricas destes solos foram processadas pelo Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP, Piracicaba, e as características dos solos estão descritas na Tabela 1.

Antes de serem utilizados nos experimentos, os solos foram secados ao ar livre, à sombra e passados em peneira com malha de 2,0mm para homogeneização.

TABELA 1 - Características físicas e químicas das amostras dos solos Terra Roxa Estruturada (TRE), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho Escuro (LVE), Gley Húmicos (GH-1 e GH-2) e Podzólico Vermelho Amarelo (PVA).^{a/}

Características	TRE	LVA	LVE	GH-1	GH-2	PVA
Físicas	%					
areia	30,1	59,3	29,4	42,0	59,4	84,8
limo	34,0	11,0	31,6	32,4	15,8	8,0
argila	35,9	29,7	39,0	25,6	24,8	7,2
Químicas						
matéria orgânica	2,48	1,34	2,53	5,27	1,91	0,67
matéria orgânica residual	1,12	0,74	1,02	1,12	0,74	0,57
	Meq/100g de solo					
Ca ²⁺	3,92	0,36	1,88	1,30	1,72	0,38
Mg ²⁺	1,36	0,28	0,88	0,54	0,80	0,11
K ⁺	0,29	0,07	0,17	0,05	0,11	0,12
Al ³⁺	0,08	1,09	0,16	3,52	0,83	1,22
H ⁺	2,96	3,04	4,00	15,44	4,77	2,86
PO ₄ ³⁻	0,07	0,02	0,03	1,14	0,09	0,11
pH (H ₂ O)	6,1	5,3	5,6	4,9	5,5	4,7

a/ Determinadas pelo Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP, Piracicaba.

3.1.2. Herbicidas

Os herbicidas paraquat: 1,1'-dimetil-4,4'-dicloreto de dipiridílio; diuron: 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetil uréia e 2,4-D: ácido 2,4-diclorofenoxiacético, grau técnico, utilizados nos experimentos como carregadores, foram obtidos na Seção de Química do Instituto Biológico de São Paulo.

Os herbicidas correspondentes radiomarcados: paraquat, (metil- ^{14}C), atividade específica de 1,22 GBq/mmol e 2,4-D, diclorofenoxi(^{14}C)ácido acético, atividade específica de 1,15 GBq/mmol, foram obtidos no Centro de Radioquímica, Amersham, Inglaterra, que citou pureza radioquímica de 98% e 97% respectivamente. O herbicida diuron, (carbolina- ^{14}C), atividade específica de 0,274 GBq/mmol, com pureza radioquímica de 99% foi obtido no Instituto de Isótopos da Academia de Ciências da Hungria. As principais características físico-químicas dos herbicidas utilizados nos testes, estão descritas na Tabela 2.

3.2. Métodos

O presente trabalho foi realizado no Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico, da Secretaria de Agricultura do Estado de São Paulo.

3.2.1. Preparo das soluções

As soluções estoques do princípio ativo de cada herbicida utilizado como carregador, foram prepa-

TABELA 2 - Características físico-químicas dos herbicidas. a/

Características				
Herbicidas	Fórmula molecular	Peso molecular	Solubilidade H ₂ O (ppm)	Classificação
<u>paraquat</u>				
1,1'-dimetil-4,4'-dipiridílio dicloreto	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Cl ₂	257,2	10 ⁶	catiônico
<u>diuron</u>				
3-(3,4-diclorofenil)-1,1'-dimetil uréia	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233,1	42	não - iônico
<u>2,4-D</u>				
ácido 2,4-diclorofenoxiacético	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221,0	650	aniónico

a/ Baseados em dados da Weed Science Society of America, 1974.

das em solução aquosa de CaCl_2 0,01M, respeitando-se a solubilidade de cada composto em água.

Seis diluições da solução estoque de cada herbicida foram preparadas para se obter novas soluções com concentrações de 1,0 $\mu\text{g/ml}$; 5,0 $\mu\text{g/ml}$; 10,0 $\mu\text{g/ml}$; 15,0 $\mu\text{g/ml}$; 20,0 $\mu\text{g/ml}$ e 40,0 $\mu\text{g/ml}$.

O herbicida correspondente marcado com o radioisótopo Carbono-14, foi diluído em cada uma dessas soluções de forma que apresentasse atividade de 0,6KBq/ml. A atividade específica de cada solução foi: 0,6KBq/ μg ; 0,12KBq/ μg ; 0,06KBq/ μg ; 0,04KBq/ μg ; 0,03KBq/ μg e 0,015KBq/ μg respectivamente.

3.2.2. Tratamento dos solos

Os testes foram efetuados com solos oxidados e não oxidados, para se determinar a influência da matéria orgânica no comportamento sortivo dos herbicidas.

As amostras de todos os solos foram separadas em dois grupos de sub-amostras, cada um contendo os mesmos tipos de solos. O primeiro grupo foi estudado sem que houvesse alteração no conteúdo de matéria orgânica natural, e o segundo foi oxidado por tratamento com H_2O_2 para remoção de parte do carbono orgânico, segundo método citado por VERDADE (1954).

Os solos oxidados foram então analisados pelo Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP, Pi-

racicaba, para a determinação da matéria orgânica residual. Os resultados estão descritos na Tabela 1.

3.2.3. Experimento de adsorção e dessorção

Experimentos de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D, em função de várias concentrações dos herbicidas, foram realizados com os seis solos não oxidados. Procedimento semelhante foi utilizado com os solos oxidados, porém, neste caso os experimentos foram realizados com apenas uma concentração do herbicida (1,0µg/ml).

Os ensaios foram realizados em condições de laboratório a $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

3.2.3.1. Adsorção

Para cada 1,0g de solo foram adicionados 10,0ml da solução de herbicida carregador mais o herbicida marcado com Carbono-14, em tubos de centrífuga. O conjunto solo/solução de herbicida foi agitado mecanicamente por 24 horas para se obter uma melhor partição entre o herbicida e o solo.

O experimento foi repetido para os seis solos, sendo realizados em 3 repetições e um branco, de solução aquosa de herbicida sem solo, que serviu como padrão, para todas as concentrações de cada herbicida.

Após o período de agitação os tubos foram centrifugados a 2.500 rotações por minuto durante 15 minu-

tos. As alíquotas de 1,0ml da solução sobrenadante de cada tubo foram colocadas em frascos de cintilação onde receberam 10,0ml de uma solução cintiladora contendo 4,0g de PPO (2,5-difeniloxazol), 200mg de POPOP (1,4-di-2-5-feniloxazol) benzeno, 666ml de tolueno e 333ml de Renex-95 (Atlas Ind. Química), conforme PATTERSON & GREENE modificado por MESQUITA & RÜEGG (1984).

A quantificação do radioisótopo foi feita pelo sistema de cintilação em líquido modelo Beckman LS-100, por 10,0 minutos, e as correções para "quenching" foram efetuadas usando-se o método da razão de canal com fonte externa. A quantidade de herbicida adsorvido foi determinada pela diferença entre a concentração do padrão (branco), e a concentração do herbicida na solução após o equilíbrio com o solo.

3.2.3.2. Dessorção

O líquido sobrenadante remanescente após a retirada da alíquota para determinação da concentração de herbicida adsorvido foi cuidadosamente decantado e 10,0ml da solução aquosa de CaCl_2 0,01M sem herbicida, foram adicionados novamente ao tubo de centrífuga contendo solo-herbicida adsorvido. As amostras foram novamente agitadas por 24 horas, centrifugadas, e novas alíquotas de 1,0ml da solução sobrenadante foram retiradas para análise da quantidade dessorvida. A quantidade de herbicida dessorvido do solo para a solução adicionada, foi diretamente de-

terminada pela medida da concentração do herbicida nesta solução.

3.3. Cálculos

3.3.1. Quantidade de herbicida adsorvido

A quantidade de herbicida adsorvido em 1,0g de solo, para cada concentração estudada, foi determinada utilizando-se a seguinte equação:

$$A_S = V/M (C_b - C_e) \quad (1)$$

onde:

A_S = quantidade de herbicida adsorvido por grama de solo ($\mu\text{g/g}$).

V = volume de solução de herbicida adicionado (ml).

M = peso de solo (g).

C_b = concentração de herbicida na solução padrão (branco) ($\mu\text{g/ml}$).

C_e = concentração de herbicida na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g/ml}$).

3.3.2. Quantidade de herbicida dessorvido

A quantidade de herbicida dessorvido de solo para a solução aquosa de CaCl_2 0,01M, sem herbicida foi determinada diretamente, utilizando-se a equação a seguir:

$$A_D = C_{ed} \cdot V \quad (2)$$

onde:

A_D = quantidade de herbicida desorvido por grama de solo ($\mu\text{g/g}$).

C_{ed} = concentração de herbicida na solução em equilíbrio no processo de desorção ($\mu\text{g/ml}$).

V = volume de solução aquosa de CaCl_2 0,01M, sem herbicida (ml).

3.3.3. Isotermas

A isoterma de adsorção representa a relação entre a quantidade de um herbicida adsorvido a partir de soluções à várias concentrações, e a quantidade remanescente nestas soluções após determinado período de equilíbrio com um dado solo, à temperatura constante.

A isoterma de desorção representa a relação entre a quantidade de um herbicida ainda remanescente no solo, após o processo de desorção, e a quantidade do agrotóxico liberada para a solução aquosa, originalmente sem o composto, após equilíbrio a uma dada temperatura.

O modelo matemático de Freundlich, tem sido o mais utilizado para descrever estas relações. Segundo este modelo temos:

$$A = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

sendo a forma linear desta equação dada por:

$$\text{Log } A = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_e \quad (3)$$

onde:

A = quantidade de herbicida adsorvido ou ainda remanes-

cente no solo ($\mu\text{g/g}$).

C_e = concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g/ml}$).

K_F = coeficiente de adsorção ou dessorção ($\mu\text{g/g}$).

$1/n$ = grau de linearidade da adsorção ou dessorção.

Tanto K_F como $1/n$, são parâmetros de regressão característicos para cada sistema solo-herbicida estudado. Sob as condições do experimento, a capacidade de adsorção ou dessorção (K_F) é a quantidade de herbicida adsorvido ou remanescente no solo, quando a concentração da solução em equilíbrio é igual a unidade ($1,0\mu\text{g/ml}$). O parâmetro $1/n$ indica o grau em que a isoterma de adsorção ou dessorção do herbicida no solo é função da concentração da solução em equilíbrio, isto é, a isoterma será estritamente linear quando o valor obtido para $1/n$ for igual à unidade.

3.3.4. Análise estatística dos resultados

A análise estatística a partir dos resultados obtidos de coeficientes de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em seis solos, foi feita usando-se a análise de variância com delineamento fatorial. Empregou-se a diferença mínima significativa (DMS) e utilizou-se a distribuição de "t" para o teste de contraste entre as médias.

4. RESULTADOS

4.1. Quantidade de herbicida adsorvido, desorvido e remanescente em solos não oxidados, em função da concentração inicial da solução.

As concentrações dos herbicidas adsorvidos e desorvidos pelos solos, foram calculadas segundo os itens 3.3.1 e 3.3.2 respectivamente. Os valores das concentrações remanescentes nos solos após o processo de desorção, foram obtidos pela diferença entre as quantidades adsorvidas e desorvidas.

As Tabelas 3, 4 e 5 representam as quantidades de paraquat adsorvido, desorvido e remanescente nos seis solos estudados, usando-se várias concentrações iniciais. A partir das tabelas depreende-se que a concentração do paraquat adsorvido pelos solos, foi praticamente igual à concentração adicionada, para todas as concentrações. Observamos também que a capacidade de adsorção do herbicida pelos solos foi independente da concentração inicial aplicada.

Comparando-se as quantidades do herbicida paraquat adsorvido pelos solos em função das concentrações adicionadas, verificamos que de maneira geral, os solos Gley Húmicos (GH-1 e GH-2) e Podzólico Vermelho

TABELA 3 - Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida paraquat adsorvido, desorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução ($1,0\mu\text{g/ml}$ e $5,0\mu\text{g/ml}$).

SOLO	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ($\mu\text{g/ml}$) ^{a/}					
	1,0			5,0		
^{b/}	ADSORVIDO	DESORVIDO	REMANESCENTE	ADSORVIDO	DESORVIDO	REMANESCENTE
TRE	9,76 [±] 0,02	0,18 [±] 0,02	9,58 [±] 0,02	45,63 [±] 6,19	0,61 [±] 0,03	45,03 [±] 0,05
LVA	9,79 [±] 0,04	0,17 [±] 0,01	9,62 [±] 0,01	48,66 [±] 0,07	0,78 [±] 0,19	48,78 [±] 0,19
LVE	9,73 [±] 0,01	0,21 [±] 0,02	9,52 [±] 0,02	48,88 [±] 0,04	0,64 [±] 0,06	48,24 [±] 0,06
GH-1	9,89 [±] 0,01	0,09 [±] 0,02	9,80 [±] 0,02	49,41 [±] 0,10	0,53 [±] 0,05	48,89 [±] 0,05
GH-2	9,88 [±] 0,01	0,13 [±] 0,03	9,76 [±] 0,03	49,27 [±] 0,03	0,56 [±] 0,07	48,71 [±] 0,07
PVA	9,84 [±] 0,01	0,13 [±] 0,03	9,71 [±] 0,03	49,29 [±] 0,03	0,52 [±] 0,06	48,78 [±] 0,06

a/ Total de 10,0ml

b/ Notação dos solos vide Tabela 1.

TABELA 4 - Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida paraquat adsorvido, desorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução ($10,0\mu\text{g/ml}$ e $15,0\mu\text{g/ml}$).

		CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ($\mu\text{g/ml}$) ^{a/}				
		10,0	15,0			
b/						
SOLO	ADSORVIDO	DESORVIDO	REMANESCENTE	ADSORVIDO	DESORVIDO	REMANESCENTE
TRE	97,62 \pm 0,16	1,26 \pm 0,09	96,37 \pm 0,09	146,62 \pm 0,19	2,47 \pm 0,58	144,15 \pm 0,58
LVA	97,83 \pm 0,05	1,42 \pm 0,12	96,41 \pm 0,12	146,59 \pm 0,36	2,76 \pm 0,11	143,82 \pm 0,11
LVE	98,43 \pm 0,15	1,70 \pm 0,15	96,73 \pm 0,15	147,20 \pm 0,67	2,63 \pm 0,05	144,57 \pm 0,05
GH-1	98,67 \pm 0,59	0,77 \pm 0,09	97,90 \pm 0,09	148,36 \pm 0,06	1,20 \pm 0,11	147,18 \pm 0,11
GH-2	98,86 \pm 0,05	0,78 \pm 0,16	98,08 \pm 0,16	148,46 \pm 0,18	1,52 \pm 0,17	146,94 \pm 0,17
PVA	98,82 \pm 0,09	1,04 \pm 0,24	97,78 \pm 0,24	148,04 \pm 0,18	2,35 \pm 0,02	145,69 \pm 0,02

a/ Total de 10,0ml

b/ Notação dos solos vide Tabela 1.

TABELA 5 - Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida paraquat adsorvido, desorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução ($20,0\mu\text{g/ml}$ e $40,0\mu\text{g/ml}$).

SOLO	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ($\mu\text{g/ml}$) ^{a/}					
	20,0	40,0	20,0	40,0	20,0	40,0
b/	ADSORVIDO	DESORVIDO	REMANESCENTE	ADSORVIDO	DESORVIDO	REMANESCENTE
TRE	190,25 [±] 0,23	5,07 [±] 0,07	185,10 [±] 0,07	389,09 [±] 1,06	6,43 [±] 0,18	382,64 [±] 0,18
LVA	195,27 [±] 0,05	3,62 [±] 0,31	191,66 [±] 0,31	385,38 [±] 0,24	7,95 [±] 0,23	377,44 [±] 0,23
LVE	194,27 [±] 0,68	5,37 [±] 0,58	188,90 [±] 0,57	388,67 [±] 0,42	7,33 [±] 0,53	381,34 [±] 0,53
GH-1	197,60 [±] 0,15	2,25 [±] 0,02	195,35 [±] 0,02	395,61 [±] 0,28	3,67 [±] 0,82	391,94 [±] 0,82
GH-2	197,68 [±] 0,22	1,52 [±] 0,39	196,86 [±] 0,39	394,69 [±] 0,15	4,04 [±] 0,39	390,65 [±] 0,39
PVA	197,07 [±] 0,28	2,03 [±] 0,30	195,05 [±] 0,30	390,04 [±] 0,07	6,43 [±] 1,11	383,61 [±] 1,11

a/ Total de 10,0ml

b/ Notação dos solos vide Tabela 1.

Amarelo (PVA) apresentaram uma pequena diferença na quantidade adsorvida em relação aos demais. A quantidade média do herbicida adsorvido por estes solos, foi de aproximadamente 9,9 μ g para 10,0 μ g adicionadas (Tabela 3), atingindo 388,7 μ g quando a concentração do paraquat na solução adicionada foi de 400,0 μ g (Tabela 5), resultando numa porcentagem média de adsorção igual a 98,7%.

Os solos Terra Roxa Estruturada (TRE), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho Escuro (LVE), adsorveram quantidades menores do herbicida em relação aos anteriores, variando de aproximadamente 9,76 μ g até 380,5 μ g para uma concentração de paraquat adicionada de 10,0 μ g e 400,0 μ g respectivamente (Tabelas 3 e 5), o que representa uma porcentagem média de 97,0%.

A quantidade de paraquat desorvido, ou seja, liberado do solo para a solução aquosa de CaCl_2 0,01M, após a adsorção, foi praticamente insignificante quando comparada ao total do herbicida adsorvido. Assim, observando-se a quantidade de paraquat adsorvido e desorvido (Tabelas 3,4 e 5), verifica-se que o herbicida remanescente em todos os solos, apresenta-se em concentração bastante elevada, isto é, muito próximo da concentração inicialmente adsorvida. Isto significa que praticamente não ocorreu desorção do paraquat.

As tabelas 6,7 e 8, apresentam as concentrações do herbicida diuron adsorvido, desorvido e remanescente nos solos.

Comparando-se as quantidades adsorvidas em

TABELA 6 - Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida diuron adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução ($1,0\mu\text{g/ml}$ e $5,0\mu\text{g/ml}$).

SOLO	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ($\mu\text{g/ml}$) ^{a/}					
	1,0	1,0	5,0	5,0	5,0	
b/	ADSORVIDO	DESSORVIDO	REMANESCENTE	ADSORVIDO	DESSORVIDO	REMANESCENTE
TRE	5,56 \pm 0,01	1,79 \pm 0,06	3,76 \pm 0,06	25,00 \pm 0,84	9,99 \pm 0,36	15,34 \pm 0,22
LVA	4,86 \pm 0,07	1,81 \pm 0,04	3,04 \pm 0,04	22,56 \pm 1,27	9,16 \pm 0,88	13,41 \pm 0,88
LVE	3,33 \pm 0,10	1,61 \pm 0,15	1,72 \pm 0,15	15,18 \pm 0,35	7,95 \pm 0,49	7,33 \pm 0,51
GH-1	7,13 \pm 0,01	1,66 \pm 0,10	5,49 \pm 0,85	34,86 \pm 0,35	7,45 \pm 0,44	27,41 \pm 0,44
GH-2	5,66 \pm 0,11	1,40 \pm 0,10	4,27 \pm 0,10	25,04 \pm 0,46	7,15 \pm 0,34	17,89 \pm 0,34
PVA	1,62 \pm 0,16	1,16 \pm 0,03	0,46 \pm 0,03	8,20 \pm 0,14	5,29 \pm 0,80	2,91 \pm 0,80

a/ Total de 10,0ml

b/ Notação dos solos vide Tabela 1.

TABELA 7 - Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida diuron adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução ($10,0\mu\text{g/ml}$ e $15,0\mu\text{g/ml}$).

SOLO	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ($\mu\text{g/ml}$) ^{a/}					
	10,0			15,0		
	ADSORVIDO	DESSORVIDO	REMANESCENTE	ADSORVIDO	DESSORVIDO	REMANESCENTE
TRE	48,67 \pm 0,57	15,99 \pm 0,62	32,68 \pm 0,62	59,70 \pm 1,61	23,72 \pm 1,29	35,98 \pm 1,29
LVA	48,76 \pm 0,82	15,74 \pm 0,51	33,01 \pm 0,51	46,00 \pm 0,98	25,39 \pm 0,88	20,62 \pm 0,88
LVE	34,40 \pm 1,76	13,50 \pm 0,88	20,90 \pm 0,88	42,27 \pm 1,66	23,59 \pm 1,93	18,68 \pm 1,93
GH-1	67,91 \pm 2,50	14,45 \pm 0,35	53,45 \pm 0,35	99,89 \pm 1,02	18,87 \pm 0,18	81,02 \pm 0,18
GH-2	36,17 \pm 0,61	14,57 \pm 0,55	21,60 \pm 0,55	57,16 \pm 1,33	21,24 \pm 0,28	34,08 \pm 0,28
PVA	18,46 \pm 1,79	10,09 \pm 0,70	8,34 \pm 0,70	31,59 \pm 2,17	17,55 \pm 0,22	14,04 \pm 0,23

a/ Total de 10,0ml

b/ Notação dos solos vide Tabela 1.

TABELA 8 - Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida diuron adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução ($20,0\mu\text{g/ml}$ e $40,0\mu\text{g/ml}$).

SOLO	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ($\mu\text{g/ml}$) ^{a/}					
	20,0			40,0		
	ADSORVIDO	DESSORVIDO	REMANESCENTE	ADSORVIDO	DESSORVIDO	REMANESCENTE
TRE	75,43 [±] 1,85	31,55 [±] 0,98	43,88 [±] 0,98	148,84 [±] 6,08	63,39 [±] 3,35	85,45 [±] 3,35
LVA	77,38 [±] 2,49	35,62 [±] 1,53	41,77 [±] 1,53	119,35 [±] 6,24	66,72 [±] 5,51	52,64 [±] 5,51
LVE	48,24 [±] 2,13	26,37 [±] 1,86	21,87 [±] 1,86	96,70 [±] 2,55	77,10 [±] 2,29	19,59 [±] 2,29
GH-1	132,43 [±] 3,25	26,85 [±] 0,82	105,59 [±] 0,82	231,98 [±] 4,35	54,06 [±] 0,99	177,92 [±] 0,99
GH-2	79,99 [±] 1,31	26,16 [±] 1,00	53,83 [±] 1,00	154,93 [±] 3,36	47,50 [±] 3,36	107,44 [±] 3,36
PVA	38,47 [±] 0,99	18,75 [±] 0,47	19,72 [±] 0,47	76,27 [±] 5,28	38,12 [±] 3,16	38,14 [±] 3,16

a/ Total de 10,0ml

b/ Notação dos solos vide Tabela 1.

cada um dos solos, verifica-se que ao contrário do paraquat, houve diferença de adsorção de acordo com o tipo de solo. Assim os solos GH-1 e GH-2 apresentaram os maiores valores de adsorção para todas as concentrações estudadas. Por outro lado, o solo PVA apresenta o menor índice de adsorção. Desta forma temos que: o solo GH-1 com maior capacidade de adsorção de diuron, apresentou uma variação na quantidade do herbicida adsorvido de 7,1 μ g para 232,0 μ g quando as quantidades do herbicida nas soluções adicionadas eram de 10,0 μ g e 400,0 μ g respectivamente; o solo PVA apresenta apenas 1,6 μ g e 76,3 μ g para as mesmas quantidades adicionadas (Tabelas 6 e 8).

O total de diuron desorvido dos solos foi dependente da concentração do herbicida inicialmente adsorvido e, também ao contrário do que se observou para o paraquat, a quantidade do composto desorvido representa uma parte importante do total inicialmente adsorvido, o que resultou numa quantidade bem menor de herbicida remanescente nos solos, quando comparadas com a quantidade adsorvida.

Os resultados de adsorção, desorção e quantidade do herbicida 2,4-D remanescente nos solos em função da concentração inicial da solução, estão descritos nas Tabelas 9, 10 e 11.

Podemos observar que o 2,4-D foi o herbicida menos adsorvido pela maioria dos solos, com exceção dos solos GH-1 e GH-2 que apresentaram as maiores concentrações adsorvidas. Assim, os solos TRE, LVA, LVE e PVA

TABELA 9 - Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida 2,4-D adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução ($1,0\mu\text{g/ml}$ e $5,0\mu\text{g/ml}$).

SOLO ^{b/}	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ($\mu\text{g/ml}$) ^{a/}					
	1,0			5,0		
	ADSORVIDO	DESORVIDO	REMANESCENTE	ADSORVIDO	DESORVIDO	REMANESCENTE
TRE	1,61 \pm 0,36	1,51 \pm 0,13	0,10 \pm 0,01	11,00 \pm 1,27	6,33 \pm 0,26	4,67 \pm 0,26
LVA	1,81 \pm 0,92	1,57 \pm 0,06	0,23 \pm 0,06	12,94 \pm 1,54	7,72 \pm 0,35	5,22 \pm 0,35
LVE	1,62 \pm 0,55	1,43 \pm 0,04	0,19 \pm 0,04	9,73 \pm 2,13	6,74 \pm 0,13	2,99 \pm 0,13
GH-1	7,75 \pm 0,07	1,16 \pm 0,09	6,59 \pm 0,09	32,34 \pm 2,52	7,41 \pm 0,27	24,93 \pm 0,27
GH-2	3,78 \pm 0,34	1,70 \pm 0,20	2,08 \pm 0,20	15,02 \pm 0,21	5,43 \pm 0,27	9,58 \pm 0,27
PVA	1,09 \pm 0,75	1,02 \pm 0,02	0,08 \pm 0,02	11,19 \pm 0,27	5,83 \pm 0,20	5,36 \pm 0,20

a/ Total de 10,0ml

b/ Notação dos solos vide Tabela 1.

TABELA 10 - Concentração ($\mu\text{g/g}$) do herbicida 2,4-D adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução ($10,0\mu\text{g/ml}$ e $15,0\mu\text{g/ml}$).

SOLO ^{b/}	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ($\mu\text{g/ml}$) ^{a/}					
	10,0		15,0			
	ADSORVIDO	DESSORVIDO	REMANESCENTE	ADSORVIDO	DESSORVIDO	REMANESCENTE
TRE	21,49 [±] 3,16	14,46 [±] 0,38	7,02 [±] 0,36	24,55 [±] 0,26	19,06 [±] 0,42	5,22 [±] 0,42
LVA	22,87 [±] 3,52	17,48 [±] 0,38	5,39 [±] 0,38	36,23 [±] 3,78	24,65 [±] 2,41	11,57 [±] 2,41
LVE	16,41 [±] 3,61	14,90 [±] 0,18	1,50 [±] 0,18	38,27 [±] 4,45	21,12 [±] 1,61	17,16 [±] 1,61
GH-1	63,74 [±] 4,94	14,10 [±] 0,18	49,69 [±] 0,18	78,10 [±] 2,09	24,99 [±] 1,28	53,12 [±] 1,28
GH-2	23,30 [±] 0,88	14,49 [±] 0,48	8,26 [±] 0,48	43,25 [±] 2,60	26,02 [±] 0,55	17,23 [±] 0,55
PVA	12,61 [±] 3,17	9,52 [±] 0,42	3,09 [±] 0,42	31,39 [±] 2,20	13,52 [±] 0,81	17,87 [±] 0,81

a/ Total de 10,0ml

b/ Notação dos solos vide Tabela 1.

TABELA 11 - Concentração (µg/g) do herbicida 2,4-D adsorvido, dessorvido e remanescente nos solos, em função da concentração inicial da solução (20,0µg/ml e 40,0µg/ml).

SOLO	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO (µg/ml) a/					
	20,0			40,0		
	ADSORVIDO	DESSORVIDO	REMANESCENTE	ADSORVIDO	DESSORVIDO	REMANESCENTE
TRE	38,45 [±] 0,96	26,99 [±] 0,79	11,46 [±] 0,79	55,84 [±] 8,14	41,20 [±] 4,60	14,64 [±] 4,60
LVA	38,04 [±] 1,70	27,03 [±] 0,37	11,01 [±] 0,37	69,50 [±] 6,36	61,39 [±] 1,77	8,17 [±] 1,77
LVE	38,06 [±] 2,11	30,86 [±] 1,43	7,20 [±] 1,43	58,06 [±] 2,24	56,52 [±] 2,23	1,54 [±] 2,24
GH-1	124,28 [±] 2,10	24,59 [±] 1,64	99,69 [±] 1,64	229,63 [±] 8,70	58,90 [±] 1,83	170,73 [±] 1,83
GH-2	52,62 [±] 3,57	23,50 [±] 0,33	29,12 [±] 0,33	104,71 [±] 4,75	58,02 [±] 0,74	46,69 [±] 0,74
PVA	32,18 [±] 4,99	17,82 [±] 1,28	14,37 [±] 1,28	75,51 [±] 6,39	36,05 [±] 1,71	39,49 [±] 1,71

a/ Total de 10ml

b/ Notação dos solos vide Tabela 1.

apresentaram adsorção média que variou de 1,5 μ g, para 10,0 μ g de 2,4-D adicionado, até 64,7 μ g quando foram adicionados 400,0 μ g do composto aos solos. Muito abaixo portanto da adsorção ocorrida no solo GH-1 que foi de 7,7 μ g adsorvido para uma concentração de 10,0 μ g adicionada e 229,6 μ g para 400,0 μ g aplicados (Tabelas 9 e 11).

A concentração de 2,4-D liberada do solo, após o processo de dessorção foi, da mesma forma que para o diuron, dependente da quantidade inicialmente adsorvida. Verifica-se também que a quantidade do herbicida 2,4-D remanescente foi bastante inferior à quantidade adsorvida, em todos os solos (Tabelas 9, 10 e 11).

As Figuras 2, 3, 4, 5, 6 e 7, representam as porcentagens dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes em cada solo, após o processo de dessorção, em função das várias concentrações iniciais.

Pode-se notar que o paraquat foi o herbicida mais fortemente retido por todos os solos, não dependendo da concentração inicialmente adicionada e, que a porcentagem de retenção deste herbicida foi maior do que 90% para todos os solos. O diuron, aparece como o herbicida mais adsorvido depois do paraquat, porém, observamos uma certa variação na porcentagem retida em função da concentração inicial da solução adicionada. O herbicida 2,4-D foi o composto menos retido pela maioria dos solos, com exceção do PVA (Figura 7), que reteve mais o 2,4-D do que o diuron.

De maneira geral, podemos dizer que a ordem

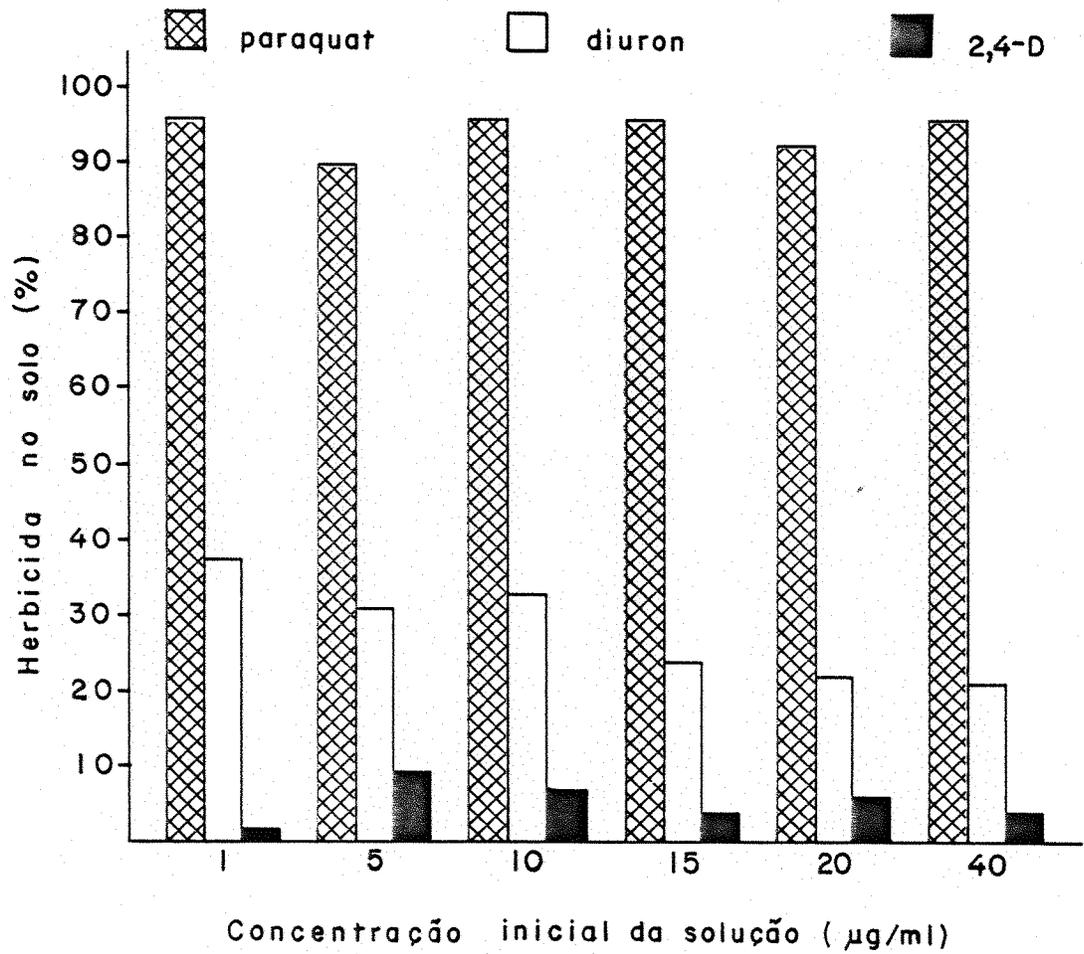


FIGURA 2 - Porcentagem dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes no solo TRE, após o processo de dessorção.

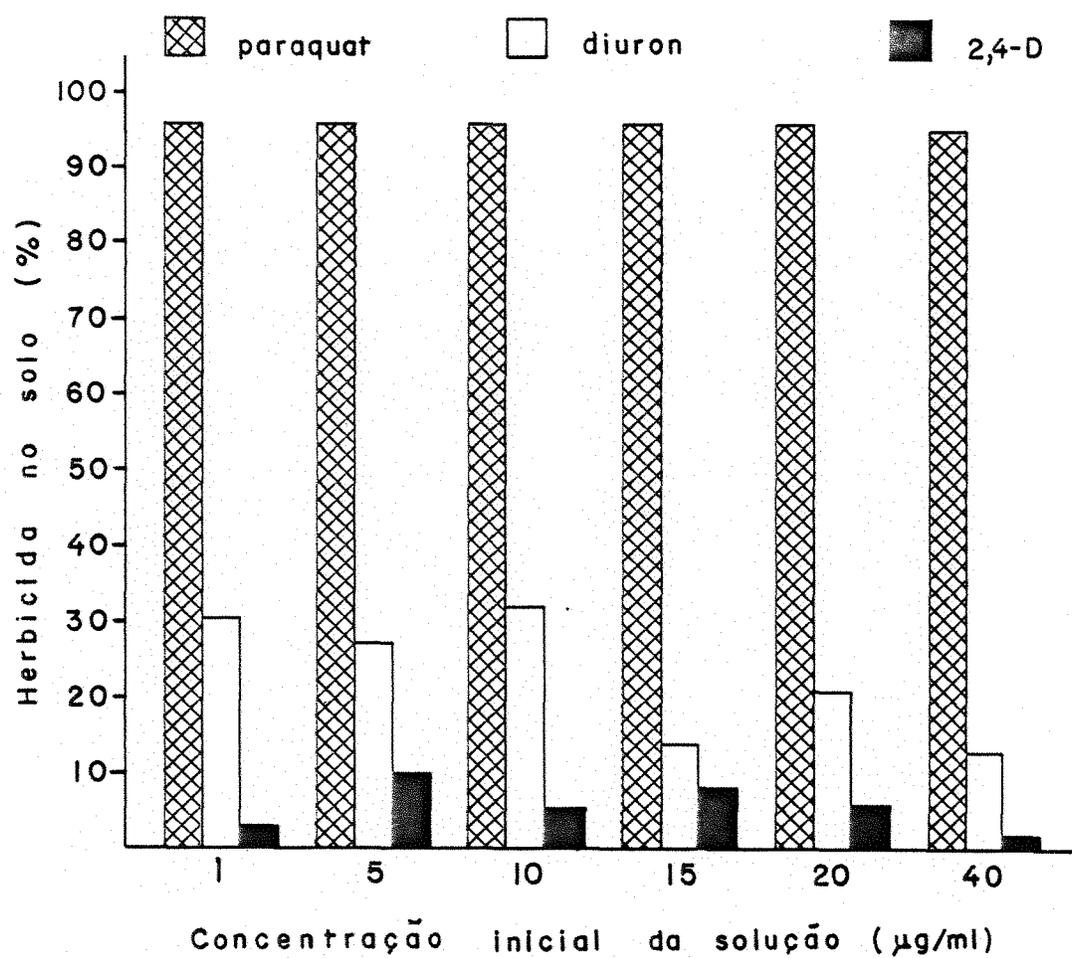


FIGURA 3 - Porcentagem dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes no solo LVA, após o processo de dessorção.

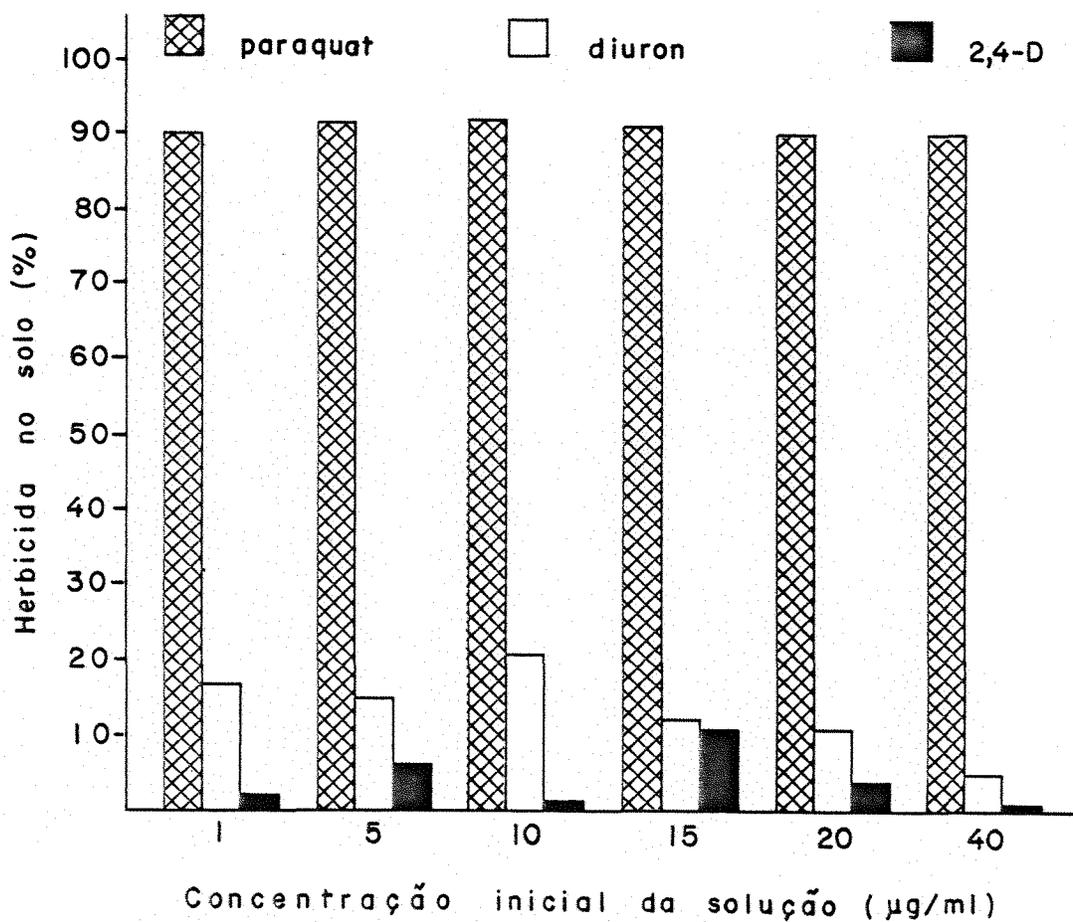


FIGURA 4 - Porcentagem dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes no solo LVE, após o processo de dessorção.

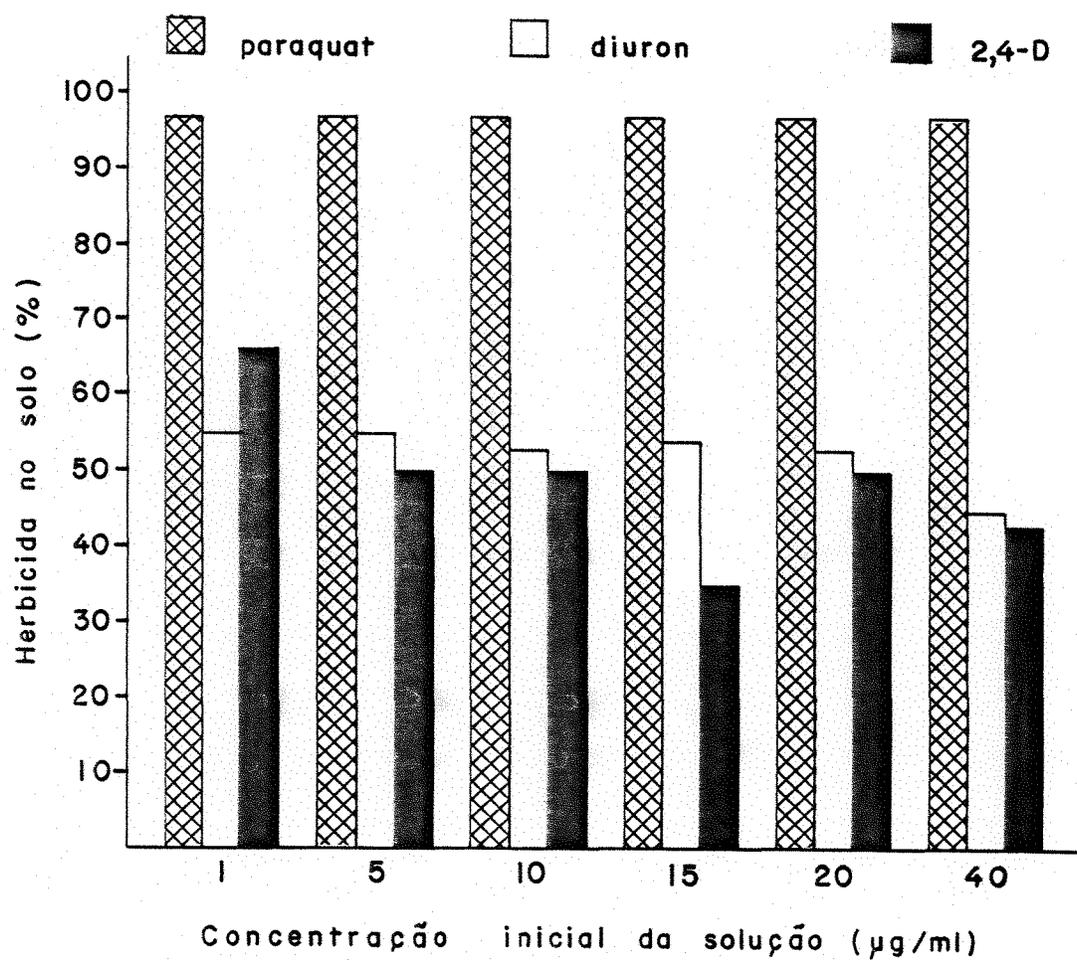


FIGURA 5 - Porcentagem dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes no solo GH-1, após o processo de dessorção.

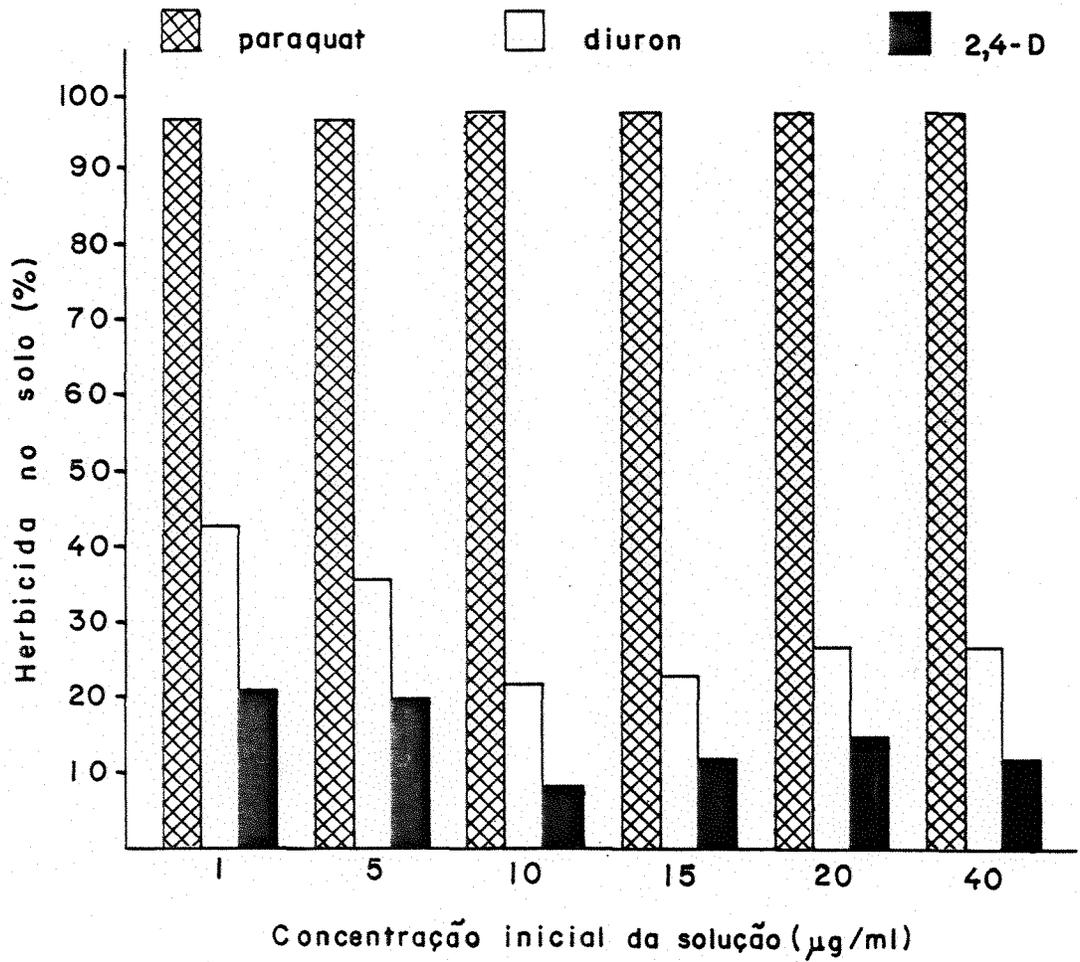


FIGURA 6 - Porcentagem dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes no solo GH-2, após o processo de dessorção.

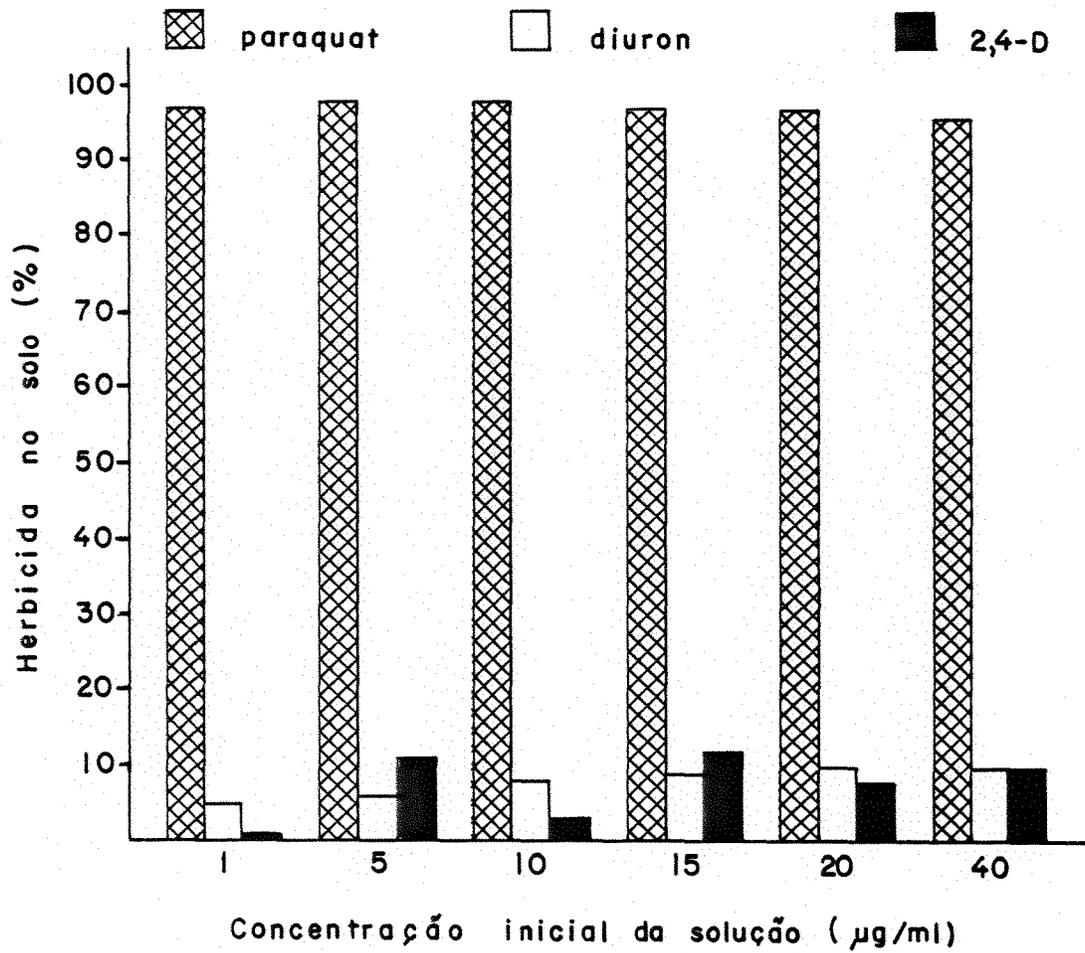


FIGURA 7 - Porcentagem dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D remanescentes no solo PVA, após o processo de dessorção.

apresentada pelos herbicidas referente à porcentagem de cada composto remanescente nos solos foi a seguinte: paraquat > diuron > 2,4-D. Observamos também que os solos GH-1 e GH-2 (Figuras 5 e 6), apresentaram os maiores índices de retenção para todos os compostos, contrastando com o PVA (Figura 7), que revelou a menor capacidade de retenção dos herbicidas. Os solos TRE, LVA e LVE (Figuras 2, 3 e 4), apresentaram potencial intermediário de retenção para todos os herbicidas.

4.2. Quantidade de herbicida adsorvido, dessorvido e remanescente em solos oxidados, para concentração inicial da solução aplicada igual a 1,0µg/ml.

A Tabela 12 apresenta as concentrações dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D adsorvidos, dessorvidos e remanescentes nos solos quando se adicionou 10,0ml de solução contendo 1,0µg/ml de herbicida aos mesmos, porém oxidados. Nota-se que também para os solos que tiveram reduzidos o conteúdo de matéria orgânica, a ordem de afinidade dos herbicidas não foi alterada. Assim, comparando-se as quantidades de paraquat, diuron e 2,4-D adsorvidos por todos os solos naturais à mesma concentração adicionada, isto é, 1,0µg/ml (Tabelas 3, 6 e 9), e as quantidades dos herbicidas adsorvidos pelos solos oxidados (Tabela 12), verifica-se também que nos solos oxidados o paraquat permanece sendo o composto mais adsorvido, seguido do diuron e 2,4-D, mesmo após redução significa-

TABELA 12 - Concentração ($\mu\text{g/g}$) dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D adsorvidos, desorvidos e remanescentes nos solos oxidados, em relação a concentração inicial adicionada de $1,0\mu\text{g/ml}$ ^{a/}

b/
SOLOS

HERBICIDAS	TRE	LVA	LVE	GH-1	GH-2	PVA	
PARAQUAT	Adsorvido	9,43 [±] 0,04	9,48 [±] 0,06	9,48 [±] 0,05	9,52 [±] 0,05	9,31 [±] 0,17	9,52 [±] 0,05
	Dessorvido	0,25 [±] 0,00	0,21 [±] 0,01	0,29 [±] 0,01	0,12 [±] 0,01	0,16 [±] 0,01	0,22 [±] 0,01
	Remanescente	9,18 [±] 0,00	9,27 [±] 0,01	9,20 [±] 0,01	9,40 [±] 0,01	9,15 [±] 0,01	9,30 [±] 0,01
DIURON	Adsorvido	3,42 [±] 0,18	3,25 [±] 0,25	2,80 [±] 0,20	3,79 [±] 0,16	3,31 [±] 0,11	1,04 [±] 0,04
	Dessorvido	1,14 [±] 0,12	1,34 [±] 0,04	1,43 [±] 0,10	1,50 [±] 0,05	1,26 [±] 0,03	0,51 [±] 0,01
	Remanescente	2,28 [±] 0,12	1,91 [±] 0,04	1,37 [±] 0,10	2,29 [±] 0,05	2,05 [±] 0,03	0,53 [±] 0,01
2,4-D	Adsorvido	1,57 [±] 0,04	1,62 [±] 0,02	1,52 [±] 0,01	5,06 [±] 0,20	2,13 [±] 0,11	1,08 [±] 0,04
	Dessorvido	0,96 [±] 0,08	1,04 [±] 0,01	1,12 [±] 0,10	0,78 [±] 0,03	0,67 [±] 0,04	0,45 [±] 0,05
	Remanescente	0,61 [±] 0,08	0,58 [±] 0,01	0,36 [±] 0,10	4,28 [±] 0,03	1,46 [±] 0,04	0,64 [±] 0,05

a/ Total de 10ml

b/ Notação dos solos vide Tabela 1.

tiva do conteúdo orgânico.

As Figuras 8, 9 e 10, mostram as relações entre as porcentagens dos herbicidas adsorvidos em solos oxidados e não oxidados. Através da Figura 8, notamos que a redução da matéria orgânica praticamente não alterou a capacidade dos solos de reter o herbicida paraquat. Em contraste, verificamos que o diuron (Figura 9), foi muito menos adsorvido por todos os solos oxidados.

A redução do conteúdo orgânico dos solos teve também influência negativa na adsorção do herbicida 2,4-D. Porém, isto só ocorreu no caso em que a variação da matéria orgânica entre os solos oxidados e não oxidados foi muito grande (Tabela 1), ou seja, somente para os solos GH-1 e GH-2, (Figura 10).

4.3. Isotermas de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em solos não oxidados

As isotermas fornecem a concentração de herbicida nos solos em função da concentração do composto na solução após o equilíbrio, e foram obtidas através de análise de regressão linear, utilizando-se a Eq.(3), ítem 3.3.3. As isotermas de adsorção e dessorção estão representadas pelas figuras 11, 12, 13, 14, 15 e 16. Os valores para os coeficientes de correlação (r), para todas as isotermas foram significativos ao nível de 5%.

A análise das figuras revela uma diferença entre as isotermas de adsorção e dessorção, indicando que nem todo o herbicida adsorvido foi liberado por dessorção,

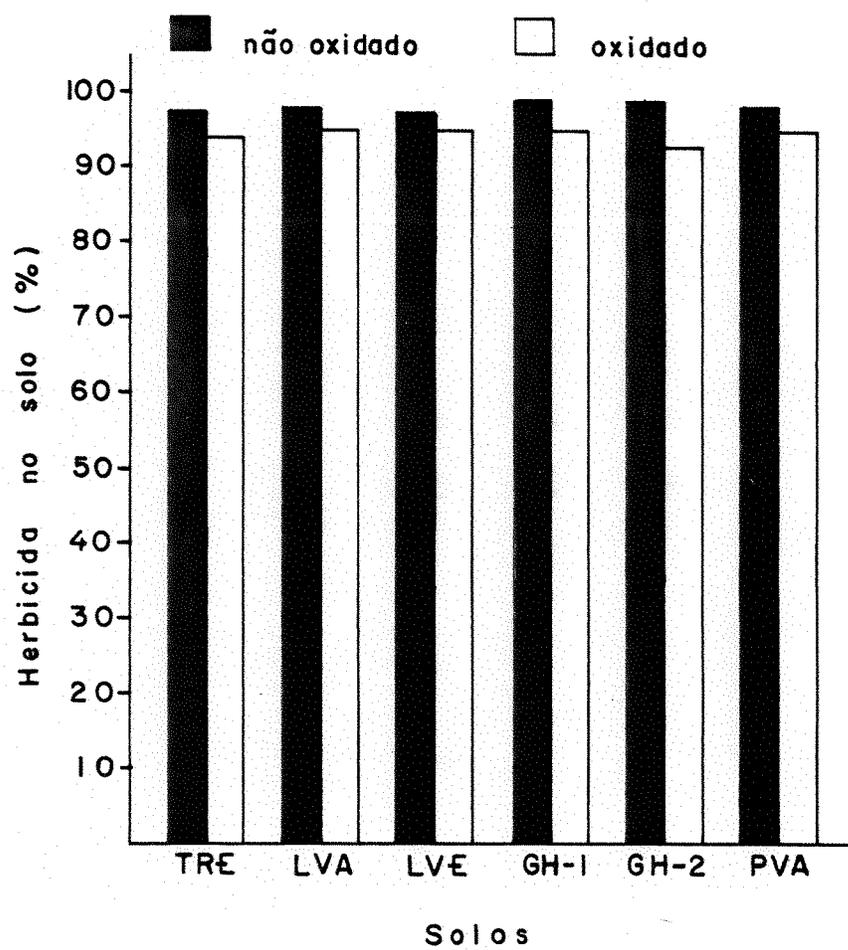


FIGURA 8 - Porcentagem do herbicida paraquat adsorvido por solos não oxidados e solos oxidados.

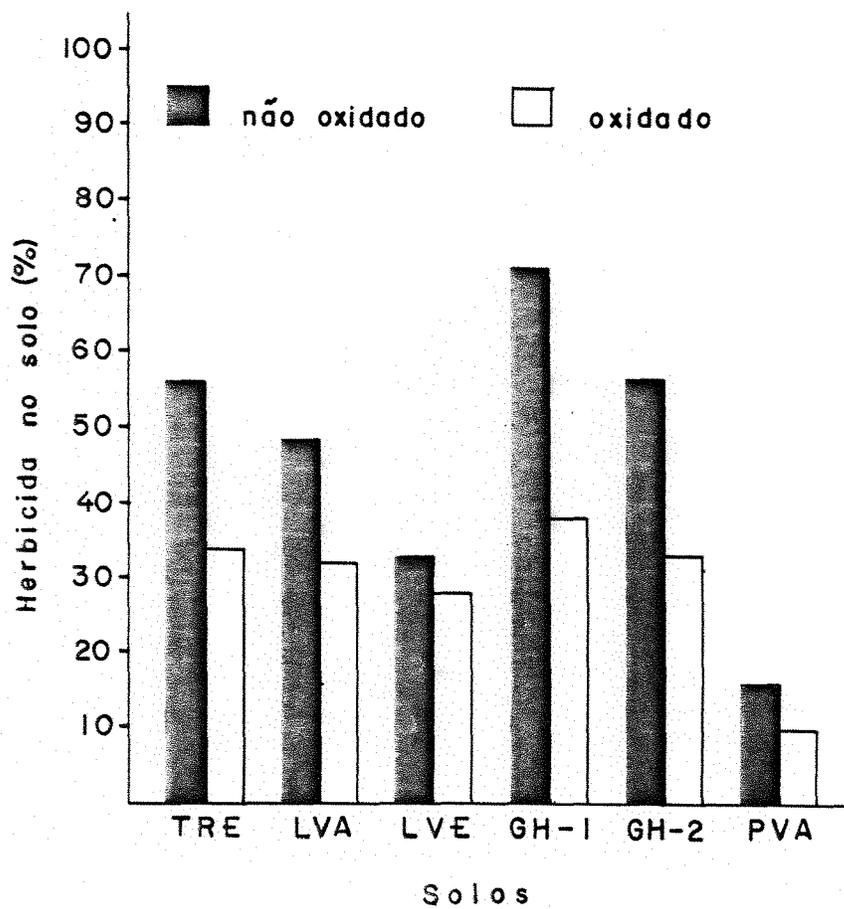


FIGURA 9 - Porcentagem do herbicida diuron adsorvido por solos não oxidados e solos oxidados.

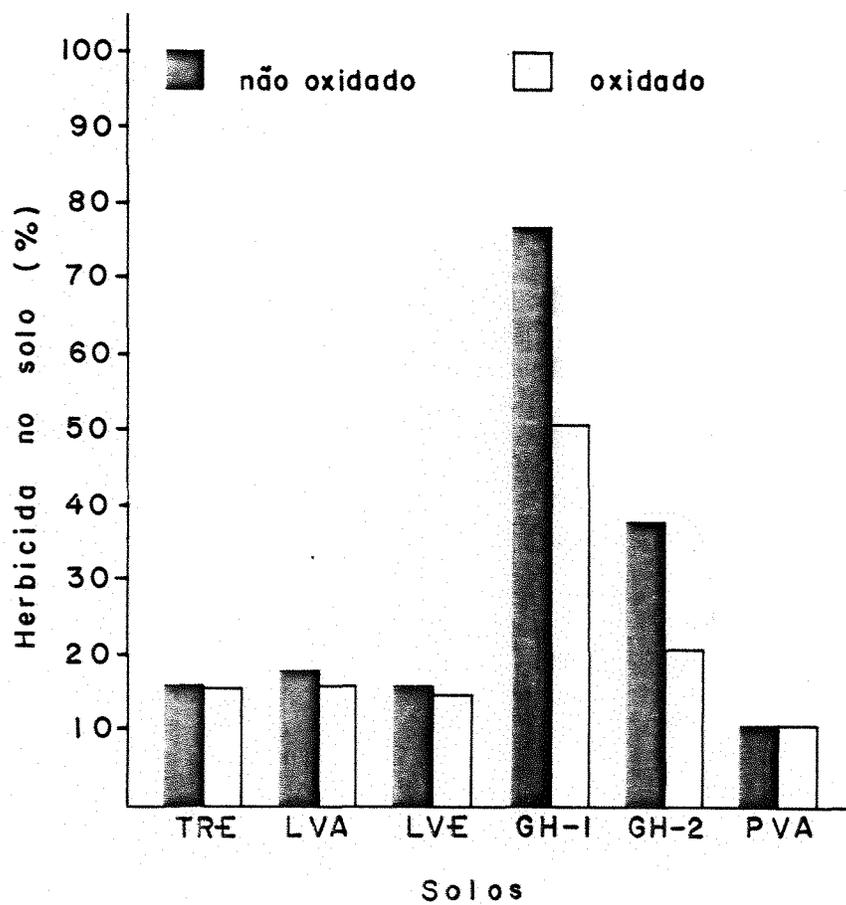


FIGURA 10 - Porcentagem do herbicida 2,4-D adsorvido por solos não oxidados e solos oxidados.

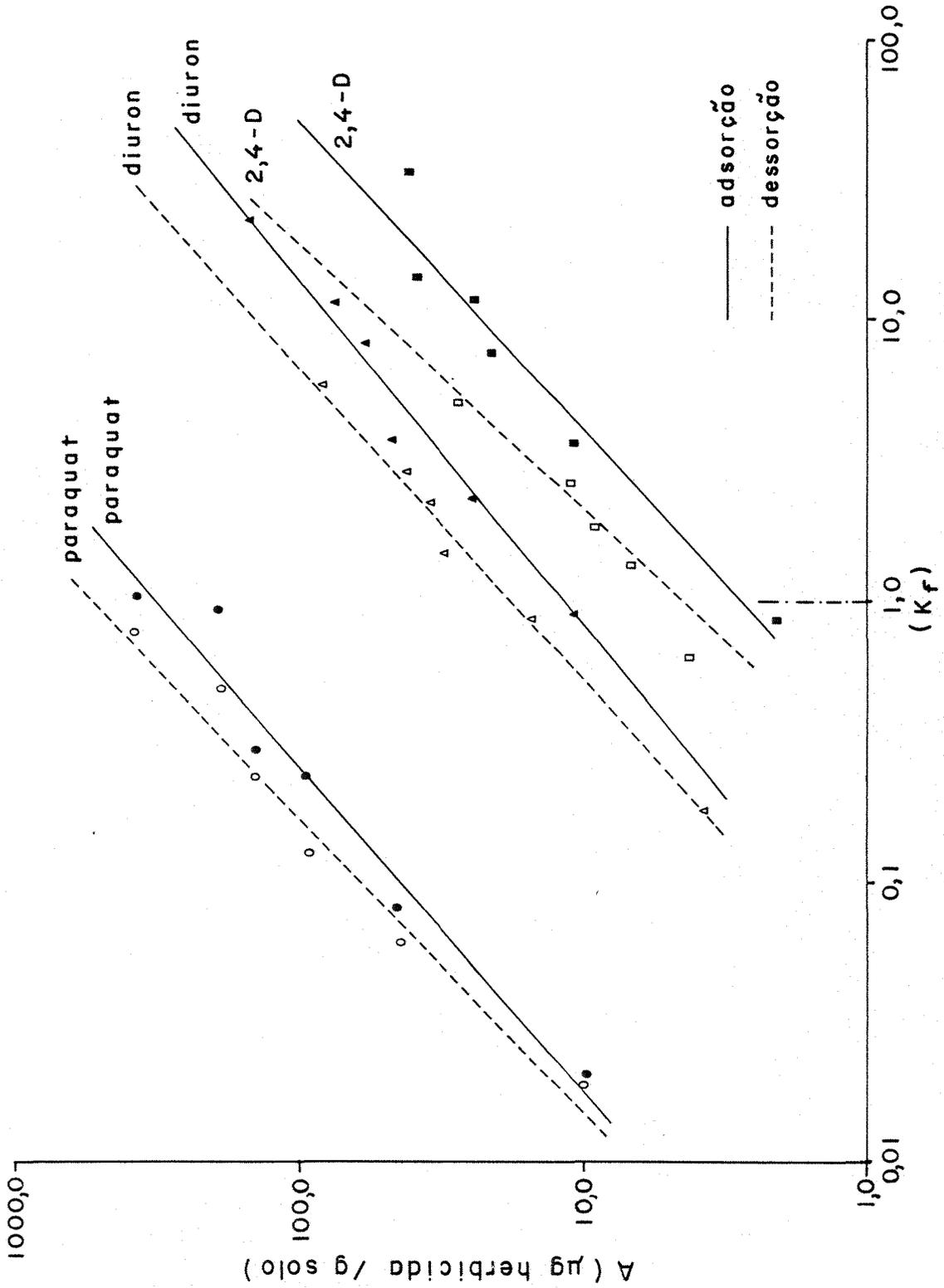
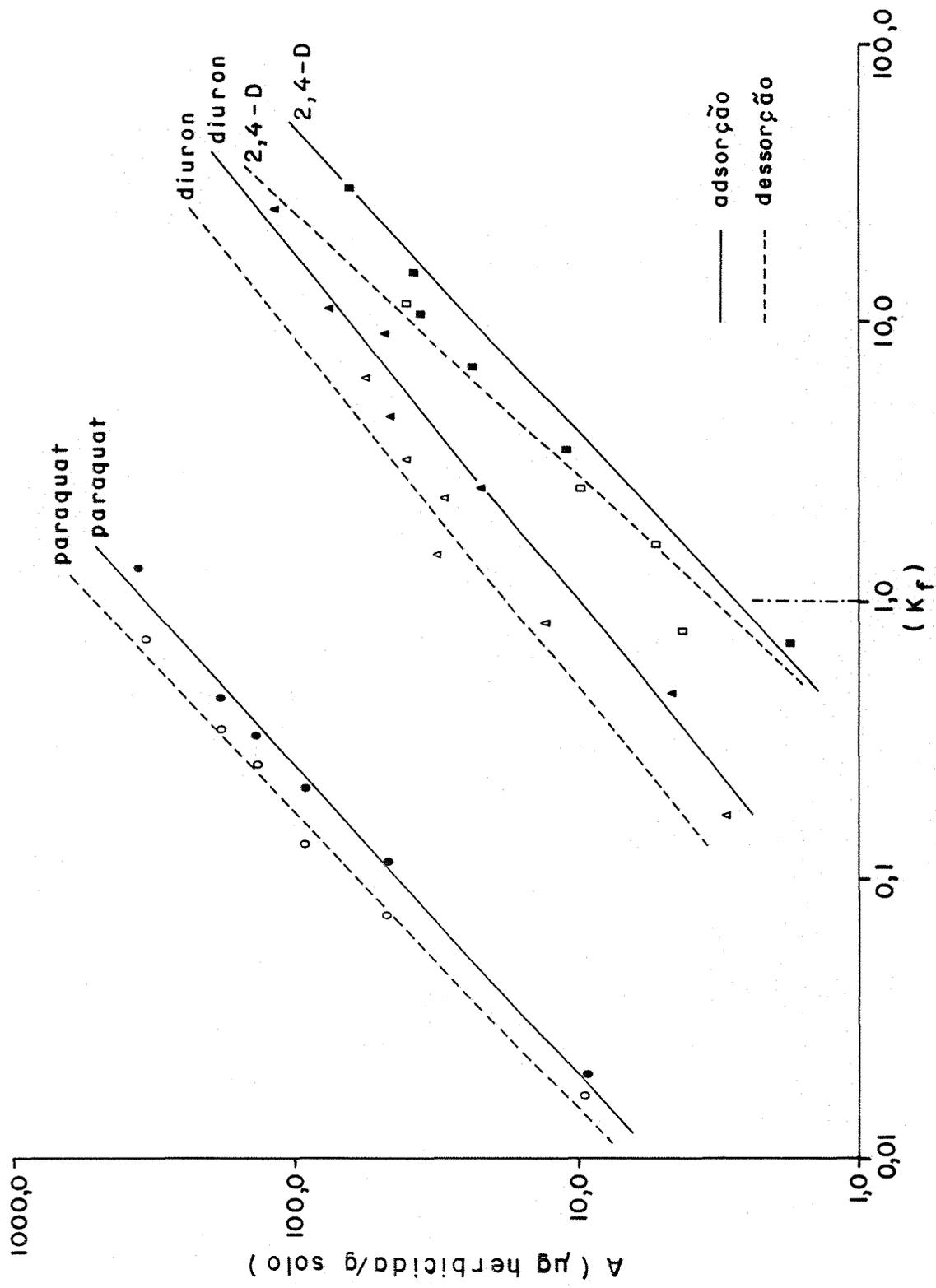
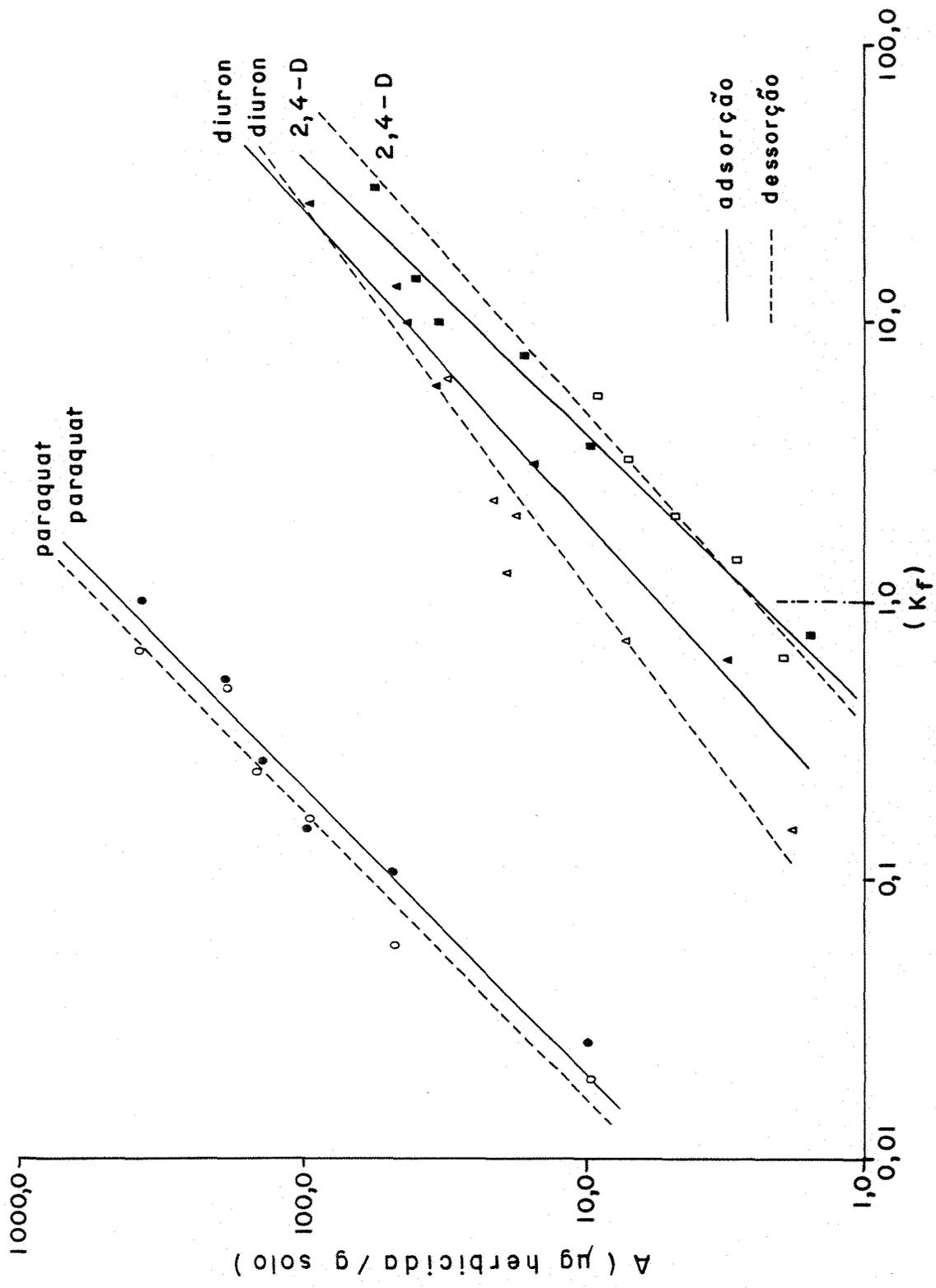


FIGURA 11 - Isotermas de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D no solo TRE.



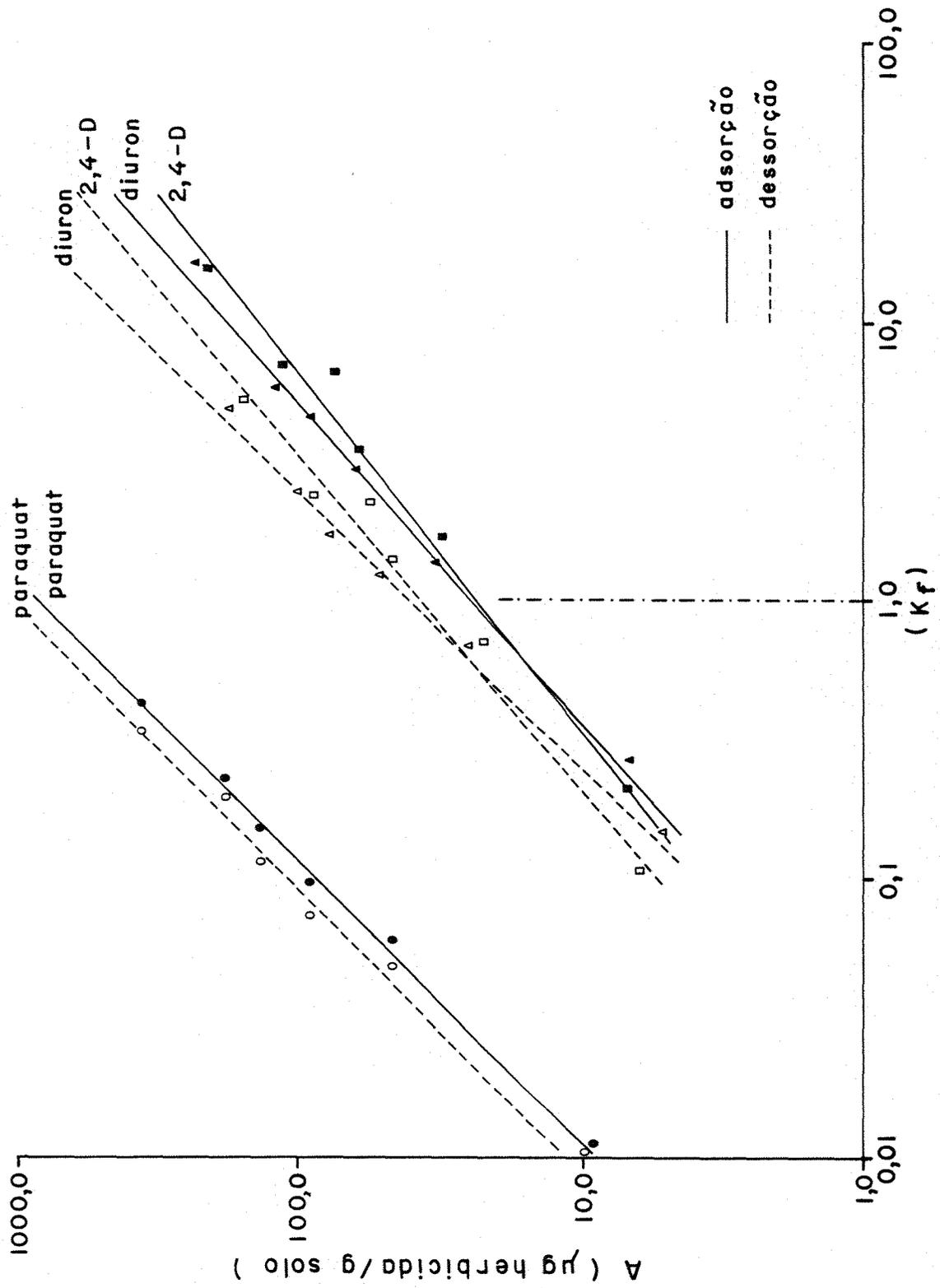
C_e ($\mu\text{g herbicide / ml solu\c{c}\~{a}o em equil\i{b}rio$)

FIGURA 12 - Isotermas de adsor\c{c}\~{a}o e desor\c{c}\~{a}o dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D no solo LVA.



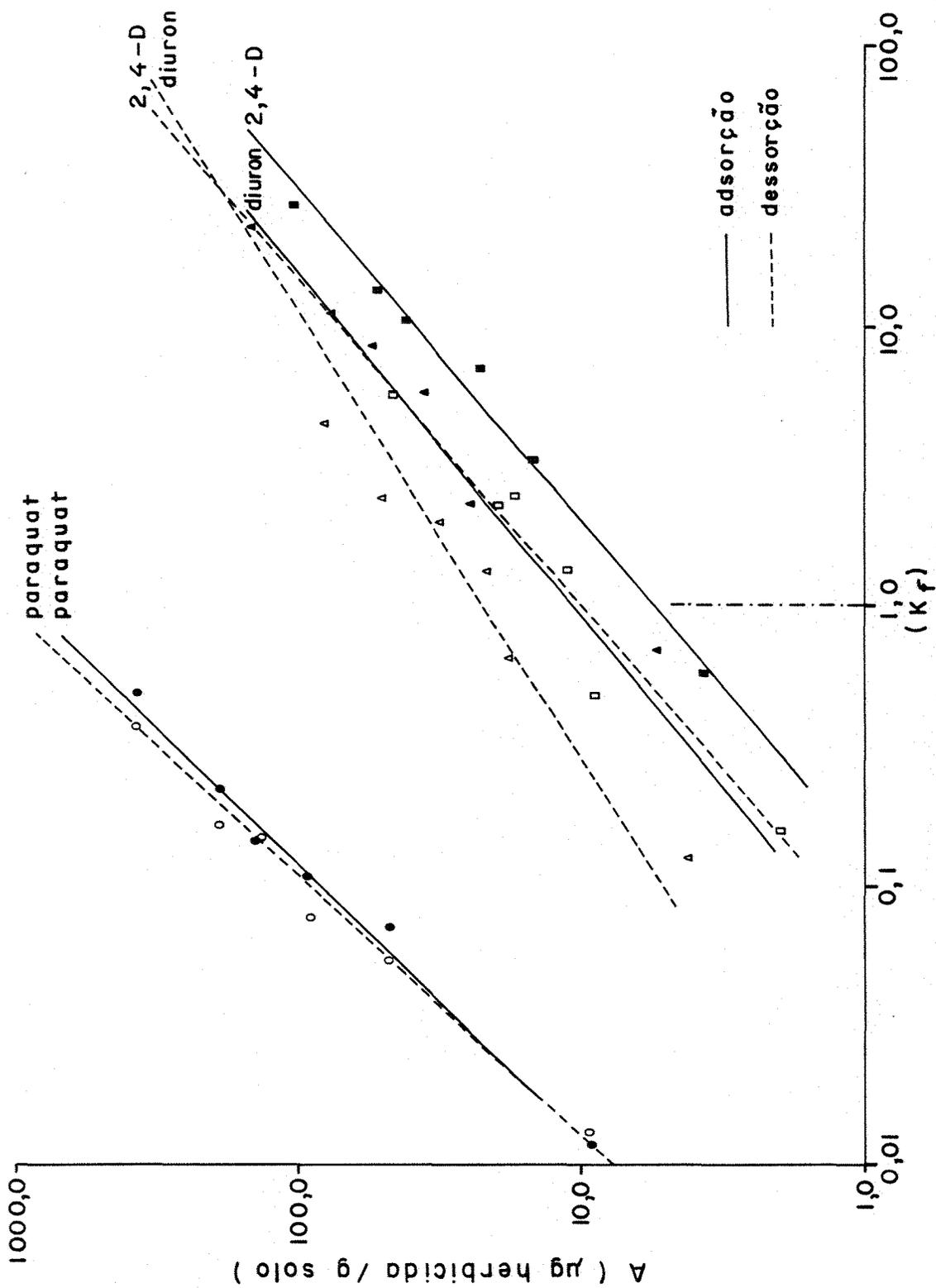
Ce (µg herbicida / ml solução em equilíbrio)

FIGURA 13 - Isotermas de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D no solo LVE.



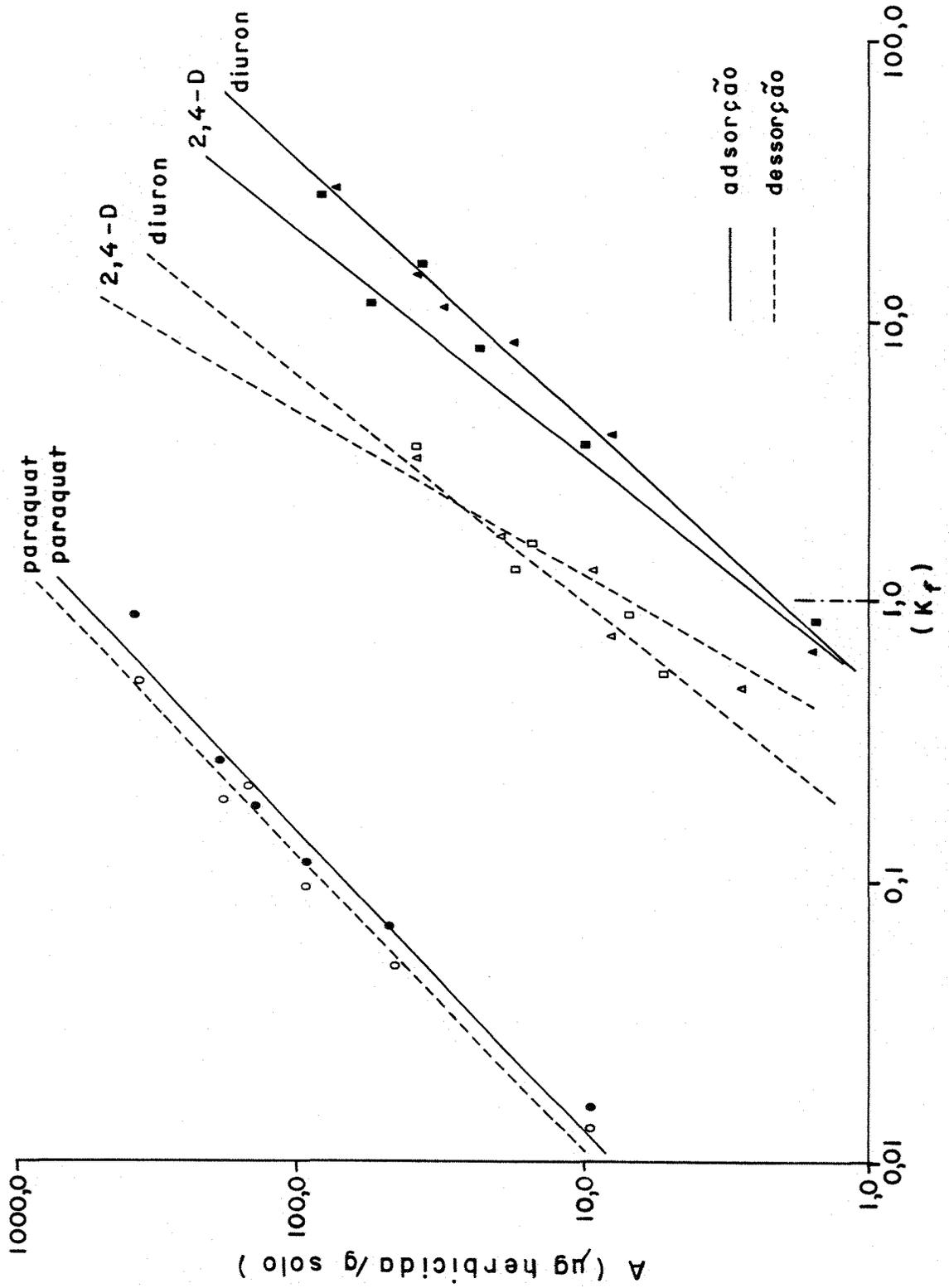
Ce (µg herbicida /ml solução em equilíbrio)

FIGURA 14 - Isotermas de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D no solo GH-1.



Ce (µg herbicida / ml solução em equilíbrio)

FIGURA 15 - Isothermas de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D no solo GH-2.



Ce (µg herbicida / ml solução em equilíbrio)

FIGURA 16 - Isotermas de adsorção e dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D no solo PVA.

esta diferença tem sido identificada como fenômeno de "hysteresis".

Os valores dos coeficientes (K_F e $1/n$), de adsorção e dessorção (Tabelas 13, 14 e 15), são parâmetros de regressão linear das isotermas e foram calculados através da Eq. (3), Ítem 3.3.3. Podem ser obtidos também graficamente, com menor precisão, através da intersecção da abscissa, no gráfico das isotermas, no ponto onde a concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo (C_e), é igual a $1,0\mu\text{g/ml}$, com o eixo das ordenadas, isto é, concentração do herbicida no solo (A). A intersecção dos pontos citados pode ser facilmente visualizada nas Figuras 11, 12, 13, 14, 15 e 16 nas marcas assinaladas K_F .

Analisando-se as Tabelas 13, 14 e 15, verifica-se que o paraquat apresenta os maiores coeficientes de adsorção e também de dessorção para todos os solos estudados (Tabela 13). Os herbicidas diuron e 2,4-D (Tabelas 14 e 15), apresentaram coeficientes muito menores que o paraquat, não havendo ainda, muita diferença entre os valores de K_F destes dois herbicidas.

Os solos Gley Húmicos (GH-1 e GH-2) apresentaram os maiores valores para os coeficientes de adsorção e dessorção, para todos os herbicidas estudados, sendo que os demais solos apresentaram resultados variáveis para esses coeficientes. Este fato está relacionado com a variação no conteúdo de matéria orgânica dos solos (Tabela 1). Verifica-se também que todos os solos apre-

TABELA 13 - Coeficientes para a capacidade de adsorção e dessorção do herbicida paraquat em solos não oxidados.

Solos	CONSTANTES DE FREUNDLICH ^{a/}			
	Adsorção		Dessorção	
	b/ K _F	1/n ^{c/}	b/ K _F	1/n ^{c/}
TRE	303,10 [±] 10,77	0,84 [±] 0,03	515,21 [±] 24,13	0,94 [±] 0,02
LVA	333,67 [±] 15,71	0,89 [±] 0,03	505,53 [±] 27,22	0,94 [±] 0,04
LVE	400,66 [±] 14,90	0,96 [±] 0,02	468,48 [±] 12,21	0,94 [±] 0,01
GH-1	827,40 [±] 62,70	0,98 [±] 0,01	1039,63 [±] 230,94	0,98 [±] 0,10
GH-2	820,31 [±] 81,72	1,00 [±] 0,03	1021,03 [±] 164,46	1,07 [±] 0,05
PVA	538,14 [±] 22,68	0,91 [±] 0,02	692,06 [±] 78,65	0,94 [±] 0,09

a/ obtidas através da equação 3

b/ coeficiente de adsorção ou dessorção

c/ grau de linearidade das isotermas de adsorção ou dessorção

TABELA 14 - Coeficientes para a capacidade de adsorção e dessorção do herbicida diuron em solos não oxidados.

CONSTANTES DE FREUNDLICH ^{a/}				
Solos	Adsorção		Dessorção	
	b/ K _F	c/ 1/n	b/ K _F	c/ 1/n
TRE	11,28 [±] 0,15	0,79 [±] 0,01	17,19 [±] 0,53	0,88 [±] 0,00
LVA	9,46 [±] 0,23	0,79 [±] 0,01	13,79 [±] 0,51	0,79 [±] 0,04
LVE	5,13 [±] 0,09	0,88 [±] 0,01	8,90 [±] 0,16	0,69 [±] 0,05
GH-1	23,15 [±] 0,57	0,87 [±] 0,00	36,59 [±] 0,27	1,02 [±] 0,02
GH-2	10,69 [±] 0,11	0,79 [±] 0,01	21,80 [±] 0,70	0,61 [±] 0,44
PVA	1,94 [±] 0,15	1,07 [±] 0,03	9,32 [±] 2,70	1,23 [±] 0,15

a/ obtidos através da equação 3

b/ coeficientes de adsorção ou dessorção

c/ grau de linearidade das isothermas de adsorção ou dessorção

TABELA 15 - Coeficientes para a capacidade de adsorção e dessorção do herbicida 2,4-D em solos não oxidados.

CONSTANTES DE FREUNDLICH ^{a/}				
Solos	Adsorção		Dessorção	
	b/ K _F	c/ 1/n	b/ K _F	c/ 1/n
TRE	2,55 [±] 0,53	0,90 [±] 0,08	4,17 [±] 0,99	1,06 [±] 0,53
LVA	3,30 [±] 0,50	0,98 [±] 0,23	2,91 [±] 0,29	1,04 [±] 0,01
LVE	2,24 [±] 0,72	1,01 [±] 0,08	2,14 [±] 0,66	0,91 [±] 0,42
GH-1	22,96 [±] 2,02	0,76 [±] 0,02	36,09 [±] 0,46	0,82 [±] 0,02
GH-2	5,27 [±] 0,50	0,85 [±] 0,06	10,24 [±] 0,58	0,82 [±] 0,04
PVA	2,18 [±] 0,30	1,21 [±] 0,31	5,94 [±] 0,36	1,76 [±] 0,09

a/ obtidas através da equação 3

b/ coeficientes de adsorção ou dessorção

c/ grau de linearidade das isotermas de adsorção ou dessorção

sentaram coeficientes de adsorção menores do que os respectivos coeficientes de dessorção para cada herbicida, isto devido ao fenômeno de "hysteresis".

Os valores para o coeficiente de linearidade das isotermas de adsorção e dessorção ($1/n$) (Tabelas 13, 14 e 15), refletem de maneira geral, uma boa relação entre a adsorção ou dessorção e a concentração dos herbicidas na solução em equilíbrio com os solos, isto é, quanto maior a concentração de herbicida na solução em equilíbrio com o solo (C_e), maior a quantidade adsorvida (A) (Figuras 11, 12, 13, 14, 15 e 16).

4.4. Análise estatística dos resultados

Os resultados das análises de variância dos coeficientes de adsorção e dessorção dos herbicidas encontram-se nas Tabelas 16 e 17.

4.4.1. Adsorção

A análise estatística dos coeficientes de adsorção (Tabela 16) demonstram que as médias gerais dos solos TRE, LVA, LVE, não tiveram diferenças significativas. Porém, as médias gerais dos solos GH-1 e GH-2 apresentaram diferenças significativas quando comparadas às médias gerais dos demais solos.

As médias gerais dos tratamentos com diuron e 2,4-D não diferiram significativamente entre si. Entretanto, houve diferença significativa entre estas médias

TABELA 16 - Análise de variância, em delineamento fatorial, dos coeficientes de adsorção (K_F), dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em solos.

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M	F. (5%)*
Total	53	4224108,6		
Tratamentos	17	4200483,5	247087,3	376,5*
Solos	5	299676,0	59935,2	91,3*
Herbicidas	2	3369312,1	1684656,1	2567,1*
S x H	10	531495,3	53149,5	81,0*
S ₁ x H	2	182746,0	91373,0	139,2*
S ₂ x H	2	214294,4	107147,2	163,3*
S ₃ x H	2	315209,2	157604,6	240,2*
S ₄ x H	2	1293947,2	646973,5	985,9*
S ₅ x H	2	1319825,6	659912,8	1005,6*
S ₆ x H	2	574785,1	287392,5	437,9*
Resíduo	36	23625,1	656,5	

(cont...)

TABELA 16 - Análise de variância, em delineamento fatorial, dos coeficientes de adsorção (K_F), dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em solos.

MÉDIAS				
Solos	Paraquat	Diuron	2,4-D	Média dos Solos
TRE	303,10	11,28	2,55	105,64 ^a
LVA	333,67	9,46	3,30	115,47 ^a
LVE	400,66	5,13	2,24	136,01 ^a
GH-1	827,40	23,15	22,96	291,17 ^c
GH-2	820,31	10,69	5,27	278,76 ^c
PVA	538,14	1,94	2,18	180,75 ^b
Média Geral Tratamentos	538,21 ^a	10,27 ^b	6,41 ^b	
DMS _{solos} = 36,38		DMS _{herbicidas} = 20,89		
DMS _{interação} = 29,55		DMS _{tratamentos} = 78,57		

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de 5%.

gerais e a do tratamento dos solos com o paraquat, revelando que o paraquat teve comportamento diferente dos outros herbicidas.

Na interação, as médias dos tratamentos com os herbicidas diuron e 2,4-D não apresentaram diferença significativa para os seis solos, mas apresentaram diferença em relação ao tratamento com o herbicida paraquat.

4.4.2. Dessorção

Os resultados da análise de variância dos coeficientes de dessorção (Tabela 17), demonstram que as médias gerais dos solos TRE, LVA, LVE e PVA não apresentaram diferenças significativas entre si. Os solos GH-1 e GH-2 também não apresentaram diferenças significativas entre suas médias gerais. Entretanto, as médias destes últimos foram significativamente diferentes quando comparadas com as dos demais solos.

As médias gerais dos tratamentos dos solos com os herbicidas diuron e 2,4-D não tiveram diferença significativa entre si. Porém, foram significativamente diferentes em relação ao tratamento com o herbicida paraquat.

Na interação, as médias dos tratamentos dos solos com o paraquat, foram significativamente diferentes das médias dos tratamentos com diuron e 2,4-D para todos os solos.

TABELA 17 - Análise de variância, em delineamento fatorial, dos coeficientes de dessorção (K_F), dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em solos.

F.V.	G.L.	S.Q.	Q.M.	F(5%) [*]
Total	53	7903013,2		
Tratamentos	17	7726914,4	454524,4	92,9 [*]
Solos	5	535613,3	107122,7	21,9 [*]
Herbicidas	2	6271387,9	3135694,0	641,0 [*]
S x H	10	919913,2	91991,3	18,8 [*]
S ₁ x H	2	509351,8	254675,9	52,1 [*]
S ₂ x H	2	494458,3	247229,1	50,1 [*]
S ₃ x H	2	428721,4	214360,7	43,8 [*]
S ₄ x H	2	2013155,3	1006577,7	205,8 [*]
S ₅ x H	2	2808689,8	1404344,9	287,1 [*]
S x H ₆	2	936910,5	468455,2	95,8 [*]
Resíduo	36	176098,8	4891,6	

(cont...)

TABELA 17 - Análise de variância, em delineamento fatorial, dos coeficientes de dessorção (K_F), dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em solos.

MÉDIAS				
Solos	Paraquat	Diuron	2,4-D	Média dos Solos
TRE	515,21	17,19	4,17	178,86 ^a
LVA	505,53	13,79	2,99	174,10 ^a
LVE	468,48	8,90	2,14	159,84 ^a
GH-1	1039,63	36,59	36,09	370,77 ^b
GH-2	1021,03	21,80	10,24	351,02 ^b
PVA	692,06	9,32	5,94	235,77 ^a
Média dos Tratamentos	736,99 ^a	17,93 ^b	10,26 ^b	
DMS _{solos} = 99,31		DMS _{herbicidas} = 57,07		
DMS _{interação} = 80,66		DMS _{tratamentos} = 214,67		

Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si ao nível de 5%.

5. DISCUSSÃO

A maneira pela qual os solos adsorveram diferentemente cada um dos herbicidas: paraquat, diuron e 2,4-D (Tabelas 13, 14 e 15), indica que além das propriedades dos adsorventes, no caso os solos, também as características físico-químicas dos herbicidas devem determinar a extensão da adsorção.

O fato de que o paraquat foi o herbicida mais adsorvido por todos os solos, pode provavelmente ser explicado por ser este composto pertencente ao grupo dos herbicidas catiônicos. Estes apresentam alta solubilidade em água (Tabela 2), são completamente ionizáveis neste solvente, sendo por isso facilmente adsorvidos pelas cargas negativas dos solos através de mecanismo de troca iônica, como sugerido por HARRIS & WERREN (1964), e BURNS et alii (1973). Esta hipótese foi também defendida por WATKIN & SAGAR (1971), segundo os quais, os mecanismos de adsorção do paraquat em solos minerais — como a série estudada neste experimento, conforme caracterização de DA COSTA (1979) — está associada à natureza planar e a alta polarização do cátion paraquat, sendo que a adsorção nestes solos ocorre na superfície das argilas, onde permanecem inativados.

Os altos valores encontrados para os coeficientes de adsorção (K_F) do paraquat nos seis solos (Tabela 13), indicam que este herbicida é fortemente adsorvido por todos os solos. Estes resultados estão de acordo com os de GAMAR & MUSTAFA (1975), e HENCE (1981), que revelaram que o paraquat pode ser inativado em quantidades muito superiores às aquelas normalmente aplicadas aos solos, e que a maioria dos solos, tem capacidade de receber tratamentos deste herbicida por muitos anos seguidos.

Embora muitos autores tenham citado as argilas como sendo o principal constituinte dos solos responsável pela adsorção do paraquat, não foi possível neste trabalho constatar uma relação entre a extensão da adsorção (Tabela 13) e o conteúdo deste mineral presente nos solos (Tabela 1). Entretanto, este fato não pode ser desprezado, pois a oxidação da matéria orgânica dos solos praticamente não alterou a capacidade dos mesmos de adsorver o herbicida (Figura 8), sugerindo uma adsorção pelos constituintes minerais dos solos. Resultados semelhantes foram obtidos por KNIGHT & TOMLINSON (1967), que não encontraram alteração efetiva na capacidade de adsorção do paraquat após a remoção da matéria orgânica dos solos por oxidação.

Porém, DAMANAKIS et alii (1970) preferem observar que o fato dos solos oxidados adsorverem praticamente a mesma quantidade do herbicida, não significa que o responsável pela adsorção seja somente o constituinte mineral dos solos, visto que a remoção do material or-

gânico pelo processo de oxidação, pode revelar novos sítios de adsorção, resultantes da quebra das ligações argilas-húmus.

A quantidade de paraquat liberado dos solos no processo de dessorção (Tabelas 3, 4 e 5), mostra que apesar da alta solubilidade do composto em água, ele praticamente não foi dessorvido em solução aquosa de CaCl_2 0,01M, resultando portanto, em alta concentração do herbicida remanescente nos solos, conforme observa-se nas figuras 2, 3, 4, 5, 6 e 7. Assim, os valores dos coeficientes de dessorção (K_F) do paraquat nos solos (Tabela 13), que relacionam a concentração do herbicida ainda presente no solo quando a concentração da solução em equilíbrio é igual a $1\mu\text{g/ml}$, são bastante altos. Tais valores, sugerem que o paraquat quando adsorvido na superfície do solo, dificilmente será lixiviado para camadas inferiores, ou seja, este composto não deve apresentar mobilidade nestes solos. De fato, HELLING (1971) estudando a mobilidade de vários agrotóxicos em cromatografia de camada delgada de solos, relaciona o paraquat entre os compostos de classe 1, isto é, imóvel ($R_f - 0,00$ à $0,09$).

Os dados referentes à dessorção do herbicida paraquat, estão também de acordo com o trabalho de DAMANAKIS et alii (1970), que estudando a lixiviação do paraquat em colunas de solos, após aplicação de doses recomendadas na agricultura, observou que o herbicida não lixiviou mesmo quando exposto a precipitação de 305mm de chuva, num período de 4 meses.

Ao contrário do que observamos para o paraquat, o herbicida 2,4-D foi pouco adsorvido por todos os solos estudados, resultando em valores de coeficientes de adsorção que variam de 2,18 a 22,96 (Tabela 15). Estes dados são compatíveis com resultados obtidos por HELENE & RÜEGG (1982), que observaram uma variação de 0,5 a 30,0 quando estudaram a adsorção do 2,4-D em dezoito solos brasileiros. Podemos dizer que a pequena adsorção deste herbicida pelos solos, está relacionada principalmente com sua estrutura química. Como já vimos, o 2,4-D pertence ao grupo dos herbicidas fenoxiacéticos, sendo classificado como aniônico, pois geralmente apresenta-se na forma dissociada quando dissolvido em água, revelando-se portanto negativamente carregado.

O 2,4-D apresenta valores de pKa que variam de 2,64 a 3,31, ou seja, valores de pH nos quais 50% das moléculas do herbicida encontram-se na forma ionizada conforme observado por STREK*.

Como os valores de pH dos solos (Tabela 1), estão acima do pKa do herbicida, o 2,4-D quando em solução nestes solos, deve apresentar-se completamente ionizado. Assim, devido às cargas negativas apresentadas pelo herbicida ionizado, este não é facilmente adsorvido pelos minerais de argila, ocorrendo até mesmo repulsão. Mas, são adsorvidos em pequenas quantidades pela matéria orgânica e

* STREK, J.H. (Department of Crop Science of the North Carolina State University). Comunicação pessoal, 1984.

óxidos de ferro e alumínio presentes nos solos (WEBER & WEED, 1974).

MOREALE & VAN BLADEL (1980) observam, ao contrário, que em solos com valores de pH próximos ao pKa do 2,4-D, o herbicida encontra-se predominantemente na forma molecular, isto é, não ionizado e assim, mais facilmente adsorvido pelos solos.

Apesar dos solos aqui estudados apresentarem pequena capacidade de adsorção do 2,4-D (Tabela 15), observamos que esta foi maior nos solos com maior conteúdo orgânico (Tabela 1). Estes resultados são compatíveis com trabalhos anteriormente publicados por GROVER & SMITH (1974), WILSON & CHENG (1978), e MOREALE & VAN BLADEL (1980) nos quais pode-se observar que apesar da baixa adsorção do herbicida, o fenômeno foi correlacionado com a matéria orgânica dos solos. Com efeito, o conteúdo de matéria orgânica dos solos é importante na adsorção do 2,4-D, pois, a oxidação dos solos estudados resultou em redução efetiva da capacidade de adsorção nos solos que apresentavam porcentagem maior de conteúdo orgânico (Figura 10). Além disso, SCOTT & WEBER (1967) observaram significativa redução na fitotoxicidade do 2,4-D para plântulas de pepino, após adição de solo orgânico ao meio de crescimento usado para o desenvolvimento do vegetal, indicando assim, maior adsorção.

O mecanismo pela qual o 2,4-D se liga à matéria orgânica dos solos se dá por ligações muito fracas — forças de Wan der Waals, portanto uma adsorção fí-

sica — entre o herbicida e a superfície (STEVENSON, 1972). De fato, as quantidades de 2,4-D desorvidos (Tabelas 9, 10 e 11), revelam o pequeno potencial de retenção deste composto pelos solos (Figuras 2, 3, 4, 5, 6 e 7). Porém, excetuam-se os solos GH-1 e GH-2 que têm maiores conteúdos de matéria orgânica, e portanto maior potencial de retenção.

Como o 2,4-D apresentou valores de coeficientes de adsorção bastante baixos (Tabela 15), este herbicida deve conseqüentemente, possuir um grande potencial de mobilidade nos solos. De fato, WILSON & CHENG (1976) estudando o movimento do 2,4-D em alguns solos observaram que, apenas um dia depois da aplicação houve lixiviação até 24cm de profundidade, após chuva simulada de 16mm num período de 3 horas. Os resultados aqui relatados estão de acordo também com os trabalhos de HELLING (1971) que em estudo de cromatografia em camada delgada de solo, relaciona o 2,4-D como herbicida classe 4, (R_f 0,65 a 0,89), isto é, apresenta grande mobilidade nos solos.

Os valores de coeficiente de adsorção (K_f), do herbicida diuron pelos solos (Tabela 14), revelam que este composto tem um potencial de adsorção próximo ao do 2,4-D para os mesmos solos (Tabela 15). Esta proximidade dos valores de adsorção foi também observada por WEBER^{*}, citado por WEED & WEBER (1974).

^{*} WEBER, J.B. Interaction of organic pesticides with particulate matter in aquatic and soil systems. In: GOULD, R.F., ed. Fate of Organic Pesticides in the Aquatic Environment. Washington, American Chemical Society, 1972, p.55-120.

O diuron é um composto não-iônico, ao contrário dos herbicidas paraquat e 2,4-D, apresenta-se em solução aquosa, na forma molecular e portanto não dissociado. Para compostos com estas características, o mecanismo de adsorção pelos solos se dá principalmente através de ligações de pontes de hidrogênios, com múltiplos sítios de adsorção entre o herbicida e a superfície da matéria orgânica dos solos, conforme STEVENSON (1972).

A magnitude dos coeficientes de adsorção do diuron para os solos estudados neste experimento (Tabela 14) está de acordo com resultados obtidos por LIU et alii (1970) que estudaram a adsorção do diuron em 34 tipos de solos, e também com os de MAJKA & LAVY (1977). Da mesma forma que o 2,4-D, o diuron foi pouco adsorvido pelos solos (Tabelas 14 e 15). Entretanto observou-se maior adsorção nos solos com maior conteúdo de matéria orgânica, (GH-1 e GH-2) como também observado por PECK et alii (1980), GROVER (1975), e LIU et alii (1970).

Dos três herbicidas aqui estudados, o diuron foi o que apresentou maior variação na capacidade de adsorção após a remoção da matéria orgânica dos solos por oxidação, isto é, todos os solos oxidados adsorveram menos o diuron do que os solos com conteúdo de matéria orgânica original (Figura 9). Além disso, quando comparamos em relação aos tipos de solos, vemos que os solos que apresentavam maior conteúdo orgânico (Tabela 1), revelaram maior redução na porcentagem de diuron adsorvido. Estes resultados ajudam a entender a conclusão de HENCE (1965),

segundo a qual a matéria orgânica dos solos é o principal sítio de adsorção dos herbicidas derivados da uréia.

Em função das quantidades do herbicida diuron liberado no processo de dessorção (Tabelas 6, 7 e 8), verifica-se que este composto apresenta um potencial de retenção pelos solos, intermediário entre o paraquat e o 2,4-D (Figuras 2, 3, 4, 5, 6 e 7). Isto revela que a capacidade de dessorção do herbicida pelos solos está de certa forma, ligada ao potencial de adsorção do mesmo.

Os resultados dos coeficientes de dessorção para o diuron nos seis solos (Tabela 14), indicam que o herbicida pode ser dessorvido, e que a dessorção tem uma relação inversa com o conteúdo de matéria orgânica dos solos. Estes dados sugerem que o diuron pode ser mais facilmente inativado biologicamente nos solos com altos teores de matéria orgânica, como observado por GROVER (1975). Os dados obtidos para a dessorção do diuron concordam com resultados de HELLING (1971) que apresenta este composto como um herbicida classe 2, isto é, apresenta certa mobilidade nos solos e, que esta mobilidade está relacionada com o teor de matéria orgânica presente nestes solos.

As isotermas de adsorção e dessorção de paraquat, diuron e 2,4-D pelos solos, mostram que a adsorção dos herbicidas foi reversível (Figuras 10, 11, 12, 13, 14, 15 e 16). Porém, nem todo o composto adsorvido foi totalmente dessorvido, pois a isoterma de dessorção representa a quantidade de herbicida ainda presente nos solos, como função da concentração na solução em equilí-

brio, após um ciclo de dessorção de 24 horas. A não coincidência das isothermas de adsorção e dessorção observadas neste experimento também foi constatada por WAHID & SETHUNATHAN (1978), FELSOT & DAHM (1979), KOSKINEN et alii (1979), e KOSKINEN & CHENG (1983) em estudos de adsorção e dessorção de vários compostos e denominaram este fenômeno de "hysteresis".

As razões para esta não coincidência das isothermas não são totalmente conhecidas. Porém, segundo KOSKINEN et alii (1979), os fatores que contribuem para a "hysteresis" incluem: equilíbrio não alcançado durante o processo de dessorção, mudança no mecanismo de adsorção durante o experimento, perda do herbicida por volatilização, degradação bioquímica ou decomposição química. Por outro lado, FELSOT & DAHM (1979) observam que parâmetros termodinâmicos tais como energia de ativação, calor de adsorção, etc., que governam a dessorção, devem ser quantitativamente diferentes daqueles que afetam a adsorção.

GRAHAM-BRYCE (1967) afirma que a significância prática da adsorção do herbicida depende da extensão da sua reversibilidade. A este respeito devemos considerar ainda um aspecto muito importante deste experimento para a interpretação dos resultados, isto é, o fato de que o ciclo de dessorção foi realizado imediatamente após o processo de adsorção dos herbicidas pelos solos. Desta forma, a extrapolação dos dados para condições de campo pode subestimar a extensão da reversibilidade da adsorção. Assim, a dessorção parece ser um processo rea-

lizado em duas etapas, uma inicial rápida e reversível, que ocorre nas primeiras horas do processo, seguida de uma etapa mais lenta e, que se reversível é muito mais vagarosa, (LUCHINI et alii, 1981). Por outro lado, a adsorção pode ser largamente reversível se suficiente tempo para a dessorção do herbicida for observado. Entretanto, em condições de campo, onde o processo de adsorção dos herbicidas pelos solos prolonga-se vagarosamente por algum tempo, a reversibilidade pode ser bem menor que a observada em laboratório.

Segundo GRAHAM-BRYCE (1981), quando existe um contato prolongado entre o herbicida e o solo, pode ocorrer processo de adsorção química envolvendo formação de ligação mais estável o que pode ser subestimado em experimentos de laboratório. GRAHAM-BRYCE (1967) observaram ainda que em condições de campo os solos contendo herbicidas estão sujeitos a ciclos de umidade e seca, tal como ocorre em condições climáticas naturais tornando o processo de dessorção mais difícil.

Através de dados obtidos neste experimento, podemos combinar a adsorção dos herbicidas com suas persistências nos solos para determinar o potencial de contaminação de cada composto. Segundo RAO et alii (1983), herbicidas com pequenos coeficientes de adsorção e não persistentes nos solos caso típico do 2,4-D, tem maior possibilidade de contaminação de águas subterrâneas, porém, isto depende principalmente da quantidade de chuva ou irrigação logo após a sua aplicação no solo. Sem água

suficiente para lixiviar o 2,4-D, este permaneceria biologicamente ativo próximo às raízes das plantas, podendo ser rapidamente degradado. No caso do diuron, que também apresenta um pequeno coeficiente de adsorção, porém é moderadamente persistente no ambiente, a contaminação de águas subterrâneas pode ocorrer, uma vez que este composto é relativamente lixiviado e sua degradação é mais vagarosa do que a do 2,4-D. Finalmente o herbicida paraquat apresenta grande potencial de adsorção e é muito persistente, permanece na superfície dos solos, sendo inativado por estes e, portanto, não é disponível para plantas e microrganismos, o que faz aumentar as chances de que seja arrastado por escoamento superficial.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste experimento, pode-se concluir que:

- a) A extensão da adsorção-dessorção do paraquat, diuron e 2,4-D pelos solos, foi determinada principalmente pelas propriedades físico-químicas dos herbicidas. Assim, o paraquat, por ser um composto catiônico que apresenta alta solubilidade em água foi fortemente adsorvido pelas cargas negativas dos solos. O contrário ocorreu com o 2,4-D, que é um composto aniônico quando em solução aquosa, e portanto foi muito pouco adsorvido. O diuron, por não ser iônico e desta forma não dissociado em solução aquosa, apresentou potencial intermediário de adsorção entre o paraquat e 2,4-D.
- b) A matéria orgânica dos solos teve importância fundamental na adsorção dos herbicidas diuron e 2,4-D. Porém, não influenciou a adsorção do paraquat, uma vez que a redução do conteúdo orgânico dos solos, por oxidação, não alterou a capacidade dos mesmos de adsorver este herbicida.

- c) As isothermas de adsorção e dessorção do paraquat, diuron e 2,4-D pelos solos, mostraram que a adsorção dos herbicidas foi reversível, porém, um ciclo de 24 horas de dessorção não foi suficiente para a liberação de todo herbicida adsorvido pelos solos.
- d) Os resultados de adsorção e dessorção juntamente com dados da persistência de herbicidas no ambiente podem ser utilizados para determinar o potencial de contaminação de águas subterrâneas por herbicidas. Assim, para um composto pouco adsorvido e não persistente como o 2,4-D a possibilidade de contaminação depende da quantidade de chuva ou irrigação logo após sua aplicação. O diuron que também apresenta pequena adsorção, porém, moderadamente persistente, a lixiviação do herbicida pode ocorrer. Para o paraquat a grande adsorção pelos solos e persistência no ambiente, faz com que o composto permaneça inativado na superfície dos solos, aumentando a chance de ser arrastado por escoamento superficial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAILEY, G.W. & WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. Residue Reviews. Nova York, 32:29-92, 1970.

BRIGGS, G.G. A simple relationship between soil adsorption of organic chemicals and their octanol/water partition coefficients. In: 7th BRITISH INSECTICIDE AND FUNGICIDE CONFERENCE, 7., England, 1973. Proceedings.

BURNS, I.G.; HAYES, M.H.B.; STACEY, M. Some physico-chemical interactions of paraquat with soil organic materials and model compounds. Weed Research, Oxford, 13(1):67-90, 1973.

BURNS, R.G. & AUDUS, L.J. Distribution and breakdown of paraquat in soil. Weed Research, Oxford, 10(1):49-58, 1970.

CALDERBANK, A. & SLADE, P. Diquat and paraquat. In: KEARNEY, P.C. & KAUFMAN, D.D., ed. Herbicides: Chemistry, Degradation and Mode of Action. 2. Nova York, Marcel Dekker, 1976. cap.10, p.501-540.

CARAZO, E.; LORD, K.A.; RÜEGG, E.F. The sorption of carbaryl on soils determined by spectrophotometric and radiometric

techniques. Turrialba, Costa Rica, 29(3):159-162, 1979.

COATS, G.E.; FUNDERBURK, H.H.Jr.; LAWRENCE, J.M.; DAVIS, D.E. Factors affecting persistence and inactivation of diquat and paraquat. Weed Research, Oxford, 6(1):58-66, 1966.

CORWIN, D.L. & FARMER, W.J. Nonsingle-valued adsorption-desorption of bromacil and diquat by freshwater sediments. Environmental Science and Technology, Dublin, 18(7):507-514, 1984.

DA COSTA, J.B. Caracterização e constituição do solo. 2.ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1979. 527p.

DAMANAKIS, M.; DRENNAN, D.S.H.; FRYER, J.D.; HOLLY, K. The adsorption and mobility of paraquat on different soils and soil constituents. Weed Research, Oxford, 10(3):264-277, 1970.

FELSOT, A. & DAHM, P.A. Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 27(3):557-563, 1979.

GAMAR, Y. & MUSTAFA, M.A. Adsorption and desorption of diquat²⁺ and paraquat²⁺ on arid-zone soils. Soil Science, Baltimore, 119(4):290-295, 1975.

GEISSBÜHLER, H.; MARTIN, H.; VOSS, G. The substituted ureas. In: KEARNEY, P.C. & KAUFMAN, D.D., ed. Herbicides: Chemistry Degradation and Mode of Action. 1. Nova York,

Marcel Dekker, 1975. cap.3, p.209-291.

GERSTL, Z. & MINGELGRIN, U. Sorption of organic substances by soils and sediments. Journal of Environmental Science and Health, Nova York, 19(3):297-312, 1984.

GRAHAM-BRYCE, I.J. Adsorption of disulfoton by soil. Journal of the Science of Food and Agriculture, London, 18(2):72-77, 1967.

GRAHAM-BRYCE, I.J. The behaviour of pesticides in soil. In: GREENLAND, D.J. & HAYES, M.H.B., ed. The chemistry of Soil Processes. Chichester, John Wiley & Sons, 1981. cap.12, p.621-670.

GREEN, R.E. Pesticide-clay-water interactions. In: GUENZI, W.D., ed. Pesticides in Soil & Water. Madison, Soil Science Society of America, 1974. cap.2, p.3-37.

GROVER, R. Adsorption and desorption of urea herbicides on soils. Canadian Journal of Soil Science, Ottawa, 55(2):127-135, 1975.

GROVER, R. & SMITH, A.E. Adsorption studies with the acid and dimethylamine forms of 2,4-D and dicamba. Canadian Journal of Soil Science, Ottawa, 54(2):179-186, 1974.

HAMAKER, J.W. The interpretation of soil leaching experiments. In: HAQUE, R. & FREED, V.H., ed. Environmental Dynamics of Pesticides. Nova York, Plenum Press, 1975. cap.8, p.115-133.

- HAMAKER, J.W. & THOMPSON, J.M. Adsorption. In: GORING, C.A.I. & HAMAKER, J.W., ed. Organic Chemicals in the Soil Environment. Nova York, Marcel Dekker, 1972. cap.2. p.49-143.
- HARRIS, C.I. & WARREN, G.F. Adsorption and desorption of herbicides by soil. Weeds, Illinois, 12(2):120-126, 1964.
- HELENE, C.G. & RÜEGG, E.F. Sorção de 2,4-D em solos relacionadas à inibição do crescimento de agrião. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 6(3):171-176, 1982.
- HELLING, C. Pesticide mobility in soils. Soil Science Society of America Proceedings, Detroit, 35(5):732-748, 1971.
- HENCE, R.J. Observations on the relationship between the adsorption of diuron and the nature of the adsorbent. Weed Research, Oxford, 5(2):108-114, 1965.
- HENCE, R.J. Persistence of paraquat in the soil. In: FIRST FAO/I.A.E.A. RESEARCH COORDINATION MEETING ON ISOTOPE TRACER-AIDED STUDIES OF BOUND RESIDUES IN SOIL, PLANTS AND FOOD, Costa Rica, 1981. Proceedings.
- KHAN, S.U. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of 2,4-D and picloran on humic acid. Canadian Journal of Soil Science, Ottawa, 53(4):429-434, 1973.

- KLINGMAN, G.G.; ASHTON, F.M.; NOORDHOFF, L.J. Ureas and Uracils. In: KLINGMAN, G.G. & ASHTON, F.M., ed. Weed Science: Principles and Practices. Nova York, John Wiley & Sons, 1982. cap.19, p.250-262.
- KNIGHT, B.A.G. & DENNY, P.J. The interaction of paraquat with soil: Adsorption by an expanding lattice clay mineral. Weed Research, Oxford, 10(1):40-48, 1970.
- KNIGHT, B.A.G. & TOMLINSON, T.E. The interaction of paraquat (1:1-Dimethyl 4:4-Dipyridylum Dichloride) with mineral soils. The Journal of Soil Science, Oxford, 18(2):232-243, 1967.
- KOSKINEN, W.C. Methazole Adsorption-desorption in soil. Weed Science, Illinois, 32(2):273-278, 1984.
- KOSKINEN, W.C. & CHENG, H.H. Effects of experimental variables on 2,4,5-T adsorption-desorption in soil. Journal of Environmental Quality, Madison, 12(3):325-330, 1983.
- KOSKINEN, W.C.; O'CONNOR, G.A.; CHENG, H.H. Characterization of hysteresis in the desorption of 2,4,5-T from soils. Soil Science Society of America Proceedings, Detroit, 43(5):871-874, 1979.
- LIU, L.C. & CIBES-VIADÉ, H.R. Adsorption of fluometuron, prometryne, Sencor and 2,4-D by soils. Journal of Agriculture of University of Puerto Rico, Puerto Rico, 57(4):286-293, 1973.

- LIU, L.C.; CIBES-VIADÉ, H.; KOO, F.K.S. Adsorption of ametryne and diuron by soils. Weed Science, Illinois, 18(4):470-474, 1970.
- LORD, K.A.; HELENE, C.G.; ANDRÉA, M.M.de; RÜEGG, E.F. Sorção e movimento de pesticidas em camadas delgadas de solos brasileiros. Ciência e Cultura, São Paulo, 31(2): 174-178, 1979.
- LUCHINI, L.C.; HIRATA, R.; RÜEGG, E.F. Sorção e mobilidade de pesticidas associadas a propriedades físico-químicas de solos de cerrados do Estado de São Paulo. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, 19(2):157-162, 1984.
- LUCHINI, L.C.; LORD, K.A.; RÜEGG, E.F. Sorption and desorption of pesticides on Brazilian soils. Ciência e Cultura, São Paulo, 33(1): 97-101, 1981.
- MAJKA, J.T. & LAVY, T.L. Adsorption, mobility, and degradation of cyanazine and diuron in soils. Weed Science, Illinois, 25(5):401-406, 1977.
- MARTIN, M.J.S.; PLAZA, S.J.; CAMANZO, M.S. Adsorción de molinato por esmectitas. II. Estudio cinético, isotermas de adsorción. Agrochimica, Pisa, XXIX(1):22-29, 1985.
- MESQUITA, T.B. & RÜEGG, E.F. Influência de agentes tensoativos na detecção de radiação beta. Ciência e Cultura, São Paulo, 36(3):446-450, 1984.

- MOREALE, A. & VAN BLADEL, R. Influence of soil properties on adsorption of pesticide-derived aniline and p-chloroaniline. The Journal of Soil Science, Oxford, 27(1):48-57, 1976.
- MOREALE, A. & VAN BLADEL, R. Behavior of 2,4-D in Belgian soils. Journal of Environmental Quality, Madison, 9(4):627-633, 1980.
- PECK, D.E.; CORWIN, D.L.; FARMER, W.J. Adsorption-desorption of diuron by freshwater sediments. Journal of Environmental Quality. Madison, 9(1):101-106, 1980.
- RAO, P.S.C. & JESSUP, R.E. Sorption and movement of pesticides and other toxic organic substances in soils. In: TANJI, K.K., ed. Chemical Mobility and Reactivity in Soil Systems. Madison, American Society of Agronomy and Soil Science Society of America Proceedings, 1983. cap.13 p.183-201.
- RAO, P.S.C.; MANSELL, R.S.; BALDWIN, L.B.; LAURENT, M.F. Pesticides and their behavior in soil and water. Soil Science Fact Sheet, Florida, SL40, 1983.
- RIPPEN, G.; ILGENSTEIN, M.; KLÖPFER, W.; POREMSKI, H.J. Screening of the adsorption behavior of new chemicals: Natural soils and model adsorbents. Ecotoxicology and Environmental Safety, Nova York, 6(3):236-245, 1982.
- RÜEGG, E.F.; PUGA, F.R.; SOUZA, M.C.M.; ÚNGARO, M.T.; FERREIRA, M.da S.; YOKOMIZO, Y.; ALMEIDA, W. Impactos dos agrotóxicos sobre o meio ambiente e a saúde. In: MARTINE, G. & GARCIA, R.C., org. Os Impactos Sociais

da Modernização Agrícola. São Paulo, editora Caetés, 1987. cap.7, p.171-207.

SCOTT, D.C. & WEBER, J.B. Herbicide phytotoxicity as influenced by adsorption. Soil Science, Baltimore, 104(3):151-158, 1967.

SHEETS, T.J. Review of disappearance of substituted urea herbicides from soil. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 12(1):30-33, 1964.

SENESI, N. & TESTINI, C. Adsorption of some nitrogenated herbicides by soil humic acids. Soil Science, Baltimore, 130(6):314-320, 1980.

STEVENSON, F.J. Organic matter reactions involving herbicides in soil. Journal of Environmental Quality, Madison, 1(4):333-343, 1972.

THOMPSON, D.G.; STEPHENSON, G.R.; SOLOMON, K.R.; SKEPASTS, A.V. Persistence of (2,4-Dichlorophenoxy)acetic acid and 2-(2,4-Dichlorophenoxy)propionic acid in agricultural and forest soils of Northern and Southern Ontario. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 32(3):578-581, 1984.

VAN BLADEL, R. & MOREALE, A. Adsorption of herbicide-derived p-chloroaniline residues in soils: A predictive equation. The Journal of Soil Science, Oxford, 28(1):93-102, 1977.

- VERDADE, F. da C. Ação da água oxigenada sobre a matéria orgânica do solo. Bragantia, Campinas, 13(24):287-295, 1954.
- WAHID, P.A. & SETHUNATHAN, N. Sorption-desorption of parathion in soils. Journal of Agricultural and food Chemistry, Washington, 26(1):101-105, 1978.
- WATKIN, E.M. & SAGAR, G.R. Residual activity of paraquat in soils. II. Adsorption and desorption. Weed Research, Oxford, 11(4):247-256, 1971.
- WEBER, J.B.; MEEK, R.C.; WEED, S.B. The effect of cation-exchange capacity on the retention of diquat²⁺ and paraquat²⁺ by three-layer type clay minerals: II. Plant availability of paraquat. Soil Science Society of America Proceedings, Detroit, 33(3):382-385, 1969.
- WEBER, J.B. & WEED, S.B. Effects of soil on the biological activity of pesticides. In: GUENZI, W.D., ed. Pesticides in Soil & Water. Madison, Soil Science Society of America, 1974. cap.10, p.223-256.
- WEED, S.B. & WEBER, J.B. Pesticide-organic matter interactions. In: GUENZI, W.D., ed. Pesticides in Soil & Water. Madison, Soil Science Society America, 1974. cap.3, p.39-66.
- WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA, Illinois. Herbicides Handbook. 3.ed., Estados Unidos, 1974, 430p.

WILSON, R.G.Jr. & CHENG, H.H. Breakdown and movement of 2,4-D in the soil under field conditions. Weed Science, Illinois, 24(5):461-466, 1976.

WILSON, R.G.Jr. & CHENG, H.H. Fate of 2,4-D in a heavy silt loam soil. Journal of Environmental Quality, Madison, 7(2):281-286, 1978.

YARON, B. Some aspects of surface interactions of clays with organophosphorus pesticides. Soil Science, Baltimore, 125(4):210-216, 1978.

YARON, B. & SALTZMAN, S. Soil-parathion surface interactions. Residue Review, Nova York, 69: 1-34, 1977.