

**Adsorção de Tebutiurom em Áreas  
de Recarga do Aquífero Guarani**

# ***Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 48***

## **Adsorção de Tebutiurom em Áreas de Recarga do Aqüífero Guarani**

Rita Carla Boeira  
Manoel Dornelas de Souza  
Aline de Holanda Nunes Maia  
Vera Lúcia Ferracini  
Marco Antônio Ferreira Gomes

Exemplares dessa publicação podem ser solicitados à:

**Embrapa Meio Ambiente**

Rodovia SP 340 - km 127,5 - Tanquinho Velho  
Caixa Postal 69 13820-000, Jaguariúna, SP  
Fone: (19) 3311-2700 Fax: (19) 3311-2640  
sac@cnpma.embrapa.br  
www.cnpma.embrapa.br

**Comitê de Publicação da Unidade**

Presidente: *Ariovaldo Luchiarí Júnior*

Secretário-Executivo: *Luiz Antônio S. Melo*

Secretário: *Sandro Freitas Nunes*

Bibliotecária: *Maria Amélia de Toledo Leme*

Membros: *Ladislau Araújo Skorupa, Heloisa Ferreira Filizola,  
Adriana M. M. Pires, Emília Hamada e Cláudio M. Jonsson*

Normalização Bibliográfica: *Maria Amélia de Toledo Leme*

Editoração Eletrônica: *Alexandre Rita da Conceição*

**1ª edição eletrônica**  
(2008)

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no seu todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

---

Adsorção de tebutiuram em áreas de recarga do Aquífero Guarani / Rita Carla Boeira, Manoel Dornelas de Souza, Aline de Holanda Nunes Maia, Vera Lúcia Ferracini, Marco Antônio Ferreira Gomes. – Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2008.

22p. – (Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento; 48).

1. Herbicida. 2. Adsorção. 3. Solo tropical. I. Boeira, Rita Carla. II. Souza, Manoel Dornelas de. III. Maia, Aline de Holanda Nunes. IV. Ferracini, Vera Lúcia. V. Gomes, Marco Antônio Ferreira. VI. Título. VII. Série.

---

CDD 632.954

© Embrapa 2008

# Sumário

Resumo .....	05
Abstract .....	06
Introdução .....	07
Material e Métodos .....	09
Resultados e Discussão .....	11
Conclusões .....	19
Referências .....	20

# Adsorção de Tebutiurom em Áreas de Recarga do Aquífero Guarani

*Rita Carla Boeira*<sup>1</sup>

*Manoel Dornelas de Souza*<sup>2</sup>

*Aline de Holanda Nunes Maia*<sup>3</sup>

*Vera Lúcia Ferracini*<sup>4</sup>

*Marco Antônio Ferreira Gomes*<sup>5</sup>

## Resumo

Foi determinada a adsorção do herbicida tebutiurom em três solos da Microbacia do Córrego do Espraiado, situada em Ribeirão Preto/SP: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho-distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho-distrófico (LVdf), com ajuste de isotermas de adsorção pelo modelo de Freundlich, para duas profundidades: 0-10cm e 10-20cm. Os dados relativos à sorção foram obtidos em laboratório, através do equilíbrio 24-h solo/solução (método *batch equilibration*). O coeficiente de partição  $K_f$  variou de 0,723 a 2,573 (mg/kg)/(mg/L)<sup>N</sup>, e houve correlação linear significativa com o teor de argila ( $r=0,995$ ) e com o teor de carbono orgânico do solo ( $r=0,986$ ). Os coeficientes de adsorção de Freundlich normalizados para o teor de carbono do solo,  $K_{oc}$ , variaram de 135,4 a 374,3 (mg/kg)/(mg/L)<sup>N</sup>. Os valores de  $K_{oc}$  apresentaram menor variação entre os solos (2,8 vezes) do que os correspondentes valores de  $K_f$  (3,6 vezes). Todos os solos estudados mostraram baixa capacidade de adsorção do tebutiurom.

<sup>1</sup>Engenheira Agrônoma, Doutora em Solos e Nutrição de Plantas, Embrapa Meio Ambiente, Rod. SP 340, km 127,5 - Caixa Postal 69, Tanquinho Velho, 13.820-000 Jaguariúna, SP. rcboeira@cnpma.embrapa.br

<sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, Embrapa Meio Ambiente, Rod. SP 340, km 127,5 - Caixa Postal 69, Tanquinho Velho, 13.820-000 Jaguariúna, SP. dornelas@cnpma.embrapa.br

<sup>3</sup>Engenheira Agrônoma, Doutora em Agronomia, Embrapa Meio Ambiente, Rod. SP 340, km 127,5 - Caixa Postal 69, Tanquinho Velho, 13.820-000 Jaguariúna, SP. ahmaia@cnpma.embrapa.br

<sup>4</sup>Química, Ph. D. em Química, Embrapa Meio Ambiente, Rod. SP 340, km 127,5 - Caixa Postal 69, Tanquinho Velho, 13.820-000 Jaguariúna, SP. veraf@cnpma.embrapa.br

<sup>5</sup>Geólogo, Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, Embrapa Meio Ambiente, Rod. SP 340, km 127,5 - Caixa Postal 69, Tanquinho Velho, 13.820-000 Jaguariúna, SP. gomes@cnpma.embrapa.br

# Tebuthiuron Adsorption on a Recharge Area of Guarani Aquifer, Brazil

---

## Abstract

Adsorption of the herbicide tebuthiuron was determined in samples from 0-10cm and 10-20cm layers of three soils from the county of Ribeirão Preto/ SP-Brazil: Quartzarenic Neosol (entisol), Red Latosol distrofic and Red Latosol distroferric (oxisols). Sorption data were obtained using the batch equilibration method and were fitted to Freundlich model. The values of  $K_f$  ranged from 0,723 to 2,573  $\text{mg.kg}^{-1}/(\text{mg.L}^{-1})^N$ , showing a significant linear correlation with clay ( $r=0,995$ ) and soil organic carbon contents in the soils ( $r=0.986$ ). Tebuthiuron  $K_{oc}$  values showed a smaller variation among soils (2.8-fold; 135.4 a 374.3  $\text{mg.kg}^{-1}/(\text{mg.L}^{-1})^N$  than the corresponding  $K_f$  (3.6-fold). All the soils showed small adsorption.

Keywords: Brazilian soils; sorption isotherms-Freundlich; herbicide-residue, soil, sandy-soil, oxisol, entisol.

## Introdução

O Aquífero Guarani é um manancial de águas subterrâneas que abastece centenas de cidades de médio e grande portes, não só no Brasil, onde passa por oito estados, mas também na Argentina, Uruguai e Paraguai. Possui área em torno de 1.200.000 km<sup>2</sup> (CERDEIRA et al., 1998) e grandes áreas de afloramento no Brasil. Nesses locais, chamados de áreas de recarga do aquífero, a água das chuvas infiltra-se para as camadas profundas do solo, atingindo a zona saturada. Solos mal manejados nessas áreas podem tornar-se fontes não pontuais de vários poluentes da água, entre os quais os agrotóxicos.

No Município de Ribeirão Preto-SP, há grande preocupação da sociedade com a gestão desse recurso hídrico, levando a considerações de que a agricultura pode ser uma fonte potencial de poluição do mesmo, dada a ocupação de áreas de recarga com cultivo intensivo de cana-de-açúcar (GOMES et al., 2001). Dentre as diferentes classes de agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados nesse cultivo, atividade que tem expressiva importância econômica e ocupa grandes áreas no Estado de São Paulo. Nesta cultura, o tebutiuram é um herbicida recomendado para o controle de diversas mono e dicotiledôneas (RODRIGUES & ALMEIDA, 1998). Nos anos de 94 a 98 foi um dos mais usados na microbacia do Córrego do Espreado, em Ribeirão Preto/SP, com aplicação média de 1,1 kg/ha do ingrediente ativo concentrando-se nos meses de outubro, novembro e dezembro, mas com possibilidade de aplicação em qualquer época do ano (GOMES et al., 2001).

O potencial de contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos depende da mobilidade do produto no solo, que pode ser avaliada de diferentes formas. Uma delas é através da estimativa de parâmetros que podem ser usados como índices relativos de mobilidade, tais como os coeficientes de adsorção (Kd) e os coeficientes de adsorção normalizados para o teor de carbono orgânico do solo ( $K_{oc}$ ).

O tebutiuram apresenta baixos valores para o coeficiente de adsorção (Kd), permitindo assim eficiente movimentação do produto no perfil do solo (WSSA, 2002). A baixa adsorção de tebutiuram no solo foi observada em um solo LVE, por Ramalho & Victoria Filho (1997). Os autores observaram lixiviação até a camada de 15-20cm de profundidade, com arraste mais intenso quando aplicaram maior volume de água. Trabalhando com dois solos de área típica de recarga do Aquífero Guarani em Ribeirão Preto, SP, Matallo

et al. (2003) também constataram o mesmo comportamento ao aplicarem o produto no topo de colunas de lixiviação com 55 cm de comprimento, expostas a condições naturais. Aproximadamente 47% do produto aplicado foi carreado no perfil das colunas com solo arenoso (RQ) e 11% nas colunas com latossolo (LVdq). As coletas foram efetuadas ao longo de um ano após aplicação equivalente a 800 g/ha. Baixa adsorção de tebutirom a esses solos também foi determinada por Matallo et al. (2005). Dado esse comportamento, monitorando o produto em amostras de água da Microbacia do Espreado, no período compreendido entre 1995 e 1999, Gomes et al. (2001) concluíram que o herbicida atingiu a água subterrânea do Aquífero Guarani.

Os processos de transporte, as transformações e os efeitos biológicos dos herbicidas no solo dependem da retenção dos mesmos às fases sólidas orgânica e mineral. Esta retenção ocorre devido às ligações químicas ou físicas de adsorção do soluto à superfície sólida, sendo o principal processo de retardamento do movimento de agrotóxicos no perfil do solo (RAO et al., 1986). A adsorção ocorre principalmente na fração húmica do solo (HAMAKER & THOMPSON, 1972), e também nos minerais de argila. Como estes constituintes variam muito com os tipos de solo, o comportamento do herbicida também é variável entre solos. Para caracterização do processo de adsorção deve-se estudar os mecanismos moleculares, obter dados cinéticos e termodinâmicos e as curvas de isotermas de adsorção (CALVET, 1989).

Souza et al. (2001) avaliaram quatro modelos de isotermas de adsorção para o tebutirom em três solos da região de Ribeirão Preto, SP e observaram que o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Freundlich. Este, fornece os valores de  $K_f$ , coeficiente de adsorção de Freundlich, equivalente ao coeficiente de partição do soluto entre a solução e a superfície sólida ou simplesmente coeficiente de adsorção ( $K_d$ ), quando os valores do índice de intensidade da adsorção  $[1/n]$  da equação de Freundlich são iguais ou próximos a 1 (um). Segundo a USEPA (1975), o valor de  $K_d$  varia muito entre solos, e como existe alta correlação entre este coeficiente e os teores de carbono orgânico e matéria orgânica do solo, os dados de adsorção podem ser padronizados para facilitar a comparação entre solos, utilizando-se os coeficientes  $K_{OM}$  e  $K_{OC}$ .  $K_{OM}$  é o coeficiente de distribuição de uma dada substância por unidade de matéria orgânica e  $K_{OC}$  é o coeficiente de distribuição de uma dada substância por unidade de carbono orgânico:  $K_{OM} = (K_d / \%MO) \times 100$ , onde  $\%MO$  = percentagem de matéria orgânica do solo e  $K_{OC} = (K_d / \%CO) \times 100 = 1,724 \times K_{OM}$ , onde 1,724 é o fator de Van Bemmelen e  $\%CO$  = percentagem de carbono orgânico do solo. De acordo com a mesma



fonte (USEPA, 1975) a utilização de  $K_{oc}$  reduz a variação encontrada nas características adsorptivas de diferentes solos, permitindo que se comparem adsorções relativas de herbicidas no solo. A qualidade das previsões sobre o destino e comportamento de agrotóxicos no solo depende, em parte, do uso de estimativas precisas das constantes de equilíbrio de sorção. Todavia, a sensibilidade desses parâmetros às características físico-químicas do solo e de soluções intersticiais permanece pouco entendida (BECK & JONES, 1996).

Este trabalho teve como objetivo quantificar a relação entre o coeficiente de adsorção de tebutiuram estimado pelo modelo de Freundlich em três solos pertencentes à microbacia do Córrego do Espreado na região de Ribeirão Preto, SP.

## Material e Métodos

A microbacia do Córrego do Espreado situa-se em Ribeirão Preto/SP, entre as coordenadas 21°05'00" e 21°20'00" de latitude sul e 47°40' e 47°50' de longitude oeste, no Brasil, em altitude média de 600m, relevo dominante do tipo suave ondulado, clima do tipo tropical de inverno seco de savana (AW) segundo Köppen, com temperatura média anual de 22°C e precipitação anual de 1400mm. O solo constitui-se, predominantemente, por Latossolos Vermelhos próximo às encostas e Neossolo Quartzarênico nas baixadas e porção jusante da microbacia. As amostras de solo foram coletadas em três locais cultivados com cana-de-açúcar, nas camadas de 0-10cm e 10-20cm de profundidade, secas ao ar e peneiradas (2mm). Os solos são classificados como Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf) (EMBRAPA, 1999). Na tabela 1 são apresentados alguns atributos químicos e físicos dos solos estudados. A tensão utilizada para determinação do teor de água para ponto de murcha permanente foi de 15 bar.

Tebutiuram é o nome comum para [N-[5-(1,1-dimetiletil)-1,3,4-tiadiazol-2-il]-N,N'-dimetil uréia], que para uso no controle de plantas infestantes na cultura da cana-de-açúcar é apresentado na forma de suspensão concentrada (SC) ou pó molhável (PM), em doses de até 1,2 kg/ha, e segundo Mello Filho et al. (1985), sua meia-vida no solo é de 360 dias.

A adsorção foi determinada após o equilíbrio das reações de sorção de misturas contendo 5 g de solo e 25 mL de solução do herbicida (em cloreto de cálcio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ), nas seguintes concentrações: 0; 1, 2, 4, 8 e  $14 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizando-se duas repetições. Procedeu-se à agitação horizontal por 24 horas, a  $24^\circ\text{C}$ . Após a agitação as amostras foram centrifugadas a  $1910\text{g}$  durante 10 minutos. Filtrou-se o sobrenadante em membrana filtrante de 47 mm de diâmetro e porosidade  $0,45 \mu\text{m}$  (ME 25, Scheleicher & Schull). O filtrado foi analisado utilizando-se cromatógrafo líquido de alta eficiência Shimadzu, modelo LC-10 AD com detector ultravioleta SPD-10AV a  $254 \text{ nm}$ . Utilizou-se coluna C18 Bondesil ( $4,6 \text{ mm} \times 25 \text{ cm} \times 5 \mu\text{m}$ ), fluxo de  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ , fase móvel  $\text{MeOH:H}_2\text{O}$  (63:37 v/v), e volume de injeção  $20 \mu\text{L}$ . A diferença entre as concentrações inicial e final foi considerada como devida à adsorção de tebutiurom ao solo. Os resultados foram expressos como quantidade de herbicida adsorvido por quilograma de solo. A adsorção de tebutiurom nos três solos foi quantificada utilizando o modelo de Freundlich, que segundo Souza et al. (2001) apresentou melhor performance quando comparado aos modelos de isothermas lineares, de Lambert e de Langmuir. Os coeficientes de Freundlich ( $K_f$ ) foram estimados por esses autores, em cada tipo de solo e profundidade, a partir das curvas isotérmicas linearizadas de adsorção representadas pelos modelos lineares do tipo:

$$\ln\left(\frac{X_i}{M}\right) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \cdot \ln(Ce_i) + \varepsilon_i$$

onde  $X_i/M$  é a quantidade de herbicida adsorvido por unidade de adsorvente  $M$  na amostra  $i$ ,  $[\ln(K_f)]$  é o intercepto], e  $1/n$  é o coeficiente angular do modelo que representa um índice de intensidade de adsorção,  $Ce_i$  é a concentração do pesticida na solução após o equilíbrio na amostra  $i$ , e  $\varepsilon_i$  é o erro (CALVET, 1989). Os parâmetros dos modelos de regressão linear foram estimados pelo método de quadrados mínimos. A normalização de  $K_f$  para teor de carbono orgânico no solo foi feita através da equação  $K_{oc} = (K_f / \% \text{ carbono orgânico}) \times 100$ . As estimativas dos coeficientes de adsorção  $K_{oc}$  obtidas utilizando esse modelo foram contrastadas com as estimativas  $K_d$  obtidas utilizando isothermas lineares descritas por  $X_i/M = K_d Ce_i$ , onde  $K_d$  é o coeficiente de partição do soluto entre a solução e a superfície sólida (USEPA, 1975). Utilizou-se análise de regressão linear simples para avaliar a relação entre os coeficientes de sorção estimados  $K_f$  e  $K_d$  e os teores de carbono orgânico e de argila nos solos.

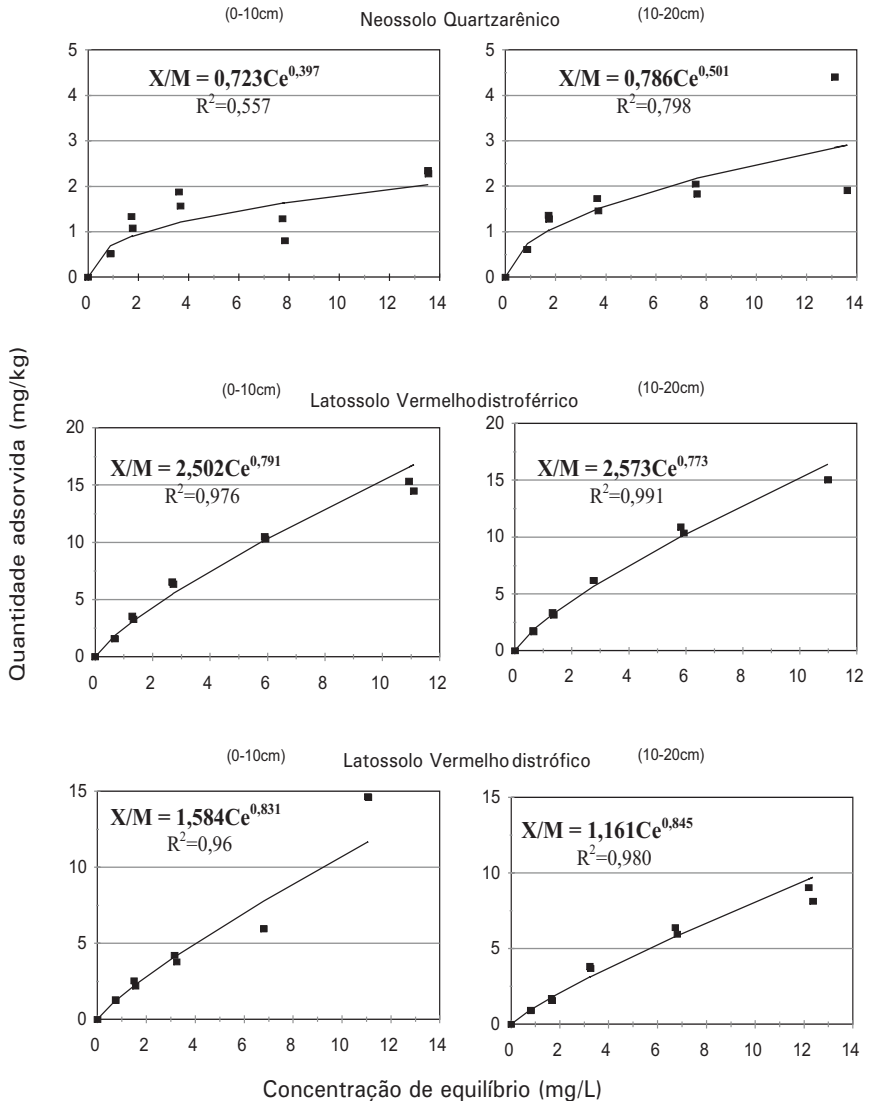
**Tabela. 1.** Atributos físicos e químicos dos solos Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), procedentes de Ribeirão Preto-SP.

Solo/Profundidade (cm)	pH* água	Densidade		Textura (0-20cm)**			CO*** g kg <sup>-1</sup>	Teor de água			
		global	partícula	areia	silte	argila		cap.campo	saturação	PMP****	
		kg dm <sup>-3</sup>		-----	g kg <sup>-1</sup>	-----		-----	m <sup>-3</sup> m <sup>-3</sup>	-----	kg <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>
RQ 0 - 10cm	7,3	1,42	2,59				2,8	0,19	0,47	0,06	
RQ 10-20cm	7,3	1,55	2,66	820	100	80	2,1	0,17	0,42	0,06	
LVd 0 - 10cm	5,7	1,17	2,55				11,7	0,25	0,54	0,14	
LVd 10 - 20cm	5,9	1,40	2,51	490	130	380	10,1	0,29	0,46	0,12	
LVdf 0 - 10cm	5,4	1,19	2,77				18,1	0,25	0,53	0,17	
LVdf 10-20cm	5,9	1,26	2,53	280	100	620	17	0,29	0,50	0,18	

\* 1:2,5 \*\* Método da pipeta. \*\*\* Carbono orgânico (Walkley-Black). \*\*\*\* ponto de murcha permanente

## Resultados e Discussão

A precisão dos dados experimentais relativos à concentração do tebutirom na solução de equilíbrio após a condução das reações de sorção nas amostras de solo foi alta, obtendo-se 1,0% para a média dos coeficientes de variação em cada solo de cada profundidade. Isto pode ser observado na Fig. 1, dada a proximidade dos pontos observados para cada concentração.



**Fig. 1.** Valores observados (pontos) e estimados (curvas isotérmicas de Freundlich) das quantidades de tebutiurom adsorvidas ao solo em duas profundidades de três solos da microbacia do Córrego do Espraído, em Ribeirão Preto-SP, Brasil: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd).

Os dados obtidos foram ajustados ao modelo linear, obtendo-se estimativas para  $K_d$  variáveis de 0,185 a 1,516 L/kg, como relatado em Souza et al. (2001). Esta ordem de grandeza pode ser considerada baixa, o que indica que o produto é fracamente adsorvido, tornando-se móvel no solo. Baixa adsorção do tebutiurom em solos da mesma microbacia foi determinada por Matallo et al. (2005), também com ajuste dos dados obtidos em laboratório ao modelo linear:  $K_d$  (coeficiente de adsorção) variável de 0,08 a 0,66 L/kg. Koskinen et al. (1996) estimaram  $K_d$  variando entre 0,002 e 3,6 L/kg no estudo de adsorção do tebutiurom em seis solos arenosos. No entanto, a adsorção de solutos em solos é freqüentemente não-linear. E este comportamento pode ser adequadamente descrito na forma linear pela transformação logarítmica dos dados experimentais, obtendo-se as isotermas de adsorção de Freundlich (HAMAKER & THOMPSON, 1972). Assim, Souza et al. (2001) compararam o ajuste dos dados obtidos com os solos deste trabalho ao modelo linear e ao modelo de Freundlich, considerando este último estatisticamente mais adequado.

A partir das estimativas de Souza et al. (2001) para os parâmetros do modelo de Freundlich, obtiveram-se as isotermas de adsorção da Fig. 1 para os três solos, nas duas profundidades. A isoterma de Freundlich é descrita pela equação  $X/M = K_f \cdot C_e^N$ , onde  $X/M$  é a quantidade  $X$  de soluto adsorvida por quantidade  $M$  de adsorvente, em equilíbrio com solução de concentração  $C_e$ ,  $K_f$  é a constante de Freundlich e  $N$  é um índice da intensidade de adsorção (CALVET, 1989). Assim, na fig. 1 observam-se os valores experimentais e estimados da quantidade adsorvida do herbicida por kg de solo em função da concentração de equilíbrio. Os valores estimados para os coeficientes  $K_f$  nos três solos variaram de 0,723 a 2,573 (mg/kg)/(mg/L)<sup>N</sup> (Tabela 2).

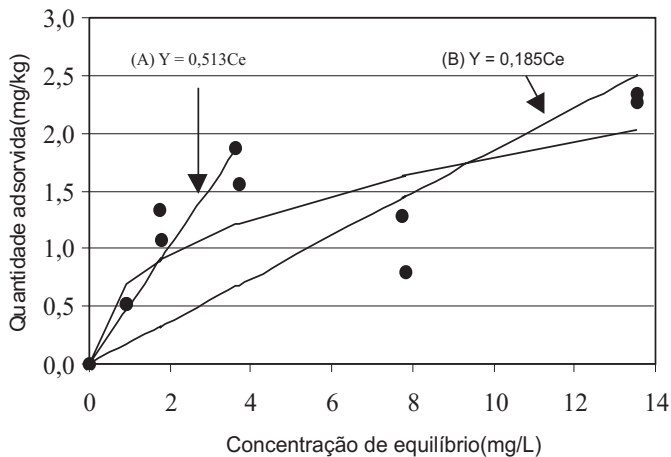
**Tabela 2.** Estimativas dos coeficientes de sorção de Freundlich ( $K_f$ ), com respectivos limites inferior (LI) e superior (LS) dos intervalos de confiança de 95% e do coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico ( $K_{oc}$ ) para tebutiurum, em três solos de Ribeirão Preto-SP, coletados em duas profundidades (0-10 cm e 10-20 cm).

Tipo de solo	Profundidade (cm)	Parâmetro (mg/kg)/(mg/L) <sup>N</sup>			
		$K_f$		$K_{oc}$	
		Estimativa	LI	LS	Estimativa
Neossolo Quartzarênico (RQ)	0-10	0,72	0,45	1,15	258,2
	10-20	0,79	0,56	1,09	374,3
Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)	0-10	2,50	2,17	2,89	138,2
	10-20	2,57	0,37	2,80	151,4
Latossolo Vermelho distrófico (LVd)	0-10	1,58	1,29	1,95	135,4
	10-20	1,16	1,00	1,35	159,4

Houve diferenças entre os três solos, quando comparados numa mesma profundidade, com maior estimativa do coeficiente de Freundlich para o LVdf, seguido do LVd e RQ, embora com pequenas diferenças de magnitude. Houve efeito da profundidade somente para o solo LVd; nos outros dois solos, o valor estimado de  $K_f$  não apresentou diferenças, com o erro padrão das médias evidenciando sobreposição dos valores estimados.

As equações obtidas (Fig. 1) permitem observar essas diferenças entre os processos de adsorção nos sistemas estudados, com o solo RQ apresentando  $K_f$  cerca de duas a três vezes menor que os demais solos. A declividade nas isotermas de Freundlich (valor N) indica que as mesmas não foram lineares (valores estimados para N menores que 1), com desvio mais intenso da linearidade observado para o RQ ( $N=0,397$  e  $0,501$ , respectivamente, para 0-10cm e 10-20cm de profundidade). Wauchope et al. (2002) ressaltam que a consequência mais importante desse comportamento não linear é a possibilidade de sub ou sobreestimativas da mobilidade dos agrotóxicos no solo se forem utilizados os valores estimados de  $K_d$  (constante de adsorção

estimada pelo modelo linear) obtidos em concentrações muito aquém ou muito além daquelas avaliadas em estudos de simulação de sistemas. Exemplifica-se com o solo RQ na profundidade 0-10cm, na Fig. 2. Na curva (A) observa-se que sobreestima-se a quantidade do tebutiurum adsorvida pelo solo (relativamente à isoterma de Freundlich) quando forem consideradas as doses mais altas. Ocorre, nesse caso, sub-estimação da mobilidade do tebutiurum. Analogamente, verifica-se que o uso do valor de  $K_d$  estimado por Souza et al. (2001) para esse solo e obtido com concentrações de até 14 mg/L, bastante elevadas, sub-estima a capacidade de adsorção em relação ao uso de  $K_{fr}$ , quando se consideram aplicações em doses próximas das recomendadas, sobre-estimando sua mobilidade nesse solo. Consta-se, assim, o cuidado necessário no uso do coeficiente de adsorção que estime com a melhor qualidade possível o comportamento observado.



**Fig. 2.** Valores observados (pontos) das quantidades de tebutiurum adsorvidas ao solo, na profundidade 0-10cm de Neossolo Quartzarênico (RQ), após equilíbrio 24h solo/solução (*batch technique*). Curva isotérmica de Freundlich ( $X/M=0,723Ce^{0,397}$ ) e curvas isotérmicas lineares: (A) modelo linear estimado para concentrações iniciais crescentes até 4mg/L e (B) modelo linear estimado para concentrações iniciais crescentes até 14 mg/L de tebutiurum.

Luchini et al. (2003) também obtiveram baixos valores de  $K_f$  trabalhando com o solo RQ coletado na mesma microbacia:  $K_f = 0,11$  ( $R^2 = 0,998$ ). Para o latossolo com textura média utilizado por esses autores (LVq), comparado ao LVd utilizado neste trabalho, também não houve grande magnitude de diferença nesses coeficientes: na profundidade 0-14cm estimaram  $K_f = 0,40$  e na profundidade 38-50cm,  $K_f = 0,15$ .

A aparente disparidade entre resultados obtidos na adsorção, mesmo em solos da mesma microbacia, resulta de complexo número de fatores que afetam a adsorção no sistema solo, envolvendo propriedades adsorptivas dos constituintes do solo (teores de argilas, óxidos, hidróxidos, frações da matéria orgânica, teor de matéria orgânica, etc) bem como características e propriedades da fase líquida, como composição iônica, pH, teor de água, além de propriedades moleculares do soluto (estrutura eletrônica, solubilidade em água e em solventes orgânicos, bioconcentração, tamanho e forma das moléculas). Assim, Wauchope et al. (2002) ressaltam que para se evidenciar diferenças na sorção de agrotóxicos entre solos é necessário que elas sejam na ordem de pelo menos 10 vezes.

A determinação das curvas isotérmicas de adsorção permite a caracterização da capacidade, quantidade e intensidade de sorção de um soluto num determinado sistema adsorvente. Esta descrição quantitativa da interação solo-soluto tem importância na definição de doses do produto a serem aplicadas, além da predição do seu destino. Para maior detalhamento na descrição quantitativa dos processos sortivos do tebutiurom, na tabela 3 são apresentadas as percentagens estimadas das quantidades adsorvidas nos solos e profundidades estudados.

Na profundidade 0-10 cm observa-se que no solo RQ a percentagem de adsorção variou de 12% a 3% do total aplicado, para as diferentes concentrações da solução de equilíbrio (tabela 3). Os solos LVdf e LVd apresentaram potencial de adsorção um pouco maior, o que pode ser atribuído aos teores de matéria orgânica e de argila, mais elevados em Latossolos (Tabela 1). Houve tendência de decréscimo gradativo das quantidades adsorvidas com o aumento da concentração de equilíbrio do agrotóxico, gerando o comportamento não linear descrito pela equação de Freundlich.

Comparando-se as duas camadas de cada solo, a adsorção foi similar apenas no solo LVdf, sendo mais intensa na camada superior dos outros dois solos. Nos Latossolos, houve adsorção semelhante na camada superficial



(0-10cm) (21 a 26% no LVd; 21 a 34% no LVdf). Na camada mais profunda (10-20cm), houve tendência de maior capacidade de retenção de tebutiuram no LVdf (adsorção variável entre 22 e 35%) em relação ao LVd (adsorção entre 12 e 19%) (Tabela 3). Estes resultados parecem relacionar-se à influência da matéria orgânica, 55% maior no solo LVdf na camada superficial (0-10cm) e 68% maior do que o solo LVd na maior profundidade (10-20cm) (Tabela 1), propriedade comumente associada à adsorção de diversos solutos no solo.

**Tabela 3.** Concentração inicial de tebutiuram em solução (Ci) e estimativa da concentração de equilíbrio (Ce) e da percentagem de adsorção de tebutiuram, utilizando-se o modelo de Freundlich, em três solos da microbacia do Córrego do Espreado, em Ribeirão Preto-SP, Brasil: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd), cada um em duas profundidades, após o equilíbrio 24h solo/solução (*batch technique*).

Tebutiuram				
Ci	Ce	Adsorção	Ce	Adsorção
	mg/L	%	mg/L	%
mg/L	RQ (0-10cm)		RQ (10-20cm)	
1,000	0,896	10,4	0,878	12,2
2,000	1,759	12,1	1,735	13,3
4,000	3,656	8,6	3,681	8,0
8,000	7,791	2,6	7,612	4,9
14,000	13,538	3,3	13,369	4,5
	LVdf (0-10cm)		LVdf (10-20cm)	
1,000	0,683	31,7	0,653	34,8
2,000	1,317	34,2	1,346	32,7
4,000	2,711	32,2	2,765	30,9
8,000	5,920	26,0	5,874	26,6
14,000	11,015	21,3	10,990	21,5
	LVd (0-10cm)		LVd (10-20cm)	
1,000	0,745	25,5	0,814	18,6
2,000	1,525	23,7	1,668	16,6
4,000	3,198	20,1	3,246	18,9
8,000	6,802	15,0	6,762	15,5
14,000	11,071	20,9	12,280	12,3

Ce<sup>1</sup>: concentração de tebutiuram na solução após equilíbrio de 24 horas entre solo e solução inicial do herbicida em diferentes concentrações (Ci); médias de duas repetições.

Na comparação entre solos verificou-se que em LVd e em LVdf o tebutiuram apresentou a mesma tendência de adsorção mais elevada que em RQ, evidenciando-se o efeito do maior teor de carbono orgânico e de argila nos dois primeiros; ao contrário do RQ que apresenta alto teor de areia e baixo teor de carbono orgânico.

O baixo potencial de adsorção de tebutiuram observado nestes solos sugere ser a microbacia suscetível à indução do comprometimento da qualidade de águas subsuperficiais se não houver manejo adequado dos solos agrícolas, uma vez que um dos mecanismos de alimentação do aquífero se dá por infiltração direta das águas de chuva nestas áreas (ROCHA, 1996).

Como os coeficientes de adsorção de um mesmo herbicida podem apresentar grande amplitude de variação entre solos (3,6 vezes, neste estudo) devido às diferentes características de adsorção de cada um, para comparação de solos diferentes utilizam-se os coeficientes  $K_{OC}$  ou  $K_{OM}$  com a finalidade de se trabalhar com coeficiente que apresente menor amplitude e portanto, menor variabilidade (2,8 vezes no presente trabalho). Mandal & Adhikari (1995) mostram que a fração orgânica do solo é o fator mais importante na adsorção de herbicidas. Neste trabalho, houve correlação linear significativa entre o teor de carbono orgânico no solo ( $r = 0,986$ ;  $P < 0,01$ ) e o teor de argila no solo ( $r = 0,995$ ;  $P < 0,01$ ) com as constantes  $K_f$ , mostrando que houve adsorção preferencial do tebutiuram a essas frações. Estimaram-se, então, equações de regressão que permitem prever  $K_f$  (tabela 4) a partir dessas medidas, nesses solos. Nos arenosos, Koskinen et al. (1996) também obtiveram correlação entre os valores de  $K_d$  estimado para tebutiuram e o teor de carbono orgânico do solo. Duncan & Scifres (1983) observaram dependência entre adsorção e teor de argila, além do teor de carbono orgânico. Isso indica que os cuidados com a aplicação do tebutiuram em solos com menor teor de carbono orgânico e argila devem ser redobrados, uma vez que sua persistência pode chegar a 11 anos (JOHNSEN & MORTON, 1989).

**Tabela 4.** Estimativas dos parâmetros dos modelos de regressão linear ajustados para descrever a relação entre  $K_f$  e teores de carbono orgânico (CO) e de argila, com os respectivos erros padrão, para solos da microbacia do Córrego do Espraiado, em Ribeirão Preto, SP, de 0-20cm de profundidade.

Função	Estimativa
$K_f = f(\text{CO})^*$	$K_f = 0,36 + 0,12 \times (\text{CO})$ $R^2 = 0,93^{***}$
$K_f = f(\text{argila})^{**}$	$K_f = 0,38 + 0,003 \times (\text{argila})$ $R^2 = 0,92^{***}$

\* CO = teor de carbono orgânico no solo (g/kg); \*\* teor de argila no solo (g/kg); \*\*\* significativo ( $P < 0,01$ ).

## Conclusões

Os solos RQ, LVd e LVdf, presentes em áreas de recarga do Aquífero Guarani, em Ribeirão Preto/SP, mostraram baixa capacidade de adsorção de tebutiurom que, através de relações lineares, correlacionou-se positivamente com o teor de carbono orgânico e de argila.

## Referências

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

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

CERDEIRA, A. L.; LANCHOTE, V. L.; QUEIROZ, R. C.; GOMES, M. A. F.; UETA, J. Resíduos de herbicidas em amostras de solo e água de área de cana-de-açúcar no Brasil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE AGRICULTURE IN TROPICAL AND SUBTROPICAL HIGHLANDS WITH SPECIAL REFERENCE TO LATIN AMERICA, 1998, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1998. CD-ROM.

DUNCAN, K. W.; SCIFRES, C. J. Influence of clay and organic matter of rangeland soils on tebuthiuron effectiveness. **Journal of Range Management**, v. 36, n. 3, p. 295-297, 1983.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (Embrapa). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego do Espreado, Ribeirão Preto/SP. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 65-76, 2001.

HAMAKER, J. W.; THOMPSON, J. M. Adsorption. In: GORING, C. A. I.; HAMAKER, J. W. (Ed.). **Organic chemicals in the soil environment**. New York: Marcel Dekker, 1972. p. 49-144.

JOHNSEN Jr., T. N.; MORTON, H .L. Tebuthiuron persistence and distribution in some semiarid soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 18, p. 433-438, 1989.

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

LUCHINI, L. C.; MATALLO, M. B.; SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; BARBOSA, C. M. Aspectos do comportamento dos herbicidas diuron e tebuthiuron em solos de áreas de recarga do aquífero guaraní no estado de São Paulo, Brasil - 1. Adsorção. In: CONGRESO LATINOAMERICANO DE MALEZAS, 16., 2003, Colima, México. **Anales...** Colima: Sociedad Latinoamericana de Malezas; São Paulo: Instituto Biológico, 2003. CD-ROM.

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

MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; CERDEIRA, A. L.; MARIN, G. C. Lixiviação dos herbicidas tebutiuron e diuron em colunas de solo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 83-90, 2003.

MATALLO, M. B.; SPADOTTO, C. A.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. F. Sorption, degradation, and leaching of tebuthiuron and diuron in soil columns. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 40, p. 39-43, 2005.

MELLO FILHO, A. T.; ROCHA, C. L.; SILVA, S. A.; HONDA, T. Estudo da lixiviação e degradação de tebuthiuron em solos dos Estados de São Paulo e Alagoas. **STAB: Açúcar, Álcool e Subprodutos**, v. 3, p. 47-51, 1985.

RAMALHO, J. F. G. P.; VICTORIA FILHO, R. Lixiviação de quatro herbicidas em um latossolo vermelho escuro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21., 1997, Caxambu. **Resumos...** Viçosa: SBCPD, 1997. Resumo nº 359. p. 359.

RAO, P. S. C.; NKEDI-KIZZA, P.; DAVIDSON, J. M.; OU, L. T. Retention and transformations of pesticides in relation to non-point source pollution from croplands. In: GIORGINI, A.; ZINGALES, F. (Ed.). **Agricultural nonpoint sources and pollution: model selection and application**. New York: Elsevier, 1986. p.55-77.

ROCHA, G. A. **Mega reservatório de água subterrânea do Cone Sul**: bases para uma política de desenvolvimento e gestão. Curitiba: UFPR: IDRC, 1996. 25 p.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. Londrina: IAPAR, 1998. 648 p.

SOUZA, M. D.; BOEIRA, R. C.; GOMES, M. A.F.; FERRACINI, V. L.; MAIA, A. H. N. Adsorção e lixiviação de tebuthiuron em três tipos de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 1053-1061, 2001.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Guidelines for registering pesticides in United States. **Federal Register**, v. 40, n. 123, p.26881-26888, 1975.

WAUCHOPE, R. D.; YEH, S.; LINDERS, J.; KLOSKOWSKI, R.; TANAKA, K.; RUBIN, B.; KATAYAMA, A.; KÖRDEL, W.; GERSTL, Z.; LANE, M.; UNSWORTH, J. B. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. **Pest Management Science**, v. 58, p. 419-445, 2002.

WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA (WSSA). **Herbicide handbook**. 8. ed. Lawrence, 2002. 493 p.



---

*Meio Ambiente*

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

