

PAULO ROBERTO RIBEIRO ROCHA

**SORÇÃO, DESSORÇÃO, LIXIVIAÇÃO E MEIA-VIDA DO DIURON EM
QUATRO LATOSSOLOS BRASILEIROS**

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia,
para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS –BRASIL

2011

PAULO ROBERTO RIBEIRO ROCHA

**SORÇÃO, DESSORÇÃO, LIXIVIAÇÃO E MEIA-VIDA DO DIURON EM
QUATRO LATOSSOLOS BRASILEIROS**

Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia,
para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 7 de dezembro 2011.



Evander Alves Ferreira



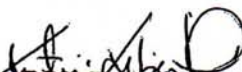
Leandra de Oliveira Cruz da Silva



Francisco Affonso Ferreira



Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
(coorientador)



Antonio Alberto da Silva
(presidente)

*Aos meus pais, Paulo e Ana Lúcia, e aos
meus irmãos, Edmundo, Carlos e Maria Rosa.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Fitotecnia, pela oportunidade de realização deste curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Antonio Alberto da Silva, pela orientação segura, pelos ensinamentos e paciência.

Aos professores Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Paulo Roberto Cecon, pelos conselhos, pelas críticas e sugestões apresentadas neste trabalho.

Aos professores Francisco Affonso Ferreira, Leandra de Oliveira Cruz da Silva e Tocio Sedyama, e ao doutor Evander Alves Ferreira, pelas críticas e sugestões apresentadas neste trabalho.

Ao técnico Luís Henrique Lopes de Freitas do Laboratório de Herbicidas pelo apoio e sugestões na instalação e condução dos experimentos.

Ao Leonardo D'Antonino pelo apoio.

Aos meus pais, Paulo e Ana Lúcia, que sem eles não seria possível estar aqui dedicando estas palavras e pelo incentivo constante.

Aos meus irmãos, Edmundo, Carlos e Maria Rosa, pelo apoio e pela amizade e a toda minha família.

À Karine pelo apoio e carinho.

A todos os amigos e colegas do Laboratório de Herbicidas, pela amizade, pela disponibilidade, e pelos aconselhamentos, os quais contribuíram diretamente no desenvolvimento deste trabalho.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para concretização deste trabalho.

BIOGRAFIA

PAULO ROBERTO RIBEIRO ROCHA, filho de Paulo Almeida Rocha e Ana Lúcia Ribeiro Rocha, nasceu em 18 de maio de 1982, no município de São João do Paraíso, Minas Gerais.

Em dezembro de 1999, formou-se Técnico em Agropecuária pela Escola Agrotécnica Federal de Salinas, Salinas - MG.

Em maio de 2006, graduou-se em Agronomia pela Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

Em maio de 2006, iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia na Universidade Federal de Viçosa, concluindo-o em maio de 2008. No mesmo ano ingressou no Doutorado no programa de Pós-Graduação em Fitotecnia, na mesma universidade, submetendo-se à defesa de tese em 7 dezembro de 2011.

ÍNDICE

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1 LITERATURA CITADA.....	4
2. SORÇÃO E DESSORÇÃO DO DIURON EM QUATRO LATOSSOLOS BRASILEIROS.....	7
2.1 RESUMO.....	7
2.2 ABSTRACT.....	8
2.3 INTRODUÇÃO.....	9
2.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	10
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
2.6 LITERATURA CITADA.....	19
3. POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DO DIURON EM QUATRO LATOSSOLOS BRASILEIROS.....	22
3.1 RESUMO.....	22
3.2 ABSTRACT.....	23
3.3 INTRODUÇÃO.....	24
3.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
3.6 LITERATURA CITADA.....	41

4. MEIA-VIDA DO DIURON EM SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS.....	45
4.1 RESUMO.....	45
4.2 ABSTRACT.....	46
4.3 INTRODUÇÃO.....	47
4.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	48
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.6 LITERATURA CITADA.....	56
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	59

RESUMO

ROCHA, Paulo Roberto Ribeiro, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2011. **Sorção, dessorção, lixiviação e meia-vida do diuron em quatro latossolos brasileiros.** Orientador: Antonio Alberto da Silva. Coorientadores: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Paulo Roberto Cecon.

O conhecimento do comportamento dos herbicidas no solo é de fundamental importância para fazer recomendações seguras desses compostos do ponto de vista técnico e ambiental. Neste trabalho avaliou-se a sorção, dessorção, lixiviação e a meia-vida do diuron em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Amarelo (LA) e Latossolo Vermelho (LV), com diferentes valores de pH, utilizando-se bioensaios e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A sorção e dessorção do diuron foram determinadas pelo método de “*Batch Equilibrium*” e para os estudos de lixiviação foram utilizadas colunas de PVC preenchidas com os solos e seccionadas a diferentes profundidades (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30 cm). Após aplicação do diuron no topo das colunas, simulou-se precipitação de 60 mm de chuva, por 4 horas. Estas permaneceram por 72 horas na posição vertical para drenagem da água, sendo posteriormente abertas longitudinalmente para retirada das amostras dos solos para quantificação do herbicida por CLAE e semeio da espécie bioindicadora (*Cucumis sativus*). A intoxicação e a matéria seca das plântulas foram avaliadas aos 21 dias após emergência. O ensaio de meia-vida consistiu em aplicar o diuron em vasos contendo os diferentes solos. Nestes foram retiradas amostras dos solos para quantificação do herbicida e semeada a espécie bioindicadora aos 1, 8, 15, 22, 36, 66, 96, e 156 dias após a

aplicação. A intoxicação e a matéria seca das plântulas indicadoras foram avaliadas aos 21 dias após emergência. Os solos com maiores teores de matéria orgânica, LVA e LVAh, apresentaram maiores coeficientes de sorção. O processo de dessorção do diuron foi inverso ao de sorção. A movimentação descendente do diuron foi maior no LV, solo que apresentou textura arenosa e o menor teor de matéria orgânica. A elevação do pH aumentou a concentração do herbicida nas camadas superficiais do solo evidenciando maior sorção. O bioensaio foi eficiente em detectar a presença do diuron, até mesmo em camadas mais profundas dos solos LVA pH 5,9, LV pH 5,0, LV pH 6,2 e LA pH 6,3, onde o herbicida se encontrava em baixas concentrações. Os valores de meia-vida estimados do diuron foram de 40, 46, 89, 90 e 91 dias para o LV pH 6,2, LA pH 6,3, LV pH 5,0, LVA pH 5,9 e LVA pH 5,0, respectivamente. A sorção, dessorção, lixiviação e meia-vida do diuron são influenciadas pelas características físicas e químicas dos solos. Maiores teores de matéria orgânica nos solos favorecem a sorção e a persistência (meia-vida) e desfavorecem a lixiviação e a dessorção do diuron. Aplicações do diuron em solos arenosos com baixo teor de matéria orgânica representam alto risco ambiental, principalmente em solos com lençol freático mais rasos.

ABSTRACT

ROCHA, Paulo Roberto Ribeiro, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, december of 2011. **Sorption, desorption, leaching and half-life of diuron in four Brazilian latosols.** Adviser: Antonio Alberto da Silva. Co-advisers: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz and Paulo Roberto Cecon.

The knowledge of the behavior of herbicides in soil is crucial to secure recommendations from the standpoint of technical and environmental. In this work, the sorption, desorption, leaching, and half-life of diuron in Red-Yellow Latosol (LVA), Red Latosol (LV), and Yellow Latosol (LA), with different pH values, were evaluated using bioassays and high performance liquid chromatography (HPLC). Sorption and desorption of diuron were determined by "Batch Equilibrium" method. PVC columns filled with soils and sectioned at different depths (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30 cm) were used for the diuron leaching study. After the diuron application in the top of the columns, 60 mm of rain, for 4 hours, were simulated. Subsequently, they were opened longitudinally to collect soil samples to quantify the herbicides using HPLC and to seed bioindicator plant (*Cucumis sativus*). Intoxication and dry matter of plants were evaluated 21 days after the emergence. To determine the persistence of diuron, the herbicide applying was made in pots containing different soils. In these pots, soil samples were collected for quantification of the herbicide and the bioindicator plant was seed at 1, 8, 15, 22, 36, 66, 96, and 156 days after application. The intoxication and dry matter of plants were evaluated 21 days after the emergence. The soils with higher organic matter content, LVA and LVAh showed higher sorption coefficients. The diuron desorption process was the inverse of the diuron sorption. The diuron downward movement was higher in the LV, that is a sandy soil and has less organic matter. The pH rise increased the

herbicide concentration in the surface layers of the soil with increased sorption. The bioassay was effective to detect the presence of diuron, even in deeper layers of the LVA pH 5.9, LV pH 5.0, LV pH 6.2, and LA pH 6.3, where there were low herbicide concentrations. The half-life values of diuron were estimated in 40, 46, 89, 90, and 91 days respectively for LV pH 6.2, LA pH 6.3, LV pH 5.0, LVA pH 5.9, and LVA pH 5.0. The sorption, desorption, leaching, and half-life of diuron are influenced by physical and chemical characteristics of soils. Higher content of organic matter in soils favors the sorption and persistence (half-life) and discourages leaching and desorption of diuron. Applications of diuron in sandy soils with low organic matter content represent a high risk, mainly in soils with shallower groundwater.

1. INTRODUÇÃO GERAL

Os agrotóxicos são ferramentas usados nos sistemas de produção agrícola essenciais para a redução das perdas causadas por pragas, doenças e plantas daninhas. O uso generalizado e, às vezes, abusivo desses compostos, tem gerado grandes preocupações não apenas com a sua eficiência agrônômica, mas também quanto aos seus resíduos nos produtos colhidos e principalmente no meio ambiente. Dentre as classes dos agrotóxicos os herbicidas se destacam, pois estes representam mais de 40% do mercado (Sindag, 2011).

O diuron (N-(3,4-dichlorophenyl)-N, N-dimethylurea) (Figura 1) é um dos herbicidas de grande uso no Brasil. Este apresenta amplo espectro de ação, é registrado para o controle de mono e dicotiledôneas, aplicado em pré e pós-emergência inicial das plantas daninhas. É registrado para as culturas do abacaxi, algodão, café, cana-de-açúcar e citros. Pertence ao grupo químico das uréias substituídas, apresenta baixa solubilidade em água 42 mg L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pKa igual a zero e Kow de 589 e Koc médio de 480 mL g^{-1} (Rodrigues & Almeida, 2011). A maioria dos herbicidas derivados desse grupo químico apresenta elevada persistência no ambiente (Hager & Nordby, 2004).

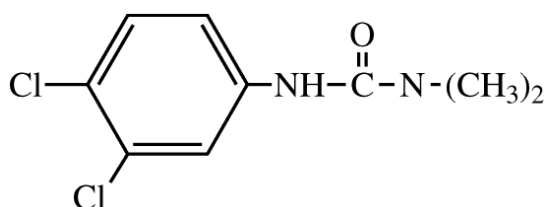


Figura 1. Fórmula estrutural do diuron

A presença de herbicidas em águas superficiais e subterrâneas é freqüentemente relatada na literatura (Gooddy et al., 2001; Tanabe et al., 2001). Resíduos do diuron foram relatados por Bacigalupo & Meroni (2007) na Itália, em

águas superficiais e subterrâneas. Em monitoramento de um aquífero na Inglaterra, Lapworth & Gooddy (2006) encontraram em mais de 90% das amostras analisadas a presença deste herbicida e de seus metabólitos.

No Brasil, resíduos de herbicidas também tem sido encontrados em águas subterrâneas. A presença de tebutiuron em poços semi-artesiano em área de recarga do aquífero guarani em Ribeirão Preto-SP, foi relatada por Gomes et al., (2001). Em outro trabalho, Armas et al., (2007) confirmaram a presença de outros herbicidas de grande uso na cultura da cana-de-açúcar (ametryne, atrazine, simazine, hexazinone, glyphosate e clomazone) nas águas do rio Corumbataí, localizado no estado de São Paulo. Esses fatos comprovam a necessidade urgente de estudos da dinâmica dos herbicidas no ambiente e da avaliação de risco desses compostos em condições tropicais.

Os herbicidas, principalmente aqueles de elevado período residual, podem causar sérios impactos ambientais, desequilibrando ecossistemas edáficos e aquáticos, além de exercer efeitos diretos e indiretos no crescimento e desenvolvimento das plantas cultivadas (Das et al., 2003).

Após a aplicação dos pesticidas, grande parte do produto aplicado não atinge o alvo de interesse (Law, 2001), e acabam por alcançar direta ou indiretamente o solo (Mancuso et al., 2011). Nos solos, a dissipação desses compostos é influenciada pelas características da molécula, dos solos e pelas interações solo-herbicida (Wauchope et. al., 2002). A persistência dos herbicidas nos solos influencia o controle das plantas daninhas, a injúria para as culturas em sucessão e o risco de contaminação ambiental (Ferri & Vidal, 2003).

A sorção, a mobilidade e a persistência de pesticidas em solo são importantes parâmetros que podem ser utilizados para avaliar o potencial risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas (Silva et al., 2010).

A sorção de pesticidas pelo solo representa um dos principais fatores que influenciam a sua movimentação no perfil do solo, sendo que, em geral, quanto menor o grau de sorção maior é o potencial de lixiviação do composto (Koskinen & Harper, 1990; Ahmad & Rahman, 2009).

A movimentação das moléculas dos herbicidas e sua interação nos processos sortivos e dessortivos ainda são pouco conhecidas nas condições de clima e solos brasileiros. O processo de distribuição e degradação de herbicidas no solo é dinâmico e único para cada relação solo e herbicida. Além disso, sua

dependência está relacionada às propriedades físico-químicas dos compostos, sua interação com o solo, condições climáticas, vegetação e cobertura, propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e manejo da área (Kudsk & Streibig, 2003; Hager & Nordby, 2004).

Os mecanismos de sorção de herbicidas nos solos são complexos por se tratarem de moléculas orgânicas de estruturas químicas diversas. Entre os mecanismos envolvidos têm-se ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes e interações hidrofóbicas (Wauchope et al., 2002). Estes mecanismos podem atuar concomitantemente na sorção de uma mesma molécula. O diuron é uma molécula não-iônica, o que lhe confere características hidrofóbicas havendo assim relação positiva entre teores de carbono orgânico no solo e a sorção deste herbicida como é relatada por vários autores (González-Pradas et al., 1998; Ferri et al., 2005; Liu et al., 2010).

Nas condições de clima tropical, os solos apresentam elevado grau de intemperismo, onde na mineralogia da fração argila predominam minerais silicatados do tipo 1:1 e óxidos de ferro e alumínio. O complexo de troca catiônica desses solos é dependente do pH e dos teores de matéria orgânica dos mesmos (Fontes et al., 2001). Há poucas informações sobre comportamento dos herbicidas nestas condições.

Assim o objetivo deste trabalho foi avaliar a sorção, dessorção, potencial de lixiviação e a meia-vida do diuron em quatro latossolos brasileiros, com diferentes valores de pH, empregando bioensaios e cromatografia líquida de alta eficiência.

1.1 LITERATURA CITADA

AHMAD, R. & RAHMAN, A. Sorption characteristics of atrazine and imazethapyr in soils of New Zealand: importance of independently determined sorption data. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 22, p. 10866-10875, 2009.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, P. B.; ABAKERLI, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v.30, n. 5, p.1119-1127, 2007.

BACIGALUPO, M. A.; MERONI, G. Quantitative determination of diuron in ground and surface water by time-resolved fluoroimmunoassay: seasonal variations of diuron, carbofuran, and paraquat in an agricultural area. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 3823-3828, 2007.

DAS, A. C.; DEBNATH, A.; MUKHERJEE, D. Effect of the herbicides oxadiazon and oxyfluorfen on phosphates solubilizing microorganisms and their persistence in rice fields. **Chemosphere**, v.53, n. 3, p.217-221, 2003.

FERRI, M. V. W.; VIDAL, R. A. Persistência do herbicida acetochlor em função de sistemas de preparo e cobertura com palha. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.33, n.3, p.399-404, 2003.

FERRI, M. V. W.; GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R. F.; VIDAL, R. A. Sorção do herbicida acetochlor em amostras de solo, ácidos húmicos e huminas de argissolo submetido à semeadura direta e ao preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 29, n. 5, p.705-714, 2005.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v.58, n.3, p.627-646, 2001.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebutiuron na água subterrânea na microbacia do córrego espriado. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia. e Meio Ambiente**, v. 11, n. 1, p. 65-71, 2001.

GONZÁLEZ-PRADAS, E.; VILAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; SOCIÁS-VICIANA, M.; UREÑA-AMATE, M. D. Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. **Water Research**, v. 32, n. 9, p. 2814-2820, 1998.

GOODDY, D.C.; BLOOMFIELD, J. P.; CHILTON, P.J, JOHNSON AC, WILLIAMS RJ. Assessing herbicide concentrations in the saturated and unsaturated zone of a Chalk aquifer in Southern England. **Ground Water**, v. 39, n. 2, p.262-271, 2001.

HAGER, A. & NORDBY, D. Herbicide persistence and how to test for residues in soils. In: Bissonnette. S. **Illinois agricultural pest management handbook**. University of Illinois extension, p.323-326, 2004.

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

KUDSK, P.; STREIBIG, J. C. Herbicides – a two edged sword. **Weed Research**, v. 43, n. 2, p. 90-102, 2003.

LAPWORTH, D. J.; GOODDY, D. C.; Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 3, p. 1031-1044, 2006.

LAW, S. E. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant research and development during de 20th century. **Journal Electrostatics**, v. 51/52, n. 1, p. 25-42, 2001.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n.1-3, p.462–468, 2010.

MANCUSO, M. A. C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo (“*Carryover*”). **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.10, n.2, p.151-164, 2011.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6.ed. Londrina, PR, 2011. 697 p.

SILVA, F. A.; LOURENCETTI, C.; DORES, E. F. G. C. Influência da temperatura, umidade e profundidade do solo na persistência do diurom e sulfato de endossulfam em um solo tropical. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1457-1463, 2010.

SINDAG – **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola**. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf>, acesso em 03 de maio de 2011.

TANABE, A.; MITOBE, H.; KAWATA, K.; YASUHARA, A.; SHIBAMOTO, T. Seasonal and special studies on pesticides residues in surface waters of the Shinano river in Japan. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n.8, p. 3847-3852, 2001.

WAUCHOPE, R. D.; YEH, S.; LINDERS, J. B. H. J.; KLOSKOWSKI, R.; TANAKA, K.; RUBIN, B.; KATAYAMA, A.; KORDEL, W.; GERSTL, Z.; LANE, M.; UNSWORTH, J. B. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. **Pest Management Science**, v.58, n.5 p.419-445, 2002.

2. SORÇÃO E DESSORÇÃO DO DIURON EM QUATRO LATOSSOLOS BRASILEIROS

Sorption and desorption of diuron in four Brazilian latosols.

2.1 RESUMO

O conhecimento do processo de sorção de herbicidas nos solos é uma das condições para se fazer recomendações seguras do ponto de vista técnico e ambiental desses compostos. Neste trabalho avaliou-se a sorção e dessorção do diuron em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA), com diferentes valores de pH. Na avaliação da sorção e dessorção utilizou-se o método “*Batch Equilibrium*” em condições controladas de laboratório, que consistiu na utilização de 10,0 mL de solução com concentrações crescentes (0,5; 1; 2; 4; 8; 15 mg L⁻¹) do diuron, preparadas em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Estas soluções foram adicionadas a amostras de 2,00 g de solo, permanecendo sob agitação rotatória por 12 h. Após centrifugação e filtração, a concentração do diuron no sobrenadante foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência. A dessorção foi avaliada utilizando as amostras contidas nos tubos, após os ensaios de sorção, que continham dose inicial de 8 mg L⁻¹ de herbicida. A isoterma de Freundlich ajustou-se adequadamente para descrever a sorção do diuron, como indicado pelos coeficientes de determinação das equações que foi de 0,99, para todos os solos estudados. A sorção do diuron está diretamente relacionada aos teores de matéria orgânica, visto que solos com maiores teores de matéria orgânica, LVA e LVAh, apresentaram maiores coeficientes de sorção. O aumento do pH dos solos eleva a sorção do diuron, de forma mais evidente no LV, sendo este o solo que apresentou o menor teor de matéria orgânica. O processo de dessorção do diuron foi inverso ao da sorção, pois solos com menor sorção apresentaram as maiores percentagens de dessorção.

Palavras-chave: herbicidas não-iônicos, isotermas de Freundlich, pH do solo.

2.2 ABSTRACT

The knowledge of herbicides sorption in soils is one of the conditions to make reliable recommendations of these compounds from the standpoint of technical and environmental. In this work, the sorption and desorption of diuron in Red-Yellow Latosol (LVA), Red Latosol (LV), and Yellow Latosol (LA), with different pH values, were evaluated. The "*Batch Equilibrium*" method was used to evaluate the sorption and desorption in controlled laboratory conditions. It has consisted in the use of 10.0 mL of solution with increasing concentrations (0.5, 1, 2, 4, 8, 15 mg L⁻¹) of diuron, prepared in CaCl₂ 0.01 mol L⁻¹. These solutions were added in 2.00 g of soil sample, remaining rotary agitation for 12 h. After centrifugation and filtration, the concentration of diuron in the supernatant was determined by high performance liquid chromatography. The desorption was evaluated using samples contained in tubes after the sorption tests, which contained an initial concentration of 8 mg L⁻¹ of the herbicide. The Freundlich isotherm was adjusted appropriately to describe the sorption of diuron, as indicated by coefficients of determination of equations which was 0.99 for all soils. The sorption of diuron is directly related to organic matter content, whereas soils with higher organic matter content, LVA and LVAh, showed higher sorption coefficients. The pH increase in soil increases the diuron sorption. It's more evident in LV, which is the soil that has the lowest organic matter content. The desorption process was the inverse of the diuron sorption because soils with lower sorption had the highest percentages of desorption.

Keywords: non-ionic herbicides, Freundlich isotherms, soil pH.

2.3 INTRODUÇÃO

A utilização dos agrotóxicos na agricultura é de fundamental importância para conseguir obter elevadas produtividades, no entanto, o uso incorreto desses compostos sintéticos representa riscos de contaminação ao meio ambiente. Dentre os agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados (Sindag, 2011), e também os mais freqüentemente encontrados em águas superficiais e subsuperficiais (Bacigalupo & Meroni, 2007; Lapworth & Gooddy, 2006).

A interação solo-herbicida afeta a disponibilidade do produto na solução do solo e é governada pelos processos de retenção destes compostos. Os processos de sorção de herbicidas no solo influenciam a sua absorção pelas raízes das plantas e também os seus processos de dissipação, tais como: degradação biológica, volatilização, lixiviação e transporte por erosão hídrica (Herwig et al., 2001).

A absorção dos herbicidas pelas plantas, a eficácia no controle das plantas daninhas e a movimentação no solo dependem, em grande parte, do equilíbrio entre os processos de sorção e dessorção. Os solos apresentam uma grande variabilidade nas características física, química e biológica e é esperado que a natureza e a intensidade dos processos de sorção também sejam distintas. Nas condições tropicais, onde os solos são bastante intemperizados, estes são pobres em nutrientes, além de apresentarem baixa capacidade de retenção, a qual é dependente do pH e do teor de matéria orgânica do solo (Fontes et al., 2001).

A sorção de herbicidas é muito influenciada pela matéria orgânica presente nos solos (Dick et al., 2010; Inoue et al., 2010). A matéria orgânica apresenta uma constituição bastante variada, sendo essa dividida em substâncias humificadas e não-humificadas. A parte humificada é composta por ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina, os quais representam a fração mais ativa na sorção de pesticidas (Farenhorst, 2006).

O diuron (N-(3,4-dichlorophenyl)-N, N-dimethylurea), pertence ao grupo químico das uréias substituídas. É um herbicida de amplo espectro para o controle de mono e dicotiledôneas, aplicado em pré e pós-emergência das plantas daninhas, sendo registrado para as culturas do abacaxi, algodão, café, cana-de-açúcar e citrus (Rodrigues & Almeida, 2011). Por ser um herbicida não-ionizável

permanece em sua forma molecular na solução do solo. Todavia, herbicidas não-iônicos podem ser polares e, em função desta condição, podem ser afetados pelo pH e serem adsorvidos aos complexos argilominerais e ao material orgânico do solo (Silva et al., 2007).

Considerando que existem poucos estudos sobre comportamento de herbicidas em solos tropicais e que os resultados dessas pesquisas serão de grande importância para se fazer recomendações seguras do ponto de vista técnico e ambiental, neste trabalho foi avaliado o comportamento sortivo e dessortivo do diuron em quatro latossolos, com diferentes valores de pH.

2.4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Herbicida no Solo da Universidade Federal de Viçosa. Utilizaram-se quatro latossolos de diferentes localidades: Latossolo Amarelo (LA) do município de Sooretama - ES; Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh) do município de Viçosa - MG e Latossolo Vermelho (LV) do município de Três Marias - MG. As amostras dos solos foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm. Para cada solo foram feitas curvas de neutralização de acidez com CaCO_3 , para posterior correção da acidez a valores de pH próximos a 6,0, com exceção do LA, cujo pH encontrava-se próximo de 6,0 em condições naturais. Posteriormente trabalhou-se com os solos nas seguintes condições: LVA pH 5,0; LVA pH 5,9; LVAh pH 4,8; LVAh pH 5,8; LV pH 5,00; LV pH 6,2 e LA pH 6,30. As características químicas e físicas dos solos estudados estão apresentadas nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Resultados das análises químicas das amostras dos latossolos antes e depois da correção do pH

Solos	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	V	M	MO
	H ₂ O	-mg dm ⁻³ --		-----cmol _c dm ⁻³ -----					---%---		dag kg ⁻¹
LVA	5,0	3,5	50	0,8	0,3	0,8	8,91	2,18	13	37	3,7
LVA	5,9	3,5	50	3,5	0,3	0	8,25	3,83	32	0	3,7
LVAh	4,8	2,0	46	0,6	0,7	1,4	10,73	2,82	12	50	4,3
LVAh	5,8	2,0	46	4,0	0,7	0,0	6,77	4,61	41	0	4,3
LV	5,0	0,8	14	0,2	0,0	0,4	3,30	0,64	7	63	0,8
LV	6,2	0,8	14	1,1	0,0	0,0	1,48	1,16	44	0	0,8
LA	6,3	9,6	110	2,9	1,0	0,0	1,32	4,18	76	0	2,2

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = Saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica.

Tabela 2. Resultados das análises físicas e classificação textural das amostras dos latossolos

Solos	A. Grossa	A. Fina	Silte	Argila	Classe Textural
	----- dag kg ⁻¹ -----				
LVA	15	12	4	69	Muito Argiloso
LVAh	23	13	5	59	Muito Argiloso
LV	36	36	1	27	Franco Argilo Arenoso
LA	60	19	1	20	Franco Arenoso

A determinação do tempo necessário para o equilíbrio da sorção, a avaliação da sorção e dessorção do diuron nos solos foram realizadas de acordo com as recomendações da OECD (2000).

Para determinação do tempo de equilíbrio da sorção, solução contendo 10 mg L⁻¹, obtida a partir de uma solução estoque de 1.000 mg L⁻¹ de diuron (grau técnico), foi preparada em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Em seguida 10,0 mL da solução de CaCl₂, contendo diuron, foram adicionados em tubos de polipropileno, os quais continham 2,00 g de solo. Os tubos contendo solução e solo devidamente vedados, foram colocados sob agitação por diferentes tempos (0; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12; 16; 20; 24 e 30 horas) na temperatura de 27 ± 2 °C. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g, por sete minutos. Parte do sobrenadante foi filtrada em filtro Milipore com membrana PTFE de 0,45 µm, para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Considerou-se como tempo de equilíbrio aquele a partir do qual a concentração da solução analisada permaneceu constante.

Para avaliar a sorção do diuron nos solos, foram preparadas soluções de trabalho a partir da solução estoque nas concentrações de 0,5; 1; 2; 4; 8; 15 mg L⁻¹

do herbicida em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionaram-se 10,0 mL dessas soluções em tubos de polipropileno contendo 2,00 g de solo. Em seguida, esses tubos foram colocados sob agitação à temperatura de $27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ pelo tempo de equilíbrio, determinado anteriormente (12 h). Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g, por sete minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro Milipore de 0,45 μm , para posterior análise cromatográfica.

Os ensaios de dessorção foram realizados adicionando-se o mesmo volume de solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, isenta de herbicida, aos tubos que continham 8 mg L^{-1} de diuron, antes do ensaio de sorção. Esses tubos foram submetidos à nova agitação pelo mesmo tempo e temperatura em que foram realizados os ensaios de sorção. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g, por sete minutos. O sobrenadante foi totalmente retirado, sendo parte filtrada em filtro Milipore de 0,45 μm , para posterior análise cromatográfica. O procedimento de dessorção foi repetido por três vezes consecutivas (12, 24 e 36 h).

Na determinação quantitativa do diuron foi realizada em um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 150 mm x 4,6 mm d. i.). As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel composta por água e acetonitrila na proporção 50:50 (v/v); fluxo de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$; volume de injeção de 20 μL ; comprimento de onda de 254 nm. O tempo de retenção do diuron nessas condições foi de aproximadamente 7 minutos. A quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas para cada ensaio pelo método de calibração externa. A identificação, pelo tempo de retenção, utilizando um padrão analítico do diuron. A curva analítica do diuron em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi construída a partir das concentrações de 0,125 à 100 mg L^{-1} .

Calculou-se, em seguida, a quantidade de herbicida sorvido ao solo (C_s) em mg kg^{-1} , por diferença entre a quantidade de solução-padrão inicialmente adicionada ao solo (C_p) em mg L^{-1} e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C_e) em mg L^{-1} . De posse dos valores de C_e e de C_s , ajustou-se equação de Freundlich ($C_s = K_f C_e^{1/n}$) para obtenção dos coeficientes de sorção, em que K_f e $1/n$ são constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente.

O cálculo da quantidade do diuron desorvido foi realizada pela diferença entre a concentração do herbicida no solo antes das etapas de desorção e a concentração na solução analisada após cada intervalo avaliado. Posteriormente, calculou-se a percentagem total de desorção para cada intervalo de tempo (12, 24 e 36 horas).

As análises foram realizadas em triplicata, e os dados, submetidos à análise de regressão para interpretação dos resultados, os coeficientes das equações testados pelo teste t a 5% de significância.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva analítica do diuron em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 1) apresenta bom ajuste, visto que possui alto coeficiente de determinação.

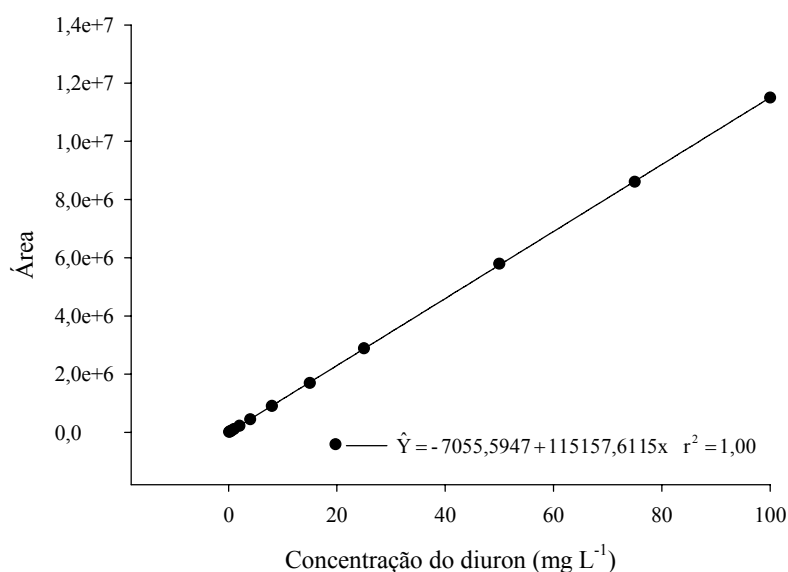


Figura 1. Curva analítica do diuron em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, obtida na cromatografia líquida de alta eficiência.

O tempo de equilíbrio das estimativas das curvas de sorção do diuron aos solos está apresentado na figura 2. Verifica-se que a cinética de sorção do diuron caracterizou-se por duas fases distintas, uma sorção rápida na fase inicial, nas quatro primeiras horas, seguido por uma fase lenta. Esta tendência foi observada para todos os solos avaliados. Esses resultados corroboram com os de Liu et al.,

(2010), que atribuíram essa cinética de sorção do diuron ao fato de que no início há um grande número de sítios de sorção disponíveis no solo e na fase seguinte, os sítios superficiais vagos são difíceis de serem ocupados devido às forças de repulsão entre as moléculas do soluto na fase sólida e as moléculas em solução.

O tempo de equilíbrio foi atingido dentro de quatro horas para LVA e LVAh, independente do pH dos mesmos. No LA o tempo foi de cinco horas, e para o LV este foi influenciado pelo pH. No pH 5,0 o tempo de equilíbrio foi de três horas e quanto o pH deste solo foi elevado a 6,2, observou-se o valor de sete horas. Para os estudos de sorção foi selecionado o tempo 12 horas para todos os solos, pois a partir deste não se observou variação nas curvas de sorção do herbicida (Figura 2).

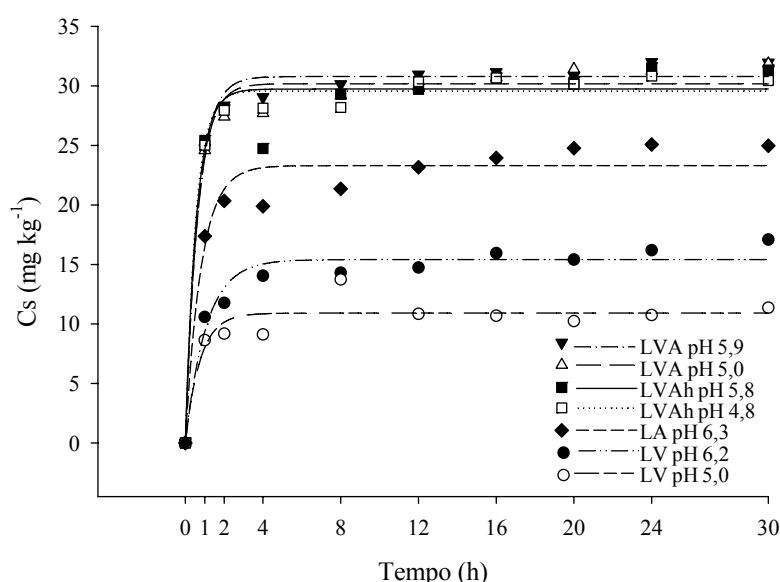


Figura 2. Estimativas das curvas de cinética de sorção para o diuron em diferentes solos: LVA (pH 5,9) $\hat{Y} = 30,7819(1-\exp(-1,5356x)) R^2 = 0,99$; LVA (pH 5,0) $\hat{Y} = 30,1771(1-\exp(-1,5673x)) R^2 = 0,98$; LVAh (pH 4,8) $\hat{Y} = 29,5826(1-\exp(-1,8950x)) R^2 = 0,96$; LVAh (pH 5,8) $\hat{Y} = 29,7298(1-\exp(-1,7679x)) R^2 = 0,98$; LA (pH 6,3) $\hat{Y} = 23,2998(1-\exp(-1,2276x)) R^2 = 0,95$; LV (pH 5,00) $\hat{Y} = 15,4024(1-\exp(-0,9325x)) R^2 = 0,96$; LV (pH 6,2) $\hat{Y} = 10,9071(1-\exp(-1,3240x)) R^2 = 0,89$, em função do tempo em horas.

A isoterma de Freundlich ajustou-se adequadamente para descrever a sorção do diuron, como indicado pelos coeficientes de determinação das equações (R^2) que foi de 0,99, para todos os solos (Tabela 3 e Figura 3). As isotermas ajustadas foram do tipo L, a qual apresenta inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Este comportamento das curvas de sorção deve-se ao fato que

o parâmetro $1/n$ da equação, que determina a intensidade da sorção, ser menor que um (Giles et al., 1960). A taxa de sorção nos solos decresce com o aumento da concentração do diuron no solo, pois há diminuição da disponibilidade dos sítios de sorção dos mesmos. Os resultados encontrados estão de acordo com outros estudos, que demonstraram a adequação da equação de Freundlich para descrever a sorção do diuron nos solos (YU et al., 2006; Chaplain et al., 2008).

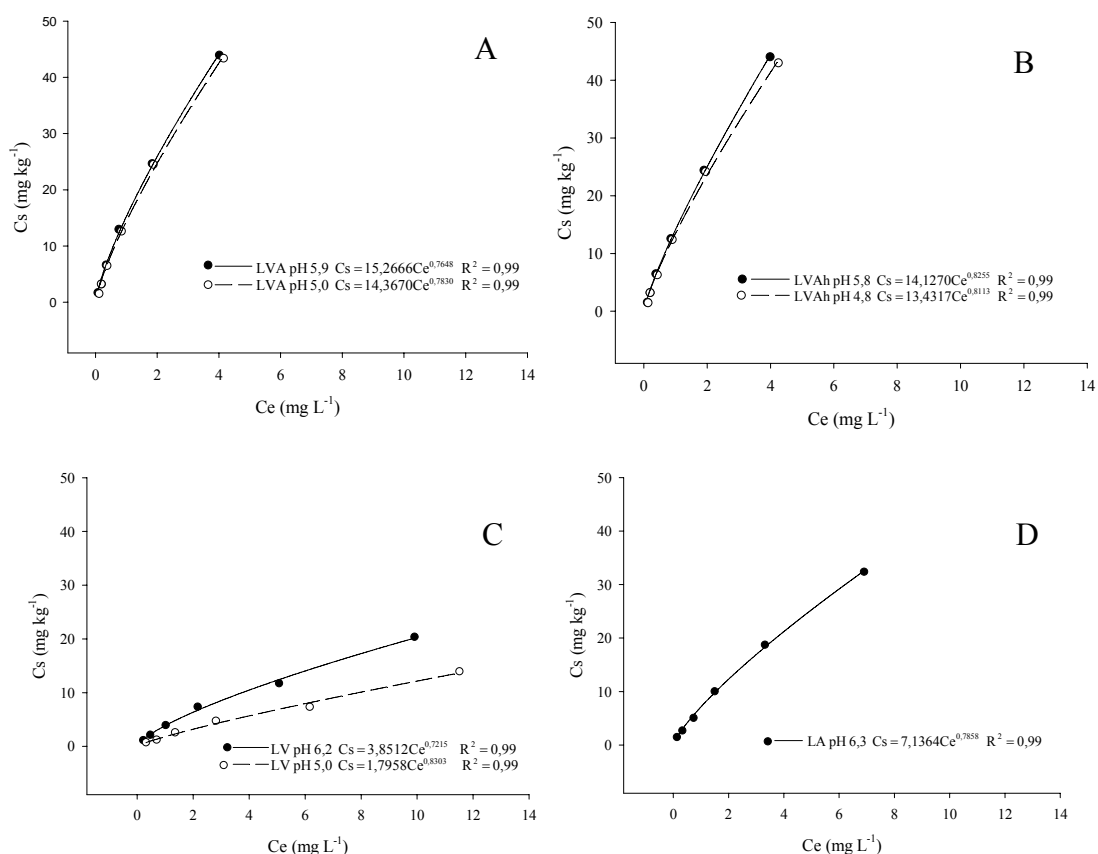


Figura 3. Estimativas das isotermas de sorção nos solos: A - Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), B - Latossolo Vermelho Amarelo húmico (LVAh), C - Latossolo Vermelho (LV), D - Latossolo Amarelo (LA).

Tabela 3. Estimativas dos coeficientes de sorção (K_f e $1/n$) e coeficientes de determinação (R^2) das isotermas de sorção do diuron nos solos

Coeficientes	Solos						
	LVA pH 5,0	LVA pH 5,9	LVAh pH 4,8	LVAh pH 5,8	LV pH 5,0	LV pH 6,2	LA pH 6,3
K_f	14,367	15,2666	13,4317	14,127	1,7958	3,8512	7,1364
$1/n$	0,7830	0,7648	0,8113	0,8255	0,7215	0,8303	0,7858
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

LA - Latossolo Amarelo, LVAh - Latossolo Vermelho Amarelo húmico, LVA - Latossolo Vermelho Amarelo e LV - Latossolo Vermelho.

Os valores de Kf variaram de 1,79 a 15,26 (Figura 3 e Tabela 3). O LVA e LVAh apresentaram os maiores valores para os coeficientes de sorção do diuron, pois esses apresentaram os maiores teores de matéria orgânica entre os solos estudados, favorecendo assim o processo de sorção. Estes resultados corroboram com os de Boeira & Souza (2004) que avaliaram a sorção do diuron em solos com textura contrastante e observaram que a sorção do herbicida foi bem menor no Neossolo Quartzarênico quanto comparado ao Latossolo Vermelho e atribuíram o fato de maior sorção no latossolo por esse apresentar teores mais elevados de carbono orgânico.

A elevação do pH em solos com maior capacidade de sorção (LVA e LVAh), praticamente não influenciou o Kf do diuron, pois estes solos apresentaram teores altos de argila e matéria orgânica e conseqüentemente há uma maior poder tampão. Entretanto, no LV, que apresentou os menores teores de matéria orgânica e argila, a elevação do pH contribuiu para o aumento na sorção do herbicida, pois em pH 5,0 o Kf foi de 1,79 e com a elevação do pH para 6,2, o Kf foi de 3,85 praticamente dobrando este parâmetro. O LA apresentou o teor intermediário de matéria orgânica entre os solos avaliados e conseqüentemente o Kf do herbicida neste solo foi de 7,13, ficando entre os Latossolos Vermelho Amarelo e o Latossolo Vermelho (Tabela 3).

O diuron é uma molécula não-iônica o que lhe confere características hidrofóbicas e justifica os maiores valores de Kf no solo com o teor mais elevado de matéria orgânica. A relação positiva entre teores de carbono orgânico e sorção de herbicidas é relatada por vários autores (Archangelo et al., 2005; Liu et al., 2010). Na fração orgânica do solo há diferenças na capacidade de sorção entre seus constituintes. Ferri et al., (2005) isolaram a fração humina e os ácidos fúlvicos de um Argissolo Vermelho, e observaram que a fração humina apresentou coeficiente de sorção dez vezes maior do que os ácidos húmicos para acetochlor que, assim como o diuron, é um herbicida não-iônico.

Gonzáles-Pradas et al., (1998) avaliaram o efeito da adição de turfa na sorção do diuron, em solo calcário com pH 7,6. Em condições naturais, este solo apresentava 0,18 % de matéria orgânica e coeficiente de sorção de 2,17 mg kg⁻¹. Quando o teor de matéria orgânica foi aumentado para 4,61% pela adição da turfa a sorção do herbicida foi para 34,28 mg kg⁻¹, demonstrando assim a eficiência da matéria orgânica na sorção do diuron.

A percentagem de dessorção do diuron foi inversa ao coeficiente de sorção (Kf), visto que solos que apresentaram os maiores Kf, tiveram as menores taxas de dessorção seguindo a sequência decrescente de dessorção, LV pH 5,0>LV pH 6,2>LA pH 6,3>LVA pH 5,0>LVA pH 5,9>LVAh pH 4,8>LVAh pH 5,8 (Figura 4). A dessorção dos herbicidas é muito importante, pois determina a taxa de liberação e o potencial de mobilidade destes compostos nos solos. Os herbicidas com uma menor taxa de dessorção podem ter maior risco para as culturas em sucessão (Liu et al., 2010).

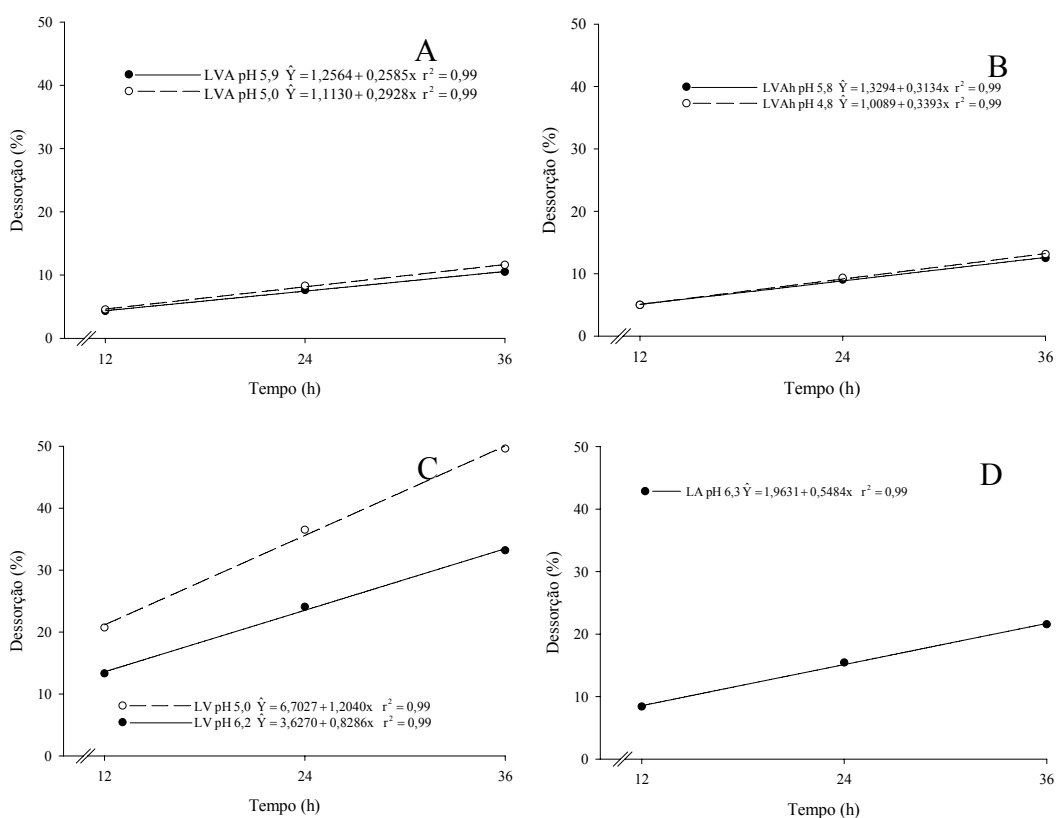


Figura 4. Percentagem de dessorção do diuron nos solos: A - Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), B - Latossolo Vermelho Amarelo húmico (LVAh), C - Latossolo Vermelho (LV), D - Latossolo Amarelo (LA) ao longo do tempo.

O LV apresentou uma elevada dessorção a 36 horas, de 50% para o LV pH 5,0 e 30 % no pH 6,2. Esta alta taxa neste solo pode ser explicada pelos baixos teores de matéria orgânica e argila, pois nestas condições a interação entre herbicida e solo, pode ter sido constituída de interações fracas, como forças de van der Waals, o que favoreceu maior dessorção do diuron. No LVA e LVAh, solos com elevados teores de matéria orgânica e argila, a dessorção do herbicida foi baixa, menor que 10%. Essas taxas distintas de dessorção entre os solos

significam que os mecanismos atuantes nos processos sortivos são diferentes para cada solo. É importante que seja considerado o fenômeno denominado histerese que é a liberação pelo solo de apenas parte das moléculas anteriormente sorvidas, havendo assim resistência à dessorção distinta entre os solos.

O diuron apresenta persistência no solo, que varia de 30 a 365 dias (Giacomazzi & Cochet, 2004). Em solos como o LV, que apresentou elevada dessorção, associada à maior persistência, o diuron pode ser carregado pelo fluxo de água do solo, podendo representar um risco de contaminação das águas subsuperficiais. A movimentação do diuron no perfil do solo foi também observada por Dores et al., (2009) em um Latossolo Amarelo. Estes autores detectaram a presença deste herbicida à profundidade de 50 cm em baixas concentrações, 0,08% da dose aplicada. Entretanto observaram que as maiores perdas do diuron foram via escoamento superficial, em torno de 14% do herbicida aplicado inicialmente. O que representa um risco de contaminação de águas superficiais por este composto.

A sorção do diuron está diretamente relacionada aos teores de matéria orgânica, visto que solos com maiores teores de matéria orgânica, LVA e LVAh, apresentaram maiores coeficientes de sorção. O aumento do pH dos solos eleva a sorção do diuron, de forma mais evidente no Latossolo Vermelho, sendo este o solo que apresentou os menores teores de matéria orgânica. O processo de dessorção do diuron foi inverso ao da sorção, pois solos com menor sorção apresentaram as maiores percentagens de dessorção.

2.6 LITERATURA CITADA

ARCHANGELO, E. R.; PRATES, H. T.; FERREIRA, F.A.; KARAM, D.; FERREIRA, L. R.; CARDOSO, A. A. Sorção, dessorção e potencial de lixiviação de atrazine em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.4, n.1, p.14-27, 2005.

BACIGALUPO, M. A.; MERONI, G. Quantitative determination of diuron in ground and surface water by time-resolved fluoroimmunoassay: seasonal variations of diuron, carbofuran, and paraquat in an agricultural area. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 3823-3828, 2007.

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

CHAPLAIN, V.; BRAULT, A.; TESSIER, D.; DE' FOSSEZ, P. Soil hydrophobicity: a contribution of diuron sorption experiments. **European Journal of Soil Science**, v. 59, n. 6, p.1202-1208, 2008.

DICK, D. P.; MARTINAZZO, R.; KNICKER, H.; ALMEIDA, P. S. G. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Química Nova**, v. 33, n. 1, 14-19, 2010.

DORES, E. F. G. C.; SPADOTTO, C. A.; WEBER, O. L. S.; CARBO, L. VECCHIATO, A. B.; PINTO, A. A. Environmental behaviour of metolachlor and diuron in a tropical soil in the central region of Brazil. **Water Air Soil Pollut**, v. 197, n. 1-4, p. 175-183, 2009

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

FARENHORST, A. Importance of soil organic matter fractions in soil-landscape and regional assessments of pesticide sorption and leaching in soil. **Soil Science Society American Journal**, v.70, n., p. 1005-1012, 2006.

FERRI, M. V. W.; GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R. F.; VIDAL, R. A. Sorção do herbicida acetochlor em amostras de solo, ácidos húmicos e huminas de

argissolo submetido à semeadura direta e ao preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 29, n. 5, p.705-714, 2005.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v.58, n.3, p.627-646, 2001.

GIACOMAZZI S, COCHET N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021- 1032, 2004.

GILES, C. H., MAC EVAN, T., NAKHWA, S. N., SMITH, D.A. A system of classification of solution adsorption isotherms. **Journal of the Chemical Society**. v. 111, p. 3973-3993, 1960.

GONZÁLEZ-PRADAS, E.; VILAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; SOCIÁS-VICIANA, M.; UREÑA-AMATE, M. D. Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. **Water Research**, v. 32, n. 9, p. 2814-2820, 1998.

HERWIG, U.; KLUMPP, E.; NARRES, H.D. & MILAN, S.J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 5-6, p. 201-222, 2001.

INOUE, M. H.; SANTANA, D. C.; OLIVEIRA JR., R. S.; CLEMENTE, R. A.; DALLACORT, R.; POSSAMAI, A. C. S.; SANTANA, C. T. C.; PEREIRA, K. M. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura do algodão em colunas de solo. **Planta Daninha**, v. 28, n. 4, p. 825-833, 2010.

LAPWORTH, D. J.; GOODDY, D. C.; Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 3, p. 1031-1044, 2006.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p.462-468, 2010.

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **Guidelines for testing of chemicals: adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106**. OECD, Paris, France, 2000, 44p.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6.ed. Londrina, PR, 2011. 697 p.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA, Jr. R. S. Herbicidas: Comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em Manejo de Plantas Daninhas**, Ed. UFV., Viçosa, MG, 2007, 367p.

SINDAG – **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola**. Disponível em:

<http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf>, acesso em 03 de maio de 2011.

YU, X. Y.; YING, G. G.; KOOKANA, R. S. Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n.22, 8545-8550, 2006.

3. POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DO DIURON EM QUATRO LATOSSOLOS BRASILEIROS

Diuron leaching potential in four Brazilian latosols

3.1 RESUMO

A eficácia e a dissipação de herbicidas no ambiente são influenciadas pela mobilidade destes compostos que dependem das características físicas e químicas dos solos e dos herbicidas. Dentre os herbicidas de grande uso no Brasil aplicados diretamente no solo e recomendados para diversas culturas se destaca o diuron. Neste trabalho avaliou-se por métodos biológico e cromatográfico o potencial de lixiviação desse herbicida em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA), com diferentes valores de pH. O experimento foi realizado no esquema de parcelas subdivididas. As parcelas foram constituídas por colunas de PVC preenchidas com os solos: LVA pH 5,0 e pH 5,9; LVAh pH 4,8 e 5,8; LV pH 5,0 e pH 6,2 e LA pH 6,3 e as subparcelas pelas profundidades da coluna (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30 cm). O herbicida foi aplicado no topo das colunas; simulando-se, 24 h após, uma chuva de 60 mm. Após a drenagem as colunas foram colocadas na posição horizontal removeu-se a tampa lateral das mesmas para a semeadura da espécie bioindicadora e a coleta das amostras dos solos para análise por cromatografia líquida de alta eficiência. Os sintomas de intoxicação e a matéria seca das plântulas indicadoras foram avaliados aos 21 dias após emergência. Nos solos com os maiores teores de matéria orgânica LVA, LVAh e LA o diuron ficou retido nos primeiros 10 cm de profundidade. A movimentação descendente desse herbicida foi maior no LV, o qual apresentou textura arenosa e baixo teor de matéria orgânica. A elevação do pH reduziu a movimentação do herbicida para camadas superficiais do solo evidenciando maior sorção. O bioensaio mostrou-se eficiente para detectar a presença do diuron, até mesmo em camadas profundas nos solos LVA pH 5,9, LV pH 5,0, LV pH 6,2 e LA pH 6,3, onde o herbicida se encontrava em baixas concentrações.

Palavras-chave: bioensaio, cromatografia, mobilidade, solo, herbicidas não-iônicos.

3.2 ABSTRACT

Efficacy and dissipation of herbicides in the environment are influenced by the mobility of these compounds in soil and dependent on the physical and chemical characteristics of soils and herbicides. Among the wide use of herbicides in Brazil applied directly to soil and recommended for different cultures to highlight the diuron. In this work we evaluated biological and chromatographic methods for the leaching potential of this herbicide in Red-Yellow Latosol (LVA), Red Latosol (LV), and Yellow Latosol (LA), with different pH values. The experiment was carried out in a split-plot. The plots were made of PVC columns filled with soils: LVA pH 5.0 and pH 5.9; LVAh pH 4.8 and 5.8; LV pH 5.0 and pH 6.2 and LA pH 6.3 subplots and the depths of the column (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30). The herbicide was applied on top of the columns, to simulate 24 hours after a rain of 60 mm. After draining, the columns were dismantled for the sowing of indicator plant (*Cucumis sativus*) and the collection of soil samples for analysis in high performance liquid chromatography. At 21 days after emergence were evaluated visual intoxication and dry matter of plants. In soils with higher organic matter content LVA, LVAh and LA diuron was held in the first 10 cm depth of the column. The movement of this herbicide was higher in the column of the LV, which has a sandy texture and low organic matter content. The increase in pH reduced the movement of the herbicide in the surface layers of the column with increased sorption. The bioassay was efficient to detect the presence of diuron, even in deep layers of the soil column in LVA pH 5.9, LV pH 5.0, LV pH 6.2 and LA pH 6.3, where the herbicide is found in low concentrations.

Keywords: bioassay, chromatography, mobility, soil, non-ionic herbicides.

3.3 INTRODUÇÃO

O controle químico das plantas daninhas é o método mais utilizado na agricultura, principalmente em extensas áreas cultivadas, por ser um método rápido, eficiente e de menor custo. Todavia, o uso intensivo de herbicidas sem o conhecimento de suas interações com o ambiente pode causar sérios problemas de contaminação do solo e da água (Inoue et al., 2003). Atualmente, dentre os defensivos agrícolas utilizados no mundo, os herbicidas são os maiores contaminantes, encontrados em águas superficiais e subterrâneas (Lapworth & Gooddy, 2006; Armas et al., 2007; Bacigalupo & Meroni 2007).

A lixiviação é o movimento descendente do herbicida, juntamente com a água no perfil do solo. Essa depende das características físico-químicas do composto, das características do solo e das condições climáticas (Inoue et al., 2008; Alister et al., 2011). Uma pequena lixiviação dos herbicidas, principalmente aqueles aplicados em pré-emergência é de grande importância para a incorporação superficial no solo destes compostos, pois possibilita que atinjam sementes ou plântulas em germinação favorecendo assim a absorção pelas plantas (Oliveira, 2001). Entretanto, se o processo de lixiviação dos herbicidas no solo for intenso esse pode perder a sua eficiência e causar sério impacto ambiental ao atingir o lençol freático, contaminando reservas de águas subterrâneas (Field et al., 2003, Dores et al., 2009; Alister & Kogan, 2010; Bicalho et al., 2010).

O diuron (N-(3,4-dichlorophenyl)-N, N-dimethylurea), pertence ao grupo químico das uréias substituídas. É um herbicida de amplo espectro para o controle de mono e dicotiledôneas, podendo ser aplicado em pré e pós-emergência inicial das plantas daninhas. O diuron está registrado para as culturas do abacaxi, algodão, café, cana-de-açúcar e citros (Rodrigues & Almeida, 2011).

Apesar dos herbicidas não-iônicos, como o diuron, permanecerem na forma molecular na solução do solo, estes produtos possuem grupo químicos que podem ser polares. Em função desta condição, uma alteração no pH do solo pode favorecer a sorção destas moléculas aos complexos argilominerais e ao material orgânico (Silva et al., 2007). Todavia, o efeito do pH na sorção do diuron pelos colóides será diferente de acordo com a origem das cargas do solo. Nas condições de clima tropical a capacidade de troca catiônica dos solos pode ser altamente

dependente do pH (Fontes et al., 2001). Nestes casos, o aumento do pH poderia favorecer a sorção de herbicidas, diminuindo assim a movimentação destes compostos nos solos.

Considerando que os estudos sobre o comportamento de herbicidas nos solos de clima tropical são escassos e que o entendimento da dinâmica destes compostos é de fundamental importância para que se possam recomendar com segurança técnica e ambiental esses produtos, realizou-se este trabalho, com o objetivo de avaliar o potencial de lixiviação do diuron em latossolos, com diferentes valores de pH, empregando bioensaios e cromatografia líquida de alta eficiência.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, no Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa. Foram utilizados quatro latossolos de diferentes localidades: Latossolo Amarelo (LA) do município de Sooretama - ES; Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) do município de Viçosa - MG; Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh) do município de Viçosa - MG e Latossolo Vermelho (LV) município de Três Marias - MG. As amostras dos solos foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm.

Foram utilizados solos com dois valores de pH, sem a correção da acidez (pH natural) e com a correção (pH próximo a 6,0), com exceção do LA, cujo pH encontrava-se próximo de 6,0 em condições naturais. O pH foi corrigido, com base em curvas de neutralização com CaCO_3 , para cada latossolo. As características químicas e físicas dos solos estão apresentadas nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Resultados das análises químicas das amostras dos latossolos antes e depois da correção do pH

Solos	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	V	M	MO
	H ₂ O	-mg dm ⁻³ -		-----	cmol _c dm ⁻³	-----			----%---		dag kg ⁻¹
LVA	5,0	3,5	50	0,8	0,3	0,8	8,91	2,18	13	37	3,7
LVA	5,9	3,5	50	3,5	0,3	0	8,25	3,83	32	0	3,7
LVAh	4,8	2,0	46	0,6	0,7	1,4	10,73	2,82	12	50	4,3
LVAh	5,8	2,0	46	4,0	0,7	0,0	6,77	4,61	41	0	4,3
LV	5,0	0,8	14	0,2	0,0	0,4	3,30	0,64	7	63	0,8
LV	6,2	0,8	14	1,1	0,0	0,0	1,48	1,16	44	0	0,8
LA	6,3	9,6	110	2,9	1,0	0,0	1,32	4,18	76	0	2,2

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = Saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica.

Tabela 2. Resultados das análises físicas e classificação textural das amostras dos latossolos

Solos	A. Grossa	A. Fina	Silte	Argila	Classe Textural
	-----	dag kg ⁻¹	-----	-----	
LVA	15	12	4	69	Muito Argiloso
LVAh	23	13	5	59	Muito Argiloso
LV	36	36	1	27	Franco Argilo Arenoso
LA	60	19	1	20	Franco Arenoso

Utilizou-se o esquema de parcela subdivididas, no delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. As parcelas foram constituídas por colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 30 cm de comprimento preenchidas com os respectivos solos (LVA pH 5,0; LVA pH 5,9; LVAh pH 4,8; LVAh pH 5,8; LV pH 5,0; LV pH 6,2 e LA pH 6,3), e as subparcelas pelos diferentes segmentos da coluna (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25 e 25-30 cm), mais uma testemunha para cada solo.

As colunas foram previamente preparadas e parafinadas no seu interior para evitar escorrimento lateral da água a ser utilizada para mobilidade do herbicida. Todas as colunas foram marcadas e seccionadas a cada 5 cm de distância com tampa lateral removível. Após o preenchimento com as amostras de solo, estas foram saturadas com água, de baixo para cima, para eliminar as bolhas de ar presas nos poros. A saturação foi alcançada colocando-se a coluna dentro de um recipiente (caixa d'água) com até 80 % da altura da mesma, por um período de 48 horas. Posteriormente, as colunas foram deixadas na posição vertical, vedando-se a seguir a parte superior com papel alumínio. Após isso, foram deixadas em repouso por 72 h visando-se drenar o excesso de água.

Posteriormente, foi feita a aplicação do diuron, no topo das colunas, na dose de 4 kg ha⁻¹, utilizou-se um pulverizador pressurizado a CO₂, equipado com dois bicos TT 110.02, espaçados de 0,5 m, mantidos a pressão de 25 lb pol⁻², e volume de calda de 150 L ha⁻¹. Doze horas após a aplicação do herbicida, estando as colunas ainda na posição vertical, procedeu-se a simulação da chuva com a aplicação de lâmina única de 60 mm, por 4 horas. Foram instalados quatro pluviômetros acoplados nas paredes laterais das colunas com o propósito de se aferir a precipitação.

Após isso, as colunas permaneceram novamente por 72 h na posição vertical, sendo em seguida colocadas na posição horizontal. Nessa ocasião fez-se a abertura lateral e o seccionamento do solo de cada coluna a cada 5 cm com lâmina de PVC, de forma a evitar que o sistema radicular das plantas indicadoras crescesse além de um segmento. Em cada segmento da coluna foram retiradas amostras de solo que foram secas ao ar, peneiradas em malha de 2,0 mm, para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Em seguida, procedeu-se o ensaio biológico, que consistiu em semear três sementes de pepino (*Cucumis sativus*) por segmento, como planta indicadora da presença do diuron. A umidade do solo nas colunas durante a realização deste ensaio foi mantida por meio de irrigações diárias, mantendo-se o solo próximo à capacidade de campo.

Aos 21 dias após a emergência (DAE) da espécie indicadora foram avaliados: o índice de intoxicação das plantas de pepino, sendo atribuídas notas de 0 (ausência de intoxicação) a 100 (morte da planta) de acordo com escala da EWRC (1964) modificada. Posteriormente, as plantas foram seccionadas rente ao solo e acondicionadas em sacos de papel. Esses foram levados para secagem, em estufa de circulação forçada de ar (70 ± 2 °C) até atingir massa constante, sendo determinada posteriormente a matéria seca das plantas.

A extração do herbicida das amostras de solo foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Kasozi et al., (2010). Para validação da metodologia utilizada, foram realizados testes de extração e em seguida a quantificação dos extratos por CLAE, sendo avaliados os seguintes parâmetros analíticos: seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão de acordo com as recomendações do INMETRO (2003) e ANVISA (2003).

Na extração do diuron 5,00 g de solo seco foram colocados em tubos plásticos de fundo cônico e tampa rosqueável, seguido da adição de 20 mL de

metanol aos tubos. Estes foram submetidos à agitação vertical por três horas. Em seguida, foram centrifugados por 7 min. a 2.260 g, para a decantação das partículas e limpeza do extrato. O sobrenadante foi retirado e ao resíduo adicionado mais 10 mL de metanol. Os tubos foram novamente agitados (2 h) e centrifugados (7 min.) e os extratos das duas etapas foram combinados (20 + 10 mL de metanol). Retirou-se 1,5 mL da mistura dos extratos, filtrou-se em membrana de 0,45 µm de poro, diretamente em vidros “vials”, os quais foram submetidos à análise por CLAE.

A determinação do diuron foi realizada pelo sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna C₁₈ de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 150 mm x 4,6 mm d.i.). A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão com 99,0% de pureza, na concentração de 1.000 mg L⁻¹ em metanol e as soluções de trabalho preparadas a partir desta.

As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel: água e acetonitrila na proporção 50:50 (v/v) respectivamente, fluxo: 0,8 mL min⁻¹; volume de injeção: 20 µL; temperatura da coluna: 30 °C; comprimento de onda: 254 nm; e tempo de retenção de aproximadamente 7 min. A quantificação foi realizada pela comparação das áreas obtidas nos cromatogramas pelo método de calibração externa. As curvas analíticas do diuron foram feitas nas concentrações de 0,0132 à 1,6 mg L⁻¹.

Para a interpretação dos resultados, os dados foram submetidos à análise de variância e de regressão. Na escolha dos modelos foi levada em consideração a resposta biológica, a significância dos coeficientes de regressão e os coeficientes de determinação. Quanto ao fator qualitativo as médias foram comparadas utilizando-se o teste de Tukey, adotando-se 5% de probabilidade para todos os testes.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Validação do método de extração do diuron

A seletividade foi avaliada comparando os cromatogramas de extratos de matrizes isentas de diuron com os cromatogramas de extratos dos solos fortificados com o herbicida na concentração de 5 mg kg^{-1} . Nos cromatogramas dos extratos dos solos não se observou a presença de picos interferentes para o tempo de retenção do diuron (aproximadamente 7 min.), demonstrando assim a seletividade do método (Figuras 1, 2 e 3).

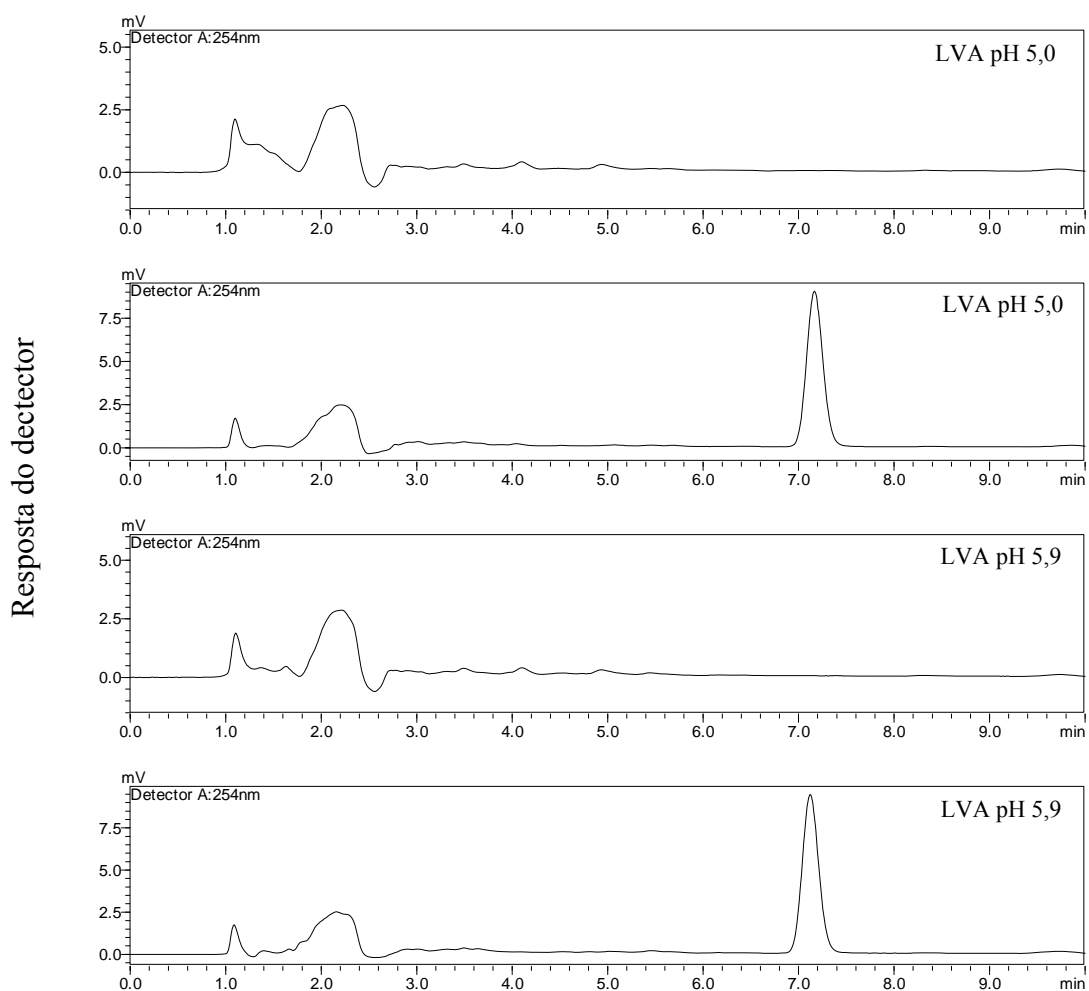


Figura 1. Cromatogramas de extratos de solos: LVA – Latossolo Vermelho Amarelo, pH 5,0 e pH 5,9, isentos e fortificados com diuron ($5,0 \text{ mg kg}^{-1}$) respectivamente, tempo de retenção de aproximadamente 7 min.

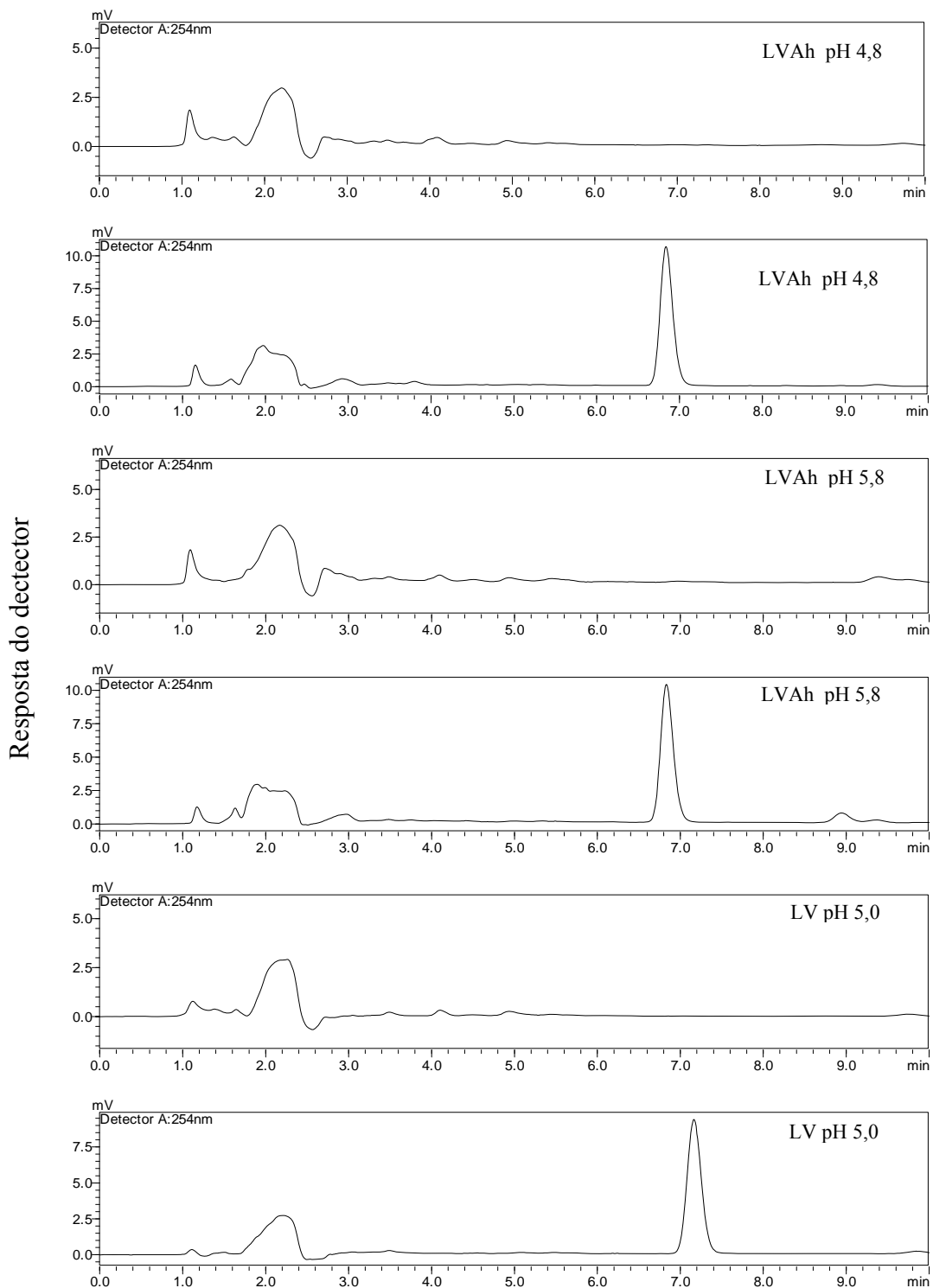


Figura 2. Cromatogramas de extratos de solos: LVAh – Latossolo Vermelho-Amarelo húmico LVAh pH 4,8 e LVAh pH 5,8; LV – Latossolo Vermelho, LV LV pH 6,2, isentos e fortificados com diuron ($5,0 \text{ mg kg}^{-1}$) respectivamente, tempo de retenção de aproximadamente 7 min.

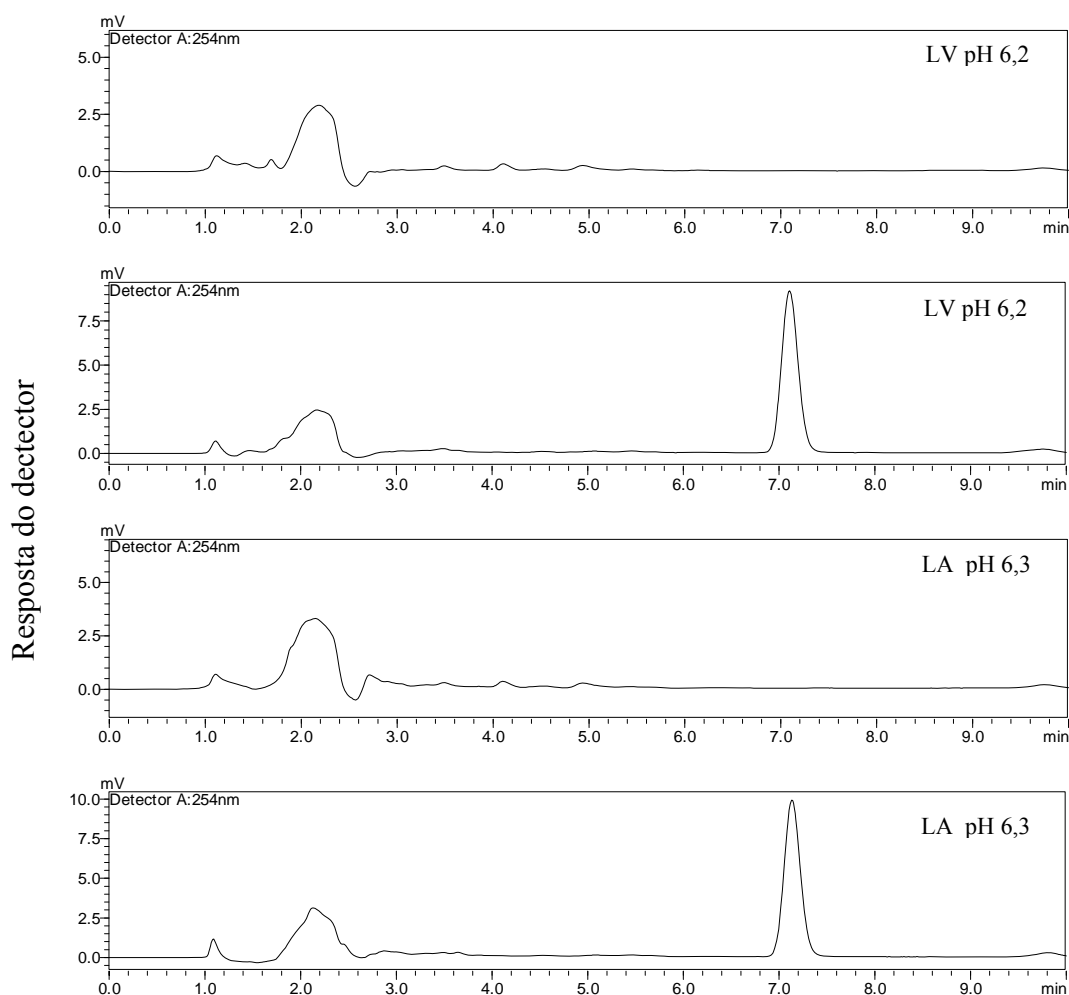


Figura 3. Cromatogramas de extrato do LV – Latossolo Vermelho, LV pH 6,2, e LA – Latossolo Amarelo, LA pH 6,3 isentos e fortificados com diuron ($5,0 \text{ mg kg}^{-1}$) respectivamente, tempo de retenção de aproximadamente 7 min.

A linearidade é a capacidade de o método fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do composto em análise, dentro da faixa de estudo (Ribani et al., 2004). A faixa de trabalho foi construída para as concentrações de $0,0132$ a $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ em metanol. Todos os solos foram fortificados com o diuron em diferentes concentrações ($0,0132$ a $1,6 \text{ mg L}^{-1}$) e submetidos às etapas de extração e analisadas por CLAE para construção de suas respectivas curvas analíticas.

A curva analítica do diuron em metanol está apresentada na figura 4, e as equações das curvas analíticas para os solos estudados estão na tabela 3. Os coeficientes de determinação encontrados são maiores que $0,99$ o que indica um bom ajuste dos dados de acordo com a ANVISA (2003); INMETRO (2003) e Ribani et al., (2004).

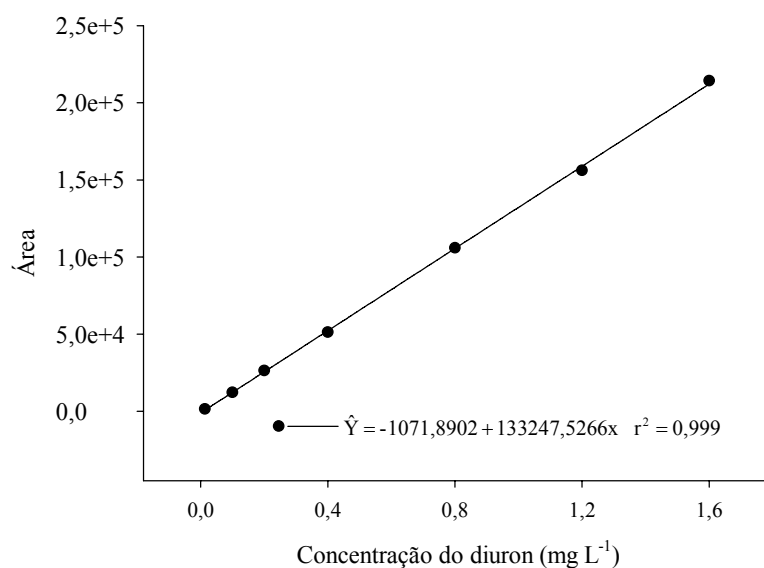


Figura 4. Curva analítica do diuron em metanol.

Tabela 3. Equações das curvas analíticas e coeficiente de determinação (r^2) nos solos estudados

Solos	Equações	Coefficiente de determinação (r^2)
LVA pH 5,0	$\hat{Y} = 213,2068 + 120353,6723x$	0,999
LVA pH 5,9	$\hat{Y} = 1098,0323 + 119620,3577x$	0,999
LVAh pH 4,8	$\hat{Y} = 1199,4191 + 122541,0787x$	0,999
LVAh pH 5,8	$\hat{Y} = 1513,4583 + 120972,0356x$	0,999
LV pH 5,0	$\hat{Y} = 1386,5096 + 118889,6720x$	0,999
LV pH 6,2	$\hat{Y} = 872,1714 + 119793,9581x$	0,999
LA pH 6,3	$\hat{Y} = 1767,8341 + 121919,9577x$	0,999

LVA – Latossolo Vermelho Amarelo; LA – Latossolo Amarelo; LV – Latossolo Vermelho; LVAh – Latossolo Vermelho-Amarelo húmico.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados pelo método da relação sinal-ruído, em que LD foi a concentração que apresentou um sinal três vezes maior que o ruído do aparelho e o LQ um sinal de dez vezes maior que o ruído. Nos solos com teores mais elevados de argila e matéria orgânica, LVA e LVAh, o LQ foi de 99 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Para LV e LA o LQ foi de 79,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Tabela 4).

Tabela 4. Limites de detecção e quantificação do diuron para os solos avaliados em mg L⁻¹ e mg kg⁻¹

Solos	Limite de detecção (mg L ⁻¹)	Limite de quantificação (µg L ⁻¹)	Limite de detecção (µg kg ⁻¹)	Limite de quantificação (µg kg ⁻¹)
LVA pH 5,0	0,005	0,0165	0,0300	0,0990
LVA pH 5,9	0,005	0,0165	0,0300	0,0990
LVAh pH 4,8	0,005	0,0165	0,0300	0,0990
LVAh pH 5,8	0,005	0,0165	0,0300	0,0990
LV pH 5,0	0,004	0,0132	0,0240	0,0792
LV pH 6,2	0,004	0,0132	0,0240	0,0792
LA pH 6,3	0,004	0,0132	0,0240	0,0792

LVA – Latossolo Vermelho Amarelo; LVAh – Latossolo Vermelho-Amarelo húmico; LV – Latossolo Vermelho; LA – Latossolo Amarelo.

A precisão representa a dispersão entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (INMETRO, 2003). A avaliação deste parâmetro foi realizada em dois níveis: repetitividade e precisão intermediária.

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição (Ribani et al., 2004). Os coeficientes de variação para o ensaio de repetitividade foram baixos, variando entre 2,84 e 6,78% (Tabela 5), os coeficientes de variação aceitáveis são de até 20% para amostras complexas (Ribani, 2004).

Tabela 5. Percentagens de recuperação e coeficientes de variação (CV) obtidos após sete extrações em amostras de solos fortificadas com diuron

Solos	Concentração (µg L ⁻¹) ^{1/}	Percentagem de recuperação	Coefficiente de variação (%)
LVA pH 5,0	33,0	107,50 ± 6,01	5,59
LVA pH 5,9	33,0	104,33 ± 2,96	2,84
LVAh pH 4,8	33,0	105,01 ± 4,51	4,30
LVAh pH 5,8	33,0	97,09 ± 3,02	3,11
LV pH 5,0	26,4	102,84 ± 5,01	4,88
LV pH 6,2	26,4	97,14 ± 2,78	2,86
LA pH 6,3	26,4	91,05 ± 6,18	6,78

^{1/} Concentrações correspondentes a 2 vezes o limite de quantificação do diuron. LVA – Latossolo Vermelho Amarelo; LVAh – Latossolo Vermelho-Amarelo húmico; LV – Latossolo Vermelho; LA – Latossolo Amarelo.

A precisão intermediária expressa as variações no mesmo laboratório, as quais envolvem diferentes dias, diferentes analistas e diferentes equipamentos (Brito et al., 2003). A avaliação deste nível de precisão foi realizada pela análise das percentagens de recuperação do herbicida em cada solo e seus respectivos

coeficientes de variação (CV) em três dias diferentes (1º, 7º e 14º dia) para uma concentração de 2 vezes o limite de quantificação para o método em cada solo. Os coeficientes de variação para os diferentes solos foram menores que 7,4%, indicando que o método apresenta boa precisão intermediária (Tabela 6).

Tabela 6. Percentagens de recuperação e coeficientes de variação (CV) obtidos após análise em diferentes dias, pelo mesmo analista, na concentração do diuron de duas vezes o limite de quantificação

Solos	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^{1/}	Percentagem de recuperação			CV (%)
		1º dia	7º dia	14º dia	
LVA pH 5,0	33,0	107,50 ± 6,01	104,61 ± 1,29	108,21 ± 1,76	3,46
LVA pH 5,9	33,0	104,33 ± 2,96	106,19 ± 2,41	109,47 ± 2,87	3,19
LVAh pH 4,8	33,0	105,01 ± 4,51	109,91 ± 1,54	111,36 ± 4,10	2,97
LVAh pH 5,8	33,0	97,09 ± 3,02	109,94 ± 4,74	110,05 ± 3,73	6,51
LV pH 5,0	26,4	102,84 ± 5,01	104,24 ± 2,02	109,57 ± 4,55	4,56
LV pH 6,2	26,4	97,14 ± 2,78	105,89 ± 1,65	108,55 ± 2,82	5,32
LA pH 6,3	26,4	91,05 ± 6,18	102,99 ± 2,71	106,09 ± 4,15	7,39

^{1/} Concentrações correspondente a 2 vezes o limite de quantificação do diuron. LVA – Latossolo Vermelho Amarelo; LVAh – Latossolo Vermelho-Amarelo húmico; LV – Latossolo Vermelho; LA – Latossolo Amarelo.

A exatidão do método representa a proximidade dos resultados obtidos com sua aplicação, em relação ao valor verdadeiro (ANVISA, 2003). Para esse estudo utilizou-se de ensaios de recuperação (%R), onde a recuperação é definida, segundo o Inmetro (2003), como a proporção da quantidade de substância de interesse, previamente adicionada à matriz, que é extraída e passível de ser analisada. Os ensaios de recuperação foram realizados com concentrações finais dos extratos de aproximadamente 1, 2 e 10 vezes o limite de quantificação do método para cada solo.

As percentagens de recuperação variram de 87 a 107%, e o maior coeficiente de variação foi de 7,34% (Tabela 7). Os valores de percentagem de recuperação encontram-se dentro do intervalo aceitável para análises de resíduos, que geralmente estão entre 70 e 120% (Ribani et al., 2004).

Tabela 7. Percentagem de recuperação do diuron e coeficiente de variação nas concentrações finais dos extratos nas concentrações 16,5, 33,0 e 165,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os diferentes solos

Solos	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) ^{1/}	Percentagem de recuperação	Coeficiente de variação (%)
LVA pH 5,0	16,5	90,99 ± 0,74	0,82
	33,0	107,50 ± 6,01	5,59
	165,0	105,69 ± 2,11	2,00
LVA pH 5,9	16,5	92,99 ± 1,61	1,74
	33,0	104,33 ± 2,96	2,84
	165,0	104,17 ± 1,68	1,62
LVAh pH 4,8	16,5	104,51 ± 7,67	7,34
	33,0	105,01 ± 4,51	4,30
	165,0	100,79 ± 4,94	4,90
LVAh pH 5,8	13,2	86,96 ± 2,34	2,70
	26,4	97,09 ± 3,02	3,11
	132,0	104,04 ± 0,66	0,63
LV pH 5,0	13,2	101,39 ± 3,27	3,22
	26,4	102,84 ± 5,01	4,88
	132,0	100,97 ± 1,08	1,07
LV pH 6,2	13,2	94,46 ± 3,43	3,63
	26,4	97,15 ± 2,78	2,86
	132,0	103,21 ± 1,61	1,56
LA pH 6,3	13,2	87,67 ± 3,76	4,28
	26,4	91,07 ± 6,18	6,78
	132,0	98,14 ± 1,21	1,23

^{1/} Concentrações correspondente a 1, 2 e 10 vezes o limite de quantificação do diuron.

LVA – Latossolo Vermelho Amarelo; LVAh – Latossolo Vermelho-Amarelo húmico; LV – Latossolo Vermelho; LA – Latossolo Amarelo.

3.5.2 Lixiviação do diuron

A intoxicação nas plantas bioindicadoras foi elevada em todos os solos na camada superficial de 0-5cm. Para a profundidade de 5-10 cm os maiores valores de intoxicação foram observados para o LV, sendo muito acentuados neste solo, principalmente quando não foi corrigida a acidez (97,5 %). Nos solos com os maiores teores de matéria orgânica LVA, LVAh e LA a intoxicação foi menor indicando maior sorção do herbicida na camada de 0-5 cm de profundidade, diminuindo assim sua concentração na solução do solo, e conseqüentemente menor disponibilidade para a absorção pelas plantas. Na profundidade de 10-15 cm observou-se sintomas de intoxicação nas plantas apenas no LV (Tabela 8 e Figura 4). Não foram observados sintomas nas plantas cultivadas em amostras coletadas em profundidades maiores. Inoue et al., (2008) observaram a

movimentação do diuron até 15 cm de profundidade com simulação de chuva de 80 mm em Latossolo Vermelho com simulação de várias intensidades de chuva.

Tabela 8. Intoxicação de plantas de pepino cultivadas em amostras de solo, coletadas a diferentes profundidades da coluna, tratadas com diuron e submetidas a precipitação de 60 mm de chuva

Profundidades na coluna (cm)	Solos						
	LVA pH 5,0	LVA pH 5,9	LVAh pH 4,8	LVAh pH 5,8	LV pH 5,0	LV pH 6,2	LA pH 6,3
	-----Intoxicação (%)-----						
0-5	82,5A	92,5 A	85,0 A	92,5 A	100,0 A	100,0 A	100,0 A
5-10	22,5 C	2,5 C	17,5 C	10,0 C	97,5 A	62,5 B	15,0 C
10-15	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A	15,0 A	2,5 A	0,0 A
15-20	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A
20-25	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A
25-30	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A
CV (%) da parcela	54,63						
CV (%) da subparcela	44,19						

LVA – Latossolo Vermelho Amarelo; LVAh – Latossolo Vermelho-Amarelo húmico; LV – Latossolo Vermelho; LA – Latossolo Amarelo. Médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Com o aumento do pH dos solos verificou-se redução do sintomas de intoxicação das plantas bioindicadoras, que foi mais evidente a partir de 5 cm de profundidade no LV (Figura 4). Nos solos tropicais, por serem mais intemperizados, predominam-se cargas elétricas dependentes do pH (Lindsay, 2001), favorecendo a maior capacidade de trocas catiônica quando é feita a calagem (Tabela 1). O aumento do pH tende a favorecer a retenção do herbicida ao complexo argilomineral, diminuindo assim a sua presença na solução do solo e consequentemente a sua movimentação.

Nos solos LA e LV, que possuem os maiores teores de areia (Tabela 2), observou-se a presença do diuron até o terceiro segmento da coluna no LV, enquanto no LA os sintomas foram observados apenas até o segundo segmento (Tabela 9 e Figura 4). Esta menor movimentação no LA se deve aos maiores teores de matéria orgânica (Tabela 1). Esse fato evidencia que a matéria orgânica é a propriedade que mais influencia a sorção de compostos não-ionizáveis como diuron no solo (Farenhorst, 2006; Piasarolo, et al., 2008).

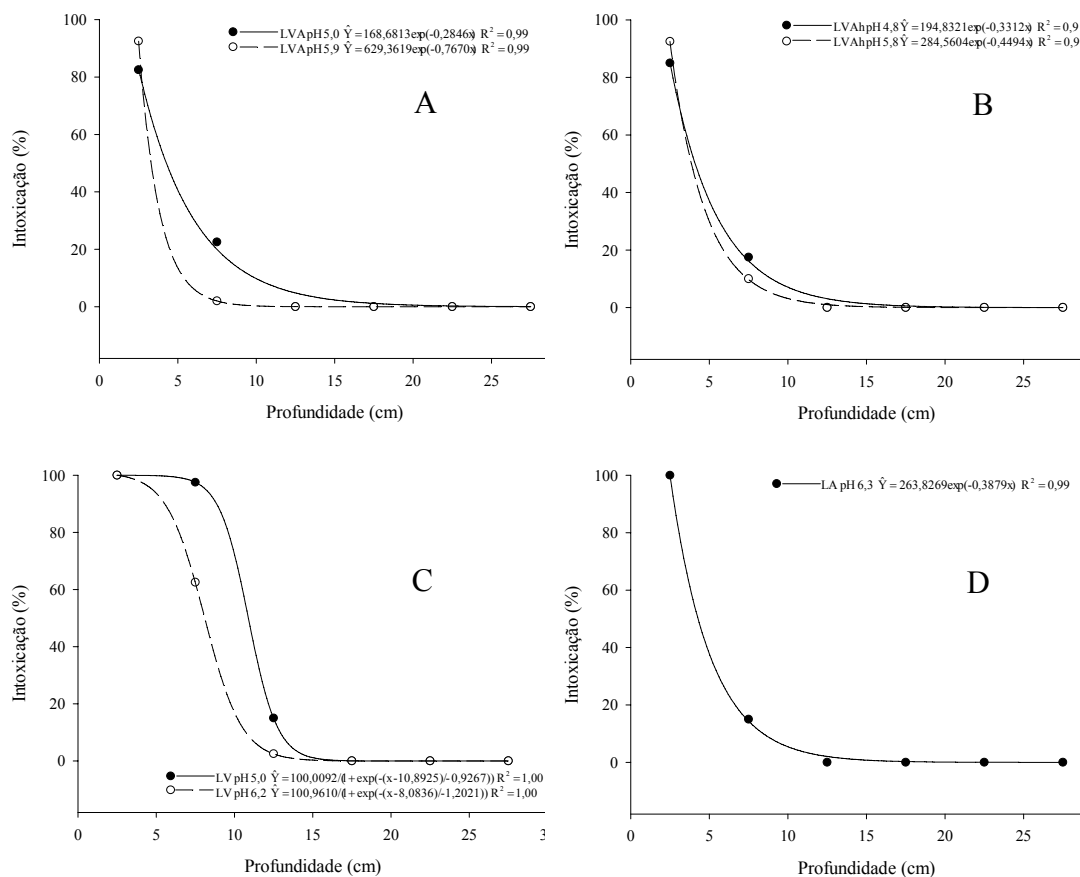


Figura 4. Intoxicação de plantas de pepino, cultivadas em amostras dos solos: A - Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), B - Latossolo Vermelho Amarelo húmico (LVAh), C - Latossolo Vermelho (LV) e D - Latossolo Amarelo (LA), coletadas a diferentes profundidades da coluna, tratadas com diuron e submetidas à precipitação de 60 mm de chuva.

A movimentação do diuron foi avaliada por Bicalho et al., (2010) em um solo cultivado com cana-de-açúcar, durante dois anos de aplicação, o herbicida atingiu 100 cm de profundidade em concentrações baixas ($0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ de solo) entretanto, a maior parte do herbicida ficou retida nas camadas superficiais do solo o que foi atribuído a sua baixa solubilidade e à maior presença de matéria orgânica nas camadas superficiais do solo.

A molécula do diuron apresenta propriedades físico-químicas que a conferem características hidrofóbicas, o que pode favorecer interações hidrofóbicas entre o diuron e a matéria orgânica do solo (Inoue et al., 2008). A matéria orgânica é um dos principais componentes na sorção do diuron (González-Pradas et al., 1998; Liu et al., 2010). Em função disso, observou-se que os solos em que diuron teve menor movimentação descendente, LVA, LVAh e

LA, são os solos que apresentam os teores mais elevados de matéria orgânica (Tabela 1).

A movimentação dos herbicidas no perfil do solo tem implicações direta na contaminação das águas subsuperficiais. Quando estes compostos são retirados das camadas superficiais do solo, onde há maior teor de matéria orgânica e atividade microbiana, a sua persistência no ambiente pode ser prolongada (Costa et al., 2000; Silva et al., 2010). Principalmente para herbicidas como diuron em que degradação microbiana é a sua principal via de dissipação no solo (Prata et al., 2001).

Para o acúmulo da matéria seca de pepino em relação à testemunha (Tabela 9 e Figura 5) observou-se resultados semelhantes aos observados na avaliação visual de intoxicação, sendo esta mais sensível, pois é comum em curto intervalo de tempo, as plantas apresentarem sintomas evidentes de intoxicação por herbicidas sem alterar sua taxa de crescimento. Além disso, subdoses dos herbicidas podem afetar positivamente o acúmulo de matéria seca das plantas, podendo tornar esta variável pouco precisa (Freitas et al., 2010).

Tabela 9. Percentagem de matéria seca da parte aérea de plantas de pepino em relação a testemunha, cultivadas em amostras de solo, coletadas a diferentes profundidades da coluna, tratadas com diuron e submetidas à precipitação de 60 mm de chuva

Profundidades na coluna (cm)	Solos						
	LVA pH 5,0	LVA pH 5,9	LVAh pH 4,8	LVAh pH 5,8	LV pH 5,0	LV pH 6,2	LA pH 6,3
	-----% de matéria seca em relação à testemunha-----						
0-5	18,5 A	11,9 A	21,6 A	21,1 A	0,0 A	0,0 A	0,0 A
5-10	78,5 A	103,5 A	81,9 A	104,2 A	0,0 C	42,3 B	72,6 A
10-15	92,7 B	105,3 AB	88,4 B	111,8 A	83,5 B	131,1 A	84,7 B
15-20	95,8 A	106,6 A	85,9 A	104,3 A	110,3 A	106,8 A	107,8 A
20-25	90,2 A	111,3 A	103,5 A	107,0 A	110,5 A	116,4 A	117,1 A
25-30	103,1 A	101,0 A	107,5 A	122,8 A	117,3 A	111,3 A	108,4 A
CV (%) da parcela	15,31						
CV (%) da subparcela	18,76						

LVA – Latossolo Vermelho Amarelo; LVAh – Latossolo Vermelho-Amarelo húmico; LV – Latossolo Vermelho; LA – Latossolo Amarelo. Médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

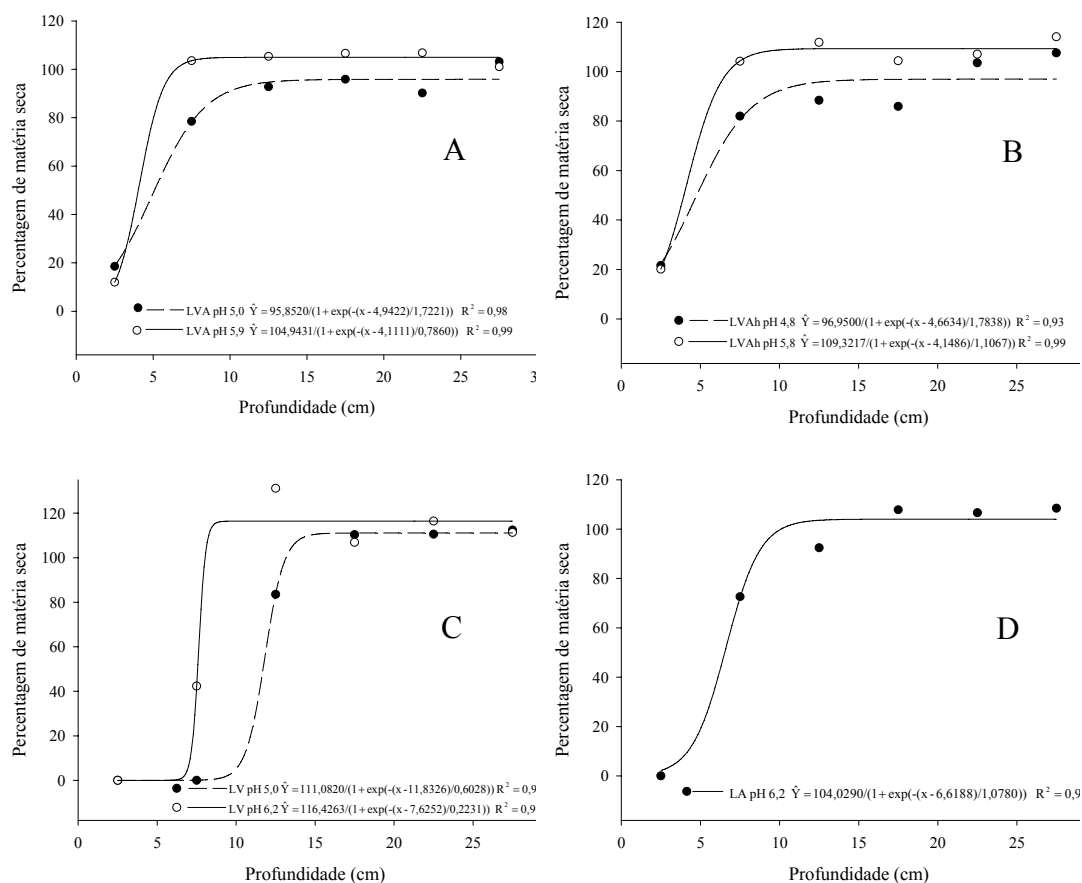


Figura 5. Percentagem de matéria seca da parte aérea de plantas de pepino em relação a testemunha, cultivadas em amostras dos solos: A - Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), B - Latossolo Vermelho Amarelo húmico (LVAh), C - Latossolo Vermelho (LV) e D - Latossolo Amarelo (LA), coletadas a diferentes profundidades da coluna, tratadas com diuron e submetidas à precipitação de 60 mm de chuva.

A análise cromatográfica indica maior retenção do diuron na camada superficial da coluna (0-5 cm) principalmente no LVA pH 5,9, LV pH 6,2 e LA pH 6,3, onde foram observadas as maiores concentrações do herbicida, estando assim de acordo com os resultados de intoxicação e da matéria seca das plantas indicadoras (Tabela 10). A correção do pH (LVA, LVAh e LV) promoveu maior retenção do herbicida nas camadas superficiais. Entretanto, em profundidades da coluna onde observaram-se leves sintomas de intoxicação, como LV na profundidade de 10-15 cm, e no LVA pH 5,9 e LA pH 6,3 de 5-10 cm (Tabela 5), não foi possível quantificar o herbicida pois os níveis estavam abaixo do LQ. Isso mostra que o método biológico é mais sensível que o método cromatográfico. Este fato evidencia que a detecção da presença de herbicidas por plantas indicadoras é importante uma vez que apresenta baixo custo e é eficiente na

detecção da presença de herbicidas na solução do solo, sem entretanto quantificá-los (Andrade et al., 2010; Silva, 2011).

A partir de 5-10 cm de profundidade a concentração do diuron foi maior no LVA pH 5,0, LVAh pH 4,8 e LV pH 5,0, quando comparado com os respectivos solos com o pH corrigido para próximo de 6,0. A elevação do pH favoreceu a retenção deste herbicida na camada superficial por promover maior sorção aos colóides do solo (Tabela 10).

Tabela 10. Concentração do diuron em mg kg⁻¹ determinada por cromatografia em amostras de solo, coletadas a diferentes profundidades da coluna, tratadas com diuron e submetidas à precipitação de 60 mm de chuva

Profundidades na coluna (cm)	Solos						
	LVA pH 5,0	LVA pH 5,9	LVAh pH 4,8	LVAh pH 5,8	LV pH 5,0	LV pH 6,2	LA pH 6,3
	-----mg kg ⁻¹ -----						
0-5	0,40 Da	0,93 Ca	0,38 Da	1,28 Ba	1,87 Aa	1,91 Aa	1,86 Aa
5-10	0,35 ABa	0 Cb	0,14 BCab	0,13BCb	0,59 Ab	0,10 BCb	0 Cb
10-15	0 Ab	0 Ab	0 Aa	0 Ab	0 Ac	0 Ab	0 Ab
15-20	0 Ab	0 Ab	0 Aa	0 Ab	0 Ac	0 Ab	0 Ab
20-25	0 Ab	0 Ab	0 Aa	0 Ab	0 Ac	0 Ab	0 Ab
25-30	0 Ab	0 Ab	0 Aa	0 Ab	0 Ac	0 Ab	0 Ab
CV (%) da parcela	69,98						
CV (%) da subparcela	55,46						

LVA – Latossolo Vermelho Amarelo; LVAh – Latossolo Vermelho-Amarelo húmico; LV – Latossolo Vermelho; LA – Latossolo Amarelo. Médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas na linha, e minúsculas na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

As maiores quantidades do diuron ficou sorvida nos primeiros 10 cm de profundidade nos solos com os maiores teores de matéria orgânica LVA, LVAh e LA. No solo com baixo teor de matéria orgânica e textura arenosa (LV), ocorreu maior movimentação descendente do herbicida, o que em condições de campo, pode implicar em perda da eficiência do herbicida. Nos solos com pH próximo de seis a concentração do herbicida nas camadas superficiais foi maior. O bioensaio mostrou-se eficiente para detectar a presença do diuron, até mesmo em camadas profundas do LVA pH 5,9, LV pH 5,0, LV pH 6,2 e LA pH 6,3, onde o herbicida se encontrava em concentrações muito baixas, não detectáveis pela CLAE.

3.6 LITERATURA CITADA

ALISTER, C.; ARAYA, M.; KOGAN, M. Effects of physicochemical soil properties of five agricultural soils on herbicide soil adsorption and leaching. **Ciencia Investigación Agraria**, v.38, n.2, p.243-251, 2011.

ALISTER, C.; KOGAN, M. Rainfall effect on dissipation and movement of diuron and simazine in a vineyard soil. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, p. 1059-1071, 2010. Número Especial.

ANDRADE, S. R. B.; SILVA, A. A.; LIMA, C. F.; D'ANTONINO, L.; QUEIROZ, M. E. L. R.; FRANÇA, A. C.; FELIPE, R. S.; VICTORIA FILHO, R. Lixiviação do ametryn em argissolo vermelho-amarelo e latossolo vermelho-amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 3, p. 655-663, 2010.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução - RE nº 899**, de 29 de maio de 2003. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm. Acesso em: 23 de outubro 2011.

ARCHANGELO, E. R.; PRATES, H. T., FERREIRA, F. A.; KARAM, D.; FERREIRA, L. R.; CARDOSO, A. A. Sorção, dessorção e potencial de lixiviação de atrazine em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.4, n.1, p.14-27, 2005

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, P. B.; ABAKERLI, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v.30, n. 5, p.1119-1127, 2007.

BACIGALUPO, M. A.; MERONI, G.; Quantitative determination of diuron in ground and surface water by time-resolved fluoroimmunoassay: seasonal variations of diuron, carbofuran, and paraquat in an agricultural area. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 10, p. 3823-3828, 2007.

BICALHO, S. T. T.; LANGENBACH, T.; RODRIGUES, R. R.; CORREIA, F. V.; HAGLER, A. N.; MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C. Herbicide distribution in soils of a riparian forest and neighboring sugar cane field. **Geoderma**, v.158, n.3, p. 392–397, 2010.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P.A.;POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente** , v. 13, n.1, p. 129-146, 2003.

COSTA, M. A.; MONTEIRO, R. T. R.; TORNISIELO, V. L. Degradação de ametrina em Areia Quartzosa com adição de solo rizosférico de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 24, n. 1, p. 43-48, 2000.

DORES, E. F. G. C.; SPADOTTO, C. A.; WEBER, O. L. S.; CARBO, L.; VECCIATO, A. B.; PINTO, A. A. Environmental behaviour of metolachlor and diuron in a tropical soil in the central region of Brazil. **Water Air Soil Pollut**, v. 197, n. 1-4, p.175-183, 2009.

EUROPEAN WEED RESEARCH COUNCIL – EWRC. Report of the 3rd and 4th meetings of EWRC - Committee of Methods in Weed Research. **Weed Research**, v. 4, n. 1, p. 88, 1964.

FARENHORST, A. Importance of soil organic matter fractions in soil-landscape and regional assessments of pesticide sorption and leaching in soil. **Soil Science Society American Journal**, v.70, n. 3, p. 1005-1012, 2006.

FIELD, J. A; REED, R. L.; SAWYER, T. E.; GRIFFITH, S. M.; WINGINGTON, P. J. JR. Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production. **Journal Environmental Quality** v. 32, n.1, p.171-179, 2003.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v.58, n.3, p.627-646, 2001.

FREITAS, F. C. L.; SILVA, A. A.; SILVA, L. O. C.; ROCHA, P. R. R ; GUIMARÃES, F. C. N. ; FREITAS, M. A. M. . Mobilidade do ametryn em solos da região semiárida do Rio Grande do Norte. **In: XXVIII Congresso Brasileiro**

da Ciência das Plantas Daninhas, 2010, Ribeirão Preto. Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, v. 1. p. 3284-3288, 2010.

GONZÁLEZ-PRADAS, E.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; SOCIÁS-VICIANA, M.; UREÑA-AMATE, M. D. Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. **Water Research**, v. 32, n. 9, p. 2814-2820, 1998.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008**. 2003, 36p.

INOUE, M. H.; OLIVEIRA JR., R. S.; REGITANO, J. B.; TORMENA, C. A.; TORNISIELO, V. L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação de herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**. v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

INOUE, M. H.; RUBEM SILVÉRIO DE OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D. G.; SANTANA, D.C. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 30, p. 631-638, 2008.

KASOZI, G. N.; NKEDI-KIZZA, P.; AGYN-BIRIKORANG, S.; ZIMMERMAN, A. R. Characterization of adsorption and degradation of diuron in carbonic and noncarbonic soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 2, p. 1055-1061, 2010.

LAPWORTH, D. J.; GOODDY, D. C.; Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 3, p. 1031-1044, 2006.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New Jersey: Blackburn, 2001. 449 p.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, n. 178, p.462–468, 2010.

OLIVEIRA, M. F. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J. **Plantas daninhas e seu manejo**. Guaíba: Agropecuária, 2001. p. 315-362.

PIASAROLO, L.; RIGITANO, R. L. O.; GUERREIRO, M. C. Influência da polaridade de pesticidas não-iônicos sobre sua sorção em um latossolo. **Ciências Agrotecnologia**, v. 32, n. 6, p. 1802-1809, 2008.

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

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e adsorção de diuron em solos tratados com vinhaça. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 24, n. 1, p. 217- 223, 2000.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n.5, p.771-780, 2004.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6.ed. Londrina, PR, 2011. 697 p.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA, Jr. R. S. Herbicidas: Comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em Manejo de Plantas Daninhas**, Ed. UFV.,Viçosa, MG, 2007, 367p.

SILVA, F. A.; LOURENCETTI, C.; DORES, E. F. G. C. Influência da temperatura, umidade e profundidade do solo na persistência do diuron e sulfato de endossulfam em um solo tropical. **Química Nova**, v.33, n. 7, p.1457-1463, 2010.

SILVA, L. O. C. **Sorção, dessorção e lixiviação do ametryn e fitorremediação do picloram em solos brasileiros**. 2011. 54f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.

4. MEIA-VIDA DO DIURON EM SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

Half-life of diuron in soils with different physical and chemical characteristics

4.1 RESUMO

A distribuição e a dissipação dos herbicidas nos solos são processos dinâmicos e únicos para cada relação solo-herbicida. Estes processos dependem das características físicas e químicas de ambos e o desconhecimento dessas interações pode resultar na ineficiência dos herbicidas, além de sérios problemas ambientais. Neste trabalho, determinou-se a meia-vida do diuron no Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA), com diferentes valores de pH. O experimento foi realizado no delineamento inteiramente casualizado com arranjo fatorial 5 x 8; cinco solos (LVA pH 5,0; LVA pH 5,9; LV pH 5,0; LV pH 6,2 e LA pH 6,3) e oito épocas de coletas (1, 8, 15, 22, 36, 66, 96 e 156 dias após a aplicação do herbicida). Em cada uma dessas épocas foram retiradas amostras dos solos tratados com diuron na dose de 3 kg ha⁻¹, para quantificação do herbicida por cromatografia líquida de alta eficiência e para realização dos testes biológicos visando confirmar os resultados das análises cromatográficas. Constatou-se que os teores do diuron reduziram exponencialmente ao longo do tempo em todos os solos avaliados. Maiores taxas de dissipação ocorreram no LA pH 6,3 e no LV pH 6,2. Os valores de meia-vida do diuron estimados nos diferentes solos foram de 40, 46, 89, 90 e 91 dias respectivamente para LV pH 6,2, LA pH 6,3, LV pH 5,0, LVA pH 5,9, e LVA pH 5,0. Além disso, a correção do pH em solos arenosos e com baixo teor de matéria orgânica favoreceu a dissipação do diuron. O teste biológico mostrou-se eficiente e complementar às análises cromatográficas na confirmação dos resultados.

Palavras-chave: persistência, herbicidas não-iônicos, bioensaio, cromatografia, latossolos.

4.2 ABSTRACT

The distribution and dissipation of herbicides on soils are dynamic and unique processes for each soil-herbicide relation. These processes depend on physical and chemical characteristics of both. The lack of knowledge of these interactions can result in herbicides inefficiency and also in serious environmental problems. In this work, the half-life of diuron in Red-Yellow Latosol (LVA), Red Latosol (LV), and Yellow Latosol (LA), with different pH values, was determined. The experiment was conducted in a completely randomized design with a 5 x 8 factorial arrangement, five soils (LVA pH 5.0; LVA pH 5.9; LV pH 5.0; LV pH 6.2 and LA pH 6.3) and eight sampling times (1, 8, 15, 22, 36, 66, 96, and 156 days after herbicide application). In each of these sampling times, soils treated with 3 kg ha⁻¹ of diuron were sampled for analysis in the performance liquid chromatography. Biological tests were also carried out in order to confirm the results of chromatographic analysis. It was found that the levels of diuron decreased exponentially over time in all soils studied. Higher rates of dissipation occurred in the LA pH 6.3 and LV pH 6.2. The values of half-life of diuron in different soils were estimated from 40, 46, 89, 90, and 91 days respectively for LV pH 6.2, LA pH 6.3, LV pH 5.0, LVA pH 5.9, and LVA pH 5.0. In addition, the pH correction in sandy and low organic matter content soils improves diuron dissipation. The biological test was efficient and complementary to the chromatographic analysis to confirm the results.

Keywords: persistence, non-ionic herbicides, bioassay, chromatography, latosols.

4.3 INTRODUÇÃO

A maneira mais eficiente para se reduzir as perdas causadas por pragas, doenças e plantas daninhas nos sistemas agrícolas consiste na utilização dos defensivos agrícolas. Dentre esses compostos, se destacam os herbicidas que representam 40% do mercado brasileiro e também mundial (Sindag, 2011). Entretanto, a utilização desses agroquímicos sem o conhecimento prévio de suas interações com o solo e clima pode representar redução na eficiência técnica bem como aumentar o risco de contaminação ambiental.

Dentre os herbicidas de grande uso no Brasil, se destaca o diuron (N-(3,4-dichlorophenyl)-N, N-dimethylurea). Este apresenta amplo espectro de ação, é registrado para o controle de mono e dicotiledôneas, aplicado em pré e pós-emergência inicial das plantas daninhas, sendo muito comum o seu uso em misturas com outros herbicidas. O diuron pertence ao grupo químico das uréias substituídas, apresenta baixa solubilidade em água 42 mg L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pKa igual a zero e Kow de 589 e Koc médio de 480 mL g^{-1} (Rodrigues & Almeida, 2011). A maioria dos herbicidas derivados desse grupo químico apresenta elevada persistência no ambiente (Hager & Nordby, 2004). Para o diuron, este fato foi confirmado por Stork et al., (2008) os quais observaram a presença do diuron no solo até aos 267 dias após a aplicação, em condições de campo.

A grande importância de se conhecer as interações dos herbicidas com o solo se justifica porque independente dos produtos serem aplicados diretamente no solo ou na parte aérea das plantas, esses acabam por alcançar direta ou indiretamente o solo (Mancuso et al., 2011). Nos solos, a dissipação dos herbicidas é influenciada pelas características das moléculas, dos solos e pelas interações solo-herbicida e clima. O desconhecimento da persistência dos herbicidas no solo poderá ter como consequência a injúria para as culturas em sucessão, além do risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Cobbuci & Machado, 1999; Ferri & Vidal, 2003).

Os processos de dissipação dos herbicidas no solo podem ser químicos, físicos ou biológicos, resultando na mineralização total do pesticida ou na sua conversão em metabólitos (Nakagawa & Andréa, 2000). A dissipação desses compostos depende da estrutura da molécula e das condições edafoclimáticas. No

caso específico do diuron sua principal via de degradação no solo é a microbiológica (Caracciolo, et al., 2005).

Os processos de distribuição e degradação de herbicidas no solo são dinâmicos e únicos para cada relação solo-herbicida. Considerando que o diuron é muito utilizado no Brasil e há carência de informações sobre o seu comportamento em solos tropicais, realizou-se este trabalho com objetivo de determinar a meia-vida deste herbicida em latossolos, coletados em diferentes regiões brasileiras, com e sem correção de pH.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, no Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa. Foram utilizados três latossolos de diferentes localidades: Latossolo Amarelo (LA) do município de Sooretama - ES; Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) do município de Viçosa - MG e Latossolo Vermelho (LV) município de Três Marias - MG. As amostras dos solos foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm.

Foram utilizados solos com dois valores de pH, sem a correção da acidez (pH natural) e com a correção (pH próximo a 6,0), com exceção do LA, cujo pH encontrava-se próximo de 6,0 em condições naturais. O pH foi corrigido, com base em curvas de neutralização com CaCO_3 , para cada latossolo. As características químicas e físicas dos solos estão apresentadas nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Resultados das análises químicas das amostras dos latossolos antes e depois da correção do pH

Solos	pH	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	V	M	MO
LVA	5,0	3,5	50	0,8	0,3	0,8	8,91	2,18	13	37	3,7
LVA	5,9	3,5	50	3,5	0,3	0	8,25	3,83	32	0	3,7
LV	5,0	0,8	14	0,2	0,0	0,4	3,30	0,64	7	63	0,8
LV	6,2	0,8	14	1,1	0,0	0,0	1,48	1,16	44	0	0,8
LA	6,3	9,6	110	2,9	1,0	0,0	1,32	4,18	76	0	2,2

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = Saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica.

Tabela 2. Resultados das análises físicas e classificação textural das amostras dos latossolos

Solos	A. Grossa	A. Fina	Silte	Argila	Classe Textural
	----- dag kg ⁻¹ -----				
LVA	15	12	4	69	Muito Argiloso
LV	36	36	1	27	Franco Argilo Arenoso
LA	60	19	1	20	Franco Arenoso

Utilizou-se o delineamento inteiramente casualizados no esquema fatorial 5x8, sendo cinco solos (LVA pH 5,0; LVA pH 5,9; LV pH 5,0; LV pH 6,2 e LA pH 6,3) e oito épocas de coleta (1, 8, 15, 22, 36, 66, 96 e 156 dias após o tratamento (DAT)) com três repetições, além das testemunhas para cada solo onde não houve aplicação do herbicida.

As unidades experimentais foram constituídas por vasos com capacidade de 0,33 dm³, preenchidos com os respectivos solos. Posteriormente foi feita a aplicação do diuron, na superfície dos vasos, na dose de 3 kg ha⁻¹, utilizou-se um pulverizador pressurizado a CO₂, equipado com dois bicos TT 110.02, espaçados de 0,5 m, mantidos a pressão de 25 lb pol⁻², e volume de calda de 150 L ha⁻¹.

Em cada época de coleta o solo contido nos vasos era homogeneizado e uma amostra retirada para extração e quantificação do herbicida por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), posteriormente semeou-se nos vasos a espécie bioindicadora pepino. Aos 21 dias após a emergência (DAE) o índice de intoxicação das plantas foi avaliado atribuindo notas de 0 (ausência de intoxicação) a 100 (morte da planta) de acordo com escala da EWRC (1964) modificada. Em seguida, as plantas foram seccionadas rente ao solo e acondicionadas em sacos de papel, e secadas, em estufa de circulação forçada de ar (70 ± 2 °C) até atingir massa constante, sendo determinada a matéria seca das plantas.

A extração do diuron do solo foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Kasozi et al., (2010). Foram colocados 5,00 g de solo seco, em tubos plásticos de fundo cônico e tampa rosqueável, seguido da adição de 20 mL de metanol aos tubos. Estes foram submetidos à agitação vertical por 3 horas. Em seguida, foram centrifugados por 7 min. a 2.260 g, para a decantação das partículas e limpeza do extrato. O sobrenadante foi retirado e ao resíduo adicionado mais 10 mL de metanol. Os tubos foram novamente agitados (2 h) e centrifugados (7 min.) e os extratos das duas etapas foram combinados (20 + 10

mL de metanol). Retirou-se 1,5 mL da mistura dos extratos, filtrou-se em membrana de 0,45 µm de poro, diretamente em vidros “vials”, os quais foram submetidos à análise por CLAE.

A determinação do diuron foi realizada utilizando-se um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna C₁₈ de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 150 mm x 4,6 mm d.i.). A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão com 99,0% de pureza, na concentração de 1.000 mg L⁻¹ em metanol e as soluções de trabalho preparadas a partir desta.

As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel: água e acetonitrila na proporção 50:50 (v/v) respectivamente, fluxo: 0,8 mL min⁻¹; volume de injeção: 20 µL; temperatura da coluna: 30 °C; comprimento de onda: 254 nm; e tempo de retenção de aproximadamente 7 min.. A quantificação foi realizada pela comparação das áreas obtidas nos cromatogramas pelo método de calibração externa.

Para a interpretação dos resultados, os dados foram submetidos à análise de variância. Para o fator quantitativo épocas de coletas foram feitas análises de regressão. Ajustou-se equação exponencial: $Y = A \cdot \exp(-B \cdot T)$, onde T - representa o tempo, Y - concentração do diuron ainda presente no solo, A - concentração inicial do diuron no solo, e B - constante de dissipação. Quanto ao fator qualitativo as médias foram comparadas utilizando-se o teste de Tukey, adotando-se 5 % de probabilidade para todos os testes.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor do diuron reduziu exponencialmente ao longo do tempo para todos os solos avaliados. A sua dissipação foi mais intensa no LV pH 6,2 e LA pH 6,3 com a constante de dissipação de -0,0174 e -0,0153 respectivamente. Para o LVA pH 5,0, LVA pH 5,9 e LV pH 5,0 a taxa de dissipação foi menor, em torno de -0,008. A meia-vida estimada do diuron foi menor em solos onde a taxa de dissipação foi mais intensa, 40 dias para LV pH 6,2 e 46 dias para o LA pH 6,3 e nos demais solos os valores de meia-vida foram de 89, 90 e 91 para o LV pH 5,0, LVA pH 5,9 e LVA pH 5,0, e respectivamente (Figura 1).

A dissipação mais rápida do diuron no LA pode estar relacionada com maior atividade microbiana neste solo, pois dentre os solos estudados esse é o que apresenta maior fertilidade (Tabela 1), assim como a calagem no LV, pode ter favorecido maior atividade dos microrganismos, o que reduziu a meia-vida do herbicida nestes solos, concordando com Caracciolo et al., (2005). Estes autores verificaram que a meia-vida do diuron em solo esterilizado e não esterilizado foram de 15 e 129 dias, respectivamente, demonstrando assim a importância dos microrganismos na dissipação deste herbicida.

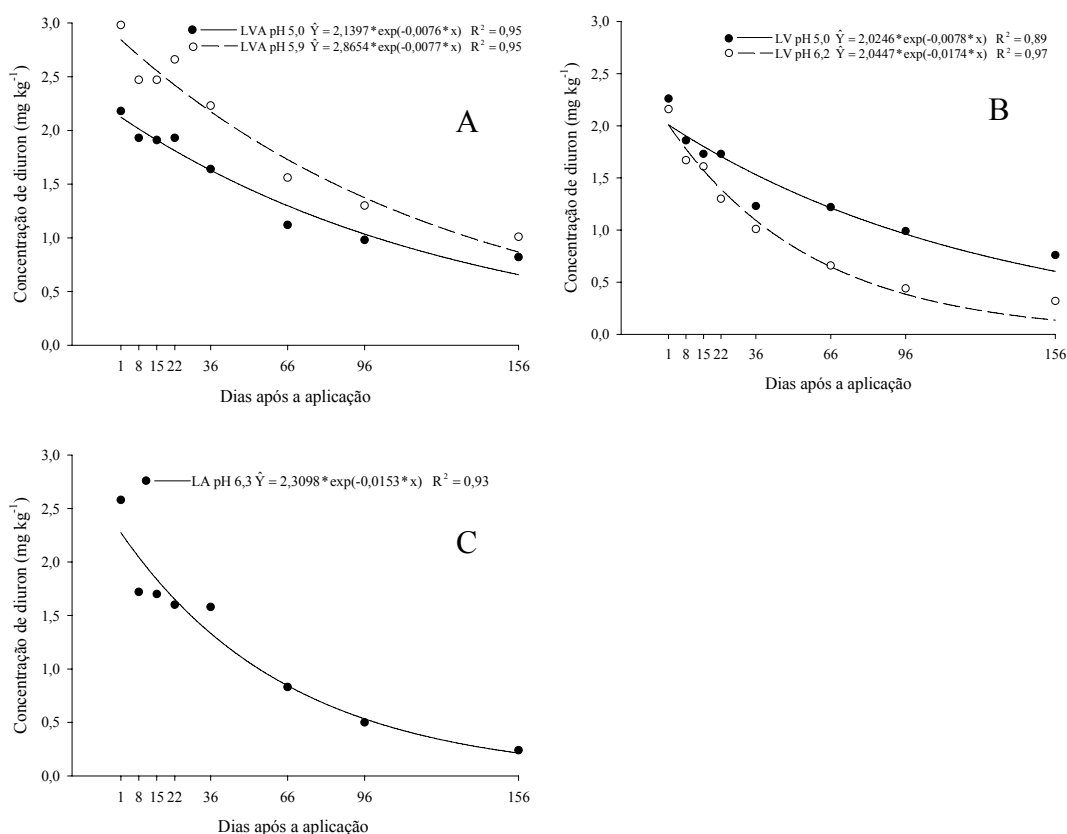


Figura 1. Concentração de diuron em mg kg^{-1} ao longo do tempo: A - Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), B - Latossolo Vermelho (LV) e C - Latossolo Amarelo (LA), determinada por cromatografia.

A dissipação do diuron também é favorecida em áreas onde este herbicida foi aplicado sucessivas vezes. Este fato foi confirmado por Rouchaud et al., (2000) os quais avaliaram sua dissipação em áreas com histórico de aplicação e encontraram a meia-vida de 37 dias. Entretanto, quando compararam os resultados com os obtidos de área onde o herbicida foi aplicado pela primeira vez, observaram meia-vida de 81 dias. Os autores atribuíram esta menor meia-vida do diuron a uma adaptação da comunidade microbiana do solo, favorecendo assim a

sua biodegradação. Além desse fator outros observados em condições de campo, como os climáticos, podem influenciar a persistência do herbicida no solo (Dores et al., 2009). Estes autores encontraram meia-vida do diuron em condições de campo em Latossolo Vermelho de 15 dias. Nestas condições a menor meia-vida observada pode ser atribuída a outros meios de remoção do herbicida do perfil do solo, como lixiviação e escoamento superficial.

Neste trabalho, a presença do diuron foi detectada aos 156 DAA em todos os solos, seja pela análise cromatográfica (Figura 1 e Tabela 3), intoxicação da espécie bioindicadora (Figura 2 e Tabela 4) ou pela percentagem de acúmulo de matéria seca em relação à testemunha (Tabela 5). O LVA é o solo em que as concentrações do herbicida são mais elevadas, entretanto o LVA pH 5,0 foi o solo em que os sintomas de intoxicação foram menos severos na última avaliação, e também foi o solo em que as plantas tiveram maior acúmulo de matéria seca, isso se deve provavelmente ao deste solo apresentar os maiores coeficiente de sorção. Nesta situação apesar de presente no solo, o diuron está retido aos colóides do solo, portanto sendo pouco absorvido pelas plantas. O diuron pode apresentar longa persistência no solo, em experimento a campo na cultura da cana-de-açúcar Stork et al., (2008) observaram a presença do herbicida até 267 dias após a aplicação e estimaram uma longa persistência dos metabólitos da degradação deste pesticida, principalmente do 3-(3,4-diclorofenil)-3-metilureia (DCMPU).

Tabela 3. Concentração do diuron em mg kg^{-1} , determinada por cromatografia, no Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho (LV) nas diferentes épocas de coletas

Épocas de coletas	Solos				
	LVA pH 5,0	LVA pH 5,9	LV pH 5,0	LV pH 6,2	LA pH 6,3
	-----mg kg ⁻¹ -----				
1	2,18 C	2,98 A	2,26 BC	2,16 C	2,58 B
8	1,93 B	2,47 A	1,86 B	1,67 B	1,72 B
15	1,91 B	2,47 A	1,73 B	1,61 B	1,70 B
22	1,93 B	2,66 A	1,73 B	1,30 C	1,60 BC
36	1,64 B	2,23 A	1,23 CD	1,01 D	1,58 BC
66	1,12 B	1,56 A	1,22 AB	0,66 C	0,83 BC
96	0,98 A	1,30 A	0,99 A	0,44 B	0,50 B
156	0,82 A	1,01 A	0,76 A	0,32 B	0,24 B
CV (%)	11,22				

Médias seguidas pelas mesmas letras maiúsculas nas linhas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 4. Intoxicação nas plantas de pepino pelo diuron no Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho (LV) semeadas nos diferentes dias após a aplicação do diuron, e avaliadas aos 21 dias após a emergência das plântulas

Épocas de semeadura	Solos				
	LVA pH 5,0	LVA pH 5,9	LV pH 5,0	LV pH 6,2	LA pH 6,3
	----- Intoxicação (%) -----				
1	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa
8	96,7 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa
15	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa
22	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa
36	95,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa
66	88,3 Bb	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa
96	97,6 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa	100,0 Aa
156	30,0 Cc	56,7 Bb	100,0 Aa	100,0 Aa	55,0 Bb
CV (%)	2,65				

Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 5. Percentagem de acúmulo de matéria seca de plantas de pepino em relação à testemunha, no Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho (LV) semeadas nos diferentes dias após a aplicação do diuron, e avaliadas aos 21 dias após a emergência das plântulas

Épocas de semeadura	Solos				
	LVA pH 5,0	LVA pH 5,9	LV pH 5,0	LV pH 6,2	LA pH 6,3
	-----% de acúmulo de matéria seca em relação à testemunha-----				
1	0Aa	0Aa	0Aa	0Aa	0Aa
8	16,3Bb	0Aa	0Aa	0Aa	0Aa
15	0Aa	0Aa	0Aa	0Aa	0Aa
22	0Aa	0Aa	0Aa	0Aa	0Aa
36	47,5Bc	0Aa	0Aa	0Aa	0Aa
66	68,8 Bd	0Aa	0Aa	0Aa	0Aa
96	37,9Bc	0Aa	0Aa	0Aa	0Aa
156	63,2Dd	31,8Bb	0Aa	0Aa	42,5Cb
CV (%)	58,63				

Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Os solos com as maiores teores de areia, LA pH 6,3 e LV pH 6,2 apresentaram as menores concentrações do diuron aos 156 DAA (Tabela 3), a dissipação nos solos arenosos é mais intensa, pois o herbicida é menos sorvido do que em solos argilosos, tornando assim mais disponíveis às plantas e aos microrganismos para a degradação da molécula (Inoue et al., 2011).

A intoxicação da espécie bioindicadora pelo diuron foi elevada até aos 96 DAA, para todos os solos. No LV, aos 156 DAA, foi ainda alta

independentemente do pH e no LVA e LA os sintomas foram menos intensos (Tabela 4 e Figura 2).

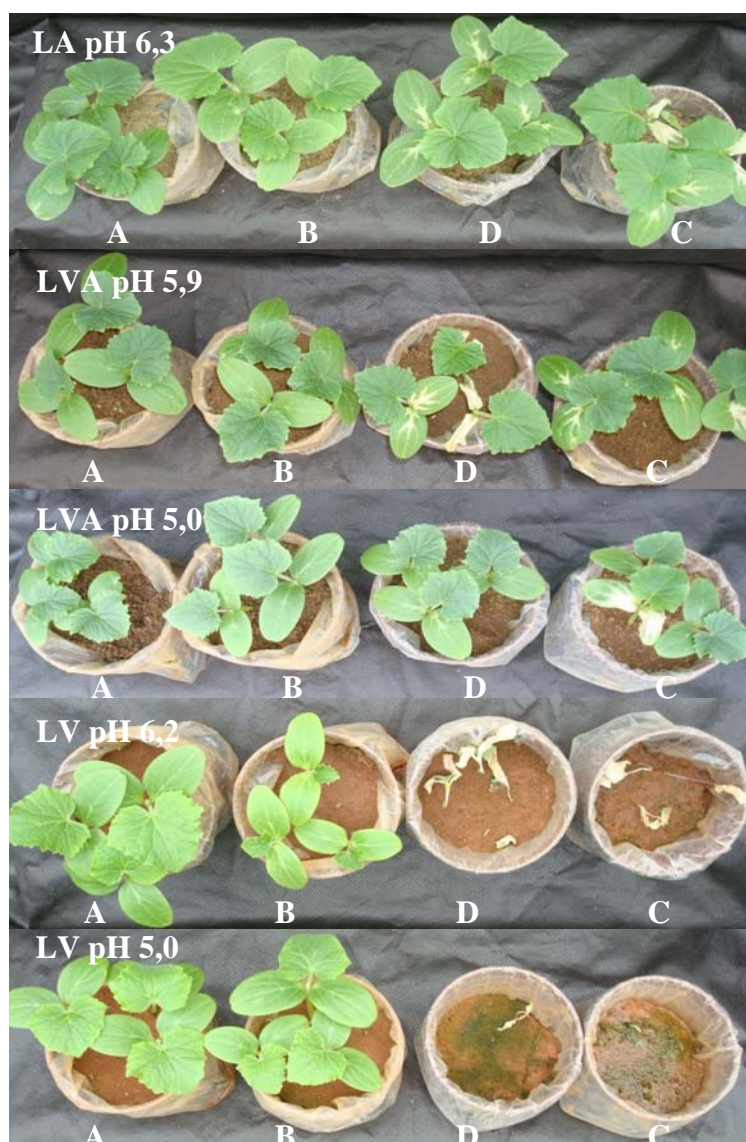


Figura 2. Intoxicação na planta bioindicadora pelo diuron, semeadas 156 dias após a aplicação e avaliadas 21 dias após emergência, A e B testemunhas, D e C com aplicação do herbicida, no Latossolo Amarelo (LA), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho (LV).

A avaliação da presença de herbicidas com uso de espécie bioindicadoras é largamente utilizado (Inoue et al., 2008; Andrade et al., 2010; Melo et al., 2010), entretanto sabe-se que a quantificação do herbicida é limitada por esta técnica. Outra limitação é que em solos onde o herbicida encontra-se sorvido fortemente pelos colóides, estes compostos não ficam passíveis de serem absorvidos pelas plantas. Isso foi possível verificar no LVA que apresentou menores valores de intoxicação na última avaliação, embora as concentrações do diuron neste solo

determinadas por cromatografia tenham sido as mais elevadas entre os solos estudados (Figura 2). O LVA é o solo que apresentou os maiores teores de matéria orgânica (Tabela 1), com isso houve maior sorção do herbicida, e uma menor concentração do diuron na solução do solo.

A formação de resíduos sorvidos ao solo tem como consequência a diminuição da degradação do pesticida e a perda da atividade biológica (Calderbank, 1989). A sorção do diuron está diretamente relacionada com os teores de matéria orgânica, principalmente através de ligações hidrofóbicas entre a molécula do herbicida com matéria orgânica (González-Pradas et al., 1998; Liu et al., 2010).

O uso do diuron em solos como Latossolo Vermelho que apresentou baixa capacidade de retenção e elevada movimentação do herbicida, associado à elevada persistência deste composto (Figura 1B), pode favorecer a contaminação de águas subterrâneas.

A dissipação do diuron é menor em solos com maior teor de matéria orgânica. Os valores de meia-vida do diuron foram de 40, 46, 89, 90 e 91 dias para o LV pH 6,2, LA pH 6,3, LV pH 5,0, LVA pH 5,9 e LVA pH 5,0 respectivamente. A correção do pH em solos arenosos e com baixo teor de matéria orgânica favoreceu a dissipação do diuron.

4.6 LITERATURA CITADA

ANDRADE, S. R. B.; SILVA, A. A.; LIMA, C. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; FRANÇA, A. C.; D'ANTONINO, L. Meia-vida do ametryn em argissolo vermelho-amarelo e latossolo vermelho-amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 2, p. 375-383, 2010.

CALDERBANK, A. The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.108, p.71-103, 1989.

CARACCILOLO, A. B.; GRENNI, G. G. P.; GUZZELLA, L.; POZZONI, F.; BOTTONI, P.; FAVA, L.; CROBE, A.; ORRU, M.; FUNARI, E. Degradation and leaching of the herbicides metolachlor and diuron: a case study in an area of Northern Italy. **Environmental Pollution**, n.134, p.525-534, 2005.

COBBUCI, T.; MACHADO, E. Seletividade, eficiência de controle de plantas daninhas e persistência no solo de imazamox aplicado na cultura do feijoeiro. **Planta Daninha**, v. 17, n. 3, p. 419-432, 1999.

DORES, E. F. G. C.; SPADOTTO, C. A.; WEBER, O. L. S.; CARBO, L.; VECCIATO, A. B.; PINTO, A. A. Environmental behaviour of metolachlor and diuron in a tropical soil in the central region of Brazil. **Water Air Soil Pollut**, v. 197, n. 1-4, p.175–183, 2009.

EUROPEAN WEED RESEARCH COUNCIL – EWRC. Report of the 3rd and 4th meetings of EWRC - Committee of Methods in Weed Research. **Weed Research**, v. 4, n. 1, p. 88, 1964.

FERRI, M. V. W.; VIDAL, R. A. Persistência do herbicida acetochlor em função de sistemas de preparo e cobertura com palha. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.33, n.3, p.399-404, 2003.

GONZÁLEZ-PRADAS, E.; VILAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; SOCIÁS-VICIANA, M.; UREÑA-AMATE, M. D. Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. **Water Research**, v. 32, n. 9, p. 2814-2820, 1998.

HAGER, A. & NORDBY, D. Herbicide persistence and how to test for residues in soils. In: Bissonnette. S. **Illinois agricultural pest management handbook**. University of Illinois extension, p.343-350, 2004.

INOUE, M. H.; RUBEM SILVÉRIO DE OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D. G.; SANTANA, D.C. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 30, n. 5, p. 631-638, 2008.

INOUE, M. H.; SANTANA, C. T. C.; OLIVEIRA JR., R. S.; POSSAMAI, A. C. S.; SANTANA, D. C.; ARRUDA, R. A. D.; DALLACORT, R.; SZTOLTZ, C. L. Efeito residual de herbicidas aplicados em pré-emergência em diferentes solos. **Planta Daninha**, v. 29, n. 2, p. 429-435, 2011.

KASOZI, G. N.; NKEDI-KIZZA, P.; AGYN-BIRIKORANG, S.; ZIMMERMAN, A. R. Characterization of adsorption and degradation of diuron in carbonatic and noncarbonatic soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n.2, p. 1055-1061, 2010.

NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M. Degradação e formação de resíduos não-extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.35, n.8, p.1509-1515, 2000.

LIU, Y.; XU, Z.; WU, X; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n.1-3, p.462-468, 2010.

MANCUSO, M. A. C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo (“*Carryover*”). **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.10, n.2, p.151-164, 2011.

MELO, C. A. D.; MEDEIROS, W. N.; TUFFI SANTOS, L. D.; FERREIRA, F. A.; FERREIRA, G. L.; PAES, F. A. S. V.; REIS, M. R. Efeito residual de sulfentrazone, isoxaflutole e oxyfluorfen em três solos. **Planta Daninha**, v. 28, n.4, p. 835-842, 2010.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6.ed. Londrina, PR, 2011. 697 p.

ROUCHAUD, J.; NEUS, O.; BULCKE, R.; COOLS, K.; EELEN, H.; DEKKERS, T. Soil dissipation of diuron, chlorotoluron, simazine, propyzamide, and diflufenican herbicides after repeated applications in fruit tree orchards. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 39, n.1, p. 60-65, 2000.

SINDAG – **Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola**. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf>, acesso em 03 de maio de 2011.

STORK, P. R.; BENNETT, F. R.; BELL, M. J. The environmental fate of diuron under a conventional production regime in a sugarcane farm during the plant cane phase. **Pest Management Science**, v.64, p.954–963, 2008.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conhecimento prévio das características físicas e químicas dos solos é fundamental para se recomendar com segurança do ponto de vista técnico e ambiental o herbicida diuron. A sorção, dessorção, lixiviação e meia-vida do diuron foram muito influenciadas pelo teor de matéria orgânica e textura dos solos. Maiores teores de matéria orgânica nos solos favoreceram a sorção e a persistência (meia-vida) e desfavoreceram a lixiviação e a dessorção do diuron.

Outra característica dos solos que influenciou o comportamento dos herbicidas foi o pH. Nos solos que apresentaram menor sorção, o aumento do pH favoreceu a sorção. Isto ocorre principalmente em solos arenosos e com baixo teor de matéria orgânica.

Nos solos com baixo teor de matéria orgânica e textura arenosa ocorreu maior mobilidade e menor sorção do diuron. Nestes solos os cuidados ao recomendar este herbicida devem ser redobrados, pois o risco de contaminação do ambiente é maior devido a sua maior disponibilidade.

A dissipação do diuron foi mais lenta em solos com os maiores teores de matéria orgânica e argila.

Em termos gerais tanto a cromatografia quanto a utilização de bioensaios mostraram-se eficientes e complementares em estudos sobre o comportamento do diuron nos solos avaliados.