

PATRÍCIA DAS GRAÇAS LUÍS

**INSERÇÃO DE SÍTIOS REATIVOS DE MATÉRIA ORGÂNICA NO SOLO:
UMA PROPOSTA PARA TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS
COM TEBUTHIURON**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL

2004

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

Luís, Patrícia das Graças, 1972- L953i
Inserção de sítios reativos de matéria orgânica no solo : 2004 uma
proposta para tratamento de solos contaminados com tebuthiuron / Patrícia
das Graças Luís. – Viçosa : UFV, 2004.
xi, 94f. : il. ; 29cm.

Orientador: Mauro Aparecido Martinez.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 82-94.

1. Solos - Remediação. 2. Solos - Teor de pesticidas.
3. Tebutiuron. 4. Húmus. 5. Derivatização. 6. Cromato-
grafia. a gás. I. Universidade Federal de Viçosa. II.Título.

CDD 22.ed. 628.55

PATRÍCIA DAS GRAÇAS LUÍS

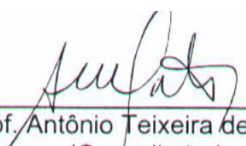
**INSERÇÃO DE SÍTIOS REATIVOS DE MATÉRIA ORGÂNICA NO SOLO:
UMA PROPOSTA PARA TRATAMENTO DE SOLOS CONTAMINADOS
COM TEBUTHIURON**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 14 de dezembro de 2004.



Prof. Maria Eliana Lopes R. Queiroz
(Conselheiro)



Prof. Antônio Teixeira de Matos
(Conselheiro)



Prof. Edson de Oliveira Vieira



Prof. Antônio Augusto Neves



Prof. Mauro Aparecido Martínez
(Orientador)

Às 7 mulheres da minha família:

Acrícia (*in memoriam*),

Cândida,

Graça Silveira,

Clarence,

Fabília,

Camila,

Natália.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) por intermédio do Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realização deste curso.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Tecnologia (CNPq), pelo suporte financeiro, por meio da concessão da bolsa e do financiamento do projeto.

Às pessoas que fizeram com que eu avistasse uma linha de chegada, mostrando-me sempre, principalmente nos percursos mais difíceis, que ela estava lá: meu marido Daniel e meu orientador Professor Mauro Aparecido Martinez.

Às pessoas que fizeram existir essa linha de chegada, na pessoa jurídica da Comissão de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola do Departamento de Engenharia Agrícola e do Professor Dario Cardoso de Lima.

Àquela que fez, e faz, com que eu queira alcançar e avançar além da linha de chegada: Graça Silveira, minha mãe.

À minha conselheira Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, por toda a calma e paciência gastas com a minha ignorância em análises químicas.

Ao conselheiro Professor Antônio Teixeira de Matos, pelas críticas e sugestões sempre que elas foram necessárias.

Ao Professor Edson de Oliveira Vieira, por ter dispendido horas do seu precioso tempo e seu bom Português, ensinando-me cromatografia.

Ao Professor Antônio Augusto Neves, por estar sempre tentando me fazer entender os resultados dos gráficos que eu estava sempre lhe mostrando.

À minha família, por todas as vezes que eu disse "hoje estou muito ocupada".

Aos meus amigos da Pós-Graduação, pela amizade, pelo apoio e pelo companheirismo durante o curso.

Às minhas amigas e aos meus amigos do LAQUA, por sempre me dizerem que o próximo teste daria certo.

Aos estagiários da Graduação Fernando, Leila e Franklin, pela contribuição nos momentos decisivos do experimento.

À turma do cafezinho, pelas discussões não-técnicas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Agrícola, pela amizade e pelo apoio.

Enfim, mas não em último lugar, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, nos maus e bons momentos para o êxito deste trabalho.

BIOGRAFIA

PATRÍCIA DAS GRAÇAS LUÍS, filha de Maria das Graças Silveira e Raimundo Caetano Luís, nasceu em Viçosa, MG, em 14 de dezembro de 1972.

Em março de 1991, iniciou o Curso de Engenharia Civil na Universidade Federal de Viçosa (UFV) em Viçosa, MG, concluindo-o em dezembro de 1996.

Em março de 1997, ingressou-se no Mestrado em Engenharia Civil, concentração em Geotecnia, na UFV, concluindo-o em fevereiro de 1999.

Em março 1999, iniciou, nessa mesma Universidade, o Doutorado em Engenharia Agrícola, concentração em Recursos Hídricos e Ambientais, submetendo-se à defesa de tese em dezembro de 2004.

CONTEÚDO

RESUMO	viii
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Processos envolvidos na dinâmica de herbicidas no ambiente do solo	6
2.1.1. Retenção de herbicidas às partículas do solo	7
2.1.1.1. Fatores que afetam a sorção	8
2.1.1.2. A quantificação da sorção.....	11
2.1.2. Transporte de herbicidas no solo	13
2.1.2.1. Metodologia para determinação de R e de D_a	19
2.1.3. A degradação de herbicidas no solo.....	22
2.2. Tratamento de solos contaminados.....	24
2.2.1. A utilização da matéria orgânica.....	27
2.3. Análises cromatográficas	29
2.3.1. Derivatização	31
2.4. O herbicida tebuthiuron	33
2.4.1. O comportamento do tebuthiuron no solo.....	35
2.4.2. Análises químicas do herbicida tebuthiuron.....	37
2.4.3. Tratamento de solos contaminados com tebuthiuron	37
3. MATERIAL E MÉTODOS	39

3.1.	Proposta de tratamento in situ de solos contaminados com tebutiuron	39
3.2.	Material de solo utilizado	40
3.3.	O experimento em colunas de solo	40
3.3.1.	A contaminação do solo com tebutiuron.....	43
3.4.	Ensaio de eluição	45
3.5.	Análise por cromatografia gasosa	46
3.5.1.	Preparo da solução-padrão de tebutiuron.....	46
3.5.2.	Derivatização química do tebutiuron para análise por CG	46
3.5.3.	Análise do tebutiuron por cromatografia gasosa.....	48
3.5.4.	Limite de detecção e linearidade de resposta.....	49
3.5.5.	Adsorção do tebutiuron em amostras de solo.....	49
3.5.5.1.	Avaliação da técnica de extração do tebutiuron em solução aquosa	50
3.5.5.2.	Ensaio da adsorção do tebutiuron no solo	51
3.5.5.3.	Quantificação do tebutiuron adsorvido no solo	51
3.5.6.	Avaliação da técnica de extração do tebutiuron no solo	52
3.5.7.	Análise das amostras de solo retiradas das colunas	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1.	Cromatografia gasosa	54
4.1.1.	Identificação do tebutiuron.....	54
4.1.1.1.	Ratificação da porcentagem de princípio ativo no produto comercial.....	58
4.1.2.	Linearidade de resposta do detector	58
4.1.3.	Definição das condições para o estudo de adsorção.....	59
4.1.3.1.	Eficiência da técnica de extração.....	59
4.1.4.	Adsorção do tebutiuron	61
4.1.5.	Eficiência da técnica de extração do tebutiuron no solo	66
4.2.	Transporte de tebutiuron no solo	67
4.3.	Disposição de sítios reativos no solo: O experimento em colunas.....	70
5.	RESUMO E CONCLUSÕES	79
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

RESUMO

LUÍS, Patrícia das Graças, D. S., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2004. **Inserção de sítios reativos de matéria orgânica no solo: Uma proposta para tratamento de solos contaminados com tebuthiuron.** Orientador: Mauro Aparecido Martinez. Conselheiros: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Antônio Teixeira de Matos.

Do total aplicado de pesticidas na agricultura, uma quantidade muito pequena é realmente utilizada para as finalidades para as quais são propostos. Para alguns produtos, menos de 0,1% atinge o objetivo, ficando o restante disponível para se movimentar no ambiente. O tebuthiuron, devido às suas características de alta solubilidade e meia-vida, é um contaminante em potencial das águas subterrâneas. Este trabalho teve como objetivos propor e avaliar uma metodologia de tratamento de solos contaminados com esse produto, utilizando sítios reativos de material orgânico humificado; determinar parâmetros de transporte desse herbicida no solo; e avaliar técnicas de derivatização para análise do tebuthiuron por cromatografia gasosa. Para avaliação da metodologia de tratamento proposta, foram montadas 16 colunas de PVC, preenchidas com solo contaminado com quantidades conhecidas de tebuthiuron, sendo no centro dessas colunas feitos furos, os quais foram preenchidos com material orgânico humificado. As colunas foram deixadas em incubação por um período de até 180 dias, e em amostras de solo retiradas dessas colunas foram determinadas as

concentrações de tebuthiuron por cromatografia gasosa. Para obtenção dos parâmetros de transporte desse herbicida no solo, foram conduzidos ensaios em colunas de lixiviação, com amostras do efluente sendo coletadas e analisadas por cromatografia gasosa. Foi também estudada a adsorção do tebuthiuron no solo, por meio do ensaio de adsorção ou equilíbrio em lote e, utilizando as isotermas de Freundlich e linear, determinaram-se os coeficientes de adsorção. Inicialmente, foram feitos testes para avaliar a eficiência de extração do tebuthiuron em amostras de solo, sendo essa extração feita utilizando-se solução aquosa de CaCl_2 $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dessa solução de cloreto de cálcio, o tebuthiuron foi extraído empregando-se uma mistura de diclorometano:isopropanol, 9:1 (v:v). Também fez-se a derivatização química do tebuthiuron, uma vez que este não é estável à temperatura de análise requerida em análise por CG. A técnica de derivatização que propiciou melhores resultados foi a que empregou o anidrido trifluoracético como agente derivatizante, piridina para controle do pH e metanol como solvente. A isoterma que melhor representou a adsorção do tebuthiuron no solo foi a de Freundlich. Os valores do coeficiente de adsorção da isoterma linear, K_d , obtidos a partir dos ensaios de adsorção e dos ensaios em colunas de lixiviação foram muito discrepantes, estando o valor obtido a partir do ensaio em colunas mais próximo daquele encontrado na literatura. A recuperação do tebuthiuron contido nas amostras do material orgânico humificado, utilizando-se solução aquosa de CaCl_2 , foi praticamente zero, o que é um indício de ser possível reter esse herbicida no solo por meio da criação de zonas reativas com o uso de matéria orgânica. As concentrações de tebuthiuron nos solos das colunas com sítios reativos de material orgânico humificado não foram diferentes daquelas nas colunas sem esses sítios, provavelmente porque não foi aplicada uma quantidade de água suficiente para promover o carreamento do referido herbicida para a região dos sítios reativos.

ABSTRACT

LUÍS, Patrícia das Graças, D.S., Universidade Federal de Viçosa, December, 2004. **Insertion of reactive sites of organic matter in the soil: a proposal for treatment of soils contaminated by tebuthiuron.** Adviser: Mauro Aparecido Martinez. Committee Members: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz and Antonio Teixeira de Matos.

There are many pesticides used in agriculture, but very few of them are really employed for the purposes they are meant to. For some products, less than 0,1% reaches the goal, while the rest of it remains in the environment. The tebuthiuron is a potential polluter of subterranean waters because it is easily soluble and lasts for a long time. The objective of the present work is to propose and evaluate a methodology for the treatment of soils contaminated by tebuthiuron with the use of reactive sites of wet organic matter, determine parameters of tebuthiuron transportation in the soil and evaluate the techniques of derivatization for the analysis of the tebuthiuron through gas chromatography. In order to evaluate the proposed treatment methodology, 16 PVC columns were set up, filled with contaminated soil, with known quantities of tebuthiuron, and in the middle of these columns, holes were made and filled with wet organic matter. The columns were left in an incubation period of 180 days, and in the samples of the soil taken from these columns, the tebuthiuron concentrations were determined by gas chromatography. In order to obtain the transportation

parameters of the tebuthiuron in the soil, essays were carried out in lixiviation columns, with samples of the effluent being collected and analyzed through gas chromatography. The tebuthiuron adsorption by the soil was also studied, through an adsorption essay or balance in site, and with the use of Freundlich and linear isotherms to determine the adsorption coefficients. In the beginning, tests were made to evaluate the efficiency of the extraction of tebuthiuron from soil samples. For the extraction, it was used a water solution of CaCl_2 $0,01 \text{ mol}_c.\text{L}^{-1}$. The tebuthiuron was extracted from this calcium chloride solution, with the use of a mixture of dichloromethane:isopropanol, 9:1 (v:v). The chemical derivatization of the tebuthiuron was also performed, since it is not stable at the ideal temperature for the required analysis by CG. The derivatization technique which produced the best results was the one which employed the trifluoroacetic anhydride as the derivatization agent, pyridine, for pH control and methanol as solvent. The best isotherm for the tebuthiuron adsorption to soil was the Freundlich one. The adsorption coefficient values of the linear isoterma, K_d , obtained from the adsorption essays and the essays in lixiviation columns, were very discrepant, and the value obtained from the essay in columns is closer to the value found in the literature investigated. The recovery of the tebuthiuron contained in the samples of the wet organic matter, with the use of the water solution of CaCl_2 , was almost zero, which may indicate that it is possible to retain this herbicide in the soil by means of the criation of reactive zones with the use of organic matter. The tebuthiuron concentrations in the soils of the columns with reactive sites of wet organic matter did not differ from those for the columns without these sites, probably because the amount of water applied was not enough to take the tebuthiuron for the regions of the reactive sites.

1. INTRODUÇÃO

Os primeiros pesticidas sintéticos foram disponibilizados nos anos de 1940 (van der WERF, 1996). Esses compostos eram, em sua maioria, produtos inorgânicos de arsênio, mercúrio, chumbo e cobre, de reconhecida dificuldade de degradação (DIXON; BROWN, 1992). Por isso foram sendo substituídos, ao longo dos últimos 40-50 anos, pelos pesticidas orgânicos sintéticos, na função de proporcionar aumento da quantidade e melhoria da qualidade dos produtos agropecuários (AZEVEDO et al., 2000; LUNA et al., 2002), já que os produtos finais de degradação desses novos pesticidas são menos nocivos.

O Brasil é o quarto maior mercado de pesticidas do mundo e o oitavo em quantidade utilizada por área cultivada. Até dezembro de 1999, 322 ingredientes ativos tiveram seu uso agrícola aprovado no país, perfazendo um total de aproximadamente 2.000 produtos registrados, entre inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, reguladores de crescimento, feromônios, molus-cidas e protetores de sementes (CALDAS; de SOUZA, 2000).

Quando um pesticida é aplicado no cultivo agrícola, via de regra ele interage com o ambiente. As principais interações são a degradação (ou transformação) por ações microbianas ou físicas ou por reações químicas, a imobilização por sorção na matéria orgânica e, ou, argila presentes no solo, a complexação pela matéria orgânica, a perda para a atmosfera por volatilização e a absorção pelas plantas.

Pesticidas que não são degradados, imobilizados ou removidos com a colheita da cultura estão sujeitos a se movimentarem na superfície do solo, via

escoamento superficial, ou serem lixiviados no perfil do solo. No primeiro caso, podem atingir os mananciais superficiais e, neste último, atingir as águas subterrâneas. Dentre os pesticidas, os herbicidas compõem a classe de compostos que mais têm sido detectados fora dos sistemas onde foram aplicados (OLIVEIRA JR., 1998).

O herbicida tebuthiuron, cuja fórmula química é ($N-[5-(1,1-dim etiletil)-1,3,4-tiadiazole-2-il]-N,N'-dim etilureia$) (BONATO et al., 1999), pertence à classe dos compostos derivados da uréia. Este produto é um contaminante potencial das águas subterrâneas devido às suas características de solubilidade em água, $2.500 \mu\text{g mL}^{-1}$ (WILLIAM, 1998), prolongada meia-vida no solo, 360 dias em média, e baixo coeficiente de sorção (USDS-SCS, 1990, citado por PESSOA et al., 1999). Utilizado no cultivo da cana-de-açúcar, em associação com a atrazina e o diuron, o tebuthiuron tem uma meia-vida de 12 a 15 meses, mas pode ficar ativo no solo por mais de três anos (IBARRA; MORTON, 1984).

Existe hoje um grande interesse público em relação à contaminação das águas subterrâneas por pesticidas. Limitações na habilidade em identificar e quantificar contaminantes presentes na água implicarão limites em assegurar a sua qualidade e avaliar impactos ambientais provocados pelo uso desses compostos (REINHARD; DEBROUX, 2000).

Para quantificação dos pesticidas, as técnicas mais empregadas são os bioensaios e as análises químicas (KLINGMAN; ASHTON, citados por SOUZA, 1994). Os métodos cromatográficos estão entre os mais difundidos, sendo a cromatografia gasosa (CG) uma das técnicas mais utilizadas na análise de resíduos de pesticidas (MATRANGOLO, 1999).

O movimento de pesticidas no perfil do solo pode ser considerado do tipo deslocamento miscível (BEAR, 1972). Nesse caso, a movimentação se dá porque existe fluxo de um solvente que transporta esses compostos por um caminho tortuoso e, ou, porque há diferença de concentração no meio. Os parâmetros mais importantes desse tipo de movimento são o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, que se relaciona à movimentação ocorrida, e o fator de retardamento, que expressa a intensidade das interações que ocorrem entre o soluto e a matriz sólida.

De modo geral, a matéria orgânica presente no solo governa os processos de sorção, tendo a água papel determinante na retenção de

pesticidas no solo, pois ela é, ao mesmo tempo, um solvente para esses compostos e um concorrente pelos sítios de adsorção.

Do ponto de vista químico, a remediação de contaminantes presentes no ambiente deve ser entendida como "uma perturbação da partição dos contaminantes presentes para o mais favorável compartimento e, ou, fase" (SUTHERSAN, 1997). A habilidade do solo em destoxificar e, ou, reter pesticidas ajuda a reduzir a contaminação resultante de uso intensivo e contínuo desses produtos (PEIXOTO et al., 2000). De acordo com Mamouni et al. (1993), muito tem sido pesquisado na área de tecnologias alternativas à tradicional "retirar e limpar" e segundo Brixie e Boyd (1994), há um grande interesse na busca de tecnologias que atuem reduzindo o potencial de lixiviação de contaminantes no solo, já que uma redução na lixiviação implica diminuição do potencial de transporte de contaminantes para o lençol freático.

Uma das "técnicas alternativas" é a inserção de zonas reativas no solo (SUTHERSAN, 1997), visando à retenção e, ou, degradação de determinado composto químico. A partir desse princípio, podem ser desenvolvidas tecnologias de tratamento de solos contaminados a partir da inserção de zonas reativas com alto teor de matéria orgânica.

Os objetivos deste trabalho foram:

- Propor e avaliar uma metodologia de remediação de solos contaminados com tebutiuron, utilizando-se sítios reativos de matéria orgânica.
- Definir os parâmetros de transporte de tebutiuron no solo.
- Avaliar técnicas de análise por cromatografia gasosa para análise do tebutiuron no solo.

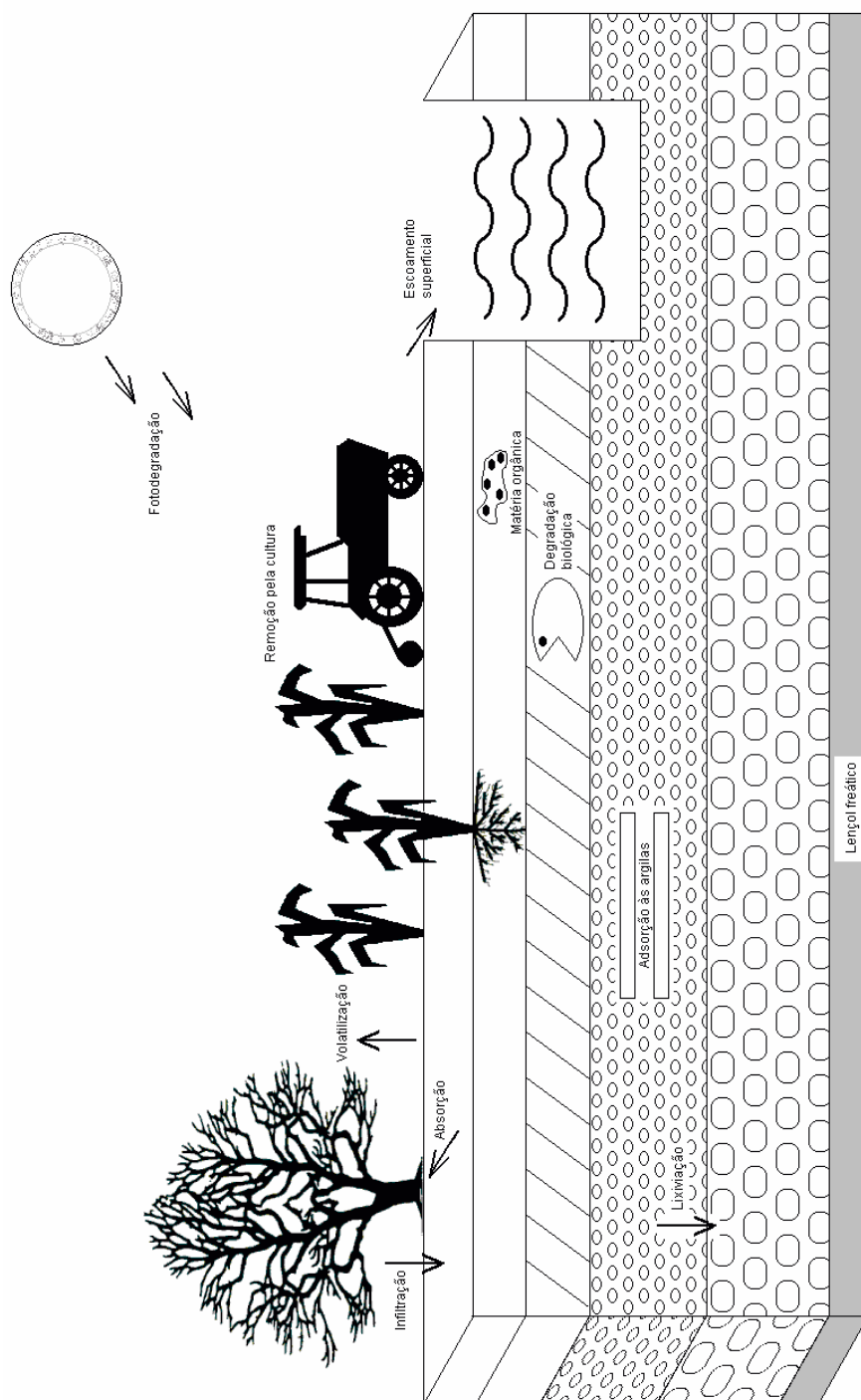
2. REVISÃO DE LITERATURA

O sucesso da aplicação de herbicidas para controle de plantas indesejáveis é obtido em razão de plantas exibirem diferentes capacidades metabólicas, sendo a cultura de interesse capaz de metabolizar o herbicida e transformá-lo em um composto não-tóxico, enquanto as plantas daninhas não conseguem fazê-lo (SUTHERSAN, 1997).

Os herbicidas formam o principal grupo de pesticidas usados na agricultura (SANCHÉS-BRUNETE et al., 1998). Depois de aplicado, o herbicida pode, segundo Kerle et al. (1996):

- Aderir-se às partículas do solo, vegetação ou outras superfícies e, dessa forma, permanecer no local de sua aplicação.
- Aderir-se às partículas do solo e ser retirado da área de aplicação por escoamento superficial ou quando ocorre transporte das partículas do solo pelo vento.
- Dissolver-se em água e ser removido por plantas, ou mover-se em escoamento superficial ou lixiviação.
- Volatilizar-se a partir do solo ou das folhagens e ser transportado, no ar, pelo vento.

As inter-relações entre os processos que primariamente determinam o destino dos pesticidas no solo estão ilustradas na Figura 1.



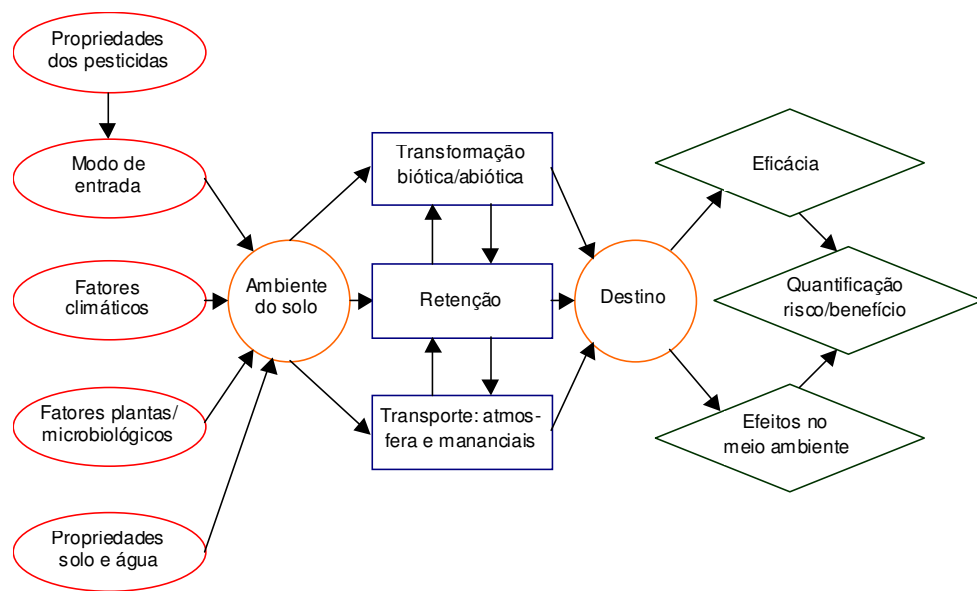
Fonte: Adaptação de Sinclair (1999)

Figura 1 - Esquema do destino de pesticidas no ambiente agrícola.

2.1. Processos envolvidos na dinâmica de herbicidas no ambiente do solo

Três processos e a interação entre eles governam o destino de um pesticida quando aplicado num meio: processos de retenção, de transformação e de transporte. Processos de retenção são responsáveis pela capacidade do solo de prender moléculas de um pesticida ou outras moléculas orgânicas e não permitir que estas se movimentem no perfil do solo; os processos de transporte ditam aonde os pesticidas podem estar presentes, enquanto processos de transformação são responsáveis por mudanças na formulação química do composto (CHENG, 1990).

As inter-relações entre esses processos estão esquematizadas na Figura 2.



Fonte: Cheng (1990)

Figura 2 - Estrutura conceitual mostrando os fatores e processos que governam o destino dos pesticidas no solo e como isso afeta sua eficácia, bem como seu impacto no ambiente.

2.1.1. Retenção de herbicidas às partículas do solo

A persistência de um pesticida no solo é indiretamente governada pelos processos de retenção, não havendo uma especificação se essa retenção se dá por adsorção, por absorção ou por precipitação (KERLE et al., 1996).

De acordo com Cheng (1990), retenção refere-se primariamente à adsorção, que é a acumulação de herbicidas ou outras moléculas orgânicas nas interfaces solo-água e solo-ar. Esses compostos ficam presos às partículas do solo por ligações físico-químicas, como força de van der Waals, ligações de hidrogênio e inter-relações eletrostáticas (KOSKINEN; HARPER, 1990). Na prática, o termo sorção é freqüentemente usado por referir-se à retirada do soluto da solução do solo sem que seja especificado se é por absorção, adsorção ou precipitação.

A sorção expressa a atração entre um produto químico e o solo, vegetal ou outras superfícies, porém, de modo geral, sorção está referindo-se à ligação entre um produto químico e o solo (KERLE et al., 1996). A sorção de pesticidas às partículas do solo é freqüentemente o processo mais importante no controle do comportamento de contaminantes em subsuperfície (PIWONI; KEELEY, 1990; GERSTL, 2000), pois partículas associadas à fase sólida do solo são geralmente imóveis e impedidas de participar das reações que ocorrem na solução e podem estar também protegidas da degradação biológica (WHISENANT; CLARY, 1987). Esse também é um dos principais processos na determinação da partição de agroquímicos entre as fases sólida, líquida e gasosa do solo (GREEN; KARICKHOFF, 1990).

De acordo com Himel et al. (1990), o conhecimento do potencial de impacto no ambiente de pesticidas utilizados na agricultura requer a quantificação da sorção, pois esta retarda a movimentação desses produtos no solo. A extensão desse retardo, quantificada com a determinação do fator de retardamento, depende das propriedades do composto e de propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (WAGENET; RAO, 1990).

O conjugado sorção dessorção é um processo dinâmico no qual moléculas estão, de modo contínuo, movendo-se entre a superfície do sólido e o líquido circundante. Diferentes forças ou mecanismos intramoleculares estão presentes, ligando as moléculas a essas superfícies. Para dado composto, é esperado um leque de opções de mecanismos envolvidos com possibilidade de

um ser dominante, dependendo das suas propriedades e das características do meio em que ele está (KOSKINEN; HARPER, 1990).

Na maioria das ações ambientais, a distinção entre absorção, adsorção e, ou, precipitação não é fator decisivo, pois, quando um contaminante está associado com a fase sólida, é comum que não se saiba se ele está adsorvido à superfície do sólido, absorvido na estrutura do sólido ou na matéria orgânica ou precipitado, como uma molécula tridimensional colada à superfície do sólido (U.S. Environmental Protection Agency USEPA, 1996).

Hayes, citado por Koskinen e Harper (1990), e Stevenson (1972) chamaram a atenção para a grande importância das ligações de hidrogênio na retenção de compostos não-iônicos, devido à presença de muitos potenciais "pontos de ligação", tanto no herbicida quanto na superfície da matéria orgânica.

Sobre a importância da sorção no estudo do comportamento de pesticidas no ambiente, Flaig (1975) escreveu: "a sorção e possível estabilização de pesticidas ou uma menor dispersão desses compostos no ambiente poderiam ser 'importantes' temas de pesquisas futuras".

Pesticidas orgânicos, como é o caso de muitos herbicidas, são adsorvidos tanto em superfícies orgânicas quanto inorgânicas, dependendo das propriedades químicas dos adsorventes e adsorbatos envolvidos (FOUQUÉ-BROUARD; FOURNIER, 1996). As superfícies ativas envolvidas no processo de sorção podem ser os minerais de argilas, a fração orgânica de solos e óxidos ou hidróxidos de ferro ou alumínio (CARLSON, 2001), estando o processo de sorção mais bem documentado nos dois primeiros.

2.1.1.1. Fatores que afetam a sorção

A sorção de herbicidas é determinada por complexas inter-relações entre as propriedades físico-químicas do herbicida, a natureza dos constituintes do solo e das condições ambientais nas quais a sorção ocorre (SUTHERSAN, 1997; BENNETT, 1998; USEPA, 1999; YING; WILLIAMS, 1999).

A quantidade e qualidade das argilas, o pH e o conteúdo de óxidos hidratados afetam a sorção no solo, especialmente em solos com baixo teor de matéria orgânica. Walker e Crawford (1968), citados por Ying e Williams (1999),

observaram que, para um teor de matéria orgânica do solo de até 8%, tanto as superfícies minerais quanto as orgânicas estão envolvidas na adsorção.

A composição da solução intersticial do solo também tem sido reportada como um dos fatores que afetam a sorção de compostos orgânicos pelo solo (BECK; JONES, 1996). Dentre as características da água que podem afetar a adsorção, a mais importante é o pH (PIWONI; KEELEY, 1990). As outras características incluem os conteúdos de sal e carbono orgânico dissolvido.

Não apenas a quantidade relativa de componentes orgânicos e inorgânicos é importante, mas também as propriedades e disponibilidade das suas superfícies, uma vez que estas podem estar ocupadas por colóides orgânicos que competem com os pesticidas por estes sítios de adsorção (COX et al., 1997).

Compostos orgânicos naturais incluem os ácidos húmicos e fúlvicos (USEPA, 1999). Estes ácidos são produtos da quebra de celulose presente no tecido de plantas vasculares. Ácidos húmicos são definidos como a porção alcalina solúvel do material orgânico humificado, húmus, que precipita a partir da solução em condições de baixo pH; e geralmente possuem alto peso molecular. Ácidos fúlvicos formam a porção alcalina solúvel do material orgânico humificado, húmus, que se mantém em solução em condições de baixo pH; e geralmente possuem baixo peso molecular (Gascoyne, 1982, citado por USEPA, 1999).

A matéria orgânica do solo é o principal sítio de sorção para muitos compostos orgânicos não-iônicos (BECK; JONES, 1996; FOUQUÉ-BROUARD; FOURNIER, 1996), como é o caso do tebutiuron, principalmente quando a quantidade de argila é baixa no solo (KOSKINEN et al., 1996).

Albuquerque et al. (1999), estudando um Latossolo Roxo, observaram que a quantidade de atrazina adsorvida correlacionou-se significativamente com o conteúdo de carbono orgânico total do solo.

Andrade (2000), pesquisando a adsorção de produtos de degradação do dissulfoton pelo solo, encontrou que o aumento na quantidade de carbono orgânico afetou, significativamente, o coeficiente de partição da isoterma de Freundlich, K_f : em um solo ao qual foram adicionadas quantidades diferentes de matéria orgânica, o valor de K_f variou de 5,3 para 134,6, com teores finais de carbono orgânico de 0,7 e 30%, respectivamente.

Diferente do esperado, Lage (2001), estudando adsorção do inseticida aldicarbe em diferentes frações de um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico verificou que amostras desse solo, das quais foi retirada a fração orgânica, apresentaram maior adsorção de que a amostra com a fração orgânica. Esse autor relatou como uma possível explicação para isso o fato de que, com a retirada da matéria orgânica, a superfície das partículas do solo ficou descoberta, possibilitando, assim, maior disponibilidade dos sítios de adsorção.

As propriedades das argilas se tornam mais importantes à medida que o conteúdo de matéria orgânica diminui (CARLSON, 2001). Na caulinita, a sorção ocorre apenas nas faces externas, enquanto na montmorilonita sua estrutura interna pode se expandir e os compostos orgânicos, ser adsorvidos tanto nas faces internas quanto externas. Sabe-se que partículas de caulinita são carregadas positivamente em suas quinas quando em ambiente ácido ou de baixo pH e negativamente quando em ambiente básico ou de alto pH (MITCHELL, 1976).

Cox et al. (1996), estudando o herbicida metanitron, encontraram significativamente alta correlação entre adsorção em illita, conteúdo de matéria orgânica e valor da capacidade de troca catiônica. Verificaram também baixa correlação para montmorilonita.

Cox et al. (1997) constataram que os óxidos de ferro, o carbono orgânico e as montmorilonitas são os principais responsáveis pela sorção dos herbicidas thiazafluron e metanitron.

Torrents e Jayasundera (1997) verificaram que os três herbicidas estudados - alachlor, metolachlor e linuron - foram adsorvidos em menor intensidade na caulinita do que na montmorilonita, e houve concorrência entre a matéria orgânica e o herbicida alachlor pelos sítios de adsorção das argilas.

Os produtos químicos com tendência à ionização têm seu comportamento no meio mais influenciado por mudanças no pH (BENNETT, 1998). Variações no pH afetarão, de maneira drástica, o comportamento das bases e dos ácidos orgânicos pela mudança na sua solubilidade. Cátions resultantes de protonação de uma base orgânica, por exemplo, podem ser mais fortemente “presos” a solos do que as espécies neutras. Se o pH varia, as cargas na superfície também o fazem, sendo a sorção de espécies com carga mais afetadas do que as neutras.

As partículas de argila podem ter hidroxilas (OH⁻) expostas em sua superfície. A tendência que as hidroxilas têm em se dissociar é fortemente influenciada pelo pH (MITCHELL, 1976): quanto maior o pH, maior a tendência de H⁺ se dissociar da hidroxila, passando à solução do solo e, com isso, aumentando a carga negativa efetiva da partícula.

Oliveira Jr. (1998) observou alta correlação para a adsorção do imazethapyr com o pH do solo. Ele verificou que, quanto maior o pH, menor o valor do coeficiente de partição da isoterma linear, k_d .

de Jonge e de Jonge (1999) encontraram que, dentre os fatores estudados, o pH da solução tem a maior influência na sorção do glyphosate que a composição catiônica e a força iônica que, por sua vez, também não influenciaram a sorção do prochloraz.

Além dos fatores discutidos anteriormente, também a salinidade, a temperatura, a umidade e a presença de matéria orgânica dissolvida podem influenciar a sorção de pesticidas no solo.

2.1.1.2. A quantificação da sorção

A quantificação da sorção pode ser obtida com a determinação de coeficientes, denominados coeficientes de partição, ou coeficientes de sorção, ou coeficientes de distribuição ou constantes de adsorção (GREEN; KARICKHOFF, 1990; SILVA et al., 2001).

As isotermas de adsorção descrevem a relação, na condição de equilíbrio, entre as quantidades do composto que está adsorvido à superfície dos sólidos e a presente em solução, sob temperatura constante. A forma mais simples desse equilíbrio é comumente expressa por $C_e \leftrightarrow C_s$, em que C_e é a quantidade do composto em solução e C_s é a quantidade adsorvida.

As isotermas mais comumente empregadas são a isoterma de Freundlich e a isoterma linear (CARLSON; 2001; GREEN; KARICKHOFF, 1990). A isoterma de Freundlich é dada por:

$$C_s = k_f C_e^{n_f} \quad \text{eq. 1}$$

em que:

k_f = coeficiente de partição de Freundlich, $\mu g^{1-n_f} . g^{-1} . L^{n_f}$; e
 n_f = expoente da isoterma de Freundlich, adimensional.

As unidades de C_e e C_s comumente utilizadas são, respectivamente, $mg.L^{-1}$ e $mg.kg^{-1}$.

Os valores k_f e n_f são constantes indicativas, respectivamente, da extensão da adsorção e do grau de linearidade entre as concentrações do soluto na solução e a quantidade adsorvida (GROVER, 1975). Quando n_f é igual a 1, a relação anterior é chamada de isoterma linear, dada por:

$$C_s = k_d C_e \quad \text{eq. 2}$$

em que k_d é o coeficiente de sorção da isoterma linear, $L.kg^{-1}$.

Quanto ao solo, sua composição e estrutura heterogêneas (CHEN et al., 1996) e diversidade de mecanismos de sorção (CHEN et al., 1999) contribuem para a não-linearidade das isotermas de sorção.

Os métodos de obtenção dos coeficientes das isotermas de adsorção são classificados em diretos e indiretos. Os diretos constituem aqueles em que são medidos os valores da concentração num solvente que retira o composto do solo, enquanto os métodos indiretos fazem a medição apenas da variação da concentração na solução. Nesse caso, a quantidade adsorvida é assumida como o que não está presente em solução. Ambos os casos exigem que o equilíbrio por $C_e \leftrightarrow C_s$ seja atingido (GREEN; KARICKHOFF, 1990).

Com tanta variação em torno dos valores obtidos nas constantes de Freundlich, Baer e Calvet (1999) concluíram que, no intervalo $0,8 < n_f < 1,1$, a isoterma linear pode ser usada em trabalhos de modelagem.

Chen et al. (1999) e também Bowman (1982) chamaram a atenção para os erros que são cometidos quando se comparam valores de k_f obtidos de isotermas com diferentes sistemas de unidades, pois as unidades desse parâmetro são afetadas pela magnitude dos valores de n_f .

A normalização do coeficiente de partição em relação ao conteúdo de carbono orgânico do solo dá origem a uma nova “constante”, k_{OC} (SUTHERSAN, 1997; OLIVEIRA JR., 1998; GERSTL, 2000; SILVA et al., 2001).

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad \text{eq. 3}$$

em que:

K_{OC} = coeficiente de sorção normalizado para teor de carbono orgânico do solo, mesma unidade de k_d ; e

f_{OC} = fração de carbono orgânico no solo, $g.g^{-1}$.

Esses autores salientaram que K_{OC} não é uma constante verdadeira, como é o caso da constante dos gases, R. Logo, se se deseja um valor preciso de k_d , a variabilidade no valor de K_{OC} deve ser considerada. Ainda assim, esse conceito tem se mostrado válido em vários estudos e o valor de K_{OC} , provado ser útil para comparação entre características de sorção de pesticidas.

A adsorção e a dessorção de compostos orgânicos podem ser modificadas pela presença de compostos orgânicos na solução do solo (XING; PIGNATELLO, 1996).

2.1.2. Transporte de herbicidas no solo

A movimentação de um herbicida resultará na sua redistribuição dentro da área de aplicação e, ou, no movimento de parte do herbicida para fora da área de aplicação.

As razões responsáveis pelas dificuldades em se prever o destino de contaminantes no ambiente envolvem a complexidade dos processos que controlam o movimento destes (NATIONAL RESEARCH COUNCIL - NRC, 1993a). Os processos envolvidos podem ser divididos em dois grupos principais (WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY BOARD, 1990; CLEMENTE et al., 1993):

- Processos de transporte de massa, responsáveis por fluxo de material;
e
- Processos de transferência de massa, nas fontes ou sumidouros de material.

Processos de transporte são algumas vezes essenciais para o controle das plantas daninhas, como é o caso dos herbicidas pré-emergentes (PRATA; LAVORENTI, 2002). Contudo, o transporte de agroquímicos pode levar o produto aplicado para fora da área onde este deveria atuar, causando, com isso, redução na sua eficiência, danos a outras espécies vegetais, ao homem e até mesmo contaminação de corpos de água superficiais e subterrâneos.

Os herbicidas podem ser transportados por meio de volatilização, escoamento superficial, lixiviação e absorção pela cultura, com conseqüente remoção do solo. A volatilização leva à transferência do herbicida do ambiente do solo para a atmosfera, o escoamento superficial leva o herbicida para os corpos de água superficiais, e a lixiviação leva a uma redistribuição do herbicida no perfil do solo, enquanto a absorção e a remoção pela cultura retira o pesticida do perfil do solo.

Mobilidade é a medida da tendência de um produto de se mover no perfil do solo por lixiviação ou estar retido no solo por sorção nas partículas de argila e na matéria orgânica, e persistência é a medida do tempo que esse produto permanece ativo no solo (HUDDLESTON, 1998).

A solubilidade em água de produtos químicos pode ser tomada como um indicador da mobilidade destes no solo. Na maioria dos compostos, a solubilidade em água e a adsorção às partículas do solo são inversamente correlacionadas, isto é, quanto maior a solubilidade, menos propenso a aderir às partículas do solo é o composto. Valores de solubilidade em água maiores do que 30 mg.L^{-1} indicam que o produto pode apresentar significativa mobilidade se o valor de k_{oc} for baixo (CRISWELL, 2001).

Quanto à persistência potencial no solo, um pesticida pode ser classificado, segundo Mahler et al. (2002), em:

- Não-persistente: pesticidas com meia-vida inferior a 30 dias.
- Moderadamente persistente: pesticidas com meia-vida entre 30 e 100 dias.
- Persistente: pesticidas com meia-vida superior a 100 dias.

A lixiviação, a movimentação de herbicidas no perfil do solo, é afetada, segundo Huddleston (1998), por:

- Propriedades químicas e físicas do herbicida, como sorção, solubilidade em água e persistência.
- Quantidade e método de aplicação.
- Fatores relacionados ao solo, como textura e matéria orgânica.
- Manejo da área e intervalo de tempo, após a aplicação do herbicida, após o qual ocorre a aplicação de água na área.

Um pesticida que está fortemente adsorvido ao solo é menos propenso a ser lixiviado no perfil do solo. A solubilidade também é um fator importante porque, quanto maior a solubilidade, maior a quantidade do composto que estará dissolvida na solução do solo, e pesticidas dissolvidos podem se mover junto com a água no solo.

Nas moléculas não-voláteis e solúveis em água, a lixiviação é a principal forma de transporte no solo (ENFIELD; YATES, 1990). De acordo com Spadotto (comunicação pessoal), “mobilidade por si só não é um bom indicador de lixiviação e de potencial de contaminação de água subterrânea”. Ainda segundo ele, o que determina se um composto será degradado durante seu tempo de residência no solo é a combinação entre a mobilidade e a persistência.

Tipicamente, quanto mais próximos os momentos de aplicação do herbicida e da aplicação de água na área tratada, maior a possibilidade de ocorrência de lixiviação. Essington et al. (1995), estudando a mobilidade no perfil do solo do pesticida fluometuron numa área sob plantio direto, concluíram que o intervalo de tempo entre a aplicação de pesticidas e a ocorrência de chuva e a intensidade desta constituem fatores-chave para a mobilidade ou lixiviação do pesticida, o mesmo tendo sido verificado por Locke et al. (1994), estudando o herbicida metribuzin.

A textura e a estrutura do solo definem sua permeabilidade, e a permeabilidade do solo afeta a entrada de água e a redistribuição de herbicidas no perfil do solo: quanto mais permeável o solo, maior o potencial para lixiviação de herbicidas (WALDRON, 1992). Contudo, a presença de uma região de escoamento preferencial pode reduzir a lixiviação de produtos químicos no solo (KANWAR et al., 1991). Isso acontece se os produtos a serem lixiviados se

encontram nos microporos do solo e não são atingidos pela passagem rápida da água.

Para descrever o potencial de lixiviação de um herbicida, pode-se utilizar o índice **G**roundwater **U**biquity **S**core - GUS (GUSTAFSON, 1989). Esse índice é o resultado de análise gráfica de propriedades de mobilidade e persistência de pesticidas no solo, no sentido de que fosse possível agrupar em classes os compostos lixiviáveis. Segundo esse autor, esse método é adequado como a primeira parte de um trabalho para especificar a que produtos deveria ser dada maior atenção, com estudos mais detalhados de lixiviabilidade em pequena escala.

O índice GUS é dado pela equação:

$$GUS = \log(t_{1/2})(4 - \log(K_{oc})) \quad \text{eq. 4}$$

em que $t_{1/2}$ é meia-vida do, dia, e K_{oc} , mL.g⁻¹.

A classificação dos pesticidas, segundo esse índice, está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Classes de mobilidade de pesticidas e o índice GUS equivalente

Índice GUS	Classes de Mobilidade de Herbicidas
Menor que 0,1	Extremamente baixa
0,1 – 1,0	Muito baixa
1,0 – 2,0	Baixa
2,0 – 3,0	Moderada
3,0 – 4,0	Alta
Maior que 4,0	Muito alta

De acordo com Kirkhan e Powers (1972), o movimento de água contendo fertilizantes ou herbicidas em solução no perfil do solo é um exemplo de deslocamento de fluidos miscíveis, ou dispersão hidrodinâmica. Dispersão hidrodinâmica é um processo que ocorre quando um fluido se mistura e desloca outro fluido e inclui os processos de dispersão mecânica, que acontece devido à diferença de velocidades dos dois fluidos na matriz sólida, e de difusão molecular, que resulta da não-homogeneidade do soluto na solução e independe do movimento da solução (BEAR, 1972).

Uma forma bastante comum de representar a variação na concentração de um efluente de uma coluna de solo é usando a curva de efluente, ou curva de passagem (*breakthrough curve*) (KIRKHAN; POWERS, 1972; PREVEDELLO, 1996; FERREIRA, 1999). Essa curva é dada pelo par ordenado $(V_p, C/C_i)$, em que C/C_i é a concentração relativa no efluente após a passagem pela coluna de solo de um volume de fluido deslocador igual a determinado volume de poros, V_p .

Para o conhecimento da dinâmica do contaminante no solo, sua mobilidade e suas interações com as partículas são muito importantes. Tomando um volume elementar representativo, REV (SUN, 1995), a variação de massa de soluto nesse REV é dada por:

$$\frac{\partial(\theta\rho_a C_e)}{\partial t} + \frac{\partial((1-n)\rho_s C_s)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2(\theta\rho_a C_e)}{\partial x^2} - v \frac{\partial(\theta\rho_a C_e)}{\partial x} - K_{ta}\theta\rho_a C_e - K_{ts}(1-n)\rho_s C_s \quad \text{eq. 5}$$

em que:

- θ = umidade do solo em base volumétrica, $L^3.L^{-3}$;
- n = porosidade, sendo $1-n$ o volume ocupado pela matriz sólida, $L^3.L^{-3}$;
- ρ_a = massa específica da fase líquida, $M.L^{-3}$;
- ρ_s = massa específica da matriz sólida, $M.L^{-3}$;
- D_a = coeficiente de dispersão hidrodinâmica, $L^2.T^{-1}$;
- v = velocidade intersticial, $v = \frac{q}{\theta}$; q = fluxo de água no solo, $L.T^{-1}$;
- k_{ta} = coeficiente de transformação do soluto na fase líquida; e
- k_{ts} = coeficiente de transformação do soluto na fase sólida.

Admitindo-se que as trocas do soluto entre fases tenham atingido o equilíbrio e que não tenha havido perda por transformação, a equação 5 pode ser escrita na forma:

$$R \frac{\partial C_e}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_e}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_e}{\partial x} \quad \text{eq. 6}$$

em que R é o fator de retardamento.

O mais simples modelo de escoamento de fluidos num meio poroso é o que considera o escoamento do tipo pistão. Quando o efeito da dispersão é desprezado, os solutos presentes no fluido se movem a uma mesma velocidade, e a frente que os contém faz com que a concentração desses solutos no fluido em planos ao longo do percurso salte de um valor inicial, C_0 , para um valor C_1 , à medida que essa frente com concentração C_1 atinge esses pontos.

A ocorrência da dispersão hidrodinâmica faz com que não se tenha um plano definido que divida a região de fluxo em duas áreas com concentrações C_0 e C_1 diferentes. O resultado é que se tenha um plano com concentração C diferente de C_0 mesmo antes que um volume de fluido correspondente a um volume de poros até esse plano tenha passado por ele.

Como consequência da adsorção, o transporte de compostos químicos no solo é mais lento do que a velocidade do soluto que o transporta. O fator de retardamento, R , é uma forma de representar esse "atraso", conceitualmente, dado por:

$$R = \frac{\text{conc. do composto em solução} + \text{conc. do composto adsorvido}}{\text{conc. do composto em solução}}$$

A esquematização de um fluxo do tipo pistão e do efeito da dispersão hidrodinâmica e da adsorção está mostrado na Figura 3.

O fator de retardamento somente pode ser considerado constante se a relação entre a quantidade de composto que está em solução e a que está adsorvida é, ou pode ser, representada por uma isoterma de adsorção linear. Nesse caso, R é dado por:

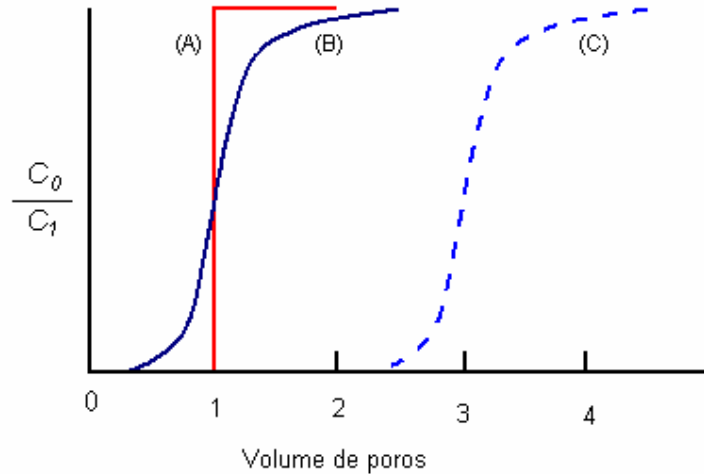
$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad \text{eq. 7}$$

Ao se utilizar uma isoterma não-linear na equação 6 para correlacionar os valores da concentração no solo, C_s , e concentração na solução em

equilíbrio, C_e , o coeficiente de retardamento obtido passará a ser função de C_e .

Para a isoterma de Freundlich, o valor de R é dado por (MATOS, 1995):

$$R = 1 + \frac{\rho_d n_f K_f C_e^{(n_f-1)}}{\theta} \quad \text{eq. 8}$$



Fonte: Adaptação de Ramos (1998)

Figura 3 - Representação do fluxo tipo pistão (A), efeito da dispersão hidrodinâmica (B) e da dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento (C).

2.1.2.1. Metodologia para determinação de R e de D_a

van Genuchten e Wierenga (1986) apresentaram cinco métodos para estimativa do fator de retardamento, R , e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_a , sendo utilizado, em todos eles, dados obtidos nos ensaios de mobilidade.

A estimativa inicial dos valores desses parâmetros é obtida a partir da curva de eluição. O valor do coeficiente de retardamento é o valor do volume de poros necessários para que se tenha a relação $\frac{C}{C_1} = 0,5$. O coeficiente de dispersão hidrodinâmica é dado por:

$$D_a = \frac{vL_c}{4\pi R^2 b^2} \quad \text{eq. 9}$$

em que:

L_c = comprimento da coluna de lixiviação, L; e

b = inclinação da curva de efluente para o valor de volume de poros referente a $\frac{C}{C_i} = 0,5$.

A seguir, esses métodos são sucintamente descritos.

a) Método da tentativa e erro

Para a solução analítica da equação 6, dada de acordo com as condições iniciais de contorno do problema em questão, variam-se os valores de D_a e R a partir das estimativas iniciais, obtendo-se com isso valores de concentrações estimadas. Visualmente, escolhe-se a curva obtida com as concentrações que melhor se ajustaram aos dados dos ensaios de mobilidade. É um método que tem as desvantagens de demandar muito tempo e estar sujeito à subjetividade na escolha da melhor curva.

b) Método da declividade da curva de eluição

Para a solução analítica da equação 6, utilizam-se as estimativas iniciais de D_a e R obtidas a partir da curva de eluição, obtendo-se, assim, uma concentração “melhorada”.

$$\frac{C}{C_{0e}} = 0,5 * \operatorname{erfc}\left[\frac{RL_c - vt}{2(D_a R t)^{0,5}}\right] + 0,5 * \exp\left(\frac{vL_c}{D}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{RL_c + vt}{2(D_a R t)^{0,5}}\right] \quad \text{eq. 10}$$

em que $\frac{C}{C_{0e}}$ é a concentração relativa estimada.

Identifica-se na curva de eluição o valor de volume de poros correspondente a esse valor de concentração relativa, sendo o valor de volume de poros obtido o fator de retardamento. A partir do valor do fator de retardamento, faz-se o valor da estimativa de D_a . O valor encontrado já é o valor definitivo.

c) Método da plotagem das curvas de efluente em papel log-normal

Neste método são utilizados gráficos plotados em papel log-normal, para obtenção do valor da declividade das curvas de eluição. Esse método falha pela falta de praticidade e aproximações envolvidas na obtenção do valor do par ordenado a ser plotado: consideram-se os valores dados pela função erro-complementar de duas vezes a concentração observada e pelo logaritmo neperiano do valor do volume de poros.

d) Método dos mínimos quadrados

Neste método, variam-se os valores de D_a e R continuamente até que as concentrações estimadas por meio da equação 10 se aproximem dos valores experimentais. Quando o valor de soma do quadrado do resíduo, R_s , dado pela equação 11 é minimizado, têm-se os valores finais de D_a e R .

$$R_s = \sum_{i=1}^N \left[\frac{C}{C_0} (L_c, T_i) - \frac{C}{C_{0e}} (L_c, T_i) \right]^2 \quad \text{eq. 11}$$

em que:

T_i = número de volume de poros; e

N = número de observações.

e) Método da curvas de concentração *versus* distância

Neste método, utiliza-se a distribuição da concentração do soluto ao longo de uma coluna de solo. Semelhantemente ao método anterior, os valores de D_a e R são alterados de modo a minimizar a soma dos quadrados do resíduo entre os valores observados e estimados.

Borges Jr. e Ferreira (2004) desenvolveram o software *DISP@*, com o qual podem ser calculados o coeficiente de dispersão e difusão, D_a , e o fator de retardamento, R . Com esse *software* pode-se ajustar aos dados da curva de eluição a equação 10, utilizando o Método dos Mínimos Quadrados. O volume de poros, V_p , percolado na coluna de solo de comprimento L_c é dado por:

$$V_p = \frac{v t}{L_c} \quad \text{eq. 12}$$

2.1.3. A degradação de herbicidas no solo

O resultado final ideal da aplicação de um pesticida em plantas ou solos seria obtido se, atendida à finalidade para a qual esse produto foi utilizado, ele fosse rapidamente mineralizado e, com isso, transformado em produtos menos nocivos. Isso acontece na maioria dos casos, embora os processos e o tempo necessários para que ocorra variem muito entre os produtos utilizados, sendo afetado por características físicas, químicas e biológicas do pesticida e do meio (KERLE et al., 1996).

A degradação é definida como o processo pelo qual um produto químico é reduzido a uma forma menos complexa.

O processo de degradação completa de um pesticida no solo é denominado mineralização. Esse processo resulta na conversão do pesticida em compostos mais simples como H_2O , CO_2 e minerais NH_3 e, embora possa ser de natureza química, ocorre preponderantemente quando a microbiota do solo utiliza o pesticida como fonte de carbono e, ou, outros nutrientes (ONGLEY, 1996).

A taxa de degradação, ou a velocidade com que a degradação de um produto ocorre, é afetada pelo tipo de pesticida, temperatura do solo, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio (STIEGLER et al., 1993). A taxa de degradação é quantificada em termos de meia-vida, $t_{1/2}$, que é o tempo requerido para que 50% do produto original seja transformado em subprodutos.

Os processos de transformação ou degradação são, de modo geral, benéficos. A exceção ocorre quando a transformação do produto é iniciada antes que a meta de uso do pesticida seja alcançada ou quando os produtos formados são mais tóxicos que os produtos que deram origem a eles.

Os processos de degradação ditam como e por quanto tempo os pesticidas estarão presentes no ambiente. Estes podem ser divididos em:

- Processos de degradação bióticos ou degradação biológica: metabolismo e degradação propriamente dita.
- Processos de degradação abióticos ou degradação química, principalmente hidrólise, fotodegradação e oxidação (ONGLEY, 1996).

A degradação química ocorre em decorrência de processos de natureza puramente química. Esses processos são catalisados por constituintes do solo

ou induzidos por luz solar (CHENG, 1990). Temperatura, umidade do solo, pH e adsorção e propriedades químicas e físicas do herbicida determinam o tipo e a velocidade dessas reações.

A degradação microbiana é a quebra da molécula do herbicida por bactérias, fungos e outros microrganismos que o utilizam como fonte de alimento, sendo determinante a ação da população de bactérias (SUTHERSAN, 1997).

Condições do solo como umidade, temperatura, aeração, pH e quantidade de matéria orgânica afetam a velocidade com que as reações ocorrem, já que exercem influência direta no crescimento e atividade microbiana (WALDRON, 1992). Também, a frequência de aplicação do herbicida pode influenciar a degradação microbiana: maiores taxas de degradação são esperadas à medida que o mesmo herbicida é utilizado frequentemente.

Os microrganismos podem promover quebra de pesticidas, por possuírem enzimas que permitem que estes seres vivos utilizem alguns poluentes como fonte de alimento. Isso ocorre quando esses compostos podem ser utilizados pelos microrganismos como fonte de carbono e energia, não acontecendo somente se os pesticidas aplicados forem tóxicos aos microrganismos (ALEXANDER, 1981).

O quanto esses microrganismos podem ser eficientes depende, segundo o NRC (1993b), do tipo de microrganismo, do tipo de contaminante e das condições químicas e geológicas da área. Em geral, a degradação por atividade microbiana é, para um mesmo solo, mais lenta em condições de menores umidade e temperatura (STIEGLER et al., 1993).

Recentemente tem havido particular interesse em se entenderem os processos de degradação de substâncias orgânicas que se passam no subsolo. Esses processos ocorrem em condições diferentes daquelas encontradas na superfície, ou seja, limitadas quantidades de nutrientes para o desenvolvimento da flora microbiana, oxigênio e luz (ALBUQUERQUE, 1995).

A degradação de compostos orgânicos no solo é complexa. Em termos de quantificação matemática, mesmo os modelos mais sofisticados utilizados para descrever a degradação de herbicidas no solo não conseguem representá-la totalmente, como demonstraram Reyes e Zimdahl (1989).

Uma forma bastante comum de dissipação de pesticidas no ambiente é a formação de resíduos ligados ao solo, ou seja, resíduos não passíveis de

extração por métodos que não alterem substancialmente a natureza do resíduo e da matriz do solo (BURAUUEL et al., 1998, citados por PEIXOTO et al., 2000).

2.2. Tratamento de solos contaminados

As atividades humanas podem agir sobre os processos naturais que ocorrem em subsuperfície e fazer com que, nesse ambiente, venha a ocorrer a presença de microrganismos, hidrocarbonetos, metais pesados e outros produtos nocivos ao meio ambiente.

A preocupação com os impactos do uso de agroquímicos no ambiente, sobretudo na qualidade da água subterrânea, passou a ocorrer a partir da década de 1970 (ELABD et al., 1986; FILIZOLA et al., 2002), quando foi demonstrada a ocorrência de altas taxas de lixiviação de nitrato e de outros íons móveis no solo.

De acordo com o Committee on Long-Range Soil and Water Conservation (1993), o destino dos pesticidas nos solos é afetado pelas características do produto e do solo, pelas práticas de manejo e pelas condições climáticas.

Como agentes que causam variação na concentração desses produtos em meio poroso, podem ser citados: dispersão hidrodinâmica (dispersão mecânica e difusão molecular), presença de fontes e sumidouros, adsorção, precipitação, retenção biológica e decaimento radioativo, quando for o caso (SUN, 1995).

A habilidade do solo em reter pesticidas ajuda a não disseminar a contaminação resultante de uso intensivo e contínuo desses produtos. A formação de resíduos ligados às partículas do solo é uma forma de dissipação de pesticidas no ambiente (PEIXOTO et al., 2000; LAVORENTI, 2002). Então, uma nova via de descontaminação poderia ser a de promover queda na reversibilidade da sorção, deixando menor quantidade de compostos disponíveis no solo, o que de fato pode ocorrer, de acordo com Benoit et al. (1999).

A retenção de herbicidas pelos colóides do solo tem efeito direto na fitotoxicidade, na mobilidade no perfil do solo, na volatilização para a atmosfera e na degradabilidade desses produtos (BARRIUSO et al., 1992). E, como a

adsorção é dependente do pH (WEBER, 1980), essas outras características indiretamente também o são.

Em geral, a sorção é mais fortemente controlada pelo conteúdo de matéria orgânica do que pelo das argilas ou pelo pH, a menos que o herbicida seja fortemente catiônico (WORRALL et al., 2001) ou o teor de matéria orgânica seja muito baixo (STEVENSON, 1972). Nos sistemas solo-água, a adsorção dos compostos orgânicos não-iônicos aos minerais do solo é mínima, se comparada com a quantidade que pode ser adsorvida à matéria orgânica do solo (FLAIG, 1975).

Uma proposta de tratamento ideal seria, então, a aplicação de compostos orgânicos numa camada de solo que ficasse entre o lençol freático e a zona de crescimento de raízes, para proteger as águas subterrâneas de herbicidas que fossem lixiviados. Jonhson et al. (1997), citados por Worrall et al. (2001), empregaram tal procedimento, criando, assim, uma zona que ele mesmo chamou de zona "enriquecida" do solo. Contudo, a aplicabilidade dessa prática em escala de campo é questionável.

A escolha do método de tratamento mais apropriado para solos e sedimentos depende das características do local, da concentração, do tipo de poluente a ser removido, do tipo de utilização que se dará ao local depois de tratado, do custo e da possibilidade de criação de problemas extras (SUTHERSAN, 1997; MULLIGAN et al., 2001).

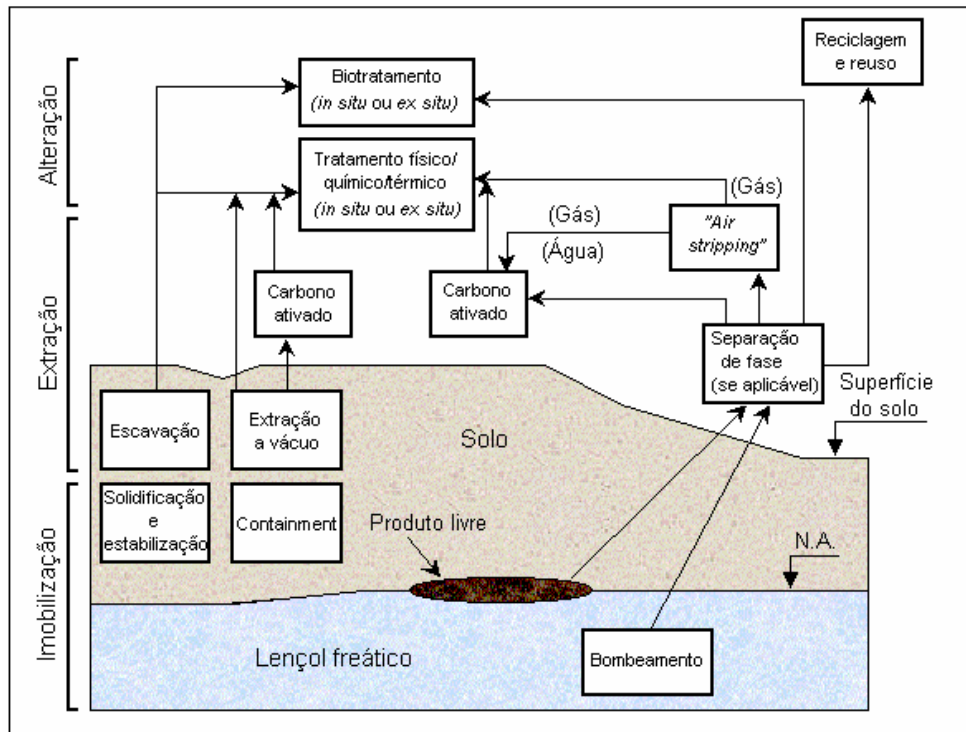
Muitos métodos envolvendo ou baseando-se em mecanismos biológicos, físicos e químicos estão disponíveis, hoje, para tratar solos contaminados. As técnicas de tratamento atuais estão baseadas em processos que visam (van DEUREN et al., 2002):

- Degradar ou mineralizar o contaminante ou
- extrair esse produto em forma de um concentrado ou, ainda,
- imobilizar, estabilizando ou tornando menos tóxico o composto.

Esses processos e algumas técnicas de tratamento que os empregam são apresentados na Figura 4.

Tratamento *in situ* refere-se ao uso de agentes químicos ou biológicos e, ainda, manipulações físicas com as intenções de degradar, remover ou imobilizar contaminantes sem a remoção do solo para outro lugar (USEPA, 1993). Os custos envolvidos, a logística relacionada e todo o equipamento

requerido para escavação, transporte, tratamento *ex situ* e a disposição do solo, depois de tratado, podem fazer com que a opção de tratamento *in situ* seja atraente (USEPA, 1993). De acordo com a USEPA (2001), em 80% do total de trabalhos de tratamento de solos contaminados desenvolvidos atualmente se utilizam técnicas de tratamento *in situ*.



Fonte: van Deuren et al. (2002)

Figura 4 - Algumas técnicas de tratamento utilizadas atualmente e processos nos quais se baseiam. N.A. é o nível do lençol freático.

A adoção conjunta de técnicas de imobilização de contaminantes e biodegradação pode vir a se tornar um efetivo tratamento para solos contaminados (SHENG et al., 1998), e, de acordo com Crocker et al. (1995), a vantagem dessa técnica é que ela pode estar continuamente atuando.

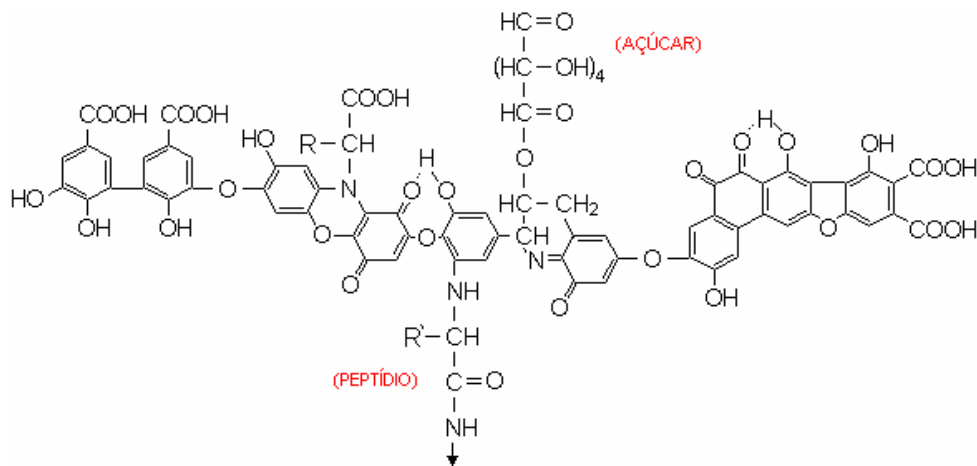
Algumas condições e, ou, requerimentos em relação à possibilidade de uma tecnologia vir a ser eficiente estão apresentadas no documento "Considerations in deciding to treat contaminated unsaturated soils *in situ*" (USEPA, 1993).

2.2.1. A utilização da matéria orgânica

A resistência e magnitude com que moléculas de herbicidas são adsorvidas à matéria orgânica presente no solo sofrem influência, segundo Stevenson (1972):

- Das características químicas e física dos adsorventes.
- Da natureza dos pesticidas.
- Das propriedades do "sistema do solo" como quantidade e tipo de argilomineral, pH, quantidade e carga dos cátions trocáveis, temperatura e umidade.

As substâncias húmicas podem ser descritas como uma série de *polieletrólitos* altamente ácidos, com coloração que vai do amarelo ao preto e que possuem alto peso molecular. A habilidade das substâncias húmicas em "combinar" com moléculas orgânicas, como no caso dos herbicidas, é devida, primariamente (STEVENSON, 1972), à alta quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, como $COOH$, grupos OH fenólicos, enólicos e alifáticos e vários tipos de estrutura contendo o grupo $C=O$ como pode ser visto na Figura 5.



Fonte: Stevenson (1972)

Figura 5 - Estrutura química das substâncias húmicas.

A relativa contribuição da matéria orgânica na capacidade de troca catiônica e na retenção de cátions orgânicos será maior em solos neutros e fracamente alcalinos do que em solos ácidos (STEVENSON, 1972).

Devido à capacidade da matéria orgânica do solo de associar-se a outros compostos orgânicos, muitos pesquisadores têm estudado a possibilidade de se utilizá-la como melhoramento das condições do solo, no que diz respeito à sua capacidade de reter compostos orgânicos, como pode ser observado nos trabalhos de Flaig (1975), Scheunert (1993), Sanchez-Camazano et al. (1996), Cox et al. (1997) e Khandelwal e Rabideau (2000).

Khandelwal e Rabideau (2000) estudaram o efeito da adição de material orgânico humificado no desempenho de barreiras subterrâneas de solo e bentonita, por meio da estimativa dos parâmetros das isotermas de adsorção linear, k_d , e de Freundlich, k_f e n_f , para o tricloroetileno. Em uma mistura, em peso, de 89% de solo, 6% de bentonita e 5% de material orgânico humificado eles obtiveram um aumento médio de 7,7 vezes no valor de k_f (0,61 para 4,71), uma diminuição de 0,96 para 0,92 no valor de n_f e um aumento médio de 4,6 vezes em k_d (0,53 para 2,43), em comparação com os valores obtidos com a mistura de solo com bentonita. Em colunas onde se utilizou apenas o material orgânico humificado, os valores médios foram: $k_f = 41,7$, $n_f = 0,88$ e $k_d = 33,9$. Contudo, pode ocorrer o fato de a matéria orgânica propiciar a formação de um composto solúvel em água a partir da união entre herbicidas pouco solúveis e substâncias húmicas prontamente solúveis em água (SCHEUNERT, 1993).

Existem, inclusive, propostas de "fabricação" de argilas-orgânicas ou organoargilas, obtidas a partir do "revestimento" das superfícies das plaquetas do mineral de argila montmorilonita com aminas. Esse tratamento confere caráter hidrofóbico e organofílico às argilas.

Brixie e Boyd (1994), utilizando, em laboratório, argilas organofílicas para diminuir a lixiviação de pentaclorofenol em solos de textura grossa, encontraram que esse novo material apresentou potencial muito grande para reduzir a lixiviação desse produto.

Cornejo e Hermosín (1993) e Sheng et al. (1998), trabalhando com diferentes produtos obtidos a partir da associação entre agilominerais modificados, constataram que o novo material apresentou potencial muito grande de reduzir a lixiviação do pentaclorofenol e do herbicida 2, 4-D.

Celis et al. (1999) estudaram a capacidade de duas montmorilonitas e organoderivados, obtidos a partir dessas argilas, em reter o pesticida imazamox em diferentes condições de pH. Eles verificaram que a adsorção desse pesticida nas argilas puras foi quase desprezível, ao passo que nas organoargilas a sorção foi de moderada a praticamente irreversível. A diminuição no pH levou a um grande aumento na capacidade de sorção dessas organoargilas.

A sorção à matéria orgânica afeta a degradação microbiana, protegendo o herbicida de ser degradado (OGRAM et al., 1985; RIJNAARTS, 1990). Contudo, essa proteção não pode ser generalizada. De acordo com Bolan e Baskaran (1996) e Johnson et al. (1997), citados por Worrall et al. (2001), solos com alto teor de matéria orgânica têm maior atividade microbiana, o que pode vir a aumentar a biodegradação.

Resultados encontrados por Stott et al. (1983), estudando a biodegradação e estabilização do 2,4-D em húmus, e Benoit et al. (1999), pesquisando esse mesmo herbicida, mostraram que os seus produtos da degradação puderam ser degradados, mesmo estando ligados à matéria orgânica. Concluíram que os efeitos da sorção podem proteger ou não o composto da degradação, dependendo da natureza deste e dos sorventes.

2.3. Análises cromatográficas

Geralmente, a análise de resíduos de pesticidas é guiada ou por seus aspectos toxicológicos ou por seus produtos de degradação. Em ambos os casos, a necessidade está em identificar e quantificar pequenas quantidades desses compostos em diferentes matrizes. O método de detecção utilizado nessas análises deveria apresentar, "a priori", duas ou mais ordens de magnitude de sensibilidade acima do limite máximo estabelecido para o produto analisado pela legislação ambiental (CHEN; WANG, 1996). Os métodos mais empregados são as análises químicas e os bioensaios.

Os bioensaios quantificam apenas a fração bioativa do herbicida presente e o fazem a partir da quantidade que causa danos à cultura utilizada. Assim, são adequados apenas quando se depara com interesse agrônomo, e não ambiental, em relação ao herbicida (MUELLER et al., 1992).

Dos métodos analíticos, os cromatográficos são os mais empregados na análise de resíduos de herbicidas em amostras de água e de solo. Análises de resíduos ou traços de herbicidas são realizadas por cromatografia gasosa, CG, com detectores de nitrogênio e fósforo, NPD, ou detector por captura de elétrons, ECD, e, em alguns casos, em conjunto com espectrometria de massa, GC-MS, sendo a cromatografia líquida de alta eficiência, CLAE, uma técnica alternativa (SANCHÉS-BRUNETE et al., 1998; MATRANGOLO, 1999).

Na avaliação dos resultados de um procedimento analítico, é necessário que se considerem parâmetros que assegurem a qualidade desse, sendo a exatidão tida como um dos principais parâmetros. Medidas para avaliações podem englobar também a porcentagem de recuperação e a variação dessa porcentagem em função do analito e da matriz analisados (STALIKAS; KONIDARI, 2001).

A cromatografia é essencialmente um método de separação em que os componentes de uma mistura são distribuídos por duas fases: uma estacionária (sólida ou líquida, neste caso aderente a um suporte sólido poroso), com grande área superficial, e outra móvel (gás ou líquido), que entra em contato com a primeira. A separação resulta da migração diferencial dos componentes pela fase móvel devida às diferentes interações com a fase estacionária. A fase móvel atravessa a fase estacionária com velocidade proporcional a propriedades intrínsecas desta, como tamanho, estrutura e, ou, afinidade entre as duas fases, dada, por exemplo, pela polaridade, como no caso da cromatografia líquida.

O movimento da substância em análise durante a cromatografia é resultante de duas forças de efeitos contrários; uma força que tende a “acelerar” o movimento, gerada pelo fluxo da fase móvel e uma força que tende a parar o movimento, gerada porque a substância fica retida à fase estacionária. Então, embora a fase móvel tenha velocidade constante, o mesmo não ocorre com a substância em análise, devido ao tempo que esta fica retida na fase estacionária. Esse tempo de retenção é idealmente diferente para os diversos compostos. Assim, no desenrolar de uma corrida cromatográfica, têm-se compostos diferentes cumprindo diferentes tempos de retenção e, conseqüentemente, tendo velocidades médias distintas.

A cromatografia pode ser dividida em duas grandes classes: cromatografia líquida (CL) e cromatografia gasosa (CG). Na cromatografia líquida, um líquido carrega solutos dissolvidos, através da fase estacionária, que

pode ser papel, ou estar disposta em uma placa (camada delgada) ou em uma coluna. Já, na cromatografia gasosa, um gás inerte carrega uma mistura gasosa através de uma coluna contendo a fase estacionária.

A cromatografia é útil para separação de amostras e, combinada com outros métodos analíticos químicos e instrumentais convencionais, serve ao propósito de identificar espécies químicas. A técnica da cromatografia sozinha não é suficiente para identificação qualitativa de uma espécie, pois pode ser que a substância não seja conhecida e, ou, o padrão seja idêntico ou muito parecido, a exemplo de isótopos ou isômeros. Contudo, se duas substâncias são separadas por cromatografia, então elas são diferentes.

Cada substância deveria apresentar idealmente uma zona de resposta única, bem definida e de forma regular. Em alguns casos, porém, os resultados são anômalos, levando a zonas com áreas de pico não muito bem definidas ou a múltipla “zonação”, com uma substância produzindo mais de uma zona (ZWEIG; SHERMA, 1974).

A cromatografia gasosa tem sido utilizada devido à sua alta sensibilidade e seletividade na detecção. Contudo, a não-estabilidade térmica de alguns compostos, como é o caso do tebutiuron, faz com que seja necessária uma medição indireta da sua quantidade na matriz: produtos são sintetizados em condições específicas em laboratório, a partir desses compostos não-estáveis, para obtenção de produtos estáveis a altas temperaturas, que são analisados (BERRADA et al., 2003).

2.3.1. Derivatização

Os procedimentos para análise por cromatografia gasosa, CG, são os que mais utilizam a derivatização química no preparo das amostras, pois as análises destas amostras no estado de vapor requerem que elas sejam voláteis e estáveis sob altas temperaturas (BLAU; HALKET, 1993). No entanto, em análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) a derivatização é, comumente, não necessária (WATSON, 1993), embora seja utilizada para melhorar a sensibilidade e seletividade do procedimento analítico (MACUTKIEWICZ et al., 2003).

Como vantagens da derivatização tem-se que, segundo Watson (1993):

- Aumenta a volatilidade e diminui a polaridade dos compostos.
- Estabiliza compostos que são instáveis nas temperaturas utilizadas pelas análises por CG.
- Melhora a separação de grupos de compostos na CG.
- Produz informações correlatas ao número e tipos de grupos funcionais presentes numa mistura de compostos desconhecidos.
- Melhora o comportamento de compostos em relação a detectores seletivos.

Como desvantagens, tem-se:

- Dificuldade de remoção do agente derivatizante que pode, em alguns casos, interferir na análise.
- Condições de derivatização que podem provocar mudanças não desejáveis na formulação do analito.
- Aumento do tempo total de análise.

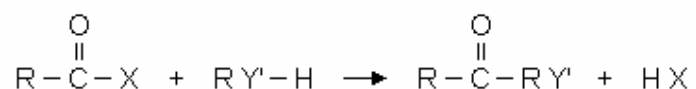
Uma das características do detector por captura de elétrons (ECD) é ser o mais sensível dentre os utilizados na cromatografia gasosa, sendo esta muito explorada quando se propõe um procedimento analítico do qual a derivatização faça parte.

O ECD responde particularmente bem às moléculas que possuam a capacidade de capturar elétrons. Essas moléculas têm o seu maior representante nos halogênios (BLAU, 1993). A sensibilidade de detecção aumenta na ordem $F < Cl < Br < I$. Contudo, nessa mesma ordem decaem a volatilidade e a estabilidade. Assim, na prática os produtos derivatizados são obtidos da reação com compostos halogenados que contenham F e Cl.

Muitas reações químicas ocorrem no processo de derivatização, dentre as quais podem ser identificadas as reações de esterificação, alquilação, condensação e acilação.

A reação de acilação envolve a adição de um grupo **acila** numa molécula que contenha um átomo de hidrogênio substituível (BLAU, 1993), conforme a reação representada na Figura 6.

A piridina é um catalisador muito utilizado nas reações de acilação. Além de fazer com que a reação não ocorra bruscamente, por ser um solvente forte ela atua como um receptor do ácido formado na reação.



Fonte: Blau (1993)

Figura 6 - Esquema geral de uma reação de acilação.

Na Tabela 2 estão listados alguns reagentes do grupo acila, utilizados para derivatização de compostos visando à análise por CG e utilizando ECD (BLAU, 1993).

Tabela 2 - Grupos acila utilizados na derivatização de compostos para análise por CG usando ECD e as funções que melhor reagem ao grupo

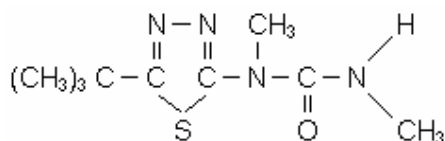
Grupo	Funções a Serem Derivatizadas
Grupo perfluoracil: trifluoracetila, pentafluoropropionila, heptafluorbutila	Hidroxila, amina primária e secundária, amida, tiol
Tricloroacetila, pentafluorobenzoíla	Hidroxila, amina primária e secundária, tiol
Pentafluorobenziloxicarbonila, tricloroetiloxicarbonila	Amina terciária

2.4. O herbicida tebuthiuron

Um importante grupo de pesticidas tem sido obtido a partir da substituição nos radicais da uréia. Tais produtos têm sido largamente utilizados como inseticidas, as benzoiluréias, e como herbicidas, as sulfoniluréias e as feniluréias (BERRADA et al., 2003). Este último grupo, os herbicidas da classe das feniluréias, tem sido muito empregado em pré e pós-emergência para o controle de plantas daninhas.

Os herbicidas derivados da uréia atuam inibindo a fotossíntese. Essa inibição é assumida como sendo devida à ligação entre o hidrogênio do grupo NH e, ou, o oxigênio do grupo carboxílico com os centros ativos dos cloroplastos, diminuindo a formação fotossintética de carboidratos (GOOD, 1961, citado por

GEISSBÜHLER, 1969). O herbicida tebuthiuron, cuja fórmula química é mostrada na Figura 7, pertence a essa classe de compostos



Fonte: Geissbühler et al. (1975)

Figura 7 - Estrutura do tebuthiuron.

O tebuthiuron é moderadamente solúvel em clorofórmio, acetona e hexano. Valores de solubilidade em água encontrados na literatura pesquisada variaram entre 2.300 µg.mL⁻¹ (LOH et al., 1980) e 2.500 µg.mL⁻¹ (WEBER, 1980; WILLIAM, 1998). Com exceção do fenuron, o tebuthiuron é mais solúvel em água de que todos os outros herbicidas da família das feniluréias. O coeficiente de partição água-octanol, k_{ow} , é 61 em pH 7 e a 25 °C.

O tebuthiuron possui pressão de vapor de 2×10^{-6} mmHg a 25 °C e ponto de fusão entre 161,5 e 164 °C, decompondo-se quimicamente para temperaturas próximas ou acima do ponto de fusão, e é estável à reação de hidrólise por um período de até dois meses em solução com valor de pH variando entre 3 e 9.

Utilizado no cultivo da cana-de-açúcar, em associação com a atrazina e o diuron, o tebuthiuron tem meia-vida de 12 a 15 meses em regiões com índice pluviométrico anual entre 1.000 e 1.500 mm (PESSOA, 1999), mas pode ficar ativo no solo por mais de três anos (IBARRA; MORTON, 1984).

O tebuthiuron apresenta caráter básico, com pK_a de 1,2, e, de modo geral, os mecanismos de adsorção desse herbicida no solo são pH dependentes (WEBER, 1980).

A adsorção de herbicidas derivados da uréia, como é o caso do tebuthiuron, aos componentes do sistema solo-água tem sido atribuída a vários mecanismos (WEBER, 1980). Segundo esse autor, tanto mecanismos de adsorção molecular, em pH neutro, quanto mecanismos que envolvem ligações iônicas, em condições de ambientes ácidos, ocorrem. Como exemplo desses mecanismos citados, podem-se enumerar força de van der Waals e ligação catiônica, com protonação prévia do tebuthiuron.

O núcleo 5-(1,1-dimethylethyl)-1,3,4-thiadiazole é um fator essencial na severa fitotoxicidade do herbicida tebuthiuron (KUBO et al., 1970). A dose de 1,1 kg.ha⁻¹ tem se mostrado eficiente no controle de plantas indesejáveis. Esse herbicida age inibindo o transporte de elétrons (HATZIOS et al., 1979), atuando na fase escura da fotossíntese. Em termos agronômicos, a longa persistência e efetividade do tebuthiuron fazem dele um herbicida muito eficiente (BOVEY; MEYER, 1979).

O herbicida tebuthiuron está sujeito à degradação química (TOMLIN, 1995) e, ou, microbiana (WALKER et al., 1973, citados por STEINERT; STRITZKE, 1977). As perdas por fotodecomposição e, ou, volatilização são insignificantes (TOMLIN, 1995).

2.4.1. O comportamento do tebuthiuron no solo

Chang e Stritzke (1977) verificaram que 40% do tebuthiuron aplicado ficou retido na amostra de solo com 4,8% de matéria orgânica. Esses autores, estudando a movimentação dos herbicidas tebuthiuron e fluometuron em três solos de características diferentes, um argiloso, um siltoso e um arenoso, constataram que, com exceção do solo arenoso, o movimento do tebuthiuron e do fluometuron foi mais bem relacionado aos processos de sorção-dessorção.

Weber (1980) encontrou grande adsorção do tebuthiuron quando presente em solução com valores de pH superiores ao pK_a. Para ele, o pH na superfície orgânica estaria, provavelmente, com o pH menor em duas unidades que o pH da solução.

Resíduos detectáveis de tebuthiuron foram encontrados por Bovey et al. (1982) mais de dois anos após a sua aplicação na maioria dos solos nos quais foi aplicada a quantidade de 2,2 kg.ha⁻¹ e em todos os tratamentos em que se utilizaram 4,0 kg.ha⁻¹. De acordo com os bioensaios, não houve diferença consistente entre as quantidades encontradas nas profundidades de 0 a 30 e 30 a 60 cm.

Emmerich et al. (1984) constataram que 38% da dose de tebuthiuron utilizada, 0,84 kg.ha⁻¹, ainda estava presente no solo 21 meses depois de sua aplicação.

Nas condições de solo, textura fina da família das montmorilonitas, e precipitação total de 2.240 mm nas quais foi realizado o estudo, o tebuthiuron esteve presente no solo por até 25 meses (MEYER; BOVEY, 1988).

Ibarra e Morton (1984), estudando diferentes taxas de aplicação desse herbicida em solos mexicanos, estimaram períodos de 35,8; 39,5; e 44,3 meses para que resíduos deste não fossem mais detectados a taxas de aplicação de 0,50; 1,00; e 1,50 kg.ha⁻¹ de princípio ativo, respectivamente.

Morton et al. (1989) estudaram o efeito das condições de umidade no solo na movimentação do tebuthiuron. Amostras retiradas do solo após 24 h da simulação de um evento de chuva apresentaram 21, 35 e 78% do total aplicado nas profundidades de 0 - 7, 7 - 15 e 15 - 30 cm, respectivamente. Após 168 dias de tratamento, o tebuthiuron foi detectado a 60 cm de profundidade.

Spadotto (comunicação pessoal), utilizando modelos matemáticos para estimar os potenciais de lixiviação de 19 pesticidas, verificou que o tebuthiuron é o pesticida com o mais alto potencial de lixiviação. Os resultados permitiram estimar que entre 15 e 54% de tebuthiuron aplicado na superfície do solo passaria através dos primeiros 1,20 m dos solos estudados. Os pesticidas que apresentaram os maiores potenciais de lixiviação - tebuthiuron, hexazinone e diuron - têm sido encontrados em amostras de água subterrânea na microbacia do Espreado, área de recarga do Aquífero Guarani, em Ribeirão Preto, SP, embora em quantidades que não comprometem a qualidade da água local.

Mahler et al. (2002) classificaram o tebuthiuron como tendo grande lixiviabilidade relativa e pequeno potencial para escoamento superficial.

Com base em análise estatística envolvendo propriedades dos herbicidas e a quantidade em que eles são utilizados no Brasil, Oliveira Jr. e Tormena (2002) incluíram o tebuthiuron no grupo dos herbicidas que devem ter prioridade nas pesquisas.

Utilizando valores de meia-vida de 360 dias e coeficiente de sorção, k_{oc} , de 80 mL.g⁻¹ (TOMLIN, 1995), obtém-se para o tebuthiuron GUS de 5,4, o que o coloca na faixa de mobilidade muito alta (Tabela 1).

2.4.2. Análises químicas do herbicida tebuthiuron

Os compostos obtidos a partir da substituição de três radicais da uréia, como é o caso do tebuthiuron, estão sujeitos à reação apresentada na Figura 8.

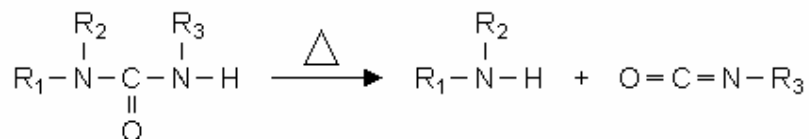


Figura 8 - Esquema geral da reação de decomposição que ocorre com os produtos derivados da uréia.

Quando se utiliza a cromatografia gasosa para analisar compostos dessa classe, a derivatização química é quase sempre necessária, pois a reação de representada na Figura 8 não é quantitativa (BLAU, 1993).

2.4.3. Tratamento de solos contaminados com tebuthiuron

As atividades humanas podem agir sobre os processos naturais que ocorrem em subsuperfície e fazer com que nesse ambiente venha ocorrer a presença de microrganismos, hidrocarbonetos, metais pesados e outros produtos nocivos ao meio.

Entendendo o sistema solo-água como a combinação de vários componentes α , a quantidade de um composto químico em cada um desses componentes pode ser representada pela sua concentração C_α , que é a razão entre a massa do composto e a massa de solo ou volume de solução. Uma vez verificado que a concentração do composto no meio é maior do que a permitida pelas normas vigentes, medidas de monitoramento devem ser tomadas.

Pires (2003) estudou a possibilidade de fitorremediação de solos com tebuthiuron, verificando que as plantas indicadoras conseguiram se desenvolver em solos tratados com até $1,0 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$, passados 60 dias da aplicação do tebuthiuron. Esse deve ser considerado um resultado satisfatório, pois Pessoa et al. (1999) recomendaram a não-utilização da área com aplicação de tebuthiuron,

com dosagem de $1,1 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$, por um intervalo de até três anos, devido ao longo efeito residual do tebuthiuron.

Não foram encontrados na literatura pesquisada outros trabalhos sobre a possibilidade de tratamento de solos contaminados com tebuthiuron, apesar de muitas referências mostrarem a possibilidade de lixiviação desse herbicida no perfil do solo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Proposta de tratamento *in situ* de solos contaminados com tebuthiuron

A técnica proposta, dada as hipóteses em que está fundamentada, pode ser incluída na classe de tratamento conhecida por zonas reativas *in situ*, a qual se baseia na premissa de que é possível, por meio de reações ou ligações químicas, degradar ou reter um contaminante em subsuperfície, de modo que ele não fique disponível para movimentar-se.

Sendo tebuthiuron fortemente adsorvido pela matéria orgânica do solo, conforme reportado em vários trabalhos (CHANG; STRITZKE, 1977; BOVEY et al., 1982; KOSKINEN et al., 1996), idealizou-se, então, que ele poderia ser retido numa região reativa constituída de matéria orgânica.

Na concepção do modelo físico da zona reativa, optou-se pela inserção, no perfil do solo contaminado, de uma zona reativa na posição vertical, com um formato cilíndrico, constituída por material orgânico humificado (MOH) (Figura 9). Nesse modelo, o tebuthiuron, devido à sua elevada solubilidade, seria transportado com a água aplicada para as regiões reativas, onde, em contato com a matéria orgânica, o herbicida poderia apenas ficar retido ou vir a ser degradado.

O material e a metodologia empregados na avaliação dessa proposta de tratamento estão descritos nos tópicos subseqüentes.

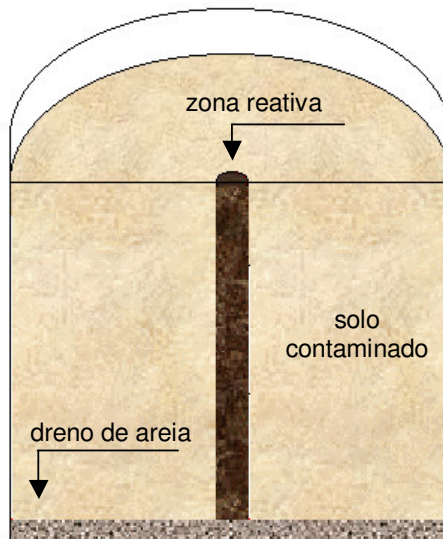


Figura 9 - Esquema de um corte radial do cilindro de solo mostrando a coluna de material orgânico humificado e o dreno. A região reativa constituída de material orgânico humificado tinha diâmetro de 2,5 cm.

3.2. Material de solo utilizado

Para realização desse trabalho, foram coletadas amostras do horizonte B de um solo Latossolo Vermelho-Amarelo álico (LVa), numa área conhecida como "Tiro de Guerra", no município de Viçosa, MG. Esse local foi escolhido por não apresentar histórico de utilização do herbicida tebutiuron. As características do solo importantes na condução do trabalho estão representadas no Quadro 1.

O solo utilizado foi secado ao ar, desagregado, homogeneizado e passado em peneira de 2,0 mm de abertura, obtendo-se, assim, a terra fina secada ao ar (TFSA). A umidade da TFSA foi de 16 dag.kg^{-1} .

3.3. O experimento em colunas de solo

O primeiro passo foi a montagem das colunas para avaliação da técnica de tratamento proposta. Um total de 16 colunas foi preparado e agrupado em quatro grupos, sendo cada um desses compostos por três repetições do

tratamento e um branco ou testemunha. Os tratamentos corresponderam a 25, 50, 100 e 180 dias de incubação do tebutiuron no solo.

Quadro 1 - Características do solo utilizado para preenchimento das colunas

Características	Valor
Condutividade hidráulica do solo saturado (cm.h^{-1})	3,0
Umidade de saturação ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	0,58
Umidade de capacidade de campo ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	0,43
Umidade residual ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	0,15
Massa específica do solo (g.cm^{-3})	1,1
Matéria orgânica (g.kg^{-1})	9,6
pH em água	5,21
Areia (%)	22
Silte (%)	4
Argila (%)	74

Fonte: Matos, 1995; Corrêa, 2002

As colunas foram montadas utilizando tubos de PVC com diâmetro nominal de 35 cm, diâmetro interno de 34 cm e altura de 57 cm. As colunas foram preenchidas com uma camada de areia de 2,0 cm na base para funcionar como dreno seguida de uma camada de 50 cm de TFSA.

O solo nas colunas foi compactado em subcamadas de 10 cm, sendo a umidade ajustada para 32%, com massa específica $\gamma_d = 1,1 \text{ g.cm}^{-3}$. Cada coluna possuía um dreno lateral e tubo coletor para captação de percolado (Figura 10).

Na parede interior dos tubos de PVC foi aplicada uma camada de areia, colada com silicone, para prevenir movimento preferencial de água rente a essas laterais. Após a colocação e compactação de cada camada, foi feita a sua escarificação superficial, com o objetivo de promover melhor aderência com a camada subsequente. Durante a compactação das camadas foi mantido um tubo de cobre de 2,0 cm de diâmetro no centro de cada coluna, na direção do seu eixo longitudinal. Ao final da disposição das cinco camadas nas colunas, esse tubo foi retirado, sendo o furo, então, preenchido com material orgânico humificado, MOH (Figura 11). A colocação desse material era precedida de escarificação ao longo de todo o furo, visando quebrar o espelhamento que possa ter, porventura, sido formado na superfície de contato solo-tubo de cobre.



Figura 10 - Vista de uma coluna depois de montada evidenciando o dreno lateral e o frasco coletor. Observam-se, em segundo plano, as colunas menores, denominadas “colunas-auxílio”, usadas na determinação da evaporação.



Figura 11 - Vista parcial do topo de uma coluna evidenciando o material orgânico humificado colocado no centro da coluna (região mais escura).

Foi adotada a densidade de $\gamma_d = 1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ para o MOH. Compactou-se esse material na coluna com uma umidade de 60%, a qual apresentou melhor trabalhabilidade.

O acompanhamento diário da umidade das colunas foi feito por meio de “colunas-auxílio” que são menores (Figura 10), com diâmetro de 19,5 cm e altura de 30 cm, montadas com o mesmo solo, e mantendo-se as mesmas características dos modelos físicos a serem analisados. Essas colunas, num total de seis, foram pesadas diariamente, sendo a massa de água perdida por evaporação convertida em lâmina d’água evaporada, sendo o valor médio obtido repostado em todas as colunas. Após 25, 50, 100 e 180 dias de incubação do herbicida com o solo, foram retiradas, às profundidades de 10, 25 e 40 cm, 10 amostras de solo para a quantificação da concentração de tebuthiuron e umidade, assim distribuídas: a cada profundidade foram marcados três raios, dividindo-se a superfície em três setores com áreas o mais próxima possível. Em cada um desses raios foram retiradas amostras no centro e nas distâncias de 5, 10 e 15 cm do centro, e mais uma amostra também no centro.

Para ter acesso às profundidades de amostragem, as colunas foram seccionadas a 8,0; 23,0; e 38,0 cm do topo. O tubo amostrador coletava uma amostra de formato cilíndrico com 2,0 cm de diâmetro e 4,0 cm de altura, o que representa uma massa de solo de aproximadamente 14,0 g. A Figura 12 ilustra parte do procedimento de amostragem, indicando uma camada já amostrada.

3.3.1. A contaminação do solo com tebuthiuron

Adicionou-se ao material de solo (TFSA) a quantidade equivalente a 10,0 mg de princípio ativo de tebuthiuron por kg de solo seco, sendo, para isso, utilizado o produto comercial Combine SC[®], cuja aplicação sugerida pelo fabricante (informação obtida do rótulo da embalagem) é de 2,0 L.ha⁻¹. Para se chegar à quantidade a ser adicionada à massa de solo, admitiu-se que na aplicação do tebuthiuron em campo há uma distribuição uniforme do produto na camada superior de 10,0 cm de espessura. Com isso, tem-se em que volume de solo é aplicada a dosagem recomendada (2,0 L.ha⁻¹).



(A)



(B)

Figura 12 - Vista de uma coluna amostrada evidenciando os pontos de amostragem.

Como o propósito era aplicar no solo uma dosagem alta, utilizaram-se $10,0 \text{ mg.kg}^{-1}$, o que corresponde a 10 vezes a dosagem sugerida pelo fabricante quando atendida à hipótese de distribuição no solo adotada.

3.4. Ensaio de eluição

A curva de efluente do tebuthiuron foi obtida segundo a metodologia descrita em Matos et al. (1999), em que tubos de PVC de 47 mm de diâmetro foram preenchidos com solo, perfazendo colunas de solo de 150 mm de altura. O solo utilizado foi a TFSA, anteriormente preparada e com massa específica $\gamma_d = 1,1 \text{ g.cm}^{-3}$. Discos de lã-de-vidro foram colocados no topo e fundo das colunas, e, para prevenir a formação de caminho preferencial no contato solo-PVC, aplicou-se, internamente, uma camada de areia nas colunas de PVC.

Depois de montadas, as colunas foram colocadas para saturar com água deionizada, a partir do fundo, por um período de 24 horas. Passado esse tempo, as colunas foram submetidas a um fluxo vertical com água deionizada seguida da aplicação da solução de tebuthiuron, na concentração de 10 mg.L^{-1} . O efluente foi, então, coletado em intervalos de 0,1 volume de poros até que se perfizesse um mínimo de cinco volumes de poros. O experimento foi realizado em triplicata.

O efluente coletado foi analisado por cromatografia gasosa para quantificação do tebuthiuron, segundo a metodologia descrita em 3.5.3. (*Análise do tebuthiuron por cromatografia gasosa*). As amostras do efluente foram preparadas para análise, segundo a metodologia descrita na seção 3.5.5.1. (*Avaliação da técnica de extração do tebuthiuron em solução aquosa*), utilizando-se uma solução de diclorometano:isopropanol 9:1, v:v como extrator, seguida de derivatização química, por meio do uso de anidrido trifluoracético, ATFA, como agente derivatizante e a piridina para controle do pH.

A partir dos dados da curva de eluição, foram obtidos o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_a , e o fator de retardamento, R .

Para obtenção do coeficiente de dispersão hidrodinâmica e do fator de retardamento, empregou-se o software DISP®. De posse do fator de retardamento e utilizando a equação 7, foi obtido o valor do coeficiente de partição, K_d .

3.5. Análise por cromatografia gasosa

3.5.1. Preparo da solução-padrão de tebuthiuron

A solução-estoque de tebuthiuron, concentração 5.000 mg.L^{-1} , foi preparada a partir de um padrão com 99% de pureza, adquirido da *Chem Service*, em que 0,5056 g do padrão foi dissolvido em metanol, e o volume foi aferido para 100 mL de metanol. As concentrações necessárias no decorrer das análises experimentais foram obtidas a partir da diluição, também em metanol, dessa solução-estoque.

Foi também preparada uma solução-estoque de tebuthiuron, concentração 5.000 mg.L^{-1} , a partir da formulação comercial. Para essa solução foi utilizado o produto da marca Combine 500 SC[®], que apresenta, segundo o fabricante, 50% do princípio ativo. Esse procedimento foi realizado porque no experimento em colunas foi empregado o produto comercial, sendo, então, necessária a verificação da quantidade exata de princípio ativo no produto comercial, o que foi feito com a comparação das áreas dos cromatogramas para uma mesma concentração da solução preparada com o produto-padrão e com o produto comercial.

3.5.2. Derivatização química do tebuthiuron para análise por CG

Depois da extração do tebuthiuron em solução e nas amostras de solo, procedeu-se à derivatização, pois esse composto não é estável na temperatura necessária para a análise por cromatografia gasosa, sendo tal procedimento necessário.

As metodologias de derivatização testadas seguem um padrão comum, que é o uso de um agente derivatizante e aquecimento numa condição definida de temperatura e tempo.

Para o procedimento de derivatização química foram testadas as metodologias propostas por Saunders e Vanatta (1974), Stan e Klaffenbach (1991) e Bonato et al. (1999).

Na metodologia de derivatização proposta por Saunders e Vanatta (1974), recomendam-se o clorofórmio como solvente e o anidrido trifluoracético

como agente derivatizante. Uma modificação na proposta de Saunders e Vanatta (1974), foi também avaliada, utilizando-se o metanol como solvente. Quando empregado o clorofórmio como solvente, foram avaliadas as variações de temperatura de derivatização de 52 °C, valor da temperatura usada por esses autores até a temperatura de 150 °C, que foi o valor adotado por Stan e Klaffenbach (1991).

Na metodologia de derivatização proposta por Stan e Klaffenbach (1991), utilizam-se o anidrido acético como agente derivatizante e tolueno como solvente. Neste trabalho, 10% do volume da amostra são formados por anidrido acético, com intensa formação de ácidos. Ainda assim, não é feito nenhum procedimento de *clean-up* dessa amostra. Avaliou-se a técnica proposta por esses autores, tanto utilizando o tolueno quanto o metanol.

A proposta de Stan e Klaffenbach (1991) foi modificada por Bonato et al. (1999). Na metodologia modificada por esses autores, a amostra é aquecida a 150 °C e não a 270 °C como é a proposta original, por duas horas para derivatização.

Ressalta-se que as metodologias anteriormente citadas não utilizam qualquer produto para ajuste do pH e nem fazem *clean up* das amostras.

Para derivatização química das amostras analisadas por cromatografia gasosa foi adotado o seguinte procedimento:

- Tomou-se uma alíquota de 1,0 mL da solução obtida depois de feita a extração líquido-líquido.
- Adicionaram-se 40 µL de anidrido trifluoracético, ATFA, e 20 µL de piridina, sendo esta a proporção utilizada por DeMilo et al. (1978) para essa alíquota.
- Tampou-se o frasco, que foi aquecido a 55 °C por 1,0 h e, posteriormente, deixado esfriar em temperatura ambiente, 25 ± 2 °C, 1,0 h.
- Analisou-se o analito por CG, sem que fosse feito *clean up* da amostra.

A Figura 13 ilustra a reação de derivatização que ocorre com o tebutiuron quando se utiliza o anidrido trifluoracético como agente derivatizante.

A quantificação do tebuthiuron contido nas amostras de solo e de água foi obtida comparando-se a área do pico do cromatograma da amostra com a área do pico do padrão de concentração conhecida e que foi injetada nas mesmas condições.

3.5.4. Limite de detecção e linearidade de resposta

De acordo com Lopes (1999), a avaliação da resposta de um detector a dado composto consiste na determinação do limite de detecção e da linearidade da resposta do equipamento.

Para determinação da faixa de linearidade de resposta, foram injetados padrões com concentrações de 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; e 100,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, que foram derivatizados. A curva-padrão foi obtida plotando-se um gráfico e relacionando-se as áreas do pico de resposta no cromatograma com as respectivas concentrações.

Por se tratar de amostras com altos teores do princípio ativo, não foram injetadas amostras com concentrações pequenas o bastante para atingir o limite de detecção.

3.5.5. Adsorção do tebuthiuron em amostras de solo

A quantificação do tebuthiuron nas amostras de solo foi obtida por método indireto (GREEN; KARICKHOFF, 1990), uma vez que se analisou CG, uma solução que atingiu o equilíbrio com a amostra de solo contendo o tebuthiuron.

Segundo a metodologia utilizada por Lopes (1999), antes dos estudos de adsorção pelo solo propriamente dito é necessário que se proceda à avaliação da eficiência da técnica de extração do tebuthiuron em solução aquosa.

O tempo de agitação necessário para que se atingisse o equilíbrio entre as quantidades presentes em solução e adsorvida ao solo foi tomado como sendo de 12 h, obtido por Chang e Stritze (1977).

3.5.5.1. Avaliação da técnica de extração do tebuthiuron em solução aquosa

O estudo para verificação da eficiência da técnica de extração do tebuthiuron da solução aquosa foi realizado, adicionando-se a 9,8 mL de solução aquosa de CaCl_2 $0,01 \text{ mol}_c.\text{L}^{-1}$ (CHANG; STRITZKE, 1977) e 0,2 mL de solução de tebuthiuron com concentração, tal que a solução final apresentasse concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; e 50,0 $\text{mg}.\text{L}^{-1}$.

A extração líquido-líquido para retirada do tebuthiuron presente na solução aquosa foi feita, adicionando-se a 10 mL de solução aquosa contendo tebuthiuron, 5,0 mL do solvente extrator. Os frascos com esse material foram tampados e levados à mesa agitadora, mantida à temperatura de 26 °C, a 200 $\text{ciclos}.\text{min}^{-1}$, por 1 h. A fase orgânica foi, então, transferida para outro frasco e mantida em refrigeração, para evitar a degradação do tebuthiuron (GREEN; KARICKHOFF, 1990). Esse procedimento foi repetido mais duas vezes, obtendo-se, assim, um total de 15,0 mL de solvente orgânico e descartando-se a fase aquosa.

Ao frasco contendo o solvente orgânico extrator foram adicionados 2,0 g de sulfato de sódio anidro, Na_2SO_4 , para eliminação de água que possa ter ficado junto com o solvente. O frasco foi agitado manualmente, para produzir um contato maior entre o solvente e o Na_2SO_4 , e deixado descansar por 20 min. Passado esse tempo, a solução foi filtrada e transferida para um balão de fundo redondo. Dentro do frasco onde estava o solvente, foi passado um volume de 5,0 mL para a retirada de possíveis resíduos de tebuthiuron que porventura tenham ficado aderidos ou ao frasco ou ao Na_2SO_4 . Esses 5,0 mL foram também transferidos para o balão de fundo redondo, sendo este levado ao evaporador rotativo para eliminação do solvente. O tebuthiuron contido nele foi recuperado quantitativamente em 10,0 mL de metanol, sendo o extrato submetido à etapa de derivatização e injetado no CG.

A concentração de tebuthiuron nas amostras foi determinada a partir do cromatograma do extrato. Para verificação da porcentagem de recuperação, a área do pico do extrato foi comparada com a área do pico de um padrão de mesma concentração da solução aquosa, que também foi derivatizado nas mesmas condições.

Para verificação do melhor solvente extrator, foram testados: diclorometano e clorofórmio, além de uma solução diclorometano:isopropanol 9:1, v:v, sendo os testes feitos em triplicata.

3.5.5.2. Ensaio da adsorção do tebuthiuron no solo

Amostras de 1,0 g de solo secado em estufa foram colocadas em frascos de 30,0 mL de capacidade. A cada frasco foram adicionados 9,8 mL de solução aquosa de CaCl_2 $0,01 \text{ mol}_c \cdot \text{L}^{-1}$ e 0,2 mL de solução de tebuthiuron com concentrações diferentes, tal que a solução final apresentasse concentrações de 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; e $100,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Os frascos foram tampados e levados à mesa agitadora por 12 h à temperatura de $26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e 200 $\text{ciclos} \cdot \text{min}^{-1}$. Terminado o tempo de agitação, os frascos foram deixados em repouso por 24 h, para sedimentação, sendo retirado do sobrenadante uma alíquota de 3,0 mL, a qual foi submetida ao processo de extração e derivatização, como descrito em 3.5.5.1 (*Avaliação da técnica de extração do tebuthiuron em solução aquosa*).

O mesmo procedimento foi adotado na análise do material orgânico humificado.

3.5.5.3. Quantificação do tebuthiuron adsorvido no solo

A quantificação do tebuthiuron adsorvido no solo foi feita por medição indireta. Depois de quantificado o tebuthiuron contido na solução em equilíbrio com o solo nas concentrações analisadas, a quantidade que ficou adsorvida no solo foi determinada pela equação:

$$\frac{x}{m} = \frac{V}{m} (C_p - C_e) \quad \text{eq. 13}$$

em que:

$$\frac{x}{m} = \text{quantidade de tebuthiuron adsorvido por grama de solo, } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1};$$

- V = volume da solução de tebuthiuron adicionada, mL;
 m = massa de solo, g;
 C_p = concentração do tebuthiuron na solução-padrão adicionada, mg.L⁻¹; e
 C_e = concentração do tebuthiuron na solução em equilíbrio com o solo, mg.L⁻¹.

Obtido o par de valores concentração em solução e concentração adsorvida no solo ($C_e, \frac{X}{m}$), para as concentrações analisadas, obtiveram-se a isoterma de adsorção de Freundlich e a linear (equações 1 e 2), para o tebuthiuron no solo avaliado.

Os parâmetros das isotermas foram determinados utilizando-se a planilha eletrônica Excel®.

3.5.6. Avaliação da técnica de extração do tebuthiuron no solo

Uma amostra de 50 g de solo seco foi fortificada com 25, 100 ou 250,0 µL padrão analítico de tebuthiuron a de 1.000 µg.mL⁻¹. Após o tempo de contato (24 horas), procedeu-se aos ensaios de verificação da eficiência de extração.

A 1,4 g da amostra fortificada foi adicionado um volume de 10,0 mL de solução aquosa de CaCl₂, 0,01 mol_c.L⁻¹. Os frascos foram tampados e levados à mesa agitadora por 12 horas, à temperatura de 26 ± 2 °C e a 200 ciclos.min⁻¹. Terminado o tempo de agitação, os frascos foram deixados em repouso por 24 h, para sedimentação, sendo extraída do sobrenadante uma alíquota de 3,0 mL.

O tebuthiuron contido na solução aquosa foi extraído por meio da extração líquido-líquido, descrita no item 3.5.5.1 (*Avaliação da técnica de extração do tebuthiuron em solução aquosa*), utilizando-se como solvente extrator a solução diclorometano:isopropanol 9:1, v:v. Os extratos foram derivatizados e analisados por CG.

Os testes de cada concentração foram feitos em triplicata. O mesmo procedimento analítico foi empregado para análise do material orgânico humificado.

3.5.7. Análise das amostras de solo retiradas das colunas

As amostras retiradas das colunas de solo foram analisadas por CG. De cada coluna foram retiradas 30 amostras: 10 à profundidade de 10,0 cm, representando a camada 0 a 15,0 cm; 10 à profundidade de 25,0 cm, compreendendo a camada de 15,0 a 30,0 cm; e 10 a 40,0 cm, representando a camada de 30,0 a 45,0 cm. Em cada camada, as amostras eram retiradas em três raios, às distâncias radiais de 5,0; 10,0; e 15,0 cm, e no centro, correspondendo à distância radial igual a zero (Figura 12). As amostras retiradas a uma mesma distância radial do centro foram misturadas, para obtenção de uma amostra composta, sendo as colunas amostradas aos 25, 50, 100 e 180 dias de tratamento.

As amostras de solo provenientes das colunas foram analisadas segundo o procedimento descrito em 3.5.6 (*Avaliação da técnica de extração do tebutiuron no solo*).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Cromatografia gasosa

4.1.1. Identificação do tebuthiuron

A identificação do tebuthiuron contido na solução de metanol foi feita comparando-se os cromatogramas de um padrão com os cromatogramas das amostras.

As metodologias de derivatização química avaliadas, sem nenhuma modificação, não produziram resultados satisfatórios.

A técnica de derivatização proposta por Saunders e Vanatta (1974) não forneceu resultados satisfatórios quando foi utilizado o clorofórmio, pois este reagia com os septos de silicone da vidraria utilizada. Também não foram obtidos resultados satisfatórios quando utilizado o detector por ionização de chamas, FID, diferentemente do que foi verificado por esses autores.

Quando utilizada a proposta original de Stan e Klaffenbach (1991) e a sua modificação, sugerida por Bonato et al. (1999), não se obtiveram resultados satisfatórios, pois eles também usaram clorofórmio. Mesmo substituindo o clorofórmio por metanol, não foram obtidos resultados satisfatórios. Acredita-se que tal resultado possa ser atribuído ao fato de o ECD, o detector utilizado, não ser sensível aos compostos resultantes da derivatização quando se empregou o anidrido acético, que reage com o tebuthiuron, gerando um novo produto, cuja principal característica é apresentar estabilidade térmica.

A proposição de que fosse empregado o ATFA (SAUNDERS; VANATTA, 1974) quando se utiliza o metanol como solvente, e não o clorofórmio, tal como apresentado na proposta original, mostrou-se satisfatória quanto à obtenção do produto a partir da derivatização do tebuthiuron quando se usou o detector por captura de elétrons, ECD. Contudo, o valor de pH da amostra obtida, devido à formação de ácidos, foi inferior a 1,0, o que tornou proibitiva a injeção dessas amostras nas colunas capilares utilizadas. Foi, então, feito o controle do pH, usando-se piridina (DeMILLO et al., 1978).

De modo geral, as metodologias empregadas na derivatização encontradas na literatura não apresentaram o resultado esperado. Modificações foram necessárias, quanto ao tempo de aquecimento, à quantidade de agente derivatizante e ao detector utilizado, e o uso da piridina para controle do pH se mostrou também absolutamente necessário. Embora Saunders e Vanatta (1974) tenham obtido excelentes resultados com o detector tipo FID, neste trabalho isso não foi verificado.

Para derivatização química das amostras analisadas por cromatografia gasosa, adotou-se o procedimento descrito na seção 3.5.2 (*Derivatização química do tebuthiuron para análise por CG*). Não foi feito *clean-up* das amostras, mas os produtos gerados durante o processo de derivatização não interferiram no resultado das análises, haja vista que os seus tempos de retenção do composto de interesse, o tebuthiuron, são muito diferentes. Como desvantagem da necessidade da derivatização, pode ser citado o aumento do tempo de análise.

Na Figura 14 é mostrado um cromatograma do padrão de tebuthiuron, em triplicata, de concentração igual a 2,0 mg.L⁻¹. Foi injetado um volume de 1,0 µL na razão de Split 1:5. Nessa figura, os picos 1 e 2 correspondem ao tebuthiuron e à piridina, respectivamente, enquanto o pico 3 ao metanol, ao ATFA e a possíveis produtos formados durante o procedimento de derivatização química.

O pico 2 na amostra “branco” tem área comparativamente muito superior à dos obtidos nas amostras do padrão. Isso era esperado, pois o branco corresponde a uma amostra injetada nas mesmas condições de análises descritas na seção 3.5.3 (*Análise do tebuthiuron por cromatografia gasosa*), mas sem o tebuthiuron, não havendo, portanto, a formação de compostos ácidos a serem neutralizados pela piridina.

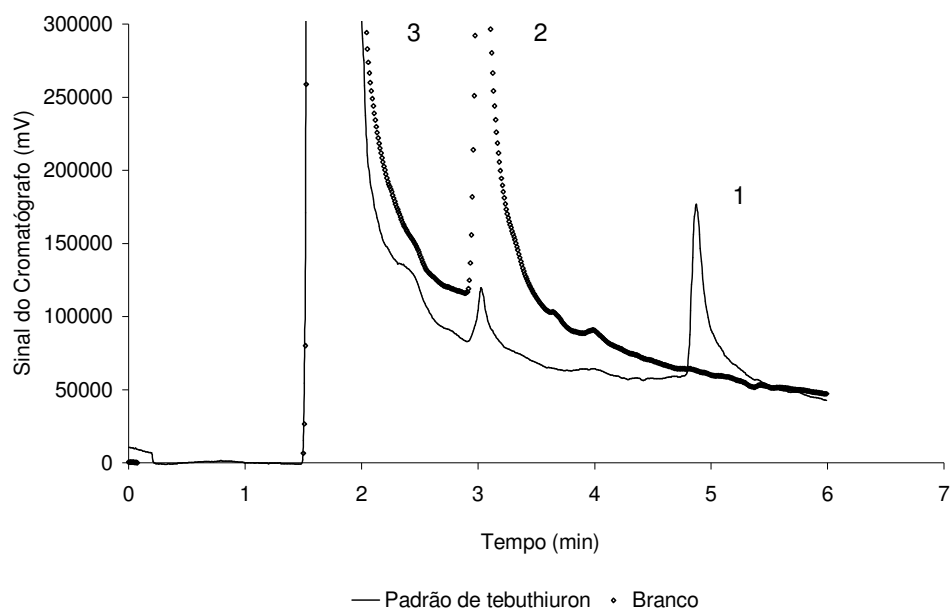


Figura 14 - Cromatograma de um padrão de tebutiuron com concentração de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$. O branco é uma solução, composta por metanol, ATFA e piridina, injetada nas mesmas condições do padrão.

O ATFA pode reagir com o metanol da solução e gerar dois contratempos na análise: primeiro, essa reação poderia retirar todo ou parte do ATFA da solução, de modo a não se ter mais o reagente derivatizante para reagir com o tebutiuron; segundo, o composto produzido por essa reação poderia vir a interferir na análise. Para verificar essa possibilidade, foram produzidas amostras com quantidades de ATFA iguais a 70, 40 e 20 μL , para uma solução de tebutiuron com concentração de $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$. A hipótese testada foi: se a reação entre o ATFA e o metanol, $\text{ATFA}-\text{MeOH}$, afeta a reação $\text{ATFA}-\text{tebutiuron}$, então se for aumentada a quantidade de ATFA espera-se que a reação $\text{ATFA}-\text{tebutiuron}$ venha formar maior quantidade do derivado, pois há maior quantidade do agente derivatizante em solução. Essas amostras foram injetadas segundo o procedimento descrito em 3.5.3 (Análise do tebutiuron por cromatografia gasosa).

De acordo com a área do pico do tebutiuron nos cromatogramas, não houve correlação entre os valores de áreas obtidos e a quantidade de ATFA utilizada nas três amostras preparadas, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3 - Área média e desvio-padrão dos valores lidos do pico 2 das amostras em diferentes quantidades de ATFA utilizado na derivatização química

ATFA (μL)	Área Média
20,0	354062 \pm 20095
40,0	296208 \pm 19813
70,0	323745 \pm 28554

Blau (1993) colocou como parte do procedimento de derivatização o *clean up* da amostra, fazendo parte desse procedimento a evaporação do composto derivatizante, sob pena de ele interferir no resultado da análise. Isso foi avaliado segundo a hipótese: se há interferência no resultado quando não se faz a evaporação do agente derivatizante, então os resultados devem apresentar diferenças quando esse passo não é realizado. Para verificar essa hipótese, foram injetadas seis amostras de padrão de tebuthiuron de concentração igual a 10,0 mg.L⁻¹. Em três dessas amostras foram feitas a evaporação e a conseqüente recuperação do tebuthiuron em metanol, e em três delas não houve evaporação do agente derivatizante após a derivatização química.

Não existiu diferença, considerando-se as variações nas leituras quantificadas pelo desvio-padrão, entre as áreas médias do pico do tebuthiuron (Tabela 4) obtidas quando realizada ou não a evaporação no processo de derivatização.

Tabela 4 - Área média dos picos de tebuthiuron para as condições de evaporação, EVR, e não evaporação, NEV, do ATFA utilizado na derivatização química

ATFA (μL)	Área média
EVR	276809 \pm 5790
NEV	303853 \pm 26559

4.1.1.1. Ratificação da percentagem de princípio ativo no produto comercial

No experimento realizado para avaliar o tratamento de solos contaminados por meio da inserção de sítios reativos, foi utilizado o tebuthiuron na forma comercial contendo 50% de princípio ativo. Para avaliar esse valor, haja vista ser o princípio ativo o composto a ser detectado, foram preparadas soluções de tebuthiuron, usando o metanol como solvente, conforme descrito na seção 3.5.1 (*Preparo da solução padrão de tebuthiuron*), em duas concentrações diferentes a partir do padrão e do produto comercial. Essas soluções foram submetidas ao procedimento de derivatização química e, posteriormente, analisadas por CG.

As áreas dos picos de tebuthiuron obtidas nas duas amostras de concentrações de 2,5 e 10,0 mg.L⁻¹ estão na Tabela 5. O valor de área corresponde à média de três valores lidos.

Tabela 5 - Comparação das áreas dos picos de tebuthiuron obtidas com o padrão e com o produto comercial

Concentração (mg.L ⁻¹)	Área	
	Padrão	Produto Comercial
2,5	19145	20949
10,0	62980	61986

Como observado, a diferença das áreas do pico do tebuthiuron dos respectivos cromatogramas das amostras do padrão e do produto comercial está dentro da percentagem de erro da técnica de análise utilizada. Logo, pode-se afirmar que o produto comercial contém 50% do princípio ativo tebuthiuron.

4.1.2. Linearidade de resposta do detector

Em todos os procedimentos da química analítica, a determinação do limite de quantificação e do intervalo de validade da metodologia proposta é de conhecimento indispensável. Com a CG não é diferente, o parâmetro limite de

detecção, que é a quantidade mínima que pode ser "lida" pelo cromatógrafo, e a linearidade de resposta fazem parte do procedimento analítico em si.

Quanto ao parâmetro limite de detecção, este trabalho não seguiu as premissas anteriormente citadas. Como se propôs a analisar um tratamento de solos contaminados, ou no mínimo com concentrações altas de tebuthiuron, não se buscou o valor dessa quantidade mínima que a técnica empregada conseguisse avaliar. Quanto ao parâmetro linearidade de resposta, ele foi determinado, pois era necessário garantir que as concentrações analisadas estivessem dentro da faixa linear de resposta do detector, ou seja, não seria atingida a saturação do detector com as quantidades medidas.

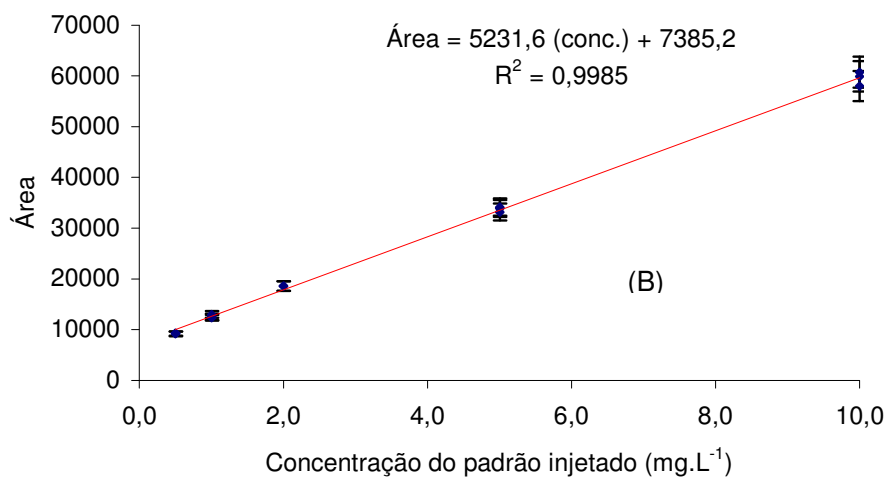
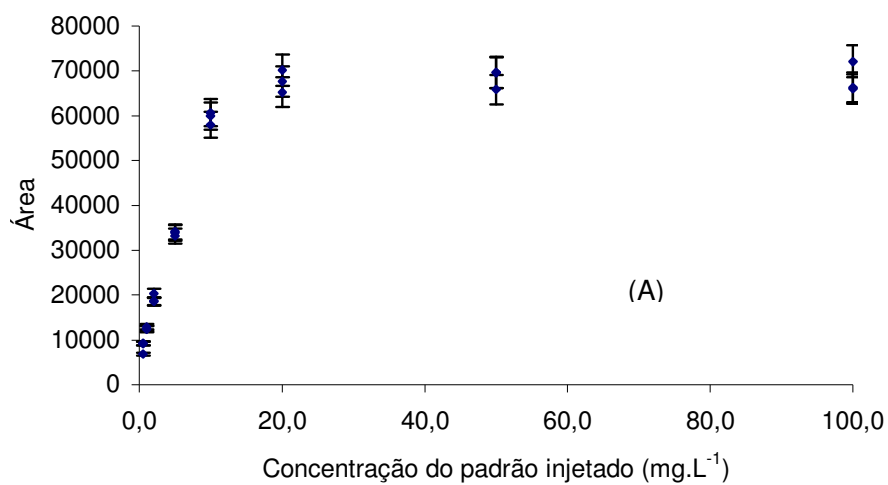
Para determinação da faixa de linearidade de resposta, foram injetadas concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; e 100,0 mg.L⁻¹. A curva-padrão foi obtida, plotando-se as áreas do pico de resposta no cromatograma com as respectivas concentrações do padrão injetado.

Na Figura 15 (A) e (B) são apresentadas as curvas analíticas obtidas: em (A), toda a faixa de concentração analisada e em (B), a faixa de linearidade de resposta. Observa-se nessa figura que a resposta do detector é linear, $R^2 = 0,9985$, até a concentração de 10,0 mg.L⁻¹.

4.1.3. Definição das condições para o estudo de adsorção

4.1.3.1. Eficiência da técnica de extração

Os testes de recuperação quantificam a eficiência do método de extração utilizado. Para obtenção dessa eficiência, quantidades conhecidas do padrão são adicionadas às amostras de mesma natureza daquelas que serão analisadas por esse procedimento (LOPES, 1999). O resultado é obtido comparando-se os valores lidos das amostras com os lidos dos padrões com a mesma concentração dessas amostras. Os resultados estão listados na Tabela 6.



◆ Dados experimentais — Valores ajustados

Figura 15 - Curvas analíticas do tebuthiuron em toda a faixa de concentração estudada (A) e na faixa de resposta linear do detector ECD (B). Barras de erro de 5%.

Tabela 6 - Verificação da porcentagem de recuperação do tebuthiuron em solução aquosa de CaCl_2 , $0,01 \text{ mol}_c.\text{L}^{-1}$ para diferentes solventes extratores para amostras e padrões com concentração de $10,0 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$

Solvente extrator	Recuperação (%)
Clorofórmio	-
Diclorometano	73,9
Diclorometano:isopropanol 9:1, (v:v)	83,5

Na extração do tebuthiuron utilizando-se o clorofórmio como solvente extrator, ao aquecer a amostra para evaporação do clorofórmio, esse solvente reagiu com os septos de silicone usados para vedação dos frascos de vidro. Então, não se obteve resposta para o clorofórmio.

Para o melhor solvente extrator, nesse caso a solução diclorometano:isopropanol 9:1, (v:v) foi feita a verificação da eficiência de extração na faixa de valores de concentração $1,0$; $2,0$; $5,0$; e $10,0 \text{ mg}.\text{L}^{-1}$, que foi a faixa de linearidade de resposta do ECD ao tebuthiuron. A porcentagem de recuperação nesse intervalo ficou entre $82,6$ e $83,5\%$.

4.1.4. Adsorção do tebuthiuron

A quantificação do tebuthiuron contido no solo foi obtida de forma indireta: amostras de solo foram deixadas em contato sob agitação com solução aquosa de CaCl_2 $0,01 \text{ mol}_c.\text{L}^{-1}$, com diferentes concentrações desse composto. Essa solução aquosa foi, então, analisada segundo a metodologia descrita na seção 3.5.5.1 (*Avaliação da técnica de extração do tebuthiuron em solução aquosa*), utilizando-se a solução diclorometano:isopropanol como solvente extrator. Foram relacionadas as quantidades de tebuthiuron presente na solução, C_e , e adsorvida ao solo, x/m . Os resultados são apresentados nas Figuras 16 e 17.

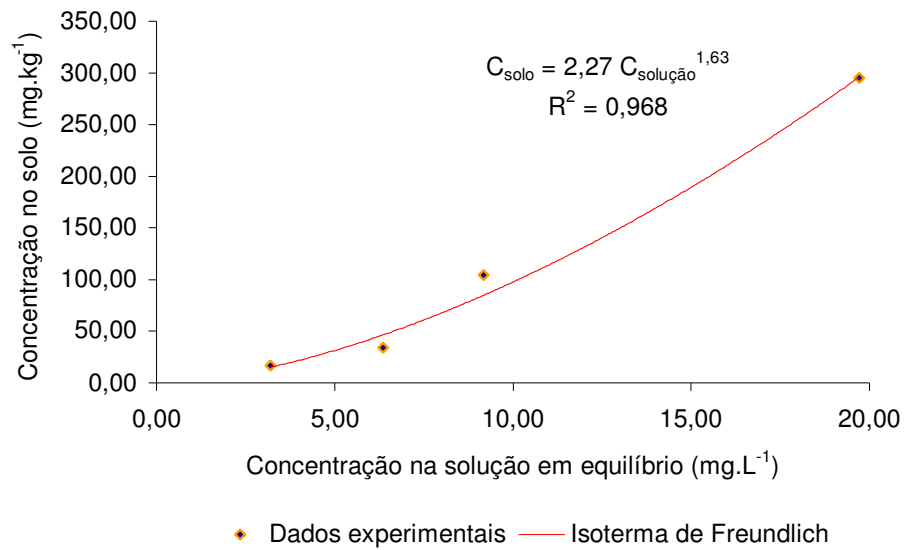


Figura 16 - Isoterma de adsorção de Freundlich para o tebuthiuron adsorvido ao solo.

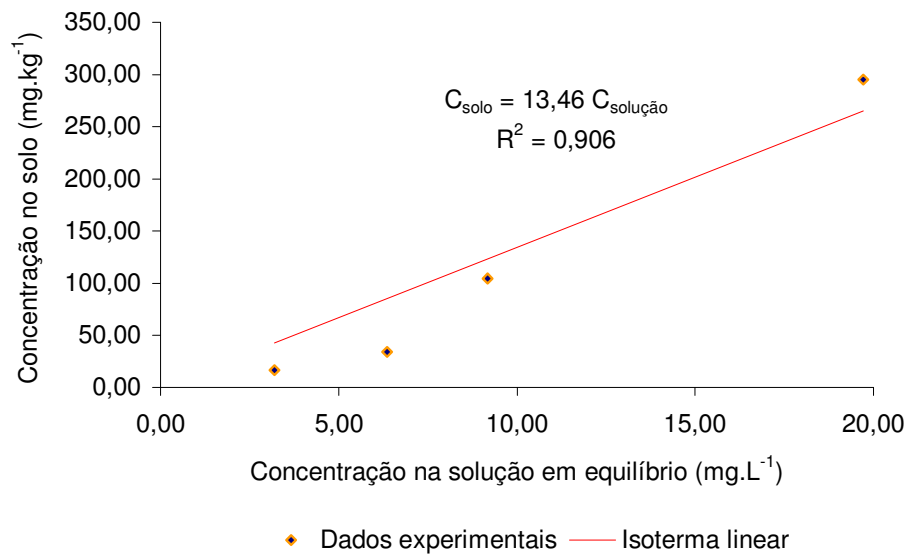


Figura 17 - Isoterma de adsorção linear para o tebuthiuron adsorvido ao solo.

O resultado do ensaio de adsorção do tebuthiuron ao material orgânico humificado encontra-se nas Figura 18 e 19.

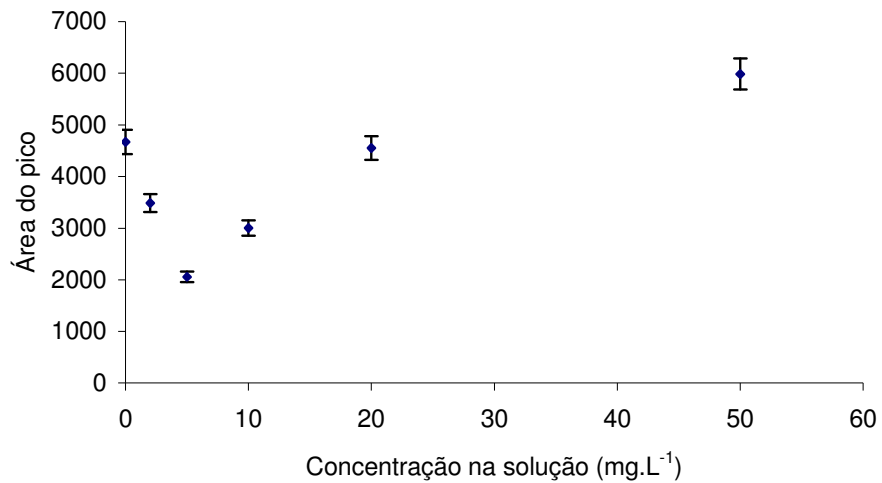


Figura 18 - Áreas do pico do tebuthiuron das soluções em equilíbrio com o MOH.

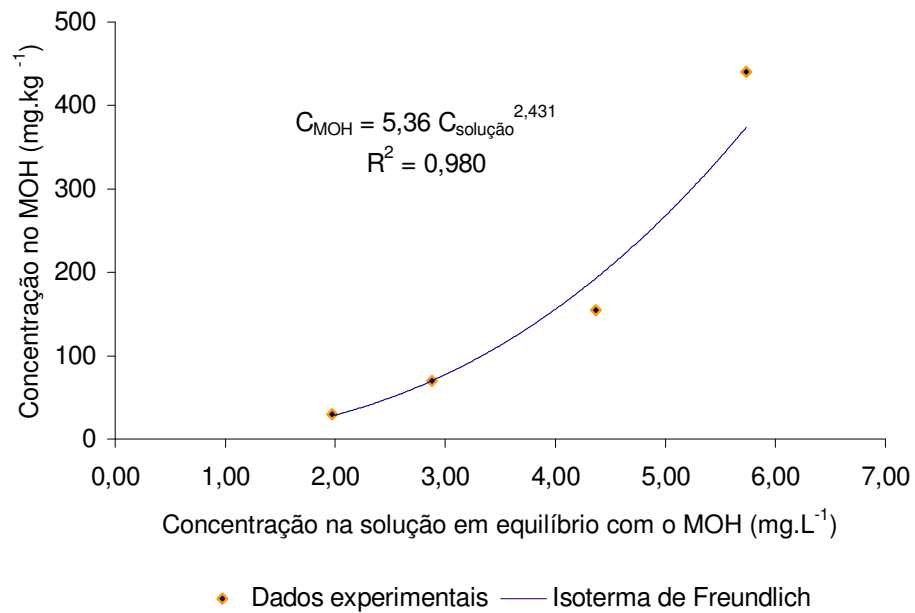


Figura 19 - Isoterma de adsorção de Freundlich para o tebuthiuron adsorvido ao material orgânico humificado, MOH, na faixa concentração de 5,0 a 50,0 mg.L⁻¹ para a solução utilizada nos ensaios de adsorção.

Analisando essas figuras, observa-se que o ajuste das isotermas de Freundlich e linear resultaram em $R^2 = 0,968$ e $R^2 = 0,908$, respectivamente. Os valores de R^2 encontrados estão muito próximos ou acima do limite superior verificado por Sonon e Schwab (1995), que, ao estudarem a adsorção de atrazina e alachlor, encontraram valores do coeficiente de correlação, r^2 , variando entre 0,77 e 0,91, nas isotermas de adsorção linear.

Os valores baixos do coeficiente de correlação encontrados por Sonon e Schwab (1995) podem ser um indicativo de que a isoterma de adsorção linear não consegue representar a adsorção do tebuthiuron pelos solos estudados. Esses autores salientaram também que a metodologia de montagem desse tipo de experimento ocasiona falhas na uniformidade de aplicação do composto químico no solo, o que contribui também, segundo eles, para valores baixos do coeficiente de correlação.

Change e Stritzke (1977), estudando quatro solos diferentes, encontraram valores de K_d entre 0,1 e 2,5 L.kg⁻¹ referentes ao tebuthiuron, utilizando a técnica do equilíbrio em lote.

Tomlin (1995) citou que os valores do coeficiente de Freundlich, K_f , variaram entre 0,11 em areia (pH 7,7, 0,5% de matéria orgânica) e 1,82 em argilas (pH 6,9, 2,0% de matéria orgânica). O valor observado de K_f diferiu em quase uma unidade desse valor citado para a argila. Contudo, esses valores servem apenas ao propósito ilustrativo, pois que não se pode fazer comparação entre valores obtidos dos coeficientes de ajustamento da isoterma de Freundlich, já que a unidade do parâmetro K_f é função do valor de n_f , e uma comparação ainda que entre valores de K_f só é válida para $C_e = 1$ (BOWMAN, 1982; BOLAN, 1996; CHEN et al., 1999) ou isotermas com o mesmo valor de n_f .

Analisando a Figura 18, observa-se que as áreas dos picos do tebuthiuron são extremamente pequenas quando comparadas com os valores mostrados na Figura 15, em diferentes concentrações aplicadas. Isso pode ter ocorrido devido à grande adsorção do tebuthiuron ao MOH.

Com base nos valores apresentados na Figura 18, o comportamento da adsorção do tebuthiuron no MOH foi diferente na faixa de concentração analisada. Na faixa de baixa concentração de 0 a 5,0 mg.L⁻¹ houve aumento da adsorção com a quantidade de tebuthiuron disponível na solução. Esse

comportamento pode estar relacionado a erros de leitura, haja vista os valores baixos de área lidos ou a proximidade do limite de detecção. A isoterma de adsorção para o tebuthiuron e o MOH, apresentada na Figura 19, refere-se à faixa de concentração, na solução, de 5,0 a 50,0 mg.L⁻¹.

Grover (1975), estudando a adsorção de sete herbicidas derivados da uréia, como é o caso do tebuthiuron, em cinco amostras de solos com diferentes quantidades de matéria orgânica, observou que a adsorção desses compostos teve grande correlação com o conteúdo de matéria orgânica no solo.

Na concepção de uma proposta de tratamento de solos contaminados, têm-se duas vertentes: uma que visa à imobilização e outra, à transformação do contaminante. Dessa forma, os resultados aqui obtidos de alta eficiência na adsorção do tebuthiuron à matéria orgânica são indicativos de que técnicas que visem "fixar" esse composto no solo, utilizando sítios reativos constituídos por matéria orgânica, podem vir a ser eficientes na remediação dessas áreas. Para Benoit et al. (1999), uma redução na reversibilidade da sorção pode ser um caminho para o tratamento de solos. E, como já citado, ajustar essa possibilidade a uma tecnologia de biodegradação *in situ* pode produzir uma técnica efetiva de eliminação de compostos não-desejáveis no solo. No entanto, essa forte adsorção à matéria orgânica, segundo alguns autores (OGRAM et al., 1985; RIJNAARTS, 1990, e referências), pode dificultar a degradação dos pesticidas, tornando-os mais persistentes. Contudo, Bolan e Baskaran (1996) encontraram que, para conteúdo de carbono orgânico do solo maior que 12%, a taxa de degradação do 2,4-D aumentou. Esses autores observaram que esse incremento na taxa de degradação foi devido ao aumento da atividade microbiana no solo, incremento esse verificado por meio de medição da taxa de respiração de microrganismos presentes no substrato.

Green e Karichoff (1990) chamaram a atenção para a utilização de parâmetros de sorção/dessorção obtidos dos experimentos de equilíbrio em lote. Salientaram esses autores que eles não refletem o equilíbrio ocorrido em condições de campo, em que pode haver ligações "mais" fortes entre os compostos químicos e as partículas do solo, de modo geral representando variação nas forças de adsorção com o tempo. Esses autores mostraram que há ligações químicas que ocorrem quase que imediatamente e há outras que necessitam de tempo para que sejam efetivadas, havendo, em equilíbrio no solo, sítios de adsorção rápida e sítios de adsorção lenta.

Quanto a um possível efeito do pH na adsorção, esses mesmos autores salientaram que, se o pH do meio é da ordem de duas unidades superior ao pK_a do composto, sua influência pode ser desprezada. Tal consideração pode ser adotada neste trabalho, já que o pH do solo estudado, em água, é 5,6 (Quadro 2) e, mesmo podendo ocorrer sítios com pH duas unidades menor que o pH da solução (WEBER, 1980), a influência do pH pode ser desprezada.

4.1.5. Eficiência da técnica de extração do tebuthiuron no solo

Como citado na seção 4.1.3 (*Definição das condições para o estudo de adsorção*), para obtenção da eficiência de uma técnica de extração quantidades conhecidas do padrão são adicionadas às amostras da mesma natureza daquelas que serão analisadas por esse procedimento. O resultado é obtido comparando-se os valores lidos das amostras com os lidos de padrões com a mesma concentração destas.

A técnica de extração do tebuthiuron utilizando solução aquosa de $CaCl_2$, com posterior extração dessa solução com diclorometano:isopropanol, 9:1 (v:v), apresentou, na amostra de solo, um rendimento de 50,0%, enquanto na amostra de MOH não houve recuperação.

Resultados semelhantes, quanto à adsorção de herbicidas em solos com alto teor de matéria orgânica, foram obtidos por Celis et al. (1999), que encontraram que a sorção do imazamox em organoargilas foi de moderada a praticamente irreversível. Macutkiewicz et al. (2003) verificaram porcentagens de recuperação muito baixa, variando entre 11 e 33%, em solos com 12,9% de matéria orgânica. Verificaram também que, além da quantidade de matéria orgânica, a recuperação foi função de quanto tempo os herbicidas utilizados ficaram em contato com o solo.

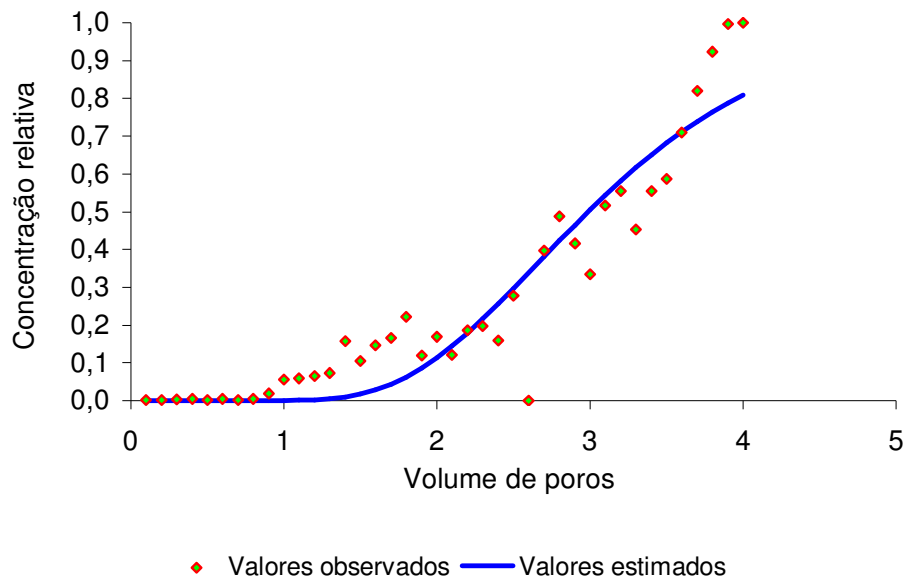
A análise conjunta dos resultados obtidos a partir do ensaio de adsorção, coeficientes de partição, e dos testes para obtenção da eficiência de extração da solução de $CaCl_2$ 0,01 mol $_c$.L $^{-1}$ indicou que talvez mais importante de que a capacidade de adsorção do material orgânico empregado é a força com que o tebuthiuron é retido, já que no solo essa solução conseguiu extrair 50% do tebuthiuron retido, enquanto no MOH a extração foi praticamente 0%. A grande contribuição da matéria orgânica no controle da contaminação do solo talvez

resida nessa capacidade de fixação, que torna a dessorção praticamente irreversível. Essa irreversibilidade também já foi verificada por diversos autores trabalhando com outros compostos.

4.2. Transporte de tebuthiuron no solo

O conhecimento de parâmetros de transporte de compostos químicos no solo é de vital importância quando se quer avaliar o comportamento desses no ambiente.

Para a obtenção desses parâmetros, foi feito o ensaio de eluição do tebuthiuron no solo estudado, sendo a curva de eluição obtida apresentada na Figura 20.



Fonte: Borges Jr. e Ferreira (2004)

Figura 20 - Curva de eluição para a solução de tebuthiuron aplicada ao solo. Os valores estimados foram obtidos utilizando-se o *software* DISP®.

O número de volumes de poros necessários para que a concentração relativa vá do valor 0 até o valor 1, numa mesma condição de velocidade e percurso, é função do coeficiente de dispersão. Para uma mesma velocidade e

percurso, quanto maior o valor do coeficiente de dispersão, maior a quantidade de volumes de poros necessária (JURY; GARDNER, 1991).

De acordo com os valores observados, foi necessário um volume de solução equivalente a 0,8 volume de poros para que o tebutiuron fosse detectado nas amostras, bem como um total de 4,2 volumes de poros para que a concentração relativa atingisse o valor unitário.

A obtenção dos parâmetros coeficiente de retardamento, R , e coeficiente de adsorção, D_a , do modelo dispersivo-difusivo, foi feita utilizando-se o software DISP®. Os valores obtidos foram: $R = 3,16$ e $D_a = 4,49 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, com um valor de $R^2 = 0,908$. De acordo com esse modelo, para o número de volumes de poros do ensaio não se chegou à concentração relativa 1, o que não é verdadeiro de acordo com os dados do experimento. O coeficiente de partição obtido a partir da curva de efluente e utilizando-se a equação 7 foi $K_d = 1,14 \text{ L.kg}^{-1}$.

Ajustando os valores obtidos nos ensaios de adsorção à isoterma de Freundlich, obtiveram-se os valores dos parâmetros $k_f = 2,27$ e $n_f = 1,65$ e, ajustando os dados à isoterma linear, obteve-se $K_d = 13,46 \text{ L.kg}^{-1}$.

Especialmente quanto ao coeficiente de adsorção da isoterma linear, um fator que contribui para sua grande utilização é a facilidade de se obterem soluções matemáticas quando ele é adotado nas equações de movimento e transporte de soluto no solo.

Como pôde ser observado, os valores do coeficiente de partição, k_d , obtidos a partir das duas metodologias - equilíbrio em lote e curva de eluição - foram muito discrepantes. O valor obtido a partir do experimento de equilíbrio em lote foi uma ordem de grandeza maior do que o obtido a partir da curva de eluição.

Quanto aos resultados obtidos utilizando as duas metodologias, há que se dizer que o experimento em coluna produz valor com uma margem maior de segurança quanto à mobilidade do composto avaliado no perfil do solo, já que representa melhor o que acontece na lixiviação de compostos no solo, do que o ensaio de adsorção. É desse modo esperado que o valor de k_d , obtido a partir dos ensaios de coluna de eluição, seja menor do que o obtido com o experimento de equilíbrio em lote.

O valor de K_d obtido com o ensaio de eluição, $K_d = 1,14 L.kg^{-1}$, está de acordo com o de Change e Stritzke (1977), que utilizaram a metodologia de equilíbrio em lote, enquanto o valor obtido com o ensaio de adsorção, $K_d = 13,46 L.kg^{-1}$, está muito discrepante.

O solo estudado possui sítios de adsorção que possibilitam adsorção específica, que é um mecanismo de sorção dependente do tempo de contato. Como no ensaio de colunas de eluição o tempo de oportunidade é muito menor do que no experimento de equilíbrio em lote, posto que nesse último os sítios de adsorção da partícula do solo são postos em contato várias vezes com uma mesma molécula do composto, essa característica pode explicar parte da discrepância verificada. Essa influência do tempo de contato na adsorção acontece, por exemplo, com o fósforo e alguns metais pesados no solo. Matos (1995) estudou a movimentação de metais pesados em amostras de solo da região de Viçosa, através dos parâmetros fator de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão, analisando, inclusive, uma amostra do mesmo solo utilizado nesse trabalho. Esse autor encontrou que, no conjunto de solos estudados, a adsorção específica foi responsável por parte do fenômeno de adsorção dos metais zinco e cobre.

Outra explicação pode ser de que, particularmente nessa matriz e nesse composto estudados, a isoterma de adsorção linear não consegue representar o fenômeno.

De acordo com USEPA (1999), “não é apenas comum, mas esperado que os valores de k_d obtidos a partir de diferentes métodos sejam diferentes”. Valores de k_d encontrados por Elabd et al. (1986) variaram em torno de 30%, tanto nos experimentos de campo, utilizando-se lixiviação em lisímetros, quanto nos dos experimentos de adsorção ou equilíbrio em lote, isso numa pequena área de estudos. Esses autores encontraram pouca ou nenhuma correlação entre os valores de campo e de laboratório, mesmo nas amostras retiradas muito próximas umas das outras.

Khandelwal e Rabideau (2000) avaliaram o desempenho de barreiras de bentonita, utilizadas também como forma de tratamento de solo, com a adição de húmus natural. Nos estudos de sorção, eles encontraram valores de coeficientes de adsorção estimados a partir de experimentos em coluna de eluição aproximadamente da ordem de metade dos obtidos em experimentos de

adsorção ou equilíbrio em lote. Esses autores não propuseram nenhuma hipótese para essa discrepância nos valores obtidos, mas salientaram que atenção deve ser tomada quando se projetam barreiras para contenção de contaminantes com materiais fortemente adsorventes utilizando dados de sorção obtidos a partir de experimentos de equilíbrio em lote.

4.3. Disposição de sítios reativos no solo: O experimento em colunas

O conceito de tratamento de solos contaminados utilizando zonas reativas *in situ* baseia-se na criação de uma região subsuperficial, onde contaminantes em movimento são interceptados e permanentemente imobilizados ou degradados (SUTHERSAN, 1997). As reações que ocorrem em subsuperfície responsáveis pela interceptação, imobilização e, ou, degradação são diferentes para cada composto químico; logo, a escolha de um reagente para ser esse agente responsável pelo tratamento depende das características do contaminante.

Nesse trabalho, propôs-se avaliar a possibilidade de tratamento de solos contaminados com tebuthiuron utilizando a prerrogativa de ser possível criar essa zona reativa no solo para esse herbicida.

A técnica proposta e avaliada neste trabalho atende às características tidas como vantagens da tecnologia de inserção de sítios reativos no solo, dentre outras: *in situ*, baixo custo de instalação e operação e não obstrutiva. Outra exigência inerente a essa tecnologia é que os produtos utilizados como reagentes devam causar poucas reações no ambiente onde são inseridos e não ser tóxicos, características que o material orgânico humificado apresenta.

Amostras de solo das colunas foram analisadas por cromatografia gasosa segundo a metodologia descrita na seção 3.5.7 (*Análise das amostras de solo retiradas das colunas*).

Os resultados das análises estão mostrados nas Figuras 21, 22, 23, 24, 25, 26 e 27.

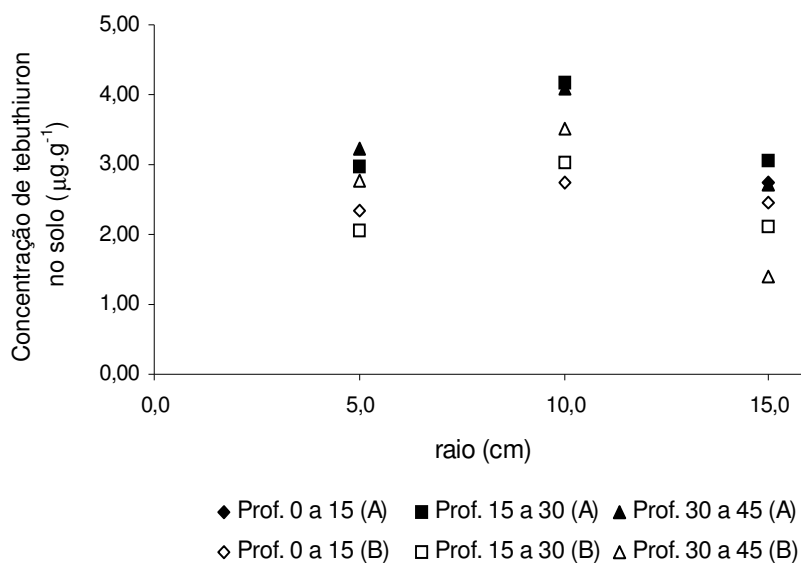


Figura 21 - Concentração de tebutiuron a diferentes distâncias radiais do centro das colunas com (A) e sem sítios de material orgânico humificado (B), nas camadas situadas a 0 a 15, 15 a 30 e 30 a 45 cm de profundidade, aos 25 dias após a aplicação.

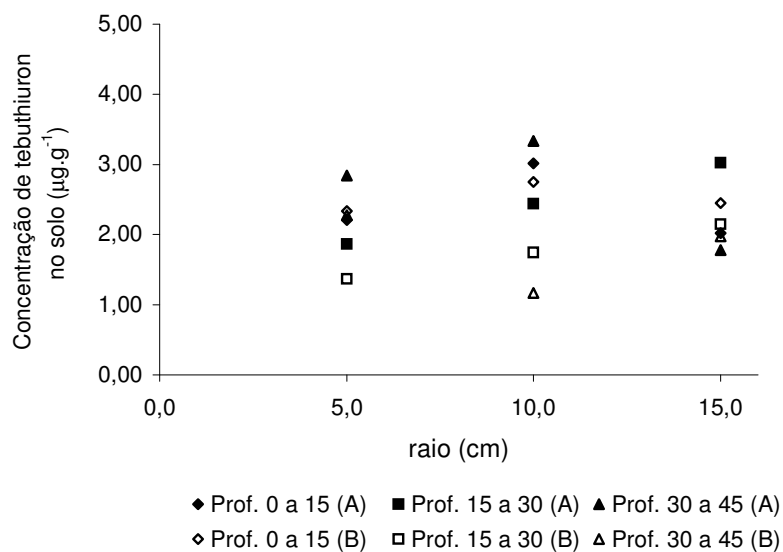


Figura 22 - Concentração de tebutiuron a diferentes distâncias radiais do centro das colunas com (A) e sem sítios de material orgânico humificado (B), nas camadas situadas a 0 a 15, 15 a 30 e 30 a 45 cm de profundidade, aos 50 dias após a aplicação.

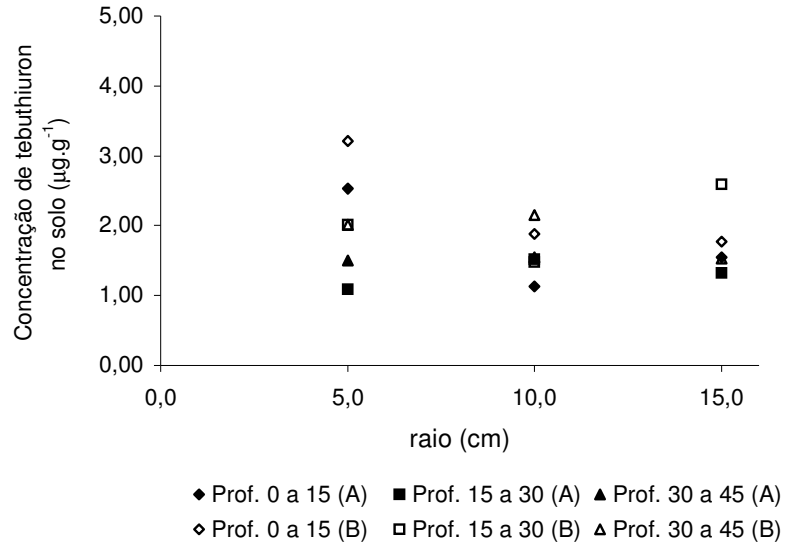


Figura 23 - Concentração de tebutiuron a diferentes distâncias radiais do centro das colunas com (A) e sem sítios de material orgânico humificado (B), nas camadas situadas a 0 a 15, 15 a 30 e 30 a 45 cm de profundidade, aos 100 dias após a aplicação.

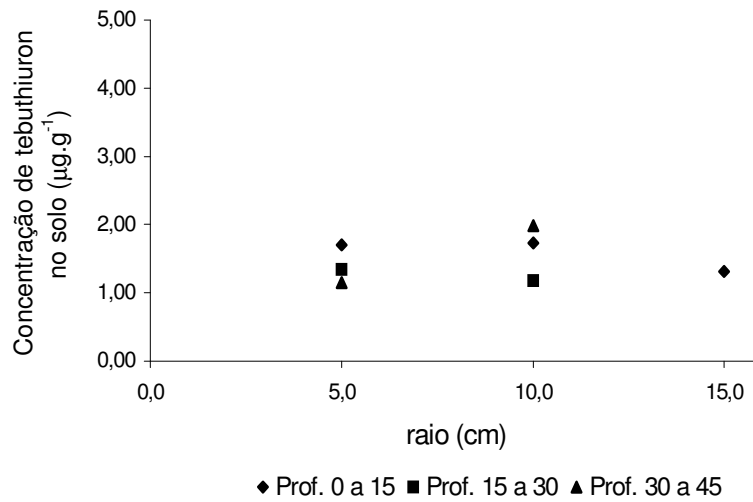
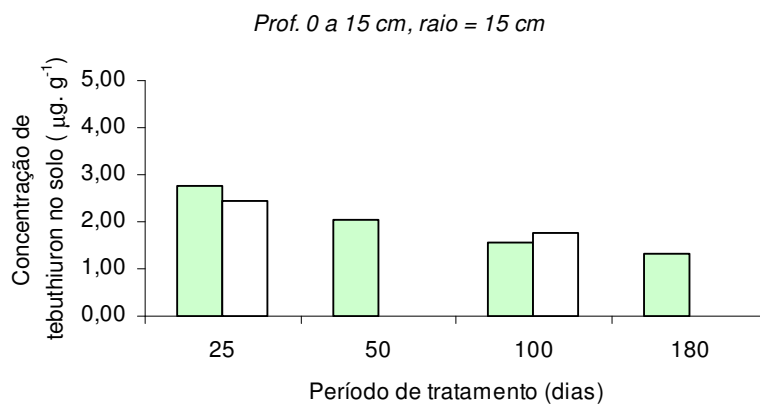
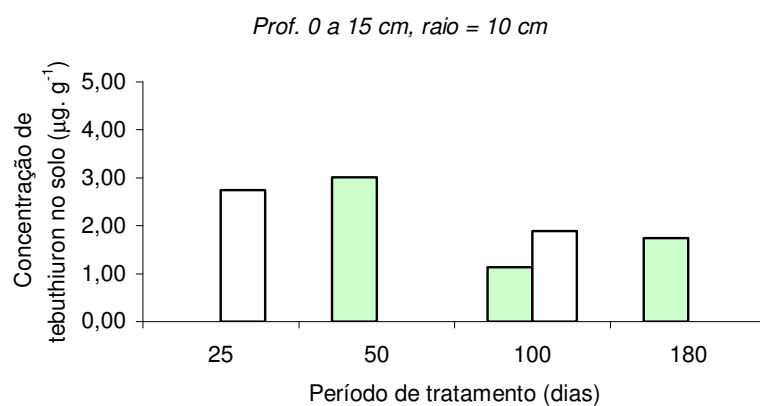
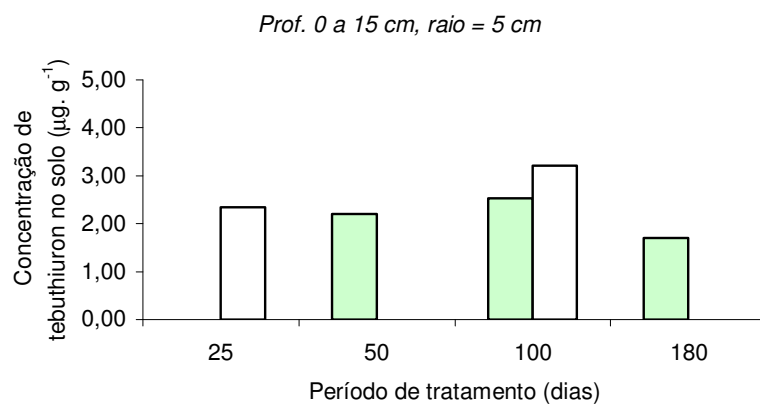


Figura 24 - Concentração de tebutiuron a diferentes distâncias radiais do centro das colunas sem sítios de material orgânico humificado, nas camadas situadas a 0 a 15, 15 a 30 e 30 a 45 cm de profundidade, aos 180 dias após a aplicação.



■ Com sítios de MOH
 Sem sítios de MOH

Figura 25 - Concentração do tebutiuron em diferentes períodos de incubação na camada de 0 a 15 cm de profundidade e a diferentes distâncias radiais.

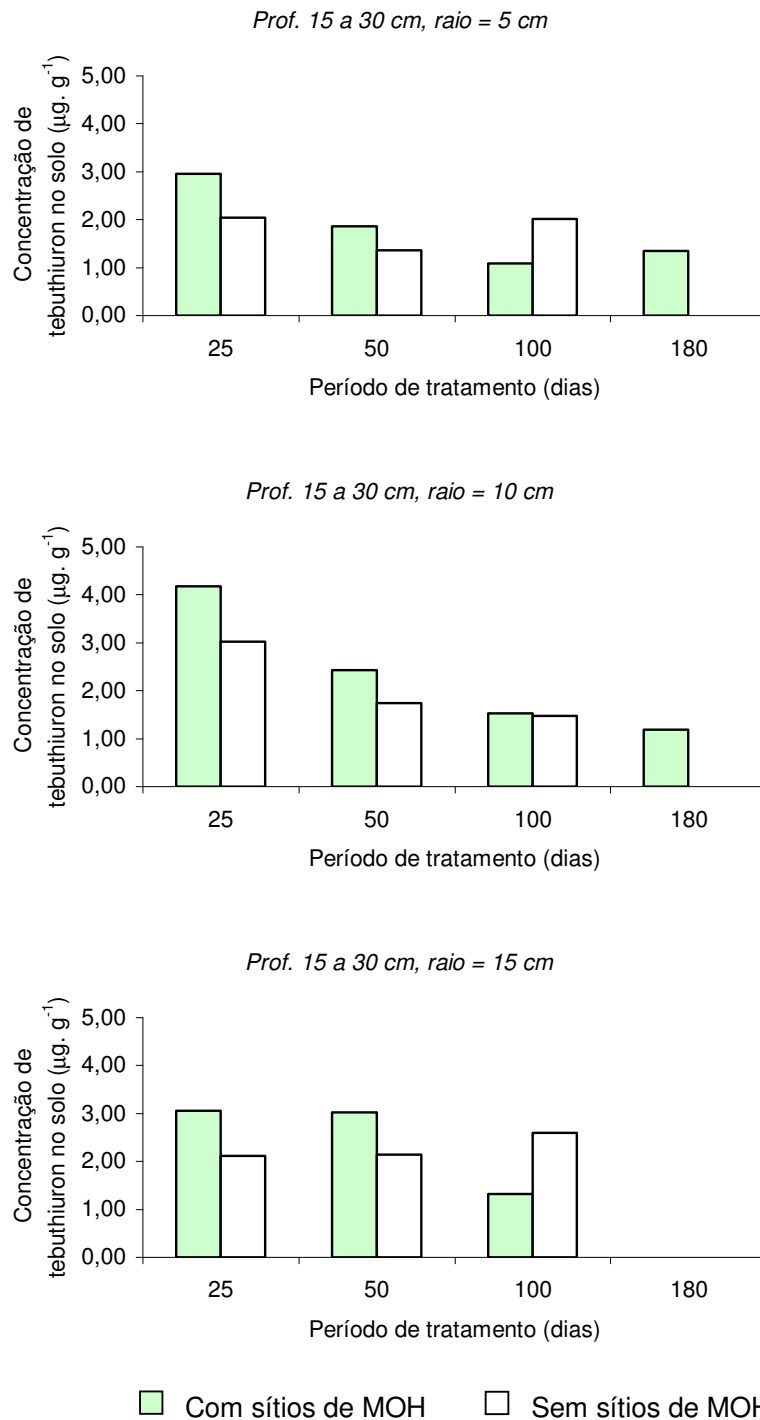


Figura 26 - Concentração do tebutiuron em diferentes períodos de incubação na camada de 15 a 30 cm de profundidade e a diferentes distâncias radiais.

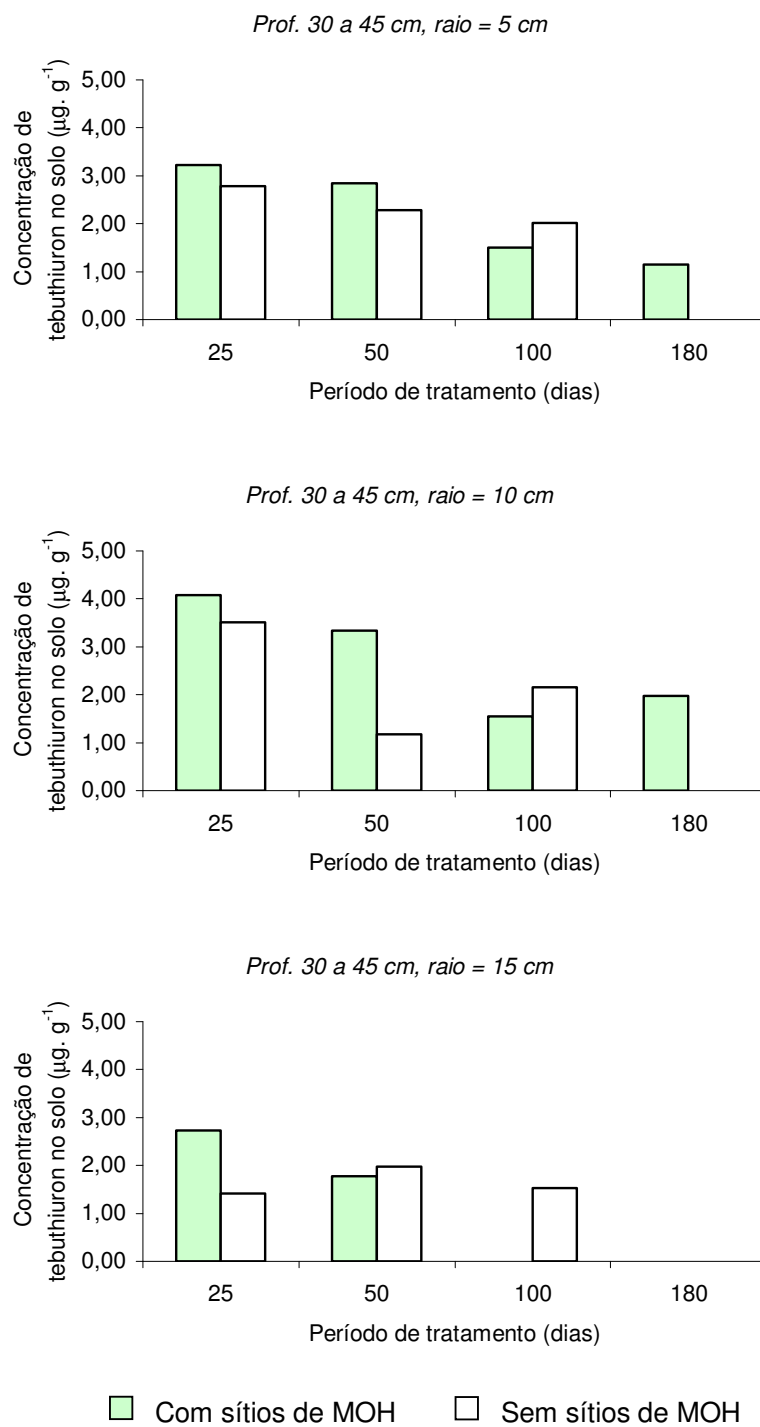


Figura 27 - Concentração do tebutiuron em diferentes períodos de incubação na camada de 30 a 45 cm de profundidade e a diferentes distâncias radiais.

O valor da concentração no solo foi obtido por meio da comparação entre as áreas dos picos do cromatograma e as áreas obtidas com a injeção do padrão com uma concentração conhecida, levando em conta as eficiências das extrações sólido-líquido e líquido-líquido.

O resultado referente à distância radial zero, correspondente ao centro das colunas, não está apresentado, já que não foi possível retirar o tebuthiuron das amostras de material orgânico humificado utilizando extração por solução aquosa de CaCl_2 .

Nas Figuras 21 a 24, os valores estão agrupados, representando, respectivamente, 25, 50, 100 e 180 dias de tratamento/incubação; estão nessa ordem mostrando tendência de diminuição no valor da concentração de tebuthiuron em todas as profundidades e distâncias radiais analisadas com o tempo. Contudo, não há um comportamento generalizado entre os resultados obtidos nas colunas com sítios reativos e sem sítios reativos. Em algumas profundidades e distâncias radiais, a concentração é menor nas colunas com os sítios reativos e, em outras, é menor em amostras provenientes das colunas sem os sítios reativos.

Aos 25 e 50 dias ocorreu o oposto do esperado: amostras provenientes das colunas com os sítios reativos apresentaram valores maiores de tebuthiuron do que aquelas provenientes de colunas sem esses sítios.

De modo geral, houve diminuição nos valores de concentração em todos os pontos amostrados com o decorrer do tempo, exceção feita à amostra representativa da posição raio 10,0 cm e camada de 0 a 15,0 cm. Já nas amostras representativas das colunas sem os sítios esse comportamento foi errático, contudo houve tendência de diminuição da concentração.

Os valores obtidos de concentração aos 180 dias estão, de modo geral, menores do que os esperados, expectativa essa baseada no valor médio da meia-vida do tebuthiuron, que é de 360 dias (TOMLIN, 1995). O que foi encontrado por Green e Karichoff (1990), Khandelwal e Rabideau (2000) e Macutkiewicz et al. (2003) em seus trabalhos de pesquisa pode ser uma possível explicação para o ocorrido: o tebuthiuron pode, com o passar do tempo, durante o período de tratamento, ter sido adsorvido por sítios de adsorção que necessitam de maior tempo para serem atingidos, e a metodologia de quantificação da sorção, ensaios de adsorção ou de equilíbrio em lote não consegue representar essa sorção que ocorre a longo prazo. Assim, nos

experimentos de laboratório, embora nos quais se tenha alcançado o equilíbrio, podem não ter sido atingido os sítios do solo de adsorção lenta do tebuthiuron.

Era esperado que as colunas com os sítios reativos apresentassem menores valores de concentração de tebuthiuron do que aquelas sem a criação dessas regiões reativas, o que não foi verificado.

Na concepção da técnica proposta estava implícita a necessidade de que o tebuthiuron fosse lixiviado para as regiões reativas criadas no solo. Em verdade, essa é a premissa básica da técnica de tratamento envolvendo criação de regiões reativas no solo (SUTHERSAN, 1997). Nessa técnica proposta, esse contato do tebuthiuron com as regiões reativas seria conseguido com o carreamento desse composto para os sítios reativos, sendo o agente transportador a água, e a hipótese era de que o tebuthiuron, devido à sua elevada solubilidade, seria transportado com a água aplicada para as regiões reativas, onde, em contato com a matéria orgânica, poderia ser retido e, ou, degradado. No entanto, no ensaio com as colunas a quantidade de água aplicada, que correspondeu apenas àquela perdida por evaporação, não foi suficiente para carrear o tebuthiuron para a região dos sítios reativos. A constatação de que a lâmina d'água aplicada não foi suficiente pode ser verificada pela distribuição uniforme de água nas colunas (Figuras 28 e 29). Além disso, durante a realização dos ensaios com colunas não ocorreu drenagem de água pela base destas.

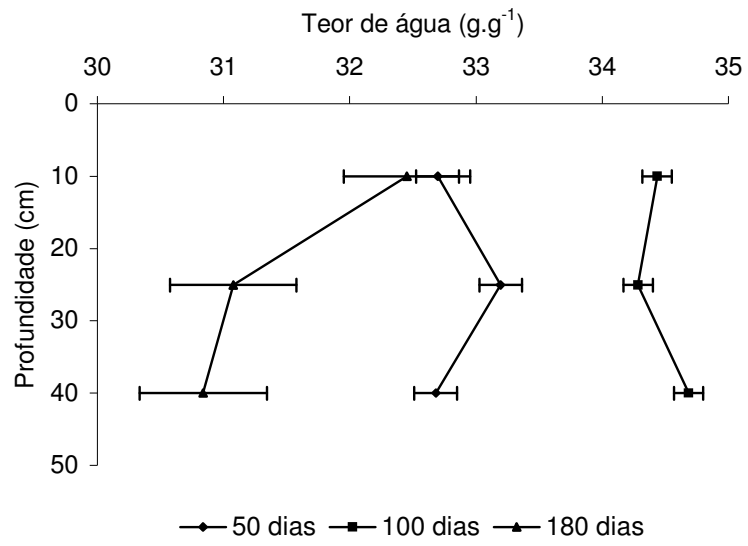


Figura 28 - Perfis de umidade nas colunas de solo com diferentes períodos de incubação do tebuthiuron. Barras de erro correspondem ao erro-padrão.

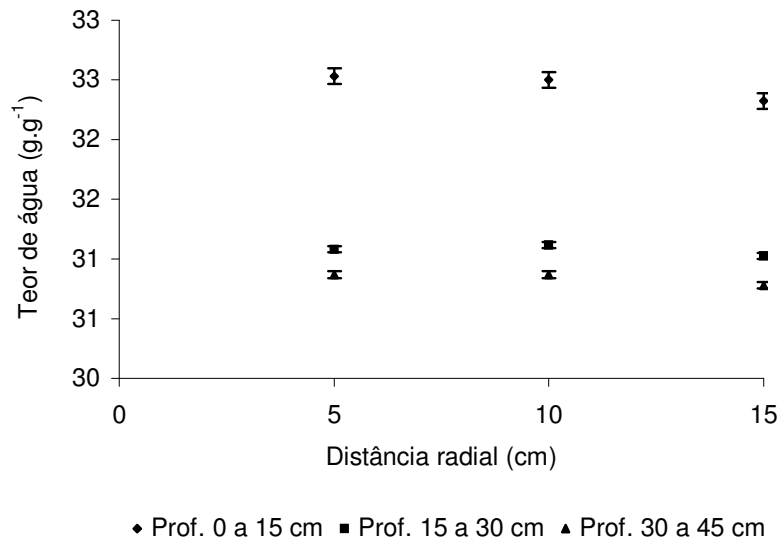


Figura 29 - Umidade nas colunas de solo a diferentes distâncias radiais no período de 180 dias de incubação. Barras de erro correspondem ao erro-padrão.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Até o início dos anos de 1980, os solos eram considerados excelentes filtros que apresentavam uma capacidade ilimitada de autodepuração. Acreditava-se que essas características atuando juntas impediriam que substâncias tóxicas depositadas em superfície atingissem as águas subterrâneas. Com o desenvolvimento das técnicas analíticas de detecção e quantificação de compostos químicos, demonstrou-se que isso não ocorria, haja vista a grande quantidade de produtos nocivos detectados desde então em amostras de solo e de águas superficiais e subterrâneas (ELABD et al., 1986; NRC, 1993b; FILIZOLA et al., 2002).

Ainda assim, a verificação do impacto da utilização de agroquímicos no Brasil ainda é incipiente. Bassi, citado pelo Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (1999), escreveu sobre os resultados do programa de microbacias na região de Chapecó, em Santa Catarina: "...os resíduos de agrotóxicos não foram monitorados por falta de condições laboratoriais".

Uma vez verificado que a concentração do composto no meio é maior do que a permitida pelas normas vigentes, é necessária a limpeza ou "o tratamento" do local. Atualmente, devido às vantagens que as técnicas *in situ* apresentam, elas têm sido preferidas em trabalhos de remediação de áreas contaminadas.

Os objetivos deste trabalho foram propor e avaliar uma técnica de tratamento *in situ* para solos contaminados com o herbicida tebuthiuron, visto

que esse herbicida, pelas suas características de alta mobilidade e meia-vida, é um potencial contaminante das águas subterrâneas.

A técnica proposta baseia-se nas hipóteses da tecnologia de inserção de sítios reativos no solo. Nessas regiões reativas criadas, o herbicida tebuthiuron seria interceptado e imobilizado. A efetividade do tratamento proposto foi avaliada utilizando-se um modelo físico constituído de colunas de PVC preenchidas com solo contaminado com tebuthiuron em concentração conhecida. No centro dessas colunas foi feito um furo, que foi preenchido com material orgânico humificado, e hipotetizou-se que o tebuthiuron seria carregado junto com a água aplicada, graças à sua alta solubilidade, para essa região reativa. As colunas foram deixadas em incubação por um prazo de até 180 dias.

O solo utilizado no preenchimento das colunas foi um Latossolo Vermelho álico coletado numa área onde não havia registro de aplicação do tebuthiuron.

Além do experimento com as colunas de solo, realizaram-se ensaios de eluição para obtenção dos parâmetros de transporte e ensaio de adsorção para determinação das isotermas de adsorção.

Amostras do solo e do material orgânico humificado provenientes das colunas e dos ensaios de adsorção e amostras de água proveniente dos ensaios de eluição foram analisadas por cromatografia gasosa, para quantificação do tebuthiuron presente. No preparo das amostras a serem analisadas por cromatografia gasosa, foi necessário realizar o procedimento de derivatização química do tebuthiuron, o qual não é estável à temperatura requerida para análise por essa técnica. Várias metodologias de derivatização foram testadas.

Com base nos resultados, pode-se afirmar que:

- As técnicas de derivatização testadas não apresentaram resultados satisfatórios, embora nos trabalhos consultados elas tenham mostrado excelente desempenho. A metodologia de derivatização que apresentou melhores resultados foi a desenvolvida a partir do uso do anidrido trifluoracético como agente derivatizante (SAUNDERS; VANATTA, 1974) e da piridina para controle do pH (DeMILO et al., 1978), utilizando-se o metanol como solvente.
- A isoterma que melhor representou a adsorção do tebuthiuron ao solo foi a de Freundlich, obtendo-se para os coeficientes os valores

de $k_f = 2,27$ e $n_f = 1,65$. O ajuste da isoterma linear resultou em um $R^2 = 0,91$, considerado baixo em ensaios de adsorção.

- O coeficiente de dispersão hidrodinâmica e o fator de retardamento, obtidos a partir dos ensaios de eluição, foram, respectivamente, $D_a = 4,49 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ e $R = 3,16$. O valor do coeficiente de adsorção, K_d , obtido a partir do ensaio de eluição, foi de $K_d = 1,14 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ e está mais próximo dos valores encontrados na literatura para esse herbicida.
- O valor do coeficiente de adsorção obtido a partir do ensaio de eluição ($K_d = 1,14 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$) foi menor do que aquele obtido a partir do ensaio de adsorção ($K_d = 13,46 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$), o que está de acordo com a literatura técnica consultada.
- A isoterma que melhor representou a adsorção do tebuthiuron ao material orgânico humificado, MOH, foi a de Freundlich, obtendo-se para os coeficientes os valores de $k_f = 5,36$ e $n_f = 2,43$ e um $R^2 = 0,98$.
- A adsorção do tebuthiuron ao material orgânico humificado, o qual não foi possível de ser retirado utilizando-se solução aquosa de CaCl_2 , é indício de ser possível reter esse herbicida no solo por meio da criação de zonas reativas compostas de matéria orgânica.
- A concentração de tebuthiuron nos solos das colunas com sítios reativos de material orgânico humificado não foi diferente daquela nas colunas sem esses sítios, provavelmente porque não foi aplicada uma quantidade de água suficiente para promover o carreamento do tebuthiuron para a região dos sítios reativos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, M. A.; FOLONI, J. M.; SCHAEFER, C. E.; FONTES, L. E.; KER, J. C. Adsorção e dessorção de atrazina em Latossolo Roxo. **Revista de Ciências**, v.1, n. 2, p. 51-58, 1999.

ALBUQUERQUE, M. A. **Degradation of atrazine in soil and subsurface**. Reading: University of Reading, 1995. 164 f. Thesis (Ph.D. on Soil Science) – University of Reading, Reading.

ALEXANDER, M. Biodegradation of chemicals of environmental concern. **Science**, v. 211, n. 4478, p. 132-138, 1981.

ANDRADE, R. **Adsorção de produtos de degradação de dissulfoton por frações de solo associadas a um material orgânico**. Viçosa, MG: DBQ/UFV, 2000. 127 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

AZEVEDO, A. S.; KANWAR, R. S.; PEREIRA, L. S. Atrazine transport in irrigated heavy and coarse textured soils, Part II: Simulations with the Root Zone Water Quality Model. **J. Agric. Engng. Res.**, v. 76, p. 341-354, 2000.

BAER, U.; CALVET, R. Fate of soil applied herbicides: Experimental data and prediction of dissipation kinetics. **J. Environ. Qual.**, v. 28, n. 6, p. 1765-1777, 1999.

BARRIUSO, E.; BAER, U.; CALVEET, R. Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine, and carbetamine by soils. **J. Environ. Qual.**, v. 21, n. 3, p. 359-367, 1992.

BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. New York: Dover Publications, Inc., 1972. 764 p.

BECK, A. J.; JONES, K. C. The effects of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil. **Chemosphere**, v. 32, n. 12, p. 2345-2358, 1996.

BENNETT, P. Notas de aula da disciplina Environmental Organic Geochemistry. Disponível em: <<http://www.geo.utexas.edu/courses/387e/PDF/sorption.pdf>> Atualizada em: 1998. Acesso em: 10 ago. 2001.

BENOIT, P.; BARRIUSO, E.; SOULAS, G. Degradation of 2, 4-D, 2, 4-Diclorophenol, and 4-Chlorophenol in soil after sorption on humified and non humified organic matter. **J. Environ. Qual.**, v. 28, n. 4, p. 1127-1135, 1999.

BERRADA, H.; FONT, G. M. J. C. Determination of urea pesticide residues in vegetable, soil, and water sample. **Crit. Rev. Anal. Chem.**, v. 33, n. 1, p. 19-41, 2003.

BLAU, K.; HALKET, J. M. The selection of derivatives. In: BLAU, K.; HALKET, J. M. (Ed.). **Handbook of derivatives for chromatograph**. 2. ed. Baffins Lane: John Wiley and Sons Ltd., 1993. p. 1-10.

BLAU, K. Acylation. In: BLAU, K.; HALKET, J. M. (Ed.). **Handbook of derivatives for chromatograph**. 2. ed. Baffins Lane: John Wiley and Sons Ltd., 1993. p. 31-50.

BONATO, P. S.; LANCHOTE, V. L.; DREOSSI, S. A. C.; GOMES, M. A.; CERDEIRA, A. L.; CARVALHO, D. High performance liquid chromatograph screening and gas chromatograph-mass spectrometry confirmation of tebuthiuron residues in drinking water. **J. High. Resolut. Cromatogr.**, v. 22, n. 4, p. 239-241, 1999. (Short Communications).

BOLAN, N. S.; BASKARAN, S. Biodegradation of 2,4-D herbicide as affected by its adsorption-desorption behavior and microbial activity of soils. **Aust. J. Soil Res.**, v. 34, n. 6, p. 1041-1053, 1996.

BORGES JR.; J. C.; FERREIRA, P. A. **DISP (Programa para o cálculo de coeficientes de dispersão e difusão e fator de retardamento)**. Universidade Federal de Viçosa. Versão. 1.1d. 2004.

BOVEY, R. W.; MEYER, R. E.; HEIN, JR.; H. Soil persistence of Tebuthiuron in the Claypan resource area of Texas. **Weed Sci.**, v. 30, n. 2, p. 140-144, 1982.

BOVEY, R. W.; MEYER, R. E. Control of huisache with soil applied herbicides. **J. Range Manage.**, v. 29, n. 3, p. 179-182, 1979.

BOWMAN, B. T. Conversion of Freundlich adsorption values to the mole fraction format and use of S_y values to express relative adsorption of pesticides. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 46, n. 4, p. 740-743, 1982.

BRIXIE, J. M.; BOYD, S. A. Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce leachable pentachlorophenol. **J. Environ. Qual.**, v. 23, n. 6, p. 1283-1290, 1994.

CALDAS, E. D. de SOUZA, L. C. K Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Rev. Saúde Pública**, v. 34, n. 5, p. 529-537, 2000.

CARLSON, C. **Influences of sorption on microbial degradation of organic substances**. Disponível em: <<http://www.ecotox.lu.se/STAFF/CK/Introduc.htm>>. Acesso em: 10 ago. 2001.

CELIS, R.; KOSKINEN, W. C.; CECCHI, A. M.; BRESNAHAN, G. A.; CARRISOZA, M. J.; ULIBARRI, M. A.; PAVLOVIC, I.; HERMOSIN, M. C. Sorption of the ionizable Pesticide imazamox by organo-clays and organohydrotalcites. **J. Environ. Science and Health – Part B Pest.; Food Contam. and Agric. Wastes**, v. 34, n. 6, p. 929-941, 1999.

CHANG, S. S.; STRITZKE, J. F. Sorption, movement and dissipation of tebuthiuron in soils. **Weed Sci.**, v. 25, n. 2, p. 184-187, 1977.

CHEN, Z.; XING, B.; MCGILL, W. B. A unified sorption variable for environmental applications of Freundlich equation. **J. Environ. Qual.**, v. 28, n. 5, p. 1422-1428, 1999.

CHEN, Z.; XING, B.; MCGILL, W. B.; DUDAS, M. J. α -naphthol sorption as regulated by structure and composition of organic substances in soils and sediments. **Can. J. Soil Sci.**, v. 70, p. 513-522, 1996.

CHEN, Z. M.; WANG, Y. H. Chromatographic methods for the determination of pyrethrin and pyrethroid pesticide residues in crops, foods and environmental samples. **J. Chromat.**, v. 754, n. 1-2, p. 367-395, 1996.

CHENG, H. H. Pesticides in the soil environment. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: Process, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, Inc., 1990. p. 1-5. (Number 2 in the Soil Science Society of America Book Series).

CLEMENTE, R. S.; PRASHER, S. O.; BARRINGTON, S. F. PESTFADE, a new pesticide fate and transport model: model development and verification. **Trans. ASAE**, v. 36, n. 2, p. 357-367, 1993.

COMMITTEE ON LONG-RANGE SOIL AND WATER CONSERVATION. **Soil and water quality**: An agenda for agriculture. Washington: National Academy Press, 1993. 498 p.

CORNEJO, J.; HERMOSÍN, M. C. Adsorption of 2,4-D on organoclay. In: MANSOUR, M. (Ed.). **Fate and prediction of environmental chemicals in soil, plants, and aquatic systems**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. p. 43-49.

CORRÊA, M. M. **Desenvolvimento e teste de modelo de transporte unidimensional de soluto no solo**. Viçosa, MG: DEA/UFV, 2001. 104 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

COX, L.; CELIS, R.; HERMOSIN, M. C.; BECKER, A. Porosity and herbicide leaching in soils amended with olive-mill wastewater. **Agric. Ecosyst. Environ.**, v. 65, p. 151-161, 1997.

COX, L.; HERMOSIN, M. C.; CORNEJO, J. Sorption of metamitron on soils with low organic matter content. **Chemosphere**, v. 32, n. 7, p. 1391-1440, 1996.

CRISWELL, J. Pesticides and water. In: **Water quality handbook for nurseries**. Oklahoma State University, 2001. p. 21-26. (circular E - 951).

CROCKER, F. H.; GUERIN, W. F.; BOYD, S. A. Sorption, movement and dissipation of tebuthiuron in soils. **Environ. Sci. Technol.**, v. 29, n. 12, p. 2953-2958, 1995.

de JONGE, H.; de JONGE, L. W. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy soil. **Chemosphere**, v. 39, n. 5, p. 753-763, 1999.

DeMILO, A. B.; TERRY, P. H.; RAINS, D. M. Simple derivatization procedure for gas-liquid chromatographic analysis of diflubenzuron in pond water for analysis of its trifluoromethyl analog penfluron in Boll Weevils. **J. Assoc. Off. Chem.**, v. 61, n. 3, p. 629-635, 1978.

DIXON, M. L.; BROWN, E. A. **Your drinking water**: Pesticides. Circular 819-6. 1992. Disponível em: <<http://www.ces.uga.edu/pubcd/C819-6W.html>>. Acesso em: 30 nov. 2004.

- ELABD, H.; JURY, W. A.; CLIATH, M. M. Spatial variability of pesticide adsorption parameters. **Environ. Sci. Technol.**, v. 20, n. 3, p. 256-260, 1986.
- EMMERICH, W. E.; HELMER, J. D.; KENARD, K. G.; LANE, L. J. Fate and effectiveness of tebuthiuron applied to a rangeland watershed. **J. Environ. Qual.**, v. 13, n. 4, p. 382-386, 1984.
- ENFIELD, C. G.; YATES, S. R. Organic transport to groundwater. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment**: Process, impacts, and modeling. Madison: Soil Science Society of America, Inc., 1990. p. 271-302. (Number 2 in the Soil Science Society of America Book Series).
- ESSINGTON, M. E.; TYLER, D. D.; WILSON, G. W. Fluometuron behavior in long-term tillage plots. **Soil Sci.**, v. 160, n. 6, p. 405-414, 1995.
- FERREIRA, P. A. **Manejo de água planta em solos salinos**. Viçosa, MG: DEA/UFV, 1999, 109 p. (Notas de aula da disciplina Manejo de Água-Planta em Solos Salinos).
- FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesq. Agropec. Bras.**, v. 37, n. 5, p. 659-667-1293, 2002.
- FLAIG, W. An introductory review on humic substances: aspects of research on their genesis, their physical and chemical properties, and their effect on organisms. In: POVOLEDO, D.; GOLTERMAN, H. L. (Eds.). **Humic substances - Their structure and function in the biosphere**. INTERNATIONAL MEETING HUMIC SUBSTANCES, 1972. **Proceedings....** Nieuwersluis: Centre for Agricultural Publishing and Documentation, 1975. p. 19-42.
- FOUQUÉ-BROUARD, C. M.; FOURNIER, J. M. Adsorption - desorption and leaching of phenylurea herbicides on soils. **Talanta**, v. 43. p. 1793-1802, 1996.
- GEISSBÜHLER, H.; MARTIN, H.; VOSS, G. The substituted ureas. In: KAUFMAN, D. D.; KEARNEY, P. C. (Eds.). **Herbicides**: Chemistry, degradation, and mode of action. New York: Marcel Dekker, Inc., 1975. p. 210-293.
- GEISSBÜHLER, H. The substituted ureas. In: KEARNEY, P. C.; KAUFMAN, D. D. (Eds.). **Degradation of herbicides**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1969. p. 79-111.
- GERSTL, Z. An update on the K_{oc} concept in regard to regional scale management. **Crop Protection**, v. 19, n. 8-10, 12, p. 643-648, 2000.

GREEN, R. E.; KARICKHOFF, S. W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: Process, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, Inc., 1990. p. 79-101. (Number 2 in the Soil Science Society of America Book Series).

GROVER, R. Adsorption and desorption of urea herbicides in soil. **Can. J. Soil Sci.**, v. 55, p. 127-135, 1975.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HATZIOS, K. K.; PENNER, D.; BELL, D. Inhibition of photosynthetic electron transport in isolated spinach chloroplasts by two 1,3,4-thiadiazolyl derivatives. **Plant Physiol.**, v. 65, n. 2, p. 319-321, 1979.

HIMEL, C.; LOATS, H.; BAILEY, G. W. Pesticides sources to the soil and principles of spray physics. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: Process, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, Inc., 1990. p. 1-5. (Number 2 in the Soil Science Society of America Book Series).

HUDDLESTON, J. H. **An overview of the Oregon Water Quality Aid**. Oregon: Oregon State University Extension Service. 1998. 4 p. (EM 8705).

IBARRA, F. A.; MORTON, H. L. Tebuthiuron residues in Chihuahuan and Sonoran deserts soils. **Proc. West Soc. Weed Sci.**, v. 37, p. 113-117, 1984.

JURY, W. A.; GARDNER, W. **Soil physics**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991. 328 p.

KANWAR, R. S.; STOLTENBERG, D. E.; PFEIFER, R.; KARLEN, D. L.; COLVIN, T. S.; HONEYMAN, M. Long-term effects of tillage and crop rotation on the leaching of nitrate and pesticides to shallow groundwater. **Irrigation and Drainage**, p. 655-661, 1991.

KHANDELWAL, A.; RABIDEAU, A. J. Enhancement of soil-bentonite barrier performance with addition of natural humus. **J. Cont. Hydrol.**, v. 45. n. 3-4, p. 267-282, 2000.

KERLE, E. A.; JENKINS, J. J.; VOGUE, P. A. **Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection**. Oregon: Oregon State University Extension Service. 1996. 8 p. (EM 8561).

KIRKHAN, D.; POWERS, W. L. **Advanced soil physics**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1972. 534 p.

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

KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: Mechanism. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: Process, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, Inc., 1990. p. 51-77. (Number 2 in the Soil Science Society of America Book Series).

KUBO, H.; SATO, R.; HAMURA, I.; OHI, T. Herbicidal activity of 1, 3, 4 - thiadiazole derivatives. **J. Agric. Food Chem.**, v. 18, n. 1, p. 60-65, 1970.

LAGE, K. A. **Efeito da remoção de frações do solo, da adição de matéria orgânica e do incubação na adsorção do aldicarbe**. Viçosa, MG: DBQ/UFV, 2001. 73 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

LAVORENTI, A. Remobilização e transporte de resíduos ligados de pesticidas ao solo. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO. **Anais...** Piracicaba, SP: USP, 2002. p. 70-78.

LOCKE, M. A.; HARPER, S. S.; GASTON, L. A. Metribuzin mobility and degradation in undisturbed soil columns. **Soil Sci.**, v. 157, n. 5, p. 279-280, 1994.

LOH, A.; FRANK, R.; DECKER, O. D. Tebuthiuron. In: ZWEIG, G. (Ed.). **Analytical Methods for Pesticides, plant growth regulations and food additives**. New York: Academic Press, 1980. p. 351-361.

LOPES, N. P. **Adsorção do triadimenol por frações de solo associadas a um composto de lixo urbano**. Viçosa, MG: DBQ/UFV, 1999. 118 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

LUNA, J. L.; SALES, L. T.; SILVA, R. F. AGROTÓXICOS: Responsabilidade de Todos” (Uma abordagem da questão dentro do paradigma do desenvolvimento sustentável). Disponível em: <http://www.prt6.gov.br/forum/downloads/Artigo1_Adeilson.doc>. Acesso em: 6 maio 2003.

MACUTKIEWICZ, E.; ROMPA, M.; ZYGMUNT, B. Sample preparation and chromatographic analysis of acidic herbicides in soil and sediment. **Crit. Rev. Anal. Chem.**, v. 33, n. 1, p. 1-17, 2003.

MAHLER, R. L.; HOMAN, H. W.; CARPENTER, G. P. **Pesticides and their movement in soil**. University of Idaho. 2002. (CIS 865). Disponível em: <<http://www.uidaho.edu/wq/wqpubs/cis865.html>>. Acesso em: 10 nov. 2004.

MAMOUNI, A.; MANSOUR, M.; SCHMITT, P. Abiotic degradation pathways of selected pesticides in the presence of oxygen species in aqueous solution. In: MANSOUR, M. (Ed.). **Fate and prediction of environmental chemicals in soil, plants, and aquatic systems**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. p. 253-274.

MATOS, A. T.; COSTA, L. M.; FONTES, M. P. F.; MARTINEZ, M. A. Retardation factors and the dispersion-diffusion coefficients of Zn, Cd, Cu, and Pb in soils from Viçosa-MG, Brazil. **Trans. of ASAE**, v. 42, n. 4, p. 903-910, 1999.

MATOS, A. T. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG**. Viçosa, MG: DPS/UFV, 1994, 110 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

MATRANGOLO, P. F. R. **Avaliação da percolação do triadimenol no solo por cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência**. Viçosa, MG: DBQ/UFV, 1998. 67 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

MEYER, R. E.; BOVEY, R. W. Tebuthiuron formulations and placement effects on response of woody plants and soil residue. **Weed Sci.**, v. 36, n. 3, p. 373-378, 1988.

MEYER, R. E.; BOVEY, R. W. Control of honey mesquite (*Prosopis juliflora* var. *glandulosa*) and Macartney rose (*Rosa bracteata*) with soil applied herbicides. **Weed Sci.**, v. 30, n. 3, p. 378-384, 1979.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of soil behavior**. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1976. 422 p.

MORTON, H. L.; JOHNSEN, T. N.; SIMANTON, J. R. Movement of tebuthiuron applied to wet and dry rangeland soil. **Weed Sci.**, v. 37, n. 1, p. 117-122, 1989.

MUELLER, T. C.; MOORMAN, T. B.; LOCKE, M. A. Detection of herbicides using fluorescence spectroscopy. **Weed Sci.**, v. 40, n. 2, p. 270-274, 1992.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engin. Geol.**, v. 60, n. 1-4, p. 193-207, 2001.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL – NRC. **Soil and water quality**: An agenda for agriculture. Washington: National academy Press, 1993a. 497 p.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL – NRC. **In situ bioremediation**: When does it works? Washington: National Academy Press, 1993b. 207 p.

OGRAM, A. V.; JESSUP, R. E.; OU, L. T.; RAO, P. S. C. Effects of sorption on biological degradation rates of (2, 4,-dichlorophenoxy) acetic acid in soils. **Appl. and Environ. Microb.**, v. 49, p. 582-587, 1985.

OLIVEIRA JR.; R. S.; TORMENA, C. A. Dinâmica de herbicidas no solo e controle de plantas daninhas. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO. **Anais...** Piracicaba, SP: USP, 2002. p. 79-96.

OLIVEIRA JR.; R. S. **Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e a sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas**. Viçosa, MG: DFT/UFV, 1998. 83 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

ONGLEY, E. D. **Control of water pollution from agriculture**. FAO Irrigation and Drainage Paper N. 55. 1996. 101p.

PEIXOTO, M. F. S. P.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e formação de resíduos ligados de ¹⁴C-atrazina em Latossolo Vermelho Escuro e Glei Húmico. **Sci. Agric.**, v. 57, n. 1, 2000.

PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D.; CERDEIRA, A. L.; NEVES, M. C.; NICOLELLE, G. **Estudos de simulação da movimentação de herbicidas em solos com cana-de-açúcar na microbacia do córrego espreado Riberão Preto (SP)**. Jaguariúna,SP: EMBRAPA Meio Ambiente, 1999. 44 p. (EMBRAPA Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa 1).

PIRES, F. R. **Seleção de espécies para fitorremediação de solos contaminados com tebuthiuron**. Viçosa, MG: DFT/UFV, 2003. 65 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

PIWONI, M.; KEELEY, J. W. **Basic concepts of contaminant sorption at hazardous waste sites**. Ada: Environmental Protection Agency, 1990. 7 p. (EPA/540/4-90/053).

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO. **Anais...** Piracicaba, SP: USP, 2002. p. 40-50.

PREVEDELLO, C. L. **Física do solo**. Curitiba: Celso Luiz Prevedello, 1996. 446 p.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO - PNUD PROJETO BRA/94/016 (Área Temática: Agricultura Sustentável), 1999. 116 p. Disponível em: <www.atech.br/agenda21.as/download/workshop.pdf>. Acesso em: 1º ago. 2001.

RAMOS, V. B. N. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão de zinco e cobre obtidos usando soluções mono e multiespécies**. Viçosa, MG: DEA/UFV, 1998. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

REINHARD, M.; DEBROUX, J. New and emerging techniques for the detection of organic contaminants in water. In: WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY BOARD (Ed.). **Identifying future drinking water contaminants**. Washington: National Academy Press, 1999. 260 p.

REYES, C. C.; ZIMDAHL, R. L. Mathematical description of trifluralin degradation in soil. **Weed Sci.**, v. 37, n. 4, p. 604-608, 1989.

RICHARDIN, P. La chromatographie. Disponível em: <<http://www.culture.fr/culture/conservation/fr/methodes/chromato.htm>>. Acesso em: 13 jul. 2001.

RIJNAARTS, R. M.; BACHMANN, A.; JUMELET, J. C.; ZEHNDER, A, J. B. Effect of desorption and intraparticle mass transfer on the aerobic biomineralization of α -hexachlorocyclohexane in a contaminated calcareous soil. **Environ. Sci. and Tech.**, v. 24, n. 9, p. 1349-1354, 1990.

SANCHÉS-BRUNETE, C.; PÉREZ, R. A.; MIGUEL, E.; TADEO, J. L. Multiresidue herbicide analysis in soil samples by means of extraction in small columns and gas chromatography with nitrogen-phosphorus and mass spectrometric detection. **J. Chromat. A.**, v. 823, n. 1-2, p. 17-24, 1998.

SANCHEZ-CAMAZANO, M.; SANCHEZ-MARTINS, M. J.; POVEDA, E.; IGLESIAS-JIMENEZ, E. Study of the effect of exogenous organic matter on the mobility of pesticides in soils using thin-layer chromatography. **J. Chromat. A.**, v. 754, n. 1-2, p. 279-284, 1996.

SAUNDERS, D. G.; VANATTA, L. E. Derivatization and gas chromatographic measurement of some thermally unstable ureas. **Anal. Chem.**, v. 46, n. 9, p. 1319-1321, 1974.

SCHEUNERT, I. Transport and transformation of pesticides in soil. In: MANSOUR, M. (Ed.). **Fate and prediction of environmental chemicals in soil, plants, and aquatic systems**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. p. 1-22.

SHENG, G.; WANG, X.; WU, S.; BOYD, S. A. Enhanced sorption of organic contaminants by smectitic soils modified with a cationic surfactant. **J. Environ. Qual.**, v. 27, n. 4, p. 806-814, 1998.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, L. R. Biologia e controle de plantas daninhas. Viçosa, MG: DFT/UFV, 2001. 145 p.

SINCLAIR, G. E. **Enhanced degradation of atrazine**: Laboratory and field observation. London: University of Western Ontario, 1999. 149 f. Dissertation (MS on Plant Science) – University of Western Ontario, London.

SONON, L. S.; SCHWAB, A. P. Adsorption characteristics of atrazine and alachlor in Kansas soils. **Weed Sci.**, v. 43, n. 3, p. 461-466, 1995.

SOUZA, A. P. **Atividade do oxyfluorfen, 2, 4-D e glifosate em solos**. Viçosa, MG: DFT/UFV, 1984. 71 p.

STALIKAS, C. D.; KONIDARI, C. N. Analytical methods to determine phosphonic and amino group-containing pesticides. **J. Chromat. A.**, v. 907, p. 1-19, 2001.

STAN, H. J.; KLAFFENBACH, P. Determination of carbamate pesticides and some urea pesticides after derivatization with acetic anhydride by means of GC-MSD. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 3, p. 151-157, 1991.

STEINERT, W. G.; STRITZKE, J. F. Uptake and phytotoxicity of tebuthiuron. **Weed Sci.**, v. 25, n. 5, p. 390-395, 1977.

STEVENSON, F. J. Organic matter reactions involving herbicides in soil. **J. Environ. Qual.**, v. 1, n. 4, p. 333-343, 1972.

STIEGLER, J. H.; CRISWELL, J. T.; SMOTEM, M. D. **Pesticides in Groundwater**. Oklahoma State University, 1993. (Extension Facts Nº. 7459).

STOTT, D. E.; MARTIN, J. P.; FOCHT, D. D.; HAIDER, K. Biodegradação, estabilização in humus, and incorporation into soil biomass of 2,4-D and chlorocatechol carbons. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 47, n. 1, p. 66-70, 1983.

SUN, N. Z. **Groundwater pollution** - Mathematical modeling and numerical methods. Beijing: Geological Publishing House, 1989. 362 p. (Tradução: Fan Pengfei e Shi Delong, 1995).

SUTHERSAN, S. S. **Remediation engineering**: Design concepts. Boca Raton: CRC Press, 1997. 362 p.

TOMLIN, C. A. **World compendium**: The pesticide manual incorporating the agrochemical handbook. 3. ed. Crop protection Publications, 1995. 659 p.

TORRENTS, A.; JAYASUNDERA, S. The sorption of nonionic pesticides onto clays and the influence of natural organic carbon. **Chemosphere**, v. 35, n. 7, p. 1549-1565, 1997.

U.S. Department of Agriculture, Forest Service by Information Ventures, Inc. **Tebuthiuron**: Pesticide Fact Sheet. Disponível em: <<http://www.fs.fed.us/foresthealth/pesticide/tebuth.html>>. Acesso em: 9 abr. 2001.

U.S. Environmental Protection Agency – USEPA. **Treatment technologies for site cleanup**: Annual status report. [S.P]: USEPA, 2001. (EPA/542/R-01/004).

U.S. Environmental Protection Agency – USEPA. **Understanding variation in partition coefficient, K_d , values**. [S.P]: USEPA, 1999. 212 p. v. 1. (EPA/402/R-99/004A).

U.S. Environmental Protection Agency – USEPA. **Generic protocol for conducting environmental audits of federal facilities**. [S.P]: USEPA, 1996. 1611 p. (EPA 300-B-96-012 A\B).

U.S. Environmental Protection Agency – USEPA. **Considerations in deciding to treat contaminated unsaturated soils in situ**. [S.P]: USEPA, 1993. (EPA/540/S-94/500).

van der WERF, H. M. Assessing the impact of pesticides on the environment. **Agric. Ecosyst. Environ.**, v. 62, n. 2-3, p. 81-96, 1996.

van DEUREN, J.; LLOYD, T.; CHHETRY, S.; LIOU, R.; PECK, J. **Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide**. 4. ed. Alexandria: Platinum International, Inc., 2002. (U.S. Army Environmental Center) Disponível em: <http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html>. Acesso em: 10 mar. 2003.

van GENUCHTEN, M. Th.; WIERENGA, P. J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. I - Physical and mineralogical methods. Madison: Soil Sci. Soc. Am.; 1986. p. 1025-1054.

WAGENET, R. J.; RAO, P. S. C. Modeling pesticide fate in soils. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: Process, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, Inc., 1990. p. 351-399. (Number 2 in the Soil Science Society of America Book Series).

WALDRON, A. C. Pesticides and groundwater contamination. Ohio State University. Bulletin 820. Disponível em: <<http://ohioline.ag.ohio-state.edu/b820/index.html>>. Atualizada em: 1992. Acesso em: 10 jul. 2001.

WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY BOARD **Ground water models: Scientific and regulatory applications**. Washington: National Academy Press, 1990. 303 p.

WATSON, D. Chemical derivatization in gas chromatography. In: BAUGH, P. J. **Gas chromatography: A practical approach**. Oxford: Oxford University Press Inc., 1993. p. 133-170.

WEBER, J. B. Adsorption of Buthidazole, VEL 3510, Tebuthiuron, and Fluridone by organic matter, montmorillonite clay, exchange resins, and a sandy loam soil. **Weed Sci.**, v. 28, n. 5, p. 478-483, 1980.

WHISENANT, S. C.; CLARY, W. P. Tebuthiuron distribution in soil following application of pellets. **J. Environ. Qual.**, v. 16, n. 4, p. 397-402, 1987.

WILLIAM, R. D. **Tebuthiuron**. Disponível em: <<http://osu.orst.edu/dept/hort/weeds/agrichem.htm#>>. Atualizada em: 7 jul. 1998. Acesso em: 9 abr. 2001.

WORRALL, F.; FERNANDEZ-PEREZ, M.; JOHNSON, A. C.; FLORES-CESPEREDES, F.; GONZALEZ-PRADAS, E. Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. **Contam. Hydrol.**, v. 49, n. 3-4, p. 241-262, 2001.

XING, B.; PIGNATELLO, J. J. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and models sorbents. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, n. 11, p. 2432-2440, 1996.

YING, G. G.; WILLIAMS, B. Laboratory study on the interaction between herbicides and sediments in water systems. **Environ. Poll.**, v. 107, n. 7, p. 399-405, 1999.

ZWEIG, G.; SHERMA, J. **Handbook of chromatography**. Cleveland: CRC Press, 1974. 343 p.