

SORÇÃO, DESSORÇÃO E POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DE DIMETHENAMID EM SOLOS BRASILEIROS¹

Sorption, Desorption, and Leaching Potential of Dimethenamid in Brazilian Soils

ARCHANGELO, E.R.², KARAM, D.³, FERREIRA, F.A.⁴, PRATES, H.T.³, FERREIRA, L.R.⁴ e CARDOSO, A.A.⁴

RESUMO - Determinar a sorção, a dessorção e o potencial de lixiviação do dimethenamid em diferentes solos foi o objetivo deste trabalho. As amostras dos solos foram agitadas por 24 horas e centrifugadas, sendo o sobrenadante filtrado e analisado por HPLC. As etapas da dessorção foram conduzidas por meio da reposição do sobrenadante removido com o mesmo volume de solução de 0,01 M de CaCl₂ com agitação por 24 h e posterior centrifugação, repetindo-se o processo por três vezes consecutivas (24, 48 e 72 h) sendo o sobrenadante filtrado e analisado por HPLC. A sorção do dimethenamid, descrita pela isoterma de Freundlich, foi calculada pela diferença entre as concentrações adicionadas e aquelas quantificadas no HPLC. Foram calculadas as percentagens de dessorção a 24, 48 e 72 horas, pela diferença entre as quantidades sorvidas e aquelas quantificadas no HPLC. Correlações de Pearson foram feitas entre *k_f*, *k_{foc}* e dessorção e as principais propriedades dos solos. O coeficiente GUS foi utilizado para estimar o potencial de lixiviação. Os baixos valores encontrados para o *k_f* do dimethenamid indicam que este herbicida é pouco sorvido pelos solos estudados. No perfil LVd-a, a sorção se correlacionou significativamente e positivamente com o teor de carbono orgânico, quando analisado isoladamente. Os valores de *k_{foc}* variaram de 37,66 a 138,24 nas amostras superficiais dos solos estudados e apresentaram correlação significativa com o teor de carbono orgânico quando analisado somente o perfil do LVd-a. A avaliação do potencial de lixiviação demonstrou que o dimethenamid pode ser classificado como herbicida lixiviador apenas no solo LVdf. O processo de dessorção foi menor que o processo de sorção, até 72 horas após a aplicação. A dessorção é maior em camadas mais profundas no perfil do solo LVd-a, onde o teor de carbono orgânico é menor.

Palavras-chave: Isoterma de Freundlich, *k_f*, *k_{foc}*, GUS e herbicida.

ABSTRACT - Dimethenamid was applied on soil samples to determine the sorption, desorption, and leaching potential of this herbicide in different soils. After 24 hour shaking, the samples were centrifuged, and the supernatant filtered and analyzed by HPLC. Desorption periods were established by substituting the removed supernatant volume in each tube for a CaCl₂ solution (0.01 M), shaking for 24 hours, and centrifuging it. The procedure was repeated three more times at 24, 48, and 72 h, when the supernatant was filtered and analyzed by HPLC. Dimethenamid sorption, described by Freundlich isotherm, was calculated by the differences between the applied concentrations and those measured by HPLC. Desorption percentages at 24, 48, and 72 h were calculated by the difference between the sorbed quantities and those measured in the HPLC. Pearson correlations were set up to determine the correlation between *k_f*, *k_{foc}*, desorption, and the main soil properties, and GUS coefficient was used to estimate the leaching potential. The low dimethenamid *k_f* values suggest that this herbicide is of low sorption in the studied soils. A significant and positive correlation between sorption and organic carbon content was established in the individual LVd-a profile analysis. The values for *k_{foc}* varied from 37.66 to 138.24, in surface samples of the studied soils. They presented a significant correlation with the organic carbon content only when the LVd-a soil profile was analyzed. Leaching potential evaluation showed that dimethenamid may be classified as a leaching agent only in the LVdf soil. Up to 72 hours after application, desorption was less intense than sorption. Dimethenamid desorption is greater in deeper LVd-a soil layers, where organic carbon contents are lower.

Key words: Freundlich isotherm, *k_f*, *k_{foc}*, GUS and herbicide.

¹ Recebido para publicação em 12.3.2004 e na forma revisada em 10.9.2004.

² Doutoranda, Dep. de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa – UFV, 36570-000 Viçosa-MG. ³ Pesquisadores da Embrapa Milho e Sorgo, Caixa Postal 151, 35701-970 Sete Lagoas-MG. ⁴ Professores do Dep. de Fitotecnia da UFV.



INTRODUÇÃO

Atualmente, a agricultura moderna não sobrevive sem o uso dos agroquímicos. No entanto, a utilização incorreta desses compostos sintéticos, entre os quais os herbicidas, tem aumentado os riscos de contaminação do meio ambiente.

O herbicida dimethenamid, pertencente ao grupo das cloroacetamidas, possui peso molecular de 275,79 e solubilidade em água de 1.389 mg L^{-1} a $22 \text{ }^\circ\text{C}$ (alta solubilidade), com pressão de vapor de $1,76 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (medianamente volátil) (Rodrigues & Almeida, 1998) e K_{ow} a 25°C de 141 ± 6 (Vencill, 2002). Poucas pesquisas com este herbicida foram conduzidas no Brasil.

O dimethenamid apresenta uma mobilidade vertical muito limitada no solo, sendo pouco lixiviado quando aplicado nas doses recomendadas. No caso de solo com pouca umidade, é necessário chuva ou irrigação após a aplicação, a fim de solubilizar e incorporar superficialmente o produto no solo, evitando a sua fotodegradação (Rodrigues & Almeida, 1998).

Estudos de Fawcett et al. (1994) mostraram que 60 a 90% de perdas das cloroacetamidas, como metolachlor e alachlor, ocorrem na fase aquosa. As concentrações dos herbicidas sorvidos aos sedimentos são maiores do que aquelas dissolvidas na solução do solo, mas isso ocorre porque a quantidade de água é muito grande em relação à de sedimentos carreados. Lamoreaux et al. (1993) encontraram maior proporção de dimethenamid na camada superficial do solo do que de alachlor e metolachlor, devido à sua maior solubilidade, em relação à destes dois. A solubilidade em água reflete a polaridade da substância – quanto mais polar, mais solúvel em água.

Em estudos conduzidos para avaliar a persistência de diferentes cloroacetamidas, a ordem crescente de degradação (50% da dose aplicada) foi de 6,3 dias para o acetochlor e alachlor, 7,3 dias para o dimethenamid e 13,7 dias para o metolachlor (Mueller et al., 1999). De acordo com Rahman & James (1992), a degradação de dimethenamid nos solos é muito influenciada pela ação biológica, pelo tipo de solo e pelas condições de umidade. Isso

faz com que a meia-vida desse produto varie entre 6 e 43 dias (Harr et al., 1991).

As cloroacetamidas são sorvidas em quantidades moderadas nos colóides do solo, e o pH deste não afeta o processo (Van Rensburg & Van Dyk, 1986). Resultados semelhantes foram encontrados por Oliveira Jr. (1998). Para van Rensburg & van Dyk (1986), o aumento da temperatura exerce efeito indireto sobre a sorção, pelo aumento da solubilidade de suas moléculas, podendo aumentar a lixiviação e diminuir a sorção dos herbicidas no solo.

Em solos brasileiros, com textura arenosa, a mobilidade vertical do dimethenamid foi considerada como característica positiva, permitindo ao produto ser absorvido por raízes mais profundas de espécies daninhas de difícil controle (Moreira et al., 1995). Solos com maior teor de argilas ativas e/ou de matéria orgânica suscitam maiores doses de dimethenamid para um eficiente controle de plantas daninhas.

O objetivo deste trabalho foi estudar a sorção, a desorção e o potencial de lixiviação do dimethenamid em amostras de solos brasileiros.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos Estudados

Os resultados das análises químicas e granulométricas dos solos estudados e suas classificações estão apresentados na Tabela 1.

Amostras de solos foram coletadas da camada arável (0-15 cm), em área da Universidade de São Paulo, campus “Luiz de Queiroz”, no município de Piracicaba-SP. Os solos foram classificados como Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), textura argilosa; Latossolo Vermelho distrófico (LVd-m), textura média; e Gleissolo Melânico distrófico (GMd), textura média. Também foram usadas amostras de um Latossolo Vermelho distrófico (LVd-a), textura argilosa, amostrado na Embrapa Milho e Sorgo, município de Sete Lagoas-MG. Neste último foi aberto um perfil, onde foram coletadas amostras de 15 em 15 cm, até a profundidade de 120 cm. Todas as amostras foram passadas em peneira de 2 mm e secas ao ar, sendo em seguida caracterizadas física e quimicamente.

Tabela 1 - Principais características químicas e granulométricas^{1/} dos solos estudados

Classes ^{2/} dos solos	Prof. (cm)	pH	CO (dag kg ⁻¹)	CTC (cmol _c dm ⁻³)	SB	Argila	Silte	Areia
					(%)			
LVd-a	0-15	5,3	2,41	8,44	22,99	73	18	9
LVd-a	15-30	5,0	1,91	8,37	8,36	73	18	9
LVd-a	30-45	5,0	1,65	8,34	4,08	73	17	10
LVd-a	45-60	5,2	1,40	6,83	3,81	74	16	10
LVd-a	60-75	5,2	1,23	6,88	2,47	69	22	9
LVd-a	75-90	5,2	1,11	6,34	1,89	75	16	8
LVd-a	90-105	5,2	1,14	6,11	1,64	72	20	8
LVd-a	105-120	5,2	1,07	5,58	1,43	75	16	9
LVdf	0-15	5,1	1,62	10,15	30,64	68	13	19
LVd-m	0-15	6,6	0,68	8,31	80,99	22	04	74
GMd	0-15	4,5	8,53	21,76	18,20	44	45	11

^{1/} Análises realizadas na Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas-MG.

^{2/} LVd-a: Latossolo Vermelho distrófico, textura argilosa; LVdf: Latossolo Vermelho distroférrico, textura argilosa; LVd-m: Latossolo Vermelho distrófico, textura média; GMd: Gleissolo Melânico distrófico, textura média.

Prof.: profundidade de amostragem; CO: carbono orgânico; CTC: capacidade de troca catiônica; SB: saturação de bases.

Quantificação e Condições Analíticas

A quantificação do herbicida foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), usando um cromatógrafo marca Shimadzu, modelo LC10 A, acoplado a um detector UV/Vis e "Photo Diode Array" SPD-M 10A VP. Foi utilizada a técnica do padrão externo, com curva de calibração linear baseada na integração da área do pico construída com padrão analítico, método dos quadrados mínimos e $R^2=0,9999$.

Condições analíticas: a fase móvel se constituiu da mistura metanol:água (60:40), coluna Supelcosil LC-18-S, marca Supelco, com 6,6 mm x 15 cm, e diâmetro de poro de 5 μ m; pré-coluna de 4 x 4 mm; detector UV com comprimento de onda igual a 240 nm; forno com 31°C; "loop" de amostra de 50 μ L; e fluxo de 1 mL min⁻¹.

Sorção e Dessorção

Para quantificar a sorção e dessorção, utilizaram-se as relações solo:solução determinadas preliminarmente, que foram de 1:1 para LVdf, LVd-m e LVd-a e 1:8 para GMd. As amostras para os estudos do dimethenamid foram de 10 g dos solos LVdf, LVd-m e LVd-a e

de 1,25 g para GMd. Estas foram colocadas em tubos de centrífuga, com capacidade de 50 mL. Nesses tubos foram adicionados 10 mL da solução do herbicida com 96,9% de pureza. As concentrações utilizadas foram de 0,125; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; e 4,0 μ g mL⁻¹. Essas concentrações foram preparadas em solução de 0,01M de CaCl₂, com duas repetições. Utilizou-se delineamento experimental inteiramente casualizado.

Os tubos foram então fechados com tampas rosqueáveis, agitados em misturador vórtex por 10 segundos e levados a um agitador horizontal por 24 horas a 200 rpm, à temperatura ambiente (27 \pm 2 °C). Ao final desse período, os tubos foram centrifugados por 10 min a 2.200 rpm. O sobrenadante recolhido foi passado em filtro de membrana PVDF de 0,45 μ m e injetado no HPLC. A retenção do herbicida pelas membranas dos filtros foi menor que 1%.

As etapas para determinar a dessorção foram conduzidas por meio da reposição do sobrenadante removido, com o mesmo volume de solução 0,01 M de CaCl₂ em cada tubo. Completado o volume, os tubos foram então fechados, agitados em misturador vórtex por 10 segundos e levados ao agitador horizontal por 24 horas a 200 rpm, à temperatura ambiente de 27 \pm 2 °C. As etapas de retirada



do sobrenadante, reposição, nova suspensão da mistura solo:solução e reequilíbrio no agitador horizontal foram repetidas três vezes, após 24, 48 e 72 horas, consecutivamente. O sobrenadante recolhido foi passado em filtro de membrana PVDF de 0,45 µm e injetado no HPLC, a fim de determinar as concentrações dessorvidas.

O pH do sobrenadante, tanto no ensaio de sorção quanto no de dessorção, foi medido antes da injeção das amostras no cromatógrafo, utilizando-se medidor de pH marca Digimed, modelo DM 21.

Procedimentos para determinação da concentração sorvida (Cs), da concentração de equilíbrio (Ce), do coeficiente de sorção (k_f), do índice da intensidade de sorção ($1/n$), do coeficiente de sorção normalizado para o carbono orgânico (k_{foc}), do potencial de lixiviação (GUS), das concentrações dessorvidas e análise dos dados

A concentração sorvida (Cs), expressa em mg kg⁻¹ solo, foi calculada pela diferença entre a concentração da solução inicial ou adicionada (Ci, mg L⁻¹) e a concentração da solução em equilíbrio com o solo (Ce, mg L⁻¹):

$$Cs = (Ci - Ce) (V/M)$$

em que V é o volume de solução (L) e M a quantidade de solo (kg).

A partir da concentração de equilíbrio (Ce) e da quantidade sorvida (Cs), determinadas experimentalmente, foram ajustadas as isotermas de Freundlich, utilizando-se a equação:

$$Cs = k_f Ce^{1/n}$$

em que k_f = coeficiente de sorção e $1/n$ = índice da intensidade da sorção, que indica o grau de linearidade da isoterma.

A constante de sorção normalizada para o carbono orgânico (k_{foc}) foi calculada utilizando-se k_f na expressão:

$$k_{foc} = (k_f / \%CO) \times 100$$

Para a classificação do dimethenamid quanto ao seu potencial de lixiviação, empregou-se o índice proposto por Gustafson (1989):

$$GUS = \log t_{1/2} (4 - \log k_{foc})$$

O resultados de k_f em função dos teores de carbono orgânico foram submetidos às análises de variância e de regressão, ajustando-se modelos polinomiais de 1º, 2º e 3º graus. Foi selecionada a equação de regressão de efeito significativo pelo teste F a 5% de probabilidade e de significado agrônomo.

As concentrações do dimethenamid presentes nas soluções de dessorção (Ce_d , mg L⁻¹) foram determinadas, e a quantidade de herbicida que permaneceu sorvida ao solo após cada passo de dessorção ($Csdes_{24h}$, $Csdes_{48h}$ e $Csdes_{72h}$, mg kg⁻¹) foi calculada por diferença, conforme segue:

$$Csdes_{24h} = (Cs - Ce_d)$$

$$Csdes_{48h} = (Csdes_{24h} - Ce_d)$$

$$Csdes_{72h} = (Csdes_{48h} - Ce_d)$$

Em seguida, foi calculada a percentagem de dessorção relativo a cada nível de diluição, sendo os dados submetidos às análises de variância e de regressão.

Os resultados da percentagem de dessorção em função dos teores de carbono orgânico no LVD-a foram submetidos às análises de variância e de regressão, ajustando-se modelos polinomiais de 1º, 2º e 3º graus. Foi selecionada a equação de regressão de efeito significativo pelo teste F a 5% de probabilidade e de significado agrônomo.

Correlações de Pearson foram feitas para determinar a correlação entre as variáveis de sorção e de dessorção e as propriedades dos solos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estimativas das isotermas de Freundlich ajustadas para a sorção do dimethenamid nos diferentes solos encontram-se nas Figuras 1 e 2 e na Tabela 2. Verifica-se que o ajuste das equações de Freundlich foi de 99%, descrevendo adequadamente a sorção de dimethenamid para todos os solos estudados. Os coeficientes angulares das retas ($1/n$) das isotermas de sorção apresentaram valores menores que um, com exceção do solo LVD-m, cujo valor foi maior que um (1,01). De acordo com a classificação

proposta por Giles et al. (1960), isotermas com valores dos coeficientes angulares menores que um se enquadram no tipo-L, as quais indicam diminuição dos sítios de sorção com

o aumento da concentração, e maiores que um se enquadram no tipo C, que denotam a ocorrência de novos sítios de sorção com o aumento da concentração do herbicida.

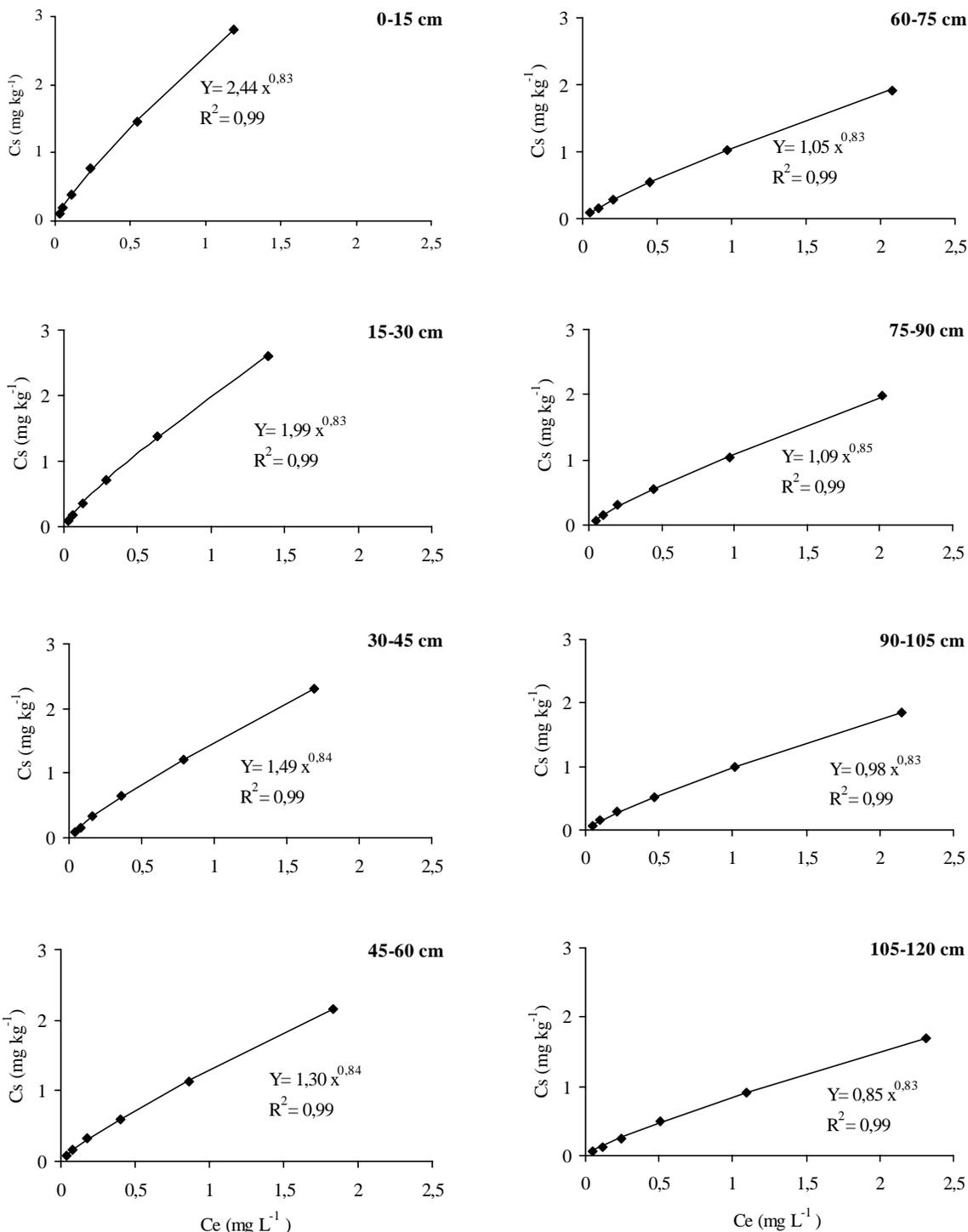


Figura 1 - Isotermas de Freundlich ajustadas para descrever a sorção de dimethenamid nas amostras do perfil do Latossolo Vermelho distrófico, textura argilosa (LVd-a), nas profundidades de 0-120 cm (Cs: concentração sorvida; e Ce: concentração de equilíbrio).



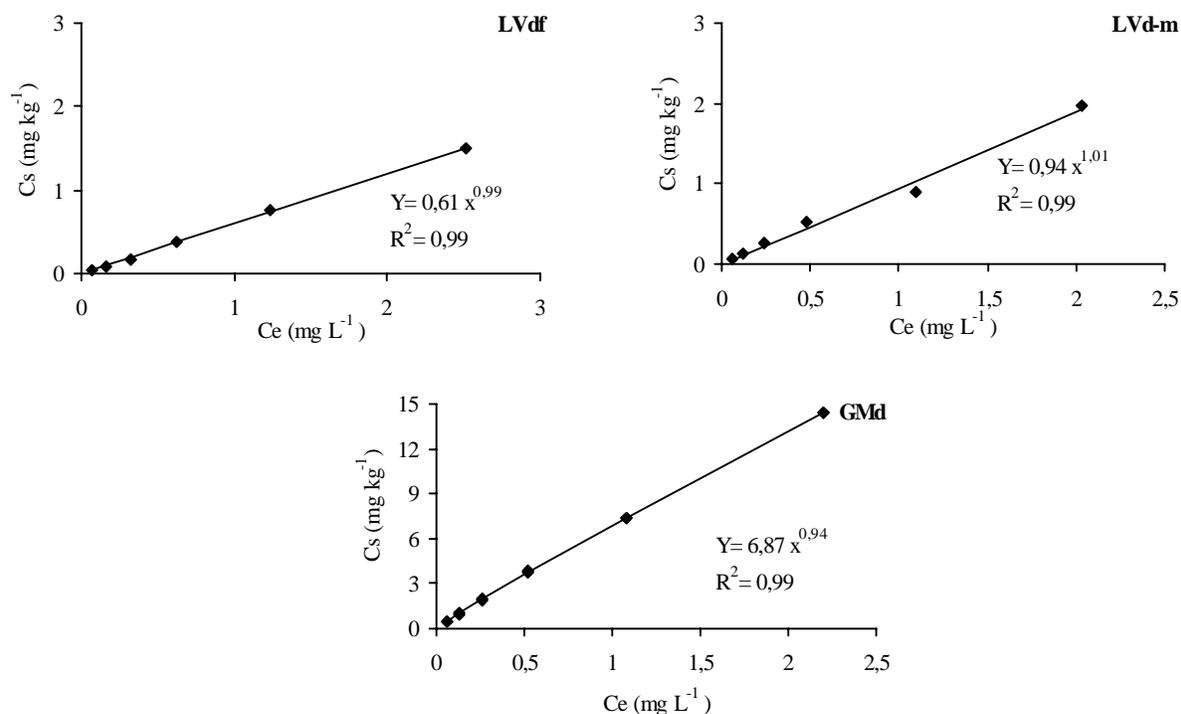


Figura 2 - Isothermas de Freundlich ajustadas para descrever a sorção de dimethenamid em amostras do Latossoilo Vermelho distroférico (LVdf), Latossoilo Vermelho distrófico, textura média (LVd-m), e Gleissolo Melânico distrófico (GMd) coletadas de 0-15 cm de profundidade (Cs: concentração sorvida; e Ce: concentração de equilíbrio).

Tabela 2 - Estimativas das isothermas de Freundlich, coeficientes de determinação (R^2) das isothermas e pH dos sobrenadantes de sorção e dessorção do dimethenamid nos solos estudados

Classe ^{1/} dos solos	Prof. (cm)	Sorção			pH – Dessorção				
		k_f	1/n	R^2	k_{foc}	pH ₁	pH ₂	pH ₃	pH ₄
LVd-a	0-15	2,44	0,83	0,99	101,24	4,35	4,35	4,36	4,36
LVd-a	15-30	1,99	0,83	0,99	104,19	4,09	4,09	4,11	4,13
LVd-a	30-45	1,49	0,84	0,99	90,30	4,07	4,06	4,11	4,12
LVd-a	45-60	1,30	0,84	0,99	92,86	4,09	4,08	4,10	4,12
LVd-a	60-75	1,05	0,83	0,99	85,37	4,10	4,09	4,10	4,12
LVd-a	75-90	1,09	0,85	0,99	98,20	4,11	4,10	4,11	4,14
LVd-a	90-105	0,98	0,83	0,99	85,96	4,10	4,11	4,11	4,14
LVd-a	105-120	0,85	0,83	0,99	79,44	4,11	4,11	4,12	4,15
LVdf	0-15	0,61	0,98	0,99	37,66	4,52	4,55	4,55	4,57
LVd-m	0-15	0,94	1,01	0,99	138,24	6,20	6,16	6,10	6,11
GMd	0-15	6,87	0,94	0,99	80,54	4,47	4,58	4,64	4,69

^{1/} LVd-a: Latossoilo Vermelho distrófico, textura argilosa; LVdf: Latossoilo Vermelho distroférico; LVd-m: Latossoilo Vermelho distrófico, textura média; GMd: Gleissolo Melânico distrófico.

Prof.: profundidade de amostragem; k_f : coeficiente de sorção; 1/n: índice da intensidade da sorção; k_{foc} : constante de sorção normalizada para o carbono orgânico; pH₁: pH do sobrenadante após o ensaio de sorção; pH₂, pH₃ e pH₄: pH do sobrenadante após as três dessorções - 24, 48 e 72 horas, respectivamente.

Os valores de k_f variaram de 0,61 a 6,87, sendo os maiores valores obtidos para o solo Gmd e para os horizontes mais superficiais do LVd-a, os quais possuem maiores teores de carbono orgânico (Figuras 1 e 2 e Tabela 2). Esta observação está de acordo com diversos autores em estudos com cloroacetamidas, entre eles Weber & Peter (1982), Peter & Weber (1985) e Clay et al. (1997).

No perfil LVd-a observa-se diminuição nos valores de k_f para o herbicida dimethenamid com a profundidade (Figura 1 e Tabela 2), correlacionando-se significativamente e positivamente com o teor de carbono orgânico quando analisado isoladamente ou quando todos os solos foram analisados em conjunto (Figura 3 e Tabela 3). Segundo Oliveira Jr. et al. (2001), esse fato confirma a forte relação entre a matéria orgânica dos solos e a sorção, já que a relação entre sorção e carbono orgânico do solo permitiu um bom ajuste de equações de regressão de k_d em função de carbono orgânico, com alto grau de ajustamento para a cloroacetamida analisada. Estudos têm mostrado que a matéria orgânica é o fator isolado

mais importante tanto na sorção quanto na bioatividade das cloroacetamidas (Weber & Peter, 1982; Peter & Weber, 1985; Clay et al., 1997; Oliveira Jr. et al., 2001) e que o pH não influencia sua atividade (Van Rensburg & Van Dyk, 1986).

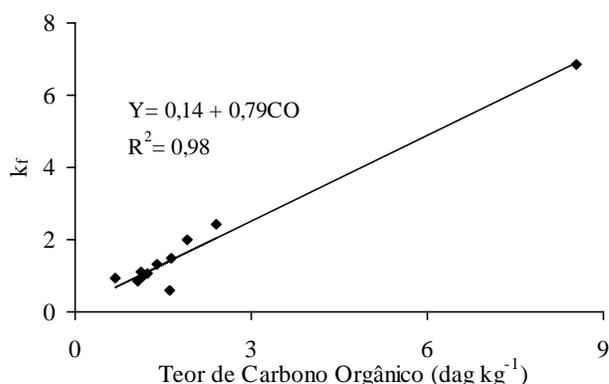


Figura 3 - Relação entre coeficiente de sorção (k_f) para o herbicida dimethenamid e os teores de carbono orgânico (CO) dos solos estudados.

Tabela 3 - Correlação de Pearson entre as variáveis de sorção e de dessorção do dimethenamid e propriedades dos solos (dados médios)

Característica média de todos os solos	Características do solo						pH* - Sorção e Dessorção				
	CO	CTC	S.B.	Argila	Silte	Areia	pH	pH ₁	pH ₂	pH ₃	pH ₄
	(dag kg ⁻¹)	(cmolc dm ⁻³)	(%)								
k_f	0,98**	0,93**	-0,01	-0,33	0,89**	-0,16	-0,51	-0,02	0,03	0,06	0,08
k_{foc}	-0,18	-0,19	0,43	-0,47	-0,30	0,55	0,64	0,52	0,49	0,49	0,48
% des. 24h	0,85**	0,86**	0,14	-0,55	0,76**	0,09	-0,29	0,20	0,25	0,28	0,30
% des. 48h	0,80**	0,86**	0,15	-0,57	0,72*	0,12	-0,25	0,22	0,28	0,30	0,32
% des. 72h	0,77**	0,78**	0,15	-0,57	0,69*	0,14	-0,21	0,23	0,29	0,31	0,32
Perfil do LVd-a											
k_f	0,99**	0,88**	0,92**	0,00	-0,05	0,25	-0,08	0,71*	0,68	0,75*	0,72*
k_{foc}	0,71*	0,70	0,62	0,18	-0,20	-0,02	-0,18	0,40	0,37	0,41	0,40
% des. 24h	-0,96**	-0,92**	-0,82*	-0,03	0,08	-0,29	0,30	-0,54	-0,53	-0,60	-0,57
% des. 48h	-0,96**	-0,94**	-0,81*	0,02	0,07	-0,39	0,28	-0,53	-0,50	-0,59	-0,55
% des. 72h	-0,96**	-0,92**	-0,82*	-0,01	0,07	-0,32	0,28	-0,55	-0,53	-0,60	-0,57

CO: carbono orgânico; CTC: capacidade de troca catiônica; SB: saturação de bases.

pH*: pH₁ do sobrenadante após o ensaio de sorção; pH₂, pH₃ e pH₄: pH do sobrenadante após as três dessorções (des.) - 24, 48 e 72 horas, respectivamente.

k_f : coeficiente de sorção; k_{foc} : constante de sorção normalizada para o carbono orgânico.

** e * significativo a 1 e 5% de probabilidade pelo teste t, respectivamente.



Segundo Torrents et al. (1997), os herbicidas do grupo das cloroacetamidas podem ser sorvidos na matéria orgânica por transferência de carga ou forças de Van Der Waal entre o núcleo aromático e os anéis aromáticos da superfície da matéria orgânica e por pontes de hidrogênio entre o oxigênio carbonílico do grupo amida do herbicida e o hidrogênio dos grupos carboxílicos e hidroxílico presentes na superfície da matéria orgânica.

Na Tabela 3, observa-se que, além do carbono orgânico, o k_f correlacionou-se significativa e positivamente com os teores de capacidade de troca catiônica e silte, quando todos os solos foram analisados em conjunto. No caso de solos tropicais, altamente intemperizados, em que a fração argila é predominantemente composta por argilas silicatadas e oxídicas, a maior parte da capacidade de troca catiônica se deve à matéria orgânica do solo, o que explica a simultaneidade de significância para as correlações, quando todos os solos foram analisados em conjunto ou quando foi analisado somente o perfil do LVd-a. Entretanto, quando a análise de correlação foi realizada somente com o perfil do LVd-a, a correlação com o teor de silte não apresentou efeito significativo. Esse fato demonstra que a análise conjunta de valores de k_f de diferentes solos pode levar a resultados não-satisfatórios. Por isso, é importante a análise individual de cada solo em termos de sorção, visando identificar separadamente os diversos efeitos que contribuem para a retenção dos herbicidas no solo. Correlações significativas entre k_d e matéria orgânica e teores de argila têm sido apresentadas por Peter & Weber (1985) para alachlor e metolachlor.

A importância relativa da matéria orgânica *versus* componentes minerais do solo na sorção de substâncias químicas apolares, não-iônicas como as cloroacetamidas pelo solo, tem sido objeto de debate (Oliveira Jr., 1998). A sorção, neste caso, é sabidamente relacionada ao teor de carbono orgânico dos solos. Os valores de k_{foc} apresentaram variação de 37,66 a 138,24 nas amostras superficiais (0-15 cm) dos solos (Tabela 2), indicando que, além do carbono orgânico, outras propriedades do solo também determinam a sorção do dimethenamid. Segundo Rodrigues & Almeida (1998), o valor médio de k_{foc} para

dimethenamid nas condições brasileiras não é conhecido, devendo estar na faixa de variação citada por Vencill (2002), de 125 a 155, com média de 140, em campo na América do Norte e na Europa.

A efetividade relativa do carbono orgânico como uma fase de partição para cloroacetamidas é geralmente avaliada por meio da normalização do k_f observado para o teor de carbono orgânico do solo (k_{foc}). Esse conceito de k_{foc} assume que a capacidade de sorção pelo solo é controlada somente pelo teor de carbono orgânico. Os valores de k_{foc} obtidos dessa forma neste trabalho não se correlacionaram significativamente com as propriedades dos solos, quando todos foram analisados em conjunto (Tabela 3).

O valor de GUS para dimethenamid nas condições brasileiras não é conhecido, em razão de sua meia-vida não ser conhecida. Segundo Vencill (2002), a meia-vida deste herbicida para América do Norte e Europa é de 20 dias. Tomando por base esses valores, no Brasil esse herbicida seria classificado como intermediário quanto ao potencial de lixiviação, com exceção do solo LVdf, para o qual seria classificado como um herbicida lixiviável (Figura 4).

De acordo com Rahman & James (1992), a degradação de dimethenamid nos solos é

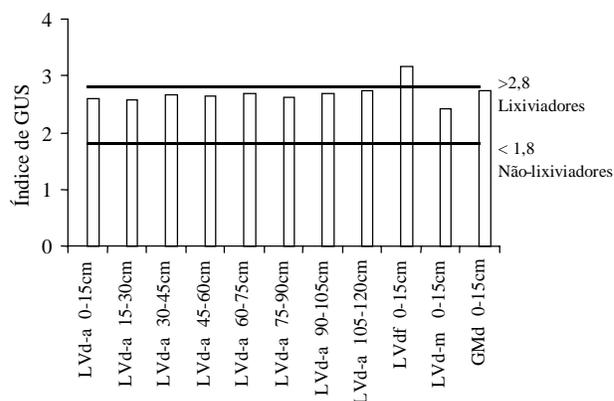


Figura 4 - Índice de GUS para o herbicida dimethenamid no Latossolo Vermelho distrófico, textura argilosa (LVd-a), nas profundidades de 0-15, 15-30, 30-45, 45-60, 60-75, 75-90, 90-105 e 105-120 cm e nos solos Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), Latossolo Vermelho distrófico, textura média (LVd-m), e Gleissolo Melânico distrófico (GMd), na profundidade de 0-15 cm.

muito influenciada pela ação biológica, pelo tipo de solo e pelas condições de umidade e de temperatura. Isso faz com que a meia-vida desse produto em solos possa variar de 6 a 43 dias (Harr et al., 1991). Mueller et al. (1999), estudando a dissipação de acetochlor, alachlor, metolachlor e dimethenamid em três solos por dois anos, concluíram que a ordem crescente de meia-vida foi de 6,3 dias para acetochlor e alachlor, de 7,3 dias para o dimethenamid e de 13,7 dias para o metolachlor. Segundo esses autores, a taxa de degradação desses herbicidas foi consistente com a citação da literatura.

Publicações da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos classificaram o metolachlor como de moderado potencial de lixiviação para água subterrânea, baseando-se no seu comportamento de sorção, na solubilidade em água e na meia-vida no solo (Burgard et al., 1993). Segundo Oliveira Jr. (1998), duas características dos herbicidas do grupo das cloroacetamidas que influenciam a lixiviação se baseiam em sua solubilidade em água e na sua sorção. Quanto maior a solubilidade em água, mais fracamente ele é sorvido, aumentando a lixiviabilidade. Oliveira Jr. (1998) concluiu que alachlor e metolachlor possuíam potenciais de lixiviação semelhantes e sugeriu que a sorção é mais importante do

que a solubilidade no controle da lixiviação de alachlor, uma vez que o metolachlor é duas vezes mais solúvel do que o alachlor (488 versus 200 mg L⁻¹).

A absorção pelas plantas, a eficiência e o transporte no solo dependem invariavelmente do equilíbrio entre sorção e dessorção, porém a análise de trabalhos publicados nessa área evidencia que muito menos atenção tem sido dada à dessorção quando comparada à sorção (Oliveira Jr, 1998).

Nas Figuras 5 e 6 estão apresentadas as percentagens acumuladas de dessorção em 24, 48 e 72 horas. Observa-se que esse processo é lento e que a dessorção não foi totalmente facilitada com o extrator utilizado (CaCl₂), mesmo após três sucessivas dessorções. Após 72 horas, a dessorção foi em média de 8% para a camada superior (0-30 cm); de 24% para a última camada (105-120 cm) do perfil do LVd-a (Figura 5); e de 18, 28 e 58% para LVdf, LVD e GMD, respectivamente (Figura 6). Isso demonstra que o processo de dessorção é menor que o de sorção. A liberação pelo solo de parte das moléculas anteriormente sorvidas dá origem ao fenômeno denominado histerese. Características semelhantes de histerese na dessorção de algumas cloroacetamidas foram também observadas por Clay & Koskinen (1990), Xue & Selim (1995) e Oliveira Jr. (1998).

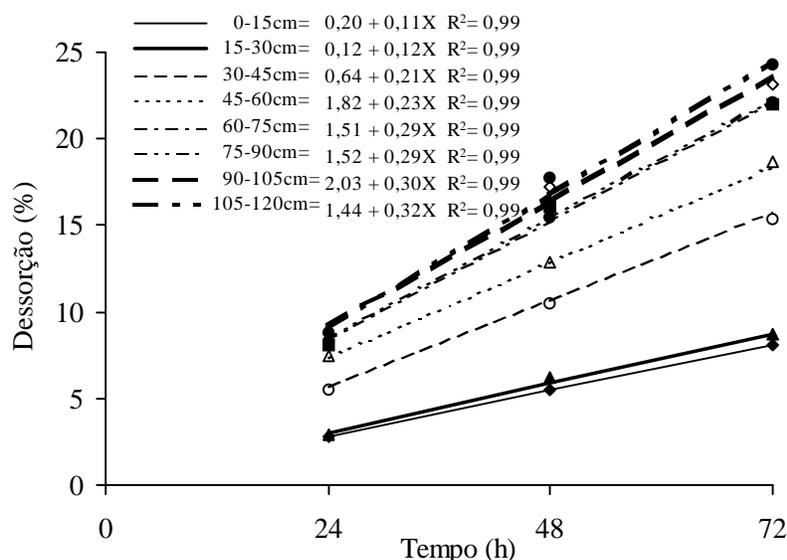


Figura 5 - Percentagens de dessorção de dimethenamid no perfil do Latossolo Vermelho distrófico, textura argilosa (LVd-a), nas profundidades de 0-15, 15-30, 30-45, 45-60, 60-75, 75-90, 90-105 e 105-120 cm, em função do tempo.



Nas amostras do perfil do LVd-a, pode ser verificada uma menor concentração de dimethenamid desorvido nas amostras de solos nas camadas superficiais do que nas amostras mais profundas, após três sucessivas desorções (Figura 5). Esse fato se deve à diminuição do teor de carbono orgânico com a profundidade do perfil (Tabela 1), visto que as desorções se correlacionaram significativamente com o teor de carbono orgânico e a capacidade de troca catiônica, quando o solo foi analisado isoladamente ou em conjunto (Tabela 3).

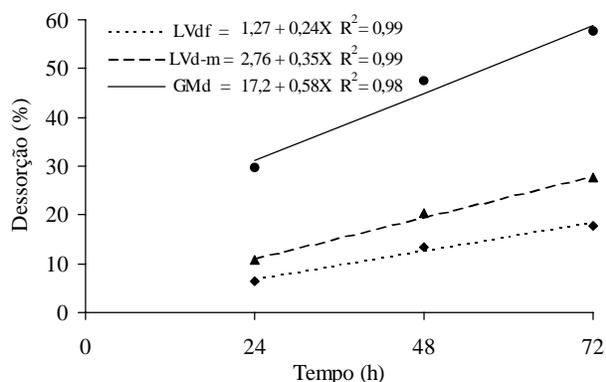


Figura 6 - Percentagens de desorção de dimethenamid em Latossolo Vermelho distrófico (LVdf), Latossolo Vermelho distrófico, textura média (LVd-m) e Gleissolo Melânico distrófico (GMd), na profundidade de 0-15 cm, em função do tempo.

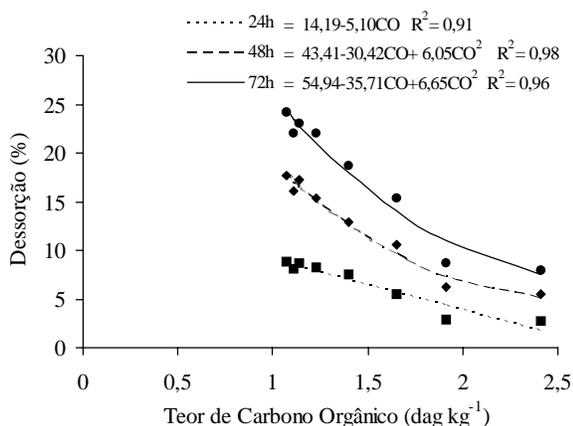


Figura 7 - Relação entre percentagem total de desorção do dimethenamid e teor de carbono orgânico (CO) no perfil do Latossolo Vermelho distrófico, textura argilosa (LVd-a), considerando dados obtidos das amostras até 120 cm de profundidade.

Os valores de k_f apresentaram correlação significativa positiva ($P < 5\%$) com o pH do sobrenadante das desorções (Tabela 3), quando analisado somente o perfil do LVd-a. Esse fato, possivelmente, se deve à pequena variação de pH do sobrenadante nas camadas de 0-15 e 15-30 cm (Tabela 2). A relação entre percentagem total de desorção e teor de carbono orgânico no perfil do LVd-a permitiu um bom ajuste das equações de regressão (Figura 7).

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que os baixos valores encontrados para o k_f do dimethenamid indicam que esse herbicida é de pequena sorção pelos solos estudados; no entanto, a avaliação do potencial de lixiviação demonstrou que ele pode ser classificado como herbicida lixiviador apenas no solo LVdf; sendo considerado de potencial intermediário nos demais solos. O processo de desorção foi quantitativamente menor que o de sorção, até 72 horas após o contato entre solos e herbicidas, e a desorção do dimethenamid é maior em camadas mais profundas no perfil do solo LVd-a, onde o teor de carbono orgânico é menor.

LITERATURA CITADA

- BURGARD, D. J. et al. Metolachlor distribution in a sandy soil under irrigated potato production. *Weed Sci.*, v. 411, n. 4, p. 648-655, 1993.
- CLAY, S. A.; KOSKINEN, W. C. Characterization of alachlor and atrazine desorption from soil. *Weed Sci.*, v. 38, p. 74-80, 1990.
- CLAY, S. A. et al. Sorption and degradation of alachlor in soil and aquifer material. *J. Environ. Qual.*, v. 26, p. 1348-1353, 1997.
- FAWCETT, R. S.; CHRISTENSEN, B. R.; TIERNEY, D. P. The impact of conservation tillage on pesticide runoff into surface water: a review and analysis. *J. Soil Water Conser.*, v. 49, p. 126-135, 1994.
- GILES, C. H. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, v. 3, p. 3973-3993, 1960.
- GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

- HARR, J. et al. SAN 582 H – A new herbicide for weed control in corn and soy beans. **Brighton Crop Protec. Conf. Weeds**, v. 1, p. 87-92, 1991.
- LAMOREAUX, R. J.; JAIN, R.; HESS, F. D. Efficacy of dimethenamid, metolachlor and encapsulated alachlor in soil covered with crop residue. **Brighton Crop Protec. Conf. Weeds**, v. 3, p. 1015-1020, 1993.
- MOREIRA, A.; SIQUEIRA, S. C.; SILVA, A. A. Adsorptividade do herbicida “Zeta” em solos de variadas texturas. **Sci. Agric.**, v. 52, n. 3, p. 502-508, 1995.
- MUELLER, T. C.; SHAW, D. R.; WITT, W. W. Relative dissipation of acetochlor, alachlor, metolachlor, and SAN 582 from three surface soils. **Weed Technol.**, v. 13, p. 341-346, 1999.
- OLIVEIRA Jr., R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potencial of herbicides on Brazilian soils. **Weed Res.**, v. 41, p. 97-110, 2001.
- OLIVEIRA Jr., R. S. **Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas**. 1998. 83 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.
- PETER, C. J.; WEBER, J. B. Adsorption, mobility, and efficacy of alachlor and metolachlor as influenced by soil properties. **Weed Sci.**, v. 33, n. 6, p. 874-881, 1985.
- RAHMAN, A.; JAMES, T. K. Weed control and soil persistence studies with dimethenamid in maize. In: NEW ZEALAND PLANT PROTECTION CONFERENCE, 45., 1992, **Proceedings...** 1992. p. 84-88.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de herbicidas. 4.ed. Londrina: [s.n.], 1998. 648 p.
- TORRENTS, A.; JAYASUNDERA, S.; SCHMIDT, W. Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticides. **J. Agric. Food Chem.**, v. 45, n. 8, p. 3320-3325, 1997.
- Van RENSBURG, E.; Van DYK, L. P. The persistence in soil and phytotoxicity on dry beans of alachlor and metolachlor as effected by climatic factors. **South Africa J. Plant Soil**, v. 3, n. 3, p. 95-98, 1986.
- VENCILL, W. K. **Herbicide handbook**. 8.ed. Lawrence, K.S.: Weed Science Society of America, 2002. 493 p.
- WEBER, J. B.; PETER, C. J. Adsorption, bioactivity, and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor, and metolachlor. **Weed Sci.**, v. 30, n. 1, p. 14-20, 1982.
- XUE, S. K.; SELIM, H. M. Modeling adsorption-desorption kinetics of alachlor in a typic fragiudalf. **J. Environ. Qual.**, v. 24, p. 896-903, 1995.

