

Sorção de Diuron em Solos com Diferentes Texturas

Introdução

A microbacia do córrego Espreado, em Ribeirão Preto/SP, é largamente cultivada com cana-de-açúcar, e encontra-se sobre um manancial de água que abastece centenas de cidades de médio e grande portes, não só no Brasil, mas também na Argentina, Uruguai e Paraguai: o Aquífero Guarani, com extensão superior a 100.000 km² de áreas de afloramento, ou recarga direta, no Brasil.

O impacto de práticas agrícolas na qualidade das águas subterrâneas desse aquífero, em suas áreas de recarga, é uma questão de crescente interesse público. Solos mal manejados podem tornar-se fontes não pontuais de vários poluentes da água.

Dentre os agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados no cultivo de cana-de-açúcar, atividade que tem expressiva importância econômica no Estado de São Paulo, ocupando grandes áreas de solo. Nesta cultura, o diuron é um herbicida de uso generalizado na região da microbacia do Espreado, onde foi encontrado em amostragens de água subterrânea em concentrações de $2 \cdot 10^{-5}$ mg L⁻¹ nos anos de 1995 a 1998 (Embrapa, 1997), teores abaixo do limite para padrão de potabilidade (10^{-4} mg L⁻¹).

Os processos de adsorção e dessorção que ocorrem no solo constituem-se num importante fator de regulação da lixiviação de pesticidas e, conseqüentemente, da contaminação de águas sub-superficiais, e variam muito conforme as suas características e propriedades.

Os riscos potenciais de contaminação do solo e do lençol freático por pesticidas podem ser estimados via modelagem matemática. Esta técnica requer o levantamento de parâmetros físicos e químicos de solo e climáticos. Os modelos de simulação, associados às práticas agrícolas, podem contribuir para a identificação dos principais mecanismos de controle do movimento de herbicidas no perfil do solo. Além dos principais atributos físicos e químicos do solo requeridos por modelos de simulação, é necessário determinar, também as isotermas de adsorção, que podem ser descritas por diferentes equações matemáticas, dentre as quais aquelas descritas pelo modelo de Freundlich. Este modelo é descrito 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).

Este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento sortivo de diuron em três solos com diferentes propriedades texturais e em duas profundidades.

Material e Métodos

Os solos foram coletados na microbacia do córrego Espreado, situada em Ribeirão Preto/SP, 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. A microbacia situa-se nas coordenadas 21°S e 47°W Gr. O solo constitui-se, predominantemente, por Latossolos Vermelhos próximo às encostas e Neossolo Quartzarênico nas baixadas e porção jusante da microbacia.

Autores

Rita Carla Boeira

Engenheira Agrônoma,
Doutora em Solos e
Nutrição de Plantas,
Embrapa Meio Ambiente
Rod.SP 340 - Km 127,5 -
Cep 13820-000,
Jaguariúna, SP.
rcboeira@cnpma.embrapa.br

Manoel Dornelas de Souza

Engenheiro Agrônomo,
Doutor em Solos e Nutrição
de Plantas, Embrapa Meio
Ambiente, Rod.340 - Km
127,5 - Cep 13820-000,
Jaguariúna, SP.
dornelas@cnpma.embrapa.br

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 distroférico (LVdf) (Embrapa, 1999). Na Tabela 1 são apresentados alguns atributos químicos e físicos dos solos estudados.

O diuron ([3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea]) é um herbicida não-volátil e não-iônico, apresenta solubilidade em água de 42 mg L⁻¹ a 25 °C; meia-vida no solo ($t_{1/2}$) = 328 ± 212 dias (Rao & Davidson, 1982) e coeficiente de partição (K_{oc}) de 400 L kg⁻¹ (WSSA, 1989).

A adsorção foi determinada após o equilíbrio de misturas contendo 5 g de solo e 25 mL de solução do herbicida (em cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹), nas seguintes concentrações: 0; 1, 2, 4, 8 e 16 mg L⁻¹ para os solos RQ (0-10cm) e LVdf (0-10cm e 10-20 cm); 0; 1, 2, 3, 5, 10 e 15 mg L⁻¹ para os solos RQ (10-20cm) e LVd (10-20cm) e 0; 0,5, 1, 2, 3, 5 e 10 mg L⁻¹ para o solo LVd (0-10cm), utilizando-se duas repetições. Para controle de efeito residual prepararam-se amostras com solo e sem o agrotóxico, e para teste de adsorção do produto às paredes do tubo de agitação, prepararam-se amostras com solução de diuron em concentração conhecida e sem solo. Procedeu-se à agitação horizontal por 24 horas, e a seguir o sobrenadante foi centrifugado a 1910g durante 10 minutos. Filtrou-se o sobrenadante em membrana filtrante de 47 mm de diâmetro e porosidade 0,45 μm (ME 25, Scheleicher & Schull).

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

Solo/Profundidade (cm)	pH*	Densidade		Textura (0-20cm)**			CO***	Teor de água		
		água	global	partícula	areia	silte		argila	cap.campo	saturação
		kg dm ⁻³		g kg ⁻¹			g kg ⁻¹	m ⁻³	m ⁻³	kg ⁻¹ kg ⁻¹
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	0,5	0,18

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

O filtrado foi analisado utilizando-se cromatógrafo líquido Shimadzu, modelo LC-10 AD com detector ultravioleta SPD-10AV a 251 nm. Utilizou-se coluna C18 Bondesil (4,6 mm x 25 cm x 5 μm), fluxo de 1,5 ml minute⁻¹, fase móvel MeOH:H₂O (63:37 v/v), e volume de injeção 50 μL. A diferença entre as concentrações inicial e final foi considerada como devida à adsorção de diuron ao solo. Após pesagem, o solo residual foi misturado a 25 mL de solução CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ para um período de 24 horas de dessorção, em repouso e à temperatura ambiente. As concentrações do herbicida nas soluções foram então determinadas como anteriormente. Os resultados foram expressos como quantidade de herbicida adsorvido ou dessorvido por quilograma de solo.

O coeficiente de Freundlich (K_f) foi estimado a partir das curvas isotérmicas linearizadas de adsorção e de dessorção; a normalização do mesmo para teor de carbono orgânico no solo foi feita através da equação $K_{oc} = (K_d / \% \text{ carbono orgânico}) \times 100$ (WSSA, 1989).

Resultados e Discussão

Os valores obtidos para K_f nos três solos variaram de 2,044 a 13,606 no processo de adsorção (Tabela 2). As equações obtidas (Fig. 1) permitem observar diferenças acentuadas entre os processos de adsorção nos sistemas estudados, com o solo RQ apresentando K_f cerca de seis vezes menor que os demais solos. A declividade nas isotermas de Freundlich (valor N) não foi constante ($0,94 \geq N \geq 0,6$) ou linear ($N < 1$), como as obtidas por outros autores para diuron (Gaillardon, 1997; Madhun et al., 1986).

Analisando-se as equações de adsorção e dessorção nos três solos e nas duas profundidades, verifica-se que em nenhum dos casos ocorreu igualdade de constantes entre os parâmetros de adsorção e dessorção. Não é possível atribuir estas diferenças ao efeito de histerese, apenas, pois no caso da dessorção é recomendável a execução de várias extrações, e neste trabalho foi feita apenas uma. Estes resultados são consequência do grande e complexo número de fatores que afetam a adsorção no sistema solo, sendo citadas as 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 por exemplo composição iônica, pH, teor de água, além de propriedades moleculares do soluto (estrutura eletrônica, solubilidades em água e em solventes orgânicos, bioconcentração, tamanho e forma das moléculas).

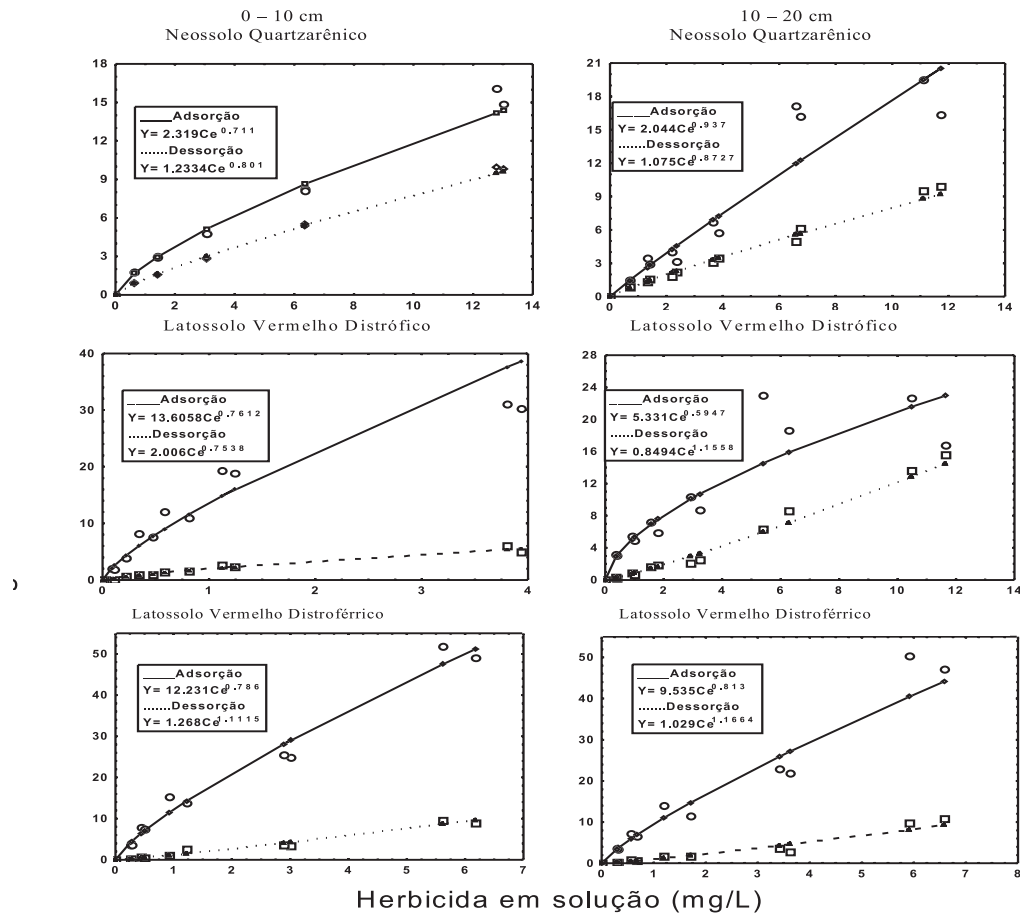


Fig. 1. Isothermas de adsorção e dessorção de diuron ajustadas pelo modelo de Freundlich em três solos de Ribeirão Preto - SP: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf).

Apesar da complexidade de interações que ocorrem entre os fatores que atuam sobre os mecanismos de adsorção, a determinação das curvas isotérmicas de adsorção e dessorção 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 a aplicar do produto, além da predição do seu destino, considerando-se impactos ambientais. Assim, visando maior detalhamento na descrição quantitativa dos processos sortivos, na Tabela 3 são apresentadas as quantidades adsorvidas e dessorvidas de diuron nos solos estudados. Na profundidade 0-10 cm observa-se que no solo RQ a percentagem de adsorção variou de 19 a 36% do total aplicado, para as diferentes concentrações da solução de equilíbrio. Na primeira extração (dessorção), neste solo arenoso, houve uma liberação de 51 a 64% do total que foi adsorvido. Diferentemente, os solos LVdf e LVd apresentaram maior potencial de adsorção de diuron, além de menor dessorção percentual do que o solo RQ, o que pode ser atribuído aos teores de matéria orgânica e de argila, mais elevados em Latossolos (Tabela 1). Esta tendência ao relacionamento inverso entre as quantidades adsorvidas e

dessorvidas foi também observada por Reddy et al. (1992), e também ocorreu nos solos amostrados na profundidade de 10-20cm. Assim, a adsorção na camada 10-20cm de profundidade do solo RQ variou de 24 a 33% e a dessorção na primeira extração variou de 33 a 57%.

Nos Latossolos, houve adsorção elevada na camada superficial (0-10cm) (61 a 80% no LVd; 63 a 77% no LVdf), com dessorção máxima de 18%. No entanto, ao considerar-se a camada mais profunda (10-20cm), houve tendência de maior capacidade de retenção de diuron no LVdf (adsorção variável entre 56 e 70% e dessorção entre 6 e 21%) em relação ao LVd (adsorção entre 26 e 62% e dessorção entre 10 e 74%) (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.

Na comparação entre solos verificou-se que o comportamento do diuron nos solos LVd e LVdf teve a mesma tendência, ou seja, houve alta adsorção (elevados valores de Kf) e

baixa dessorção, evidenciando-se o efeito do maior teor de carbono orgânico e de argila nestes dois solos, ao contrário do solo RQ que apresenta alto teor de areia e baixo teor de carbono orgânico. Tornisielo et al. (1997), avaliando a lixiviação de ^{14}C -diuron após chuva simulada em três solos brasileiros com diferentes texturas (dois Latossolos e um Gleissolo), constataram maior tendência de lixiviação do produto nos Latossolos e maior retenção no Gleissolo, que apresentou maior teor de matéria orgânica.

O elevado potencial de dessorção observado no solo RQ, com mais de 50% do diuron dessorvido na primeira extração, permite a suposição de que o uso inadequado deste tipo de solo em áreas de recarga poderia, a médio ou longo prazo, comprometer a qualidade da água subterrânea, uma vez que um dos mecanismos de alimentação do aquífero se dá por infiltração direta das águas de chuva nestas áreas (Rocha, 1996). No entanto, os teores residuais desse herbicida que têm sido encontrados na microbacia estão em faixas semelhantes nesses solos: em LVd, foram encontradas concentrações de diuron de 0,004 a 0,136 mg/kg de solo até 40 cm de profundidade; em RQ, desde 0,005 até 0,084 mg/kg de solo, nos anos de 1995 e 1996, em monitoramento realizado em vários meses de cada ano (Embrapa, 1997). No caso do RQ, houve baixa adsorção e a maior parte foi liberada já na primeira extração, sendo esperadas reduções na proporção de diuron que seria removida em sucessivas dessorções (Gaillardon, 1997).

Diversos trabalhos mostram que a fração orgânica do solo é o fator mais importante na adsorção de herbicidas (Nkedi-Kizza et al., 1983; Madhun et al., 1986; Alva & Singh, 1990; Mandal & Adhikari, 1995; Liu et al., 1970). Neste trabalho, houve correlação linear significativa ($r = 0,846$) entre o teor de carbono orgânico no solo e as constantes K_p , mostrando que o diuron se adsorve preferencialmente à fração orgânica. Desta maneira, o parâmetro K_{oc} pode ser utilizado em estimativas em solos similares aos da área estudada, como indicador de adsorção de diuron. A maior parte dos valores obtidos para K_{oc} (Tabela 2) são considerados baixos, na faixa de 10 a 1000 L kg⁻¹, na qual também encontram-se resultados obtidos por outros autores para o herbicida diuron (Nkedi-Kizza et al., 1983; Rao & Davidson, 1982). Os valores de K_{oc} tiveram menor amplitude de variação entre os solos (2,2 vezes) do que as constantes Kf correspondentes expressas em base de massa total de solo (6,6 vezes).

Tabela 2. Estimativas dos coeficientes de adsorção (K_f), de dessorção (K_d) e de distribuição de diuron por unidade de carbono orgânico (K_{oc}) em três solos de Ribeirão Preto-SP, coletados em duas profundidades (0-10 cm e 10-20 cm).

Parâmetro	Neossolo Quartzarênico (RQ)		Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)		Latossolo Vermelho distrófico (LVd)	
	0-10 cm	10-20 cm	0-10 cm	10-20 cm	0-10 cm	10-20 cm
K_f (mgkg ⁻¹ /(mgL ⁻¹) ^N)	2,319	2,044	12,231	9,535	13,606	5,331
K_d (mgkg ⁻¹ /(mgL ⁻¹) ^N)	1,233	1,075	1,268	1,029	2,006	0,849
K_{oc} (mgkg ⁻¹ /(mgL ⁻¹) ^N)	828,21	973,83	675,74	560,88	1162,82	527,82

Tabela 3. Diuron adsorvido e dessorvido em três solos de Ribeirão Preto – SP, Brasil: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf) em duas profundidades: 0-10cm e 10-20cm, com diferentes concentrações aplicadas de herbicida.

Diuron aplicado	Adsorção *		Dessorção **		Diuron aplicado	Adsorção *		Dessorção **	
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%		mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
RQ (0-10 cm)					RQ (10-20 cm)				
5	1,78	36	0,91	51	5	1,48	30	0,85	57
10	2,97	30	1,57	53	10	3,16	32	1,45	46
20	4,75	24	2,85	60	15	3,57	24	2,01	56
40	8,21	21	5,45	66	25	6,24	25	3,28	53
80	15,48	19	9,90	64	50	16,67	33	5,53	33
					75	17,91	24	9,75	54
LVd (0-10 cm)					LVd (10-20 cm)				
2,5	2,00	80	0,00	0	5	3,10	62	0,30	10
5	3,90	78	0,63	16	10	5,16	52	0,78	15
10	7,95	79	0,99	12	15	6,58	44	1,75	27
15	11,51	77	1,46	13	25	9,55	38	2,28	24
25	19,08	76	2,50	13	50	20,81	42	7,48	36
50	30,68	61	5,46	18	75	19,71	26	14,57	74
LVdf (0-10 cm)					LVdf (10-20 cm)				
5	3,67	73	0,25	7	5	3,49	70	0,21	6
10	7,66	77	0,61	8	10	6,88	69	0,78	11
20	14,65	73	1,78	12	20	12,77	64	1,71	13
40	25,25	63	3,60	14	40	22,41	56	3,27	15
80	50,49	63	9,24	18	80	48,74	61	10,35	21

* Concentração e porcentagem do herbicida adsorvido.

** Concentração e porcentagem do herbicida dessorvido.

Conclusões

O Neossolo Quartzarênico mostrou baixa capacidade de adsorção e intensa dessorção de diuron, indicando risco potencial de lixiviação do herbicida se aplicado em áreas com predominância dessa classe de solo, e nas profundidades estudadas.

Os Latossolos LVd e LVdf apresentaram capacidade elevada de adsorção e de retenção de diuron.

A adsorção de diuron correlacionou-se positivamente com o teor de carbono orgânico nos solos.

Referências

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

CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental Health Perspectives**, v. 83, p. 145-77, 1989.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental. **Relatório parcial de atividades do Projeto "Impacto Ambiental e Implicações Sócio-Econômicas da Agricultura Intensiva em Água Subterrânea"**. Jaguariúna: EMBRAPA-Meio Ambiente, 1997. 16 p. (Relatório de atividades).

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.

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

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

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

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

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

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

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

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.

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

WSSA. **Herbicide handbook**. Champaign: Weed Science Society of America, 1989. 310 p.

Circular Técnica, 9

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento



Embrapa Meio Ambiente

Endereço: Rodovia SP-340 - Km 127,5
Tanquinho Velho - Caixa Postal 69
Cep. 13820-000 - Jaguariúna, SP
Fone: (19) 3867-8700
Fax: (19) 3867-8740
E-mail: sac@cnpma.embrapa.br

Comitê de publicações

Presidente: *Geraldo Stachetti Rodrigues*
Secretário-Executivo: *Maria Amélia de Toledo Leme*
Secretário: *Sandro Freitas Nunes*
Membros: *Marcelo A. Boechat Morandi, Maria Lúcia Saito, José Maria Guzman, Manoel Dornelas de Souza, Heloisa F. Filizola, Cláudio C. de A. Buschinelli*

Expediente

Tratamento das ilustrações: *Alexandre R. Conceição*
Editoração eletrônica: *Alexandre R. Conceição*