

RUBEM SILVÉRIO DE OLIVEIRA JR.

RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS
DO SOLO E SORÇÃO, DESSORÇÃO E POTENCIAL
DE LIXIVIAÇÃO DE HERBICIDAS

RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS
DO SOLO E SORÇÃO, DESSORÇÃO E POTENCIAL
DE LIXIVIAÇÃO DE HERBICIDAS

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Curso de Fitotecnia, para
obtenção do título de "*Doctor Scientiae*"

VIÇOSA

MINAS GERAIS - BRASIL

SETEMBRO - 1998

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

T

Oliveira Jr., Rubem Silverio de, 1967-
O48r Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e
1998 sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas /
Rubem Silvério de Oliveira Jr. – Viçosa : UFV, 1998.
83p. : il.

Orientador: Francisco Affonso Ferreira
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa

1. Solos - Movimento de herbicidas. 2. Solos - Lixiviação.
3. Solos - Sorção de herbicidas. 4. Solos - Poluição. 5. So-
los - Propriedades químicas. I. Universidade Federal de Vi-
çosa. II. Título.

CDD. 19.ed. 631.41

CDD. 20.ed. 631.41

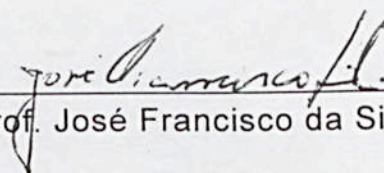
RUBEM SILVÉRIO DE OLIVEIRA JR.

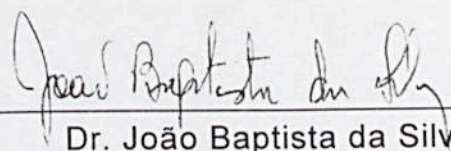
RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS
DO SOLO E SORÇÃO, DESSORÇÃO E POTENCIAL
DE LIXIVIAÇÃO DE HERBICIDAS

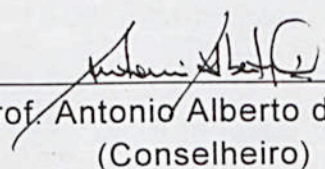
Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Curso de Fitotecnia, para
obtenção do título de "Doctor Scientiae"

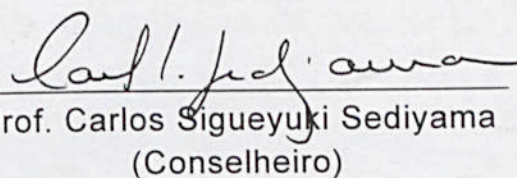
*A Adriana, Mariana, Amanda e Isabela,
por todos os momentos em que eu
disei: "Agora não..."*

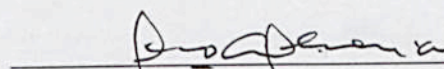
APROVADA: 20 de julho de 1998.


Prof. José Francisco da Silva


Dr. João Baptista da Silva


Prof. Antonio Alberto da Silva
(Conselheiro)


Prof. Carlos Sigueyuki Sedyama
(Conselheiro)


Prof. Francisco Affonso Ferreira
(Orientador)

AGRADECIMENTO

À Adriana, Mariana, Amanda e Isabela,
por todos os momentos em que eu
disse: "Agora não..."

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo indispensável apoio financeiro nos programas PICDT e Bêlsa-sandwich.

Ao Professor Francisco Afonso, pela profunda confiança depositada, pelo exemplo de seriedade profissional e pelo convívio agradável.

Ao Dr. Willem C. Kostinen, um muito querido amigo, pela admirável combinação de excelência científica e simplicidade, as quais serão uma permanente orientação em minha vida profissional.

Aos Professores Carlos Sigurdson Sereyana, Antonio Alberto da Silva, José Francisco da Silva e Dr. João Roberto da Silva, pelas críticas e sugestões, que tanto contribuíram para a qualidade deste trabalho.

Ao pessoal do Laboratório de Herbáreas e aos colegas de curso, em especial a Nádja e Mônica Pires, pela ajuda e pela convivência diária.

As famílias de Jurandir-Lúcia Fayal, Paulo-Roberto Costa e aos nossos vizinhos Marx Eliza-Nêto Andrade, pelo apoio e pelas amizades durante nossa estada em St. Paul.

Aos sogros Antonio e Cecilia e às cunhadas Alessandra e Andréa, pelo apoio incondicional nos momentos de maior dificuldade.

Ao Engenheiro-Agrônomo Donizeti Fornaroli, pelo envio de amostras de solo.

Aos funcionários do Setor de Capacitação Docente da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UEM, pela competência e presteza demonstradas durante meu afechamento.

Este trabalho não poderia ser concluído sem o auxílio e a capacidade de trabalho de Brian Barber, Kristin Norberg, Nan Weiridin,

AGRADECIMENTO

Amy e Chorona Cecchi, Ken Simonson, Greg Pillar, "Rafa" Celis, Minoru Yoneda, Mike Doolan e B.R. Khakural. Agradecimentos especiais também a Bill e Linda, por nos fazer sentir e compreender o sentido de *Minnesota* rice.

Aos demais que colaboraram para o êxito deste trabalho, À Universidade Federal de Viçosa e University of Minnesota, pelas oportunidades concedidas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo indispensável apoio financeiro nos programas PICDT e Bolsa-sandwich.

Ao Professor Francisco Affonso, pela profunda confiança depositada, pelo exemplo de seriedade profissional e pelo convívio agradável.

Ao Dr. William C. Koskinen, um muito obrigado especial, pela admirável combinação de excelência científica e simplicidade, as quais serão uma permanente orientação em minha vida profissional.

Aos Professores Carlos Siguelyuki Sedyama, Antonio Alberto da Silva, José Francisco da Silva e Dr. João Baptista da Silva, pelas críticas e sugestões, que tanto contribuíram para a qualidade deste trabalho.

Ao pessoal do Laboratório de Herbicidas e aos colegas de curso, em especial a Nádja e Mônica Pires, pela ajuda e pela convivência diária.

Às famílias de Jurandir-Lurdes Fagliari, Penha-Alberto Costa e aos nossos vizinhos Maria Elisa-Nélio Andrade, pelo apoio e pela amizade durante nossa estada em St. Paul.

Aos sogros Antonio e Cecília e às cunhadas Alessandra e Andréa, pelo apoio incondicional nos momentos de maior dificuldade.

Ao Engenheiro-Agrônomo Donizeti Fornarolli, pelo envio de amostras de solo.

Aos funcionários do Setor de Capacitação Docente da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UEM, pela competência e presteza demonstradas durante meu afastamento.

Este trabalho não poderia ser concluído sem o auxílio e a capacidade de trabalho de Brian Barber, Kristin Norberg, Nan Weirdin, Amy e Chorona Cecchi, Keri Simonson, Greg Pillar, "Rafa" Celis, Minoru Yoneda, Mike Doolan e B.R. Khakural. Agradecimentos especiais também a Bill e Linda, por nos fazer sentir e compreender o sentido de *Minnesota nice*.

Aos demais que colaboraram para o êxito deste trabalho, compartilho a alegria da missão alcançada.

BIOGRAFIA

RUBEM SILVÉRIO DE OLIVEIRA JR., filho de Rubem Silvério de Oliveira e Casturina Lopes de Oliveira, nasceu em Apucarana, PR, em 7 de agosto de 1967.

Em março de 1990, graduou-se em Agronomia pela UFV, ingressando logo a seguir no curso de mestrado em Fitotecnia, o qual concluiu em dezembro de 1992. Em março do mesmo ano, foi aprovado em concurso para docente da área de Ciência das Plantas Daninhas na Universidade Estadual de Maringá.

Em agosto de 1994, retornou à UFV para iniciar seu curso de doutorado nessa mesma área.

No período de março de 1997 a março de 1998, participou do programa de bolsa-sandwich da CAPES, tendo a oportunidade de desenvolver seus trabalhos de pesquisa relacionados à tese na University of Minnesota, em St. Paul, MN.

RESUL TADOS E DISCUSSÃO 16

LITERATURA CITADA 20

VARIABILIDADE ESPACIAL DA SORÇÃO/DESSORÇÃO DE IMAZETHAPYR	37
RESUMO	37
ABSTRACT	38
INTRODUÇÃO	38
MATERIAL E MÉTODOS	42
RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
LITERATURA CITADA	53
CONTEÚDO	
PREDIÇÃO DA SORÇÃO DE ALACHLOR BASEADA EM PROPRIEDADES DO SOLO	59
RESUMO	59
ABSTRACT	59
INTRODUÇÃO	Página
MATERIAL E MÉTODOS	viii
RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
ABSTRACT	x
LITERATURA CITADA	74
1. INTRODUÇÃO	1
2. RESUMO E CONCLUSÕES	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
APÊNDICE	81
SORÇÃO E POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DE HERBICIDAS EM SOLOS DO BRASIL	6
RESUMO	6
ABSTRACT	7
INTRODUÇÃO	8
MATERIAL E MÉTODOS	12
RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
LITERATURA CITADA	29

VARIABILIDADE ESPACIAL DA SORÇÃO/DESSORÇÃO DE IMAZETHAPYR	37
RESUMO	37
ABSTRACT	38
INTRODUÇÃO	38
MATERIAL E MÉTODOS	42
RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
LITERATURA CITADA	53
PREDIÇÃO DA SORÇÃO DE ALACHLOR BASEADA EM PROPRIEDADES DO SOLO	59
RESUMO	59
ABSTRACT	59
INTRODUÇÃO	60
MATERIAL E MÉTODOS	63
RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
LITERATURA CITADA	74
2. RESUMO E CONCLUSÕES	79
APÊNDICE	81

EXTRATO

OLIVEIRA JR., Rubem Silvério, D.S., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 1998. **Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas.** Orientador: Francisco Affonso Ferreira. Conselheiros: Carlos Sigueyuki Sedyama e Antonio Alberto da Silva.

Técnicas de equilíbrio de partição foram empregadas em ensaios de laboratório, para estudar a correlação entre propriedades dos solos e sorção, visando o estabelecimento de equações simples que proporcionassem a determinação dos coeficientes de partição a partir de resultados de análises de solo de rotina. Estudou-se ainda a variabilidade espacial da sorção e dessorção de alachlor e imazethapyr numa área de 31,4 ha, procurando fornecer subsídios à idéia de aplicação de doses variáveis desses herbicidas em função da variabilidade das propriedades do solo. Os valores dos coeficientes de partição (K_d e K_{oc}) dos herbicidas alachlor, atrazine, dicamba, hexazinone, imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron, simazine e sulfometuron, determinados em amostras de seis solos brasileiros, correlacionaram-se significativamente com o teor de carbono orgânico e CTC dos solos para a maior parte dos herbicidas. De modo geral, os herbicidas ácidos (dicamba, imazethapyr, metsulfuron,

nicosulfuron e sulfometuron) foram os que apresentaram menor sorção, ao passo que os herbicidas básicos (atrazine, hexazinone e simazine) e não-iônicos (alachlor) foram os mais sorvidos. A avaliação do potencial de lixiviação demonstrou que as sulfoniluréias e o hexazinone são potenciais lixiviadores em todos os solos e quealachlor, atrazine, simazine e dicamba podem ser considerados lixiviadores ou intermediários, dependendo do solo considerado. Para imazethapyr, a análise da variabilidade de K_d mostrou dois padrões distintos na distribuição espacial: áreas com $\text{pH} > 6,25$ e $K_d < 1,5$, em que a variação de K_d baseia-se primariamente na variação de pH , e áreas com $\text{pH} < 6,25$ e $K_d > 1,5$, em que outras propriedades do solo, como textura e teor de carbono orgânico, têm influência significativa na variação de K_d . Baseado na distribuição do pH do solo, que é uma propriedade de fácil determinação, o campo foi dividido em duas potenciais áreas de manejo, identificando-se áreas onde a sorção seria mínima, com alto potencial de perdas por lixiviação, produzindo-se informações para a avaliação de aplicações de doses diferenciadas de imazethapyr dentro desse campo. No caso dealachlor, os padrões de equilíbrio de sorção e de dessorção foram correlacionados com o teor de carbono orgânico do solo. Coeficientes de Freundlich (K_f e $K_{f,oc}$), estimados para amostras com teores crescentes de carbono orgânico, evidenciaram uma sorção moderada e dependente da concentração. Observou-se histerese pronunciada na dessorção, com o teor de carbono orgânico também influenciando esse processo. Com base em equações que descrevem a sorção como função do teor de carbono orgânico, critérios para doses diferenciais dealachlor para esse campo foram propostos.

K_{oc} values showed a smaller variation among soils than *K_d*. Evaluation of leaching potential demonstrated that sulfonylureas and hexazinone are ranked as leachers in all soils, and alachlor, atrazine, simazine and dicamba are leachers or transitional depending on soil type. For imazethapyr, the analysis of *K_d* variability showed two distinct patterns in spatial distribution: areas in which $\text{pH} > 8.25$ and $K_d < 1.5$, where *K_d* variation is based primarily on pH variation, and areas where in which $\text{pH} < 8.25$ and $K_d > 1.5$, where other soil properties, such as texture and OC content, have a significant influence on *K_d* variation. Based on soil pH distribution, which is a easily measured property, the field was divided in two potential management areas. This separation allowed identification of portions of the field where herbicide sorption would be minimal, with high potential for leaching losses to groundwater and provided background to

ABSTRACT

OLIVEIRA JR., Rubem Silvério, D.S., Universidade Federal de Viçosa, September, 1998. **Relationship between chemical and physical soil properties and sorption, desorption and leaching potential of herbicides.** Adviser: Francisco Affonso Ferreira. Committee members: Carlos Sigueyuki Sedyama and Antonio Alberto da Silva.

Using batch equilibration techniques, laboratory studies were conducted to establish correlations between sorption and soil properties, aiming the establishment of simple equations to predict partition coefficients from routine soil analysis. The spatial variability of imazethapyr and alachlor sorption-desorption was also studied for a 31.4 ha field, with the purpose to build up background to site-specific management of herbicide usage. Partition coefficients (*K_d*, *K_{oc}*) of the herbicides alachlor, atrazine, dicamba, hexazinone, imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron, simazine and sulfometuron determined in samples from six Brazilian soils showed a significant correlation with soil organic carbon (OC) content and CEC for most herbicides. In general, weak acid herbicides (dicamba, imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron and sulfometuron) were the least sorbed, whereas weak bases such as triazines and non ionic herbicides (alachlor) were the most sorbed.

K_{oc} values showed a smaller variation among soils than K_d . Evaluation of leaching potential demonstrated that sulfonylureas and hexazinone are ranked as leachers in all soils, and alachlor, atrazine, simazine and dicamba are leachers or transitional depending on soil type. For imazethapyr, the analysis of K_d variability showed two distinct patterns in spatial distribution: areas in which $pH > 6.25$ and $K_d < 1.5$, where K_d variation is based primarily on pH variation, and areas where in which $pH < 6.25$ and $K_d > 1.5$, where other soil properties, such as texture and OC content, have a significant influence on K_d variation. Based on soil pH distribution, which is a easily measured property, the field was divided in two potential management areas. This separation allowed identification of portions of the field where herbicide sorption would be minimal, with high potential for leaching losses to groundwater and provided background to evaluate the possibility of applying site-specific imazethapyr rates in this field. For alachlor, sorption and desorption patterns were correlated to soil organic carbon content. Estimated Freundlich coefficients for soil samples with increasing OC content indicated moderate, concentration dependent sorption. Significant hysteretic desorption from soil was observed and hysteresis was also dependent on organic carbon content. Based on simple equations describing sorption as a function of soil organic carbon content, criteria for differential rates of alachlor for this field are proposed.

1. INTRODUÇÃO

O movimento de um pesticida no solo depende basicamente das interações entre a sua estrutura molecular, a qual confere propriedades relacionadas a determinados grupos funcionais, e as características de solo e do manejo ao qual a área é submetida, além dos fatores climáticos. Como essas substâncias normalmente movem-se a partir da superfície do solo na forma de solução, a compreensão dos fatores que regulam as complexas interações de retenção é essencial para entender o comportamento dessas substâncias no solo.

A **retenção** refere-se à habilidade do solo de reter um pesticida ou outra molécula orgânica, evitando que ela se mova tanto dentro como para fora da matriz do solo. Dessa forma, retenção refere-se principalmente ao processo de sorção, mas também inclui absorção na matriz e na fração biológica de solo, plantas e microrganismos. A retenção controla e, por sua vez, é controlada por processos de transformação química e biológica e influencia de maneira pronunciada o transporte de pesticidas para a atmosfera e para o meio aquático, tanto superficial quanto subterrâneo. Obviamente, a retenção também é o fator primário que influencia a eficácia de herbicidas aplicados ao solo.

Adsorção é geralmente o termo usado em referência a um processo reversível, envolvendo a atração e retenção de uma substância química na superfície de uma partícula de solo por um período de tempo que depende da afinidade entre ambas. A distinção entre **adsorção** verdadeira (na qual camadas moleculares se formam na superfície de uma partícula de solo), **precipitação** (em que uma fase sólida separada se forma nas superfícies sólidas ou ligações covalentes com a superfície da partícula de solo acontecem) e **absorção** nas partículas de solo e organismos é difícil. Na prática, a adsorção é usualmente determinada apenas por meio do desaparecimento da substância química a partir da solução do solo; o termo adsorção é normalmente substituído por um outro mais geral: **sorção** (KOSKINEN e HARPER, 1990). Sorção refere-se, portanto, a um processo geral, sem distinção entre os processos específicos de adsorção, absorção e precipitação. O processo individual de sorção é profundamente complexo. Esta complexidade é basicamente fruto da heterogeneidade do solo e da sua contigüidade com sistemas biológicos, atmosféricos e aquáticos. Desse modo, uma das chaves para o entendimento dos mecanismos do processo de retenção é a composição da matriz do solo.

A avaliação da sorção é feita normalmente por meio da estimativa de coeficientes, denominados coeficientes de partição, coeficientes de partição solo-água, coeficientes de sorção, coeficientes de adsorção ou constantes de adsorção. Neste trabalho será adotado o termo coeficiente de partição para denominar a relação entre as concentrações de herbicida em solução e aquelas sorvidas ao solo. O K_d , às vezes, não é suficientemente exato para descrever a sorção de um pesticida em uma faixa mais ampla de concentrações. As relações entre as concentrações em solução e na fase sólida podem, então, ser descritas por isotermas. Para a determinação de uma isoterma, é necessário determinar-se o K_d em diferentes concentrações iniciais do herbicida em solução. A isoterma de Freundlich tem sido a mais utilizada para descrever esse fenômeno, constituindo-se num ajuste empírico que produz os coeficientes K_f e $1/n$.

A constante ou o coeficiente de Freundlich (K_f) representa a intensidade da sorção, ao passo que $1/n$ leva em conta a não-linearidade da isoterma de sorção ou de dessorção. Quando $n = 1$, a sorção seria linearmente proporcional à concentração da solução de equilíbrio; conseqüentemente, K_d e K_f se equivalem. Entretanto, quando n se desvia da unidade, o K_d torna-se específico para a concentração na qual ele foi determinado, e K_f torna-se o coeficiente mais adequado para descrever a sorção de um herbicida.

O valor de K_d ou K_f representa uma medida da sorção do pesticida pelo solo. O teor de carbono orgânico é, aparentemente, o melhor parâmetro isolado para prever o coeficiente de partição para pesticidas hidrofóbicos, não-iônicos (KARICKHOFF, 1981). O coeficiente de partição para um determinado pesticida, quando normalizado para o teor de carbono orgânico do solo, seria essencialmente independente do tipo de solo (WAGENET e RAO, 1990). Isso levou à definição do coeficiente de partição normalizado para o teor de carbono orgânico, K_{oc} . De forma análoga, a normalização do coeficiente de Freundlich, em relação ao teor de carbono orgânico, deu origem ao K_f,oc .

A liberação, pelo solo, de moléculas anteriormente sorvidas denomina-se **dessorção**. A intensidade da dessorção reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo. Em alguns casos, a sorção é completamente reversível; em outros, apenas parte do herbicida sorvido retorna à solução do solo, dando origem ao fenômeno denominado histerese. Nesse caso, as isotermas de sorção e de dessorção diferem entre si; a isoterma de dessorção geralmente tende a se afastar de zero quando a concentração do herbicida em solução tende a zero. Diversas explicações têm sido propostas no intuito de elucidar a não-singularidade das isotermas de dessorção, porém as mais aceitas são: (a) transformações químicas ou biológicas que o composto em questão pode sofrer, (b) falhas no estabelecimento do equilíbrio e (c) problemas inerentes à metodologia (PIGNATELLO, 1989).

Revisão ampla da literatura demonstra que muito menos atenção tem sido dada à dessorção do que à sorção. A absorção pelas plantas, a eficácia e o transporte dependem em grande parte do equilíbrio entre sorção e dessorção. Segundo BARRIUSO e CALVET (1992), mais trabalhos nessa área deveriam ser direcionados à descrição mais detalhada do processo de dessorção e ao estabelecimento de relações mais genéricas entre os valores do coeficiente de partição, K_d , e as propriedades dos solos.

Quando um herbicida é aplicado ao solo, ele tende a atingir um equilíbrio entre a fase sorvida e a que permanece em solução. Nessa condição, assume-se que a concentração de herbicida sorvido ao solo seja diretamente proporcional à concentração em solução, e esta é a pressuposição que permite o estabelecimento dos coeficientes numéricos que quantificam tanto a sorção quanto a dessorção.

A descrição detalhada acerca da presença de herbicidas nas fases sólida e líquida é um componente essencial de qualquer modelo matemático de simulação do comportamento dessas moléculas no solo, além de ser um instrumento eficaz no entendimento de processos como absorção pelas plantas e eficácia de controle, potencial de dano para culturas subseqüentes e contaminação de mananciais hídricos. Dessa forma, este trabalho teve por objetivos:

- (a) Verificar a correlação dos coeficientes de partição com propriedades dos solos, visando estabelecer modelos simples de determinação desses coeficientes com base em dados disponíveis em análises de solo de rotina.
- (b) Determinar os coeficientes de partição de herbicidas em seis solos brasileiros, avaliando o seu potencial teórico de lixiviação.
- (c) Estudar a variabilidade espacial da sorção e da dessorção de imazethapyr e alachlor, visando fornecer subsídios à idéia de aplicação de doses variáveis desses herbicidas em função da variabilidade espacial da sorção no campo.

SORÇÃO E POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DE HERBICIDAS EM SOLOS DO BRASIL

RESUMO

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARRIUSO, E., CALVET, R. Soil type and herbicides adsorption. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, v.46, n.1/3, p.117-128, 1992.
- KARICKHOFF, S.W. Semi-empirical estimation of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. **Chemosphere**, v.10, n.8, p.833-846, 1981.
- KOSKINEN, W.C., HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modelling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.51-57. (Book Series, number 2)
- PIGNATELLO, J.J. Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. In: SAWHNEY, B.L., BROWN, K.W. (Ed.). **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. Madison: Soil Society of America and the American Society of Agronomy, 1989. p.45-79. (SSSA Special Publication, 22)
- WAGENET, R.J., RAO, P.S.C. Modelling pesticide fate in soils. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modelling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.351-399. (Book Series, 2)

SORÇÃO E POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DE HERBICIDAS EM SOLOS DO BRASIL

RESUMO

Coeficientes de partição (K_d , K_{oc}) dos herbicidas alachlor, atrazine, dicamba, hexazinone, imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron, simazine e sulfometuron foram determinados em amostras de seis solos brasileiros, por meio do método de equilíbrio de partição. O coeficiente GUS foi utilizado para estimar o potencial de lixiviação, calculando-se os valores de meia-vida a partir dos quais os produtos seriam classificados como lixiviadores. Os valores de K_d encontrados correlacionaram-se significativamente com o teor de carbono orgânico (CO) e a CTC dos solos para a maior parte dos herbicidas. De modo geral, os herbicidas ácidos fracos (dicamba, imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron e sulfometuron) foram os que apresentaram menor sorção, ao passo que os herbicidas caracterizados como bases fracas (atrazine, hexazinone e simazine) ou não-iônicos (alachlor) foram os mais sorvidos. Os valores de K_{oc} foram menos variáveis entre solos do que os de K_d . Atrazine, alachlor e simazine, nessa ordem, apresentaram os maiores valores de K_d e K_{oc} , independentemente do tipo de solo. No caso das sulfoniluréias, a sorção foi inversamente proporcional ao pKa dos compostos. A avaliação do potencial de lixiviação demonstrou que as sulfoniluréias e o hexazinone são potenciais lixiviadores em todos os solos e que alachlor, atrazine, simazine e dicamba podem ser considerados lixiviadores ou intermediários, dependendo do solo considerado. Os resultados discutidos neste trabalho fornecem indicações para a seleção de herbicidas ou grupos químicos, os quais devem, prioritariamente, ser avaliados com relação ao seu potencial de lixiviação em condições de campo, em função de seu potencial de contaminação do lençol aquático subterrâneo.

Palavras-chave: Sorção, lixiviação, movimento de herbicidas no solo, matéria orgânica, solos tropicais.

Nomenclatura: Alachlor (2-cloro-N-(2,6-dietilfenil)-N-(metoximetil) acetamida), atrazine (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina), dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico), hexazinone (3-ciclohexil-6-(dimetilamina)-1-metil-1,3,5-triazina-2,4 (1H, 3H)-diona, imazethapyr (ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-etil-3-piridinacarboxílico), metsulfuron (ácido 2-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazina-2-il)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzóico), nicosulfuron (2-[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-N-N-dimetil-3-piridinacarboxamida), simazine (6-cloro-N-N'-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina), sulfometuron (ácido 2-[[[(4,6-dimetil-2-pirimidinil) amino]carbonil]amino] sulfonil]benzóico).

ABSTRACT

SORPTION AND LEACHING POTENTIAL OF HERBICIDES IN BRAZILIAN SOILS

Partition coefficients (K_d , K_{oc}) of the herbicides alachlor, atrazine, dicamba, hexazinone, imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron, simazine and sulfometuron were determined in samples from six Brazilian soils, using a batch equilibration method. The Groundwater Ubiquity Score (GUS) was used to estimate the leaching potential, by means of calculation of half-life periods that would rank these herbicides as leachers. The K_d values found showed a significant correlation with soil organic carbon content (OC) and CEC for most herbicides. In general, weak acid herbicides (dicamba, imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron and sulfometuron) were the least sorbed, whereas weak bases such as triazines and non ionic herbicides (alachlor) were the most sorbed. K_{oc} values showed a smaller variation among soils than K_d . Atrazine, alachlor and simazine had the highest K_d and K_{oc} values, in all soils. For sulfonyleureas, sorption was inversely correlated to the pKa values. The

hexazinone are leachers in all soils, and alachlor, atrazine, simazine and dicamba are leachers or transitional depending on soil type. Results discussed in this paper provide background to select herbicides or chemical groups which should be priorly evaluated in field conditions with regard to their leaching potential to groundwater.

Key-words: Sorption, leaching, movement of herbicides in soil, organic matter, tropical soils.

INTRODUÇÃO

Os herbicidas foram responsáveis por 56% do volume total de negócios com agrotóxicos no Brasil no ano de 1997. O volume de negócios com esses produtos nesse ano atingiu a cifra de 2,1 bilhões de dólares (Sindicato Nacional da Indústria de Defensivos Agrícolas - SINDAG, 1998), o que representa de 5 a 6% do consumo mundial (Associação Nacional de Defesa Vegetal - ANDEF, 1997).

Boa parte das aplicações é feita diretamente no solo; nesse caso, tanto a eficiência no controle de plantas daninhas quanto o destino final no ambiente são controlados pela forma com que essas moléculas se comportam no solo. A sorção é um dos principais processos que regulam a lixiviação de herbicidas, e este processo tem sido extensamente caracterizado em solos provenientes de clima temperado. No entanto, solos tropicais, química e fisicamente distintos, têm recebido muito pouca atenção na literatura. Trabalhos conduzidos no sentido de avaliar a mobilidade de herbicidas em solos brasileiros têm utilizado principalmente a técnica de bioensaios (Costa, 1997; Pires et al., 1997; Souza, 1998) e têm evidenciado a necessidade de uma avaliação mais detalhada dos fatores que controlam a sorção dessas substâncias pelo solo.

O potencial de contaminação do lençol freático por um composto orgânico, tal como um pesticida, depende de sua mobilidade. Avaliações da mobilidade de um pesticida podem envolver aproximações diretas ou

indiretas. A avaliação direta envolve a aplicação desses compostos no campo ou em colunas de solo, a coleta de amostras no perfil do solo *in situ* e a análise das mesmas através de rotinas analíticas, as quais envolvem procedimentos trabalhosos e demorados, além de serem de alto custo. As estimativas indiretas baseiam-se na medida de um parâmetro indicador, que é usado no cálculo de índices para ranqueamento relativo da mobilidade. O coeficiente de partição (K_d) e o coeficiente de partição normalizado para o teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}) têm sido os coeficientes mais usados para esse fim (Khan e Liang, 1989).

Alachlor, atrazine e simazine, assim como seus produtos de degradação, estão entre os pesticidas mais detectados em lençóis aquáticos subterrâneos, sendo extensamente documentadas suas presenças como contaminantes nesses locais (Pereira e Rostad, 1990; Thurman et al., 1991, 1992 e 1996; Squillace e Thurman, 1992; Buhler et al., 1993; Pereira e Hostettler, 1993; Domagalsky, 1996; Domagalsky et al., 1997; Kolpin et al., 1997; Ma e Spalding, 1997). Esse fato gerou inclusive a obrigatoriedade da referência acerca do potencial que esses herbicidas possuem de contaminação de águas subterrâneas em rótulos de embalagens comerciais nos EUA. No caso particular de atrazine, o número crescente de relatos de contaminação de mananciais hídricos subsuperficiais acima do limite de potabilidade ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$) levou à redução da dose máxima recomendada na França, de $3,0$ para $1,5 \text{ kg ha}^{-1}$, e à proibição de seu uso na Alemanha, onde foi substituído pelo terbuthylazine (Dousset et al., 1997).

Alta solubilidade em água (33.000 mg L^{-1} , a 25°C) e baixa sorção ao solo (Rhodes, 1980; Bouchard e Lavy, 1985) sugerem que hexazinone tenha potencial para movimentação no perfil do solo. Na Geórgia (EUA), hexazinone foi detectado tanto na água de escoamento superficial quanto no fluxo descendente de água no solo por vários meses após a aplicação de uma dose de $1,62 \text{ kg ha}^{-1}$ na forma peletizada (Bouchard et al., 1985). A avaliação de diversos herbicidas quanto ao potencial de contaminação do suprimento de água potável subterrânea do Havaí classificou

hexazinone como um dos herbicidas mais lixiviáveis para as condições simuladas, o que seria posteriormente confirmado pela sua detecção no lençol freático daquele estado por dois laboratórios diferentes (Khan e Liang, 1989). Hexazinone foi detectado em diversos estados do sul dos Estados Unidos, em 10 dos 11 locais onde amostras de água foram coletadas, com detecções variando de 1,3 a 2.300 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Michael e Neary, 1993). Estima-se que a massa desse herbicida transportada anualmente ao longo do rio Mississippi seja de 5.000 kg, em razão da sua utilização no controle de plantas daninhas em florestas de Pinus, antes do plantio das mudas (Pereira e Hostettler, 1993).

Dicamba é mais móvel no solo do que outros herbicidas ácidos, como picloram e 2,4-D (Helling, 1971; Grover, 1977). Esse herbicida é considerado de uso restrito pela U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), agência estatal responsável pela fiscalização ambiental americana, em virtude de seu alto potencial de lixiviação. O monitoramento de sua movimentação em colunas de solo evidenciou a tendência de dicamba ser altamente móvel e facilmente lixiviado, o que resultou em altas concentrações nos efluentes das colunas (Smith, 1973; Melancon et al., 1986; Murray e Hall, 1989). Em condições de campo, essa tendência foi confirmada por meio de um programa de monitoramento do lençol aquático subterrâneo em Montana (EUA), o qual identificou dicamba como um dos cinco herbicidas presentes nas amostras de água analisadas (Deluca et al., 1989). Dicamba também já foi detectado em águas superficiais e subterrâneas dos estados de Wyoming (Lym e Messersmith, 1988) e Delaware (Ritter et al., 1996), o que demonstra que esse herbicida tem se movimentado abaixo da zona radicular sob algumas circunstâncias.

A fotólise e a volatilização a partir do solo são mínimas e não são consideradas processos importantes na dissipação do imazethapyr (Goetz et al., 1990). A ligação com o solo é geralmente fraca, embora a sorção aumente com o incremento do teor de matéria orgânica e argila do solo, com o tempo de residência e à medida que o solo fica mais seco. No entanto,

seu comportamento no solo parece estar intrinsecamente associado à variação do pH. Níveis de pH abaixo de 6,5 aumentam a sorção, ao passo que pouca variação é observada na faixa de pH 6,5 a 8. Embora já tenha sido sugerido (Vischetti, 1995) que imazethapyr pode, eventualmente, alcançar e poluir o lençol freático, estudos de campo sugerem que ele não se movimenta no perfil do solo mais do que 30 cm, apesar de sua baixa sorção aos colóides do solo (Mangels, 1991). A degradação e a persistência de imazethapyr são afetadas por temperatura, tipo de solo, teor de umidade e sorção (Cantwell et al., 1989; Loux et al., 1989; Goetz et al., 1990).

As sulfoniluréias, representadas neste estudo por metsulfuron, nicosulfuron e sulfometuron, são compostos não-voláteis que possuem um próton ionizável no grupo amida adjacente ao grupo sulfonil, comportando-se, portanto, como ácidos fracos, com pKa's na faixa de 3 a 5 (Brown, 1990; Hay, 1990). A sorção pelo solo é, em geral, baixa (Harvey Júnior et al., 1985; Mersie e Foy, 1985; Walker et al., 1989; Walker e Welch, 1989), e seu potencial de lixiviação em solos alcalinos é mais alto. Como são ácidos fracos, em pH acima do pKa esse grupo de herbicidas existe predominantemente na forma aniônica. Os principais processos de degradação das sulfoniluréias são a hidrólise e a degradação microbiana. Ambos os mecanismos combinados dão aos herbicidas desse grupo uma meia-vida em nível de campo de 1-8 semanas, dependendo do composto, do pH do solo e da temperatura. Por ser um grupo de herbicidas relativamente novo, poucas informações a respeito do comportamento dessas moléculas no solo estão disponíveis (Hay, 1990).

No presente estudo, empregou-se o método de equilíbrio de partição para a avaliação da sorção de nove herbicidas em solos do Brasil. Além da rapidez, este método tem a vantagem de determinar diretamente e com exatidão a quantidade de ^{14}C -herbicidas que permanece em solução, após o período de equilíbrio com o solo. Os herbicidas estudados representam uma extensa variedade de propriedades e grupos químicos. Esses produtos, ou representantes de seus grupos, são intensamente utilizados em atividades agrícolas de grande importância

econômica no País, como soja, milho, cana-de-açúcar, café, trigo, pastagens e pomares. Poucos estudos a respeito do comportamento desses herbicidas em solos tropicais estão disponíveis na literatura, e a determinação dos coeficientes de partição dessa gama de herbicidas em distintos tipos de solos constitui trabalho inédito.

Este trabalho foi realizado com o objetivo de determinar os coeficientes de partição e avaliar os potenciais de lixiviação de alachlor, atrazine, dicamba, hexazinone, imazethapyr, nicosulfuron, metsulfuron, simazine e sulfometuron em amostras de seis solos brasileiros, no intuito de contribuir para a compreensão do destino desses herbicidas no ambiente.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem dos solos

Amostras de solo (0-20 cm) foram coletadas em seis localidades diferentes e secas ao ar; a fração menor que 2 mm foi caracterizada física e quimicamente (Tabela 1).

Padrões analíticos

Foram utilizados nove herbicidas, os quais têm seus padrões analíticos caracterizados em detalhes na Tabela 2. As soluções foram preparadas em CaCl_2 0,01 M, utilizando-se as seguintes concentrações do padrão analítico não-radioativo, em $\mu\text{mol L}^{-1}$: alachlor (4,46), atrazine (4,65), dicamba (4,55), hexazinone (3,96), imazethapyr (3,45), nicosulfuron (2,53), metsulfuron (2,73), simazine (4,95) e sulfometuron (2,76). A cada recipiente contendo as soluções foi adicionada quantidade de padrão analítico radioativo, de modo que fossem obtidas as soluções de radioatividades iniciais descritas na Tabela 2.

Tabela 1 - Classe, procedência e resultados das análises química e granulométrica^{1/} de amostras de solos utilizadas para determinação da sorção de herbicidas

Classe ^{2/}	Procedência e abreviação usada no texto	— dag kg ⁻¹ —			Classe textural	pH ^{3/}	CO	CTC	Saturação de Bases
		Argila	Silte	Areia					
LR	Capinópolis, MG (LR-CP)	42	17	41	argila	4,8	1,45	14,48	38,53
LR	Londrina, PR (LR-LN)	75	21	4	muito argilosa	6,3	2,78	26,12	71,42
AQ	Mocambinho, MG (AQ-MC)	10	3	87	areia franca	4,3	0,35	2,95	33,30
AQ	Três Marias, MG (AQ-TM)	6	10	84	areia franca	4,5	0,58	4,44	18,93
AQ	Venda Nova, ES (AQ-VN)	14	15	71	franco-arenoso	4,6	7,45	46,82	22,85
PV	Viçosa, MG (PV-VÇ)	34	7	59	franco-argilo arenoso	4,5	1,74	14,39	39,18

^{1/} Análises realizadas no Research Analytical Lab, Dept. of Soils, Water and Climate, University of Minnesota.

^{2/} AQ: Areia Quartzosa; PV: Podzólico Vermelho-Amarelo; LR: Latossolo Roxo.

^{3/} Relação solo:solução de 1:1 em CaCl₂ 0,01 M.

Tabela 2 - Princípio ativo, grupo químico, pureza, fonte, radioatividade inicial da solução e atividade específica dos padrões analíticos utilizados

Herbicida	Grupo químico	Padrão analítico não-radioativo		Padrão analítico radioativo		Radioatividade inicial na solução	Atividade Específica
		Pureza	Fonte	Pureza	Fonte		
		%		%		kBq L ⁻¹ ^{1/}	kBq mmol ⁻¹
Alachlor	Cloroacetanilida	98	Chem-Service ^{2/}	>99; [¹⁴ C-UAM] ^{3/}	Pathfinder ^{4/}	85,98	999
Atrazine	Triazina	99	Chem-Service	99; [¹⁴ C-UAM]	Pathfinder	41,57	129
Dicamba	Ácido Benzóico	>99	Chem-Service	99; [¹⁴ C-UAM]	Pathfinder	66,98	106
Hexazinone	Triazina	100	Du Pont	99; [carbonil- ¹⁴ C]	Du Pont ^{5/}	6,94	66
Imazethapyr	Imidazolinona	99	Chem-Service	97,5; [¹⁴ C-UAM]	Cyanamid ^{6/}	85,19	214
Nicosulfuron	Sulfoniluréia	>95	Du Pont	99; [piridina-2- ¹⁴ C]	Du Pont	42,75	158
Metsulfuron	Sulfoniluréia	>95	Du Pont	99; [fenil- ¹⁴ C-UAM]	Du Pont	53,08	154
Simazine	Triazina	>99	Chem-Service	>97; [¹⁴ C-UAM]	Geigy ^{7/}	30,90	100
Sulfometuron	Sulfoniluréia	97	Du Pont	99; [fenil- ¹⁴ C-UAM]	Du Pont	61,82	157

^{1/} kBq: kilobecquerel.

^{2/} Chem Service, Inc., West Chester, PA 19381, EUA.

^{3/} Uniformemente Anel-Marcado.

^{4/} Pathfinder Laboratories, St. Louis, MO 63178, EUA.

^{5/} Du Pont Agricultural Products, Wilmington, DE, 19880, EUA.

^{6/} American Cyanamid, Princeton, NJ, 0853-0400, EUA.

^{7/} Geigy Research Laboratories, Yonkers, NY, EUA.

Procedimento para determinação de K_d e K_{oc}

Em um tubo de ensaio de 50 mL, foram colocados 10 g de solo e 10 mL de solução de cada herbicida, sendo ele vedado com tampa de teflon rosqueada. Os tubos foram levados ao agitador vórtex por 20 s, por três vezes consecutivas, e colocados em agitador horizontal por 24 h. Ao final do período de equilíbrio, as amostras foram centrifugadas (2.000 rpm por 30 min) e uma alíquota de 1 mL do sobrenadante foi transferida para uma célula de cintilação de 8 mL, adicionando-se posteriormente 5 mL de coquetel, para cintilação¹. A célula foi levada ao vórtex por 20 s, para mistura e homogeneização, e deixada em repouso no escuro por 24 h. A concentração dos herbicidas em solução foi determinada por contagem da atividade radioativa em contador de cintilação líquida², e a concentração de herbicida sorvido ao solo foi calculada por diferença. O coeficiente de partição, K_d , foi determinado para cada combinação solo vs. herbicida, sendo definido pela relação:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \text{ (equação 1)}$$

em que K_d é o coeficiente de partição solo-água ($L\ kg^{-1}$) e C_s e C_w representam, respectivamente, as concentrações de herbicida sorvido ao solo ($\mu\text{mol}\ Kg^{-1}$) e que permanecem em solução ($\mu\text{mol}\ L^{-1}$), após o período de equilíbrio. A normalização para o teor de carbono orgânico é feita com a relação:

$$K_{oc} = \frac{100K_d}{f_{oc}} \text{ (equação 2)}$$

em que K_{oc} representa o coeficiente de partição normalizado para o teor de carbono orgânico do solo ($L\ kg^{-1}$) e f_{oc} indica o teor ($\text{dag}\ kg^{-1}$) de carbono orgânico do solo. Os valores de K_d são inerentes à combinação das características químicas e físicas do solo e do herbicida em questão. Considera-se que o K_{oc} , por sua vez, permite a comparação da sorção

¹ Ecolyte, ICN Biomedicals, Inc. 3300 Hyland Avenue, Costa Mesa, CA, EUA.

² Packard 1500 Tri-Carb liquid scintillation analyzer, Packard Instrum., Pittsburgh, PA, EUA.

entre diferentes solos e é o índice mais utilizado em métodos de classificação da mobilidade e em modelos de simulação do comportamento de pesticidas no solo. Esse tipo de normalização de K_d é especialmente importante no caso dos herbicidas que têm sua sorção diretamente influenciada pela matéria orgânica.

Avaliação do potencial de lixiviação

Para o ranqueamento dos herbicidas quanto ao seu potencial de lixiviação, utilizou-se o índice proposto por Gustafson (1989):

$$GUS = \log t_{1/2} (4 - \log K_{oc}) \text{ (equação 3)}$$

em que GUS representa um índice adimensional, $t_{1/2}$ representa a meia-vida do herbicida no solo, em dias, e K_{oc} representa o coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico (equação 2). Herbicidas com $GUS < 1,8$ são considerados não-lixiviadores, ao passo que índices superiores a 2,8 representam produtos lixiviadores. Aqueles com valores entre 1,8 e 2,8 são considerados intermediários.

Delineamento experimental e análise dos dados

Os nove herbicidas e os seis solos foram combinados num esquema fatorial, com três repetições, em um delineamento inteiramente casualizado. Os valores de K_d e K_{oc} , transformados para $\log(x + 1)$, foram submetidos à análise de variância, para determinar se havia diferenças significativas entre herbicidas, dentro de cada solo, e entre solos, dentro de cada herbicida. Foram estimados o coeficiente de correlação de Pearson entre os coeficientes de sorção e as propriedades dos solos, para cada herbicida. Comparações entre médias dos coeficientes foram feitas pelo teste de Tukey e foram ajustadas e traçadas regressões lineares entre K_d e teor de carbono orgânico dos solos, utilizando-se o Sistema para Análises Estatísticas (SAEG, 1997).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As correlações entre K_d e carbono orgânico (CO) e entre K_d e CTC mostraram-se bastante semelhantes para todos os herbicidas, analisados individual ou coletivamente (Tabela 3). No caso de solos tropicais, altamente intemperizados, onde a fração argila é predominantemente composta por argilas silicatadas e oxídicas, a maior parte da CTC é devida à matéria orgânica do solo, o que explica a simultaneidade de significância para as correlações. À exceção de imazethapyr e nicosulfuron, que não apresentaram correlações significativas com CO ($P < 0,05$), equações simples de regressão de K_d em função de CO podem ser utilizadas como uma referência inicial para a estimativa de K_d a partir de análises químicas de solo (Figura 1).

Atrazine

Este herbicida apresentou os valores mais elevados de K_d em cinco dos seis solos estudados (Tabela 4) e de K_{oc} superior aos demais herbicidas em quatro dos seis solos (Tabela 5); valores mais baixos foram observados nas Areias Quartzozas provenientes de Três Marias e Mocambinho (AQ-TM e AQ-MC) (Tabela 4). Em contraste, o outro solo de mesma classificação (AQ-VN) apresentou o valor mais alto de K_d , o que sugere influência do elevado teor de carbono orgânico desse solo (Tabela 4). Quando se analisa a sorção por meio de K_{oc} , observa-se que as três AQ apresentam valores semelhantes entre si (Tabela 5) e inferiores aos valores observados para o PV-VÇ e LR-CP. Valores médios de K_d e K_{oc} compilados por Ahrens (1994) para atrazine variam entre 0,28 e 2,46 e 39 e 157 L kg⁻¹, respectivamente.

Tabela 3 - Estimativas dos coeficientes de correlação de Pearson entre as variáveis K_d e K_{oc} e propriedades físico-químicas dos solos. Os números entre parênteses correspondem aos valores de probabilidade, P

	Argila	Silte	Areia	pH	CO	CTC	Sat. Bases
	dag kg ⁻¹				dag kg ⁻¹	cmolc dm ⁻³	%
Alachlor (n = 6)							
K_d (L kg ⁻¹)	0,036 (0,946)	0,394 (0,440)	-0,119 (0,823)	0,092 (0,862)	0,986 (<0,001)	0,967 (0,002)	-0,077 (0,885)
K_{oc} (L kg ⁻¹)	-0,340 (0,510)	-0,846 (0,034)	0,469 (0,348)	-0,557 (0,251)	-0,652 (0,160)	-0,716 (0,109)	-0,155 (0,770)
Atrazine(n = 6)							
K_d (L kg ⁻¹)	-0,132 (0,803)	0,295 (0,571)	0,042 (0,938)	-0,141 (0,790)	0,922 (0,009)	0,874 (0,023)	-0,293 (0,574)
K_{oc} (L kg ⁻¹)	-0,189 (0,720)	-0,212 (0,687)	0,199 (0,705)	-0,548 (0,260)	-0,237 (0,652)	-0,262 (0,617)	-0,361 (0,482)
Dicamba (n = 6)							
K_d (L kg ⁻¹)	-0,013 (0,980)	0,372 (0,468)	-0,072 (0,892)	0,111 (0,834)	0,989 (<0,001)	0,960 (0,002)	-0,077 (0,885)
K_{oc} (L kg ⁻¹)	-0,418 (0,409)	-0,707 (0,116)	0,505 (0,307)	-0,390 (0,445)	-0,483 (0,332)	-0,567 (0,241)	-0,151 (0,775)
Hexazinone (n = 6)							
K_d (L kg ⁻¹)	0,157 (0,766)	0,506 (0,306)	-0,244 (0,641)	0,141 (0,790)	0,943 (0,040)	0,953 (0,003)	-0,080 (0,988)
K_{oc} (L kg ⁻¹)	0,078 (0,883)	-0,219 (0,677)	-0,019 (0,972)	-0,306 (0,556)	-0,593 (0,215)	-0,556 (0,252)	-0,072 (0,989)
Imazethapyr (n = 6)							
K_d (L kg ⁻¹)	0,682 (0,135)	0,807 (0,052)	-0,746 (0,089)	0,512 (0,299)	0,311 (0,549)	0,456 (0,363)	0,472 (0,345)
K_{oc} (L kg ⁻¹)	0,294 (0,572)	0,204 (0,699)	-0,291 (0,576)	0,041 (0,938)	-0,483 (0,331)	-0,398 (0,435)	0,181 (0,732)
Metsulfuron (n = 6)							
K_d (L kg ⁻¹)	-0,101 (0,848)	0,244 (0,641)	0,028 (0,959)	-0,105 (0,843)	0,941 (0,005)	0,895 (0,016)	-0,213 (0,685)
K_{oc} (L kg ⁻¹)	-0,526 (0,284)	-0,786 (0,064)	0,611 (0,198)	-0,510 (0,301)	-0,646 (0,166)	-0,746 (0,089)	-0,293 (0,573)
Nicosulfuron (n = 6)							
K_d (L kg ⁻¹)	0,503 (0,309)	0,668 (0,147)	-0,567 (0,241)	0,351 (0,495)	0,711 (0,113)	0,802 (0,054)	0,300 (0,563)
K_{oc} (L kg ⁻¹)	-0,388 (0,448)	-0,693 (0,127)	0,475 (0,341)	-0,464 (0,354)	-0,814 (0,049)	-0,876 (0,022)	-0,213 (0,685)
Simazine (n = 6)							
K_d (L kg ⁻¹)	-0,233 (0,657)	0,191 (0,717)	0,148 (0,779)	-0,171 (0,746)	0,948 (0,004)	0,875 (0,023)	-0,343 (0,506)
K_{oc} (L kg ⁻¹)	-0,767 (0,075)	-0,834 (0,039)	0,817 (0,047)	-0,935 (0,006)	-0,165 (0,754)	-0,325 (0,529)	-0,758 (0,081)
Sulfometuron (n = 6)							
K_d (L kg ⁻¹)	0,099 (0,852)	0,389 (0,445)	-0,171 (0,745)	-0,018 (0,973)	0,835 (0,039)	0,837 (0,038)	0,100 (0,850)
K_{oc} (L kg ⁻¹)	-0,228 (0,664)	-0,500 (0,313)	0,297 (0,568)	-0,547 (0,261)	-0,724 (0,104)	-0,748 (0,087)	-0,271 (0,603)
Herb, e solos (n = 54)							
K_d (L kg ⁻¹)	-0,034 (0,806)	0,168 (0,224)	-0,010 (0,942)	-0,027 (0,843)	0,478 (<0,001)	0,459 (<0,001)	-0,107 (0,441)
K_{oc} (L kg ⁻¹)	-0,107 (0,441)	-0,173 (0,211)	0,126 (0,363)	-0,200 (0,147)	-0,159 (0,252)	-0,176 (0,202)	-0,113 (0,417)

rios solos Lúvico de Capinópolis (Lúvico-CP) e Londrina (Lúvico-L) e no PV de Yçorã (PV-Y). Os valores entre parênteses correspondem aos valores médios de transformação.

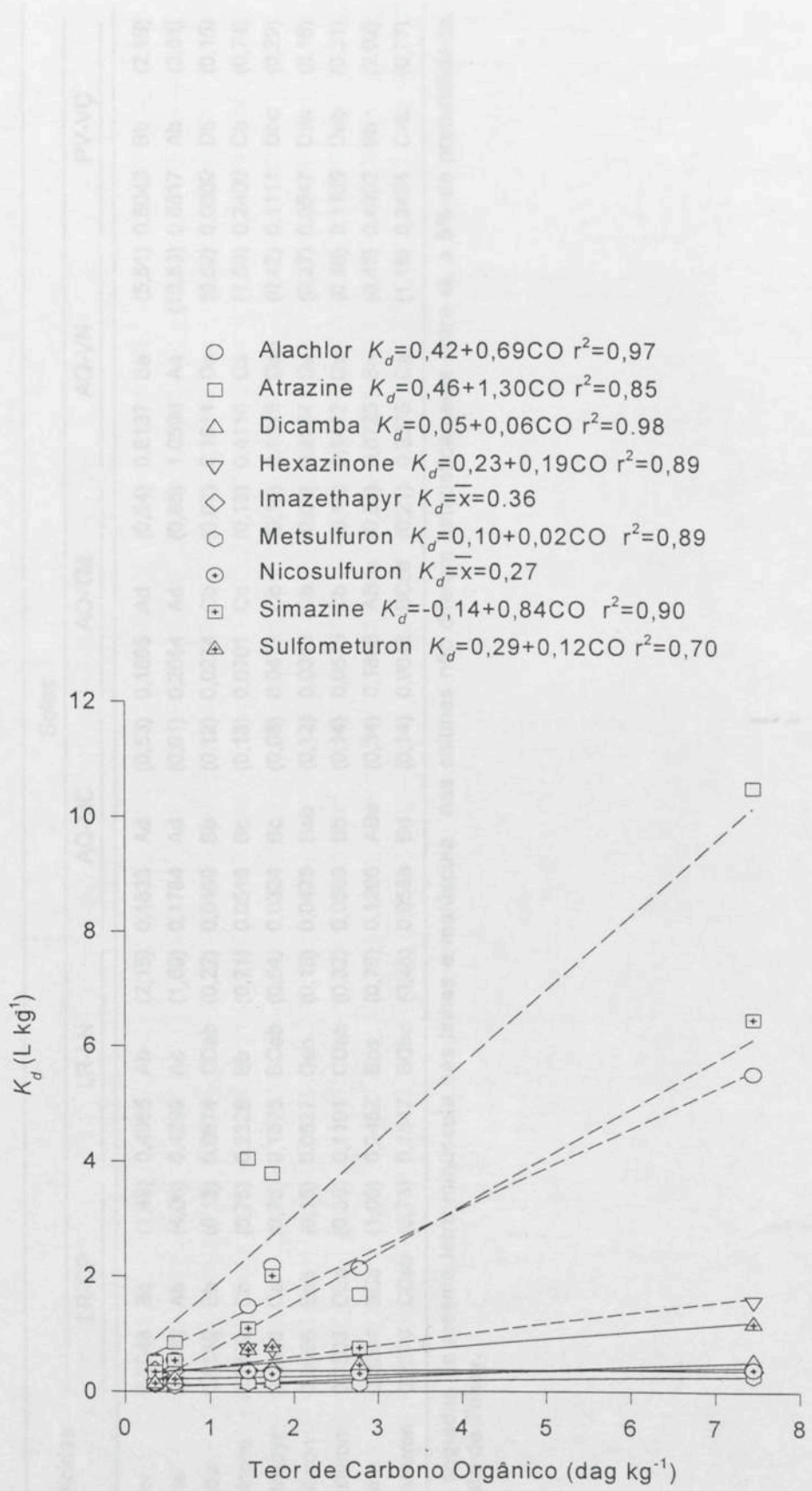


Figura 1 - Relação entre o coeficiente de partição (K_d) e o teor de carbono orgânico do solo para herbicidas ácidos (linhas cheias) e para herbicidas básicos ou não-iônicos (linhas tracejadas).

Tabela 4 - Médias estimadas dos coeficientes de partição (K_d), transformados para $\log(x+1)$, dos diversos herbicidas nos solos LR de Capinópolis (LR-CP) e Londrina (LR-LN), AQ de Mocambinho (AQ-MC), Três Marias (AQ-TM) e Venda Nova (AQ-VN) e no PV de Viçosa (PV-VÇ). Os valores entre parênteses correspondem aos valores médios destransformados

Herbicidas	Solos							
	LR-CP	LR-LN	AQ-MC	AQ-TM	AQ-VN	PV-VÇ		
Alachlor	0,3948 (1,48)	0,4985 (2,15)	0,1833 (0,53)	0,1885 (0,54)	0,8137 (5,51)	Ba (0,5043)	Bb (2,19)	
Atrazine	0,7039 (4,06)	0,4299 (1,69)	0,1784 (0,51)	0,2664 (0,85)	1,0598 (10,53)	Aa (0,6817)	Ab (3,81)	
Dicamba	0,0540 (0,13)	0,0874 (0,22)	0,0489 (0,12)	0,0274 (0,07)	0,1811 (0,52)	Da (0,0609)	Db (0,15)	
Hexazinone	0,2432 (0,75)	0,2328 (0,71)	0,0516 (0,13)	0,0701 (0,18)	0,4116 (1,58)	Ca (0,2400)	Cb (0,74)	
Imazethapyr	0,2458 (0,76)	0,1875 (0,54)	0,0324 (0,08)	0,0412 (0,10)	0,1515 (0,42)	Dab (0,1111)	Dbc (0,29)	
Metsulfuron	0,0596 (0,15)	0,0527 (0,13)	0,0475 (0,12)	0,0388 (0,09)	0,1034 (0,27)	Da (0,0647)	Dab (0,16)	
Nicosulfuron	0,1303 (0,35)	0,1191 (0,32)	0,0569 (0,14)	0,0575 (0,14)	0,1412 (0,38)	Da (0,1169)	Dab (0,31)	
Simazine	0,3204 (1,09)	0,2457 (0,76)	0,1266 (0,34)	0,1868 (0,54)	0,8723 (6,45)	Ba (0,4802)	Bb (2,02)	
Sulfometuron	0,2370 (0,73)	0,1647 (0,46)	0,0558 (0,14)	0,0842 (0,21)	0,3375 (1,18)	Ca (0,2491)	Cab (0,77)	

Médias seguidas de mesma letra minúscula nas linhas e maiúscula nas colunas não diferem estatisticamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Tabela 5 - Médias estimadas dos coeficientes de partição normalizados para o teor de carbono orgânico (C_{org}), transformados para log (x+1), dos diversos herbicidas nos solos LR de Capinópolis (LR-CP) e Londrina (LR-LN), AQ de Mocimbinho (AQ-MC), Três Marias (AQ-TM) e Venda Nova (AQ-VN) e no PV de Viçosa (PV-VÇ). Os valores entre parênteses correspondem aos valores médios de transformação

Herbicidas	Solos						
	LR-CP	LR-LN	AQ-MC	AQ-TM	AQ-VN	PV-VÇ	
Alachlor	2,0112 Bbc (102)	1,8942 Acd (77)	2,1784 Aa (150)	1,9760 Bcd (94)	1,8732 Bd (74)	2,1039 Bab (126)	
Atrazine	2,4483 Aa (280)	1,7910 Ac (61)	2,1647 Ab (145)	2,1673 Ab (146)	2,1493 Ab (140)	2,3417 Aa (219)	
Dicamba	1,0028 Fbc (9)	0,9545 Fc (8)	1,5447 Ca (34)	1,0872 Fb (11)	0,8985 Dc (7)	0,9824 Ebc (9)	
Hexazinone	1,7221 Da (52)	1,4232 BCde (25)	1,5655 Cbc (36)	1,4853 CDcd (30)	1,3443 Ce (21)	1,6375 Cab (42)	
Imazethapyr	1,7275 Da (53)	1,3088 CDb (19)	1,3620 Db (22)	1,2586 Eb (17)	0,8182 Dc (6)	1,2490 Db (17)	
Metsulfuron	1,0453 Fc (10)	0,7418 Gd (5)	1,5304 Ca (33)	1,2325 Eb (16)	0,6615 Ed (4)	1,0061 Ec (9)	
Nicosulfuron	1,3997 Eb (24)	1,0908 Ed (11)	1,6041 Ca (39)	1,4037 Db (24)	0,7870 DEe (5)	1,2728 Dc (18)	
Simazine	1,8780 Cb (75)	1,4527 Bc (27)	1,9889 Bab (96)	1,9714 Bab (93)	1,9408 Bb (86)	2,0686 Ba (117)	
Sulfometuron	1,7080 Da (50)	1,2452 Dc (17)	1,5893 Cab (38)	1,5783 Cb (37)	1,2230 Cc (16)	1,6578 Cab (44)	

Médias seguidas de mesma letra minúscula nas linhas e maiúscula nas colunas não diferem estatisticamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Embora atrazine presente, em relação aos outros herbicidas analisados, valores altos de K_d e K_{oc} , ao utilizar-se o valor de meia-vida obtido por Nakagawa et al. (1995) para Latossolo Vermelho-Escuro e Gley Húmico do Estado de São Paulo (55 dias) no cálculo do índice GUS, este herbicida é classificado como lixiviador em todos os solos estudados, com exceção de LR-CP (Figura 2). Essa meia-vida é semelhante aos valores encontrados por Blumhorst e Weber (1992) (59,6 dias) e Voos et al. (1994) (58 dias) e à média dos dados compilados por Ahrens (1994) e Flury (1996) (60 dias). Embora a duração da meia-vida no campo, para atrazine, possa ser reduzida por fatores como diminuição do pH do solo (Walker e Blacklow, 1995; Nakagawa et al., 1996), elevação da temperatura (Smith e Walker, 1989; Bowmer, 1991; Walker e Blacklow, 1994) e diminuição do teor de água disponível no solo (Walker e Blacklow, 1994 e 1995), a comparação desses dados contraria a expectativa de menor persistência de herbicidas em condições tropicais.

Simazine

Considerando solos de pH semelhante (LR-CP, AQ-MC, AQ-TM, AQ-VN e PV-VÇ), a sorção de simazine foi claramente proporcional ao teor de CO destes solos. Por sua vez, o solo LR-LN, de pH mais elevado, apresentou valor de K_d relativamente baixo (Tabela 4), a despeito de seu teor de CO ser inferior apenas ao solo AQ-VN. A sorção de simazine decresce com a elevação do pH da solução do solo, e esse efeito é mais pronunciado do que em outros herbicidas, como linuron (Singh et al., 1989). Isso ocorre porque simazine é uma base fraca e possui um pK_a (o pH no qual metade das moléculas do herbicida está na forma catiônica e o resto na forma molecular) aproximado de 1,4. À medida que o pH aumenta, a proporção da forma catiônica em solução diminui; portanto, a sorção diminui. A relação entre sorção e matéria orgânica do solo permitiu o ajuste de equações de regressão de K_d em função de CO, com alto grau de ajustamento ($r^2 \geq 0,85$) não só para simazine, mas também para as outras triazinas analisadas (Figura 1). Exceto para o solo PV-VÇ

($K_{oc} = 116$), valores menores que 97 foram obtidos para o K_{oc} em todos os solos (Tabela 5), o que se mostra mais baixo que os valores médios citados pelas compilações de Ahrens (1994) ($K_{oc} = 103-152$), Hassink et al. (1994) ($K_{oc} = 105$, média de 240 dados publicados) ou Flury (1996) ($K_{oc} = 130$, média de dez experimentos).

Considera-se que, em condições de campo, simazine persista 60 dias, em média (Ahrens, 1994), mas a persistência pode ser mais longa em solos de pH mais alto, sob baixas temperaturas ou baixa disponibilidade de água no solo (Walker e Blacklow, 1994 e 1995). Em condições tropicais, no entanto, tem sido observado que a meia-vida do produto é menor. Na Austrália, em ensaios de campo, Kookana et al. (1995) estimaram a meia-vida em 28 dias em solo arenoso (pH 5,3 e $CO = 0,53 \text{ dag kg}^{-1}$). Em trabalho desenvolvido recentemente no Brasil por Blanco et al. (1997), encontrou-se meia-vida de 22 dias para simazine na camada superficial (0-10 cm) de um solo limo-areno-barrento ($17,3 \text{ dag kg}^{-1}$ de argila, pH 5,8 e $0,69 \text{ dag kg}^{-1}$ de matéria orgânica), em Campinas, SP. Considerando-se essa meia-vida, simazine seria classificado como de potencial intermediário para lixiviação (Figura 2), exceto para o solo LR-LN, no qual ele seria classificado como lixiviador.

Hexazinone

A sorção de hexazinone foi, em geral, baixa ($K_d < 1,60 \text{ L kg}^{-1}$) e controlada basicamente pela variação de CO dos solos ($r = 0,989$) (Tabela 3), o que explica os menores valores de K_d observados para os solos AQ-MC e AQ-TM (Tabela 4) e de K_{oc} para os solos LR-LN e AQ-VN (os de maiores teores de CO) (Tabela 5). A somatória desses resultados sugere que, em termos de sorção, a matéria orgânica desempenha papel de maior relevância do que outros fatores, como a textura. Cabe lembrar que grande parte das recomendações de doses de herbicidas aplicados ao solo, como as triazinas, baseiam-se na textura (Rodrigues e Almeida, 1995), e não no teor de CO, como parâmetro principal de referência, o que desperta dúvidas quanto à adequação desse critério.

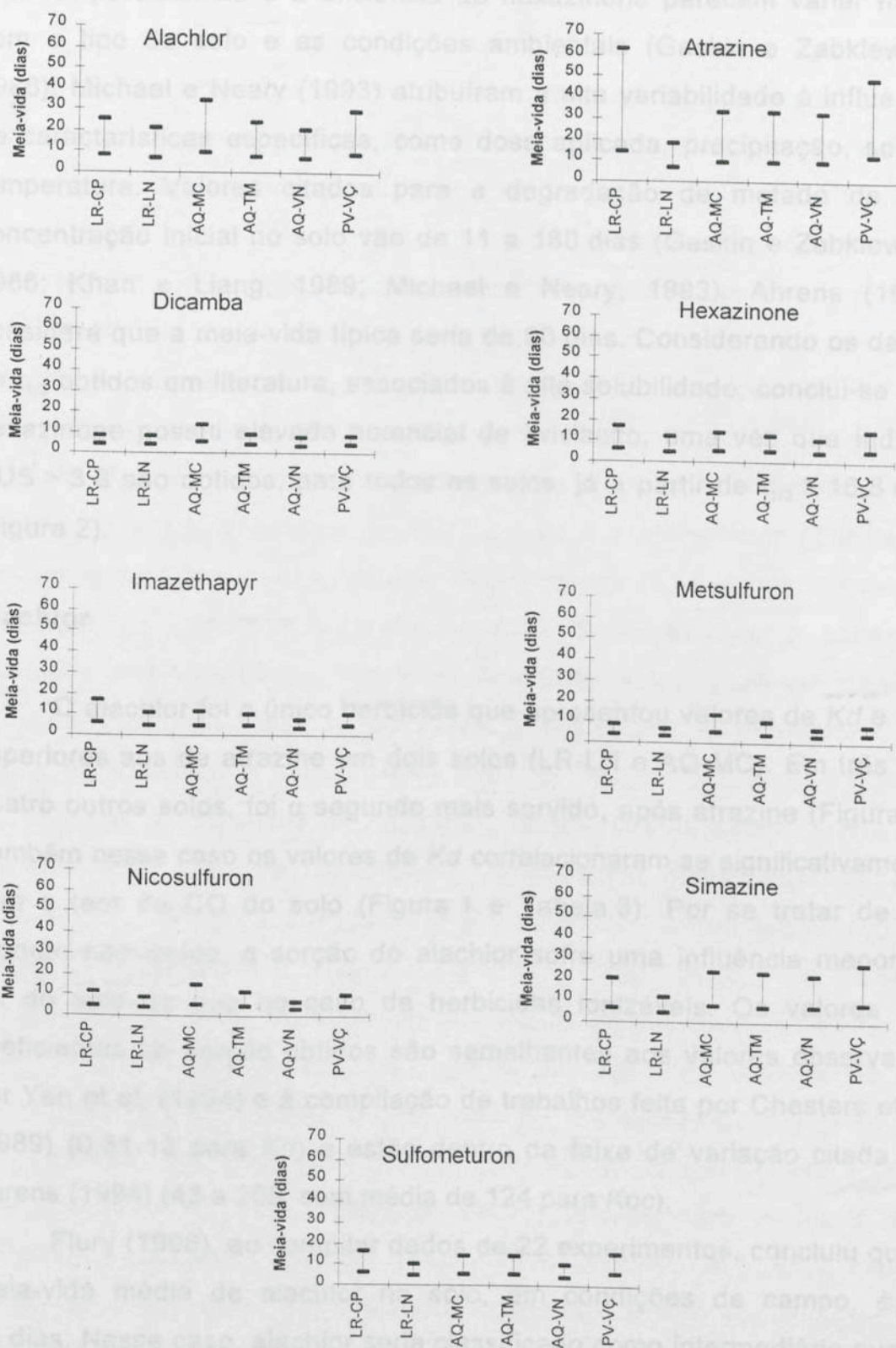


Figura 2 - Estimativas de meia-vida ($t_{1/2}$) de alachlor, atrazine, dicamba, hexazinone, imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron, simazine e sulfometuron para que sejam classificados como não-lixiviadores ($t_{1/2} < \text{limite inferior}$) ou lixiviadores ($t_{1/2} > \text{limite superior do intervalo}$), de acordo com o índice GUS.

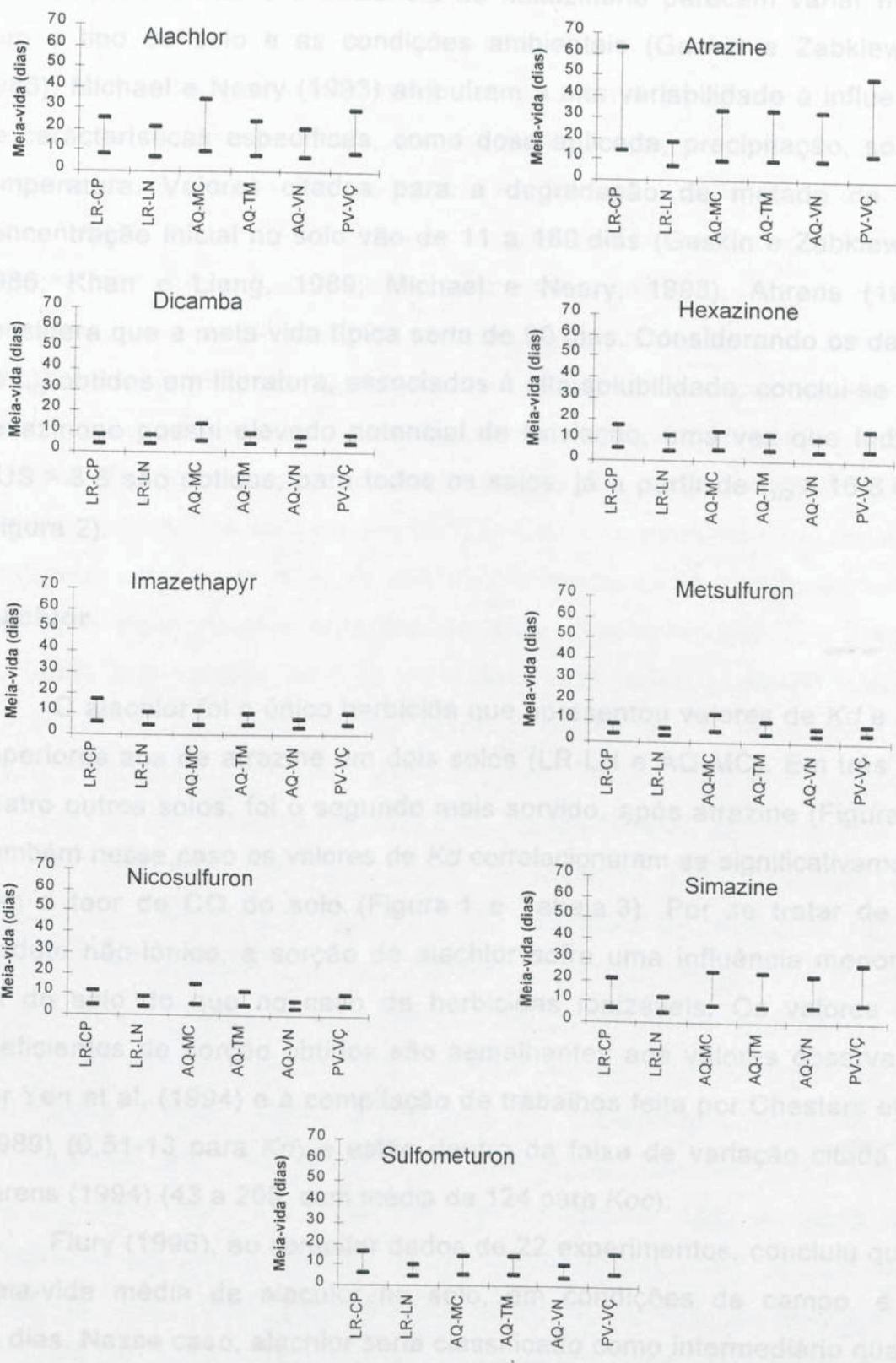


Figura 2 - Estimativas de meia-vida ($t_{1/2}$) de alachlor, atrazine, dicamba, hexazinone, imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron, simazine e sulfometuron para que sejam classificados como não-lixiviadores ($t_{1/2} < \text{limite inferior}$) ou lixiviadores ($t_{1/2} > \text{limite superior do intervalo}$), de acordo com o índice GUS.

A persistência e a eficiência do hexazinone parecem variar muito com o tipo de solo e as condições ambientais (Gaskin e Zabkiewicz, 1986). Michael e Neary (1993) atribuíram a alta variabilidade à influência de características específicas, como dose aplicada, precipitação, solo e temperatura. Valores citados para a degradação de metade de sua concentração inicial no solo vão de 11 a 180 dias (Gaskin e Zabkiewicz, 1986; Khan e Liang, 1989; Michael e Neary, 1993). Ahrens (1994) considera que a meia-vida típica seria de 90 dias. Considerando os dados de $t_{1/2}$ obtidos em literatura, associados à alta solubilidade, conclui-se que hexazinone possui elevado potencial de lixiviação, uma vez que índices $GUS > 3,8$ são obtidos, para todos os solos, já a partir de $t_{1/2} \geq 16,8$ dias (Figura 2).

Alachlor

O alachlor foi o único herbicida que apresentou valores de Kd e Koc superiores aos de atrazine em dois solos (LR-LN e AQ-MC). Em três dos quatro outros solos, foi o segundo mais sorvido, após atrazine (Figura 2). Também nesse caso os valores de Kd correlacionaram-se significativamente com o teor de CO do solo (Figura 1 e Tabela 3). Por se tratar de um produto não-iônico, a sorção do alachlor sofre uma influência menor do pH do solo do que no caso de herbicidas ionizáveis. Os valores dos coeficientes de sorção obtidos são semelhantes aos valores observados por Yen et al. (1994) e à compilação de trabalhos feita por Chesters et al. (1989) (0,51-13 para Kd) e estão dentro da faixa de variação citada por Ahrens (1994) (43 a 209, com média de 124 para Koc).

Flury (1996), ao compilar dados de 22 experimentos, concluiu que a meia-vida média de alachlor no solo, em condições de campo, é de 15 dias. Nesse caso, alachlor seria classificado como intermediário quanto ao potencial de lixiviação, em todos os solos analisados. Apenas a partir de $t_{1/2} > 20,6$ dias ele passaria a ser classificado como lixiviador em pelo menos um dos solos avaliados (Figura 2).

Dicamba

Dicamba também apresentou, de modo geral, sorção muito baixa e comportamento semelhante ao de sulfoniluréias e imazethapyr em relação aos valores de K_d observados (maior K_d no solo AQ-VN e menor nos solos AQ-MC e AQ-TM) (Tabela 4), o que provavelmente ocorreu em razão de todos esses herbicidas serem considerados ácidos fracos, tendo, portanto, formas de dissociação semelhantes no solo. Embora o K_d de dicamba se correlacione significativamente com o teor de CO e CTC (Tabela 3), a variação de CO influi menos na variação de K_d desse herbicida do que no caso das triazinas e do alachlor (Figura 1). A similaridade entre os valores de K_{oc} para os diferentes solos (Tabela 5) acentua o fato de que a sorção desse herbicida é primordialmente controlada pela matéria orgânica do solo. Supõe-se que a variação acentuada dos valores de K_{oc} entre diferentes solos, para um mesmo herbicida, seja o resultado da expressão de outros fatores reguladores da sorção, como textura, mineralogia ou pH.

Quanto ao potencial de lixiviação, meias-vidas no campo acima de 13,6 dias resultariam na classificação de dicamba como lixiviador, em todos os solos estudados (Figura 2). Sob condições favoráveis ao rápido metabolismo, dicamba tem uma meia-vida no solo menor que 14 dias (Ahrens, 1994). Tem sido sugerido que ele pode ser lixiviado abaixo da zona de atividade radicular em regiões úmidas, num período de 3-12 semanas (Ahrens, 1994), o que pode ser compreendido pelo fato de que dicamba tem alta solubilidade em água. Estudos precursores demonstraram que este herbicida se movimenta com a frente de molhamento em colunas de solo (Friesen, 1965; Hahn et al., 1969). Esses relatos sugerem que, se suficiente degradação não for alcançada, dicamba é capaz de se movimentar abaixo da camada superficial do solo.

Ritter et al. (1996) descreveram um movimento rápido do dicamba para o lençol freático raso (3 m) num solo franco-arenoso manejado sob plantio direto ou convencional. Doze dias após a sua aplicação, ele foi

detectado em todos os poços de monitoramento, em concentrações variando de 2 a 32 $\mu\text{g L}^{-1}$. Segundo Voos e Groffman (1997), a degradação de dicamba é mais rápida em solos mais ácidos, o que pode representar um fator atenuador do potencial de lixiviação em grande parte dos solos tropicais.

Imazethapyr

Os valores estimados de *K_{oc}* e do índice GUS são mostrados nas Figuras 3 e 5 apenas para efeito de comparação com os demais herbicidas, uma vez que a falta de correlação entre *K_d* e o teor de carbono orgânico, no caso do imazethapyr (Tabela 3), provavelmente superestime o potencial de lixiviação, quando calculado por meio do índice GUS. Além do imazethapyr, também para nicosulfuron não houve correlação significativa ($P \leq 0,05$) entre *K_d* e propriedades do solo. A sorção das imidazolinonas é normalmente discutida com base nos valores de *K_d* ou do coeficiente obtido pelo ajuste dos dados à equação de Freundlich (*K_f*), visto que o uso de *K_{oc}* na discussão evidencia a dependência da sorção em relação à matéria orgânica do solo. De maneira geral, a sorção de imazethapyr aos solos brasileiros, expressa por meio de *K_d*, foi muito baixa, estando sempre entre os valores mais baixos dentre os herbicidas analisados, exceto nos solos LR-CP e LR-LN (Tabela 4). Quantitativamente representados, os valores de *K_d* obtidos para esse herbicida indicam que de 65 (LR-LN) a 92,8% (AQ-MC) do herbicida colocado em contato com o solo permaneceu em solução após o período de equilíbrio. É interessante observar que, apesar de as imidazolinonas serem tanto mais sorvidas quanto mais ácido o pH do solo, os maiores valores de *K_d* para imazethapyr foram observados justamente nos solos de pH mais alto: LR-LN e LR-CP (Tabela 4). Esses dois solos apresentam uma mineralogia distinta dos demais, baseada principalmente em minerais derivados de basalto, sugerindo que a composição mineralógica possa representar um fator de importância na análise da sorção, especialmente no caso de moléculas cuja mobilidade esteja pouco relacionada à matéria orgânica do solo.

Embora o imazethapyr seja, comparativamente, um dos herbicidas de menor sorção dentre os analisados neste trabalho, estudos têm mostrado que, quando aplicado ao topo de colunas de solo posteriormente submetidas à irrigação, a maior parte do produto aplicado (> 90%) permanece nos 10 cm superiores (Flint et al., 1989; Zeleznik et al., 1992), mesmo sob chuva simulada ou irrigação (Basham et al., 1987). Lixiviação abaixo da camada superficial do solo foi observada para seu análogo, imazaquin, tanto em colunas de solo (Basham et al., 1987) quanto em nível de campo (Sorokina e Thomas, 1997). Existem evidências, no entanto, de que a lixiviação de herbicidas desse grupo possa ser maior em solos tropicais do que se admite para solos provenientes de clima temperado. Souza (1998), por exemplo, detectou 13,07 e 33,65%, do total de imazapyr aplicado ao topo de colunas (30 cm de comprimento) de solo argiloso e franco-argiloso, respectivamente, no lixiviado coletado após aplicação de lâmina artificial de chuva de 40 mm h⁻¹, por quatro horas. Mais estudos são necessários para verificar o potencial de movimentação de imazethapyr no solo.

Metsulfuron, nicosulfuron e sulfometuron

Para a sorção das sulfoniluréias, a seqüência sulfometuron > nicosulfuron > metsulfuron foi observada em todos os solos, para *K_d*, e em cinco deles, para *K_{oc}* (Figuras 2 e 3). Esse comportamento coincide com a ordem de variação dos valores de p*K_a* dessas moléculas (respectivamente 5,2; 4,3 e 3,3), o que mostra que, quanto menor o p*K_a*, maior será a fração dessas moléculas na forma aniônica e, por conseguinte, maior a repulsão em relação às cargas componentes da CTC do solo. Em última análise, valores mais baixos de p*K_a* resultam em menor sorção. Embora a correlação entre *K_d* e CO seja significativa (Tabela 3), a magnitude da influência de CO na variação de *K_d* é menor nos herbicidas ácidos, como sulfoniluréias, imazethapyr e dicamba, do que nos demais (Figura 1). A quase totalidade dos valores de *K_d* e *K_{oc}* encontrados para os solos do Brasil é sensivelmente inferior aos valores

reportados para nicosulfuron (0,97-2,15 e 87-112, respectivamente) por Gonzalez e Ukrainczyk (1996). Fato semelhante ocorre em relação aos valores de *Kd* e *Koc* compilados por Ahrens (1994) para metsulfuron (respectivamente 1,4 e 35) ou para o valor médio de *Koc* sugerido para sulfometuron (78 L kg^{-1}) por Wauchope et al. (1992). Como os valores citados foram obtidos de amostras de solo oriundas de clima temperado, é possível que essa diferença evidencie maior contribuição da fração mineral na elevação de *Kd* nesses solos.

As sulfoniluréias são degradadas no solo como resultado tanto de mecanismos biológicos quanto químicos, sendo estes particularmente importantes em solos ácidos (Brown, 1990; Cambon et al., 1992). O principal fator que influencia a persistência de herbicidas desse grupo parece ser o pH. Metsulfuron, por exemplo, é menos persistente em pH 5,5 do que em pH 7, e variações de temperatura e de disponibilidade de água no solo não influenciam a persistência no solo (Blair e Martin, 1988). Poucos estudos têm sido feitos com relação à persistência de sulfoniluréias no campo, mas estima-se que as meias-vidas típicas de sulfometuron, nicosulfuron e metsulfuron sejam, respectivamente, de 28-30 (Harvey et al., 1985), 21 (Augustijn-Beckers et al., 1994) e 23-33 dias (Anderson e Dulka, 1985). Mesmo considerando-se que a sorção das sulfoniluréias em todos os solos foi baixa e que elas persistem o suficiente no ambiente para serem classificadas como lixiviadoras (meias-vidas $\geq 16,5$ dias) pelo índice GUS, não há relato da detecção de herbicidas desse grupo no lençol aquático subterrâneo. Um dos fatores importantes a serem discutidos nesse aspecto é que as doses recomendadas desses herbicidas são extremamente baixas. Considerando as doses recomendadas e uma única aplicação anual, nicosulfuron teria de ser aplicado por cerca de 50 anos seguidos para que uma mesma quantidade de ingrediente ativo fosse aplicada ao solo, em relação a uma aplicação de atrazine.

Os resultados apresentados sugerem as seguintes conclusões:

- A sorção da maior parte dos herbicidas estudados correlacionou-se linearmente com a variação do teor de carbono orgânico e CTC dos solos.
- De modo geral, os herbicidas ácidos fracos (dicamba, imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron e sulfometuron) foram os que apresentaram menor sorção, ao passo que os herbicidas bases fracas (atrazine, hexazinone e simazine) e não-iônicos (alachlor) foram os mais sorvidos.
- Os valores de *Koc* foram menos variáveis entre solos do que os de *Kd*. Atrazine,alachlor e simazine apresentaram os maiores valores de *Kd* e *Koc*, independentemente do tipo de solo.
- No caso das sulfoniluréias, a sorção foi inversamente proporcional ao *pKa* dos compostos.
- A avaliação do potencial de lixiviação, por meio do índice GUS, demonstrou que sulfoniluréias e hexazinone são potenciais lixiviadores em todos os solos e quealachlor, atrazine, simazine e dicamba podem ser considerados lixiviadores ou intermediários, dependendo do solo considerado.

Os resultados discutidos neste trabalho fornecem subsídios para a seleção de herbicidas ou classes de herbicidas, as quais devem, prioritariamente, ser avaliadas no contexto de seu potencial de poluição do lençol freático, em função de seu potencial de lixiviação.

LITERATURA CITADA

- AHRENS, W.H. (Ed.) **Herbicide Handbook**. 7. ed. Champaign: Weed Science Society of America, 1994. 352 p.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFESA VEGETAL - ANDEF. **Defesa Vegetal**, São Paulo, janeiro de 1997.

- ANDERSON, J.J., DULKA, J.J. Environmental fate of sulfometuron methyl in aerobic soils. **J. Agric. Food. Chem.**, v.33, n.4, p.596-602, 1985.
- AUGUSTIJN-BECKERS, P.W.M., HORNSBY, A.G., WAUCHOPE, R.D. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. II. Additional compounds. **Rev. Environ. Contam. Toxicol.**, v.137, p.1-82, 1994.
- BASHAM, G., LAVY, T.L., OLIVER, L.R., SCOTT, H.D. Imazaquin persistence and mobility in three Arkansas soils. **Weed Sci.**, v.35, n.4, p.576-582, 1987.
- BLAIR, A.M., MARTIN, T.D. A review of the activity, fate and mode of action of sulfonylurea herbicides. **Pestic. Sci.**, v.22, n.3, p.195-219, 1988.
- BLANCO, F.M., BLANCO, H.G., MACHADO, T.R. Persistência e lixiviação do herbicida simazina em solo barrento cultivado com milho. **Planta Daninha**, v.15, n.2, p.130-140, 1997.
- BLUMHORST, M.R., WEBER, J.B. Cyanazine dissipation as influenced by soil properties. **J. Agric. Food. Chem.**, v.40, n.5, p.894-897, 1992.
- BOUCHARD, D.C., LAVY, T.L. Hexazinone adsorption-desorption studies with soil and organic adsorbents. **J. Environ. Qual.**, v.14, n.2, p.181-186, 1985.
- BOUCHARD, D.C., LAVY, T.L., LAWSON, E.R. Mobility and persistence of hexazinone in a forest watershed. **J. Environ. Qual.**, v.14, n.2, p.229-233, 1985.
- BOWMER, K.H. Atrazine persistence and toxicity in two irrigated soils of Australia. **Aust. J. Soil Res.**, v.29, n.2, p.339-350, 1991.
- BROWN, H.M. Mode of action, crop selectivity, and soil relations of the sulfonylurea herbicides. **Pestic. Sci.**, v.29, n.3, p.263-281, 1990.
- BUHLER, D.D., RANDALL, G.W., KOSKINEN, W.C., WYSE, D.L. Atrazine and alachlor losses from subsurface tile drainage of a clay loam soil. **J. Environ. Qual.**, v.22, n.3, p.583-588, 1993.
- CAMBON, J.P., ZHENG, S.Q., BASTIDE, J. Chemical or microbiological degradation of sulfonylurea herbicides in soil. I. The case of sulfometuron methyl. **Weed Res.**, v.32, n.1, p.1-7, 1992.

- CANTWELL, J.R., LIEBL, R.A., SLIFE, F.W. Biodegradation characteristics of imazaquin and imazethapyr. **Weed Sci.**, v.37, n.6, p.815-819, 1989.
- CHESTERS, G., SIMSIMAN, G.V., LEVY, J., FATHULLA, R.N., HARKIN, J.M. Environmental fate of alachlor and metolachlor. **Rev. Environ. Contam. Toxicol.**, v.110, p.1-74, 1989.
- COSTA, E.R. **Efeito residual no solo de herbicidas derivados das imidazolinonas sobre as culturas de milho e sorgo**. Viçosa, MG: UFV, 1997. 58p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, 1997.
- DELUCA, T., LARSON, J., TORMA, L., ALGARD, G. A survey of pesticides in groundwater in Montana. Montana: Dep. Of Agric., 1989. 25 p.
- DOMAGALSKI, J.L., DUBROVSKY, N.M., KRATZER, C.R. Pesticides in the San Joaquin River, California: inputs from dormant sprayed orchards. **J. Environ. Qual.**, v.26, n.2, p.454-465, 1997.
- DOMAGALSKY, J. Pesticides and pesticide degradation products in stormwater runoff: Sacramento River Basin, California. **Water Resour. Bull.**, v.32, n.5, p.953-964, 1996.
- DOUSSET, S., MOUVET, C., SCHIAVON, M. Degradation of [¹⁴C]Terbuthylazine and [¹⁴C]Atrazine in laboratory soil macrocosms. **Pestic. Sci.**, v.49, n.1, p.9-16, 1997.
- FLINT, J.L., ZELEZNIK, J.M., WITT, W.W. Miscible displacement of imazethapyr in two Kentucky soils. **Proc. South. Weed Sci. Soc.**, v.42, p.343, 1989.
- FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils - a review. **J. Environ. Qual.**, v.25, n.1, p.25-45, 1996.
- FRIESEN, H.A. The movement and persistence of dicamba in the soil. **Weeds**, v.13, n.1, p.30-33, 1965.
- GASKIN, R.E., ZABKIEWICZ, J.A. Comparison of effectiveness and persistence of three hexazinone formulations. **Proc. N.Z. Weed Pest Control Conf.**, v.39, p.81-84, 1986.
- GOETZ, A.J., LAVY, T.L., GBUR JUNIOR, E.E. Degradation and field persistence of imazethapyr. **Weed Sci.**, v.38, n.4-5, p.421-428, 1990.

- GONZALEZ, J.M., UKRAINCZYK, L. Adsorption and desorption of nicosulfuron in soils. **J. Environ Qual.**, v.25, n.6, p.1186-1192, 1996.
- GROVER, R. Mobility of dicamba, picloram, and 2,4-D in soil columns. **Weed Sci.**, v.25, n.2, p.159-162, 1977.
- GUSTAFSON, D.I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.8, n.4, p.339-357, 1989.
- HAHN, R.R., BURNSIDE, O.C., LAVY, T.L. Dissipation and phytotoxicity of dicamba. **Weed Sci.**, v.17, n.1, p.3-8, 1969.
- HARVEY JUNIOR, J., DULKA, J.J., ANDERSON, J.J. Properties of sulfometuron methyl affecting its environmental fate: aqueous hydrolysis and photolysis, mobility and adsorption on soils, and bioaccumulation potential. **J. Agric. Food. Chem.**, v.33, n.4, p.590-596, 1985.
- HASSINK, J., KLEIN, A., KORDEL, W., KLEIN, W. Behaviour of herbicides in non-cultivated soils. **Chemosphere**, v.28, n.2, p.285-295, 1994.
- HAY, J.V. Chemistry of sulfonylurea herbicides. **Pestic. Sci.**, v.29, n.3, p.247-261, 1990.
- HELLING, C.S. Pesticide mobility in soil. III. Influence of soil properties. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v.35, n.5, p.743-748, 1971.
- KHAN, M.A., LIANG, T. Mapping pesticide contamination potential. **Environ. Manage.**, v.13, n.2, p.233-242, 1989.
- KOLPIN, D.W., KALKHOFF, S.J., GOOLSBY, D.A., SNECK-FAHRER, D.A., THURMAN, E.M. Occurrence of selected herbicides and herbicide degradation products in Iowa's ground water, 1995. **Ground Water**, v.35, n.4, p.679-688, 1997.
- KOOKANA, R.S., DI, H.J., AYLMOORE, L.A.G. A field study of leaching and degradation of nine pesticides in a sandy soil. **Aust. J. Soil Res.**, v.33, n.6, p.1019-1030, 1995.
- LOUX, M.M., LIEBL, R.A., SLIFE, F.W. Availability and persistence of imazaquin, imazethapyr, and clomazone in soil. **Weed Sci.**, v.37, n.2, p.259-267, 1989.

- LYM, R.G., MESSERSMITH, S. Survey for picloram in North Dakota water. **Weed Technol.**, v.2, n.2, p.217-222, 1988.
- MA, L., SPALDING, R.F. Herbicide persistence and mobility in recharge watershed in York, Nebraska. **J. Environ. Qual.**, v.26, n.1, p.115-125, 1997.
- MANGELS, G. Behaviour of the imidazolinone herbicides in soil - a review of the literature. In: SHANER, D.L., O'CONNOR, S.L. (Ed.). **The imidazolinone herbicides**. Boca Raton: CRC, 1991. p.191-209.
- MELANCON, S.M., POLLARD, J.E., HERN, S.C. Evaluation of SESOIL, PRZM and PESTAN in a laboratory column leaching experiment. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.5, n.10, p.865-878, 1986.
- MERSIE, W., FOY, C.L. Phytotoxicity and adsorption of chlorsulfuron, as affected by soil properties. **Weed Sci.**, v.33, n.4, p.564-568, 1985.
- MICHAEL, J.L., NEARY, D.G. Herbicide dissipation studies in southern forest ecosystems. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.12, n.3, p.405-410, 1993.
- MURRAY, M.R., HALL, J.K. Sorption-desorption of dicamba and 3,6-dichlorosalicylic acid in soils. **J. Environ. Qual.**, v.18, n.1, p.51-57, 1989.
- NAKAGAWA, L.E., LUCHINI, L.C., MUSUMECI, M.R., ANDREA, M.M. Comportamento da atrazina em solos brasileiros em condições de laboratório. **Pesq. Agrop. Bras.**, v.30, n.4, p.471-476, 1995.
- NAKAGAWA, L.E., LUCHINI, L.C., MUSUMECI, M.R., MATALLO, M. Behavior of atrazine in soils of tropical zone degradation, mobility and uptake of atrazine residues from soils in a crop rotation system (maize/beans). **J. Environ. Sci. Health, B**, v.31, n.2, p.203-224, 1996.
- PEREIRA, W.E., HOSTETTLER, F.D. Nonpoint source contamination of the Mississippi River and its tributaries by herbicides. **Environ. Sci. Technol.**, v.27, n.8, p.1542-1552, 1993.
- PEREIRA, W.E., ROSTAD, C.E. Occurrence, distributions, and transport of herbicides and their degradation products in the lower Mississippi River and its tributaries. **Environ. Sci. Technol.**, v.24, n.9, p.1400-1406, 1990.

- PIRES, N.M., SILVA, J.F., SILVA, J.B., FERREIRA, L.R., CARDOSO, A.A. Adsorção e lixiviação de trifluralin e imazaquin em diferentes solos. **Rev. Ceres**, v.44, n.253, p.300-314, 1997.
- RHODES, R.C. Soil studies with ^{14}C -labelled hexazinone. **J. Agric. Food. Chem.**, v.28, n.2, p.311-315, 1980.
- RITTER, W.F., CHIRNSIDE, A.E.M., SCARBOROUGH, R.W. Leaching of dicamba in a Coastal Plain soil. **J. Environ. Sci. Health, A**, v.31, n.3, p.505-517, 1996.
- RODRIGUES, B.N., ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. Londrina: s. ed., 1995. 675 p.
- SAEG - **Sistema para Análises Estatísticas**, versão 7.0, Viçosa: Fundação Arthur Bernardes, 1997.
- SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS - SINDAG. **Vendas mensais de defensivos agrícolas, 1996/1997**. São Paulo, 1998. (comunicação por fax).
- SINGH, R., GERRITSE, G.R., AYLMOORE, L.A.G. Adsorption-desorption behaviour of selected pesticides in some western australian soils. **Aust. J. Soil Res.**, v.28, n.2, p.227-243, 1989.
- SMITH, A.E., WALKER, A. Prediction of the persistence of the triazine herbicides atrazine, cyanazine, and metribuzin in Regina heavy clay. **Can. J. Soil Sci.**, v.69, n.3, p.587-595, 1989.
- SMITH, A.E. Transformation of dicamba in Regina heavy clay. **J. Agric. Food Chem.**, v.21, n.4, p.708-710, 1973.
- SOROKINA, M.N., THOMAS, G.W. Imazaquin leaching in Karnak soil in Kentucky. **Weed Sci.**, v.45, n.5, p.722-726, 1997.
- SOUZA, A.P. **Movimento e degradação do glyphosate e do imazapyr em solos de diferentes texturas e composição química**. Viçosa, MG:UFV, 1998. 86 p. Tese (Doutorado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, 1998.
- SQUILLACE, P.J., THURMAN, E.M. Herbicide transport in rivers: importance of hidrology and geochemistry in nonpoint-source contamination. **Environ. Sci. Technol.**, v.26, n.3, p.538-545, 1992.

- THURMAN, E.M., GOOLSBY, D.A., AGA, D.S., POMES, M.L., MEYER, M.T. Occurrence of alachlor and its sulfonated metabolite in rivers and reservoirs of the Midwestern United States: the importance of sulfonation in the transport of chloroacetanilide herbicides. **Environ. Sci. Technol.**, v.30, n.2, p.569-574, 1996.
- THURMAN, E.M., GOOLSBY, D.A., MEYER, M.T., KOLPIN, D.W. Herbicides in surface waters of the Midwestern United States: the effect of spring flush. **Environ. Sci. Technol.**, v.25, n.10, p.1794-1796, 1991.
- THURMAN, E.M., GOOLSBY, D.A., MEYER, M.T., MILLS, M.S., POMES, M.L., KOLPIN, D.W. A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using immunoassay and gas chromatography/mass spectrometry. **Environ. Sci. Technol.**, v.26, n.12, p.2440-2447, 1992.
- VISCHETTI, C. Measured and simulated persistence of imazethapyr in soil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v.54, n.3, p.420-427, 1995.
- VOOS, G., GROFFMAN, P.M. Relationships between microbial biomass and dissipation of 2,4-D and dicamba in soil. **Biol. Fertil. Soils**, v.24, n.1, p.106-110, 1997.
- VOOS, G., GROFFMAN, P.M., PFEIL, M. Laboratory analysis of 2,4-D and dicamba residues in soil. **J. Agric. Food. Chem.**, v.42, n.11, p.2502-2507, 1994.
- WALKER, A., WELCH, S.J. The relative movement and persistence in soil of chlorsulfuron, metsulfuron-methyl and triasulfuron. **Weed Res.**, v.29, n.5, p.367-383, 1989.
- WALKER, A., COTERRIL, E., WELCH, S.J. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. **Weed Res.**, v.29, n.4, p.281-287, 1989.
- WALKER, S.R., BLACKLOW, W.M. Adsorption and degradation of triazine herbicides in soils used for lupin production in western Australia: laboratory studies and a simulation model. **Aust. J. Soil Res.**, v.32, n.6, p.1189-1205, 1994.
- WALKER, S.R., BLACKLOW, W.M. Movement and persistence of triazine herbicides in soils used for lupin production in Western Australia: field measurements and interpretations with the aid of a simulation model. **Aust. J. Soil Res.**, v.33, n.5, p.773-786, 1995.

WAUCHOPE, R.D., BUTTLER, T.M., HORNSBY, A.G., AUGUSTIJN-BECKERS, P.W.M., BURT, J.P. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. **Rev. Environ. Contam. Toxicol.**, v.123, p.1-164, 1992.

YEN, P.Y., KOSKINEN, W.C., SCHWEIZER, E.E. Dissipation of alachlor in four soils as influenced by degradation and sorption processes. **Weed Sci.**, v.42, n.2, p.233-240, 1994.

ZELEZNIK, J.M., FLINT, J.L., WITT, W.W. Leaching of imazethapyr within two horizons of a Kentucky soil. **WSSA Abstr.**, v.32, p.103, 1992.

ZELEZNIK, J.M., FLINT, J.L., WITT, W.W. Leaching of imazethapyr within two horizons of a Kentucky soil. **WSSA Abstr.**, v.32, p.103, 1992.

Palavras-chave: Sorção, variabilidade espacial.

Nomenclatura: Imazethapyr (ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metil-1H-imidazol-2-il)-5-piridinocarboxílico]).

VARIABILIDADE ESPACIAL DA SORÇÃO/DESSORÇÃO DE IMAZETHAPYR

SPATIAL VARIABILITY OF SORPTION/DESORPTION
OF IMAZETHAPYR

RESUMO

Uma limitação significativa do uso dos coeficientes de sorção (K_d) para prever o transporte de solutos é a variabilidade espacial das propriedades do solo em condições de campo. É impraticável medir os coeficientes de sorção para as muitas combinações solo/pesticida de interesse ambiental, em razão do tempo e dos custos envolvidos. A predição da sorção utilizando propriedades do solo de fácil determinação pode ser vantajosa. A variabilidade espacial de K_d foi determinada em amostras representativas de um campo de 31,4 ha, cobrindo uma faixa de pH de 4,9 a 7,6 e carbono orgânico de 1,45 a 5,80 dag kg⁻¹. Medidas individuais de K_d variaram de 0,18 a 3,78 no campo, com um valor médio de 1,56 L kg⁻¹. A análise da variabilidade de K_d mostrou dois padrões distintos na distribuição espacial: áreas onde pH > 6,25 e K_d < 1,5, em que a variação de K_d baseia-se primariamente na variação de pH. Para áreas em que pH < 6,25 e K_d > 1,5, outras propriedades do solo, como textura e teor de carbono orgânico, têm influência significativa na variação de K_d . Com base na distribuição do pH do solo, que é uma propriedade de fácil determinação, o campo foi dividido em duas potenciais áreas de manejo. Essa separação permitiu a identificação de partes do campo onde a sorção seria mínima, com alto potencial de perdas por lixiviação para o lençol aquático subterrâneo (i.e., áreas com K_d < 1,5), e produziu subsídios para a avaliação da possibilidade de aplicações de doses diferenciadas de imazethapyr dentro de um mesmo campo. Equações simples para a estimativa de K_d a partir de propriedades do solo são fornecidas.

Palavras-chave: Sorção, variabilidade espacial.

Nomenclatura: Imazethapyr (ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-etil-3-piridinacarboxílico).

ABSTRACT

SPATIAL VARIABILITY OF SORPTION/DESORPTION OF IMAZETHAPYR

A significant limitation of use of sorption coefficients (K_d) to predict solute transport through natural soils is the spatial variability of soil properties over large field areas. It is impractical to measure sorption coefficients for the many soil/pesticide combinations of environmental interest because of the time and costs involved. Predicting pesticide sorption using easily measured soil properties could be advantageous. The spatial variability in K_d was determined on representative samples from a 31.4 ha field, covering a pH range from 4.9 to 7.6 and an OC range from 1.45 to 5.80 dag kg⁻¹. Individual measurements of K_d varied from 0.18 to 3.78 across the field, with an average value of 1.56. The analysis of K_d variability showed two distinct patterns in spatial distribution: areas in which pH > 6.25 and K_d < 1.5, where K_d variation is based primarily on pH variation. For areas in which pH < 6.25 and K_d > 1.5, other soil properties, such as texture and OC content, have a significant influence on K_d variation. Based on soil pH distribution, which is a easily measured soil property, the field was divided in two potential management areas. This separation allowed identification of portions of the field where herbicide sorption would be minimal, with high potential for leaching losses to groundwater (i.e. areas with K_d < 1.5) and provided a background to evaluate the possibility of applying site-specific imazethapyr rates. Simple equations to estimate K_d from soil properties are provided.

Key words: Sorption, spatial variability.

INTRODUÇÃO

A sorção é o processo mais importante que influencia o destino de pesticidas em condições de campo, à medida que retarda o movimento de

substâncias químicas através do perfil do solo. A extensão e intensidade desse retardamento dependem das propriedades químicas do solo e das características físico-químicas do pesticida. A intensidade da sorção varia com diversas propriedades do solo, mas o teor de carbono orgânico (CO) tem sido considerado o melhor parâmetro individual para predizer a sorção de substâncias químicas orgânicas não-ionizáveis (Wood et al., 1987; Sánchez-Martín e Sánchez-Camazano, 1991; Barnes et al., 1992; Sukop e Cogger, 1992; Burgard et al., 1993; Johnson e Sims, 1993; Weiping, 1995; Baskaran et al., 1996; Beck e Jones, 1996; Loffredo et al., 1997). Para substâncias polares ionizáveis, como bases fracas (atrazine), fatores como teor de argila e pH também influenciam a sorção (Laird et al., 1992; Grundl e Small, 1993; Sonon e Schwab, 1995; Baskaran et al., 1996).

Em experimentos de laboratório, a sorção é geralmente estimada por meio da determinação de coeficientes de partição (K_d) ou coeficientes de Freundlich (K_f). O valor de K_d ou K_f é a medida da interação do pesticida com o solo e é um dos requerimentos básicos para diferentes modelos de simulação do comportamento de herbicidas no solo (Wagenet e Rao, 1985), como LEACHP, PRZM-2 e VARLEACH (Brown et al., 1996).

Propriedades físicas e químicas dos solos no campo estão sujeitas tanto à variação espacial quanto à temporal. Variabilidade espacial intrínseca são as variações naturais nas características do solo, como tamanho de partículas e teor de CO, o que pode resultar do processo de formação do solo (Rao e Wagenet, 1985). Tem sido demonstrado na literatura o efeito da variabilidade espacial no destino de pesticidas no solo, na medida em que afeta os requerimentos de amostragem (Smith et al., 1987), a sorção (Wood et al., 1987; Novak et al., 1997) e o transporte (Amoozegard-Fard et al., 1982). Sabe-se que a lixiviação de herbicidas também não é uniforme em nível de campo, sob diferentes escalas (Mallawatantri e Mulla, 1992; Chammas et al., 1997). Apesar da heterogeneidade da composição do solo, a maioria das descrições teóricas de processos de pesticidas no solo, como a sorção, têm sido baseadas em modelos que assumem certo grau de homogeneidade (Alexander e Scow, 1989) e usam um valor médio para os coeficientes de sorção.

A representatividade dos resultados de modelagem na avaliação da migração de pesticidas no solo pode ser melhorada, levando-se em conta as variações das propriedades do solo no campo. No entanto, amostragens de campo para propósitos de validação tornam-se tarefa difícil se um grande número de amostras deve ser retirado para dimensionar adequadamente a variabilidade espacial. Em estudos de eficiência e destino no solo de pesticidas, os problemas associados a um grande número de amostras ficam particularmente evidentes, devido às limitações associadas aos custos das análises para resíduos de pesticidas (Rao e Wagenet, 1985).

É impraticável medir os valores de K_d para as muitas combinações solo/pesticida de interesse ambiental, em razão do tempo e dos custos envolvidos. A estimativa da sorção de pesticidas, utilizando propriedades do solo de fácil determinação, tem, portanto, sido o foco de diversos trabalhos de pesquisa. Barnes et al. (1992), por exemplo, sugeriram que a variabilidade espacial dos coeficientes de sorção poderia ser mais facilmente estimada através da avaliação da variabilidade da matéria orgânica do solo (MO), porque a MO pode ser determinada muito mais rapidamente e de forma mais barata do que os coeficientes de sorção.

Uma vantagem potencial distinta desse enfoque é que, dada a variabilidade de um parâmetro mais facilmente determinável, como teor de CO, pH ou textura, a variabilidade esperada de um parâmetro relacionado como K_d , que é mais difícil ou mais cara para ser determinada, pode ser estimada. Finalmente, o aprofundamento do conhecimento dos fatores que influenciam a sorção dos herbicidas no solo pode gerar subsídios úteis para a implementação de uma agricultura de precisão. Khakural et al. (1994) demonstraram que o manejo diferenciado de doses na aplicação de alachlor contribuiu para a redução das concentrações de herbicida na água de escoamento superficial e, por conseqüência, no potencial de efeitos ambientais negativos. Estudo simulado conduzido por Chancellor e Goronea (1994) com a finalidade de estimar os benefícios de aplicações espacialmente moduladas de herbicidas em trigo mostrou aumento de 40% na eficiência da utilização de herbicidas.

O imazethapyr é um herbicida do grupo das imidazolinonas vastamente utilizado em soja no Brasil, nos Estados Unidos e no Canadá e pode ser aplicado tanto em pré como em pós-emergência (Hart et al., 1991), sendo aplicado principalmente em pré-emergência na parte central do norte dos EUA. Imazethapyr é considerado uma molécula anfótera, possuindo um ácido carboxílico e uma piridina como grupos funcionais (Stougaard et al., 1990). A molécula possui propriedades de ácido fraco, com um pKa de 3,9. Em níveis elevados de pH, muito pouca sorção da forma ionizada de imazethapyr ocorre. À medida que o pH se aproxima do pKa, a forma não-ionizada (molecular) de herbicidas ácidos passa a ser a predominante, e a molécula exibe uma ligação com o solo mais típica de herbicidas não-iônicos. Em pH baixo, imazethapyr pode ser protonado a um cátion, que é fortemente sorvido através de troca de cátions.

O comportamento no solo das imidazolinonas é fortemente afetado não apenas pelo pH (Renner et al., 1988; Loux e Reese, 1992, 1993), mas também pelos teores de CO (Goetz et al., 1986, 1990; Wehtje et al., 1987; Che et al., 1992), pela textura do solo (Basham et al., 1987; Wehtje et al., 1987; Loux et al., 1989), mineralogia (Che et al., 1992) e retenção de água pelo solo (Goetz et al., 1986). A mobilidade e a eficiência geralmente decrescem com o aumento da sorção pelos colóides do solo.

Os objetivos primários do presente estudo foram determinar a variabilidade espacial dos parâmetros de sorção de imazethapyr numa área de campo e investigar os efeitos de algumas propriedades do solo de fácil determinação na sua sorção. A partir desses resultados, modelos simples de "screening", baseados em propriedades do solo disponíveis a partir de análises de solo de rotina ou em levantamentos de solo regionais, poderão ser desenvolvidos para identificar áreas onde a sorção de herbicidas seria mínima e o potencial de perdas por lixiviação para o lençol freático subterrâneo seria máximo. Sob os conceitos da agricultura de precisão, isso poderia levar à implementação de um manejo de aplicação de doses variáveis de herbicidas.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de solo

Amostras superficiais de solo (0-20 cm) foram retiradas de um campo de 31,4 ha, localizado em Blue Earth County, MN. Os principais tipos de solo nesse local (United States Department of Agriculture, 1978) são Waldorf SiCL (fine, montmorillonitic, mesic Typic Haplaquoll), Lura SiCL (fine, montmorillonitic, mesic Cumulic Haplaquoll), Shorewood SiCL (fine, montmorillonitic, mesic Aquic Argiudoll), Blue Earth SiCL (fine-silty, mixed (calcareous) mesic, Mollic Fluvaquent), Lester Loam (fine-loamy, mixed, mesic Mollic Hapludalf) e Cordova CL (fine-loamy, mixed, mesic Typic Argiaquoll). Esse campo tem sido cultivado com uma rotação convencional milho-soja nos últimos anos. As amostras de solo foram secas ao ar e passadas através de peneira de malha 2 mm. A distribuição de tamanho de partículas foi realizada usando-se o método do hidrômetro (Gee e Bauder, 1986), e o teor de matéria orgânica do solo foi determinado empregando-se o método Walkley Black modificado (Nelson e Sommers, 1982). O pH foi determinado numa suspensão 1:1 solo:água.

Padrões analíticos

Imazethapyr (pureza de 99%) foi adquirido do Chem-Service¹, e o ¹⁴C-imazethapyr (radiopureza de 97,5%, atividade específica 214 kBq nmol⁻¹) uniformemente marcado foi obtido da American Cyanamid.

Metodologia para determinação de sorção e dessorção

Nove paralelos de 792,48 m de comprimento, espaçados entre si de 45,72 m, foram estabelecidos no campo. Amostras compostas de solo foram retiradas de cada paralelo em intervalos de 30,48 m. Do total de

¹ Chem Service, Inc., P.O. Box 599, West Chester, PA 19381-0599. A menção de uma companhia ou marca registrada é apenas para informação e não implica endosso pela USDA-Agricultural Research Service, University of Minnesota, Universidade Estadual de Maringá ou Universidade Federal de Viçosa.

235 amostras de solo, 35 amostras representativas (Tabela 1) foram usadas para determinar a variabilidade espacial dos valores do coeficiente de partição (K_d) no campo e para estudar o relacionamento entre K_d e características do solo.

Avaliações da sorção por meio do método de equilíbrio de partição foram conduzidas com amostras em quadruplicatas, pesando-se subamostras de solo de 5 g em tubos de centrífuga de 50 mL e adicionando 10 mL de solução de ^{14}C -imazethapyr ($0,3456 \mu\text{mol L}^{-1}$ em CaCl_2 $0,01 \text{ M}$). Os tubos foram então fechados com tampas rosqueáveis de teflon, agitados em misturador vórtex (20 s) e levados ao agitador horizontal por 24 h. Ao final desse período, as suspensões de solo foram centrifugadas por 30 min a 2.000 rpm. Cinco mL do sobrenadante foram removidos com uma pipeta de vidro descartável e colocados numa célula de cintilação de 8 mL. Cinco mL de coquetel de cintilação² foram adicionados a uma alíquota de 1 mL do sobrenadante; as células foram agitadas e deixadas em repouso por 24 h; o ^{14}C em solução foi determinado em contador de cintilação líquida³.

Tabela 1 - Estimativas de algumas características do solo com base nos dados coletados no campo inteiro e nas amostras de solo selecionadas

	Campo inteiro (n = 234)				Amostras selecionadas (n = 35)			
	Média	Intervalo de variação	DP ^a	CV ^b	Média	Intervalo de variação	DP ^a	CV ^b
				%				%
pH	6,24	4,90 - 7,70	0,80	12,86	6,19	4,90 - 7,60	0,76	12,78
CO (dag kg ⁻¹)	4,09	1,28 - 5,80	1,20	29,35	3,71	1,45 - 5,80	1,26	33,85
Argila (dag kg ⁻¹)	41,98	25,55-65,11	5,50	13,11	41,96	25,55-58,85	5,81	13,85
Silte (dag kg ⁻¹)	43,76	21,58-58,89	7,20	16,45	43,55	26,16-58,89	6,94	15,94
Areia(dag kg ⁻¹)	14,26	1,10-48,28	8,13	57,01	14,57	2,09-48,28	9,58	65,77

^a DP, desvio-padrão; ^b CV, coeficiente de variação.

² Ecolyte, ICN Biomedicals, Inc. 3300 Hyland Avenue, Costa Mesa, CA 92626.

³ Packard 1500 Tri-carb liquid scintillation analyzer, Packard Instruments, Pittsburgh, PA 51225.

Posteriormente, quatro amostras de solo com teores iguais de CO e diferentes valores de pH foram selecionadas para a realização do experimento de sorção/dessorção. Concentrações iniciais das soluções de ^{14}C -imazethapyr de 0,035; 0,173; 0,691 e 3,46 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foram preparadas em CaCl_2 0,01 M, e medições da sorção por meio do método de equilíbrio de partição foram realizadas conforme descrito anteriormente. Os passos de dessorção foram conduzidos através da reposição do sobrenadante removido com o mesmo volume de CaCl_2 0,01 M em cada tubo. Os passos de retirada do sobrenadante, reposição, ressuspensão da mistura solo/solução e reequilíbrio no agitador horizontal por 24 h foram repetidos três vezes consecutivas, para determinar as isotermas de dessorção.

A concentração de imazethapyr presente nas soluções de dessorção foi determinada, e a quantidade de herbicida que permaneceu sorvida ao solo após cada passo de dessorção foi calculada por diferença. Cada nível de diluição, portanto, gerou um ponto nas isotermas de dessorção.

Análise dos dados

Análises estatísticas foram realizadas usando-se o pacote estatístico SigmaStat-SigmaPlot (SigmaPlot, 1993). Médias, desvios-padrões, valores mínimos e máximos foram estimados para todas as propriedades do solo. Correlações de Pearson e regressões lineares múltiplas foram feitas para determinar a correlação entre K_d e propriedades do solo. Um mapa mostrando a distribuição espacial dos valores de K_d foi preparado usando um procedimento de "kriging" do software Surfer (Golden Software, 1996). Dados do segundo experimento foram ajustados à transformação logarítmica da equação de Freundlich: $\log C_s = \log K_f + 1/n \log C_w$, em que C_s ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) é a concentração de herbicida sorvida pelo solo, C_w ($\mu\text{mol L}^{-1}$) é a concentração de equilíbrio da solução e K_f e $1/n$ são constantes empíricas representando o intercepto e a declividade da isoterma, respectivamente. Coeficientes de Freundlich normalizados para o teor de carbono orgânico ($K_{f,oc}$) foram calculados por meio da equação $K_{f,oc} = 100K_f / f_{oc}$, em que f_{oc} representa o teor de carbono orgânico do solo, em dag kg^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Relacionamento entre sorção e propriedades do solo

Existe consenso de que a magnitude da sorção, isto é, os valores de K_d e K_f , indica a afinidade da substância química pela matriz do solo. Quanto maiores os valores de K_d e K_f , menor será o potencial de a substância se mover através do perfil do solo (Baarschers et al., 1983). Os dados de sorção ajustaram-se à equação de Freundlich ($R^2 \geq 0,99$) e os valores de $1/n$ variaram de 0,98 a 1 (Figura 1, Tabela 2). Em geral, a sorção de imazethapyr decresceu com o aumento do pH da solução do solo (Figura 2), conforme indicado pelos valores de K_f (Tabela 2). A sorção de imazethapyr foi mínima na amostra de solo de pH mais alto e máxima na amostra que tinha o mais baixo pH (Figura 1). Uma vez que a sorção não é dependente da concentração ($1/n \approx 1$), os valores de K_d podem ser usados para determinar a variabilidade espacial. Medidas individuais de K_d variaram entre 0,18 e 3,78, com média de $1,56 \text{ L kg}^{-1}$.

A característica de solo predominantemente correlacionada com K_d , para o campo como um todo, foi pH ($R^2 = 0,86$) (Tabela 3), mas também houve correlações significativas ($P < 0,05$) entre K_d e os teores de silte e areia (Tabela 3). Não houve correlação significativa ($P < 0,05$) entre K_d e teor de argila ou K_d e teor de CO. Correlações negativas significativas entre pH e K_d de imazethapyr também foram descritas previamente (Renner et al., 1988; Loux et al., 1989).

Tem sido proposto (Stougaard et al., 1990) que o efeito do pH na sorção das imidazolinonas pode acontecer em função de sorção catiônica. Embora a porcentagem de moléculas protonadas em solução deva ser insignificante com pH 5, a acidez efetiva nas superfícies dos colóides do solo pode ser de duas a três unidades mais baixa do que o pH da solução do solo, em razão da distribuição de cátions na dupla camada difusa e de concentrações mais altas de hidrogênio próximo a grupos funcionais orgânicos fracamente ionizados e bordas de minerais de argila (Bohn et al., 1995). Nesse caso, a porção básica (piridina) da molécula seria induzida à

protonação, e a sorção resultante da forma catiônica do herbicida poderia ocorrer na superfície das partículas de solos. Elevação no pH da solução suprimiria a sorção catiônica e aumentaria a porcentagem de espécies neutras e, em última análise, as moléculas de imazethapyr negativamente carregadas, o que resultaria em maior repulsão em relação à superfície das partículas do solo.

Outra possibilidade para explicar o efeito de pH é que a solubilidade em água de moléculas ácidas geralmente decresce com o decréscimo do pH. Menor solubilidade em água de imazethapyr em baixo pH poderia resultar em maior sorção, uma vez que a partição de herbicidas em superfícies orgânicas é normalmente inversamente proporcional à solubilidade em água e diretamente proporcional ao coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) (Loux et al., 1989). Embora a solubilidade de imazethapyr em água seja de 1.400 mg L^{-1} (25 °C, pH 7,0), nenhuma referência foi encontrada a respeito do efeito da solubilidade em água, em função do pH. A estimativa indireta da solubilidade, K_{ow} , aumenta de 0,017 em pH 7 para 1,39 em pH 4 (Van Ellis e Shaner, 1988).

Outros valores de K_f determinados anteriormente para esse herbicida variaram de 0,65 a 232,2 na faixa de pH variando de 7 a 5, em três diferentes solos do Alabama (Stougaard et al., 1990). Para um mesmo pH, maiores valores de K_f foram encontrados para solos com maiores teores de CO. Loux et al. (1989) encontraram valores de K_d variando de 0,10 a 9,27 quando o pH variou de 8,3 a 4,2.

Uma das limitações significativas do valor de K_d para predizer o transporte de solutos no solo é a variabilidade espacial das propriedades do solo em grandes áreas de campo (Elabd et al., 1986). Embora as medições de K_d sejam utilizadas com sucesso na descrição de fenômenos de laboratório, esses valores não funcionam como uma ferramenta acurada para predizer o comportamento de herbicidas no campo em alguns casos (Rao et al., 1974; Flury, 1996). Foi sugerido que esse fato seria a razão pela qual experimentos de laboratório podem não descrever com exatidão o transporte em condições de campo, onde grande variabilidade lateral e vertical causa variações locais no transporte, tornando difícil representar o campo todo com um único coeficiente médio (Van de Pol et al., 1977; Jury et al., 1982).

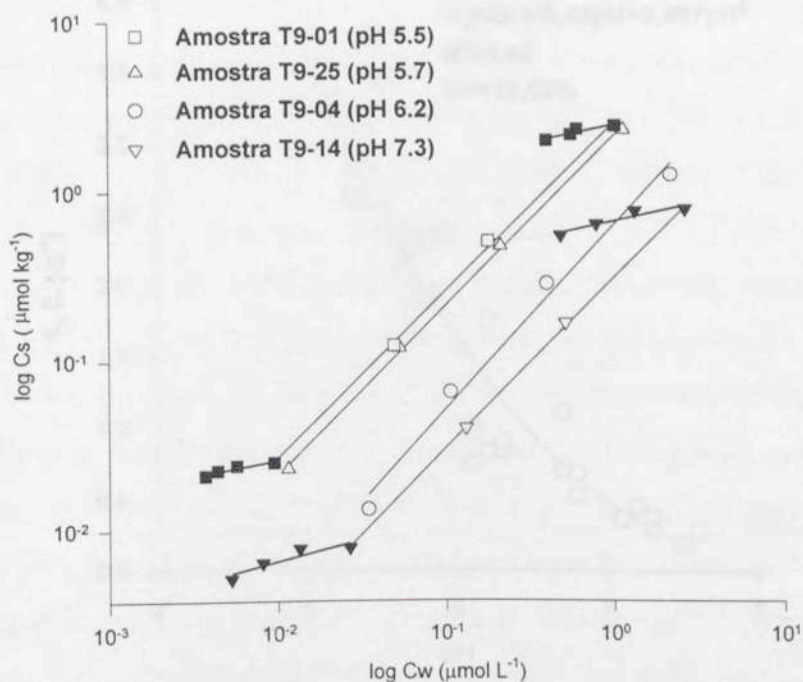


Figura 1 - Isotermas de Freundlich ajustadas para descrever a sorção (símbolos vazios) e a dessorção (símbolos cheios) de imazethapyr, para amostras com 4,29 dag kg⁻¹ de carbono orgânico.

Tabela 2 - Parâmetros de sorção de Freundlich para imazethapyr em função do pH do solo, em amostras com 4,29 dag kg⁻¹ de CO^a

pH	Kf	Kf _{oc}	1/n sorção	R ^{2b}	Dessorção		
					Concentração inicial	1/n	R ²
					µmol L ⁻¹		
5,5	2,45 (2,28-2,63)	57 (53-61)	0,98 (±0,02)	0,99	3,45	0,19 (±0,06)	0,85
					0,69	0,19 (±0,05)	0,89
					0,17	0,17 (±0,05)	0,87
					0,03	0,17 (±0,05)	0,87
5,7	2,08 (1,95-2,21)	48 (45-52)	1,00 (±0,02)	0,99	3,45	0,19 (±0,05)	0,87
					0,69	0,16 (±0,04)	0,89
					0,17	0,18 (±0,05)	0,89
					0,03	0,17 (±0,04)	0,88
6,2	0,61 (0,57-0,65)	14 (13-15)	0,99 (±0,03)	0,99	3,45	0,20 (±0,06)	0,85
					0,69	0,21 (±0,05)	0,89
					0,17	0,19 (±0,06)	0,83
					0,03	0,21 (±0,05)	0,91
7,3 ^a	0,30 (0,29-0,31)	7 (7-7)	1,00 (±0,01)	0,99	3,45	0,22 (±0,05)	0,89
					0,69	0,20 (±0,07)	0,78
					0,17	0,21 (±0,07)	0,81
					0,03	0,25 (±0,08)	0,83

^a Números entre parênteses representam intervalos de confiança (Kf, Kf_{oc}) ou desvios-padrões da média (1/n). ^b Coeficientes de determinação das isotermas de sorção linearizadas (Freundlich).

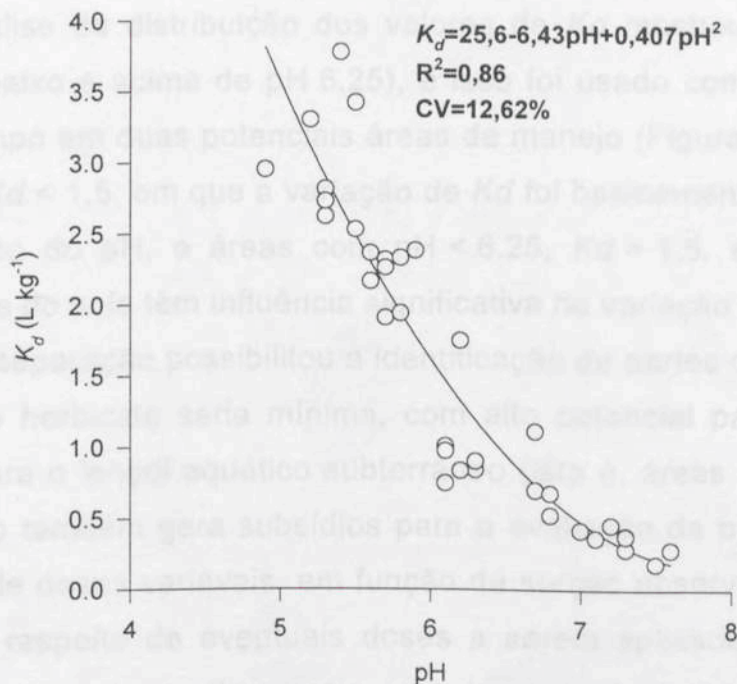


Figura 2 - Distribuição do coeficiente de partição (K_d) de imazethapyr em função do pH do solo.

Tabela 3 - K_d médio, CV, coeficientes de correlação de Pearson entre K_d e propriedades do solo, e equações para prever os valores de K_d a partir de propriedades do solo. Números entre parênteses referem-se aos valores de probabilidade, P

	Campo inteiro (n = 35)	Áreas com $K_d > 1,5$ (n = 17)	Áreas com $K_d < 1,5$ (n = 18)
K_d médio ($L\ kg^{-1}$)	1,56	2,58	0,62
CV (%)	69,23	19,50	46,42
Coeficientes de correlação de Pearson (r)			
pH	-0,910 (<0,01)	-0,704 (<0,01)	-0,881 (<0,01)
CO ($dag\ kg^{-1}$)	-0,178 (0,31)	-0,626 (<0,01)	-0,083 (0,74)
Areia ($dag\ kg^{-1}$) (AR)	-0,415 (0,01)	0,563 (0,02)	-0,306 (0,22)
Silte ($dag\ kg^{-1}$) (SI)	-0,372 (0,03)	-0,514 (0,03)	-0,381 (0,12)
Argila ($dag\ kg^{-1}$) (AG)	-0,221 (0,20)	-0,567 (0,02)	-0,114 (0,65)
Equações para prever K_d , com base no pH			
	$K_d = 25,5 - 6,43pH + 0,407pH^2$ $R^2 = 0,86$	$K_d = 9,07 - 1,19pH$ $R^2 = 0,50$	$K_d = 3,94 - 0,488pH$ $R^2 = 0,78$

A análise da distribuição dos valores de K_d mostrou dois padrões distintos (abaixo e acima de pH 6,25), e isso foi usado como critério para dividir o campo em duas potenciais áreas de manejo (Figura 3): áreas com pH > 6,25, $K_d < 1,5$, em que a variação de K_d foi basicamente determinada pela variação do pH, e áreas com pH < 6,25, $K_d > 1,5$, em que outras propriedades do solo têm influência significativa na variação de K_d .

Essa separação possibilitou a identificação de partes do campo onde a sorção do herbicida seria mínima, com alto potencial para perdas por lixiviação para o lençol aquático subterrâneo (isto é, áreas com $K_d < 1,5$). Essa divisão também gera subsídios para a avaliação da possibilidade de aplicações de doses variáveis, em função da sorção observada no campo. Decisões a respeito de eventuais doses a serem aplicadas, no entanto, dependerão de uma análise mais complexa, a qual deve incluir nível potencial de infestação e distribuição das plantas daninhas no campo, disponibilidade de equipamento adequado de pulverização e análise econômica. Forcella (1993) sugeriu que o manejo da variabilidade espacial só é vantajoso na medida em que o grau de variabilidade seja grande o suficiente para justificar o custo da obtenção das informações necessárias e do manuseio das diferenças de modo adequado. Equações simples para predição de valores de K_d a partir de propriedades químicas e físicas do solo são fornecidas na Tabela 3.

A dependência da sorção de herbicidas não-iônicos, em relação à matéria orgânica, levou ao conceito de que os valores de K_{oc} fornecem uma correlação entre K_d e o teor de CO, fazendo com que seja possível especificar propriedades de sorção de um herbicida de forma independente do tipo de solo estudado (Singh et al., 1990).

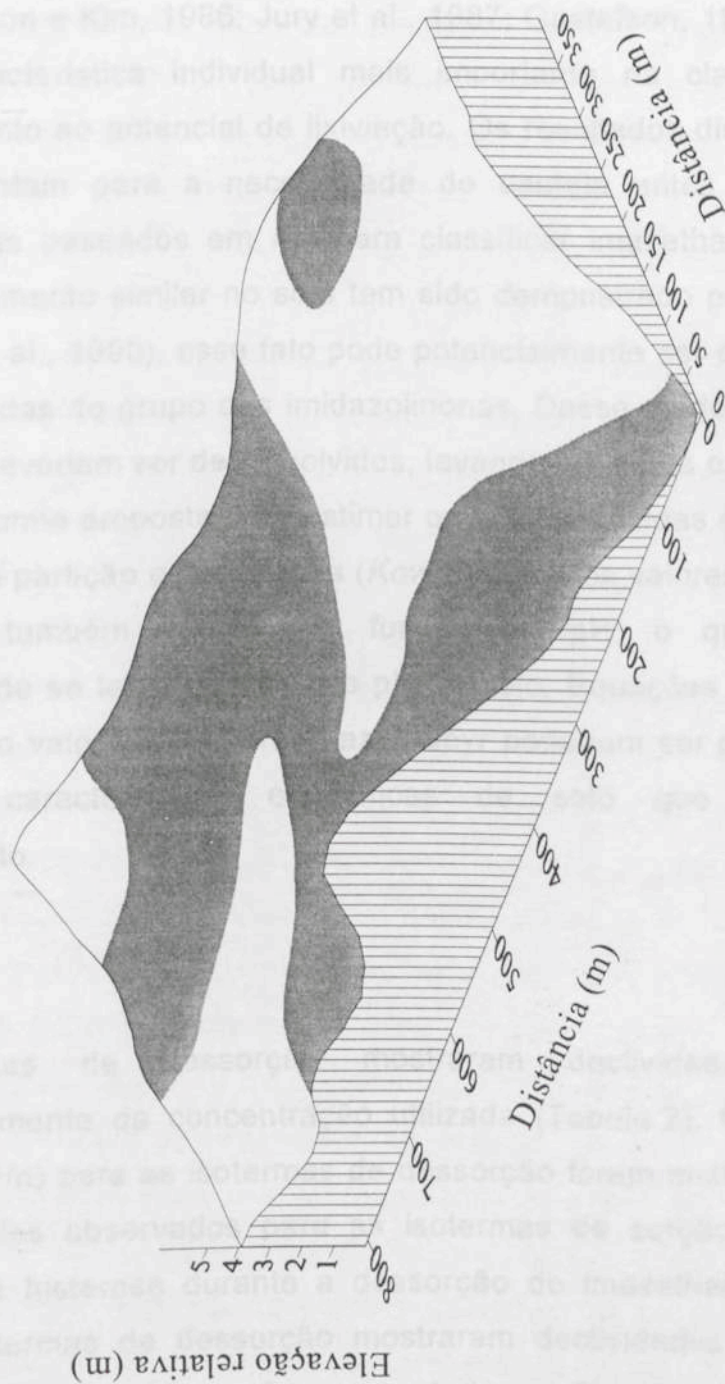


Figura 3 - Distribuição espacial de K_d , mostrando padrões diferenciais para áreas com maior (cinza, $K_d < 1,5$) ou menor (branco, $K_d > 1,5$) potencial de lixiviação de imazethapyr.

Esse parâmetro tem menor coeficiente de variação entre diferentes solos para um determinado pesticida do que o coeficiente de partição, K_d (Goring e Hamaker, 1972). A maioria dos índices propostos (Cohen et al., 1984; Wilderson e Kim, 1986; Jury et al., 1987; Gustafson, 1989) adota K_{oc} como a característica individual mais importante na classificação do pesticida quanto ao potencial de lixiviação. Os resultados discutidos neste trabalho apontam para a necessidade de cautela antes da utilização desses índices baseados em K_{oc} para classificar imazethapyr. Uma vez que comportamento similar no solo tem sido demonstrado para imazaquin (Stougaard et al., 1990), esse fato pode potencialmente ser estendido para outros herbicidas do grupo das imidazolinonas. Desse modo, índices mais apropriados deveriam ser desenvolvidos, levando em conta o efeito do pH.

Outra forma proposta para estimar o K_d de pesticidas é com base no coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}); porém, os valores de K_{ow} para imazethapyr também variam em função do pH, o que reforça a necessidade de se levar em conta o pH do solo. Equações mais precisas para estimar o valor de K_d para imazethapyr poderiam ser produzidas em função de características específicas de solo que afetam seu comportamento.

Dessorção

Isotermas de dessorção mostraram declividades similares, independentemente da concentração utilizada (Tabela 2). Os valores de declividade ($1/n$) para as isotermas de dessorção foram muito mais baixos do que aqueles observados para as isotermas de sorção, indicando a ocorrência de histerese durante a dessorção de imazethapyr. Visto que todas as isotermas de dessorção mostraram declividades semelhantes, apenas quatro curvas típicas são apresentadas na Figura 1.

A avaliação do destino de pesticidas no solo requer aproximações sucessivas, e técnicas de simulação desempenham papel importante em diferentes estágios desse processo. A associação de métodos de simulação com esses dados pode fornecer parâmetros gerais sobre a intensidade e a probabilidade da lixiviação de imazethapyr no perfil do

solo, em diferentes áreas do campo, de modo semelhante ao trabalho de Lafrance e Banton (1995), os quais realizaram um conjunto de simulações usando o modelo VULPEST para avaliar o impacto da variabilidade espacial do CO no controle da chegada de herbicidas ao lençol subterrâneo. Por meio de técnicas de simulação, pode-se estimar a dose máxima de imazethapyr que deveria ser aplicada a cada uma das áreas de manejo propostas, para evitar a lixiviação excessiva nas áreas mais vulneráveis. Em última instância, isso poderia levar a recomendações de doses específicas para determinadas áreas do campo.

Por outro lado, aproximações por meio de geoestatística também têm sido utilizadas na definição de recomendações de doses específicas de fertilizantes (Mulla, 1993; Finke e Stein, 1994), variando-se a aplicação dentro de um mesmo campo com base na variabilidade de propriedades do solo. Essa técnica pode também prover algum auxílio na definição das doses específicas de pesticidas a serem aplicadas.

Os resultados apresentados sugerem as conclusões apresentadas no parágrafo a seguir:

A sorção de imazethapyr ao solo é reversível e varia de maneira inversamente proporcional ao pH do solo, embora possa também ser influenciada por outras propriedades em condições mais ácidas. A análise das isotermas de dessorção demonstrou histerese pronunciada. Diante da variabilidade de K_d observada nessa área, foi possível sugerir um mapa mostrando zonas de maior ou menor potencial de lixiviação, com base na variação espacial do pH. É necessário, no entanto, analisar se a variação observada é suficiente para a implementação de doses variáveis. Essa hipótese deveria ser testada levando-se em conta a densidade e a potencial distribuição espacial de plantas daninhas no campo. Equações simples para cálculo de K_d baseadas em propriedades do solo foram geradas e podem ser úteis para prover uma idéia geral do comportamento de imazethapyr no solo. A análise desses dados, juntamente com técnicas de simulação, pode levar ao estabelecimento de doses específicas variáveis de herbicida para esse campo.

LITERATURA CITADA

- ALEXANDER, M., SCOW, K.M. Kinetics of biodegradation in soil. In: SAWHNEY, B.L., BROWN, K. (Ed.). **Reactions and movement of organic chemicals in soil**. Madison: Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, 1989. p. 243-269.
- AMOOZEGARD-FARD, A., NIELSEN, D.R., WARRICK, A.W. Soil solute concentration distributions for spatially varying pore water velocities and apparent diffusion coefficients. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.46, n.1, p.3-9, 1982.
- BAARSCHERS, W.H., ELVISH, J., RYAN, S.P. Adsorption of fenitrothion and 3-methyl-nitrophenol on soils and sediment. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v.30, n.5, p.621-627, 1983.
- BARNES, C.J., LAVY, T.L., TALBERT, R.E. Leaching, dissipation, and efficacy of metolachlor applied by chemigation or conventional methods. **J. Environ. Qual.**, v.21, n.2, p.232-236, 1992.
- BASHAM, G., LAVY, T.L., OLIVER, L.R. SCOTT, H.D. Imazaquin persistence and mobility in three Arkansas soils. **Weed Sci.**, v.35, n.4, p.576-582, 1987.
- BASKARAN, S., BOLAN, N.S., RAHMAN, A., TILLMAN, R.W. Pesticide sorption by allophanic and non-allophanic soils of New Zealand. **New Zealand J. Agric. Res.**, v.39, n.2, p.297-310, 1996.
- BECK, A.J., JONES, K.C. The effects of pesticide 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.
- BOHN, H.L., MCNEAL, B.L., O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**, 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1995. 341 p.
- BROWN, C.D., BAER, U., GÜNTHER, P., TREVISAN, M., WALKER, A. Ring test with the models LEACHP, PRZM-2 and VARLEACH: variability between model users in prediction of pesticide leaching using a standard data set. **Pestic. Sci.**, v.47, n.3, p.249-258, 1996.
- BURGARD, D.J., KOSKINEN, W.C., DOWDY, R.H., CHENG, H.H. Metolachlor distribution in a sandy soil under irrigated potato production. **Weed Sci.**, v.41, n.4, p.648-655, 1993.

- CHAMMAS, G.A., HUTSON, J.L., HART, J.J., DiTOMASO, J.M. Microscale variability of atrazine and chloride leaching under field conditions. **Weed Technol.**, v.11, n.1, p.98-104, 1997.
- CHANCELLOR, W.J., GORONEA, M.A. Effects of spatial variability of nitrogen, moisture, and weeds on the advantages of site-specific applications for wheat. **Trans. ASAE**, v.37, n.3, p.717-724, 1994.
- CHE, M., LOUX, M.M., TRAINA, S.J., LOGAN, T.J. Effect of pH on sorption and desorption of imazaquin and imazethapyr on clays and humic acids. **J. Environ. Qual.**, v.21, n.4, p.698-703, 1992.
- COHEN, S.Z., CREEGER, S.M., CARSEL, R.F., ENFIELD, C.G. Potential for pesticide contamination of groundwater resulting from agricultural uses. In: KRUGER, R.F., SEIBER, J.N. (Ed.). **Treatment and disposal of pesticide wastes**. Washington, DC: American Chemistry Society, 1984. p. 297-325. (ACS Symp. Ser., 259).
- ELABD, H., JURY, W.A., CLIATH, M.M. Spatial variability of pesticide adsorption coefficients. **Environ. Sci. Technol.**, v.20, n.3, p.256-260, 1986.
- FINKE, P.A., STEIN, A. Application of disjunctive cokriging to compare fertilizer scenarios on a field scale. **Geoderma**, v.62, n.1-3, p.247-263, 1994.
- FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils - a review. **J. Environ. Qual.**, v.25, n.1, p.25-45, 1996.
- FORCELLA, F. Value of managing within-field variability. In: ROBERT, P.C. (Ed.). **Soil Specific Crop Management**. Madison: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America and Soil Science Society of America, 1993. p.125-132.
- GEE, G.W., BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. I. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 1986. p.383-441. (Agron. Monogr. 9).
- GOETZ, A.J., WEHTJE, G., WALKER, R.H., HAJEK, B. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. **Weed Sci.**, v.34, n.5, p.788-793, 1986.
- GOETZ, A.J., LAVY, T.L., GBUR JUNIOR, E.E. Degradation and field persistence of imazethapyr. **Weed Sci.**, v.38, n.4-5, p.421-428, 1990.

- GOLDEN SOFTWARE. **Surfer for windows version 6**. Gordon: Golden software, Inc. 1996.
- GORING, C.A.I., HAMAKER, J.W. (Ed.). **Organic chemicals in the soil environment**. New York: Marcel Dekker, 1972. 968 p.
- GRUNDL, T., SMALL, G. Mineral contributions to atrazine and alachlor sorption in soil mixtures of variable organic carbon and clay content. **J. Cont. Hidrol.**, v.14, n.2, p.117-128, 1993.
- GUSTAFSON, D.I. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.8, n.4, p.339-357, 1989.
- HART, R., LIGNOWSKI, E., TAYLOR, F. Imazethapyr herbicide. In: SHANER, D.L., O'CONNOR, S.L. (Ed.). **The imidazolinone herbicides**. Boca Raton: CRC, 1991. p.247-256.
- JOHNSON, R.M., SIMS, J.T. Influence of surface and subsoil properties on herbicide sorption by Atlantic Coastal Plain soils. **Soil Sci.**, v.155, n.5, p.339-348, 1993.
- JURY, W.A., FOCHT, D.D., FARMER, W.F. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. **J. Environ. Qual.**, v.16, n.4, p.422-428, 1987.
- JURY, W.A., STOLZY, L.H., SHOUSE, P. A field test of the transfer function model for predicting solute transport. **Water Resour. Res.**, v.18, n.4, p.369-375, 1982.
- KHAKURAL, B.R., ROBERT, P.C., KOSKINEN, W.C. Runoff and leaching of alachlor under conventional and soil-specific management. **Soil Use Manage.**, v.10, n.4, p.158-164, 1994.
- LAFRANCE, P., BANTON, O. Impact of field-scale variation in pesticide adsorption parameter on the reliability of soil pesticide transport simulation. In: KOVAK, K., KRÁSNÝ, J. (Ed.). **Groundwater Quality: remediation and protection**. Wallingford: IAHS, Institute of Hidrology, 1995. p.125-132. (IAHS Publ., 225).
- LAIRD, D.A., BARRIUSO, E., DOWDY, R.H., KOSKINEN, W.C. Adsorption of atrazine on smectites. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.56, n.1, p.62-67, 1992.

- LOFFREDO, E., D'ORAZIO, V., SENESI, D. Adsorption of triallate onto sandy soils and pig slurry. **J. Environ. Sci. Health, B**, v.32, n.1, p.25-36, 1997.
- LOUX, M.M., REESE, K.D. Effect of soil pH on adsorption and persistence of imazaquin. **Weed Sci.**, v.40, n.3, p.490-496, 1992.
- LOUX, M.M., REESE, K.D. Effect of soil type and pH on persistence and carryover of imidazolinone herbicides. **Weed Technol.**, v.7, n.2, p.452-458, 1993.
- LOUX, M.M., LIEBL, R.A., SLIFE, F.W. Adsorption of imazaquin and imazethapyr on soils, sediments, and selected adsorbents. **Weed Sci.**, v.37, n.5, p.712-718, 1989.
- MALLAWATANTRI, A.P., MULLA, D.J. Herbicide adsorption and organic carbon contents on adjacent low-input versus conventional farms. **J. Environ. Qual.**, v.21, n.4, p.546-551, 1992.
- MULLA, D.J. Mapping and managing spatial patterns in soil fertility and crop yield. In: ROBERT, P.C. (Ed.). **Soil specific crop management - A workshop in research and development issues**. Madison: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America and Soil Science Society of America, 1993. p.15-23.
- NELSON, D.W., SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: Page, A.L. (Ed.). **Methods of soil analysis**. II. 2 ed. Madison, WI: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 1982. p. 539-577. (Agron. Monogr., 9).
- NOVAK, J.M., MOORMAN, T.B., CAMBARDELLA, C.A. Atrazine sorption at the field scale in relation to soils and landscape position. **J. Environ. Qual.**, v.26, n.5, p.1271-1277, 1997.
- RAO, P.S.C., WAGENET, R.J. Spatial variability of pesticides in field soils: methods for data analysis and consequences. **Weed Sci.**, v.33, p.18-24, 1985. Suppl. 2.
- RAO, P.S.C., GREEN, R.E., BALASUBRAMANIAN, V., KANEHIRO, Y. Field study of solute transport movement in a highly aggregated oxisol with intermittent flooding. II. Picloran. **J. Environ. Qual.**, v.3, n.3, p.197-202, 1974.
- RENNER, K.A., MEGGIT, W.F., PENNER, D. Effect of soil pH on imazaquin and imazethapyr adsorption to soil and phytotoxicity to corn (*Zea mays*). **Weed Sci.**, v.36, n.1, p.78-83, 1988.

- SÁNCHEZ-MARTÍN, M., SÁNCHEZ-CAMAZANO, M. Adsorption of chloridazon by soils and their components. **Weed Sci.**, v.39, n.3, p.417-422, 1991.
- SIGMAPLOT SCIENTIFIC GRAPHING SOFTWARE. **User's manual**. Corte Madera, CA: Jandel Scientific, 1993. não paginado.
- SINGH, G., SPENCER, W.F., CLIATH, M.M., VAN GENUTCHEN, M.T. Sorption behavior of s-triazine and thiocarbamate herbicides on soils. **J. Environ. Qual.**, v.19, n.3, p.520-525, 1990.
- SMITH, C.N., PARRISH, R.S., CARSEL, R.F. Estimating sample requirements for field evaluations of pesticide leaching. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.6, n.5, p.343-357, 1987.
- 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.
- STOUGAARD, R.N., SHEA, P.J., MARTIN, A.R. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility, and efficacy of imazaquin and imazethapyr. **Weed Sci.**, v.38, n.1, p.67-73, 1990.
- SUKOP, M., COGGER, C.G. Adsorption of carbofuran, metalaxyl, and simazine: K_{oc} evaluation and relation to soil transport. **J. Environ. Sci. Health, B**, v.27, n.5, p.565-590, 1992.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE - USDA. Soil Conservation Service. **Soil Survey of Blue Earth County, Minnesota**. Washington, DC, 1978. não paginado.
- VAN DE POL, R.M., WIERENGA, P.J., NIELSEN, D.R. Solute movement in a field soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.41, n.1, p.10-13, 1977.
- VAN ELLIS, M.R., SHANER, D.L. Mechanism of cellular absorption of imidazolinones in soybean (*Glycine max*) leaf discs. **Pestic. Sci.**, v.23, n.1, p.25-34, 1988.
- WAGENET, R.J., RAO, P.S.C. Basic concepts of modeling of pesticide fate in the crop root zone. **Weed Sci.**, v.33, p.25-32, 1985. Suppl.2.
- WEHTJE, G., DICKENS, D., WILCUT, J.W., HAJEK, B.F. Sorption and mobility of sulfometuron and imazethapyr in five Alabama soils. **Weed Sci.**, v.35, n.6, p.858-864, 1987.
- WEIPING, L. Contribution of organic matter to metolachlor adsorption on some soils. **J. Environ. Sci.**, v.7, n.1, p.121-125, 1995.

WILDERSON, M.R., KIM, K.D. **The Pesticide Contamination Prevention Act: setting specific numerical values.** Sacramento: Dep. Food and Agric., Environmental Monitoring and Pest Manage, 1986. 76 p.

WOOD, L.S., SCOTT, H.D., MARX, D.B., LAVY, T.L. Variability in sorption coefficients of metolachlor on a Captina silt loam. **J. Environ. Qual.**, v.16, n.3, p.251-256, 1987.

O uso de doses variáveis para herbicidas aplicadas ao solo, com base na variabilidade espacial da sorção e dessorção, é uma alternativa para redução da aplicação e, portanto, da contaminação ambiental. A variabilidade espacial da sorção de alachlor foi determinada numa área de 31,4 ha do sul de Minnesota, a qual apresentava variação de pH de 4,8 a 7,7; teor de argila de 25 a 65 dag kg⁻¹ e de carbono orgânico (CO) de 1,3 a 5,8 dag kg⁻¹. O teor de CO do solo foi, isoladamente, a propriedade mais importante que influenciou a sorção de alachlor. A sorção também foi dependente da concentração. Significativa histerese foi observada na dessorção a partir do solo ($1/n$ dessorção < $1/n$ sorção), e a histerese foi dependente do teor de CO. Com base em equações simples que descrevem a sorção como função do teor de CO, o qual pode ser facilmente determinado por análises de solo de rotina, critérios para doses diferenciadas de alachlor para esse campo são propostos.

Palavras-chave: Propriedades do solo, sorção, variabilidade espacial.
Nomenclatura: Alachlor (2-cloro-N-(2,6-dietilfenil)-N-(metilamino) acetamida).

ABSTRACT

PREDICTION OF ALACHLOR SORPTION BASED ON SOIL PROPERTIES

Use of site-specific rates for soil-applied herbicides based on spatial variability of sorption is one alternative to reduce herbicide application

PREDIÇÃO DA SORÇÃO DE ALACHLOR BASEADA EM PROPRIEDADES DO SOLO

RESUMO

O uso de doses variáveis para herbicidas aplicados ao solo, com base na variabilidade espacial da sorção e dessorção, é uma alternativa para redução da lixiviação e, portanto, da contaminação ambiental. A variabilidade espacial da sorção de alachlor foi determinada numa área de 31,4 ha do sul de Minnesota, a qual apresentava variação de pH de 4,9 a 7,7, teor de argila de 25 a 65 dag kg⁻¹ e de carbono orgânico (CO) de 1,3 a 5,8 dag kg⁻¹. O teor de CO do solo foi, isoladamente, a propriedade mais importante que influenciou a sorção de alachlor. A sorção também foi dependente da concentração. Significativa histerese foi observada na dessorção a partir do solo ($1/n$ dessorção < $1/n$ sorção), e a histerese foi dependente do teor de CO. Com base em equações simples que descrevem a sorção como função do teor de CO, o qual pode ser facilmente determinado por análises de solo de rotina, critérios para doses diferenciais de alachlor para esse campo são propostos.

Palavras-chave: Propriedades do solo, sorção, variabilidade espacial.

Nomenclatura: Alachlor (2-cloro-*N*-(2,6-dietilfenil)-*N*-(metoximetil) acetamida).

ABSTRACT

PREDICTION OF ALACHLOR SORPTION BASED ON SOIL PROPERTIES

Use of site-specific rates for soil-applied herbicides based on spatial variability of sorption is one alternative to reduce leaching, and therefore

environmental contamination. Spatial variability of alachlor sorption was determined for a 31.4 ha field in southern Minnesota, which ranged in pH from 4.9 to 7.7, clay content from 25 to 65 dag kg⁻¹, and organic carbon (OC) from 1.3 to 5.8 dag kg⁻¹. OC was the most important single property influencing alachlor sorption. Sorption was also concentration dependent. Significant hysteretic desorption from soil was observed and hysteresis was dependent on OC content. Based on simple equations describing sorption as a function of soil OC content, which can be easily determined by routine soil analysis, criteria for differential rates of alachlor for this field are proposed.

Key words: Soil properties, sorption, spatial variability.

INTRODUÇÃO

A despeito de todos os esforços para reduzir a poluição ambiental, fontes de contaminação de origem agrícola ainda representam uma grande preocupação no que diz respeito à qualidade de água; atividades como fertilizações e controle de pragas e doenças têm contribuído acentuadamente para a redução da qualidade dos mananciais aquáticos. Herbicidas são ainda o tipo de pesticida mais detectado fora dos sistemas para os quais são destinados. Alachlor está entre os herbicidas mais detectados, e em mais altas concentrações, em mananciais hídricos superficiais no cinturão agrícola do meio-oeste americano (Pereira e Rostad, 1990; Thurman et al., 1991, 1992, 1996; Holden et al., 1992; Squillace e Thurman, 1992; Kolpin et al., 1997). É um dos três pesticidas mais usados em termos de volume nos Estados Unidos atualmente (Environmental Protection Agency, 1996), e seu amplo e intensivo uso em rotações de milho-soja tem contribuído para manter sua presença em ambientes para os quais ele não é destinado, como lençol freático, rios e lagos. Alguns pesquisadores também têm identificado um importante produto de degradação do alachlor,

2-[(2',6'-diethylfenil)-(metoximetil)amino]-2-oxoetanosulfonato, em amostras de água provenientes de lagos e do lençol subterrâneo (Thurman et al., 1996; Kolpin et al., 1997). Entre os herbicidas atualmente com registro para utilização, apenas atrazine tem sido detectado mais freqüentemente do que alachlor no lençol freático (Environmental Protection Agency - EPA, 1996).

Embora não seja um produto com toxicidade aguda por qualquer rota de exposição e não cause irritação significativa dos olhos ou da pele em animais de laboratório, de acordo com as diretrizes da Environmental Protection Agency (EPA), alachlor é caracterizado como provável substância carcinogênica em altas doses; em 1987, a renovação do registro de uso do alachlor foi aprovada sob uma série de restrições, como sua reclassificação como pesticida de uso restrito, mudanças de rótulo, exigência de uso de equipamentos adicionais de proteção do aplicador para reduzir a exposição e proibição de aplicações aéreas com bandeirinhas humanas (EPA, 1997). Portanto, tem sido mantida atenção constante acerca do potencial impacto desse herbicida para o ambiente e para o homem.

O processo de descontaminação do lençol freático é extremamente difícil e caro e, algumas vezes, impossível de ser alcançado. Para evitar que a contaminação alcance níveis que representem uma ameaça imediata à saúde humana ou ao ambiente, são necessárias medidas de prevenção ou de remediação. A remediação é geralmente mais cara, assim como mais perigosa, do que ações prudentes para antecipar e prevenir a contaminação. Duas características dos herbicidas que influenciam a lixiviação são a solubilidade em água e a sorção. Quanto maior a solubilidade em água, mais fracamente ele é sorvido, aumentando a lixiviabilidade. Gerber et al. (1974) concluíram que alachlor e metolachlor tinham potenciais de lixiviação semelhantes e sugeriram que a sorção é mais importante do que a solubilidade no controle da lixiviação de alachlor, uma vez que metolachlor é duas vezes mais solúvel do que alachlor (488 versus 242 mg L⁻¹, respectivamente a 20 e 25°C).

No caso do alachlor, tanto a sorção quanto a lixiviação são influenciadas pela matéria orgânica do solo. O aumento na sorção é responsável pelo decréscimo na lixiviação em solos de alto teor de matéria orgânica (Spillner et al., 1983). Outros fatores culturais e ambientais que influenciam a sorção e lixiviação das acetanilidas são revisados em detalhes por Chesters et al. (1989).

Diversas opções têm sido estudadas para reduzir o potencial de lixiviação e contaminação da água e do ambiente pelo alachlor. Formulações de liberação controlada foram avaliadas por alguns autores (Johnson e Pepperman, 1996; Riggle e Penner, 1988; Vasilakoglou e Eleftherohorinos, 1997) para produzir uma liberação do ingrediente ativo mais lenta e ativada pela água e minimizar a contaminação ambiental. Guo et al. (1993) encontraram uma relação inversa entre K_d e a porcentagem de alachlor recuperado de colunas de solo com e sem incorporação de fontes de resíduos orgânicos ricos em carbono, sugerindo que a sorção seria o processo-chave controlando o movimento da molécula no solo. Eles propuseram a incorporação de resíduos orgânicos ao solo como possível estratégia de manejo para reduzir a lixiviação, em função do aumento na sorção do alachlor. No campo, entretanto, o movimento de moléculas orgânicas num meio heterogêneo como o solo reflete a influência combinada do equilíbrio entre sorção e dessorção, teor de água no solo e atividade microbiana.

Uma outra forma de diminuir a contaminação ambiental por herbicidas aplicados ao solo é a recomendação de doses variáveis a serem aplicadas no campo, com base em parâmetros de sorção e de dessorção. O uso de doses específicas para certas áreas pode gerar uma substancial redução na quantidade total de alachlor aplicado ao solo, implicando redução de custos e de seu potencial de contaminar mananciais hídricos. Uma das limitações dessa alternativa está relacionada à determinação da variabilidade espacial do comportamento de pesticidas no campo. Variações no solo em áreas cultivadas geralmente fazem com que o destino dos pesticidas seja caro de ser

avaliado e difícil de ser predito. Já foi demonstrado (Oliveira Junior et al., 1998a) que a sorção de um herbicida pode variar até dez vezes numa área de 30 ha. A falta de estudos propondo parâmetros, tanto para delimitar o manejo quanto para estimar as doses diferenciais a serem aplicadas, tem prejudicado o maior desenvolvimento nessa área.

Este artigo avalia a variabilidade espacial da sorção e dessorção de alachlor numa área de 31,4 ha, com o propósito de (a) determinar a característica de solo mais importante que influencia a sorção; (b) estabelecer a variabilidade dos parâmetros de sorção e de dessorção dentro de um conjunto de amostras provenientes dessa área; e (c) sugerir um critério para separar áreas dentro desse campo, de modo que a aplicação de alachlor possa ser modulada com base na correlação da sorção com propriedades de solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de solo

Amostras superficiais de solo (0-20 cm) foram retiradas de um campo de 31,4 ha, localizado em Blue Earth County, MN. Os principais tipos de solo nesse local (United States Department of Agriculture, 1978) são Waldorf SiCL (fine, montmorillonitic, mesic Typic Haplaquoll), Lura SiCL (fine, montmorillonitic, mesic Cumulic Haplaquoll), Shorewood SiCL (fine, montmorillonitic, mesic Aquic Argiudoll), Blue Earth SiCL (fine-silty, mixed (calcareous) mesic, Mollic Fluvaquent), Lester Loam (fine-loamy, mixed, mesic Mollic Hapludalf) e Cordova CL (fine-loamy, mixed, mesic Typic Argiaquoll). Esse campo tem sido cultivado com uma rotação convencional milho-soja nos últimos anos. As amostras de solo foram secas ao ar e passadas através de peneira de malha 2 mm. A distribuição de tamanho de partículas foi realizada usando-se o método do hidrômetro (Gee e Bauder, 1986), e o teor de matéria orgânica do solo foi

determinado empregando-se o método Walkley Black modificado (Nelson e Sommers, 1982). Os teores de carbono orgânico foram obtidos usando-se a expressão $CO = MO/1,724$ (Goring e Hamaker, 1972). O pH foi determinado numa suspensão 1:1 solo:água.

Padrões analíticos

O padrão analítico de alachlor (98% pureza) foi adquirido do Chem-Service¹, e o padrão analítico radioativo ¹⁴C-alachlor, marcado uniformemente no anel aromático (radiopureza > 99%, atividade específica 999 kBq nmol⁻¹), foi obtido de Pathfinder Laboratories².

Metodologia para determinação de sorção e dessorção

Nove linhas paralelas norte-sul de 792,48 m de comprimento, espaçadas entre si de 45,72 m, foram estabelecidas no campo. Amostras compostas de solo foram retiradas de cada linha, em intervalos de 30,48 m. Do total de 235 amostras de solo, 35 amostras representativas (Tabela 1) foram usadas para determinar a variabilidade espacial dos valores do coeficiente de partição (*K_d*) no campo e para estudar o relacionamento entre *K_d* e características do solo.

Avaliações da sorção por meio do método de equilíbrio de partição foram conduzidas com amostras em quadruplicatas, pesando-se subamostras de solo de 10 g em tubos de centrifuga de 50 mL e adicionando 10 mL de solução de ¹⁴C-alachlor (5,56 μmol L⁻¹, em CaCl₂ 0,01 M). Os tubos foram então fechados com tampas rosqueáveis de teflon, agitados em misturador vórtex (20 s) e levados ao agitador horizontal por 24 h. Ao final desse período, as suspensões de solo foram centrifugadas por 30 min a 2.000 rpm. Cinco mL do sobrenadante foram removidos com uma pipeta de vidro descartável e colocados numa célula

¹ Chem Service, Inc., P.O. Box 599, West Chester, PA 19381-0599, EUA. A menção de uma companhia ou marca registrada é apenas para informação e não implica nenhum endosso pela USDA-Agricultural Research Service, University of Minnesota, Universidade Federal de Viçosa ou Universidade Estadual de Maringá.

² Pathfinder Laboratories, St. Louis, MO 63178, EUA.

de cintilação de 8 mL. Cinco mL de coquetel de cintilação³ foram adicionados a uma alíquota de 1 mL do sobrenadante, e as células foram agitadas e deixadas em repouso por 24 h; o ¹⁴C em solução foi determinado em contador de cintilação líquida⁴.

Posteriormente, quatro amostras de solo de textura similar e teores crescentes de CO foram selecionadas para a realização do experimento de sorção/dessorção. Concentrações iniciais das soluções de ¹⁴C-alachlor de 0,45; 1,34; 4,45 e 11,14 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foram preparadas em CaCl_2 0,01 M, e medições da sorção por meio do método de equilíbrio de partição foram realizadas conforme descrito anteriormente. Os passos de dessorção foram conduzidos através da reposição do sobrenadante removido com o mesmo volume de CaCl_2 0,01 M em cada tubo. Os passos de retirada do sobrenadante, reposição, ressuspensão da mistura solo/solução e reequilíbrio no agitador horizontal por 24 h foram repetidos três vezes consecutivas, para determinar as isotermas de dessorção.

A concentração de alachlor presente nas soluções de dessorção foi determinada, e a quantidade de herbicida que permaneceu sorvida ao solo após cada passo de dessorção foi calculada por diferença. Cada nível de diluição, portanto, gerou um ponto nas isotermas de dessorção.

Tabela 1 - Estimativas de algumas características do solo com base nos dados coletados no campo inteiro e nas amostras de solo selecionadas

	Campo inteiro (n = 234)				Amostras selecionadas (n = 35)			
	Média	Intervalo de variação	DP ^a	CV ^b	Média	Intervalo de variação	DP ^a	CV ^b
pH	6,24	4,90-7,70	0,80	12,86	6,19	4,90-7,60	0,76	12,78
CO (dag kg ⁻¹)	4,09	1,28-5,80	1,20	29,35	3,71	1,45-5,80	1,26	33,85
Argila (dag kg ⁻¹)	41,98	25,55-65,11	5,50	13,11	41,96	25,55-58,85	5,81	13,85
Silte (dag kg ⁻¹)	43,76	21,58-58,89	7,20	16,45	43,55	26,16-58,89	6,94	15,94
Areia (dag kg ⁻¹)	14,26	1,10-48,28	8,13	57,01	14,57	2,09-48,28	9,58	65,77

^a DP, desvio-padrão. ^b CV, coeficiente de variação.

³ Ecolyte, ICN Biomedicals, Inc. 3300 Hyland Avenue, Costa Mesa, CA 92626, EUA.

⁴ Packard 1500 Tri-carb liquid scintillation analyzer, Packard Instruments, Pittsburgh, PA 51225.

Análise dos dados

Análises estatísticas foram realizadas usando o pacote estatístico SigmaStat-SigmaPlot (Sigmaplot, 1993). Médias, desvios-padrões, valores mínimos e máximos foram determinados para todas as propriedades do solo. Correlações de Pearson e regressões lineares múltiplas foram estimadas para determinar a correlação entre K_d e propriedades do solo. Dados do segundo experimento foram ajustados à transformação logarítmica da equação de Freundlich, $\log C_s = \log K_f + 1/n \log C_w$, em que C_s ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) é a concentração de herbicida sorvida pelo solo, C_w ($\mu\text{mol L}^{-1}$) é a concentração de equilíbrio da solução e K_f e $1/n$ são constantes empíricas representando o intercepto e a declividade da isoterma, respectivamente. Os coeficientes K_{oc} e $K_{f,oc}$ foram obtidos pela normalização, respectivamente, de K_d e K_f , em relação ao teor de CO.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Coefficientes de correlação de Pearson (Tabela 2) usados para descrever as relações entre propriedades de solo e coeficientes de partição indicaram que o teor de carbono orgânico (CO) foi a variável isolada mais importante que influenciou a sorção de alachlor ($r = 0,85$). O próximo constituinte do solo em termos de correlação foi o teor de argila ($r = 0,49$), como seria de esperar, uma vez que a sorção de alachlor tem sido correlacionada tanto com a fase orgânica quanto, em menor intensidade, com a fase mineral do solo (Locke, 1992). Esse fato parece confirmar a forte relação entre a matéria orgânica do solo e a sorção do alachlor. Numerosas pesquisas têm mostrado que a matéria orgânica é o fator isolado mais importante tanto na sorção quanto na bioatividade do alachlor (Weber e Peter, 1982; Peter e Weber, 1985; Clay et al., 1997). Os seguintes modelos foram desenvolvidos utilizando os teores de CO e argila na predição do coeficiente de partição (K_d) de alachlor: $K_d = 0,4538 + 2,6965 (\text{CO})$ e $K_d = -1,2509 + 2,5753(\text{CO}) + 0,0513(\text{argila})$.

Tabela 2 - Coeficientes de correlação de Pearson entre propriedades de solo e coeficientes de partição (*Kd* e *Koc*) de alachlor

Propriedades do solo	<i>Kd</i> ^a	<i>Koc</i>
	L kg ⁻¹	
pH	0,06 (0,73)	-0,32 (0,06)
CO (dag kg ⁻¹)	0,85 (< 0,01)	-0,29 (0,09)
Argila (dag kg ⁻¹)	0,49 (< 0,01)	-0,12 (0,48)
Silte (dag kg ⁻¹)	-0,05 (0,77)	-0,31 (0,07)
Areia (dag kg ⁻¹)	-0,26 (0,12)	0,29 (0,09)

^a Números entre parênteses são valores de P.

Os resultados de sorção e dessorção são apresentados como isotermas na Figura 2. Apenas quatro curvas típicas de dessorção são apresentadas. Os dados medidos mostraram bom ajuste à equação de Freundlich, tanto para isotermas de sorção ($r^2 \geq 0,99$) quanto de dessorção ($r^2 \geq 0,80$). A declividade ($1/n$) das isotermas de sorção é menor que 1 (Tabela 3), indicando que, à medida que a concentração do herbicida em solução aumentou, a porcentagem de herbicida sorvida ao solo diminuiu. Senesi et al. (1994) estudaram o efeito da variação da concentração sobre a sorção de alachlor e concluíram que, em baixas concentrações, pontes de hidrogênio e processos de transferência de carga são os mecanismos mais importantes do processo de retenção. Em altas concentrações, ligações hidrofóbicas entre as moléculas de alachlor e as partes alifáticas de ácidos húmicos parecem ser o mecanismo predominante. Como resultado da dependência da concentração, o processo de retenção é mais rigorosamente descrito pelo coeficiente de Freundlich (*Kf*), e sua normalização para o teor de CO (*Kf,oc*) fornece um coeficiente mais uniforme entre amostras com teores distintos de CO do que *Koc* (Figura 3). A regressão de *Kf* em função do teor de CO (Figura 4) resultou numa equação similar à obtida por *Kd* versus CO: $Kf = 0,537 + 2,151(\text{CO})$, $r^2 = 0,99$.

A combinação de CO e argila (ambos em dag kg^{-1}) na análise de regressão múltipla ($r^2 = 0,729$) melhorou a predição de K_d de forma desprezível em relação à previsão fornecida apenas com base no teor de CO sozinho ($r^2 = 0,725$), de forma que a relação linear entre K_d e teor de CO no solo foi escolhida para dar uma idéia geral da influência do CO na sorção (Figura 1).

A correlação entre K_d e teor de CO do solo é consideravelmente menor, comparada àquela encontrada em solos que possuem predominância de minerais 1:1 na fração argila ($r = 0,986$) (Oliveira Junior et al., 1998b), o que pode representar maior contribuição da fração mineral em solos nos quais predominam minerais de argila do tipo 2:1.

A importância relativa da matéria orgânica versus componentes minerais do solo na sorção de substâncias químicas não-iônicas, como alachlor, pelo solo tem sido objeto de debate. A sorção, nesse caso, é sabidamente relacionada com o teor de carbono orgânico do solo. Isso levou Chiou et al. (1979) a postularem que o mecanismo responsável pela sorção desses compostos fosse um mecanismo de partição análogo à separação de fases de um composto orgânico entre um solvente orgânico e a água. Boyd et al. (1990) também invocaram essa teoria para explicar a sorção de benzeno, etil-benzeno e de 1,2,3-triclorobenzeno por resíduos de culturas. No entanto, Mingelgrin e Gerstl (1983) demonstraram que, embora processos do tipo partição possam ser parcialmente responsáveis pela sorção pelos solos, eles não podem ser considerados como universalmente aplicáveis nem como o único mecanismo envolvido na sorção. A efetividade relativa do carbono orgânico como uma fase de partição para alachlor é geralmente avaliada por meio da normalização do K_d observado para o teor de CO do solo (K_{oc}). Esse conceito de K_{oc} assume que a capacidade de sorção pelo solo é controlada somente pelo teor de matéria orgânica. Os valores de K_{oc} obtidos dessa forma não se correlacionaram significativamente ($P < 0,05$) com propriedades do solo (Tabela 2).

Tabela 3 - Parâmetros de ajuste das isothermas de Freundlich obtidos pelo ajuste da equação de Freundlich para alachlor em solos com diferentes teores de carbono orgânico

Teor de CO (dag kg ⁻¹)	K _d (L kg ⁻¹)	Adsorção		Dessorção	
		K _f	n	K _d	r ²
2,20	5,29 (5,24)	11,44	0,25 (±0,04)	0,27	
		8,07	0,28 (±0,03)	0,67	
		1,24	0,31 (±0,04)	0,98	
		0,15	0,35 (±0,03)	0,99	
3,89	8,74 (8,56)	11,74	0,13 (±0,02)	0,95	
		4,43	0,15 (±0,01)	0,98	
		1,34	0,14 (±0,02)	0,98	
		0,43	0,19 (±0,01)	0,93	
4,81	11,28 (11,15-11,41)	11,14	0,14 (±0,02)	0,95	
		4,48	0,15 (±0,02)	0,84	
		1,34	0,09 (±0,03)	0,89	
		0,43	0,10 (±0,02)	0,89	

Figura 1 - Distribuição do coeficiente de partição de alachlor (K_d) como função do teor de carbono orgânico do solo.

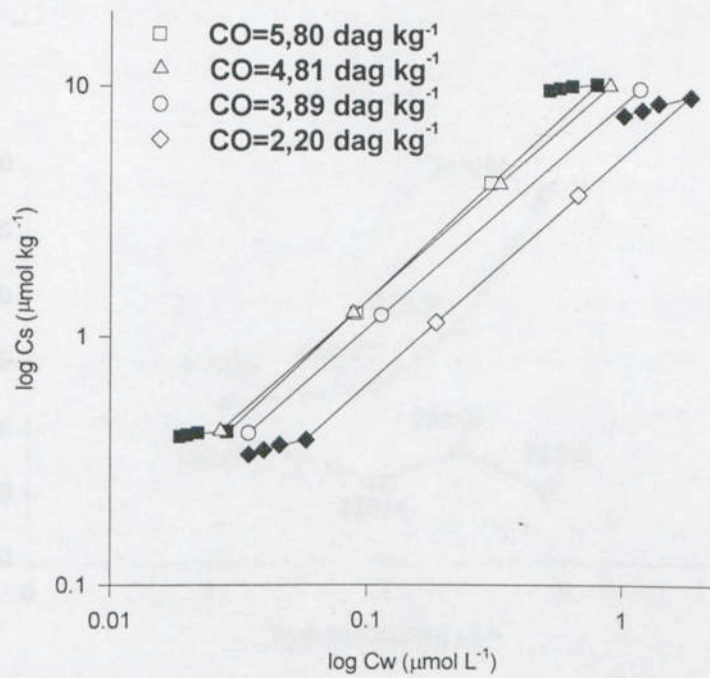


Figura 2 - Isothermas de Freundlich ajustadas para descrever a sorção (símbolos vazios) e dessorção (símbolos cheios) de alachlor para amostras de solo selecionadas.

Tabela 3 - Parâmetros de sorção e dessorção obtidos pelo ajuste da transformação logarítmica da equação de Freundlich para alachlor, em amostras de solo com diferentes teores de carbono orgânico

Teor de CO	K_f^a	$K_{f,oc}^b$	Sorção		Concentração inicial	Dessorção	
			1/h	r^{2c}		1/n	r^{2c}
dag kg ⁻¹	$\mu\text{mol}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n}\text{kg}^{-1}$				$\mu\text{mol L}^{-1}$		
2,20	5,29 (5,24-5,34)	240 (238-243)	0,92 ($\pm 0,01$)	0,99	11,14	0,28 ($\pm 0,04$)	0,97
					4,45	0,28 ($\pm 0,03$)	0,97
					1,34	0,31 ($\pm 0,04$)	0,96
					0,45	0,26 ($\pm 0,03$)	0,98
3,89	8,74 (8,59-8,88)	225 (221-229)	0,91 ($\pm 0,01$)	0,99	11,14	0,13 ($\pm 0,02$)	0,95
					4,45	0,13 ($\pm 0,01$)	0,98
					1,34	0,14 ($\pm 0,02$)	0,96
					0,45	0,15 ($\pm 0,01$)	0,98
4,81	11,26 (11,18-11,34)	234 (232-235)	0,91 ($\pm 0,01$)	0,99	11,14	0,11 ($\pm 0,03$)	0,86
					4,45	0,07 ($\pm 0,02$)	0,83
					1,34	0,08 ($\pm 0,03$)	0,84
					0,45	0,07 ($\pm 0,02$)	0,89
5,80	12,89 (12,70-13,09)	222 (219-226)	0,97 ($\pm 0,01$)	0,99	11,14	0,13 ($\pm 0,02$)	0,95
					4,45	0,11 ($\pm 0,03$)	0,84
					1,34	0,09 ($\pm 0,03$)	0,80
					0,45	0,10 ($\pm 0,03$)	0,85

^a Números entre parênteses representam intervalos de confiança (K_f , $K_{f,oc}$) ou desvios-padrões da média (1/n). ^b K_f corrigido para o teor de carbono orgânico. ^c Coeficientes de correlação das isotermas linearizadas de Freundlich.

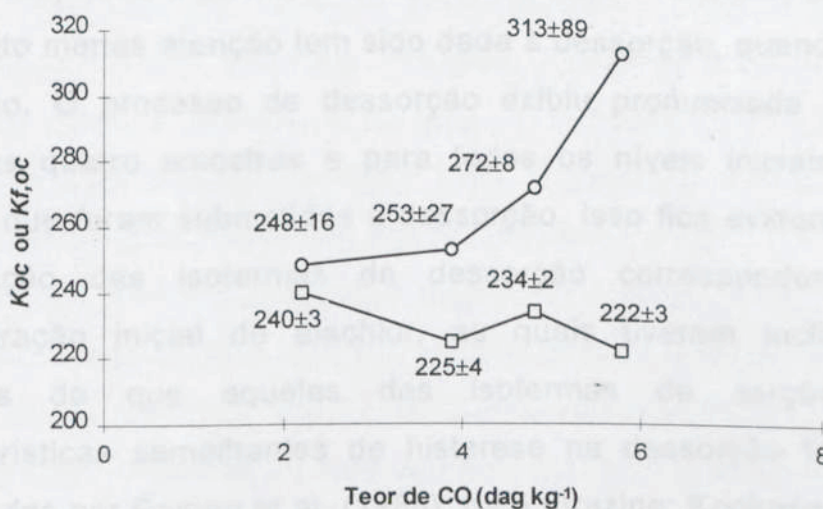


Figura 3 - Variabilidade de K_{oc} (o) e $K_{f,oc}$ (□) em amostras de solos com teores crescentes de carbono orgânico. Os valores indicam as médias e os respectivos desvios-padrões.

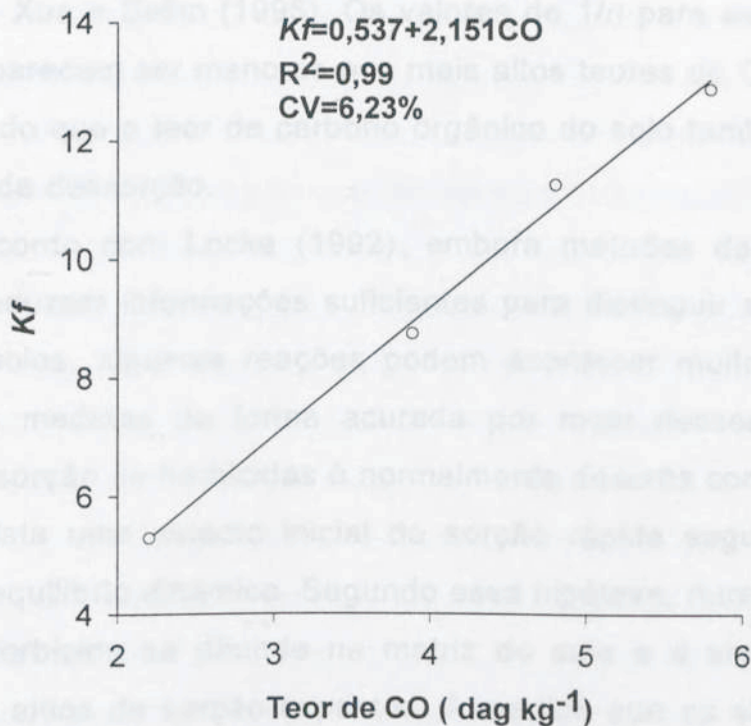


Figura 4 - Relação entre o coeficiente de Freundlich (K_f) e o teor de carbono orgânico do solo.

A absorção pelas plantas, a eficácia e o transporte no solo dependem invariavelmente do equilíbrio entre sorção e dessorção (Raman et al., 1988), mas a análise de trabalhos publicados nessa área evidencia que muito menos atenção tem sido dada à dessorção, quando comparada à sorção. O processo de dessorção exibiu pronunciada histerese em todas as quatro amostras e para todos os níveis iniciais de alachlor sorvido que foram submetidos à dessorção. Isso fica evidente a partir da observação das isotermas de dessorção correspondentes a cada concentração inicial de alachlor, as quais tiveram inclinações ($1/n$) menores do que aquelas das isotermas de sorção (Figura 2). Características semelhantes de histerese na dessorção foram também observadas por Raman et al. (1988), para atrazine; Kookana et al. (1990), para simazine e linuron; e Turin e Bowman (1997), para bromacil, napropamide e prometrine. Para alachlor, dessorção histerética foi anteriormente observada por Locke (1992), Bosetto et al. (1993), Yen et

al. (1994) e Xue e Selim (1995). Os valores de $1/n$ para as isotermas de dessorção parecem ser menores nos mais altos teores de CO (Tabela 3), demonstrando que o teor de carbono orgânico do solo também influencia o processo de dessorção.

De acordo com Locke (1992), embora métodos de equilíbrio de partição produzam informações suficientes para distinguir a sorção entre diferentes solos, algumas reações podem acontecer muito rapidamente para serem medidas de forma acurada por meio desses métodos. A cinética de sorção de herbicidas é normalmente descrita como bicontínua, em que existe um estágio inicial de sorção rápida seguido por outro estágio de equilíbrio dinâmico. Segundo essa hipótese, durante o primeiro estágio o herbicida se difunde na matriz do solo e é simultaneamente sorvido aos sítios de sorção expostos. À medida que os sítios restantes são preenchidos durante o segundo estágio, a sorção é mais lenta. A reação de herbicidas no solo parece que também envolveria sítios "lábeis" e "restritos". O modelo de equilíbrio seqüencial de duas fases descrito por Wauchope e Myers (1985) assume que a permuta de herbicida entre a solução e os sítios lábeis é mais rápida do que aquela entre os sítios lábeis e os restritos. O fenômeno de histerese observado suporta a teoria de reações de sorção secundárias mais lentas.

A decomposição também pode contribuir para a histerese na dessorção do alachlor mostrada na Figura 2. Alachlor é fundamentalmente degradado pela via microbiana no solo. A degradação dessa e de outras acetanilidas é um processo biológico lento, e apenas pequenas quantidades são mineralizadas na superfície dos solos (Novick et al., 1986).

Um dos critérios propostos pela EPA (Cohen, 1991) para iniciar restrições para pesticidas que podem lixiviar para o lençol subterrâneo é um valor de K_d menor do que 5 L kg^{-1} . Esse valor de K_d corresponde a um teor de carbono orgânico de $1,69 \text{ dag kg}^{-1}$, ou aproximadamente 3 dag kg^{-1} de matéria orgânica. Esse valor pode ser usado como uma indicação para separar partes do campo com os maiores potenciais de lixiviação em excesso de alachlor. Embora a conversão de K_d para K_f requeira

pressuposições acerca da concentração do pesticida (Cleveland, 1996), uma conversão simples, embora não rigorosa, nesse caso em particular, pode ser feita combinando-se o teor de CO encontrado para $Kd = 5$ e a equação derivada da Figura 4, que resulta num valor de Kf de 4,18.

Estipular uma dose específica a ser aplicada a certas partes do campo não é uma tarefa simples e demanda validação extensiva em nível de campo, uma vez que a eficácia de um herbicida depende de variáveis não-controláveis, como condições climáticas e níveis de infestação e susceptibilidade das plantas daninhas. Mesmo assim, uma primeira aproximação poderia ser similar à que foi utilizada por Peter e Weber (1985), os quais usaram análise de regressão entre propriedades do solo e doses de alachlor necessárias para 80% de controle de plantas daninhas gramíneas em condições de campo e concluíram que a dose requerida para obter esse nível de controle aumenta em $0,283 \text{ kg ha}^{-1}$ para cada dag kg^{-1} de aumento no teor de matéria orgânica do solo, começando com uma dose inicial de $1,17 \text{ kg ha}^{-1}$ para um solo sem matéria orgânica. Usando essa equação, uma dose inicial de $2 \text{ kg i.a. ha}^{-1}$ de alachlor seria recomendada para áreas com 3 dag kg^{-1} de MO, e aumentaria aproximadamente em $0,3 \text{ kg ha}^{-1}$ para cada 1 dag kg^{-1} de aumento na MO. Em áreas com $\text{MO} \leq 3 \text{ dag kg}^{-1}$, uma análise mais cuidadosa deve ser feita, em vista do maior potencial de lixiviação. Nesse caso, uma redução substancial da dose é desejável. Em alguns casos, em que a redução da dose abaixo de 2 kg ha^{-1} possa comprometer o controle satisfatório das plantas daninhas, a aplicação em faixas ou métodos alternativos de controle pode ser necessária.

A redução de doses de aplicação por meio do ajuste às variações de características do solo é um potencial método de mitigação para reduzir a concentração de alachlor no lençol freático. Como Clay et al. (1997) concluíram a partir de seu conjunto de dados, o controle dos processos de sorção e de degradação, em combinação com práticas de manejo adequadas, pode ser suficiente para evitar a contaminação de mananciais aquáticos por alachlor.

Os resultados apresentados demonstram que o teor de CO do solo é, isoladamente, a propriedade mais importante que influencia a sorção de alachlor. A sorção foi dependente da concentração. Histerese significativa foi observada na dessorção a partir do solo, variando em função do teor de CO. Com base em equações simples que descrevem a sorção como função do teor de CO, critérios para doses diferenciais de alachlor para esse campo são propostos.

LITERATURA CITADA

- BOSETTO, M., ARFAIOLI, P., FUSI, P. Interactions of alachlor with homoionic montmorillonites. **Soil Sci.**, v.155, n.2, p.105-113, 1993.
- BOYD, S.A., XIANGCAN, J., LEE, J.F. Sorption of nonionic organic compounds by corn residues from a no-tillage field. **J. Environ. Qual.**, v.19, n.4, p.734-738, 1990.
- CHESTERS, G., SIMSIMAN, G.V., LEVY, J., ALHAJJAR, B.J., FATHULLA, R.N., HARKIM, J.M. Environmental fate of alachlor and metolachlor. **Rev. Environ. Contam. Toxicol.**, v.110, p.1-74, 1989.
- CHIOU, C.T., PETERS, L.J., FREED, V.H. A physical concept of soil - water equilibria for nonionic organic compounds. **Science**, v.206, n.4420, p.831-832, 1979.
- CLAY, S.A., MOORMAN, T.B., CLAY, D.E., SCHOLE, K.A. Sorption and degradation of alachlor in soil and aquifer material. **J. Environ. Qual.**, v.26, n.5, p.1348-1353, 1997.
- CLEVELAND, C.B. Mobility assessment of agrichemicals: current laboratory methodology and suggestions for future directions. **Weed Technol.**, v.10, n.1, p.157-168, 1996.
- COHEN, S. Agricultural chemical news. **Ground Water Monit. Remediat.**, v.11, p.79-80, 1991.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Office of Pesticide Programs. **Questions and Answers. The acetanilide pesticides: alachlor, metolachlor and acetochlor.** (24/10/1997). (http://www.epa.gov/oppfead1/cb/csb_page/qsas/acetani.htm)

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Pesticides and Ground Water State Management Plan Regulation.** (26/06/1996). (<http://www.epa.gov/docs/fedrgstr/EPA-PEST/1996/June/Day-26/pr-68DIR/pr-768.txt.html>).

GEE, G.W., BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: Klute, A. (Ed.). **Methods of soil analysis.** 1. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 1986. p.383-441. (Agron. Monogr., 9).

GERBER, H.R., MULLER, G., EBNER, L. CGA24705, a new grass killer herbicide. In: EAST BR. WEED CONTROL CONFERENCE, 12, 1974. **Proceedings...** 1974. v.3, p.787-794.

GORING, C.A.I., HAMAKER, J.W. (Ed.). **Organic chemicals in the soil environment.** New York: Marcel Dekker, 1972. 968 p.

GUO, L., BICHI, T.J., FELSOT, A.S., HINESLY, T.D. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. **J. Environ. Qual.**, v.22, n.1, p.186-194, 1993.

HOLDEN, L.R., GRAHAM, J.A., WHITMORE, R.W., ALEXANDER, W.J., PRATT, R.W., LIDDLE, S.K., PIPPER, L.C. Results of the National alachlor well water survey. **Environ. Sci. Technol.**, v.26, n.5, p.935-943, 1992.

JOHNSON, R.M., PEPPERMAN, A.B. Leaching of alachlor from alginate-encapsulated controlled-release formulations. **Pestic. Sci.**, v.48, n.2, p.157-164, 1996.

KOLPIN, D.W., KALKHOFF, S.J., GOOLSBY, D.A., SNECK-FAHRER, D.A., THURMAN, E.M. Occurrence of selected herbicides and herbicide degradation products in Iowa's ground water, 1995. **Ground Water**, v.35, n.4, p.679-688, 1997.

KOOKANA, R.S., GERRITSE, R.G., AYLMOORE, L.A.G. Effect of organic cosolvent on adsorption and desorption of linuron and simazine in soil. **Aust. J. Soil Res.**, v.28, n.5, p.717-725, 1990.

- LOCKE, M.A. Sorption-desorption kinetics of alachlor in surface soil from two soybean tillage systems. **J. Environ. Qual.**, v.21, n.4, p.558-566, 1992.
- MINGELGRIN, U., GERSTL, Z.J. Re-evaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soil. **J. Environ. Qual.**, v.12, n.1, p.1-11, 1983.
- NELSON, D.W., SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: PAGE, A.L. (Ed.). **Methods of soil analysis**. II. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 1982. p. 539-577. (Agron. Monogr., 9).
- NOVICK, N.J., MUKHERJEE, R., ALEXANDER, M. Metabolism of alachlor and propachlor in suspensions of pretreated soils and in samples from ground water aquifers. **J. Agric. Food. Chem.**, v.34, n.4, p.721-725, 1986.
- OLIVEIRA JUNIOR, R.S., KOSKINEN, W.C., FERREIRA, F.A., KHAKURAL, B.R., MULLA, D.J., ROBERT, P.C. Spatial variability of imazethapyr sorption coefficients. **WSSA Abstr.**, v.38, p.36, 1998a.
- OLIVEIRA JUNIOR, R.S., KOSKINEN, W.C., FERREIRA, F.A., SEDIYAMA, C.S., SILVA, A.A. Sorção e potencial de lixiviação em solos do Brasil. não publicado. 1998b
- PEREIRA, W.E., ROSTAD, C.E. Occurrence, distributions, and transport of herbicides and their degradation products in the lower Mississippi River and its tributaries. **Environ. Sci. Technol.**, v.24, n.9, p.1400-1406, 1990.
- PETER, C.J., WEBER, J.B. Adsorption, mobility, and efficacy of alachlor and metolachlor as influenced by soil properties. **Weed Sci.**, v.33, n.6, p.874-881, 1985.
- RAMAN, S., KRISHNA, M., RAO, P.C. Adsorption-desorption of atrazine in four soils of Hyderabad. **Water, air and soil pollution**, v.40, n.1-2, p.177-184, 1988.
- RIGGLE, B.D., PENNER, D. Controlled release of three herbicides with the kraft lignin PC940C. **Weed Sci.**, v.36, n.2, p.131-136, 1988.
- SENESI, N., BRUNETTI, G., LA CAVA, P., MIANO, M.T. Adsorption of alachlor by humic acids from sewage sludge and amended and non-amended soils. **Soil Sci.**, v.157, n.3, p.176-184, 1994.

- SIGMAPLOT SCIENTIFIC GRAPHING SOFTWARE. **User's manual**. Corte Madera: Jandel Scientific, 1993. não paginado.
- SPILLNER, C.J., THOMAS, V.M., TAKAHASHI, D.G. SCHER H.B. A comparative study of the relationships between the mobility of alachlor, butylate, and metolachlor in soil and their physiochemical properties. In: SWANN, R.L., ESCHENROEDER, A. (Ed.). **Fate of chemicals in environment: compartmental and multimedia models for predictions**. Washington: Am. Chem. Soc., 1983. p.231-247. (ACS Symp. Ser., 225).
- SQUILLACE, P.J., THURMAN, E.M. Herbicide transport in rivers: importance of hidrology and geochemistry in nonpoint-source contamination. **Environ. Sci. Technol.**, v.26, n.3, p.538-545, 1992.
- THURMAN, E.M., GOOLSBY, D.A., AGA, D.S., POMES, A.L., MEYER, M.T. Occurrence of alachlor and its sulfonated metabolite in rivers and reservoirs of the Midwestern United States: the importance of sulfonation in the transport of chloroacetanilide herbicides. **Environ. Sci. Technol.**, v.30, n.2, p.569-574, 1996.
- THURMAN, E.M., GOOLSBY, D.A., MEYER, M.T., KOLPIN, D.W. Herbicides in surface waters of the Midwestern United States: the effect of spring flush. **Environ. Sci. Technol.**, v.25, n.10, p.1794-1796, 1991.
- THURMAN, E.M., GOOLSBY, D.A., MEYER, M.T., MILLS, M.S., POMES, M.L., KOLPIN, D.W. A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using imunnoassay and gas chromatography/mass spectrometry. **Environ. Sci. Technol.**, v.26, n.12, p.2440-2447, 1992.
- TURIN, H.J., BOWMAN, S.R. Sorption behavior and competition of bromacil, napropamide and prometryn. **J. Environ. Qual.**, v.26, n.5, p.1282-1287, 1997.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE - USDA. Soil Conservation Service. Soil Survey of Blue Earth County, Minnesota. Washington, 1978. não paginado.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Drinking water regulations and health advisories**. Washington, 1991. p.1-10.

VASILAKOGLU, I.B., ELEFTHEROHORINOS, I.G. Activity, adsorption, mobility, efficacy, and persistence of alachlor as influenced by formulation. **Weed Sci.**, v.4, n.4, p.579-585, 1997.

WAUCHOPE, R.D., MYERS, R.S. Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater-sediment aqueous slurries. **J. Environ. Qual.**, v.14, n.1, p.132-136, 1985.

WEBER, J.B., PETER, C.J. Adsorption, bioactivity, and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor, and metolachlor. **Weed Sci.**, v.30, n.1, p.14-20, 1982.

XUE, S.K., SELIM, H.M. Modeling adsorption-desorption kinetics of alachlor in a typic fragiudalf. **J. Environ. Qual.**, v.24, n.5, p.896-903, 1995.

YEN, P.Y., KOSKINEN, W.C., SCHWEIZER, E.E. Dissipation of alachlor in four soils as influenced by degradation and sorption processes. **Weed Sci.**, v.42, n.2, p.233-240, 1994.

O comportamento de herbicidas no solo é, por consequência, no ambiente é controlado pela interação entre as características químicas e físicas dessas moléculas e do solo. Em função da relevância do assunto, uma série de experimentos de laboratório foram realizados, no intuito de verificar a correlação entre propriedades dos solos e sorção de herbicidas de diversas classes químicas. Em virtude do aumento de instrumentação e técnicas sofisticadas requeridas para a determinação dos coeficientes de partição, equações simples para determinar esses coeficientes foram desenvolvidas, com o objetivo de possibilitar uma aproximação da sorção por meio de resultados de análises de solo de rotina. Estudou-se ainda a variabilidade espacial da sorção e destino de alachlor e imazethapyr numa área de 31,4 ha, procurando fornecer subsídios à tomada de aplicação de doses variáveis desses herbicidas em função da variabilidade de propriedades do solo.

Os valores dos coeficientes de partição (K_d e K_{oc}) dos herbicidas alachlor, atrazine, dicamba, hexazinone, imazethapyr, metasulfuron, nicosulfuron, simazine e sulfometuron, determinados em amostras de seis solos, correlacionaram-se significativamente com o teor de carbono orgânico e CTC dos solos para a maior parte dos herbicidas. De modo geral, os herbicidas ácidos (dicamba, imazethapyr, metasulfuron,

nicosulfuron e sulfometuron) foram as que apresentaram menor sorção, ao passo que os herbicidas básicos (atrazine, hexazinone e simazine) e não iônicos (alachlor) foram os mais sorvidos. A avaliação da potencial de lixiviação demonstrou que os sulfoniluréias e o hexazinone são potenciais lixiviadores em todos os solos e que alachlor, atrazine, amidos e dicamba podem ser considerados lixiviáveis ou intermediários, dependendo do solo considerado.

Para imazethapyr, a análise da variabilidade de K_d mostrou dois padrões distintos na distribuição espacial: áreas com $\text{pH} > 6,25$ e $K_d < 1,5$, em que a variação de K_d depende da variação de pH , e

2. RESUMO E CONCLUSÕES

áreas com $\text{pH} < 6,25$ e $K_d > 1,5$, em que outras propriedades do solo, como textura e teor de carbono orgânico, têm influência significativa na variação de K_d . Com base na distribuição no perfil do solo, que é uma propriedade de fácil determinação, o campo foi dividido em duas potenciais áreas.

O comportamento de herbicidas no solo e, por conseqüência, no ambiente é controlado pela interação entre as características químicas e físicas dessas moléculas e do solo. Em função da relevância do assunto, uma série de experimentos de laboratório foram realizados, no intuito de verificar a correlação entre propriedades dos solos e sorção de herbicidas de diversas classes químicas. Em virtude da demanda de instrumentação e técnicas sofisticadas requeridas para a determinação dos coeficientes de partição, equações simples para determinar esses coeficientes foram desenvolvidas, com o objetivo de possibilitar uma primeira aproximação da sorção por meio de resultados de análises de solo de rotina. Estudou-se ainda a variabilidade espacial da sorção e dessorção para alachlor e imazethapyr numa área de 31,4 ha, procurando fornecer subsídios à idéia de aplicação de doses variáveis desses herbicidas em função da variabilidade de propriedades do solo.

Os valores dos coeficientes de partição (K_d e K_{oc}) dos herbicidas alachlor, atrazine, dicamba, hexazinone, imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron, simazine e sulfometuron, determinados em amostras de seis solos, correlacionaram-se significativamente com o teor de carbono orgânico e CTC dos solos para a maior parte dos herbicidas. De modo geral, os herbicidas ácidos (dicamba, imazethapyr, metsulfuron,

nicosulfuron e sulfometuron) foram os que apresentaram menor sorção, ao passo que os herbicidas básicos (atrazine, hexazinone e simazine) e não-iônicos (alachlor) foram os mais sorvidos. A avaliação do potencial de lixiviação demonstrou que as sulfoniluréias e o hexazinone são potenciais lixiviadores em todos os solos e que alachlor, atrazine, simazine e dicamba podem ser considerados lixiviadores ou intermediários, dependendo do solo considerado.

Para imazethapyr, a análise da variabilidade de K_d mostrou dois padrões distintos na distribuição espacial: áreas com $\text{pH} > 6,25$ e $K_d < 1,5$, em que a variação de K_d baseia-se primariamente na variação de pH , e áreas com $\text{pH} < 6,25$ e $K_d > 1,5$, em que outras propriedades do solo, como textura e teor de carbono orgânico, têm influência significativa na variação de K_d . Com base na distribuição do pH do solo, que é uma propriedade de fácil determinação, o campo foi dividido em duas potenciais áreas de manejo, identificando-se áreas deste campo onde a sorção seria mínima, com alto potencial de perdas por lixiviação; foram produzidas informações para a avaliação de aplicações de doses diferenciadas de imazethapyr dentro desse campo.

No caso de alachlor, os padrões de equilíbrio de sorção e de dessorção foram correlacionados com o teor de carbono orgânico do solo. Coeficientes de Freundlich (K_f e $K_{f,oc}$) estimados para amostras com teores crescentes de carbono orgânico evidenciaram uma sorção moderada e dependente da concentração. Observou-se histerese pronunciada na dessorção, com o teor de carbono orgânico também influenciando esse processo. Com base em equações que descrevem a sorção como função do teor de carbono orgânico, critérios para doses diferenciais de alachlor para esse campo foram propostos.

APÊNDICE

Quadro 1A - Resumo das análises de variância relativas ao coeficiente de partição (K_d) e ao coeficiente de partição normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{oc}), transformados para $\log(x + 1)$

APÊNDICE

Fontes de variação	G.L.	Quadrados médios	
		K_d	K_{oc}
Herbicidas (H)	5	2,031124**	3,030505**
Solos (S)	5	0,443018**	0,547412**
H x S	140	0,044032**	0,052395**
H/Solo LR-CP	5	0,210250**	0,330219**
H/Solo LR-LN	5	0,732042**	0,414750**
H/Solo AQ-MC	5	0,210250**	0,273428**
H/Solo AQ-TM	5	0,194771**	0,435570**
H/Solo AQ-VN	5	0,402204**	0,940587**
H/Solo PV-VQ	5	0,194771**	0,747052**
Solos/Alachlor	5	1,162932**	0,042250**
Solos/Atrazine	5	1,204212**	0,150445**
Solos/Dicamba	5	0,027056**	0,144322**
Solos/Hexachlor	5	0,000000**	0,000000**
Solos/imazethapyr	5	0,000000**	0,000000**
Solos/Metsulfuron	5	0,000000**	0,000000**
Solos/Nicosulfuron	5	0,000000**	0,000000**
Solos/Simazine	5	0,000000**	0,000000**
Solos/Sulfonilureas	5	0,000000**	0,000000**
Resíduos	106	0,000000**	0,000000**
C.V. (%)		0,00	0,00

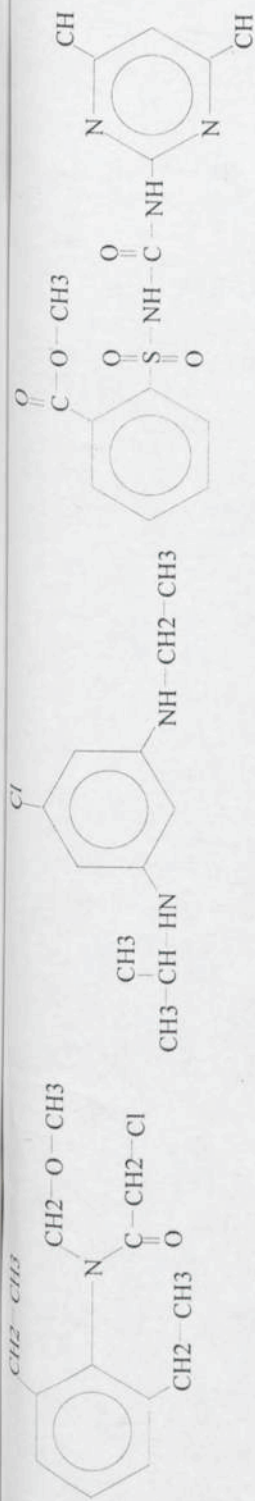
** Significativa a 1% de probabilidade, pelo teste F.

APÊNDICE

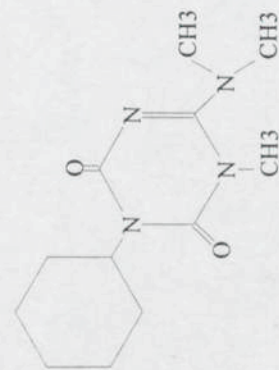
Quadro 1A - Resumo das análises de variância relativas ao coeficiente de partição (K_d) e ao coeficiente de partição normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{oc}), transformados para $\log(x + 1)$

Fontes de variação	G.L.	Quadrados médios	
		K_d	K_{oc}
Herbicidas (H)	8	0,551784**	3,039505**
Solos (S)	5	0,478615**	0,847419**
H x S	(40)	0,044505**	0,082398**
H/Solo LR-CP	8	0,119650**	0,630219**
H/Solo LR-LN	8	0,068310**	0,414750**
H/Solo AQ-MC	8	0,010622**	0,273426**
H/Solo AQ-TM	8	0,021772**	0,435570**
H/Solo AQ-VN	8	0,402548**	0,949687**
H/Solo PV-VÇ	8	0,151406**	0,747053**
Solos/Alachlor	5	0,166732**	0,042208**
Solos/Atrazine	5	0,320227**	0,150449**
Solos/Dicamba	5	0,008985**	0,168122**
Solos/Hexazinone	5	0,052668**	0,058570**
Solos/Imazethapyr	5	0,020964**	0,253295**
Solos/Metsulfuron	5	0,001532**	0,306479**
Solos/Nicosulfuron	5	0,004108**	0,246673**
Solos/Simazine	5	0,225075**	0,145170**
Solos/Sulfometuron	5	0,034364**	0,134369**
Resíduo	108	0,000259	0,002574
C.V (%)		6,83	3,32

** - Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F.

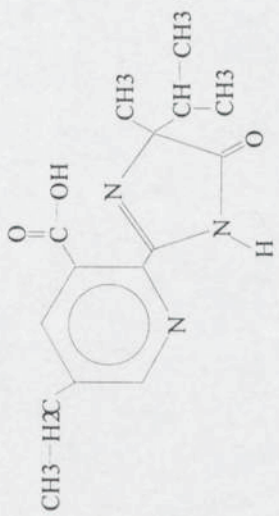


Alachlor

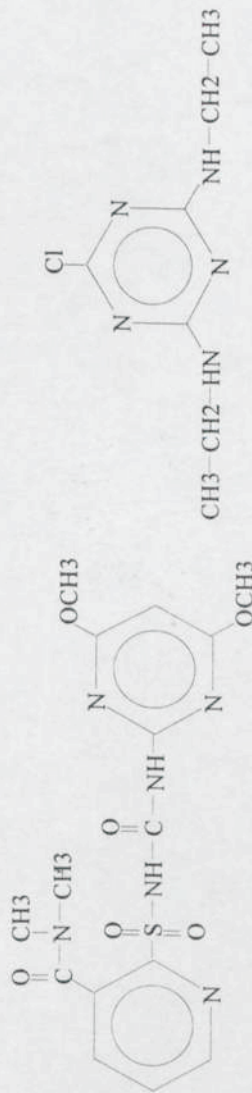


Hexazinone

Atrazine

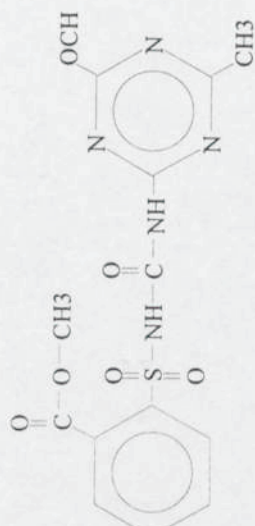


Imazethapyr

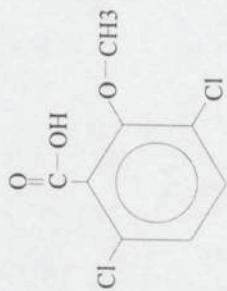


Nicosulfuron

Sulfometuron



Metsulfuron



Dicamba

Simazine

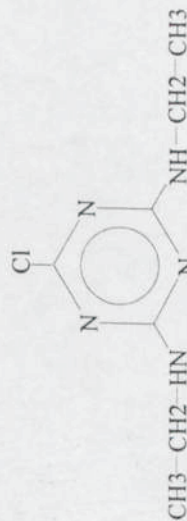


Figura 1A - Estruturas químicas dos herbicidas estudados.