**BIODEGRADAÇÃO, SORÇÃO E DESSORÇÃO DO HERBICIDA
¹⁴C-DIURON EM DOIS LATOSSOLOS TRATADOS
COM LODO DE ESGOTO**

VIRGINIA DAMIN

Dissertação apresentada à Escola
Superior de Agricultura “Luiz de
Queiroz”, Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Mestre em
Agronomia, Área de Concentração:
Solos e Nutrição de Plantas

PIRACICABA
Estado de São Paulo –Brasil
Maio – 2005

**BIODEGRADAÇÃO, SORÇÃO E DESSORÇÃO DO HERBICIDA
¹⁴C-DIURON EM DOIS LATOSSOLOS TRATADOS
COM LODO DE ESGOTO**

VIRGINIA DAMIN
Engenheira Agrônoma

Orientador: Prof. Dr. **ARQUIMEDES LAVORENTI**

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia, Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas

PIRACICABA
Estado de São Paulo –Brasil
Maio – 2005

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

Damin, Virginia

Biodegradação, sorção e dessorção do herbicida ¹⁴C-Diuron em dois latossolos tratados com lodo de esgoto / Virginia Damin. - - Piracicaba, 2005.
71 p. : il.

Dissertação (mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2005.
Bibliografia.

1. Biodegradação 2. Biomassa microbiana 3. Física do solo 4. Latossolo 5. Lodo de esgoto 6. Pesticida 7. Química do solo I. Título

CDD 631.41

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

Isso nós sabemos,
Todas as coisas são conectadas
Como o sangue
Que une uma família...

O que acontecer com a terra
Acontecerá com os filhos e filhas da terra
O homem não teceu a teia da vida
Ele é dela apenas Um fio
O que ele fizer para a teia
Estará fazendo a si mesmo.

Ted Perry

(inspirado pelo Chefe Seattle)

OFEREÇO

Aos meus pais,
Reinaldo e Cida, pelo amor
e pelo exemplo de dignidade e determinação
Ao meu irmão Plínio pelo carinho e companheirismo
E ao Nando pelo amor, paciência
e por acreditar mais em mim do que eu mesma

DEDICO

À querida Sofia, sua geração e às gerações vindouras
No vislumbre de uma Sociedade Sustentável

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para a realização desta pesquisa, em especial:

Ao Prof. Dr. Arquimedes Lavorenti, pela orientação, pelo aprendizado e pela amizade;

Ao Prof. Dr. Valdemar Luis Tornisielo, pelos ensinamentos, colaboração, estímulo, sugestões e amizade;

À Dra Jussara Borges Regitano pela sugestão do tema desta pesquisa, pelas valiosas contribuições e pela amizade;

Aos professores: Dr Pedro Christoffoleti e Dra Elke Cardoso pelas proveitosas sugestões dadas na banca examinadora de qualificação;

Aos amigos Cristiano, Jonas, Barizon e Alex por estarem sempre dispostos a ajudar;

Aos amigos do Departamento de Química e de Solos pelos bons momentos compartilhados e pela valiosa amizade. Em especial ao Alexandre, Ana Carolina, Camila, Carol, Carol Maluche, Dani, Diumar, Keila, Fabiana, Lambari, Letícia, Liliam, Mara, Marcelo, Sayonara, Suzana, Tapi, Valdomiro e Zaqueu;

Às mocras Camila, Renata e Vanisse que mesmo longe estiveram sempre tão perto;

À amiga e laboratorista Rosangela pelo carinho, bom humor e colaboração na realização das análises.

À amiga e funcionária do setor de Ecotoxicologia do CENA/USP Luciana pelo carinho, pela ajuda na resolução de problemas técnicos e pelo conhecimento transmitido;

Ao amigo e Técnico de Nível Superior do setor de Ecotoxicologia do CENA/USP Dorelli pelas conversas, pela colaboração na realização das análises e pelas sugestões;

Aos funcionários Armelinda, Angélica, Rita, Lenita, Gertrudes, Carlos e Janaína do Departamento de Química da ESALQ/USP e Denise, Fernando, João e Luis Silva do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas pelo carinho e pela ajuda na realização das análises;

À bibliotecária Silvia pelas correções e pelo bom humor de sempre;

À BIOAGRI pelo empréstimo do material utilizado neste trabalho;

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo suporte financeiro;

SUMÁRIO

Página

RESUMO.....	viii
SUMMARY.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Processos que governam o destino dos pesticidas no ambiente.....	3
2.1.1 Transformação de pesticidas.....	4
2.1.2 Sorção de pesticidas no solo.....	6
2.1.2.1 Influência de algumas propriedades do solo na sorção de pesticidas	7
2.1.3 Resíduo ligado	9
2.2 Lodo de esgoto	10
2.2.1 Composição do lodo	11
2.2.2 Efeito do lodo de esgoto nas propriedades do solo	13
2.3 Comportamento de pesticidas em solos tratados com lodo de esgoto	14
2.4 Herbicida diuron.....	15
3 MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1 Solos.....	18
3.1.1 Análises químicas, físicas e mineralógicas dos solos	18
3.2 Lodo de esgoto	21
3.3 Diuron	22
3.4 Avaliação da biodegradação atividade e biomassa microbiana.....	23
3.4.1 Determinação da umidade de incubação.....	23
3.4.2 Pré-incubação do solo com o lodo de esgoto	23
3.4.3 Biodegradação do diuron	23
3.4.3.1 Preparo da solução de trabalho do herbicida.....	24

3.4.3.2	Condução do experimento.....	24
3.4.4	Atividade e biomassa microbiana.....	26
3.4.4.1	Atividade microbiana.....	27
3.4.4.2	Biomassa microbiana.....	28
3.5	Sorção.....	28
3.5.1	Preparo da solução do herbicida	28
3.5.2	Incubação do solo com o lodo de esgoto	29
3.5.3	Condução do experimento	29
3.6	Dessorção	30
3.7	Cálculos de sorção e dessorção	30
3.7.1	Quantidade do herbicida sorvido.....	30
3.7.2	Quantidade do herbicida dessorvido	30
3.7.3	Isotermas de sorção e dessorção	31
3.7.4	Coeficiente de partição (K_d)	31
3.8	Estatística	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Mineralização do herbicida	33
4.2	Biomassa e atividade microbiana	35
4.3	Extração do herbicida	37
4.4	Formação de resíduo ligado.....	38
4.5	Sorção	40
4.5.1	Sorção nos solos sem incubação	42
4.5.2	Sorção após 63 dias de incubação do lodo com o solo	43
4.6	Dessorção	44
4.6.1	Dessorção nos solos sem incubação	44
4.6.2	Dessorção após 63 dias de incubação do lodo com o solo	48
4.7	Fração remanescente no solo após a dessorção	48
5.	CONCLUSÕES	52
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
	Apêndice	70

BIODEGRADAÇÃO, SORÇÃO E DESSORÇÃO DO HERBICIDA ^{14}C -DIURON EM DOIS LATOSSOLOS TRATADOS COM LODO DE ESGOTO

Autor: VIRGINIA DAMIN

Orientador: Prof. Dr. ARQUIMEDES LAVORENTI

RESUMO

A adição de lodo de esgoto ao solo pode modificar o comportamento dos pesticidas. Sua degradação pode ser favorecida quando materiais orgânicos são adicionados ao solo, já que estes fornecem nutrientes e energia aos microrganismos capazes de degradar a molécula (Felsot & Dzantor, 1990). Por outro lado, solos ricos em matéria orgânica apresentam maior capacidade de retenção, diminuindo o potencial de lixiviação e a biodisponibilidade dos pesticidas às plantas e aos microrganismos. Nesse contexto, esta pesquisa objetivou avaliar o efeito do lodo de esgoto na biodegradação, sorção e dessorção do herbicida diuron em dois Latossolos. A biodegradação foi avaliada semanalmente, durante 63 dias, pelo método da radiorespirometria, sob condições controladas de umidade e temperatura. Ao final do período de incubação, a molécula original e os metabólitos formados foram extraídos e quantificados. Utilizou-se delineamento experimental inteiramente casualizado, em esquema fatorial 2(solos) x 3 (doses de lodo de esgoto: 0, 10 e 20 t ha⁻¹). Paralelo ao ensaio de biodegradação, foram avaliadas a atividade e biomassa microbiana utilizando os mesmos tratamentos usados no ensaio de biodegradação, porém com dois fatores para o herbicida (com e sem herbicida). A atividade microbiana foi avaliada semanalmente e a biomassa foi avaliada no início e após 63 dias de incubação. Posteriormente, a sorção e adessorção foram

avaliadas utilizando o método “Batch”, o herbicida foi aplicado, em cinco concentrações, na mistura solo + lodo sem incubação e após um período de incubação de 63 dias. Utilizou-se delineamento experimental inteiramente casualizado, em esquema fatorial 2(solos) x 3 (doses de lodo de esgoto: 0, 10 e 20 ton ha⁻¹) x 2 (sem incubação e após 63 dias de incubação). Os resultados mostraram que a biodegradação e a dessorção foram diminuídas nos solos tratados com lodo de esgoto, enquanto a sorção e formação de resíduo ligado foram maiores nestes solos. A atividade e biomassa microbiana não foram afetadas pela adição do resíduo. Estes resultados evidenciam que a adição de lodo de esgoto ao solo pode reduzir a eficiência agronômica do diuron e aumentar sua persistência no ambiente, devido a maior retenção da molécula nos solos tratados com o resíduo.

BIODEGRADATION, SORPTION AND DESORPTION OF ^{14}C -DIURON IN TWO BRAZILIAN SOILS AMENDED WITH SEWAGE SLUDGE

Author: VIRGINIA DAMIN

Adviser: Prof. Dr. ARQUIMEDES LAVORENTI

SUMMARY

Adding sludge to agricultural soil may modify the behavior of pesticides in the soil. In some cases, the application of organic amendment increases the degradation of pesticides, by providing nutrients and energy to the microorganisms able to degrade the molecule (Felsot & Dzantor, 1990), in other cases, the sorption is increased, resulting in the decrease of leaching potential of the molecule, and smaller bioavailability of the pesticide to the plants and to the microorganisms. In this context, the aim of this work was to evaluate the effect of the sewage sludge on the biodegradation of the diuron herbicide in 2 oxisoils. The biodegradation was evaluated weekly, for 63 days, by methods of the radiorespirometry, under controlled condition of the humidity and temperature. At the end of the incubation, the original compounds and their metabolites were extracted and quantify. Completely randomized design was used with a factorial experiment of 2 (soil) x 3 (sewage sludge: 0, 10 e 20 ton ha⁻¹). In parallel to this study, were evaluated the microbial activity and biomass, using the same treatments of the biodegradation experiment, but with two factories for herbicide (with and without herbicide).

The microbial activity was evaluated weekly and the biomass was evaluated at the beginning and at the end of the experiment. In the sorption/desorption experiment was used Batch methods and the herbicide was applied in five doses, in the mixture soil + sewage sludge, without incubation and after of 63 days of incubation. Um factorial design of 2 (soil) x 3 (sewage sludge doses) x 2 (with and without herbicide) was used. The results showed, in two oxisoils, the biodegradation and the desorption was decreased in the amended soils with sewage sludge, while the sorption and formation of bound residue were major those soils. The microbial activity and biomass was not affected by applied waste. These results evidence that the application of sewage sludge in soils may decreasing of agronomic efficiency of the diuron and increasing them persistence in environmental, consequence of the increasing the retention of the herbicide those soils.

1 INTRODUÇÃO

O atual sistema de produção agrícola exige a utilização intensiva de insumos, dentre eles destacam-se os pesticidas. Estas substâncias utilizadas no controle de plantas daninhas, insetos e microrganismos nocivos às culturas possibilitam a produção e colheita de grandes quantidades de alimento em áreas relativamente pequenas, com participação reduzida de trabalho humano.

Apesar da importância dos pesticidas para a agricultura seu uso pode acarretar sérios problemas ao meio ambiente e à saúde humana. Na tentativa de minimizar estes problemas buscam-se moléculas que apresentem rápida degradação e baixo potencial de lixiviação no ambiente, alta especificidade, eficiência em doses baixas e baixa toxicidade para organismos não alvo.

No entanto, a expressão destas características não depende somente das propriedades físico-químicas da molécula, mas também do ambiente no qual o pesticida é inserido. Fatores climáticos e as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo influenciam os processos de degradação, retenção e lixiviação destas moléculas.

Em ecossistemas tropicais, onde a maioria dos solos são pobres em nutrientes e apresentam baixa capacidade de retenção, a dinâmica dos pesticidas é grandemente influenciada pela matéria orgânica presente no solo.

A degradação dos pesticidas pode ser favorecida quando se adicionam materiais orgânicos ao solo, já que estes fornecem nutrientes e energia aos microrganismos capazes de promover a degradação da molécula (Felsot & Dzantor, 1990). Por outro lado, solos ricos em matéria orgânica apresentam maior capacidade de retenção, diminuindo o potencial de lixiviação e a biodisponibilidade dos pesticidas às plantas e aos microrganismos. A diminuição da biodisponibilidade da molécula pode comprometer sua eficiência agrônoma e aumentar sua persistência no ambiente.

Na tentativa de solucionar problemas econômicos e ambientais, resíduos orgânicos oriundos da atividade antrópica vêm sendo utilizados na agricultura como condicionadores físicos e químicos dos solos. Alguns destes resíduos apresentam em sua composição teores consideráveis de metais pesados e substâncias orgânicas recalcitrantes, como é o caso do lodo de esgoto. O efeito da aplicação destes resíduos no comportamento dos pesticidas no solo é muito pouco conhecido, em ecossistemas tropicais estas pesquisas são ainda mais escassas.

Existem evidências de que a eficiência agronômica dos herbicidas é bastante reduzida pela adição de lodo de esgoto em áreas sob o cultivo de cana-de-açúcar.

Nesse contexto, esta pesquisa objetivou avaliar o efeito do lodo de esgoto na biodegradação, sorção e dessorção do herbicida diuron em dois Latossolos, visto que estes processos exercem grande influência sobre a eficiência agronômica e persistência da molécula no ambiente. A opção por este herbicida baseou-se na predileção pelo seu uso na cultura de cana-de-açúcar.

Como metodologia utilizou-se o herbicida marcado com o radioisótopo carbono-14. O emprego deste composto como traçador permitiu determinar o comportamento do herbicida no solo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Os negócios com pesticidas movimentam valores superiores a 40 bilhões de dólares por ano no mercado mundial (Foloni, 2000). O Brasil é, atualmente, o terceiro país que mais consome pesticidas, sendo a receita obtida pelas vendas destes produtos de, aproximadamente, 2,5 bilhões de dólares por ano (Cardoso, 2002). A classe dos herbicidas responde por 56 % das vendas (Guilherme et al., 2000), sendo a soja, o milho e a cana-de-açúcar as culturas onde estas moléculas são mais utilizadas (Cardoso, 2002).

O uso de pesticidas pode causar problemas muito sérios a diversos ambientes e conseqüentemente à saúde do ser humano, isto porquê estas moléculas apresentam menor taxa de degradação e maior bioatividade do que as de origem biogênica (Moreira & Siqueira, 2002). Nos Estados Unidos, aproximadamente metade dos alimentos consumidos contém níveis mensuráveis de, no mínimo, uma molécula de pesticida (Baird, 2002), no Brasil não existem estudos suficientes para fornecer dados desta magnitude.

2.1 Processos que governam o destino dos pesticidas no ambiente

Quando um pesticida é inserido no ambiente seu destino mais provável é o solo, seja por aplicação direta ou pela incorporação de restos culturais. Uma vez no solo pode sofrer processos de retenção, transformação e transporte e, a extensão em que estes processos ocorrem determina seu destino, persistência e eficiência agronômica. Os principais fatores que influenciam estes processos são: as condições climáticas, as propriedades físico-químicas do produto e as características físicas, químicas e microbiológicas do solo.

2.1.1 Transformação de pesticidas

A transformação de pesticidas se refere à alteração de sua estrutura molecular por meios bióticos e abióticos. A transformação pode ser: - completa, dando origem a CO_2 , H_2O e sais minerais; – incompleta, dando origem a metabólitos. Normalmente os metabólitos formados são menos tóxicos, embora ocasionalmente ocorra a formação de produtos mais tóxicos do que a molécula original (Cox, 1997).

A **transformação abiótica** ocorre quando o pesticida é transformado pela ação de componentes físicos ou químicos do ambiente. A elevação do pH do solo, por exemplo, pode contribuir com a hidroxilação destas moléculas, sendo este um dos principais processos envolvidos na degradação de pesticidas devido ao aumento de sua polaridade (Bollag e Liu, 1990).

A **transformação biótica** ou biodegradação ocorre pela ação do metabolismo de microrganismos. Estes excretam enzimas que em contato com moléculas de pesticidas, dentro ou fora das células microbianas, participam de uma série de reações, como: oxidação, redução, hidrólise, hidroxilação, etc (Lavoretti, 1996). Estas transformações podem ocorrer por vias metabólicas diretas, consideradas primárias, ou por efeitos indiretos dos microrganismos nas características físicas e químicas do ambiente, resultando em transformações secundárias (Bollag & Liu, 1990).

A biodegradação é o principal mecanismo de desaparecimento de pesticidas no solo, porém sua contribuição varia muito para diferentes substâncias. Para o DDT, menos de 20% de sua degradação ocorre por via biológica, enquanto para a atrazina, este tipo de transformação é responsável por mais de 80% de sua degradação no ambiente (Moreira & Siqueira, 2002).

A biodegradação ocorre, principalmente, através de dois processos:

- **Catabolismo:** o pesticida serve como fonte de energia e de nutrientes para o crescimento e desenvolvimento dos microrganismos degradadores. Este processo, geralmente, leva a degradação completa da molécula, fenômeno chamado de mineralização. A ausência de fósforo no meio pode induzir a

biodegradação do herbicida glifosato, o qual serve como fonte do nutriente para a microbiota (Eijsackers, 1985).

- **Cometabolismo:** o pesticida é transformado por reações metabólicas, mas não serve como fonte de energia para o microrganismo. Normalmente não ocorre a transformação completa da molécula.

Influência da matéria orgânica na biodegradação de pesticidas

Dentre os fatores que afetam os processos de biodegradação de pesticidas pode-se destacar: fatores climáticos (temperatura e umidade); do solo (pH, matéria orgânica, teor de argila, óxido de ferro e de alumínio, comunidade microbiana, estrutura, porosidade e fertilidade); solubilidade e estrutura química do produto (Rodrigues, 1985).

Quando um material orgânico é adicionado ao solo os pesticidas podem se tornar mais persistentes, provavelmente, devido a maior sorção destas moléculas. Em outros casos a matéria orgânica pode acelerar a degradação dos pesticidas, fornecendo nutrientes e energia para os microrganismos (Felsot & Dzantor, 1990).

Embora a rápida degradação de pesticidas seja desejável do ponto de vista ambiental, ela pode comprometer a eficiência agronômica do produto. Quando um herbicida é adicionado ao solo pela primeira vez, um período de “lag fase”, ou seja, de crescimento lento dos microrganismos capazes de degradar a molécula, é comumente observado, antes que a degradação ocorra a uma taxa significativa. Aplicações subsequentes do mesmo herbicida associadas a condições ambientais favoráveis ao desenvolvimento microbiano, podem resultar em uma rápida degradação com pequeno ou nenhum período de “lag fase” (Asthon, 1982), fenômeno chamado de biodegradação acelerada.

A contribuição de diferentes resíduos orgânicos para a biodegradação de agroquímicos é bastante variável, além dos fatores ambientais e do solo, a composição química do resíduo é muito importante. Os açúcares, proteínas, amido e celulose são substâncias facilmente decomponíveis pela microbiota heterotrófica do solo, enquanto as gorduras, ligninas e graxas são substâncias de difícil biodegradação, apresentando persistência elevada no ambiente (Subba Rao, 1995). A proporção entre estas

substâncias presentes num resíduo orgânico é um indicativo da degradabilidade deste resíduo e, conseqüentemente, de sua contribuição para o aumento da microbiota heterotrófica do solo, da qual fazem parte os microrganismos capazes de promover a degradação de pesticidas.

Além da composição química, a taxa de aplicação do resíduo também influencia a comunidade microbiana do solo. A adição de um resíduo orgânico por vários anos consecutivos pode favorecer o crescimento de algumas populações de microrganismos em detrimento de outras. Martinez-Cruz et al. (1987) observaram, em solos tratados com vinhaça (resíduo rico em glicerol, substância de rápida biodegradação), diminuição qualitativa da microbiota quimiorganotrófica, embora em termos quantitativos a comunidade microbiana tenha aumentado.

Alguns pesticidas podem ser degradados por uma grande diversidade de microrganismos, outros somente podem ser degradados por uma pequena parcela da comunidade microbiana do solo, além disso, a comunidade degradadora é variável para diferentes moléculas de pesticidas (Moreira & Siqueira, 2002). Assim, nem sempre o aumento da biomassa e atividade microbiana é acompanhado do aumento da degradação de pesticidas. O efeito tóxico que os pesticidas podem exercer sobre os microrganismos também deve ser salientado. O herbicida 2,4,5-T apresenta uma persistência muito maior do que o 2,4-D apesar de ambos pertencerem ao mesmo grupo químico, o que está relacionado à sua toxicidade e de seus metabólitos aos microrganismos.

2.1.2 Sorção de pesticidas no solo

O termo sorção é utilizado para descrever o processo de retenção de moléculas orgânicas, pelo fato de não se saber se está ocorrendo fenômeno de adsorção, absorção, precipitação ou partição hidrofóbica. Portanto, sorção representa a “apreensão” de um soluto pelo solo (ou constituinte do solo), sem indicar o mecanismo envolvido (Bouchard et al., 1989). A sorção de pesticidas 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.

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 K_{ow} 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 ^{14}C -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.

Para controlar 80 % de plantas daninhas com trifluralina é necessário que a dose seja aumentada em 0,29 kg/ha a cada 1 % de aumento no teor de matéria orgânica do solo (Peter e Weber, 1985). 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).

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.

Embora a fração orgânica tenha importância primordial na sorção de muitos pesticidas, o papel dos argilominerais nesse processo deve ser salientado.

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.

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 pK_a 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 pK_a do pesticida). Como, geralmente, ocorre predomínio de cargas negativas no solo, a elevação do pH tende a contribuir para uma menor sorção das moléculas de pesticida pelos colóides do solo. Yamane & 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 têm 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 agrônômica do produto.

2.1.3 Resíduo ligado

A formação de resíduo ligado é um importante mecanismo de dissipação de pesticidas no ambiente, pois, na grande maioria dos casos, essas moléculas ficam indisponíveis no solo. A formação de resíduo ligado também influencia diretamente a biodegradação dos pesticidas, diminuindo a disponibilidade das moléculas aos microrganismos do solo (Steen et al., 1980; Kawamoto & Urano, 1989).

Resíduo ligado, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), é o nome dado às espécies químicas (ingrediente ativo, metabólitos e fragmentos), originadas de pesticidas, que somente são passíveis de extração por métodos que alteram significativamente a natureza da molécula e/ou da matriz (solo, plantas e animais) (Führ et al., 1998).

A matéria orgânica é o principal sítio de formação destes resíduos. Além da ligação química, os produtos de degradação são firmemente retidos pelas frações húmicas, provavelmente por um processo que envolve sorção às superfícies externas e penetração dos vazios internos das ligações entre as moléculas com arranjo estrutural tipo peneira (Khan, 1991). A distribuição desses resíduos entre as frações húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina) não é constante e varia em função da molécula estudada e do tempo de exposição (Khan, 1982).

Em alguns casos, parte desta fração ligada pode retornar à solução do solo, sendo este processo conhecido por remobilização (Lavorenti, 1997). Estudos de biodegradação de resíduo ligado com vários pesticidas têm mostrado grandes variações. Entretanto, o

fato dos microrganismos serem capazes de quebrar ligações heterocíclicas que resistem à hidrólise ácida e alcalina indica que os resíduos ligados de pesticidas possam se tornar biodisponíveis para as plantas. Num estudo realizado por Khan & Behki (1990), duas espécies de *Pseudomonas* foram incubadas em solos com resíduo ligado de ^{14}C -atrazina tratados com glicose. Ao final de 56 dias ocorreu um aumento na liberação de resíduo ligado, provavelmente em consequência do aumento da comunidade microbiana. Resultados similares foram encontrados por Peixoto et al., 2000.

A extensão dos processos de degradação, sorção e formação de resíduo ligado dos pesticidas no solo dependem, entre outros fatores, do tipo e quantidade de matéria orgânica adicionada ao solo. O grau de estabilização e a composição química do material são os principais fatores qualitativos da matéria orgânica relacionados ao comportamento dos pesticidas no solo. Assim, para entender o comportamento dos pesticidas frente à adição de materiais orgânicos, é preciso, ainda, conhecer as propriedades físico-químicas do material adicionado e seus efeitos no solo.

2.2 Lodo de esgoto

O tratamento dos esgotos antes da devolução aos corpos d'água receptores constitui-se numa das principais medidas para a manutenção da qualidade das águas. Porém, tal prática gera resíduos.

O lodo de esgoto é um resíduo semi-sólido, predominantemente orgânico, com teores variáveis de componentes inorgânicos, originado do tratamento de esgotos domiciliares e/ou industriais (Andrade, 1999). Espera-se, para os próximos anos, um aumento substancial na produção deste resíduo decorrente da inclusão de mais 70 milhões de habitantes nas redes de coleta e tratamento nos próximos 15 anos (Andreoli & Pegorini, 1998). Como a utilização agrícola é, atualmente, a alternativa mais viável para descarte do resíduo, espera-se um aumento significativo na utilização do lodo na agricultura.

A disposição final do lodo gerado pelo tratamento de esgoto pode representar até 60 % dos custos operacionais de uma estação de tratamento (Centro Nacional de Referência em Gestão Ambiental Urbana, 1998). No Brasil, a maior parte do lodo

produzido tem como destino os aterros sanitários, os quais representam cerca de 40 % dos custos operacionais das estações de tratamento de esgoto (Tsutya, 2000). Além do alto custo, existem problemas quanto ao manejo dos resíduos no aterro e quanto ao rápido esgotamento da capacidade de recepção desses locais.

Tavares (2003) cita que o uso agrícola de lodo de esgoto reduziu cerca de 25 % o custo relacionado ao seu destino final, em relação à disposição em aterros sanitários. Além de benefício econômico, o uso agrícola de lodo de esgoto representa benefício ecológico pelo retorno ao campo de parte da matéria orgânica, nutrientes e energia exportados para os centros urbanos (Poggiani et al, 2000) e, benefício social pela possibilidade de aumento da produtividade das culturas e menor impacto negativo sobre o meio ambiente, esta última em comparação com as outras possibilidades de descarte do resíduo.

O lodo de esgoto pode apresentar teores consideráveis de patógenos. Assim, preconiza-se sua aplicação em culturas como a cana, para a indústria de açúcar e álcool e o eucalipto, para produção de madeira, celulose e papel, pelo fato destas culturas não serem destinadas ao consumo humano, pelo menos diretamente.

2.2.1 Composição do lodo

As características gerais do lodo de esgoto variam, principalmente, com o tipo de esgoto (domiciliar e/ou industrial), época do ano, processo de tratamento, tipo de lodo (primário, secundário e terciário), estabilização e condicionamento final (Melo & Marques, 2000; Tsutya, 2001).

Oliveira (2000) reuniu dados apresentados por diversos autores (Bettiol & Carvalho, 1982a; Bataglia et al., 1983; Carvalho, 1983; Berton et al., 1989; Marques, 1996; Berton et al., 1997; Bertoncini, 1997) e realizou uma aproximação da amplitude de variação da composição de lodos oriundos da região metropolitana de São Paulo. As concentrações mínimas e máximas para matéria orgânica e algumas espécies químicas estão descritas na tabela 1.

Tabela 1. Composição química e amplitude de variação da matéria orgânica e espécies químicas presentes no lodo de esgoto

Parâmetro	Unidade	Concentrações
Matéria orgânica	g kg ⁻¹	313 a 722
C-orgânico	g kg ⁻¹	132 a 299
N-total	g kg ⁻¹	7,2 a 30,7
P-total	g kg ⁻¹	0,5 a 21
K	g kg ⁻¹	0,8 a 14,6
Ca	g kg ⁻¹	13,5 a 162,7
Mg	g kg ⁻¹	2,1 a 27,3
S-total	g kg ⁻¹	7,2 a 19,2
Cd	mg kg ⁻¹	4 a 35
Co	mg kg ⁻¹	30 a 41
Cr	mg kg ⁻¹	545 a 2227
Cu	mg kg ⁻¹	379 a 2404
Fe	mg kg ⁻¹	34954 a 170955
Ni	mg kg ⁻¹	378 a 1331
Mn	mg kg ⁻¹	54 a 820
Pb	mg kg ⁻¹	119 a 835
Zn	mg kg ⁻¹	683 a 4327

Pesquisas nacionais têm evidenciado não haver problemas de fitodisponibilidade no solo ou lixiviação para o lençol freático das espécies químicas potencialmente tóxicas, quando a dose de resíduo aplicada é calculada com base na exigência de nitrogênio pela cultura e na taxa de mineralização do nitrogênio presente no resíduo (Bertoncini, 1997; Andrade, 1999; Anjos, 1999; Oliveira 2000). Porém, deve ser salientado que a composição química do lodo, como já foi mencionado anteriormente, é muito variável e que o cálculo da dose aplicada com base na exigência de nitrogênio pode não ser adequado para lodos com teores elevados de metais pesados.

2.2.2 Efeito do lodo de esgoto nas propriedades do solo

A aplicação de lodo de esgoto em áreas agrícolas pode incrementar a fertilidade do solo, devido ao elevado conteúdo de C-orgânico, nitrogênio e fósforo presentes neste resíduo (Da Ros et al., 1993; Berton et al., 1997), além dos demais macro e micronutrientes presentes em sua composição. Outros efeitos como a elevação do pH (Silva et al., 2000); redução da acidez potencial (Berton et al., 1989); elevação da condutividade elétrica, devido aos altos teores de sais presentes nestes resíduos (Hortenstine & Hothwell, 1972, 1973; Epstein et al., 1976); e incremento da CTC do solo (Melo et al., 1994) também têm sido verificados.

A contribuição de um resíduo orgânico para a CTC do solo depende da natureza de seus compostos orgânicos. Como o lodo de esgoto apresenta em sua composição uma diversidade de compostos orgânicos, dentre eles substâncias apolares, se estas estiverem em concentração elevada, a contribuição para o aumento da CTC do solo pode ser pequena. Isto porquê estas substâncias são insolúveis em água e não apresentam carga (Oliveira, 2000).

No entanto, Gloria (1992) ressalta que resíduos orgânicos ricos em compostos simples como a vinhaça, são oxidados rapidamente no solo e a formação de húmus pode ser incipiente, não contribuindo para elevação da CTC. O mesmo autor vincula o aumento da CTC à velocidade de decomposição das substâncias orgânicas do resíduo e aos produtos finais formados, destacando que talvez sejam desejáveis teores relativamente elevados de lignina e celulose, pois estes compostos tendem a sofrer oxidação mais lenta, podendo afetar de maneira duradoura a CTC do solo.

Estima-se que de 55 a 80 % do C-orgânico presente no lodo seja recalcitrante (Terry et al., 1979a). Diversos trabalhos têm mostrado que, quando adicionado em solos aeróbios, o C-orgânico presente no lodo de esgoto apresenta uma fase inicial de rápida degradação seguida por outra de estabilização progressiva (Miller, 1974; Terry et al., 1979a, Terry et al., 1979b; Levi-Minzi et al., 1990) decorrente da presença, em sua fração orgânica, de compostos estáveis como lignina, celulose, lipídeos, substâncias húmicas, graxas, ceras, óleos e resinas (Pagliai et al., 1981; Clapp et al., 1986; Andrade,

2004). A degradação mais lenta do lodo quando comparado a outros materiais orgânicos tem sido atribuída ao processo de estabilização que este resíduo recebe durante as etapas de tratamento do esgoto.

Hohla et al. (1978), aplicaram uma carga acumulada de 297,5 t ha⁻¹ (base seca) de lodo de esgoto anaeróbio num solo durante 6 meses. Os teores de C-orgânico do solo aumentaram, neste período, de 9,5 para 22,9 g kg⁻¹. No entanto, estudos de fracionamento revelaram que do C-orgânico presente no solo tratado com lodo, 10,9% era C-carboidrato e 11,9% era de óleos e graxas enquanto que no solo testemunha estas frações representaram, respectivamente, 18,9 e 1,67%.

Estudos que avaliaram o efeito do lodo sobre a microbiota do solo mostraram que a adição deste resíduo ao solo pode diminuir a biodiversidade da comunidade heterotrófica do solo, embora a biomassa microbiana nem sempre seja afetada (Kuperman & Carreiro, 1990; Banerjee et al., 1997; Reber 1992). Efeitos mais severos sobre a biomassa microbiana foram verificados, apenas, em solos tratados com lodos que apresentavam, em sua composição, altas concentrações de metais pesados.

2.3 Comportamento de pesticidas em solos tratados com lodo de esgoto

O efeito do lodo de esgoto aplicado ao solo no comportamento de pesticidas, ainda é pouco conhecido, o que é atribuído à insipiência dos estudos relacionados a este assunto.

Num estudo que avaliou o efeito do lodo de esgoto na biodegradação do diuron e outros treze pesticidas Doyle et al. (1978) observaram que, dos quatorze pesticidas estudados, metade teve sua taxa de biodegradação diminuída pela adição do resíduo e os demais apresentaram maior biodegradação ou não foram afetados. Estes autores avaliaram, ainda, o efeito do lodo de esgoto na atividade microbiana e concluíram que a atividade microbiana foi maior no solo tratado com o resíduo.

Perrin-Ganier et al. (2001), estudaram o efeito da adição de lodo na atividade microbiana do solo e na biodegradação do herbicida isoproturon e concluíram que a adição do resíduo aumentou a atividade microbiana, mas não interferiu significativamente na biodegradação do herbicida.

O efeito da adição de lodo de esgoto na sorção do herbicida atrazina foi estudado por Celis et al. (1998). Estes autores constataram que a sorção da atrazina foi muito superior em solos que receberam aplicação do resíduo e atribuíram este fato à alta capacidade sortiva do material recalcitrante presente no resíduo, estes resultados estão de acordo com os encontrados por O'Connor et al. (1981), Jin and O'Connor (1990) Barriuso et al. (1997), Graber et al. (1997), e Sluszny et al. (1999) que constaram aumento da sorção e diminuição do transporte pela adição de lodo aos solos.

Graber et al. (2001) estudaram, em condições de campo com irrigação, o efeito da adição de lodo no transporte de bromacil, atrazina e terbuthilazina e constataram que a adição de lodo pode aumentar o transporte destes pesticidas. Os autores sugeriram que este aumento pode ser atribuído a formação de complexos entre a molécula e partículas do lodo que permanecem em solução. Comparando os resultados obtidos neste trabalho com aqueles obtidos em condições de laboratório os autores concluíram que a avaliação do transporte de pesticidas com base em experimentos de sorção e de colunas realizados em condições de laboratório pode levar a conclusões errôneas sobre o efeito do lodo neste processo.

2.4 Herbicida diuron

O diuron, [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] (figura 1), é um herbicida pertencente ao grupo químico das feniluréias, que apresenta amplo espectro de ação e pode ser aplicado em pré ou pós-emergência. Seu uso é recomendado para diversas culturas, sendo intensivamente aplicado em cana-de-açúcar (Musumeci et al., 1995).

As principais características desta molécula relacionadas ao seu comportamento são a baixa solubilidade em água, 40 mg L^{-1} a 25°C (Montgomery, 1997); $\log K_{ow}$ de 2,85 (Luchini, 1987) e 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 and James, 1991).

A principal forma de dissipação do diuron no solo é a degradação microbiológica (figura 1). A fotodegradação é significativamente importante apenas quando a molécula permanece na superfície do solo por vários dias ou semanas (Hess and Warren, 2002).

A sorção do diuron no solo tem sido atribuída, principalmente, a matéria orgânica do mesmo. Diversos estudos mostraram que o comportamento sortivo do herbicida apresenta correlação significativa com os teores de matéria orgânica e CTC do solo (Liu et al., 1970; Helling, 1971; Grover, 1975; Peck et al., 1980; Spurlock & Biggar, 1994; Rocha, 2003). Assim, solos com baixos teores de matéria orgânica apresentam alto potencial de lixiviação do herbida. 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 tem 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. (2004) 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.

Figura 1 - Esquema geral de biodegradação do herbicida diuron e metabólitos formados.

(1) 3,4-diclorofenilureia, (2) N-(3,4-diclorofenil)-N-metilureia, (3) 3,4-dicloroanilina

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Solos

Os dois solos utilizados nos experimentos foram coletados na Estação Experimental da ESALQ/USP, situada no município de Itatinga, São Paulo. Foram escolhidos solos com granulometria e conteúdo de carbono orgânico contrastantes, sendo, o local de coleta, desprovido da adição de resíduos orgânicos como vinhaça, torta de filtro, cinzas e lodo de esgoto. A amostragem foi realizada na camada de 0-20 cm, e após a coleta uma parte das amostras foi secada ao ar e peneirada em malha de 2mm; estas amostras foram utilizadas para análise das propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos solos. Para os ensaios de biodegradação, sorção, atividade e biomassa microbiana as amostras de solo foram peneiradas (2mm) e armazenadas com a umidade natural em câmara fria (4°C) até o início do experimento.

3.1.1 Análises químicas, físicas e mineralógicas dos solos

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).

Análises químicas

- Matéria orgânica: obtida pela oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso com sulfato ferroso amoniacal;
- Teores de óxidos (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3): obtidos após ataque do solo com ácido sulfúrico.
- pH em água, em KCl 1 mol L^{-1} e pH em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: foram determinados utilizando a relação 1:2,5;
- Fósforo: extraído do solo por resina trocadora de íons e determinado em extrato ácido de cloreto de sódio;
- Ca, Mg, K e P: extraídos do solo por resina trocadora de íons;
- Al: determinado em solução de sal neutro KCl 1 mol L^{-1} ;
- H + Al: extração com acetato de cálcio a pH 7,0.

A partir das análises anteriores foram calculados:

- T (capacidade de troca catiônica a pH 7,0) = $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + (\text{H} + \text{Al})$;
- V % (saturação por bases) = $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+) / \text{T}] \times 100$;
- m % (saturação por alumínio) = $[\text{Al}^{3+} / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Al}^{3+})] \times 100$
- Ki (índice de intemperização) = $(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3) \times 1,7$ e
- $\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{água}}$

Análises físicas

- Determinação da argila dispersa em água;
- Análise granulométrica pelo método do densímetro.

A partir das análises anteriores foi calculado:

- Grau de floculação = $100 \times (\text{argila total} - \text{argila dispersa em água}) / \text{argila total}$

Com base nas análises realizadas os solos foram classificados como Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, A moderado, textura média (LVA) e Latossolo Vermelho distrófico típico, A moderado, textura argilosa (LV).

As características químicas, físicas e os teores de óxidos dos solos LVA e LV encontram-se descritos nas tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

Tabela 2. Caracterização química dos solos

Solo	N	M.O.	P	K	Ca	Mg	Al	H + Al	T	V	m
	----g kg ⁻¹ ----		mg dm ⁻³	-----mmol _c dm ³ -----						-----%-----	
LVA	0,8	25	3,5	0,09	1,0	1,0	7,4	44,5	46,6	4,5	78,0
LV	2,0	44	8,4	0,36	20,5	20,5	2,6	57,2	98,6	41,9	5,9

M.O.= matéria orgânica; T = capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7,0; V= saturação por bases
m= saturação por alumínio

Tabela 3. Valores de pH e caracterização física dos solos

Solo	pH		Δ pH ¹		Areia	Silte	Argila	ADA	Grau de floculação ²
	H ₂ O	CaCl ₂	KCl		-----%-----				
LVA	5,26	4,00	4,11	-1,15	778,7	121,2	100,1	20,2	80
LV	5,47	4,73	4,98	-0,49	265,0	168,0	567,0	42,0	92

ADA = argila dispersa em água

Tabela 4. Quantidades de óxidos e índice Ki

Solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ki
	-----g kg ⁻¹ -----			
LVA	15,0	30,4	17,5	0,84
LV	124,0	168,4	173,8	1,25

¹ O Δ pH é utilizado para estimar a carga elétrica líquida do solo. Valores negativos de Δ pH ($\text{pH}_{\text{KCl}} < \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) indicam predominância de cargas negativas, enquanto valores de Δ pH positivos indicam predominância de cargas positivas no solo.

² O grau de floculação indica a porcentagem de argila floculada em relação a argila total do solo. É um parâmetro particularmente importante na diferenciação de solos da classe dos Latossolos, já que estes geralmente apresentam microagregação forte, a qual é verificada através deste parâmetro.

3.2 Lodo de esgoto

O lodo de esgoto utilizado nos ensaios foi obtido junto a Estação de Saneamento de Jundiaí. A escolha da dose utilizada nos experimentos baseou-se num fornecimento de nitrogênio para soqueira de cana, de aproximadamente 80 kg ha^{-1} . A dose de lodo necessária foi calculada com base no teor de nitrogênio do lodo utilizado (2,8 %) e sua taxa de mineralização (28 % em 120 dias). Para fins de comparação foi utilizada a dose calculada (10 t ha^{-1}), o dobro da dose (20 t ha^{-1}) e uma testemunha sem o lodo.

Para facilitar a homogeneização do lodo com o solo, o resíduo foi secado ao ar durante uma semana e após este período sua umidade diminuiu para 60 %.

O lodo selecionado é advindo de esgoto tratado por meio de lagoas aeradas, seguidas de lagoas de decantação (idade média de 1 ano). Posteriormente, o resíduo passa por um processo de desidratação com polímeros sintéticos e, em etapa complementar, é compostado durante 120 dias. No processo de compostagem, a temperatura do resíduo atinge, aproximadamente, $70\text{-}75^\circ\text{C}$ o que é importante para sua melhor adequação ao uso na agricultura devido a inativação de microrganismos patogênicos, como coliformes, *Salmonella*, *Streptococcus* e *Aspergillus*. A compostagem maximiza a decomposição dos componentes orgânicos do lodo através do metabolismo de microrganismos, possibilitando a formação de substâncias húmicas mais estáveis, as quais são menos efetivas como substrato orgânico e como fonte de energia aos microrganismos (Hernández –Apaolaza et al, 2000).

Para a caracterização química do resíduo foram empregados os métodos SW 3051 da EPA-US, para metais; Kjeldahl para nitrogênio total e digestão com dicromato de potássio para carbono orgânico. Os teores de metais pesados presentes no lodo (tabela 5) estiveram dentro dos valores permitidos na Norma P4. 320 (CETESB, 1999) da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, que regula o uso de lodo de esgoto em áreas agrícolas do estado de São Paulo.

Tabela 5. Caracterização química do lodo de esgoto utilizado neste estudo

Parametro	Unidade	Base seca
pH (em água)	----	5,8
Umidade	%	80,5
Sólidos voláteis	%	64,9
Carbono orgânico	g kg ⁻¹	306,7
Nitrogênio total	g kg ⁻¹	28,3
C/N ³	---	10,8
Fósforo	g kg ⁻¹	5,9
Potássio	mg kg ⁻¹	2,1
Cálcio	mg kg ⁻¹	10,6
Enxofre	mg kg ⁻¹	4,2
Magnésio	mg kg ⁻¹	14,9
Boro	mg kg ⁻¹	14,8
Cobre	mg kg ⁻¹	800
Ferro	mg kg ⁻¹	15011
Manganês	mg kg ⁻¹	429
Molibdênio	mg kg ⁻¹	ND ⁽¹⁾
Zinco	mg kg ⁻¹	874
Sódio	mg kg ⁻¹	1354
Alumínio	mg kg ⁻¹	22362
Arsênio	mg kg ⁻¹	ND
Cádmio	mg kg ⁻¹	12,5
Chumbo	mg kg ⁻¹	106
Cromio total	mg kg ⁻¹	108,1
Mercurio	mg kg ⁻¹	ND
Níquel	mg kg ⁻¹	30,3
Bário	mg kg ⁻¹	373
Cobalto	mg kg ⁻¹	115

(1) ND – Não detectado (concentrações menores do que 1,0 mg kg⁻¹)

3.3 Diuron

O herbicida utilizado neste estudo foi o diuron. Nos ensaios de biodegradação e sorção foram utilizados o herbicida não-radiomarcado (pureza química de 96 %) e radiomarcado (¹⁴C-marcado uniformemente no anel, pureza radioquímica de 99 %). Para

³ A baixa relação C/N (< 20) do lodo de esgoto está relacionada aos altos teores de nitrogênio do material de origem e ao processo de obtenção deste resíduo. Para reduzir a carga poluidora dos esgotos sua matéria orgânica é degradada por microrganismos através da respiração. Neste processo o carbono orgânico é liberado na forma de dióxido de carbono, metano e outros compostos voláteis. A energia obtida através da respiração é utilizada pelos microrganismos na síntese de compostos celulares ricos em nitrogênio. Após a morte celular o N, presente nos compostos formados, torna-se disponível novamente. Assim, à medida que a decomposição dos compostos orgânicos avança, ocorre diminuição de C e acúmulo de N, o que culmina na diminuição da relação C/N no resíduo formado, o lodo de esgoto.

avaliação da biomassa e atividade microbiana utilizou-se somente o produto grau técnico.

3.4 Avaliação da biodegradação, atividade e biomassa microbiana

3.4.1 Determinação da umidade de incubação

Durante o período de incubação a umidade dos solos foi mantida a 60 % da capacidade de campo das misturas (solo + lodo). A capacidade de campo dos solos foi determinada pelo método do torrão separado pela frente de molhamento, descrito por Costa (1983). Em uma amostra de 150 g de solo, contida em béquer de 500 mL, foram gotejados 2 mL de água destilada em 40 segundos. Após esse procedimento, realizado com três repetições, o torrão úmido formado (separado do resto do solo pela frente de molhamento) foi colocado em uma placa de Petri e levado à estufa a 100°C, por 24 horas. O torrão foi pesado, e a capacidade de campo foi calculada pela diferença entre as massas das amostras úmida e seca.

3.4.2 Pré – incubação do solo com o lodo de esgoto

Antes de iniciar os ensaios de biodegradação, atividade e biomassa microbiana os solos permaneceram incubados com o lodo de esgoto, nas doses 0, 10 e 20 t ha⁻¹ (base seca), por um período de três dias em sala climatizada (22°C) e escura. A pré-incubação teve por objetivo a ativação da microbiota do solo, sem, no entanto, exaurir as reservas de substâncias facilmente decomponíveis presentes no lodo. No campo, o intervalo de tempo entre a aplicação do lodo e a do herbicida é bastante variável. Geralmente, aplica-se o lodo e logo após o primeiro episódio de chuva aplica-se o herbicida.

3.4.3 Biodegradação do diuron

O ensaio de biodegradação foi conduzido em delineamento experimental inteiramente casualizado, em arranjo fatorial 2x3. Os fatores utilizados foram: solos (Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho) e doses de lodo (testemunha, 10 e 20 t ha⁻¹). Os tratamentos utilizados no ensaio estão descritos na tabela 6.

Tabela 6. Tratamentos utilizados no ensaio de biodegradação

Tratamento	Dose de lodo de esgoto t ha ⁻¹ (base seca)	Solo
LVA00	testemunha	LVA
LVA10	10	LVA
LVA20	20	LVA
LV00	testemunha	LV
LV10	10	LV
LV20	20	LV

3.4.3.1 Preparo da solução de trabalho do herbicida

A quantidade total de ingrediente ativo utilizado foi de 167 µg 50 g⁻¹ de solo, correspondente a 4kg de i.a. (ingrediente ativo) por hectare, dose máxima do herbicida recomendada para a cultura da cana-de-açúcar. O cálculo da dose aplicada em 50 g de solo, baseou-se numa profundidade de 10 cm e densidade do solo de 1,2 g cm⁻¹. Dos 167 µg aplicados 3,42 µg corresponderam ao produto radiomarcado, o qual apresentou atividade específica de 2,43 MBq mg⁻¹. O produto grau técnico e o radiomarcado foram solubilizados em acetona, resultando num total de 300 µL de solução de trabalho para cada 50 g de terra.

3.4.3.2 Condução do experimento

Mineralização do diuron

Amostras de 50g de solo (base seca) foram incubadas com lodo de esgoto e o herbicida diuron em frascos de Bartha, hermeticamente fechados, durante 63 dias. Os frascos foram mantidos em sala climatizada e escura, à temperatura de 22°C ± 2 e umidade correspondente a 60 % da capacidade de campo das misturas.

O¹⁴CO₂ liberado pela mineralização do herbicida foi capturado em 10 mL de solução de hidróxido de sódio 0,2 mol L⁻¹, formando Na₂¹⁴CO₃ (figura 2). A radioatividade presente no Na₂¹⁴CO₃ foi determinada por espectrometria de cintilação

líquida (ECL) nos dias 1 ,3 ,7 ,14 ,21 , 28, 35, 42, 49, 56 e 63 após a aplicação do herbicida, sendo a soda substituída após cada medição.

Figura 2 - Frasco de Bartha utilizado no estudo de mineralização do herbicida

Foram utilizadas 4 repetições para cada tratamento, resultando num total de 24 unidades experimentais representadas pelos frascos de Bartha.

Extração do herbicida e determinação dos metabólitos formados

Ao final do período de incubação, o herbicida e seus metabólitos presentes no solo foram extraídos. Para a extração, os 50 g de solo contidos nos frascos de Bartha foram removidos e transferidos para tubos de centrifuga, com capacidade para 250 mL, aos quais foram adicionados 150 mL de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹. Os tubos foram agitados por 2 horas a 120 rpm e após este período, a suspensão foi centrifugada a uma velocidade de 10000 rpm durante 15 minutos, o sobrenadante foi retirado e reservado. Às amostras de solo remanescentes nos frascos foram adicionados 100 mL de metanol (puro para análise) e o procedimento descrito foi repetido. Ao todo foram realizadas 3 extrações com metanol, que resultaram na formação de, aproximadamente, 300 mL de sobrenadante para cada frasco de Bartha. Este volume foi concentrado por rotaevaporação e ressuspendido em 10 mL de metanol, dos quais 100 µL foram utilizados para leitura da radioatividade emitida no cintilador líquido e 200 µL foram aplicados em placa de cromatografia de camada delgada (TLC) para determinação dos metabólitos formados. As placas foram eluídas em hexano-acetona (6:1) e após sua

secagem, procedeu-se a detecção dos metabólitos no Automatic TLC-Linear Analyser Berthold. Este mesmo procedimento descrito foi realizado para o sobrenadante que havia sido reservado após a extração com CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Determinação do resíduo ligado e fechamento do balanço de massa

As amostras de solo remanescentes nos frascos de centrífuga, após as extrações, foram removidas e alíquotas de 400 mg foram oxidadas, em oxidador biológico para determinação da radioatividade presente na amostra, possibilitando o fechamento do balanço de massa e a determinação do resíduo ligado formado.

3.4.4 Atividade e biomassa microbiana

Para avaliação da atividade e biomassa microbiana foram utilizados os tratamentos descritos na tabela 7.

Tabela 7. Tratamentos utilizados no ensaio de atividade microbiana

Tratamento	Dose de lodo de esgoto t ha^{-1} (base seca)	Solo	Herbicida⁽¹⁾
LVA00	testemunha	LVA	Diuron
LVA10	10	LVA	Diuron
LVA20	20	LVA	Diuron
LVASH	testemunha	LVA	Sem herbicida
LV00	testemunha	LV	Diuron
LV10	10	LV	Diuron
LV20	20	LV	Diuron
LVASH	testemunha	LV	Sem herbicida

(1) O herbicida foi aplicado na dose correspondente a 4 kg de i.a. (ingrediente ativo) ha^{-1} . Foi utilizado somente o produto grau técnico.

Semelhante ao ensaio de biodegradação o experimento foi conduzido em frascos de Bartha, hermeticamente fechados, que foram mantidos em sala climatizada e escura, à temperatura de $22^\circ\text{C} \pm 2$ e umidade correspondente a 60 % da capacidade de campo das misturas, por um período de 63 dias.

3.4.4.1 Atividade microbiana

Para avaliação da atividade microbiana 1 g solo (base úmida) foi removido do frasco de Bharta e transferido para um Erlenmeyer (50 mL), onde foram aplicados 300 µL de ^{14}C -glicose na concentração de 2 µmol mL⁻¹. Em um copinho, preso a parte inferior da rolha utilizada para tampar o Erlenmeyer, foram colocados 250 µL de monoetanolamina e uma fita de papel. A monoetanolamina foi utilizada para capturar o $^{14}\text{CO}_2$ liberado pela mineralização da glicose e a fita de papel foi empregada para aumentar a superfície de contato entre a monoetanolamina e o $^{14}\text{CO}_2$ liberado. Após uma hora de incubação, o conteúdo do copinho (fita de papel + monoetanolamina) foi depositado num frasco de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora e a leitura da radioatividade presente foi determinada no cintilador líquido. O procedimento descrito foi realizado em duas replicatas de cada unidade experimental nos dias 0,1,3,7,14,21,28,35,42,49,56 e 63 após a aplicação do herbicida.

Calculou-se a atividade microbiana pela seguinte fórmula:

$$X = (A/Ao) \times (C/M) \times (V/T)$$

Onde:

$$X = \mu\text{mol } ^{14}\text{C-glicose consumida g}^{-1} \text{ solo seco h}^{-1}$$

A = Atividade da amostra (dpm)

Ao = Atividade do padrão de ^{14}C -glicose (dpm)

C = Concentração da solução de ^{14}C -glicose (µmol mL⁻¹)

M = Massa de solo seco (g)

V = Volume da solução de ^{14}C - glicose (µL)

T = Tempo de incubação (h)

3.4.4.2 Biomassa microbiana

A biomassa microbiana foi avaliada logo após a aplicação do herbicida, e ao final do experimento, 63 dias. Os tratamentos utilizados no experimento de biomassa foram os mesmos utilizados para determinação da atividade microbiana e cada tratamento constou de 3 repetições. O método utilizado foi o da fumigação-extração⁴, descrito por Vance et al. (1987).

3.5 Sorção

A sorção do foi avaliada pelo método “batch” logo após a adição do lodo ao solo e após um período de incubação da mistura de 63 dias. Os tratamentos utilizados foram os mesmos descritos para o ensaio de biodegradação, porém o herbicida foi aplicado em 5 concentrações. O experimento foi conduzido em delineamento experimental inteiramente casualizado, em arranjo fatorial 2x2x3. Os fatores utilizados foram: solos (Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho); tempo de incubação do lodo com o solo (0 e 63 dias) e doses de lodo (testemunha, 10 e 20 t ha⁻¹).

3.5.1 Preparo da solução do herbicida

Para obtenção das 5 concentrações do herbicida foi utilizada uma solução estoque de diuron em acetona. A partir desta solução foram obtidas soluções nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,33; 5,0 e 10,0 µg mL⁻¹ de diuron. Os correspondentes marcados com o radioisótopo carbono-14 foram diluídos em cada uma destas soluções de forma a apresentar atividade de 0,33 kBq mL⁻¹.

⁴ Neste método, o carbono, elemento presente em maior quantidade na biomassa microbiana, é determinado por diferença entre amostras de solo fumigadas e não fumigadas. A fumigação promove a morte dos microrganismos, os quais tem seu conteúdo de carbono das células, liberado para o meio, no caso, o solo. O método baseia-se na premissa de que o extrator usado (K₂SO₄) é competente para extrair do solo somente o carbono presente no meio, não extraindo o carbono contido no interior das células microbianas.

3.5.2 Incubação do solo com o lodo de esgoto

Para avaliar o efeito do tempo de incubação do solo com o lodo de esgoto, 100 g de terra foram incubados com o correspondente a 0, 10 e 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto (base seca). Foram utilizadas 3 repetições para cada tratamento, os frascos foram mantidos, durante 63 dias, no escuro a temperatura de 27 ± 2 °C e umidade correspondente a 60 % da capacidade de campo das misturas.

3.5.3 Condução do experimento

Amostras de 4 g de solo, foram transferidas para tubos de centrífuga de 50 mL, aos quais adicionou-se 10 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Posteriormente, o herbicida foi aplicado nas 5 concentrações pré-estabelecidas. Os tubos foram fechados e agitados por 24 horas em agitador horizontal (120 agitações min⁻¹). Após este período procedeu-se a centrifugação dos tubos a 2500 rpm durante 10 minutos. Aliquotas de 1 mL dos sobrenadantes foram removidas para análise por espectrometria de cintilação líquida (ECL). A figura 3 ilustra os procedimento descrito.

O experimento foi conduzido com 3 repetições para cada tratamento e um branco (solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ com herbicida sem solo), utilizado como padrão para todas as concentrações do herbicida.

A quantidade de herbicida sorvido foi determinada por diferença entre a concentração da solução padrão (branco) e a concentração do herbicida na suspensão do solo.

Figura 3 - Representação esquemática do ensaio de sorção

3.6 Dessorção

Após a retirada de 1 mL do sobrenadante para determinação da concentração de herbicida sorvido, o sobrenadante foi descartado e foram adicionados aos tubos de centrifuga 10 mL de solução de CaCl_2 0,01 M sem herbicida. As amostras foram novamente agitadas, centrifugadas, e alíquotas de 1 mL do sobrenadante foram retiradas para análise por espectrometria de cintilação líquida (ECL).

3.7 Cálculos de sorção e dessorção

3.7.1 Quantidade de herbicida sorvido

A quantidade de herbicida sorvido por grama de solo, para cada concentração, foi determinada pela seguinte equação:

$$S = V / M (C_b - C_e)$$

Onde:

S = quantidade de herbicida sorvido por grama de solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)

V = volume de solução de herbicida adicionado (mL)

M = massa de solo (g)

C_b = concentração de herbicida na solução padrão (branco) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)

C_e = concentração de herbicida na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

3.7.2 Quantidade de herbicida dessorvido

A quantidade de herbicida dessorvido por grama de solo, para cada concentração, foi determinada pela seguinte equação:

$$D = (C_e^d \cdot V^d - C_e^a \cdot V_R) / M$$

Sendo:

D = quantidade de herbicida dessorvido por grama de solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)

V^d = volume de solução aquosa de CaCl_2 adicionado (mL)

C_e^d = concentração de herbicida na solução em equilíbrio com o solo após o processo de dessorção ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

C_e^a = concentração de herbicida na solução em equilíbrio com o solo obtida no processo de sorção ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

V_R = Volume remanescente do processo anterior (mL).

M = massa de solo (g)

3.7.3 Isotermas de sorção e dessorção

Isotermas de sorção e dessorção são equações matemáticas utilizadas para descrever convenientemente os processos de sorção e dessorção de solutos pela matriz do solo em termos quantitativos. Ela é obtida pela relação gráfica entre a concentração sorvida/dessorvida de herbicida na fase sólida e aquela remanescente na solução após atingido o equilíbrio com o solo.

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

$$S = K_f \cdot C_e^N$$

Sendo a forma linear desta equação dada por:

$$\log S = \log K_f + N \log C_e$$

Onde:

S = quantidade do herbicida sorvido/dessorvido ($\mu\text{g g}^{-1}$)

C_e = concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g mL}^{-1}$)

K_f = coeficiente de sorção ou dessorção

N = grau de linearidade da isoterma.

3.7.4 Coeficiente de partição (K_d)

O coeficiente de partição K_d representa a relação entre a concentração de pesticida sorvido no solo (S) e sua concentração na solução de equilíbrio (C_e).

$$K_d = S/C_e$$

3.8 Estatística

Foi utilizado o teste de Tukey ao nível de 5 % de significância para os dados de liberação de $^{14}\text{CO}_2$ acumulado, biomassa e atividade microbiana, coeficiente de partição e % dessorvida.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Mineralização do herbicida

A figura 4 apresenta a liberação semanal de $^{14}\text{CO}_2$ (em relação ao aplicado) proveniente da mineralização do diuron nos solos Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Todos os tratamentos apresentaram degradação baixa nos primeiros dias, evoluindo para uma fase de degradação intensa e, após este período, a mineralização diminuiu progressivamente até tornar-se constante. A baixa degradação inicial ou *lag fase* pode ser atribuída a fase de multiplicação dos microrganismos capazes de degradar a molécula (Kubiak et al., 1995; Perrin-Ganier et al., 2001).

Figura 4 - Liberação de $^{14}\text{CO}_2$ (%) proveniente da mineralização do herbicida ^{14}C -diuron nos solos Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico, textura média, e Latossolo Vermelho distrófico típico, textura argilosa

O tempo de contato entre o pesticida e o solo influencia a extensão do processo de mineralização (Rijnaarts et al, 1990; Scow & Alexander, 1992 e Bosma et al, 1997). A diminuição deste processo, que foi verificada após algumas semanas de incubação, pode ser decorrente da maior retenção do herbicida à matriz do solo. As moléculas retidas tornam-se menos susceptíveis ao ataque microbiano.

A adição de lodo de esgoto diminuiu significativamente a degradação do diuron (figura 5). No solo LVA o total mineralizado após 63 dias de incubação diminuiu de 5,9 %, na testemunha, para 3,6 e 3,1 % nos solos tratados, respectivamente, com 10 e 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto. No solo LV essa redução foi de 4,9 % para 3,3 e 2,8 % nos solos tratados com lodo. A análise destes valores sugere que a redução na taxa de mineralização está mais relacionada à presença ou não do lodo do que a dose utilizada. Resultados similares foram encontrados por Doyle et al. (1978) que observaram taxas de mineralização de 3,6; 1,5 e 1,4 % para o diuron, num solo tratado com 0, 50 e 100 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, respectivamente.

Figura 5 - Liberação de ¹⁴CO₂ (%) acumulado proveniente da biodegradação do diuron nos solos Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico, textura média, e Latossolo Vermelho distrófico típico, textura argilosa, após 63 dias de incubação

Em todos os tratamentos a mineralização do diuron foi baixa, provavelmente, porque foram utilizados solos sem histórico de aplicação do herbicida. Dellamatrice et al. (2004) avaliaram a mineralização do diuron e a biomassa microbiana em solos com e

sem aplicação prévia do herbicida. Estes autores observaram que a mineralização foi sete vezes maior no solo com aplicação prévia, enquanto a biomassa não sofreu alterações significativas. Resultados similares foram observados por Cullington & Walker (1999) e Rouchard et al. (2000).

4.2 Biomassa e atividade microbiana

A biomassa microbiana (figura 6), ao contrário da mineralização do diuron, foi significativamente maior no solo LV do que no solo LVA. Não foram encontradas diferenças significativas para as doses de lodo de esgoto aplicadas e tempo de incubação. Porém, houve uma tendência de aumento da biomassa pela aplicação do resíduo.

A presença ou ausência do herbicida também não influenciou significativamente a biomassa microbiana. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Dellamatrice et al. (2004) que avaliaram, ainda, o número de fungos, bactérias e actinomicetos, nos solos com e sem diuron e concluíram que o número de bactérias e fungos foi aumentado com a aplicação do herbicida. Porém, deve-se salientar que estudos desta natureza não avaliam a diversidade de espécies no solo e, portanto, não são válidos para inferir sobre o impacto do herbicida na comunidade microbiológica do mesmo.

Os resultados de atividade microbiana (figura 7) foram similares aos encontrados para biomassa, não sendo observadas diferenças significativas entre as doses de lodo de esgoto utilizadas e a presença ou ausência do herbicida.

Provavelmente, o lodo de esgoto não influenciou significativamente a biomassa e atividade microbiana dos solos em decorrência dos altos teores de substâncias recalcitrantes presentes em sua fração orgânica. Andrade (2004) analisou a composição química da fração orgânica do lodo de esgoto oriundo da ETE de Jundiaí (lodo utilizado neste estudo) e encontrou 30,6 % de lignina, 28,6 % de celulose e 27,6 % de proteína em sua fração orgânica. Segundo Hernández-Apaolaza et al (2000) a predominância destas substâncias no resíduo resulta em sua menor efetividade como substrato orgânico e como fonte de energia aos microrganismos.

Figura 6 - Carbono da biomassa microbiana nos solos Latossolo Vermelho Amarelo distrófico típico, textura média, e Latossolo Vermelho distrófico típico, textura argilosa

Figura 7 - Atividade microbiana nos solos Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, textura média, e Latossolo Vermelho distrófico típico, textura argilosa

Os resultados de atividade e biomassa microbiana evidenciaram que a menor mineralização do herbicida nos solos com lodo não esteve relacionada ao efeito do resíduo sobre os microrganismos do solo; visto que a menor degradação do herbicida não foi acompanhada da diminuição da atividade e biomassa microbiana e que estes parâmetros microbiológicos foram maiores no solo LV, onde o herbicida apresentou menor mineralização.

4.3 Extração do herbicida

A tabela 8 apresenta as porcentagens de ^{14}C extraído dos solos (em relação ao aplicado) e os valores de K_d aparente obtidos após 63 dias de incubação. A dessorção (extraído em CaCl_2 $0,01\text{mol L}^{-1}$) foi menor nos solos tratados com lodo de esgoto.

Os resíduos extraíveis foram comparados em termos de K_d^{ap} , que representa a relação entre a quantidade de herbicida sorvido, mas na forma lábil (extraído com metanol) e sua quantidade na solução do solo (extraída com CaCl_2). Este parâmetro foi utilizado para avaliar a força de retenção da molécula à matriz do solo. Desta forma os maiores valores de K_d^{ap} nos solos tratados com lodo indicam que a força de retenção do diuron foi maior onde o resíduo esteve presente.

A formação de metabólitos, semelhante à mineralização, foi menor nos solos tratados com lodo de esgoto. O solo LV apresentou maior formação de metabólitos que o LVA. Neste solo, talvez estejam presentes, em maiores quantidades, microrganismos capazes de degradar parcialmente a molécula, ou que atuem somente em alguma das fases de degradação (Bollag & Liu, 1990; Alexander, 1994).

Tabela 8. Porcentagens (em relação ao aplicado) de ^{14}C extraído em metanol e CaCl_2 , formação de metabólitos e valores de K_d aparente

Lodo de esgoto (t ha ⁻¹)	Extraído		K _d ^{ap} L kg ⁻¹	¹⁴ C-Metabólitos ^{/1}	¹⁴ C-diuron ^{/2}
	Metanol (%)	CaCl ₂ (%)		% do extraído	
Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico					
00	61,15 b*	6,17 a	29,8 c	14,5 a	85,0 b
10	66,07 a	4,48 b	44,7 b	8,6 b	91,4 a
20	66,91 a	4,00 c	50,2 a	8,3 b	91,6 a
Latossolo Vermelho distrófico típico					
00	62,46 c	5,56 a	33,7 c	18,2 a	79,9 b
10	65,11 b	4,51 b	43,5 b	10,2 b	87,7 a
20	68,70 a	3,80 c	54,4 a	9,6 c	87,9 a

* Para cada solo, letras iguais nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de significância.

/1 Rf = 0,28

/2 Rf = 0,36

4.4 Formação de resíduo ligado

A formação de resíduo ligado foi maior nos solos com lodo de esgoto em relação à testemunha e no solo LV em relação ao LVA (figura 8). Embora as diferenças entre os tratamentos tenham sido significativas a variação na porcentagem de resíduo ligado formado foi pequena, com valores variando de 24,7 a 32, 2 %.

A formação de resíduo ligado é atribuída ao aumento das forças de ligação com o tempo de contato e a penetração do pesticida na matéria orgânica do solo ou em poros de minerais. Entre estes mecanismos, inclui-se a formação de ligações covalentes da molécula original ou de seus metabólitos, sorção dentro de partículas do solo e difusão em micro e macro poros (Gevao et al., 2000). A formação de resíduo ligado é de grande importância em estudos de destino dos pesticidas no ambiente. Quando estes resíduos são formados, a biodisponibilidade dos pesticidas é reduzida e, como consequência, reduz-se, também, a mobilidade e atividade biocida, devido a forte ligação com a matriz do solo (Buraue & Führ, 2000).

A determinação do resíduo ligado possibilitou o fechamento do balanço de massa. A recuperação do ^{14}C -diuron aplicado (mineralizado + extraído com metanol e CaCl_2 0,01 mol L^{-1} + resíduo ligado) variou de 97,9 a 107,6 % (apêndice 1).

Figura 8 - Formação de resíduo ligado (% do aplicado) do herbicida diuron nos solos Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, textura média, e Latossolo Vermelho distrófico típico, textura argilosa, após 63 dias de incubação

É amplamente assumido que os microrganismos podem utilizar moléculas presentes na solução do solo, ou sorvidas as superfícies externas dos agregados do solo e que moléculas retidas no interior destes agregados necessitam ser transferidas para a parte exterior para que possam ser degradadas (Alexander, 1994; Nan & Alexander, 1998). Vários estudos de laboratório relatam que a extensão da mineralização parece ser função do tempo de contato entre o pesticida e o solo e que as propriedades da matéria orgânica afetam os processos de sorção e dessorção, que também influenciam a degradação e mineralização dos pesticidas (Rijnaarts et al., 1990; Scow & Alexander, 1992; Scribner et al., 1992; Guerin & Boyd, 1992; Bosma et al., 1997; Chung & Alexander 1998 e Lamoureux & Brownawell, 1999). Assim, o aumento na formação de resíduo ligado e na força de retenção do diuron nos solos tratados com lodo, aliados à diminuição da mineralização e da formação de metabólitos, evidenciam que houve

menor biodisponibilidade da molécula nestes solos, decorrente da maior retenção do herbicida nos solos tratados com lodo de esgoto.

4.5 Sorção

A figura 9 apresenta as isotermas de sorção dos solos LVA e LV, sem incubação e após 63 dias de incubação com lodo de esgoto. Os parâmetros derivados da equação de Freundlich encontram-se nas tabelas 9 e 10, solos LVA e LV, respectivamente.

Figura 9 - Isotermas de sorção dos solos Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, A moderado, textura média (LVA) e Latossolo Vermelho distrófico típico, A moderado, textura argilosa (LV) sem incubação e após 63 dias de incubação, sendo: (—) testemunha, (▲) 10 t ha⁻¹ e (●) 20 t ha⁻¹

Tabela 9. Parâmetros derivados da equação de Freundlich, coeficiente de partição (K_d) e ΔK_d para sorção no solo Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, A moderado, textura média

Lodo de esgoto t ha ⁻¹	Parâmetros de Freundlich - Sorção			K _d L kg ⁻¹	Δ K _d ¹ %
	K _f	N	R ²		
Sem incubação					
00	4,61 ± 0,24	0,84 ± 0,01	0,99	5,54 ± 0,71 b	---
10	4,91 ± 0,47	0,84 ± 0,04	0,99	5,86 ± 0,28 b	5,78
20	6,05 ± 0,15	0,90 ± 0,01	0,99	6,79 ± 0,25 a	22,56
Após 63 dias de incubação					
00	7,36 ± 0,35	0,83 ± 0,01	0,99	9,60 ± 0,26 b	---
10	8,08 ± 0,17	0,84 ± 0,02	0,99	10,37 ± 0,10 a	8,02
20	8,38 ± 0,26	0,85 ± 0,01	0,99	10,67 ± 0,10 a	11,14

* Para cada período de incubação, letras iguais nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de significância.

Tabela 10. Parâmetros derivados da equação de Freundlich, coeficiente de partição (K_d) e ΔK_d para sorção no solo Latossolo Vermelho distrófico típico, A moderado, textura argilosa

Lodo de esgoto t ha ⁻¹	Parâmetros de Freundlich - Sorção			K _d L kg ⁻¹	Δ K _d ¹ %
	K _f	N	R ²		
Sem incubação					
00	9,08 ± 0,99	0,84 ± 0,01	0,99	11,89 ± 0,12 c	---
10	10,90 ± 0,03	0,86 ± 0,00	0,99	13,82 ± 0,11 b	16,23
20	12,19 ± 0,29	0,86 ± 0,01	1,00	15,72 ± 0,08 a	32,21
Após 63 dias de incubação					
00	14,00 ± 0,15	0,81 ± 0,00	0,99	21,45 ± 0,20 a	---
10	14,00 ± 0,11	0,82 ± 0,00	0,99	20,95 ± 0,18 a	- 2,33
20	14,24 ± 0,12	0,82 ± 0,00	0,99	20,92 ± 0,08 a	-2,47

Para cada período de incubação, letras iguais nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de significância.

¹ $\Delta K_d = [K_d (\text{solo} + \text{lodo}) - K_d (\text{testemunha})] * 100 / K_d (\text{testemunha})$

O modelo de Freundlich apresentou bom ajuste as isotermas de sorção do diuron, verificado pelos valores de $R^2 > 0,98$.

Foram encontrados valores de N menores que a unidade, indicando que os sítios de ligação do solo com a molécula são limitados e que, à medida que a concentração da molécula em solução aumenta, estes sítios vão sendo saturados progressivamente (Weber & Miller, 1989; Dell et al., 1994). Para cada solo, dentro do mesmo período de incubação, houve uma tendência de aumento nos valores de N com a adição do lodo, evidenciando que o número de sítios de ligação disponíveis foi maior onde o resíduo esteve presente.

Como os valores de N variaram entre os tratamentos, a utilização do coeficiente de sorção (K_f) para fins de comparação não seria adequada. Para tanto, foi utilizado o coeficiente de sorção (K_d), o qual assume que N é igual à unidade.

4.5.1 Sorção nos solos sem incubação

Comparando as isotermas de sorção (figura 9) e os valores de K_d (tabelas 9 e 10) dos solos LV (44 g kg⁻¹ de M.O.) e LVA (25 g kg⁻¹ de M.O.) sem incubação, observa-se que a sorção foi maior no solo LV. Resultados similares foram encontrados por Gallardon (1997), Luchini (1987), Peck et al. (1980) e Liu et al (1970) que estudaram a sorção de diuron em diversos tipos de solos e concluíram que a sorção do herbicida foi maior nos solos com teores mais elevados de matéria orgânica. Chiou (2002), Gallardon (1997) e Luchini (1987) sugeriram que a partição hidrofóbica é o principal mecanismo de sorção deste herbicida.

A análise das isotermas de sorção mostra que a quantidade de herbicida sorvido foi maior nos solos tratados com lodo de esgoto. Nestes solos a diferença na quantidade sorvida, em relação à testemunha, foi mais acentuada com o aumento da concentração do herbicida na solução de equilíbrio (C_e). Os valores de K_d também foram maiores com a adição do resíduo.

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Celis et al. (1998), que avaliaram o efeito do lodo de esgoto na sorção da atrazina. Nesse estudo foram comparados, ainda, valores de K_f obtidos experimentalmente, para a sorção da atrazina

na mistura solo-lodo, e valores de K_f calculados a partir de dados experimentais dos sistemas isolados (somente o solo e somente o lodo). Os valores de K_f experimentais foram de 10 a 15 % menores do que os calculados. Os autores atribuíram este fato ao bloqueio de sítios de sorção pela interação do solo com o lodo de esgoto.

Estes resultados evidenciam que, em algumas situações, a sorção pode ser diminuída pela adição do resíduo ao solo, como foi verificado por Morillo et al (2002), que estudaram o efeito da aplicação de lodo de esgoto na sorção e dessorção do herbicida norflurazon e observaram aumento da sorção somente nos solos com baixos teores de matéria orgânica. Nos solos com teores mais elevados de matéria orgânica, a sorção foi diminuída pela adição do resíduo ou não houve diferença significativa. Os autores atribuíram esta diminuição da sorção ao recobrimento dos sítios de ligação do solo com o herbicida pela matéria orgânica do lodo de esgoto.

4.5.2 Sorção após 63 dias de incubação do lodo com o solo

Após 63 dias de incubação os valores de K_d do solo LV não foram significativamente diferentes entre as doses de lodo. No solo LVA estes valores foram maiores nos tratamentos com lodo em relação à testemunha. As isotermas de sorção apresentaram comportamento coerente a estes resultados. Da mesma maneira que os solos sem incubação, a sorção no solo LV foi superior ao do LVA.

Em todos os tratamentos foram encontrados maiores valores de K_d nos solos incubados em relação aos não incubados. Este incremento nos valores de K_d parece estar mais relacionado ao efeito da incubação nas propriedades do solo do que a adição do lodo de esgoto, já que, após o período de incubação, os valores de K_d das testemunhas foram maiores do que aqueles observados nos solos sem incubação e as variações nos valores de K_d (ΔK_d) entre a testemunha e os tratamentos com lodo foram menores após este período, chegando a ser observados valores negativos de ΔK_d .

Uma possível explicação para a diminuição dos valores de ΔK_d após a incubação é o chamado efeito *priming*, que se refere a maior degradação da matéria orgânica edáfica do solo na presença de resíduos orgânicos. Terry et al (1979a), Hsieh et al. (1981) e Bernal et al., 1998a avaliaram o efeito *priming* em solos tratados com lodo

de esgoto e verificaram aumento na degradação da matéria orgânica do solo de até 100 %. A diminuição mais acentuada do ΔK_d no solo LV (44 g kg⁻¹ de M.O.) em relação ao LVA (25 g kg⁻¹ de M.O.) reforça esta hipótese.

4.6 Dessorção

As isothermas de dessorção e os parâmetros derivados da equação de Freundlich para dessorção estão apresentados na figura 10, tabela 11 e figura 11, tabela 13 para os solos LVA e LV, respectivamente. O modelo de Freundlich também se ajustou bem as isothermas de dessorção do diuron, verificado pelos valores de $R^2 > 0,96$.

4.6.1 Dessorção nos solos sem incubação

Como pode ser observado na figura 10, no solo LVA sem incubação, o processo de sorção foi altamente reversível, sendo esta reversibilidade diminuída no solo com a maior dose de lodo em relação à testemunha. Os valores de K_d dos solos LVA e LV foram maiores nos solos com lodo, evidenciando que após o processo de dessorção as moléculas do herbicida ficaram mais retidas nestes solos .

Os valores de K_d observados na dessorção foram maiores que seus respectivos valores de K_d obtidos para sorção, indicando a ocorrência de histerese. A histerese pode ter várias causas, dentre elas: **I** - frações resistentes ou irreversivelmente sorvidas (Khan, 1982). Para compostos orgânicos hidrofóbicos não-iônicos, como o diuron, o principal mecanismo envolvido na histerese é a difusão do soluto através da estrutura da matéria orgânica do solo, com cinética de dessorção mais lenta que a de sorção (Huang et al., 2003); **II** - mudanças físicas no solo durante o processo de sorção-dessorção (Brusseau & Rao, 1989; Mingelgrin, 1997 e Tomson et al., 1997); **III** - transformações químicas ou biológicas do composto original (Pignatello, 2000) e, **IV** - equilíbrio químico não estabelecido entre a fase sorvida e a solução (Brusseau & Rao, 1989 e Pignatello, 2000).

No caso deste estudo as causas **I** e **IV** parecem ser as mais prováveis. A causa **I** devido a natureza da molécula e aos maiores valores de K_d da dessorção observados nos solos com lodo de esgoto em relação à testemunha e no solo LV em relação ao LVA, evidenciando a importância da matéria orgânica na retenção do diuron e a causa **IV**,

Figura 10 - Isothermas de dessorção (linha tracejada) e sorção (linha contínua) do herbicida diuron no solo Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, textura média, sem incubação e após 63 dias de incubação

Figura 11 - Isotermas de dessorção (linha tracejada) e sorção (linha contínua) do herbicida diuron no solo Latossolo Vermelho distrófico típico, textura argilosa, sem incubação e após 63 dias de incubação

Tabela 11. Parâmetros derivados da equação de Freundlich, coeficiente de partição (K_d) e dessorção (% do sorvido) do solo Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, A moderado, textura média

Lodo de esgoto t ha ⁻¹	Parâmetros de Freundlich - dessorção			K _d L kg ⁻¹	D %
	K _f	N	R ²		
Sem incubação					
00	3,74 ± 0,14	0,70 ± 0,00	0,96	7,48 ± 0,92 b	38,94 a
10	4,80 ± 0,29	0,80 ± 0,18	0,99	6,70 ± 0,22 b	35,47 b
20	6,30 ± 0,22	0,86 ± 0,30	0,99	8,01± 0,44 a	27,46 c
Após 63 dias de incubação					
00	7,96 ± 0,59	0,77 ± 0,21 a	0,99	13,18 ± 0,35 c	20,41 a
10	9,20 ± 0,39	0, 80 ± 0,02	0,99	14,40 ± 0,19 b	17,46 b
20	9,70 ± 1,04	0,79 ± 0,03	0,99	15,61 ± 0,46 a	17,60 b

* Para cada período de incubação, letras iguais nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de significância.

Tabela 12. Parâmetros derivados da equação de Freundlich, coeficiente de partição (K_d) e dessorção (% do sorvido) do solo Latossolo Vermelho distrófico típico, A moderado, textura argilosa

Lodo de esgoto t ha ⁻¹	Parâmetros de Freundlich - dessorção			K _d L kg ⁻¹	D %
	K _f	N	R ²		
Sem incubação					
00	12,35 ± 0,56	0,80 ± 0,01	0,99	19,80 ± 0,33 c	15,94 a
10	18,43 ± 0,08	0,86 ± 0,01	0,99	26,25 ± 0,44 b	12,07 b
20	21,11 ± 2,81	0,81 ± 0,01	0,99	37,23± 6,63 a	9,75 c
Após 63 dias de incubação					
00	33,46 ± 0,34	0,80 ± 0,04	0,99	70,85 ± 7,60 b	6,95 a
10	33,56 ± 0,70	0,78 ± 0,01	0,99	73,36 ± 1,35 a	6,91 a
20	34,44 ± 0,51	0,79 ± 0,00	0,97	73,59 ± 0,93 a	6,76 a

Para cada período de incubação, letras iguais nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de significância.

porque neste experimento a sorção foi determinada após um período de 24 horas, não sendo avaliado se o equilíbrio químico foi ou não atingido após este período.

A histerese pode representar diminuição da atividade química da molécula, resultando na redução da reatividade biológica, menor disponibilidade para as plantas e diminuição da toxicidade (Alexander 1995, Loehr & Webster, 1997 e Lueking et al, 2000).

4.6.2 Dessorção após 63 dias de incubação do lodo com o solo

Após 63 dias de incubação a dessorção foi menor no solo LVA tratado com lodo em relação à testemunha, porém no solo LV não foram encontradas diferenças significativas entre os tratamentos. Possivelmente, as causas para esta similaridade entre os tratamentos no solo LV são as mesmas relatadas para sorção após 63 dias de incubação.

Pela análise das isotermas de dessorção e dos valores de K_d , verifica-se que a histerese foi maior nos solos incubados em relação aos não incubados, evidenciando a menor reversibilidade do processo de sorção nestes solos. Talvez a diminuição da dessorção e o aumento da sorção após o período de incubação estejam relacionados ao processo de humificação da matéria orgânica edáfica do solo. As frações orgânicas humificadas, geralmente, apresentam maior número de sítios de ligação.

Semelhante à sorção, os valores de K_d no solo LV foram maiores do que no solo LVA, indicando menor dessorção nestes solos, o que provavelmente está relacionado ao maior teor de matéria orgânica do mesmo.

4.7 Fração remanescente no solo após a dessorção

As figuras 12 e 13 mostram, para as cinco concentrações iniciais utilizadas, a porcentagem de herbicida (em relação ao aplicado) que permaneceu no solo após a dessorção.

Figura 11 - Porcentagem (em relação ao aplicado) de herbicida remanescente nos solo Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, textura média, sem incubação e após 63 dias de incubação

Figura 12 - Porcentagem (em relação ao aplicado) de herbicida remanescente no solo Latossolo Vermelho distrófico típico, textura argilosa, sem incubação e após 63 dias de incubação

A porcentagem de herbicida remanescente no solo diminuiu com o aumento da concentração inicial da solução (C_i) e foi maior nos solos com lodo de esgoto, exceto no solo LV após 63 dias de incubação, onde não foram observadas variações nestas porcentagens para os solos com e sem a adição do resíduo. No solo LV a porcentagem de herbicida remanescente foi maior que no solo LVA.

5.0 CONCLUSÕES

A adição de lodo de esgoto ao solo diminuiu a biodegradação do herbicida diuron, mas não influenciou significativamente a atividade e biomassa microbiana.

Após 63 dias de residência do herbicida no solo, a formação de resíduo ligado e a força de retenção do diuron à matriz do solo foram maiores nos solos tratados com lodo de esgoto.

De modo geral, a sorção foi maior e a dessorção foi menor nos solos tratados com o resíduo, resultando em maior quantidade de herbicida remanescente nestes solos.

A incubação dos solos resultou em aumento na quantidade sorvida, porém a contribuição do lodo para a sorção do herbicida foi menor após o período de incubação. Evidenciando que o resíduo foi degradado durante este período.

A maior retenção do diuron nos solos tratados com lodo de esgoto, observada nos experimentos de biodegradação e sorção, evidencia que a eficiência agronômica do herbicida pode ser comprometida e sua persistência no ambiente pode ser maior nestes solos; visto que as moléculas retidas tornam-se menos disponíveis às plantas e aos microrganismos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

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

ALEXANDER, M. How toxic are toxic chemicals in soil? **Enviromental Science Technology** v. 29 p. 2713-2717, 1995.

ANDRADE, C.A. Nitratos e metais pesados em solos e plantas de *Eucalyptus grandes* após aplicação de biossólido da ETE Barueri. Piracicaba, 1999. 65 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo.

ANDRADE, C.A. fração orgânica de biossólidos e efeito no estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica de um Latossolo cultivado com eucalipto, Piracicaba, 2004. 121 p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

ANDREOLI, C.V.; PEGORINI, E. N. S. Gestão de biossólidos: Situação e Perspectivas. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIALMENTO DE BIOSSÓLIDOS DO MERCOSUL 1., Curitiba, 1998. **Anais** Curitiba: SANEPAR/ABES, 1998. p.11-18.

ANJOS, A. R. M. Lix.iviação de espécies químicas em Latossolos sucessivamente tratados com biossólido e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho. Piracicaba, 1999. 191 p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

- ASTHON, F. M.. Persistence and biodegradation of herbicides. In: MATSUMURA, F.; MURTI, C.R.K. **Biodegradation of pesticides**. New York: Plenum Press, 1982. p. 117-131.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookmam. 2002, 622 p.
- BANERJEE, M.R.; BURTON, D.L.; DEPOE, S. Impact of sewage sludge application on soil biological characteristics. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.66, n.3, p.241-249, 1997.
- BARRIUSO, E.; HOUOT, S.; SERROWITTLING, C. Influence of compost addition to soil on the behavior of herbicides. **Pesticide Science**, v.49, 65-75, 1997.
- BATAGLIA, O.C.; BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Resíduos orgânicos como fontes de nitrogênio para capim-braquiária. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.7, p.277-284, 1983.
- BERNAL, M.P.; SANCHEZ-MONEDEIRO, M.A.; PAREDES, C.; ROIG.A. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. *Agriculture, Ecosystems and Environmental*, v.69,p.175-189, 1998a.
- BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.13, p. 92-18, 1989.
- BERTON, R.S.; VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A.; BATAGLIA, O.C. Peletização do lodo de esgoto e adição de CaCO₃ na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.685-691, 1997.

- BERTONCINI, E.I. Mobilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. Piracicaba, 1997. 90p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- BETTIOL, W.; CARVALHO, P.C.T. Utilização de lodo de esgoto primário e fertilizantes organominerais IPT na cultura do milho. **Fertilizantes**, v.4, n.1, p.14-15, 1982.
- BOLLAG, J.M.; LIU, S.Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H.H. (Ed.). Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling. Madison: Soil Science Society of America, 1990.p.169-210.
- BOSMA, T.N.P.; MIDDELDORP, P.M.; SCHRAA, G.; ZEHNDER, A.J.B.. Mass transfer limitation of biotransformation: quantifying bioavailability. **Environmental Science and Technology**, v.31, p. 248-252, 1997.
- 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
- BRUSSEAU, M.L.; RAO, P.S.C. The influence os sorbate-organic matter interaction on sorption nonequilibrium. **Chemosphere**, v.17, n.9-10, p.1691-1706, 1989.
- BURAUUEL, P.; FUHR, F. Formation and long-term fate of non-extractable residues in outdoor lysimeter studies. *Environmental pollution*, v.108, p.45-52, 2000.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas: IAC, 1986. 94 p. (Boletim Técnico, 106).
- CARDOSO, D. Empresa de Israel compra a Milenia. **Gazeta Mercantil**, 19 fev. 2002, p. 16.

- CARVALHO, F.J.P.C. Efeitos do lodo de esgoto na cultura do milho (*Zea mays* L.). Jaboticabal, 1983. 37p. Monografia (Graduação)-Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.
- CELIS, R.; BARRIUSO, E.; HOUT, S. Effect of liquid sewage sludge addition on atrazine sorption and desorption by soil. **Chemosphere**, v.37, n.6, p. 1091-1107, 1998.
- Centro NACIONAL DE REFERENCIA EM GESTÃO AMBIENTAL URBANA.Utilização de lodo de esgoto como fertilizante. <http://www.bsi.com.Br/unilivre/centro/experiências/015.html>. (04 nov 1998).
- CHAPMAN, R.A.; HARRIS, C.R. Persistence chlorospyrites in a mineral and organic soil. **Journal of Environmental Science and Health**, v.15, p.39-46, 1980.
- CHEN, W.; WAGENET, R.J. Description of atrazine transport in soil with heterogeneous nonequilibrium sorption. **Soil Science Society of America Journal**, v.61, 360-371, 1997.
- CHIOU, C. T. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Enviromenmtal Systems. HOHN WILEY; SONS, INC, HOBOKEN, New Jersey, U.S.A. 2002.
- CHUNG. N.; ALEXANDER, M. Differences in sequestration and bioavailability of organic compounds aged in dissimilar soils. **Environmental Science and Technology**, v.32, p. 855-860, 1998.
- CLAPP, C.E.; STARK, S.; CLAY, D.E.; LARSON, W.E. Sewage sludges. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.38, n.1, p.159-167, 1986.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Aplicação de biossólido em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação. São Paulo, 1999. 35 p. (Manual técnico).

- COSTA, M.A Efeito da matéria orgânica em alguns atributos do solo. Piracicaba, 1983, 137p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- COX, C. Chlorothalonyl. **Journal Pesticide Reform**, v.17, p.14-20, 1997.
- CULLINGTON, J.E.; WALKER, A. Rapid biodegradation of diuron and other phenylurea herbicides by soil bacterium. **Soil Biology and Biochemistry**, v.31, p.677-686, 1999.
- DA ROS, C.O.; AITA,C; CEREITTA, C.A.; FRIES, M.R. Lodo de esgoto: efeito imediato no milho e residual na associação aveia-ervilhaca. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.17, p.257-261, 1993.
- DOYLE, R.C.; KAUFMAN, D.D.; BURT, G.W. Effect of Dairy Manure and Sewage Sludge on ¹⁴C-Pesticide Degradation in soil. In: Communications, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.23, n. 4 p. 987-989, 1978.
- EIJSSACKERS, H. Effects of glyphosate on the soil fauna. In: GROSSBARD, E.; ATKINSON, D., (Ed.). **The herbicide glyphosate**. London: British Library, 1985. 490 p.
- EPSTEIN, E.; TAYLOR, J.M.; CHANEY, R.L. Effects of sewage sludge and sludge compost applied to soil on some soil physical and chemical properties. **Journal of environmental Quality**, v.5, n.4, p.422-426, 1976.
- FELSOT, A.S.; DZANTOR, E.K. Enhancing biodegradation for detoxification of herbicide waste in soil. In: RACKE, K.D.; COATS, J.R. (Ed.). **Enhanced biodegradation of pesticides in the environment**. Washington: ACS, 1990. p.68-81.
- FOLONI, L.L. Impacto ambiental do uso de herbicidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIENCIA DE PLANTAS DANINHAS, 23., Foz do Iguaçu,

2000. **Anais**. Foz do Iguaçu: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2000. p.49-91.
- FÜHR, F.; OPHOFF, H.; BURAUDEL, P; WANNER, U.; HAIDER, K. Modification of the definition of bound residues. In: FÜHR, F.; OPHOFF, H., (Ed.) **Bound residue in soil**. Weinheim: Wiley-VHC, 1998. p. 175-176.
- GAILLARDON, P. Desorption of diuron and isoproturon from undispersed clay loam soil. **Pesticide Science**, v.51, p. 185-193, 1997.
- GEVAO, B.; SEMPLE, K.T.; JONES, K.C. Bound Pesticide residues in soil: a review. *Environmental Pollution*, v.108, p.3-14, 2000.
- GLORIA, N.A. Resíduos industriais como fonte de material orgânica. In: ENCONTRO SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO: PROBLEMAS E SOLUÇÕES, Botucatu, 1992. Botucatu: UNESP, Faculdade de Ciências Agronômicas, 1992. p. 129-148.
- GRABER, E.R.; SLUSZNY, C.; GERSTL, Z. The influence of sludge amendment on transport and sorption ideality of s-triazines in soil columns. **Environmental Toxicology Chemical**, v.16, p. 2463-2469, 1997.
- GRABER, E.R.; DROR, I.; BERCOVICH, F.C; ROSNER, M. Enhanced transport of pesticides in a field trial with treated sewage sludge. **Chemosphere**. v.44, p.805-811, 2001.
- GROVER, R. Adsorption and desorption of urea herbicides on soil. **Canadian Journal of Soil Science**, v.55, n.2, p.127-135, 1975.
- GUERIN, W. F.; BOYD S. A.; Differential bioavaialability of soil-sorbed naphthalene to two bacterial species. **Applied Environmental Microbiology**. v. 58, p. 1142-1152, 1992.

- GUILHERME, L.R.G.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M.; REGITANO, R.L.O. Contaminação de microbacia hidrográfica pelo uso de pesticidas. **Informe Agropecuário**, v.21, p.40-50, 2000.
- GUO, L.; BICKI, T.J.; HINESLY, T.D. effect of carbon-rich waste materials on movement and sorption of atrazine in a sandy, coarse-textured soil. **Environmental Toxicology Chemical**, v. 10, p. 1273-1282, 1991.
- HASSETT, J.J.; BANWART, W.L.; GRIFFIN, R.A. Correlation of compound properties with sorption characteristics of non-polar compounds by soils and sediments: concepts and limitations. In: FRANCIS, C.W.; AUERBACH, S.I. (Ed.). **Environment and solid wastes**. Boston : Butterworths, 1983. p.161-178.
- HERNÁNDEZ-APAOLAZA, L.; GASCÓ, J.M.; GUERREIRO, F. Initial organic matter transformation of soil amended with composted sewage sludge. **Biology and Fertility of Soil**, v.32, p.421-426, 2000.
- HESS, D., WARREN, F. The Herbicide handbook of the weed Science Society of America 8. ed. 159-161. 2002
- HOHLA, G.N.; JONES, R.L.; HINESLY, T.D. The effect of anaerobically digested sewage sludge on organic fractions of blount silt loam. **Journal of Environmental Quality**, v.7, n.4, p.559-563, 1978.
- HORTENSTINE, C.C.; HOTHWELL, D.F. Use of municipal compost in reclamation of phosphatir-mining sand tailings. **Journal of Environmental Quality**, v.1, n.4, p.415-418, 1972.
- HORTENSTINE, C.C.; HOTHWELL, D.F. Pelletized municipal refuse compost as a soil amendment and nutrients source for sorghum. **Journal of Environmental Quality**, v.2, n.3, p.343-345, 1973.

- HOWARD P. H.; MEYLAN WM. Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals. Boca Raton, FL: Lewis Publications, 1585p, 1997.
- HSIEH, Y.P.; DOUGLAS, L.A.; MOTTO, H.L. Modeling sewage sludge decomposition in soil. I: Organic carbon transformation. **Journal of Environmental Quality**, v.10,n.1, p.54-58, 1981.
- HUANG, W.; PENG, P.; YU, Z.; FU,J. Effect of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soil and sediments. **Applied Geochemistry**, v.18, p.995-972, 2003.
- 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**, v. B39,n.4, p.589-601, 2004.
- JIN, Y. AND O'CONNOR, G. A., 1990. **Journal Environmental Quality** 19, 573.
- KAWAMOTO, K.; URANO, K. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides. The environment (II) Adsorption constant to soil. **Chemosphere**, v.19, p. 1223-1231, 1989.
- KUBIAK, R.. ELLBEL, H., LAMBERT, M., EICHHORN, W. Degradation of isoproturon in soil in relation to changes of microbial biomass and activity in small-scale laboratory and outdoor studies. **Journal Environmental Analytic Chemistry**, v. 59, 123-132, 1995.
- KHAN, S. U. Bound pesticide residues in soil and plant. **Residue Reviews**, v.84, p. 1-25, 1982.
- KHAN, S.U. Bound (nonextractable) pesticide degradation products in soils. In: SOMASSUNDARAM, I.; COATS, J. R., (Ed.) **Pesticide transformation products. Fate and significance in the environment**. Washington: ACS, 1991. p. 108-121.

- KHAN, S.U.; BEHKI, R.M. Effects of Pseudomonas species on the realize of bound ^{14}C residues from soil treated com [^{14}C] atrazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, p. 2090-2093, 1990.
- KIDD, H, JAMES, D.R.. Eds: The Agrochemicals Handbook. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK: 1991. p.
- KOSKINEN, W.C.; HARPER, S. The retention process: Mechanisms. In: CHENG, H.H., (Ed.) Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling. 2.ed. Madison: Soil Science Socirty of America, 1990. p. 51-78.
- KRETOVA , L.G.; KREGAY, T.A.; RACHINSKY,V.V.; FOKIN, A. D. Study of ^{14}C -atrazine sorbed by various soils components decomposition. **Pochvovedenie**, v.10, p.21-27, 1986.
- KRUGER, E.L.; SOMASUNDARAN, L.; KANWAR, R.S.; COTAS, J.R. Persistence and degradation of ^{14}C -atrazine and ^{14}C -deisopropylatrazine as effected by soil depth and moisture conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.12, p.1959-1967, 1993.
- KUPERMAN, R.G. ; CARREIRO, M.M. Soil heavy metal concentrations, microbial biomass and enzyme activities in a contaminated grassland ecosystem. **Soil Biology and Biochemistry**, v.29, n.2, p.179-190, 1990.
- LAMOREAUX, E. M.; BROUWNAWELL, B. J. Chemical and biological availability of sediment-sorbed hydrophobic organic contaminants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 18 p. 1733-1741, 1999.
- LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO. Campinas, 1996. **Anais**. Jaguariúna: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1996. p. 81-115.

- LAVORENTI, A. Identificação de perigos de resíduos ligados de pesticidas em substancias húmicas. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., São Carlos, 1997. **Anais**. São Carlos: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1997. p. 66-71.
- LEVI-MINZI, R.; RIFFALDI, R.; SAVIOZZI, A. Carbon mineralization in soil amended with different organic materials. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.31, p.325-335, 1990.
- LIU, L. C.; CIBES-VIADÉ, H. R.; KOO, F.K.S. Adsorption of ametryne and diuron by soils. **Weed Science**, v.18, n.4, p.470-474, 1970.
- LOEHR, R.C.; WEBSTER, M.T. changes in toxicity, mobility, and concentrations of organics. *Journal of Bioremediation*, v.1, 149-163, 1997.
- LUEKING, A.D.; HUANG, W.; SODERTROM-SCHWARZ, S.; KIM, M.; WEBER JR., W.J. The chemical structure of soil/sediment organic matter and its role in the sequestration and bioavailability of sorbed organic contaminants. *Journal of Environmental Quality*, v.29, p.317-323.
- LUCHINI, L.C. Adsorção-dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4D em seis solos brasileiros. Piracicaba, 1987. 91p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luis de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- MARQUES, M.O. Incorporação de lodo de esgoto em solo cultivado com cana-de-açúcar. Jaboticabal, 1996. 111p. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".
- MARTINEZ-CRUZ, A.; ALEMÉN, I.; BACH, T.; CALERO, B.J. Effects of irrigation with sugar factory waste. II. Microflora associated to the carbon cycle. **Ciencias de la Agricultura**, v.30, p.118-127, 1987.

- MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R.A.; LEITE, S.A.S. Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um Latossolo cultivado com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 18, p. 449-455, 1994.
- MELO, W.J.; MARQUES, M.O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W; CAMARGO, O. A. (Ed). Impacto ambiental do uso agrícola de lodo de esgoto. Jaguariúna:EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. Cap. 5, p.109 –142.
- MILLER, R.H. factors affecting the decomposition of an anaerobically digested sewage sludge in soil. **Journal of Environmental Quality**, v.3, n.4, p.376-380, 1974.
- MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: Editora UFLA, 2002. 626p.
- MONTGOMERY, J.H. Agrochemicals Desk Reference. (Ed.) Lewis, Publication, Boca Raton, FL, 1997.
- MORILLO, E.; MAQUEDA, C.; REINOSO, R.; UNDABETYA, T. Effect of two organic amendments on norflurazon retention and release by soils of different characteristics. **Environmental Science and Technology**, v.36, p. 4319-4325, 2002.
- MUSUMECI, N.R.; NAKAGAWA, C.E.; LUCHINI, L.C.; MATALLO, M.B.; ANDREA, M.M. Degradação do ^{14}C -diuron em solos e em plantas de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*). **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.30, p.775-778, 1995.
- NAM, K.; ALEXANDER, M. Role of nanoporosity and hydrophobic in sequestration and bioavailability: tests with model solids. **Environmental Science and Technology**, v.32, p. 71-74, 1998.

- O'CONNOR, G. A.; FAIRBANKS, B. C.; DOYLE, E. A. J. **Journal of Environmental Quality** v.10, p.510, 1981.
- OLIVEIRA, F.C. Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num latossolo vermelho-amarelo cultivado com cana-de-açúcar. Piracicaba, 2000. 246p. Tese – (Doutorado) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- PAGLIAI, M; GUIDI, G; LAMARCA, M; GIACHETTI, M.; LUCAMANTE, G. Effects of sewage sludge and composts on soil porosity and aggregation. **Journal of Environmental Quality**, v.10, n.4, p.556-561, 1981.
- PECK, D.E.; CORWIN, D.; FARMER, W. J. Adsorption-desorption of diuron by freshwater sediments. **Journal of Environmental Quality**, v.9, n.1, p.101-106, 1980.
- PEIXOTO, M. F. S. P.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L.degradação e formação de resíduo ligado de 14c-atrazina em Latossolo Vermelho Escuro e Glei Húmico. **Scientia Agrícola**, v.57, p.147-151, 2000.
- PERRIN-GANIER, C.; SCHIAVON, F.; MOREL, J.L.; SCHIAVON, M. Effect of sludge-amendment or nutrient addition on the biodegradation of herbicide isoproturon in soil. **Chemosphere**, v.44, p.887-892, 2001.
- PETER, C.J.; WEBER, J.B. Adsorption, mobility and efficacy of mrtibuzin as influenced by soil properties. **Weed Science**, v.33, n.4, p.868-873, 1985.
- PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. **Advances in Agronomy**, v.69, p. 71-73, 2000.
- POGGIANI, F.; GUEDES, M.C.; BENEDITTI, V. Aplicabilidade do biossólido em plantas florestais: 1- Reflexos no ciclo de nutrientes. In: BETTIOL, W.; CAMARGO,

- O.A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2000. p.163-178.
- PRATA, F. Biodegradação e adsorção dos herbicidas diuron e ametrina em solos tratados com vinhaça, Piracicaba, 1998, 73 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo.
- PRATA, F.; LAVORENTI A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V.J. Degradação e sorção de ametrina em dois solos tratados com vinhaça. **Revista Agropecuária Brasileira**, v. 36, p.975-981, 2001.
- REBER, H.H. Simultaneous estimates of the diversity and the degradative capability of heavy-metal-affected soil bacterial communities. **Biology and Fertility of Soil**, v.13, p.181-186, 1992.
- REGITANO, J.B.; BISCHOFF, M.; LEE, L.S.; REICHERT, J.M.; URCO, R. Retention of imazaquin in soils. **Environmental Toxicology Chemistry**. v.16. p.397-404, 1997.
- RIJNAARTS, H.H.M.; B. ACHMANN, A.; JUMELET, C. J.; ZEHNDER, A. J. B. effect of desorption and intraparticle mass transfer on the aerobic biomineralization of hexachlorocyclohexane in a contaminated calcareous soil. **Enviromenmtal Science Tecnology** v. 24 p. 1349-1354, 1990.
- ROBERTS, T.R.; HUDSON, D.H.; LEE, P.W.; NICHOLLS, P.H.; PLIMMER, J.R. Metabolic pathways of agrochemicals. Part 1: Herbicides and plant growth regulators. United Kingdom: The Royal Society of Chemistry, 1998. p.386-400.
- RODRIGUES, J.J.V. Comportamento dos herbicidas no solo. **Informe agropecuário**, v.11, n.129, p.39-43, 1985.
- 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, 75p. . Tese

(Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"., Universidade de São Paulo.

ROUCHAUD, J.; NEUS, O.; BULCKE, R.; COOLS, K.; EELEN, H. AND DEKKERS, T. Soil dissipation of diuron, chlorotoluron, simazine, propyzamide, and diflufenican herbicides after repeated applications in fruit tree orchards. **Archived of Enviromental Containation and Toxicology**, v. 39, p.60-65, 2000.

SCOW, K.M.; ALEXANDER, M. Effect of diffusion and sorption on the kinetcs of biodegradation: experimental results with synthetic aggregates. **Soil Science Society of America Journal**. v. 56, p. 128-134, 1992.

SCRIBNER, S. L.; BENZING, T. R.; SUN, S.; BOYD, S. A. Desorption and bioavailability of aged simazine residues in soil from a continuous corn field. **Journal of Environmental Quality**, v. 21, p. 115-120, 1992.

SILVA, J. E., RESCK, D.V.S., SHARMA, R.D. Alternativa agronômica para o biossólido: a experiência de Brasília. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. (Ed.). Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. p. 143-152.

SHENG, GUANGYAO; YANG, YANING; HUANG, MINSHENG; YANG, KAI. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. **Environmental Pollution**. v.135. p.457-463, 2005.

SHUMAN, L.M. Adsorption of Zn by Fe and Al hydrous oxides as influenced by aging and pH. **Soil Science Society of America Journal**, v.41, n.4, p. 703-706, 1977.

SLUSZNY, C.; GRABER, E.R.; GERSTL, Z. Sorption of s-triazine herbicides in organic matter amended soils: fresh and incubated systems. **Water, Air and Soil Pollution**. v.115, p. 395-410, 1999.

- SOMMERS, L.E.; NELSON, D.W.; YOST, K.J. Variable nature of chemical composition of sewage sluges. **Journal of Environmental Quality**, v.5, n.3, p.303-306, 1976.
- 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**, v.28, p. 996-1002, 1994.
- STEEN, W. C.; PARIS, D.F.; BAUGHMAN, G. L. Contaminants and sediments. In: BAKER, R. A., (Ed.) Contaminants and sediments. Michigan: Ann Arbor Science Publications, 1980. p. 477-482.
- STEVENSON, F.J. Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients. New York: John Wiley, 1986. 380 p.
- SUBBA RAO, N. S. Soil microorganisms and plant growth. 3 ed. New Hampshire: Science Publishers, 1995. 334p.
- TAVARES, D. Lodo que vira adubo. **Globo Rural**, n.210, p.58-61, 2003.
- TERRY, R.E.; NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Carbon cycling during sewage sluge decomposition in soil. **Soil Science Society of America Journal**, v.43, p.494-499, 1979a.;
- TERRY, R.E.; NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Decomposition of anaerobically digested sewage sludge as effected by soil environmental conditions. **Journal Environmental Quality**, v.8, n.3, p.342-347, 1979b.
- TROIANO, J.; WEAVER D.; MARADE, J.; SPURLOCK, F.; PEPPLER, M. NORDMARK; C. BARTKOWIAK. Summary of well water sampling in california to detect pesticide residues resulting from Nonpoint-Source applications. **Journal Environmental Quality** v.30 p. 448-459, 2001.

- TSUTYA, M.T. Alternativas de disposição final de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: BETTIOL, W; CAMARGO, O.A. (Ed). Impacto ambiental do uso agrícola de lodo de esgoto. Jaguariuna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. cap. 4, p. 69-106.
- TSUTYA, M.T. Características de biossólidos gerados em estações de tratamento de esgoto. In: TSUTYA, M.T, COMPARINI, J.B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, I., CARVALHO, P.C.T.; MELFI, A.J.; MELO, W.J.; MARQUES, M.O. (Ed.). **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: SANESP, 2001. cap 4, p.89-132.
- VANCE, E.D.; BROOKES,P.C.; JENKINSON, D.S. An extraction method for measuring soil microbial biomassa C. **Soil Biology and Biochemisthy**, v.19, p.703-707, 1987.
- VELINI, E.D. Comportamento de herbicidas no solo. IN: SIMPOSIO SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS. Botucatu, 1992. **Anais Botucatu: UNESP**, 1992. p.44-46.
- 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**, v. 36, p. 58-64, 1972.
- WALKER, A.; JURADO-EXPOSTO, M. Adsorption of isoproturon, diuron and metsulfuron-methyl in two soils at hight soil: solution ratios. **Weed Research**, v. 38, p. 332-228, 1998.
- WEBER, J. B.; MILLER, C. T. Organic chemical movement over and thrOUGH Soil. In: SAWHNEY, B. L.; BROWN K. **Reactions and movement of organic chemicals in**

Soils. (Ed.). Spec. Publ. 22; ASA, CSSA, and SSSA: Madison, WI, SSSA, 1989. p. 305-334.

WILSON, S. C., ALCOCK, R. E., STEWART, A.P., JONES, K.C. Persistence of organic contaminants in swage sludge-amended soil: a field experiment. **Journal Environmental Quality** v. 26, 1467-1477, 1997.

APÊNDICE

Apêndice 1. Balanço de massa do herbicida diuron nos solos Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico e latossolo Vermelho distrófico típico após 63 dias de incubação (valores em %).

Dose de lodo (t ha ⁻¹)	CO ₂ Liberado	Não extraível	Extraível		Balanço de massa
			CaCL ₂	Metanol	
Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico					
00	5,91	24,70	6,17	61,15	97,93
	± 0,18	± 1,39	± 0,19	± 1,17	
10	3,57	26,95	4,48	66,07	101,07
	± 0,13	± 0,56	± 0,52	± 1,83	
20	3,11	27,31	4,00	66,91	101,33
	± 0,33	± 1,00	± 0,06	± 2,45	
Latossolo Vermelho distrófico típico					
00	4,87	29,12	5,56	62,46	102,01
	± 1,54	± 2,20	± 0,16	± 0,53	
10	3,30	31,68	4,51	65,11	104,6
	± 0,50	± 3,77	± 0,23	± 3,34	
20	2,83	32,23	3,80	68,70	107,56
	± 0,15	± 4,00	± 0,20	± 0,83	