Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Sorção dos herbicidas diuron e hexazinone em solos de texturas contrastantes

Itacir Bandiera Arsego

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de concentração: Fitotecnia

Piracicaba
2009

Itacir Bandiera Arsego
Médico Veterinário

Sorção dos herbicidas diuron e hexazinone em solos de texturas contrastantes

Orientador:
Prof. Dr. PEDRO JACOB CHRISTOFFOLETI

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de concentração: Fitotecnia

Piracicaba
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Arsego, Itacir Bandiera
Sorção dos herbicidas diurion e hexazinone em solos de texturas contrastantes / Itacir Bandiera Arsego. - - Piracicaba, 2009.
66 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2009.
Bibliografia.

1. Herbicidas 2. Solos - Propriedades físico-químicas I. Título

CDD 632.954
A781s

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

DEDICO

Aos meus pais Armando Arsego e Terezinha Bandiera Arsego que me ensinaram o valor da vida

OFEREÇO

À minha esposa, Maria Regina Veras Arsego e meus filhos, Felipe Veras Arsego e Eduarda Veras Arsego, que juntos conseguimos ir mais longe, pelo apoio, dedicação, compreensão, amor, que foram fundamentais para chegar ate aqui.

AGRADECIMENTOS

- À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo;
- À Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e em especial ao Departamento de Fitotecnia;
- À Escola Agrotécnica Federal de Sertão, no então o Diretor Prof. Elcio Paim, pela oportunidade e a receptividade na realização do curso e na administração das disciplinas;
- Ao Programa de Pós-graduação em Fitotecnia da ESALQ-USP que viabilizou a realização do Mestrado Interinstitucional entre a ESALQ-USP e a Escola Agrotécnica Federal de Sertões.
- Ao Professor Dr. Pedro Jacob Christoffoleti, pela orientação, amizade e contribuições à minha formação profissional;
- Ao Professor Dr. Valdemar Luiz Tornisielo, pela disponibilização do laboratório e dos herbicidas estudados;
- Ao Professor Dr. Antonio Marcos Iaia pela ajuda e apoio no desenvolvimento do trabalho;
- À Eng. Agr. Vanessa Camponez do Brasil Cardinali pela ajuda na condução dos ensaios e na análise dos dados;
- À Eng. Agr. M. Sc. Ana Carolina Ribeiro Dias pela ajuda na redação da dissertação e do artigo científico;
- Ao Eng. Agr. M. Sc. Marcelo Nicolai pela ajuda na coleta dos solos utilizados no trabalho;
- A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....9

ABSTRACT 11

1 INTRODUÇÃO 13

2.1 Propriedades físico-químicas dos herbicidas 15

2.1.1 Solubilidade em água (S_w) 16

2.1.2 Pressão de vapor (P).....16

2.1.3 Coeficiente de partição n-octanol-água (Kow).....17

2.1.4 Constante da lei de Henry (H) 17

2.1.5 Constante de ionização ácido (k_a).....18

2.1.6 Reatividade ou Meia vida ($T_{1/2}$) 18

2.2. Características químicas dos herbicidas estudados.....19

2.2.1 Diuron.....19

2.2.2 Hexazinone 20

2.3 Herbicidas no solo.....21

2.3.1 Sorção e dessorção de herbicidas no solo.....22

3.1. Caracterização dos solos avaliados 29

3.3 Análises dos resultados.....33

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....37

4.1. Diuron.....37

4.2 Hexazinone 46

5 CONCLUSÕES 57

REFERÊNCIAS.....59

RESUMO

Sorção dos herbicidas diuron e hexazinone em solos de texturas contrastantes

A distinção de doses dos herbicidas residuais encontradas nas recomendações oficiais para a agricultura está normalmente baseada nas classes texturais dos solos (arenosa, média e argilosa), que são distinguidas pelos teores de argila na camada superficial de solo. No entanto, a disponibilidade dos herbicidas residuais na solução do solo é função do processo de sorção, que é determinado principalmente pelas variações percentuais dos atributos do solo: teor de argila, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (CTC). Portanto, a recomendação de doses dos herbicidas residuais pelas classes texturais do solo pode não ser adequada. Sendo assim, foi desenvolvida a presente pesquisa com o objetivo de avaliar o comportamento sortivo dos herbicidas residuais diuron e hexazinone em função de atributos de quatro tipos de solos de texturas contrastantes, e assim verificar a correlação destes atributos com a disponibilidade dos herbicidas para as plantas. As amostras de solo foram coletadas em quatro áreas de produção de cana-de-açúcar do Estado de São Paulo, e apresentaram variações consideráveis no conteúdo de argila (6 a 67%), areia (22 a 93%), capacidade de troca catiônica (CTC) (58,7 a 152,8 $mmol_c$ dm^{-3}) e carbono orgânico (C.O.) (13,95 a 19,19 $g.kg^{-1}$). Foi utilizado o método “batch” com herbicida radiomarcado (^{14}C), utilizando-se 2,0 g de solo para o herbicida diuron e 4,0 g para o herbicida hexazinone, e como substância extratora dos herbicidas o $CaCl_2$ em volume de 8,0 mL. Cinco concentrações de cada herbicida foram utilizadas, sendo para o diuron: 0,19; 0,42; 0,84; 1,68 e 3,34 $mg.L^{-1}$ e para o hexazinone: 0,12; 0,22; 0,66; 2,17 e 6,03 $mg.L^{-1}$. Os resultados permitiram concluir que o solo arenoso estudado apresentou baixa capacidade de adsorção e intensa dessorção de diuron, no entanto para os solos argilosos o processo de sorção e retenção de diuron foi intenso. Houve uma correlação positiva entre a sorção de diuron com os teores de matéria orgânica e argila. Os valores de K_d para o diuron foram maiores nos solos com maior teor de C.O. (g kg^{-1}) e argila (%); sendo que de maneira geral, a sorção do diuron foi mais relacionada com o teor de C.O. do solo, que com a argila. Os valores de K_d, K_{oc} e $K_{f(sor)}$ do herbicida hexazinone foram maiores nos solos com maior teor de C.O. (g kg^{-1}) e argila (%). O processo de dessorção do herbicida hexazinone foi intenso para todos os solos estudados, sendo que os valores de $K_{f(des)}$ foram maiores que seus respectivos $K_{f(sor)}$, indicando que o processo de dessorção envolve mecanismos com menor energia de ligação que a sorção. As recomendações de doses dos herbicidas diuron e hexazinone deveriam levar em consideração outros atributos do solo, além da textura como normalmente é utilizado na prática.

Palavras-chave: Sorção; Dessorção, Diuron; Hexazinone; Herbicidas residuais

ABSTRACT

Sorption of the herbicides diuron and hexazinone in soils of contrasting textures

The distinction of the recommendation rates of the residual herbicide found in the official recommendations for agriculture is normally based on three soil texture classes (sandy, medium and clayey), which are distinguished by the clay content in the soil top layer. However, the availability of the residual herbicides in the soil solution is function of the of the sorption process, which is determined mainly by the percent variations of the soil clay and organic matter content, and cationic exchange capacity (CEC). Therefore, the rate recommendations of residual herbicides by textural classes might not be adequate. Therefore, it was developed this research with the objective of evaluating the sorptive behavior of the herbicides diuron and hexazinone function of the four types of soil attributes of contrasting textural properties, and then verify the correlation of the soil attributes with the availability of these herbicides to plants. The soil samples were collected in four sugarcane production areas of São Paulo State, Brazil, presenting considerable variations in the content of clay (6 to 67%), sand (22 to 93%), cationic exchange capacity (CEC) (58.7 to 152.8 $mmol_c\ dm^3$) and organic carbon (O.C.) (13.95 to 19.19 $g.kg^{-1}$). It was used the “batch” method with the radio labeled (^{14}C) herbicide, using 2.0 g of soil for the herbicide diuron, and 4.0 g of soil for the herbicide hexazinone, and as herbicide extractor substance the $CaCl_2$ in volume of 8.0 mL. Five concentrations of each herbicide were used, being for the diuron 0.19; 0.42; 0.84; 1.68 and 3.34 $mg.L^{-1}$ and for hexazinone: 0.12; 0.22; 0.66; 2.17 and 6.03 $mg.L^{-1}$. The sandy soil studied presented low sorption capacity and intense desorption of diuron, however, for clayey soils the sorption and retention process of diuron was more intense. The K_d values for diuron were higher in soils with higher content of O.C (g kg^{-1}) and clay (%), so in general, the sorption of diuron was more correlated to the O.C. content of the soil, than to the clay content. The values of K_d, K_{oc}, and $K_{f(sor)}$ of the herbicide hexazinone were higher for the soils with higher content of O.C (g kg^{-1}) and clay (%). The process of desorption of the herbicide hexazinone was intense for all the studied soils; the values of $K_{f(des)}$ were higher than the respective $K_{f(sor)}$, indicating that the process of desorption involves mechanisms with higher energy of linkage, than the sorption. The recommendations of herbicide rates of diuron and hexazinone to sugarcane should take into account other soil attributes, besides the texture each is normally used in the suggestions of the herbicide rates.

Keywords: Sorption; Desorption, Diuron; Hexazinone; Residual herbicides

1 INTRODUÇÃO

Entre as diversas opções de herbicidas pré-emergentes registrados para a cultura da cana-de-açúcar encontra-se o diuron e o hexazinone, pertencentes aos grupos químicos das uréias substituídas e triazinonas, respectivamente, sendo registrados para o controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência inicial na cultura da cana-de-açúcar (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005).

Segundo Lavorenti, Prata e Regitano, (2003) a maioria dos herbicidas com recomendação de uso na cultura da cana-de-açúcar alcança o solo e ao atingi-lo podem seguir diferentes rotas, podendo ficar retidos à fração orgânica e/ou mineral do solo, tornando-se indisponível às plantas, ou ser novamente liberada para a solução do solo, processo este conhecido como dessorção.

A bioatividade e eficácia dos herbicidas aplicados ao solo são inversamente proporcionais ao conteúdo de matéria orgânica do solo (PAROCHETTI, 1973). Da mesma forma o conteúdo de argila é também inversamente proporcional a bioatividade do herbicida aplicado (PETER; WEBER, 1985a). Além disso, a bioatividade é afetada por parâmetros de capacidade do solo, como capacidade de reter água (HARRISON; WEBER; BAIRD, 1976), capacidade de troca catiônica (CTC) (BLUMHORST; WEBER; SWAIN, 1990), e a superfície específica das partículas do solo (PETER; WEBER, 1985a), sendo que, a atividade de todos estes parâmetros é afetada pelos atributos do solo.

As recomendações de doses dos herbicidas comercializados, que constam no rótulo são registradas e aprovadas pelo Ministério da Agricultura, variam na maioria dos casos com a textura do solo, complementada algumas vezes pela informação do teor de matéria orgânica e ocasionalmente pelo pH (GONESE; WEBER, 1998). As recomendações de adubação são geralmente baseadas em analises de solo. No entanto, para herbicidas são raros os trabalho desenvolvidos com o objetivo de obter parâmetros de análises de solos que fundamentem a recomendação de herbicidas. Para alguns herbicidas foram desenvolvidos e relatados alguns ensaios que estudaram a influência de outros atributos do solo, com os de Blumhorst, Weber e Swain (1990) e Weber, Tucker e Isaac (1987), porém os parâmetros encontrados nesses estudos não têm sido utilizados na prática de recomendação de herbicidas.

Desta forma, foi desenvolvida a presente pesquisa com o objetivo de avaliar o comportamento sortivo dos herbicidas residuais diuron e hexazinone em função de atributos de quatro tipos de solos de texturas contrastantes, e assim verificar a correlação destes atributos com a disponibilidade dos herbicidas para as plantas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Pode-se dizer que a maioria dos herbicidas com recomendação de uso na cultura da cana-de-açúcar seja por meio de aplicações em pré-plantio ou pré-emergência, ou por meio de pós-emergência inicial, alcança o solo. Ao atingir o solo, essas moléculas podem seguir diferentes rotas, isto é, poderão ficar retidas à fração orgânica e/ou mineral do solo, tornando-se indisponível às plantas, ou ser novamente liberada para a solução do solo, processo este conhecido como dessorção (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003). Por outro lado, se estiver disponível na solução do solo, os herbicidas poderão ser absorvidos pelas plantas, ou por outros organismos; ser lixiviado para as camadas sub-superficiais do solo, ser degradado quimicamente ou biologicamente; ser transportado superficialmente no solo pela erosão; ou ainda, ser volatilizado (PRATA; LAVORENTI, 2002). Essas interações ocorrem simultaneamente no solo, sendo que a intensidade destas reações está intimamente ligada às propriedades físico-químicas do solo (textura, pH, teor de argila e matéria orgânica) e do pesticida (solubilidade em água, pk_a, $K_{ow,}$ meia vida – $T_{1/2}$); às condições ambientais (temperatura e umidade) entre outras.

2.1 Propriedades físico-químicas dos herbicidas

Os herbicidas apresentam algumas características físico-químicas que, juntamente com as condições ambientais e atributos físicos, químicos e biológicos do solo, regem sua dinâmica no solo. Estas características são específicas para cada herbicida, mesmo para aqueles pertencentes ao mesmo grupo químico. O conhecimento das mesmas é de fundamental importância para o sucesso na sua utilização (CHRISTOFFOLETI; LÓPEZ-OVEJERO, 2005). As principais propriedades físico-químicas dos herbicidas relacionadas com o seu comportamento são as seguintes: solubilidade em água (S), pressão de vapor (P), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), constante de equilíbrio de ionização ácido (pka) ou base (pkb), constante da lei de Henry (H), reatividade ou meia vida ($T_{1/2}$).

2.1.1 Solubilidade em água (S_w)

A solubilidade de um pesticida em água refere-se à concentração máxima da molécula pura que pode ser solubilizada em água, a uma determinada temperatura. Tal característica está relacionada diretamente com a lixiviação (KOLLMAN; SEGAWA,1995). A solubilidade em água de uma molécula de herbicida pode ser considerada como a partição da molécula entre ela mesma e a água. Quanto maior a quantidade de grupos hidrofílicos possui uma substância, maior será sua afinidade pela água, logo, maior sua solubilidade (CHRISTOFFOLETI; LÓPEZ-OVEJERO, 2005).

Trata-se de um parâmetro de grande importância no que diz respeito ao transporte de herbicidas no solo. Moléculas que apresentam alta solubilidade em água, com algumas exceções (e.g. glyphosate), permanecem na solução do solo estando passíveis de serem degradadas ou transportadas juntamente com a água (ROBERTS et al., 1998) por terem tendência a apresentar baixos coeficientes de sorção em solos e sedimentos, em função da baixa afinidade aos colóides do solo, principalmente os colóides orgânicos.

Kawamoto e Urano (1989) obtiveram a seguinte relação entre S_w e K_{oc} (constante que mede a afinidade do pesticida com o carbono orgânico) para organoclorados: $\log K_{oc} = -0{,}464 \log S_w + 3{,}788$, mostrando que quanto maior a solubilidade em água, menor a afinidade da molécula com a matéria orgânica do solo. Outros meios de transformação dos pesticidas no solo, como a fotólise, a hidrólise e a oxidação também são afetadas pela extensão da S_w (WOLFE; MINGELGRIN; MILLER, 1990).

2.1.2 Pressão de vapor (P)

A pressão de vapor de um pesticida é uma medida da tendência de volatilização no seu estado normal puro, sendo função direta da temperatura (HORNSBY; WAUCHOPE; HERNER, 1995). Esta característica indica o grau de volatilização do herbicida, ou seja, a tendência do herbicida se perder na forma de gás na atmosfera. Quanto maior a P do herbicida, maior o seu grau de volatilização (CHRISTOFFOLETI;

LÓPEZ-OVEJERO, 2005). Segundo Deuber (1992), pesticidas com pressão de vapor maiores que 10^{-2} mm Hg à temperatura ambiente, são considerados muito voláteis; entre 10^{-3} e 10^{-4} mediamente voláteis, entre 10^{-5} e 10^{-7} pouco voláteis e menores que 10^{-8} são considerados não voláteis.

2.1.3 Coeficiente de partição n-octanol-água (K_{ow})

O coeficiente de partição n-octanol-água é definido como a relação da concentração de um pesticida na fase de n-octanol saturado em água e sua concentração na fase aquosa saturada em n-octanol. Valores de K_{ow} não tem unidade e são expressos, normalmente, na forma logarítmica (log K_{ow}).

Tal coeficiente é um parâmetro muito importante nos estudos relacionados ao destino de moléculas orgânicas no ambiente, caracterizando-se como hidrofílico (log K_{ow} < 4,0) ou lipofílico (log K_{ow} > 4,0), estas com tendência a bioacumulação, principalmente nos ecossistemas aquáticos. Tal parâmetro também é importante quanto à interação hidrofóbica, que diz respeito à afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica do solo (KOLLMAN; SEGAWA,1995).

Pesticidas lipofílicos, com valores de log K_{ow} > 4,0, tendem a se acumular nos materiais lipídicos, assim como na fração orgânica do solo. Pesticidas hidrofílicos, com valores de log K_{ow} < 1,0, são mais solúveis em água e, portanto, não são atraídos aos materiais lipídicos, apresentando deste modo baixa sorção ao solo/sedimento. Para compostos ionizáveis, os valores de K_{ow} dependem do pH e, portanto, esses valores devem sempre acompanhar os valores de K_{ow} (PRATA, 2002).

2.1.4 Constante da lei de Henry (H)

A constante da lei de Henry refere-se ao coeficiente de partição ar-líquido ou vapor-líquido. É obtida pela relação entre a pressão parcial e a concentração na interface ar-água. Quanto maior o valor, maior é o potencial de volatilização.

De acordo com Lyman, Reehl e Rosenblat (1982) uma molécula de herbicida apresenta baixa volatilidade se H < 10^{-7} atm m^3 mol^{-1}. Se H estiver entre 10^{-7} e 10^{-5}, a

volatilidade é média. A partir de 10^{-5}, esse parâmetro começa ser considerável, sendo que acima de 10^{-3}, a volatilização torna-se extremamente importante.

A taxa de volatilização também pode variar com o aumento da temperatura. Hulscher, Van de Velde e Bruggeman (1992) estudaram a relação entre a temperatura e o valor H para três clorobenzenos, três bifenóis clorados e seis hidrocarbonetos aromáticos polinucleares. Observaram que a cada aumento de 10ºC, o valor de H dobrava. No entanto, para a grande maioria dos pesticidas os valores de H são inferiores a 10^{-5} (MONTGOMERY, 1997).

2.1.5 Constante de ionização ácido (k_a)

A constante de ionização ácida, k_a, representa a maior ou menor tendência (força) de um pesticida, em se ionizar. Os valores de k_a são importantes e essenciais, pois indicam se o pesticida é iônico e dentro de qual faixa de pH isto ocorre. As formas ionizadas de pesticidas se comportam diferentemente das não ionizadas (neutras) (PRATA, 2002). Em analogia com a definição de pH, os valores de k_a também são transformados em pk_a os quais podem ser comparados com os valores de pH da solução do solo e usados para inferir sobre as espécies químicas presentes (LAVORENTI, 1999).

2.1.6 Reatividade ou Meia vida ($T_{1/2}$)

Reatividade ou Meia vida ($T_{1/2}$) é a capacidade da molécula de pesticida sofrer uma reação química e se transformar em outro(s) produto(s). Se a molécula original de pesticida se transforma, sua concentração original também estará diminuindo com o decorrer do tempo. Assim sendo, a meia vida ($T_{1/2}$) da molécula de pesticida pode ser estabelecida, a qual por definição vem a ser o tempo necessário para que a concentração original do pesticida se reduza à metade. Usando tais conceitos, é possível definir persistência de um pesticida como sendo o tempo que a molécula original mantém sua atividade biológica no solo (LAVORENTI, 1999).

2.2. Características químicas dos herbicidas estudados

2.2.1 Diuron

O diuron, [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia], é um herbicida não-volátil e não-iônico (RAO; DAVIDSON, 1982), pertencente ao grupo químico das uréias substituídas que apresenta amplo espectro de ação, recomendado para aplicação em pré e pós-emergência inicial das plantas daninhas normalmente em misturas com outros herbicidas (hexazinone, MSMA e paraquat). Apresenta absorção radicular e, com menor intensidade foliar. A translocação ocorre através do xilema, com movimentação acrópeta, pela corrente da transpiração. Possui pequena toxicidade à cultura da cana-de-açúcar, apresentando período efetivo de controle médio (residual) de 40 a 70 dias, variando de acordo com as características físico-químicas do solo, as condições climáticas e a dose aplicada (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005).

As principais características desta molécula relacionadas ao seu comportamento são a baixa solubilidade em água, 42 mg L^{-1} a 25ºC (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005), $\log K_{ow}$ de 2,85 (LUCHINI, 1987), persistência relativa nos solos (meia-vida de dissipação de 90 a 180 dias) (CULLINGTON; WALKER, 1999). Quando aplicado em baixas doses os resíduos fitotóxicos do herbicida são dissipados, geralmente, em alguns meses, porém aplicações em doses mais elevadas favorecem a persistência destes resíduos por mais de um ano (KIDD; JAMES, 1991), densidade de 1,197 g/ml a 20ºC, Pressão de vapor de 6,9 x 10^{-8} mm Hg a 25ºC, pKa igual a zero e K_{ow} de 589 (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005) e coeficiente de partição (K_{OC}) de 400 L kg^{-1} (WSSA, 1989).

Após sua aplicação no solo, é adsorvido pelos colóides inorgânicos e/ou matéria orgânica, sendo pouco lixiviável em solos argilosos, porém, lixiviável nos arenosos. Nas plantas, é absorvido principalmente pelas raízes e, com menor intensidade, pelas folhas; sendo mais tarde, movimentado pelo xilema, acropetalmente pela corrente da transpiração, inibindo o transporte de elétrons no fotossistema II. É degradado principalmente pelos microrganismos e perdas podem ocorrer por fotodecomposição quando exposto por alguns dias ou semanas à radiação solar (RODRIGUES; ALMEIDA,

2005; WSSA, 1994). A fotodegradação é significativamente importante apenas quando a molécula permanece na superfície do solo por vários dias ou semanas (HESS; WARREN, 2002).

A sorção do diuron no solo tem sido atribuída, principalmente, a matéria orgânica. Diversos estudos mostraram que o comportamento sortivo do herbicida apresenta correlação significativa com os teores de matéria orgânica e CTC do solo (LIU; CIABES-VIADE; KOO, 1970; GROVER, 1975; PECK; CORWIN; FARMER, 1980; SPURLOCK; BIGGAR, 1994; ROCHA, 2003). Assim, solos com baixos teores de matéria orgânica apresentam alto potencial de lixiviação do herbicida. Estudos realizados em águas subsuperficiais da Califórnia mostraram que o diuron esteve presente na maioria das amostras avaliadas e atribuíram este fato a sua elevada persistência e a alta mobilidade que o composto apresenta em solos com baixos teores de matéria orgânica (TROIANO et al., 2001).

Estudos de cinética de sorção e dessorção do diuron têm mostrado que o processo de sorção ocorre em duas fases distintas: uma fase inicial rápida e uma fase lenta que pode se estender por várias semanas antes que o equilíbrio seja alcançado. Inoue et al. (2005) observaram, num estudo sobre a cinética de sorção do diuron, que cerca de 85 % do herbicida foi sorvido após 30 minutos de contato entre a molécula e o solo. A sorção na fase lenta foi similar nos seis solos estudados, embora os teores de matéria orgânica e de argila fossem muito diferentes. Os autores concluíram que a sorção na fase lenta não foi influenciada por estes atributos dos solos.

2.2.2 Hexazinone

O herbicida hexazinone (3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione) pertence a classe das triazinonas sendo registrado para o controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência inicial na cultura da cana-de-açúcar (LORENZI, 2000; ANDREI, 1999). É um herbicida residual e de contato, absorvidos prontamente pelas folhas e pelas raízes.

As principais características desta molécula relacionadas ao seu comportamento

são: alta solubilidade em água, 33 mg/L a 25ºC (KIDD; JAMES, 1991); $logK_{ow}$ de 1,20 (CHRISTOFFOLETI; LOPÉZ-OVEJERO, 2005) e persistência relativa nos solos (meia-vida de dissipação de 30 a 180 dias) (ESTADOS UNIDOS, 1984), baixo coeficiente de partição octanol e água (k_{oc} de 54) (CHRISTOFFOLETI; LOPÉZ-OVEJERO, 2005), pressão de vapor de 1,4 $x10^{-7}$ e pka de 2,2 (CHRISTOFFOLETI; LOPÉZ-OVEJERO, 2005). De acordo com o valor do K_{oc} do hexazinone, este herbicida apresenta fraca sorção ao solo, tendo uma tendência de permanecer na solução do solo.

As rotas principais da dissipação do hexazinone no solo são fotodegradação, biodegradação e lixiviação (GHASSEMI et al., 1981). Hexazinone é mais prontamente degradado pela fauna microbiana do que pela fotodegradação (NEARY; BUSH; DOUGLAS, 1983). Os estudos em solos determinaram meia-vida de 10 a 275 dias (BOUCHARD; LAVY, 1985; NEARY; BUSH; DOUGLAS, 1983; MICHAEL, 1990). Kollman e Segawa (1995) relataram meia-vida de dissipação no campo de 123 e 154 dias em dois tipos diferentes de solo.

2.3 Herbicidas no solo

Depois da aplicação de um herbicida, vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos determinam seu comportamento. O destino de herbicidas no ambiente é governado por processos de retenção (adsorção, absorção), de transformação (decomposição, degradação) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial), e por interações desses processos. Além da variedade de processos envolvidos na determinação do destino ambiental de herbicidas, diferenças nas estruturas e propriedades das substâncias químicas e, nas características e condições ambientais, podem afetar esses processos. Condições meteorológicas, composição das populações de microrganismos no solo, presença ou ausência de plantas, localização do solo na topografia, e práticas de manejo dos solos podem também afetar o destino de herbicidas no ambiente (SPADOTTO, 2002; QUEIROZ et al., 2009, BORGES, 2002).

O movimento de um herbicida no solo depende basicamente das interações de sua estrutura molecular com as características do solo (textura, estrutura, matéria

orgânica, pH, CTC) e do manejo ao qual a área é submetida, além dos fatores climáticos (pluviosidade, temperatura, etc.). Essas substâncias movem-se a partir da superfície do solo na forma de solução. A compreensão dos fatores que regulam as interações da retenção é essencial para entender o comportamento dessas sustâncias no solo (OLIVEIRA JUNIOR, 2002; PRATA; LAVORENTI, 2002).

Prata e Lavorenti (2002) assinalam que os herbicidas, após sua aplicação, interagem com o solo formando um complexo dinâmico. Essa dinâmica é governada por alguns fenômenos denominados: retenção (habilidade de reter molécula orgânica evitando sua saída da matriz) e adsorção ou sorção (processo reversível de retenção e atração de molécula química na superfície do colóide por tempo dependente de sua afinidade).

A sorção de moléculas orgânicas no solo tem sido tratada muitas vezes de forma similar ao fenômeno de adsorção de cátions e/ou ânions (nutrientes das plantas), a qual é governada principalmente pela troca iônica, sendo essa apenas uma das formas de sorção de moléculas orgânicas (moléculas catiônicas e ionizáveis) (PRATA; LAVORENTI, 2002).

2.3.1 Sorção e dessorção de herbicidas no solo

O termo sorção é utilizado para descrever o processo de retenção de uma forma geral, sem distinção aos processos específicos de absorção, adsorção e/ou precipitação (LAVORENTI; PRATA; REGINATO, 2003). Esse termo representa a “apreensão” de um soluto pela matriz do solo, sem indicar a extensão do mecanismo envolvido (BOUCHARD; ENFIELD; PIWONI, 1989). A sorção de herbicidas pelos constituintes do solo controla a quantidade destas moléculas presentes na solução do solo, e determina a persistência, lixiviação, mobilidade e biodisponibilidade dos pesticidas no meio.

A sorção de moléculas orgânicas no solo tem sido tratada muitas vezes de forma similar ao fenômeno de adsorção de cátions e/ou ânions (nutrientes das plantas), a qual é governada principalmente pela troca iônica, sendo essa apenas uma das formas de sorção de moléculas orgânicas (moléculas catiônicas e ionizáveis) (PRATA;

LAVORENTI, 2002). Porém, o fator que apresenta maior influencia na sorção de herbicidas no solo é a matéria orgânica (OLIVEIRA JUNIOR, 2002). O teor de carbono orgânico influencia a sorção de forma semelhante ao conteúdo e qualidade da fração argila, aumentando a sorção com aumento dos teores presentes.

Quando sorvida, a molécula de um determinado pesticida pode retornar a solução do solo, processo este conhecido como dessorção. Quando essa dessorção não acontece e a molécula continua sorvida no solo mesmo após sucessivas extrações, dizemos que esta se encontra sob a forma de resíduo ligado, ou seja, numa fração não prontamente disponível (LAVORENTI; PRATA; REGINATO, 2003).

No solo, a soma de todos os tipos de fixação de íons ou moléculas sobre ou dentro da fase sólida é chamada de adsorção (SCHEUNERT, 1993). A adsorção de compostos ao solo pode se dar por meios químicos e/ou físicos.

Segundo Luchini, Peres e Andre (2000), a adsorção de compostos ao solo pode se dar por meios puramente físicos, como através das forças de Van der Waals, ou pode ser química, por ligações eletrostáticas e pontes de hidrogênio ou ambos. São ligações de intensidade intermediária que permitem que os compostos sejam liberados novamente, dependendo do tipo de ligação. Porém, ocorrem ligações químicas fortes e frequentemente irreversíveis, gerando resíduos ligados. Já no caso da adsorção física, os compostos adsorvidos podem ser prontamente dessorvidos ou liberados. A adsorção pode ocorrer sobre a matéria orgânica e sobre fração inorgânica do solo (SCHEUNERT, 1993). A adsorção de um composto ao solo também depende da sua solubilidade em água, do seu coeficiente de partição n-octanol-água, da estrutura e tamanho da molécula.

A sorção de herbicidas no solo pode ser medida por vários métodos laboratoriais, tais como o método “batch” de equilíbrio, bastante empregado em estudos que visam determinar a sorção de pesticidas em solos. Este método é baseado na agitação do solo junto com a solução de herbicida por um determinado tempo, ou pelo método de fluxo de equilíbrio, em que a solução de herbicida é passada através de uma coluna de solo até a obtenção de uma mesma concentração da solução adicionada (LECHO’N et al., 1997). O ajuste dos resultados por modelos matemáticos empíricos relativamente simples como Freundlich e Langmuir fornecem coeficientes que quantificam a fase

sorvida da molécula, assim como o grau de linearidade desta reação (PIGNATELLO, 2000). Além disso, outros coeficientes são utilizados para avaliar o potencial de sorção de um pesticida no solo. O coeficiente de sorção linear (K_d), representa a relação entre a fração sorvida e a fração em solução de uma determinada molécula, desconsiderando-se o efeito da concentração. Isto é, a sorção é considerada linear, o que muitas vezes não é verdade. Via de regra, quanto menor o valor de K_d, maior a proporção do pesticida disponível na solução do solo e, portanto, maior sua mobilidade potencial.

Outro coeficiente bastante empregado para avaliar a sorção dos pesticidas no solo é o K_{oc} o qual consiste na normalização do K_d em função do teor de carbono orgânico do solo: $K_{oc} = (K_d/C_{org}).100$. Como na grande maioria dos casos a sorção dos pesticidas está relacionada à matéria orgânica do solo, o K_{oc} foi convencionado para ser aplicado em modelos de simulação, pois com o K_{oc} médio da literatura e com o conteúdo de carbono orgânico do solo pode-se estimar o valor de K_d (PRATA; LAVORENTI, 2002).

Apesar da acurácia destes métodos, em condições de campo existem alguns aspectos importantes que não ocorrem em condições laboratoriais, tais como o tempo de contato do herbicida com o solo maior, ocorrência de processo de degradação do herbicida, e a relação água:solo pode ser limitada pela capacidade de campo do solo (GARCIA-VALÁRCEL; TADEO, 1999).

2.3.1.1 Influência de algumas propriedades do solo na sorção de pesticidas

A matéria orgânica do solo tem sido o primeiro fator a ser considerado em estudos de sorção de pesticidas (VELINI, 1992) em decorrência de sua alta capacidade de troca catiônica (CTC) e grande superfície específica.

Os principais mecanismos de retenção envolvidos na sorção de pesticidas pela matéria orgânica são as interações hidrofóbicas, que dizem respeito à afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica do solo, devido à sua baixa afinidade pela água (solução do solo). Este tipo de interação está relacionado ao Kow da molécula, medida

de sua hidrofobicidade, e à qualidade e ao teor de matéria orgânica do solo (KOSKINEN; HARPER, 1990).

Em um estudo sobre a velocidade de degradação de 14C-ametrina, Kretova et al. (1986) avaliaram o efeito da adição de fontes de nutrientes prontamente disponíveis em solos com diferentes teores de matéria orgânica. Nos solos com baixos teores de matéria orgânica, a velocidade de degradação foi maior do que naqueles com altos teores de matéria orgânica. Os referidos autores atribuíram este fato à retenção do herbicida na matéria orgânica estabilizada do solo.

Peter e Weber (1985b) em pesquisa com o herbicida trifluralina, concluíram que para controlar 80 % de plantas daninhas com este herbicida é necessário que a dose seja aumentada em 0,29 kg/ha a cada 1 % de aumento no teor de matéria orgânica do solo. Por outro lado, solos com baixos teores de matéria orgânica possuem baixa capacidade de sorção, favorecendo as perdas do produto por lixiviação (KRUGER et al., 1993).

Embora a fração orgânica tenha importância primordial na sorção de muitos pesticidas, o papel dos argilominerais nesse processo deve ser salientado. Os sítios de sorção fornecidos pela matéria orgânica podem se encontrar em associação íntima com os componentes inorgânicos do solo, como areia, silte, argila e óxidos. Essa fixação de substâncias húmicas, na forma de complexos organo - minerais, é muito importante na preservação da matéria orgânica do solo (STEVENSON, 1986) e, conseqüentemente, na sorção de pesticidas.

Regitano et al. (1997) observaram, para seis solos com cargas dependentes de pH e doze com cargas permanentes, que o principal mecanismo envolvido na sorção de imazaquin (pesticida que nos valores de pH comumente encontrado em solos tropicais se comporta como ácido fraco) foi a partição hidrofóbica. Entretanto, nos sítios do solo com carga positiva, como na superfície dos óxidos de Fe e Al, houve expressiva sorção do produto, devido a mecanismos de troca aniônica e/ou formação de ligantes, principalmente em solos com baixos teores de carbono orgânico.

Com relação à natureza das argilas, sabe-se que aquelas de maior expansividade, como montmorilonita e vermiculita, apresentam maior capacidade de troca catiônica e maior área superficial específica, originando forças de atração de

grande intensidade, contribuindo significativamente para o aumento da capacidade de sorção (OLIVEIRA JUNIOR, 2002).

Prata et al. (2001) verificaram a influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em diferentes solos. Estes autores concluíram que a sorção do herbicida esteve relacionada à fração mineral desses solos, principalmente óxidos de Fe e Al, tendo a fração orgânica desempenhado papel secundário.

A sorção de pesticidas ionizáveis é altamente influenciada pelos valores de pH do solo. Pesticidas básicos, como a ametrina, tornam-se protonados a baixos valores de pH (pH inferior ao valor de pKa do pesticida), enquanto pesticidas ácidos, como o imazaquin, se ionizam, tornando-se aniônicos a valores de pH mais altos (1 ou mais unidades de pH acima do valor de pKa do pesticida). Como, geralmente, ocorre predomínio de cargas negativas no solo, a elevação do pH tende a contribuir para umamenor sorção das moléculas de pesticida pelos colóides do solo. Yamane e Green (1972) mostraram que a adsorção da ametrina, pela montmorilonita aumentou cerca de quatrocentas vezes com uma mudança de pH de 8,4 para 4,3.

No entanto, para pesticidas não-iônicos como o diuron o pH exerce pouca influencia sobre o processo de sorção e quando esta influencia ocorre parece não estar relacionada a fatores intrínsecos da molécula. Sheng et al. (2005) estudaram o efeito do pH na sorção de diuron em solos tratados com cinzas (*black carbon*). Diferenças significativas foram encontradas somente no solo testemunha e os autores atribuíram este efeito ao aumento de matéria orgânica dissolvida em pH mais alto, a qual compete pelos sítios de sorção do solo. Nos solos tratados com carvão este efeito não foi observado, o que foi atribuído ao aumento de sítios sortivos nestas condições.

A umidade do solo também tem grande influência sobre o processo de sorção. Rocha (2003) estudou a biodegradação e sorção de 2,4 D e diuron em solos a 25%, 50% e 75% da capacidade de campo e concluiu que tanto a biodegradação como a sorção foram maiores nos solos com maior umidade. Para compostos polares, como o diuron, a água favorece a difusão dentro dos agregados do solo e o composto tem acesso a novos sítios hidrofílicos. Assim, a aplicação deste produto no solo quando este apresenta baixa umidade pode favorecer a disponibilidade da molécula para as plantas. No entanto deve-se ressaltar que a água é o veículo através do qual o herbicida é

absorvido pela planta e que baixos teores de umidade podem resultar na diminuição da eficiência agronômica do produto.

Entre os diversos tipos de transformação (bióticas e abióticas), as reações mediadas por processos bióticos são comumente tidas como as mais importantes na degradação de defensivos agrícolas. Os defensivos são utilizados pelos microrganismos como fonte de substrato orgânico, do qual podem obter alimento e energia necessária para suas reações biossintéticas (BORGES, 2002).

Segundo Alexander (1994), os microrganismos utilizam o composto químico como substrato para seu crescimento e multiplicação (degradação com crescimento). Quando o substrato decresce, a população pára de crescer ou pode diminuir (degradação sem crescimento). Nesse sentido, Soulas, Chaussad; Veiguet (1984) encontraram 30,2% de 2,4-D degradado no solo aos 28 dias de aplicação, e nas mesmas condições, em solo fumigado, esse valor caiu para cerca de 1%.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Ecotoxicologia no CENA/USP em Piracicaba-SP, no período de fevereiro a outubro de 2008. Para o estudo, amostras de quatro diferentes solos com características contrastantes foram coletadas em áreas com cultivos de cana-de-açúcar, na profundidade de 0-20 cm, nos municípios de Iracemápolis - SP e Piracicaba - SP. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar e passadas por uma peneira com malha de 2,0 mm.

3.1. Caracterização dos solos avaliados

De acordo com o teor de argila encontrado nos solos coletadas os mesmos foram classificados como de textura arenosa, textura Franco-arenosa e dois solos com textura argilosa, com considerável variação no teor de argila (6 a 67%), areia (22 a 90%), CTC 58,7 a 152,8 $mmol_c.dm^{-3}$ (Tabela 1).

As análises foram realizadas no Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. As metodologias utilizadas encontram-se em Camargo et al. (1986) e Raij e Quaggio (1983). Os resultados obtidos nas análises físicas e química estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Atributos físicos e químicos* dos solos utilizados no experimento de sorção e dessorção. Piracicaba – SP, 2009.

Parâmetros	Solos			
	1	2	3	4
Textura[1]	Arenosa	Franco-arenosa	Argilosa	Argilosa
Argila (%)	6,0	20,0	55,0	67,0
Areia (%)	90,0	74,0	29,0	22,0
Silte (%)	4,0	6,0	16,0	11,0
pH ($CaCl_2$)	5,8	5,0	6,7	5,1
M.O. ($g.dm^{-3}$)	24,0	27,0	33,0	29,0
P ($mg.dm^{-3}$)	133,0	9,0	70,0	63,0
K ($mmol_c.dm^{-3}$)	1,4	1,7	4,8	4,4
Ca ($mmol_c.dm^{-3}$)	46,0	26,0	126,0	44,0
Mg ($mmol_c.dm^{-3}$)	20,0	9,0	11,0	13,0
H + Al ($mmol_c.dm^{-3}$)	13,0	22,0	11,0	42,0
SB ($mmol_c.dm^{-3}$)	67,4	36,7	141,8	61,4
CTC ($mmol_c.dm^{-3}$)	80,4	58,7	152,8	103,4
V (%)	84,0	63,0	93,0	59,0
C.O. ($g\ Kg^{-1}$) ou ($g\ dm^{-3}$)[2]	13,9	15,6	19,1	16,8

* Análise realizada pelo Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP. [1] Classes de textura do Sistema Americano (Estados Unidos, 1993). [2] Carbono orgânico do solo.

3.2 Estudos de sorção e dessorção

A sorção, para ambos os herbicidas testados, foi avaliada pelo método “batch”. O método “batch” tem sido bastante empregado em estudos que visam determinar a sorção de pesticidas em solos. Este método consiste na determinação da quantidade sorvida por meio da diferença entre a concentração de uma solução inicial do pesticida e a concentração da mesma solução após um período de equilíbrio desta solução com o solo. O ajuste dos dados por modelos matemáticos empíricos relativamente simples,

como Freundlich, fornece coeficientes que quantificam a fase sorvida do pesticida, assim como o grau de linearidade desta reação (PIGNATELLO, 2000).

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, em arranjo fatorial 4 x 5 com três repetições, em que quatro foram os tipos de solo e cinco as concentrações do herbicida.

Para a realização dos testes de sorção do herbicida diuron, foram utilizadas 5 soluções com diferentes concentrações: 0,19; 0,42; 0,84; 1,68 e 3,34 mg L^{-1}, apresentando uma radioatividade média de 5,21 MBq L^{-1}. A concentração de 0,84 mg L^{-1}, foi correspondente à dose máxima de campo recomendada para a cultura da cana-de-açúcar, admitindo uma relação solo:solução equivalente a 2 g de solo e 8 mL de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}. As soluções foram preparadas em $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}, misturando o padrão analítico do herbicida (pureza = 99,5%) com o seu isótopo radioativo (^{14}C-diuron pureza = 99 % e atividade específica = 2,43 MBq mg^{-1}).

Para o estudo de sorção com o herbicida hexazinone, as concentrações empregadas foram: 0,12; 0,22; 0,66; 2,17 e 6,03 mg L^{-1} com radioatividade média de 5,83 MBq L^{-1}. A concentração de 0,22 mg L^{-1} correspondeu a dose máxima de campo recomendada para a cultura da cana-de-açúcar, considerando uma relação solo:solução de 4g de solo e 8 mL de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}. As soluções preparadas em $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} foram constituídas de uma mistura de padrão analítico (pureza = 98,9%) e ^{14}C-hexazinone (pureza radioquímica = 99% e atividade específica = 51,95 MBq g^{-1}).

Alíquotas de 8 mL da solução contendo o herbicida (diuron ou hexazinone) foram adicionados à tubos de centrífuga (50 mL) contendo 2 g de solo seco no estudo com diuron e 4 g de solo no estudo com hexazinone e subsequentemente, as amostras foram conduzidas a um agitador, onde permaneceram horizontalmente sob agitação constante (130 rpm) durante 24 horas a 25± 2ºC até o estabelecimento do equilíbrio. Em seguida, os tubos foram centrifugados a 5,000 rpm durante 10 minutos e uma alíquota de 1,0 mL do sobrenadante foi recolhida em duplicata para a determinação da radioatividade por Espectrometria de Cintilação Líquida (ELC), Figura 1. Uma terceira alíquota foi coletada e injetada em um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) Agilent 1100 com a finalidade de verificar a pureza do herbicida. Utilizando-se atividade

específica do ^{14}C-diuron e ^{14}C-hexazinone, pode-se calcular a concentração do herbicida. Para tal, assumiu-se que toda a radioatividade estaria na forma da molécula original. A quantidade sorvida ao solo foi determinada por diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio.

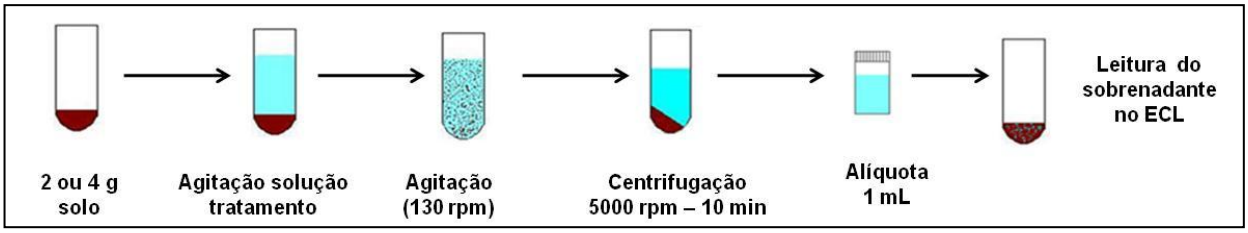

Figura 1 - Representação esquemática do estudo de sorção

Para o estudo de dessorção, todo o conteúdo restante de sobrenadante dos tubos foi descartada e 8,0 mL de solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} sem o herbicida foram adicionados. Posteriormente os tubos foram agitados e centrifugados e uma nova alíquota de 1,0 mL em duplicata foi recolhida para efetuar a leitura de dessorção e uma terceira alíquota de 1,0 mL foi coletada para injeção em CLAE. O restante do sobrenadante foi descartado da mesma forma que no teste de sorção, e todo o procedimento foi repetido por mais três vezes, apenas para os tubos contendo a concentração de 0,84 e 0,22 mg L^{-1}, correspondentes a dose máxima recomendada de campo para os herbicidas diuron e hexazinone, respectivamente. Após a finalização da dessorção, as amostras de solo foram secas ao ar a 25± 2ºC, homogeneizadas e sub-amostras de 0,26 g foram oxidadas em um oxidador biológico, para se determinar, por Espectrometria de Cintilação Líquida (ELC), a radioatividade sorvida ao solo. Isto permitiu o fechamento do balanço de massa radioativa.

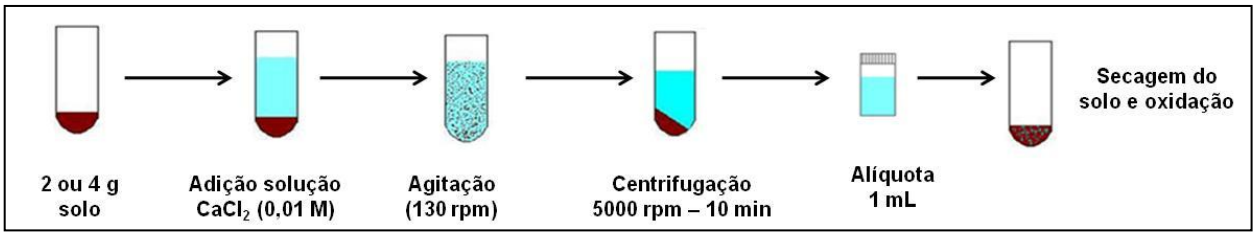

Figura 2 - Representação esquemática do estudo de dessorção

3.3 Análises dos resultados

Os resultados de sorção e dessorção dos herbicidas diuron e hexazinone nas cinco diferentes concentrações foram ajustados para isotermas da equação de Freundlich (eq. 1). Esta equação é muito utilizada para os ensaios de adsorção de herbicidas em solos e servem de interpretação do processo adsortivo, estabelecendo a correlação entre a quantidade de herbicida adsorvido (x/m) e a quantidade na solução em equilíbrio (C_e) (CALVET, 1989; VIVIAN et al., 2007).

$$x/m = C_S = K_f \times C_e^{1/n}$$

(1)

Em que:

x = massa do herbicida sorvida (µg);

m = massa de solo (g);

C_s = concentração da substância teste na fase solo (µg g^{-1});

K_f = coeficiente de Freundlich para sorção ou dessorção [(µg g^{-1}) (mL $\mu g^{-1})^{1/n}$];

C_e = concentração da substância teste na solução em equilíbrio (µg mL^{-1});

1/n = grau de linearidade das isotermas (expoente de Freundlich).

O coeficiente linear de sorção (K_d) foi obtido através da equação (eq. 2):

$$K_d = \frac{C_s}{C_e}$$

(2)

Em que:

K_d = coeficiente de sorção linear (mL g^{-1});

C_s = concentração do herbicida remanescente no solo (µg g^{-1});

C_e = concentração do herbicida na solução de equilíbrio (µg mL^{-1}).

O coeficiente de sorção linear normalizado para teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}) foi calculado através da equação (eq. 3) (WSSA, 1989).

$$K_{oc} = \left(\frac{K_d}{CO}\right) \times 100$$

(3)

Em que:

K_{oc}= coeficiente de sorção linear normalizado para carbono orgânico (mL g^{-1});

C.O. = carbono orgânico do solo (g.kg^{-1}) = MOS/1,72;

M.O.S. = matéria orgânica do solo (g.dm^{-3}).

A histerese foi quantificada utilizando os coeficientes de histerese ω (eq. 4) (MA et al., 1993) e *H* (eq. 5) (COX; KOSKINEN; YEN, 1997). Esses coeficientes foram definidos baseados na discrepância entre a sorção e dessorção das isotermas, e calculados usando os parâmetros de Freundlich estimados para as isotermas de sorção e dessorção, separadamente.

$$\omega = \left(\frac{N_a}{N_d} - 1 \right) \times 100 \tag{4}$$

$$H = \frac{N_a}{N_d} \times 100 \tag{5}$$

Onde Na e Nd são os expoente de Freundlich para sorção e dessorção, respectivamente. O coeficiente H é simples e fácil de usar, visto que o ω é apenas aplicável para o tipo tradicional de isotermas de dessorção (eq. 4). Recentemente, Zhu e Selim (2000) propuseram um coeficiente de histerese alternativo o λ, baseado na diferença entre as áreas de sorção e dessorção das isotermas. Zhu e Selim (2000) derivaram o seguimento da expressão para o parâmetro λ para as isotermas tradicionais (eq. 6):

$$\lambda = \left(\frac{N_a + 1}{N_d + 1} - 1 \right) \times 100 \tag{6}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Diuron

As isotermas de sorção e os parâmetros derivados do modelo de Freundlich para sorção do diuron nos diferentes solos são apresentados na Tabela 2 e Figuras 3 a 6. O modelo de Freundlich apresentou um bom ajuste dos dados, constatado pelos valores de R^2 = 0,99 para todos os solos estudados (Figura 3 a 6, Tabela 2). Como os solos apresentaram valores de $1/n_{(sor)}$ diferentes, a comparação da sorção entre os solos considerando o valor de $K_{f(sor)}$ não é aconselhável, pois desta forma as unidades do $K_{f(sor)}$ seriam diferentes para cada solo. Assim, será utilizado o K_d para avaliar a sorção do diuron nas amostras de solo.

Os valores obtidos para $K_{f(sor)}$ nos quatro solos variaram de 3,56 a 38,32 [(µg g^{-1}) (mL µg^{-1})$^{1/n}$] no processo de sorção (Tabela 2). As equações obtidas (Figuras 3 a 6) permitem observar diferenças acentuadas entre os processos de sorção nos solos estudados, como no solo 1, apresentando $K_{f(sor)}$ cerca de dez vezes menor que os solos 3 e 4.

A declividade nas isotermas de Freundlich (valor 1/n) não foi constante (variando de 0,89 a 0,69) ou linear (1/n <1), como as obtidas por outros autores para diuron (GAILLARDON, 1997; MADHUN et al., 1986). Os dados apresentados corroboram com Boeira e Souza (2004) que também não encontraram valores constantes e lineares para o diuron aplicado em três diferentes solos (RQ, LVd e LVdf) e em duas profundidades de coleta (0- 10 cm e 10 – 20 cm). Estes autores encontraram valores de 1/n variando de 0,94 a 0,6.

Tabela 2 - Coeficiente de Freundlich para sorção ($K_{f(sor)}$), grau de linearidade ($1/n_{(sor)}$), coeficiente de sorção linear (K_d), coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente de distribuição normalizado para carbono orgânico (K_{oc}) determinados em amostras dos quatro tipos de solo para o herbicida diuron. Piracicaba, SP, 2009.

	Parâmetros de Freundlich					
Solos	**$K_{f(sor)}$ [(µg g^{-1}) (mL µg^{-1})$^{1/n}$]**	**$1/n_{(sor)}$**	**R^2**	**K_d**	**K_{oc}**	**Sorção**
				mL g^{-1}		**%**
1	3,5632	0,8918	0,99	3,96	494,67	49,49
2	9,1245	0,6954	0,99	17,12	1097,75	79,05
3	38,3190	0,7664	0,99	86,91	4550,17	95,18
4	30,3600	0,7445	0,99	70,69	4209,18	94,04

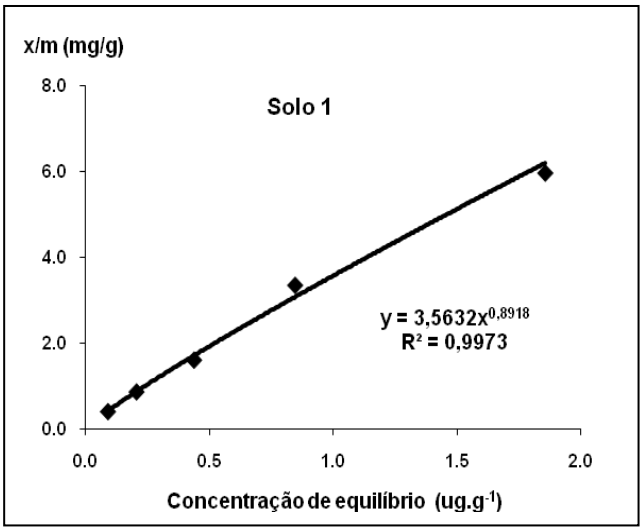

Figura 3 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-diuron ajustada pelo modelo de Freundlich para o solo 1. Piracicaba – SP, 2009

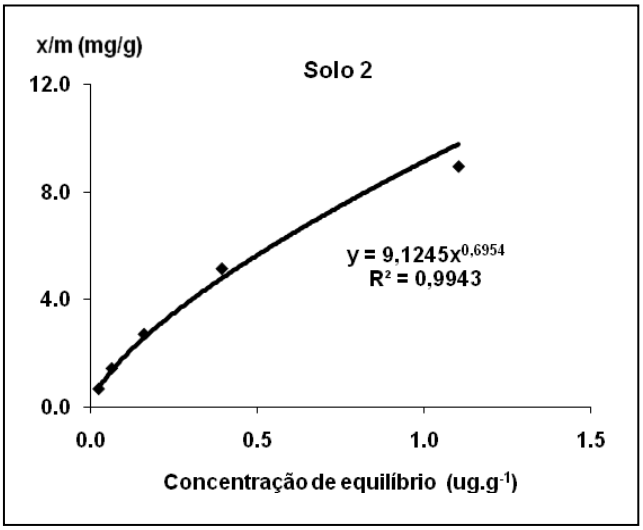

Figura 4 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-diuron ajustada pelo modelo de Freundlich para o solo 2. Piracicaba – SP, 2009.

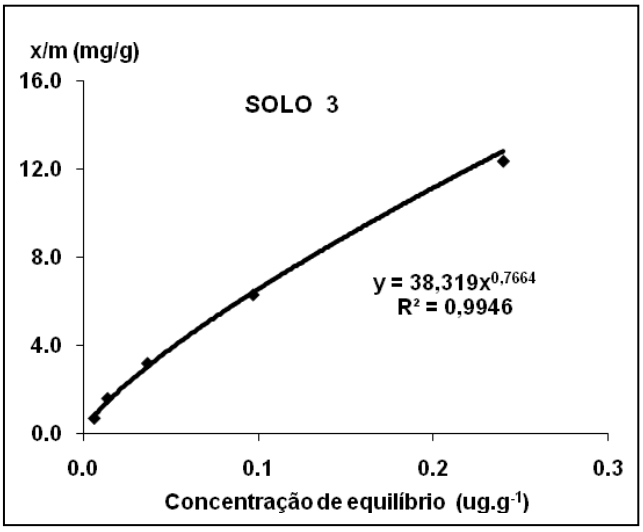

Figura 5 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-diuron ajustada pelo modelo de Freundlich para o solo 3. Piracicaba – SP, 2009.

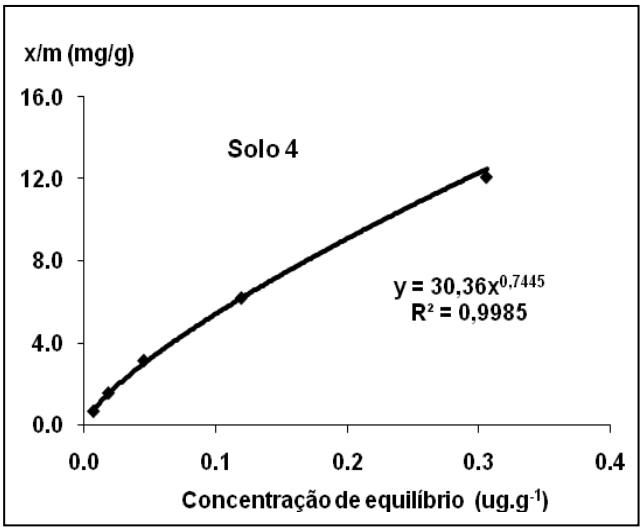

Figura 6 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-diuron ajustada pelo modelo de Freundlich para o solo 4. Piracicaba – SP, 2009.

Os valores de $1/n_{(sor)}$ para todos os solos foram menor do que a unidade (1/n <1) (Tabela 2), indicando que a sorção é um processo dependente da concentração do herbicida, existindo limitações no número de sítios de sorção para os herbicidas nos solos estudados, principalmente quando a concentração é maior.

Os valores de K_d do diuron foram maiores nos solos com maior teor de C.O. (g kg^{-1}) e argila (%) (Tabela 2). De modo geral, a sorção do diuron é mais relacionada com o teor de C.O. ($g.kg^{-1}$) do solo. Diversos trabalhos mostram que a fração orgânica do solo é o fator mais importante na adsorção de herbicidas (NKEDI-KIZZA et al., 1983; MADHUN et al., 1986; ALVA; SINGH, 1990; MANDAL; ADHIKARI, 1995; LIU; CIABES-VIADÉ; KOO, 1970).

Boeira e Souza (2004) em pesquisa com o objetivo de avaliar o comportamento sortivo do herbicida diuron em três solos com diferentes propriedades texturais e em duas profundidades, concluíram que houve correlação linear significativa (R^2 = 0,846) entre o teor de carbono orgânico no solo e as constantes K_f, mostrando que o diuron se adsorve preferencialmente à fração orgânica e que o parâmetro K_{oc} pode ser utilizado em estimativas em solos similares aos estudados como indicador de sorção de diuron.

Tornisielo et al. (1997), avaliando a lixiviação de ^{14}C-diuron após chuva simulada em três solos brasileiros com diferentes texturas (dois Latossolos e um Gleissolo),

constataram maior tendência de lixiviação do produto nos Latossolos e maior retenção no Gleissolo, que apresentou maior teor de matéria orgânica.

O solo 3 apresentou o maior valor de K_{oc} (4550,17 mL g^{-1}), o solo 4 apresentou valor semelhante (4209,18 mL g^{-1}). Já os solos 1 e 2, apresentaram valores de 494,67 e 1097,75 mL g^{-1}, respectivamente (Tabela 2). Diferenças no valor de K_{oc} indicam mecanismos diferentes de sorção do diuron na matriz do solo.

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentadas as quantidades sorvidas e dessorvidas, respectivamente, de diuron nos solos estudados. Observa-se que a percentagem de sorção para diuron variou de 49,49 (solo 1) a 95,18% (solo 3) do total aplicado. No solo 1 (arenoso), houve uma liberação (dessorção) de 24,0% do total que foi sorvido. Diferentemente, os solos 3 e 4 apresentaram maior potencial de adsorção de diuron, além de menor dessorção percentual (2,12 e 2,36 % para os solos 3 e 4, respectivamente) quando comparados ao solo 1, o que pode ser atribuído aos teores de matéria orgânica e de argila, mais elevados nos solos 3 e 4 (Tabela 1).

Esta tendência ao relacionamento inverso entre as quantidades sorvidas e dessorvidas foi também observada por Boeira e Souza (2004), em que o solo com menor teor de argila e matéria orgânica (AQ) apresentou percentagem de sorção variando de 19 a 36% do total aplicado e percentagem de dessorção de 51 a 64% do total que foi adsorvido. Já, os solos com maior teor de argila e carbono orgânico (LVdf e LVd) apresentaram maior potencial de sorção de diuron, além de menor dessorção percentual do que o solo AQ. O mesmo foi observado por Reddy, Singh e Alva (1992), a adsorção na camada 10-20 cm de profundidade do solo AQ variou de 24 a 33% e a dessorção na primeira extração variou de 33 a 57%.

Na comparação entre solos verificou-se que o comportamento do diuron nos solos 2, 3 e 4 teve a mesma tendência, ou seja, houve alta sorção (elevados valores de $K_{f(sor)}$) e baixa dessorção, evidenciando-se o efeito do maior teor de carbono orgânico e de argila nestes três solos, ao contrário do solo 1 que apresenta alto teor de areia e baixo teor de carbono orgânico. Em pesquisa desenvolvida por Musumeci et al. (1995), o diuron marcado com ^{14}C apresentou maior translocação em solo areno-argiloso em relação ao solo argiloso.

O modelo de Freundlich também ajustou satisfatoriamente as isotermas de dessorção do diuron, constatado pelos altos valores de R^2 (Tabela 3, Figura 7 a 10). De modo semelhante à sorção, os valores de $K_{f(des)}$ foram maiores nos solos com maiores teores de C.O. e argila (Tabela 3).

Os valores de $K_{f(des)}$ (Tabela 3) foram maiores que seus respectivos $K_{f(sor)}$ (Tabela 2), indicando que o processo de dessorção do diuron envolve mecanismos com maior energia de ligação que a sorção.

Tabela 3 - Coeficiente de Freundlich para dessorção ($K_{f(des)}$), grau de linearidade ($1/n_{(des)}$), coeficiente de determinação (R^2) determinados em amostras dos quatro tipos de solo para o herbicida diuron. Piracicaba, SP, 2009.

	Parâmetros de Freundlich			
Solos	**$K_{f(des)}$ [(µg g^{-1}) (mL µg^{-1})$^{1/n}$]**	**$1/n_{(des)}$**	**R^2**	**Dessorção %**
1	21,786	1,1314	0,97	24,00
2	25,482	0,8207	0,99	10,19
3	68,698	0,7197	0,99	2,12
4	56,984	0,705	0,98	2,36

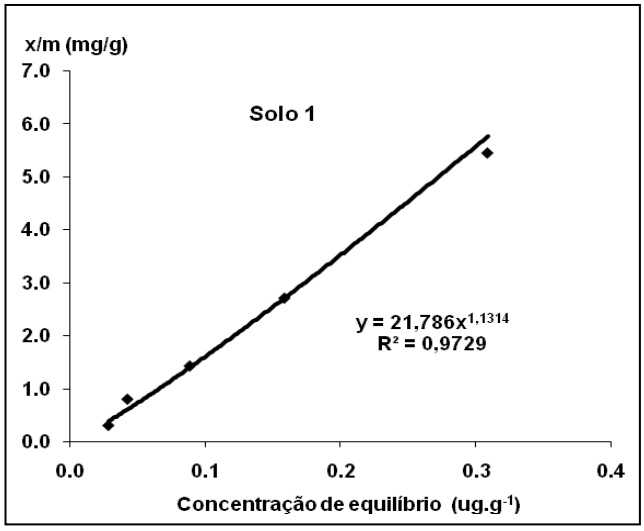

Figura 7 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-diuron ajustadas pelo modelo de Freundlich para o solo 1. Piracicaba – SP, 2009.

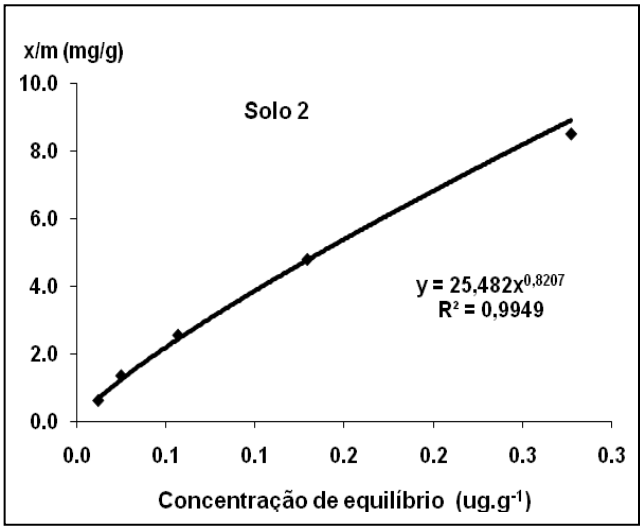

Figura 8 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-diuron ajustadas pelo modelo de Freundlich para o solo 2. Piracicaba – SP, 2009.

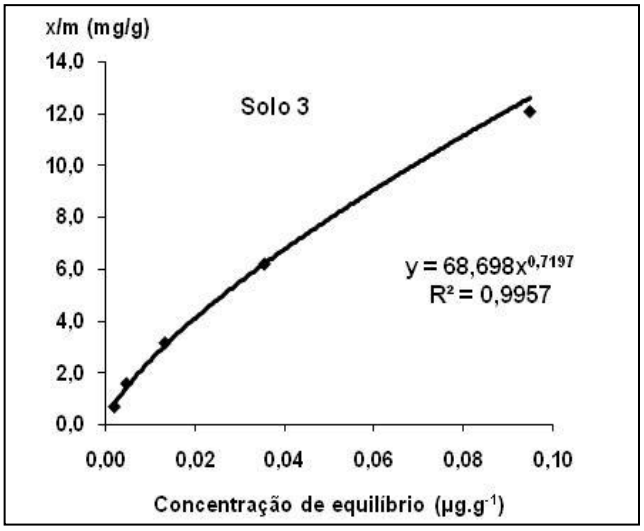

Figura 9 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-diuron ajustadas pelo modelo de Freundlich para o solo 3. Piracicaba – SP, 2009.

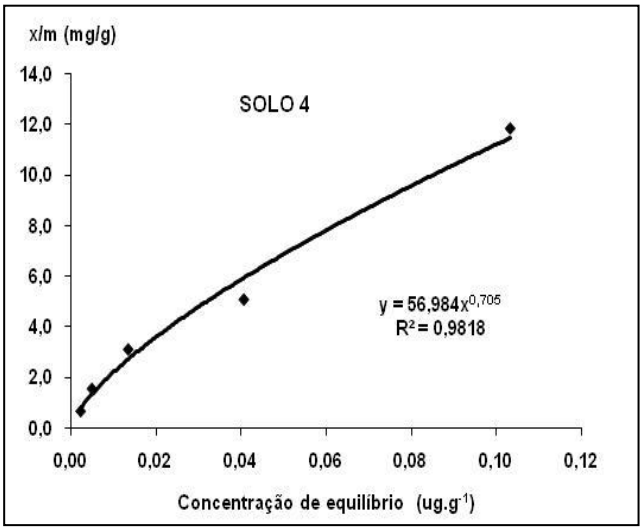

Figura 10 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-diuron ajustadas pelo modelo de Freundlich para o solo 4. Piracicaba – SP, 2009.

O fato de $1/n_{(des)} < 1/n_{(sor)}$ indicou histerese (Tabela 2 e 3). Isto significa que a sorção não é completamente reversível e envolve menor transferência de energia que a dessorção (MOREAU; MOUVET, 1997).

Tabela 4 - Índices de histerese ($1/n_{(sor)}/1/n_{(des)}$), ω, *H* e λ determinados em amostras dos quatro tipos de solo para o herbicida diuron. Piracicaba, SP, 2009.

Solos	**Índice de histerese**			
	($1/n_{(sor)}/1/n_{(des)}$)	**ω**	***H***	**λ**
1	0,79	-21,18	126,87	177,57
2	0,85	-15,27	118,02	191,39
3	1,06	6,49	93,91	215,59
4	1,06	5,60	94,69	216,29

Esta não-singularidade ou histerese no processo de sorção-dessorção foi avaliada através do índice de histerese ($1/n_{(sor)}/1/n_{(des)}$), ω, *H* e λ (Tabela 4). O índice de histerese calculado para ($1/n_{(sor)}/1/n_{(des)}$) estabelece uma relação entre o grau de linearidade da sorção e o grau de linearidade da dessorção. Quanto maior este índice, maior a histerese e maior será a irreversibilidade do processo de sorção (SEYBOLD; MERSIE, 1996).

A histerese também foi quantificada utilizando os coeficientes de histerese ω (eq. 4) (MA et al., 1993), *H* (eq. 5) (COX; KOSKINEN; YEN, 1997), baseados na discrepância entre a sorção e dessorção das isotermas e λ (Zhu;Selim, 2000), sendo baseado na diferença entre as áreas de sorção e dessorção das isotermas. Quanto maior o índice ω maior a histerese (ω > 0). Já para o índice H, valores calculados abaixo de 100, indicam histerese. O índice λ, indica que para valores acima de 200, ocorre histerese.

Na tabela 4 observa-se que para o índice de histerese calculados ($1/n_{(sor)}/1/n_{(des)}$), ω, H e λ, ocorreu histerese para os solos 3 e 4 (textura argilosa), ou seja, solos com maior teor de argila e matéria orgânica.

As principais causas relacionadas à histerese são: artifícios relacionados ao método; transformações químicas ou biológicas do composto original; frações irreversíveis ou resistentes de compostos sorvidos; impossibilidade de estabelecer equilíbrio químico entre a fase sorvida e em solução (PIGNATELLO, 2000). Para compostos orgânicos hidrofóbicos (como o diuron que apresenta baixa solubilidade), o principal mecanismo envolvido na histerese é a difusão do soluto através da estrutura da matéria orgânica do solo, com a taxa de dessorção sendo mais lenta que a cinética de sorção (HUANG et al., 2003).

A correlação das constantes de sorção com os teores de C.O. (g kg^{-1}) apresentaram um bom ajuste dos dados, constatado pelos valores de $R^2 \geq 0,90$ para todos os solos estudados, assim como a correlação entre os parâmetros de sorção e o teor de argila (%), que apresentou valores de $R^2 \geq 0,93$. Já a correlação com a CTC ($mmol_c dm^{-3}$) apresentou ajuste razoável, com $R^2 \geq 0,84$ (Tabela 5). Esses valores de coeficientes de correlação indicam que as recomendações de doses deste herbicida deveriam levar em consideração estes atributos do solo.

Tabela 5 – Coeficiente de correlação (R^2) entre Carbono orgânico (g kg^{-1}), CTC ($mmol_c dm^{-3}$) e teor de argila (%) para diuron. Piracicaba, SP, 2009.

Parâmetros	Carbono Orgânico	CTC	Argila
	g kg^{-1}	$mmol_c dm^{-3}$	(%)
$K_{f(sor)}$	0,95	0,88	0,93
K_d	0,94	0,87	0,94
K_{oc}	0,90	0,84	0,97

4.2 Hexazinone

As isotermas de sorção e os parâmetros derivados da equação de Freundlich para o hexazinone nos diferentes solos são apresentados na Tabela 6 e Figura 11 a 14. O modelo de Freundlich se ajustou bem as isotermas de sorção, verificado pelos valores de R^2> 0,98 para todos os solos estudados (Tabela 6 e Figura 11 a 14).

Os solos apresentaram valores de $1/n_{(sor)}$ diferentes (Tabela 6), portanto a comparação da sorção entre os solos considerando o valor de $K_{f(sor)}$ não é aconselhável, como exposto na discussão para o herbicida diuron.

Os valores obtidos para $Kf_{(sor)}$ nos quatro solos variaram de 0,38 a 1,40 no processo de adsorção sendo maior para os solos com maior teor de argila e matéria orgânica (Tabela 6), no geral são valores considerados baixos. García-Valárcel e Tadeo (1999), encontrou valores semelhantes ao solo 1 (textura arenoso) utilizado nesta pesquisa, obtendo valores que variaram de 0,36, 0,37 e 0,42, para três teores de umidade (10%, 18% e 4 – 18%, respectivamente) para um solo com 64,8% de areia e 11,5% de argila.

Calderón et al. (2004) em estudo de adsorção e dessorção com o herbicida hexazinone, encontrou valores de K_f muito baixo para os dois tipos de solo estudados. O solo da localidade de Toledo era mais adsortivo (K_f = 0,69) que o solo de Burgos (K_f = 0,20) provavelmente devido ao índice mais elevado de carbono orgânico no solo de Toledo (C.O. = 1,83 g kg^{-1}) do que no solo de Burgos (C.O. = 0,85 g kg^{-1}).

A declividade nas isotermas de Freundlich (valor 1/n) não foi constante (variando de 0,69 a 0,77) (Tabela 6), não apresentando linearidade (1/n <1). Valores semelhantes

foram encontrados por García-Valárcel e Tadeo (1999), em pesquisa com o hexazinone em um solo coletado na camada de 0-10 cm, com 64,8% de areia, 11,5% de argila, 23,9% de silte, 1,75% de matéria orgânica e pH de 6,8, analisados em três umidades (10, 18 e 4 -18% de umidade). Os valores de 1/n para as três umidades foram: 0,57, 0,48 e 0,44, respectivamente.

Os valores de K_d e K_{oc} assim como os de $K_{f(sor)}$) do hexazinone foram maiores nos solos com maior teor de C.O. (g kg^{-1}) e argila (%) (Tabela 6). Valores de K_{oc} relatado na literatura variou de 4 a 54 para o hexazinone (WAUCHOPE et al., 1992). García-Valárcel et al. (1998), em um estudo precedente ao de García-Valárcel e Tadeo (1999) utilizando o mesmo solo (64,8% de areia e 11,5% de argila) encontrou valores de K_{oc} igual 26 para hexazinone. O solo 4 apresentou o maior valor de K_{oc} (111,57 mL g^{-1}), o solo 3 apresentou valor de 85,99 mL g^{-1} Já os solos 1 e 2, apresentaram valores semelhantes de 62,20 e 64,55 mL g^{-1}, respectivamente (Tabela 6).

Tabela 6 - Coeficiente de Freundlich para sorção ($K_{f(sor)}$), grau de linearidade ($1/n_{(sor)}$), coeficiente de sorção linear (K_d), coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente de distribuição normalizado para carbono orgânico (K_{oc}) determinados em amostras dos quatro tipos de solo para o herbicida hexazinone. Piracicaba, SP, 2009.

	Parâmetros de Freundlich					
Solos	**$K_{f(sor)}$** **[(µg g^{-1}) (mL µg^{-1})$^{1/n}$]**	**$1/n_{(sor)}$**	**R^2**	**K_d**	**K_{oc}**	**sorção**
				mL g^{-1}		**%**
1	0,3826	0,6917	0,98	0,50	62,20	19,35
2	0,7726	0,7394	0,99	1,01	64,55	32,30
3	1,2501	0,7655	0,99	1,64	85,99	43,69
4	1,4046	0,7658	0,99	1,87	111,57	46,83

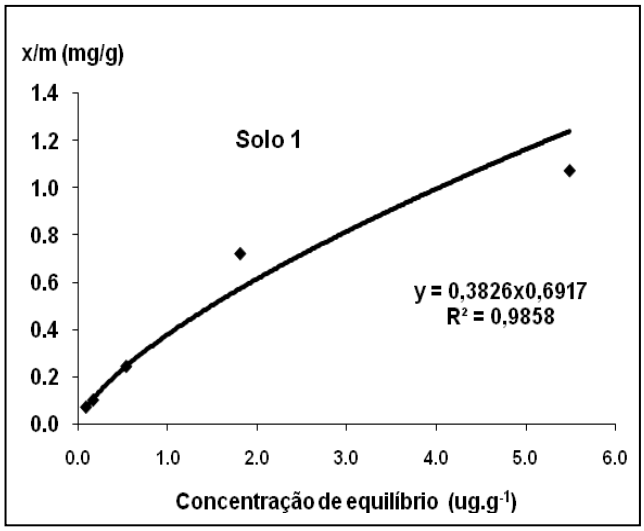

Figura 11 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-hexazinone ajustada pelo modelo de Freundlich no solo 1. Piracicaba – SP, 2009.

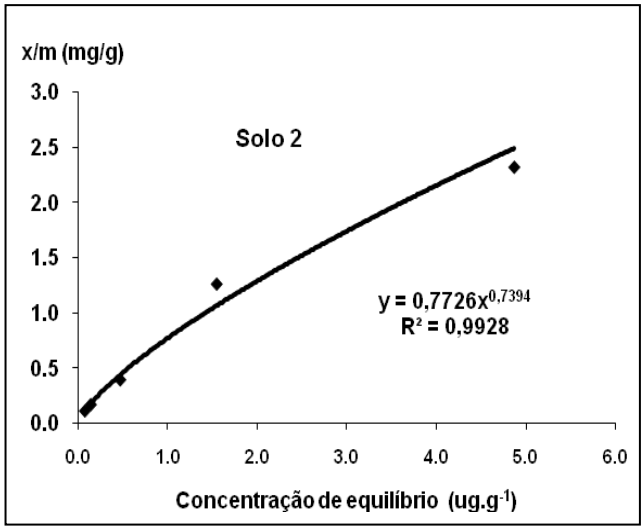

Figura 12 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-hexazinone ajustada pelo modelo de Freundlich no solo 2. Piracicaba – SP, 2009.

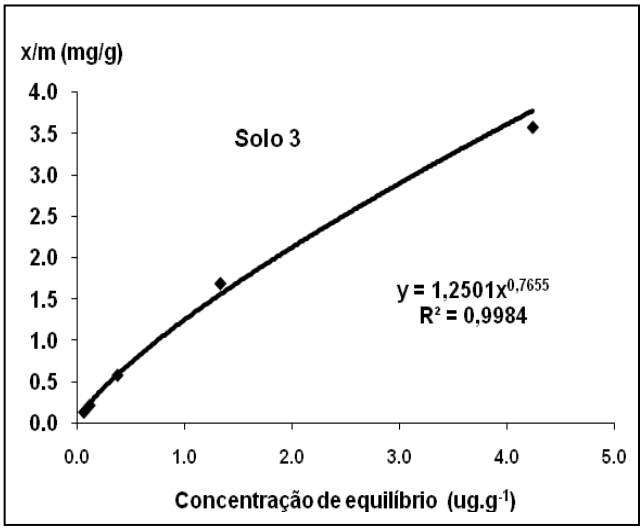

Figura 13 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-hexazinone ajustada pelo modelo de Freundlich no solo 3. Piracicaba – SP, 2009.

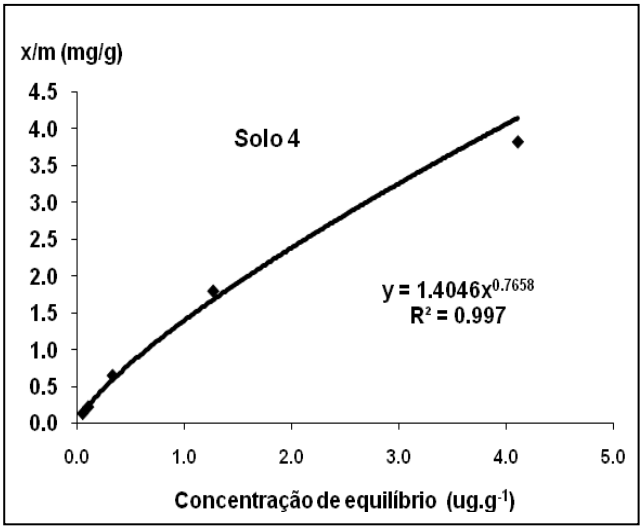

Figura 14 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-hexazinone ajustada pelo modelo de Freundlich no solo 4. Piracicaba – SP, 2009.

A declividade nas isotermas de Freundlich (valor 1/n) não foi constante (variando de 0,69 a 0,77), não apresentando linearidade (1/n <1). Valores semelhantes foram encontrados por García-Valárcel e Tadeo (1999), em pesquisa com o hexazinone em

um solo coletado na camada de 0-10 cm, com 64,8% de areia, 11,5% de argila, 23,9% de silte, 1,75% de matéria orgânica e pH de 6,8, analisados em três umidades (10, 18 e 4 -18% de umidade). Os valores de 1/n para as três umidades foram: 0,57, 0,48 e 0,44, respectivamente.

Os valores de K_d e K_{oc} assim como os de $K_{f(sor)}$) do hexazinone foram maiores nos solos com maior teor de C.O. (g kg^{-1}) e argila (%) (Tabela 6). Valores de K_{oc} relatado na literatura variou de 4 a 54 para o hexazinone (WAUCHOPE et al., 1992). García-Valárcel et al. (1998), em um estudo precedente ao de García-Valárcel e Tadeo (1999) utilizando o mesmo solo (64,8% de areia e 11,5% de argila.) encontrou valores de K_{oc} igual 26 para hexazinone. O solo 4 apresentou o maior valor de K_{oc} (111,57 mL g^{-1}), o solo 3 apresentou valor de 85,99 mL g^{-1} Já os solos 1 e 2, apresentaram valores semelhantes de 62,20 e 64,55 mL g^{-1}, respectivamente (Tabela 6).

Koskinen, Stone e Harris (1996) em pesquisa para avaliar a sorção dos herbicidas hexazinone, sulfometuron methyl e tebuthiuron em seis solos e em seis profundidades de coleta (0 – 5, 5 – 10, 15 – 20, 65 – 70 e 90 – 95 cm), concluíram que a sorção do hexazinone foi menor do que do tebuthiuron. Os valores de K_d para hexazinone variaram de 0,0011 a 1,10 L kg^{-1} que se correlacionaram ao teor de C.O. apresentando um coeficiente de correlação igual a 0,79, ou seja, os valores de K_d foram maiores nos solos e nas profundidades que apresentaram maiores teores de C.O. e argila. Os valores de k_{oc} variaram de 6,2 a 72,2, sendo que o teor de C.O. (g kg^{-1}), argila (%), silte (%), CTC (cmol kg^{-1}) e saturação por bases (%), não se correlacionaram com o $K_{oc.}$

Rodes (1980) determinou que a sorção do hexazinone foi linear (independente da concentração) em dois solos. Os coeficientes de sorção de Freundlich foram K_f = 0,2, 1/n = 0.95 para o solo arenoso e K_f = 1,0, 1/n = 1.05 para o solo argiloso. Os valores de K_{oc} para o solo arenoso e argiloso foram de 14 e 25 L Kg^{-1}, respectivamente.

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentadas as quantidades sorvidas e dessorvidas de hexazinone nos solos estudados. Observa-se que a percentagem de sorção para hexazinone variou de 19,35 (solo 1) a 46,83% (solo 4) do total aplicado. No solo 1 (arenoso), houve uma liberação (dessorção) de 43,42% do total que foi sorvido, ou seja, a percentagem de adsorção foi menor do que a de dessorção. O mesmo foi observado

para os outros solos, exceto para o solo 3, em que a percentagem de sorção (43,69%) foi maior que a de dessorção (41,19%). Os solos 3 e 4 apresentaram maior potencial de adsorção do hexazinone, em relação ao solo 1 com menor valor (19,35%) e ao solo 2 (32,30%). E todos os solos apresentaram valores semelhantes de dessorção variando de 41,19 a 48,04%.

As isotermas de dessorção e os parâmetros derivados do modelo de Freundlich para dessorção do hexazinone nos diferentes solos são apresentados na Tabela 5 e Figura 6. O modelo de Freundlich apresentou um bom ajuste dos dados, constatado pelos valores de $R^2 > 0,97$ (Tabela 7, Figura 15 a 18).

Os valores de $K_{f(des)}$ foram maiores nos solos com menores teores de C.O. ($g.kg^{-1}$) e argila (%). Sendo também maiores que seus respectivos $K_{f(sor)}$ (Tabela 6), indicando que o processo de dessorção envolve mecanismos com maior energia de ligação que a sorção.

Tabela 7 - Coeficiente de Freundlich para dessorção ($K_{f(des)}$), grau de linearidade ($1/n_{(des)}$), coeficiente de determinação (R^2) determinados em amostras dos quatro tipos de solo para o herbicida hexazinone. Piracicaba, SP, 2009

Solos	Parâmetros de Freundlich			
	$K_{f(des)}$ $[(\mu g\ g^{-1})\ (mL\ \mu g^{-1})^{1/n}]$	$1/n_{(des)}$	R^2	Dessorvido %
1	3,8958	0,7790	0,99	43,42
2	3,4324	0,8540	0,99	48,04
3	4,5363	0,8753	0,99	41,19
4	2,6829	0,7949	0,99	43,74

Os solos apresentaram valores de $1/n_{(des)} < 1,00$ para todos os solos estudados (Tabela 8). Os valores de $1/n_{(des)}$ foram maiores do que os valores de $1/n_{(sor)}$ para os quatro tipos de solos, indicando que não ocorreu histerese. O que pode ser comprovado pelos índices de histerese ($1/n_{(sor)}/1/n_{(des)}$), ω, *H* e λ. O índice ω foi negativo ($\omega < 0$) para todos os solos, o índice *H* foi acima de 100 para todos os solos e o índice λ, foi inferior a 200 para todos os solos, exceto para o solo 4, em que o índice λ foi superior a 200 (Tabela 8).

Tabela 8 - Índices de histerese ($1/n_{(sor)}/1/n_{(des)}$), ω, *H* e λ determinados em amostras dos quatro tipos de solo para o herbicida hexazinone. Piracicaba, SP, 2009.

Solos	Índice de histerese			
	($1/n_{(sor)}/1/n_{(des)}$)	**ω**	***H***	**λ**
1	0,89	-11,21	112,62	197,54
2	0,87	-13,42	115,50	191,04
3	0,87	-12,54	114,34	190,80
4	0,96	-3,66	103,80	202,38

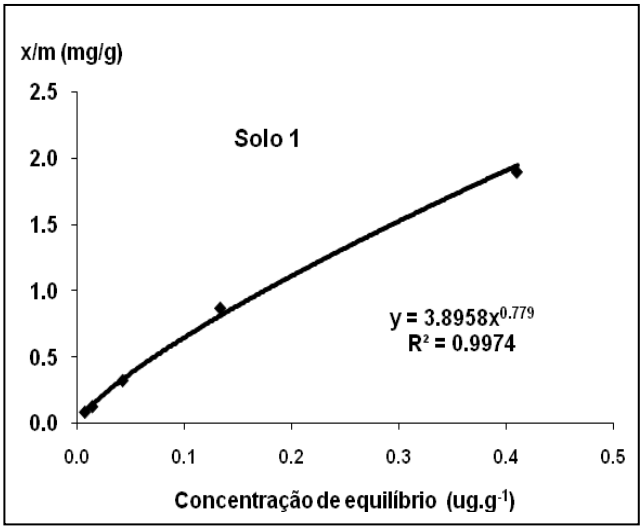

Figura 15 - Isoterma de adsorção do herbicida ^{14}C-hexazinone ajustada pelo modelo de Freundlich no solo 1. Piracicaba – SP, 2009

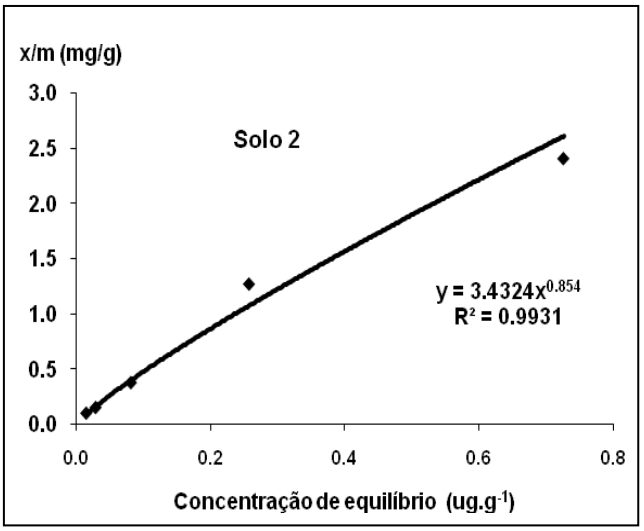

Figura 16 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-hexazinone ajustada pelo modelo de Freundlich para o solo 2. Piracicaba – SP, 2009.

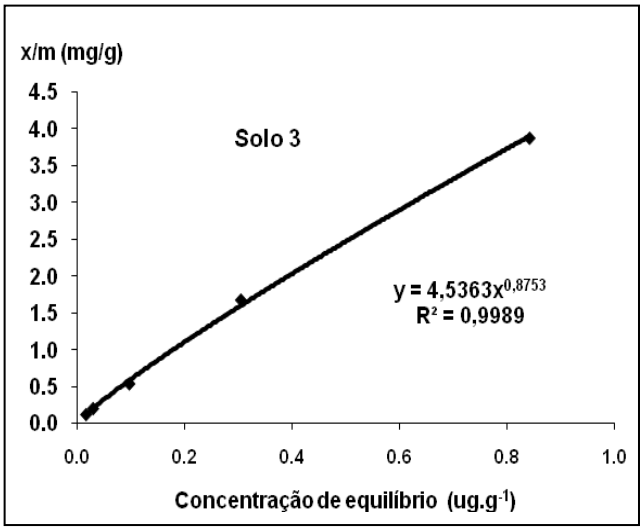

Figura 17 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-hexazinone ajustada pelo modelo de Freundlich para o solo 3. Piracicaba – SP, 2009.

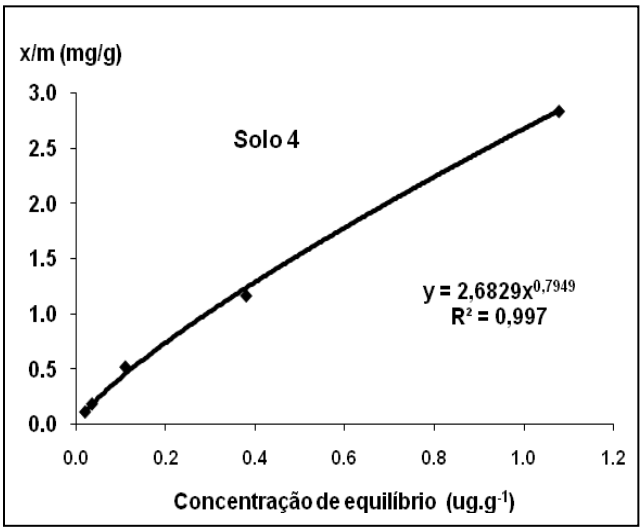

Figura 18 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-hexazinone ajustada pelo modelo de Freundlich para o solo 4. Piracicaba – SP, 2009.

A correlação das constantes de sorção para o hexazinone com os teores de C.O. (g kg^{-1}) apresentaram ajuste razoável dos dados para o parâmetro K_f e K_d, constatado pelos valores de R^2 de 0,84 e 0,83, respectivamente. Já o parâmetro K_{oc} não se ajustou ao teor de carbono orgânico, apresentando R^2 igual a 0,57. O mesmo ocorreu com os parâmetros K_f, K_d e K_{oc} ao se correlacionarem com a CTC dos solos, apresentando $R^2 \leq$ 0,64. O teor de argila (%), foi o único atributo químico do solo a ter um bom ajuste dos dados, com R^2 igual a 0,99 para os parâmetros K_f e K_d e R^2 igual a 0,94 para $K_{oc.}$ (Tabela 9). Esses valores de coeficientes de correlação indicam que as recomendações de doses do herbicida hexazinone devem levar em consideração os teores de argila e carbono orgânico.

Tabela 9 – Coeficiente de correlação (R^2) entre Carbono orgânico (g kg^{-1}), CTC ($mmol_c dm^{-3}$) e teor de argila (%) para hexazinone. Piracicaba, SP, 2009.

Parâmetros	**Carbono Orgânico** g kg^{-1}	**CTC** $Mmol_c dm^{-3}$	**Argila** (%)
K_f	**0,84**	**0,64**	**0,99**
K_d	**0,83**	**0,63**	**0,99**
K_{oc}	**0,57**	**0,51**	**0,94**

5 CONCLUSÕES

Nas condições em que foi desenvolvida esta pesquisa, foi possível concluir que:

(i) O solo arenoso (solo 1) mostrou baixa capacidade de adsorção e intensa dessorção de diuron;

(ii) Os solos argilosos apresentaram capacidade elevada de adsorção e de retenção de diuron;

(iii) A adsorção de diuron foi maior nos solos com maiores teores de matéria orgânica e argila;

(iv) Os valores de K_d do diuron foram maiores nos solos com maior teor de C.O. (%) e argila (%). De modo geral, a sorção do diuron é mais relacionada com o teor de C.O. (g kg^{-1}) do solo;

(v) Os valores de K_d e K_{oc} assim como os de $K_{f(sor)}$) do hexazinone foram maiores nos solos com maior teor de C.O. (g kg^{-1}) e argila (%);

(vi) A percentagem de adsorção do herbicida hexazinone foi menor do que a de dessorção para todos os solos estudados;

(vii) Os valores de $K_{f(des)}$ foram maiores que seus respectivos $K_{f(sor)}$, indicando que o processo de dessorção envolve mecanismos com maior energia de ligação que a sorção.

(viii) As recomendações de doses dos herbicidas diuron e hexazinone deveriam levar em consideração os atributos do solo.

REFERÊNCIAS

ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation.** San Diego: Academic Press, 1994. 302 p.

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

ANDREI, E. (Ed.). **Compêndio de defensivos agrícolas**. São Paulo: Andrei, 1999. 672 p.

BLUMHORST, M.R.; WEBER, J.B.; SWAIN, L.R. Efficacy of selected herbicides as influenced by soil properties. **Weed Technology**, Champaign, v. 4, n.2, p. 279-283, 1990.

BOEIRA, R.C.; SOUZA, M.D. **Sorção de diuron em solos com diferentes texturas.** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 5 p. (Circular Técnica, 9).

BORGES, R.J. Propriedades físico-químicos dos defensivos agrícolas e seu destino no ambiente. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO: ASPECTOS PRÁTICOS E AMBIENTAIS, 2002, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: ESALQ, 2002. p. 40-50.

BOUCHARD, D.C.; LAVY, T. L. Hexazinone adsorption-desorption studies with soil and organic adsorbents. **Journal of Environmental Quality,** Madison, v. 14, n. 2, p. 181-186, 1985.

BOUCHARD, D.C.; ENFIELD, C.G.; PIWONI, M.D. Transport processes involving organic chemicals. In: SAWHNEY, B.L.; BROWN, B.L. (Ed.). **Reactions and movement of organic chemicals in soil.** Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 349-372.

CALDERÓN, M.J.; ORTEGA, M.; HERMOSÍN, M.C., GARCÍA-BAUDÍN, J.; CORNEJO, J. Hexazinone and simazine dissipation in forestry .eld nurseries. **Chemosphere,** Amsterdam, v. 54, n. 1, p. 1–8, 2004.

CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental Health Perspectives**, Cary, v. 83, p. 145-177, 1989.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALARADES, J.M. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94 p. (IAC. Boletim Técnico, 106).

CHRISTOFFOLETI, P.J.; LÓPEZ-OVEJERO, R.F. **Dinâmica dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar.** São Paulo: Os Autores, 2005. 49 p

COX, L; KOSKINEN, W.C.; YEN, P.Y. Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolites in soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 45, n. 4, p. 1468–1472, 1997.

CULLINGTON, J.E.; WALKER, A. Rapid biodegradation of diuron and other phenylurea herbicides by soil bacterium. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v. 31, p. 677-686, 1999.

DEUBER, R. **Ciência das plantas daninhas**: fundamentos. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 431 p.

ESTADOS UNIDOS. Departament of Agriculture. Soil Survey Divison. Soil Conservation Service. Soil Survey Staff. **Soil survey manual.** Washington, 1993. 437 p. (USDA. Agriculture Handbook, 18).

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. U.S. Forest Service. Pesticide background statements. In: _____. **Herbicides.** Washington, 1984. v. 1, p. 8-32.

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

GARCÍA-VALCÁCEL, A.I.; TADEO, J.L. Influence of soil moisture on sorption and degradation of hexazinone and simazine in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Davis, v. 47, n. 9, p. 3895-3900, 1999.

GARCÍA-VALCÁCEL, A.I.; MATIENZO, T.; SANCHEZ-BRUNETE, C.; TADEO, J. L. Adsorption of triazines in soil with low organic matter content. **Fresenius Environmental Bulletin,** Freising, v. 7, n. 7, p. 649-656, 1998.

GHASSEMI, M.; FARGO, L.; PAINTER, P.; QUINLIVAN, S.; SCOFIELD, R.; TAKATA, A. **Environmental fates and impacts of major forest use pesticides.** Washington: U.S. EPA.; Office of Pesticides and Toxic Substances, 1981. 465 p.

GONESE, J.U.; WEBER, J.B. Herbicide rate recommendations: soil parameter equations vs. registered rate recommendation. **Weed Technology**, Lawrence, v. 12, n. 2, p. 235-242, 1998.

GROVER, R. Adsorption and desorption of urea herbicides on soil. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 55, n. 2, p. 127-135, 1975.

HARRISON, G.W.; WEBER, J.B.; BAIRD, J.V. Herbicide phytotoxicity as affected by selected properties of North Carolina soils. **Weed Science**, Champaing, v. 24, n.1, p. 120-126, 1976.

HESS, D.; WARREN, F. **The herbicide handbook of the Weed Science Society of America**. 8th ed. Champaign: Weed Science Society of America, 2002. 352 p.

HORNSBY, A.G.; WAUCHOUPE, R.D.; HERNER, A.E. **Pesticide properties in the environment**. New York, Springer-Verlag, 1995. 227 p.

HUANG, W.; PENG P.; YU, Z.; FU, J. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. **Applied Geochemistry,** Paris, v. 18, n. 7, p. 955-972, 2003.

HULSCHER, T.E.M.; VAN DER VELDE, L.E.; BRUGGEMAN, W.A. Temperature dependence of Henry's law constants for selected chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental and Toxicological Chemistry**, Brussels, v. 11, n. 11, p. 1595-1603, 1992.

INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR., R.S.; REGITANO, J.B.; TORMENA, C.A.; CONSTANTIN, J.; TORNISIELO, V.L. Sorption kinetics of atrazine and diuron in soils from southern Brazil. **Journal of Environmental Science and Health**, Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, London, v. 39, n. 4, p. 589-601, 2005.

KAWAMOTO, K.; URANO, K. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (II) Adsorption constant to soil. **Chemosphere,** Amsterdam, v. 19, p. 1223-1231, 1989.

KIDD, H, JAMES, D.R.(Ed) .**The agrochemicals handbook**. Cambridge: Royal Society of Chemistry Information Services, 1991. 1200 p.

KOLLMAN, W.; SEGAWA, R. **Interim report of the pesticide chemistry database**. Sacramento: Environmental Hazards Assessment Program, Department of Pesticide Regulation, 1995. 45 p.

KOSKINEN, W.C.; HARPER, S. The retention process: mechanisms. In: CHENG,H.H., (Ed**.) Pesticides in the soil environment:** processes, impacts, and modeling. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 51-78.

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

KRETOVA, L.G.; KREGAY, T.A.; RACHINSKY, V.V.; FOKIN, A.D. Study of 14Catrazinesorbed by various soils components decomposition. **Pochvovedenie**, New York, v. 10, n. 1, p. 21-27, 1986.

KRUGER, E.L.; SOMASUNDARAN, L.; KANWAR, R.S.; COTAS, J.R. Persistenceand degradation of 14C-atrazine and 14C-deisopropylatrazine as effected by soil depthand moisture conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Danvers, v. 12, n. 11, p. 1959-1967, 1993.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no solo. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS. 3., 1999, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 1999. p. 21-34.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. Comportamento de pesticidas em solos brasileiros. In: CURI, N.; colocar todos os editores. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 335-400.

LECHO´N, Y.; GARCIA-VALCARCEL, A.I.; MATIENZO, M.T.; SANCHEZ-BRUNETE, C.; TADEO, J.L. Comparison of analytical procedures for determination of soil sorption coefficients of some triazine herbicide. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, London, v. 28, n. 19/20, p. 1835-1844, 1997.

LIU, L.C.; CIBES-VIADÉ, H.R.; KOO, F.K.S. Adsorption of ametryne and diuron by soils. **Weed Science**, Champaign, v. 18, n. 4, p. 470-474, 1970.

LORENZI, H. **Manual de identificação e de controle de plantas daninhas**: plantio direto e convencional. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2000. 339 p.

LUCHINI, L.C. **Adsorção-dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4D em seis solos brasileiros.** 1987. 91 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1987.

LUCHINI, L.C.; PERES, T.B.; ANDRE, A.M.M. de. Monitoring of pesticide residues in a cotton crop soil. **Journal of Environmental Science and Health.** Part B, New York, v. 35, n. 1, p. 51–59, 2000.

LYMAN, W.J.; REEHL, W.F.; ROSENBLATT, D.H. **Handbook of chemical property estimation methods:** environmental behavior of organic compounds. New York: McGraw-Hill, 1982. 752 p.

MA, L.; SOUTHWICK, L.M.; WILLIS, G.H.; SELIM, H.M. Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a Sharkey soil. **Weed Science**, Champaign, v. 41, n. 4, p. 627– 633, 1993.

MADHUN, Y.A.; FREED, V.H.; YOUNG, J.L.; FANG, S.C. Sorption of bromacil, chlortoluron, and diuron by soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, n. 6, p. 1467-1471, 1986.

MANDAL, A.K.; ADHIKARI, M. Role of organic matter and sesquioxides in the adsorption of pesticides on soils. **Journal of the Indian Society of Soil Science**, New Delhi, v. 43, n. 4, p. 561-567, 1995.

MICHAEL, J.L. **Fate of hexazinone after application for pine planting site** Wilmington: E.I. du Pont de Nemours, 1990. 396 p. (Document, AMR 1786-90).

MONTGOMERY, J.H. **Agrochemicals, desk reference**. 2nd ed. Boca Raton; New York: Lewis Publ., 1997. 656 p.

MOREAU, C.; MOUVET, C. Sorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 2, p. 416-424, 1997.

MUSUMECI, N.R.; NAKAGAWA, C.E.; LUCHINI, L.C.; MATALLO, M.B.; ANDREA, M.M. Degradação do 14C-diuron em solos e em plantas de cana-de-açúcar (*Saccharum spp)*. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 30, p. 775-778, 1995.

NEARY, D.G.; BUSH, P.B.; DOUGLASS, J.E. Off-site movement of hexazinone instormflow and baseflow from forest watersheds. **Weed Science**, Champaign, v. 31, n. 4, p. 543-551, 1983.

NKEDI-KIZZA, P.; RAO, P.S.C.; JOHNSON, J.W. Adsorption of diuron and 2,4,5-T on soil particle-size separates. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 12, n. 2, p. 195-197, 1983.

OLIVEIRA JUNIOR, R.S. Comportamento de herbicidas nos solos do Brasil. In: REUNIÃO DE PESQUISADORES EM CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS, 14., 2002, Goiânia. **Anais...** Goiânia: Embrapa Arroz e Feijão, 2002. p. 27-57.

PAROCHETTI, J.V. Soil organic matter effect on activity of acetamides, CDAA, and atrazine. **Weed Science**, Champaing, v. 21, n. 3, p. 157-160, 1973.

PECK, D.E.; CORWIN, D.; FARMER, W. J. Adsorption-dessorption of diuron by freschwater sediments. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 9, n. 1, p. 101-106, 1980.

PETER, C.J.; WEBER, J.B.. Adsorption, mobility, and efficacy of alachlor and metolachlor as influenced by soil properties. **Weed Science**, Champaign, v. 33, n. 4, p. 874-881, 1985a

_____. Adsorption, mobility and efficacy of metribuzin as influenced by soil properties. **Weed Science**, Champaign, v. 33, n. 4, p. 868-873, 1985b

PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates por organic compounds in soil media. **Advances in Agronomy**, Salt Lake City, v. 69, p. 71-73, 2000.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina.** 2002. 149 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO: ASPECTOS PRÁTICO E AMBIENTAIS, 2002, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: ESALQ, 2002. p. 56-69.

PRATA, F.; LAVORENTI A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.J. Degradação e sorção de ametrina em dois solos tratados com vinhaça. **Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 7, p. 975-981, 2001.

QUEIROZ, S.C.N.; FERRACINI, V.L.; GOMES, M.A.F.; ROSA, M.A. Comportamento do herbicida hexazinone em área de recarga do aqüífero guarani cultivada com cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 378-381, 2009

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solos para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agronômico, 1983. 31 p. (IAC. Boletim Técnico, 81).

RAO, P.S.C.; DAVIDSON, J.M. **Retention and transformation of selected pesticides and phosphorus in soil-water systems: a critical review**. Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 1982. 40 p. (EPA/600/3-82/ 060).

REDDY, K.N.; SINGH, M.; ALVA, A.K. Sorption and desorption of diuron and norflurazon in Florida citrus soils. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 64, n. 3/4, p. 487-494, 1992.

REGITANO, J.B.; BISCHOFF, M.; LEE, L.S.;REICHERT, J.M.; URCO, R. Retention of imazaquin in soils. **Environmental Toxicology Chemistry**, Danvers, v. 16, n. 3, p. 397-404, 1997.

RHODES, R.C. Soil studies with 14C-labeled hexazinone. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Davis, v. 28, n. 2, p. 311-315, 1980.

ROBERTS, T.R.; HUTSON, D.H.; LEE, P.W.; NICHOLLS, P.H.; PLIMMER, J.R. **Metabolic pathways of agrochemicals.** Part 1: Herbicides and plant growth regulators. London: The Royal Society of Chemistry, 1998. 849 p.

ROCHA, W.B.D. **Sorção de 2,4-D e diuron nos agregados organominerais de latossolos em função dos conteúdos de matéria orgânica e de água**. 2003. 75 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. (Ed.). **Guia de herbicidas.** Londrina: Os autores, 2005. 592 p.

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

SEYBOLD, C.A.; MERSIE, W. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine, and metolachlor in two soils from Virginia. **Journal of Environmental Quality,** Madison, v. 25, p. 1179-1185, 1996.

SHENG, G.; YANG, Y.; HUANG, M.; YANG, K. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. **Environmental Pollution,** Amherst, v. 135, n. 3, p. 457-463, 2005.

SOULAS, G.; CHAUSSOD, R.; VERGUET, A. Chloroform fumigation technique as a means of a determining the size of specialized soil microbial populations: application to pesticide-degrading microorganisms. **Soil Biology and Biochemistry,** Oxford, v. 16, n. 5, p. 497-501, 1984.

SPADOTTO, C.A. Monitoramento e avaliação de impactos de herbicidas no ambiente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23., 2002, Gramado. **Palestras....**Gramado: SBCPD, 2002. p. 56.

SPURLOCK, F., BIGGAR, J.W. Thermodynamics of organic chemical partition in soil: 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution. **Environmental Science and Technology**, Iowa, v. 28, n. 6, p. 996-1002, 1994.

STEVENSON, F.J. **Cycles of soil**: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients. New York: John Wiley, 1986. 380 p.

TORNISIELO, V.L.; MOREIRA, E.M.; REGITANO, J.B.; MONTEIRO, R.T.R.; COSTA, M.A. Estudos de lixiviação em colunas do herbicida 14 C-diuron em solos brasileiros.In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21., Caxambu, 1997. **Resumos...** Viçosa: SBCPD, 1997. p. 373.

TROIANO, J.; WEAVER D.; MARADE, J.; SPURLOCK, F.; PEPPLE, M. NORDMARK; C. BARTKOWIAK. Summary of well water sampling in California to detect pesticide residues resulting from Nonpoint-Source applications. **Journal of Environmental Quality,** Madison, v. 30, n. 2, p. 448-459, 2001.

VELINI, E.D. Comportamento de herbicidas no solo. In: SIMPOSIO SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. **Anais...** Botucatu: UNESP, 1992. p. 44-46.

VIVIAN, R.; GUIMARÃES, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; SILVA, A.A.; REIS, M.R.; SANTOS, J.B. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryne em solos brasileiros. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 97-109, 2007.

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 decisionmaking. **Reviews Environmental Contamination & Toxicology,** Summerfield, v. 123, n. 1, p. 8-21, 1992.

WEBER, J.B.; TUCKER, M.R.; ISAAC, R.A. Making herbicide rate recommendations based on soil tests. **Weed Technology**, Champaign, v. 1, n. 1, p. 41-45, 1987.

WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. **Herbicide handbook**. Champaign, 1989. 310 p.

_____. **Herbicide handbook**. 7th ed. Champaign, 1994. 352 p.

WOLFE, N.L.; MINGELGRIN, U.; MILLER, G.C. Abiotic transformations in water, sediments, and soil. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment:** processes, impacts, and modeling. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 103-168.

YAMANE, V.K.; GREEN, R.E. Adsorption of ametryne and atrazine on oxisoil, montmorillonite and charcoal in relation to pH and solubility effects. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 36, n. 1, p. 58-64, 1972.

ZHU, H.; SELIM, H.M. Hysteretic behavior of metolachlor adsorption-desorption in soils. **Soil Science,** Philadelphia, v. 165, n. 8, p. 632–643., 2000.