

ADSORCION-DESORCION DE DICAMBA SOBRE SUELOS Y OTROS ADSORBENTES

HANG¹, S B; S G DE BUSSETTI² E A FERREIRO²

¹Edafología Dpto. Recursos Naturales Facultad de Ciencias Agropecuarias UNC CC509.5000 Córdoba, Argentina

²Laboratorio de Sistemas Coloidales. Dpto. de Agronomía. UNS.8000 Bahía Blanca, Argentina

ADSORPTION-DESORPTION OF DICAMBA BY SOILS AND OTHER ADSORBENTS

The purpose of this study was to quantify dicamba adsorption over soils, peat, kaolinite, ferrous and aluminium oxides, aluminium hydroxide and activated charcoal. Adsorption was carried out using one day batch equilibration. The Freundlich equation was used to describe batch results. Both, adsorption and desorption isotherms were well described by the Freundlich model. Fitted K parameter values for desorption isotherms were consistently higher than those associated with adsorption. The results revealed that desorption deviated from adsorption data, which is commonly known as to as hysteresis. Batch equilibration results also indicated that the extent of hysteresis was dependent on soil properties and the initial concentration of dicamba.

Key words: Dicamba - Adsorption - Desorption - Hysteresis - Soils

INTRODUCCION

Un herbicida puede seguir distintas vías después de aplicado; puede ser absorbido por los vegetales, adsorbido por coloides orgánicos e inorgánicos del suelo; descompuesto por fotólisis o por reacciones químicas o bioquímicas, o bien lixiviado del perfil de suelo. La adsorción es uno de los procesos claves que afectan el destino de los herbicidas en el suelo (Bailey, White 1970; Calvet 1980). Se refiere a la capacidad del suelo para sostener al compuesto evitando que se mueva fuera de la matriz del mismo. Existe abundante información referida a las propiedades del suelo que influyen en la adsorción de los herbicidas; sin embargo estas interacciones pueden variar según las combinaciones suelo-herbicida-ambiente. Johnson y Sims (1993) determinaron que la materia orgánica y la acidez intercambiable son propiedades que permiten predecir la resistencia a desplazarse en el perfil del suelo de un herbicida. Según Seybold *et al.* (1994) la retención de atrazina varía en suelos de similar textura según la calidad de la materia orgánica, inclusive dentro del mismo perfil.

Dado que la adsorción es un fenómeno de superficie, otro factor que se debe considerar es la concentración del adsorbato (herbicida), dado que puede modificar la cantidad adsorbida, como también la reversibilidad del proceso. Para dicamba se han conducido muchos estudios de adsorción sobre suelos a bajas concentraciones del producto (Krzyszowska *et al.*, 1994; Krzyszowska, Vance, 1994; Murray, Hall, 1989). En condiciones reales la concentración que se pone en contacto con el suelo supera ampliamente las concentraciones que normal-

mente se utilizan en laboratorio; y puede ser aún mayor si se tiene en cuenta que la porción de suelo que es humedecida son los primeros milímetros donde la temperatura puede ser varios grados mayor. En general los estudios de adsorción de herbicidas sobre suelos se realizan con la droga pura. El formulado comercial, además del producto activo, tiene otras sustancias, tales como surfactantes y coadyuvantes, que modifican total o parcialmente el comportamiento químico del producto, de modo que en el suelo las reacciones pueden variar ampliamente para el producto comercial respecto a las del producto puro.

Actualmente los estudios de comportamiento de herbicidas en los suelos están orientados hacia modelos de predicción a través de los cuales se puede establecer que destino tendrá un producto en el ambiente suelo, y así establecer las normas de uso más favorables. Todos estos modelos, son alimentados con información de características de suelo, clima, cultivo, y herbicida; entre los datos imprescindibles está el coeficiente de distribución del herbicida (K_d), que relaciona la concentración del producto en la matriz del suelo con la concentración del mismo en la solución del suelo. El propósito de este trabajo fue caracterizar suelos por su capacidad de retener dicamba; estudiando el proceso de adsorción de dicamba sobre suelos con actividad agrícola, determinando la reversibilidad o desorción y verificando si la concentración de aplicación afecta ambos procesos. A la vez se estudió el proceso de adsorción de dicamba sobre adsorbentes que pueden formar parte de la matriz sólida del suelo.

MATERIALES Y METODOS

Se trabajó con nueve suelos cultivados de distintas localidades de la Provincia de Córdoba. El muestreo fue al azar, en el horizonte Ap, tomándose entre 15 y 20 muestras simples para preparar una muestra compuesta por sitio de muestreo. Se las homogeneizó cuidadosamente, se secaron al aire y se tamizaron por malla de 2 mm. A cada muestra se le determinó: pH en CaCl_2 0,01M en una relación suelo:solución 1:2; materia orgánica por el método de Walkley y Black; capacidad de intercambio catiónico (CIC), por saturación con acetato de amonio; textura por el método de la pipeta. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Otros adsorbentes: turba pH = 5; CIC = $108 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y materia orgánica 90,2%. Caolinita de Birth Pit; Macon, Georgia (USA), saturada con sodio. CIC = $6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y superficie específica (S) = $7,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, determinada por adsorción con p-nitrofenol de su solución en xileno (Giles, Trivedi 1969). Óxido de hierro de May and Baker Ltda., Dagenham (Inglaterra), S = $25,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, determinada con p-nitrofenol; el análisis de rayos X demostró que se trata de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) bien cristalizada. Óxido de aluminio amorfo, de Carlo Erba (Italia), S = $52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ determinada por el método del ácido láurico (De Boer *et al.*, 1962). Hidróxido de aluminio de Rosenfeld S.A (Argentina), S = $1,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, determinada por adsorción de ácido láurico; el análisis de rayos X demostró que es gibsitita ($-\text{Al}(\text{OH})_3$) muy bien cristalizada. Carbón activado AR, Mallinckrodt, (USA), S = $865 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ determinada por adsorción de 1-10 fenantrolina (Bower 1963).

El herbicida dicamba (sal dimetilamina del ácido 2-metoxi 3,6-dicloro-benzoico) se comercializa con el nombre de Banvel. La concentración del producto formulado en Argentina es de 47,1 g de dicamba por 100 ml de producto (equivalente a 48 g de ácido dicamba). A partir del producto formulado comercialmente, se prepararon las soluciones de trabajo en CaCl_2 0,01M, usado éste como electrolito soporte, para favorecer la floculación de los coloides. A estas soluciones se las dejó decantar durante quince días, y posteriormente se las filtró con papel de filtro banda azul, a fin de eliminar la turbidez que presentaban. Las concentraciones usadas fueron 0,483; 0,725; 0,966; 1,21; 2,17; 3,14 y 4,10 g de equivalente ácido por litro; seleccionadas de acuerdo con las concentraciones que el producto puede tener en el momento que será aplicado, que variará según la cantidad de agua en que se diluya la dosis a aplicar por hectárea. Se mezclaron 5 g de suelo con 10 ml de cada concentración del herbicida. Las suspensiones se dejaron a $28 \pm 0,5^\circ\text{C}$ en estufa de cultivo y a 4°C en heladera, durante 24 horas con agitado ocasional. En un estudio previo se determinó que la adsorción de dicamba no se modifica significativamente después de 24 horas. El sobrenadante de cada suspensión se filtró, y de este filtrado se tomó una alícuota donde se determinó la concentración de herbicida por espectrofotometría, $\lambda = 285 \text{ nm}$. Previo a la lectura se ajustó el pH a aproximadamente 12, para evitar la presencia de distintas especies del compuesto. Simultáneamente se prepararon blancos con 5 g de cada suelo y 10 ml de CaCl_2 0,01M. La cantidad de herbicida adsorbido se determinó en forma indirecta, como diferencia entre las concentraciones inicial y de equilibrio, corregido con el blanco.

El estudio de adsorción con los suelos, se realizó antes y después de la eliminación de materia orgánica con H_2O_2 . La reversibilidad de la reacción se estudió a partir del experimento de adsorción. Se aplicó el procedimiento de dilución que consistió en reemplazar la mitad del sobrenadante con igual volumen de CaCl_2 0,01M; y el resto del experimento se condujo de la misma forma que el de adsorción. Los estudios de adsorción sobre los otros adsorbentes, se realizaron de la misma forma que para los suelos, con las siguientes relaciones adsorbente/solución: caolinita

1:10, turba 1:20 y los restantes adsorbentes 1:25. El efecto de la concentración del herbicida sobre la adsorción, se analizó a través de la forma de las isoterms de adsorción, según la clasificación de Giles *et al.* (1960).

En general, se obtuvo un buen ajuste de los datos con la forma linealizada de la ecuación de Freundlich, cuya forma es:

$$\ln(x/m) = \ln K_f + (1/n) \ln C_e$$

donde x/m es la cantidad de adsorbato por cantidad unitaria de adsorbente; C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio. K_f y $1/n$ son constantes que caracterizan cada sistema. El valor de K_f se lo toma como un índice de adsorción, e indica la cantidad adsorbida cuando la concentración en la solución es igual a la unidad y $1/n$, que es la pendiente de la recta, se considera un indicador de la afinidad o del comportamiento del sistema, para el rango de concentraciones considerado. A los índices calculados se les realizó análisis de la varianza, comparación de medias por el test de Newman-Student-Keulz y se realizó una correlación múltiple entre ellos y los valores de la propiedades de suelo medidas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las curvas de adsorción de dicamba sobre suelos se presentan en la Figura 1. Se determinaron dos grupos de suelos: 1) con curvas tipo-S: suelos 1; 4; 5; 6; 7; 8 y 9 y 2) con curvas tipo-C: suelos 2 y 3.

Las curvas tipo-S caracterizan sistemas donde la proporción adsorbida es dependiente de la concentración inicial. A baja concentración hay poca afinidad entre adsorbente y adsorbato y a medida que la concentración inicial aumenta el proceso de adsorción también aumenta. Este comportamiento puede ser atribuido al fenómeno de adsorción cooperativa, que fue verificado para picloram sobre minerales (Ferreiro, Bussetti 1992). Las curvas tipo-C describen sistemas donde el adsorbente tiene estructura con distintos grados de cristalinidad, lo cual le permite ir exponiendo nuevos sitios de adsorción a medida que el proceso ocurre, existiendo una partición constante entre los sitios ocupados y los sitios libres, y no depende de la concentración del adsorbato. Los suelos cuyas isoterms de adsorción respondieron a curvas tipo-C, presentan altos niveles de materia orgánica (5,5% y 6,7%).

Las constantes K_f y $1/n$ de cada sistema suelo/herbicida se presentan en la Tabla 2. Los valores de K_f están en el orden de magnitud de los obtenidos en otros trabajos con dicamba (Grover, Smith, 1974; Murray, Hall, 1989). Por otra parte Krzyszowska *et al.* (1994) no detectaron adsorción de dicamba sobre suelos. Estos autores trabajaron en un rango de concentraciones 10 veces menor, de manera que sus resultados corresponden al primer tramo de las curvas de este trabajo donde en los suelos con curvas tipo-S la adsorción fue mínima o directamente nula.

Para cada sistema se determinó el K_d y dado que puede ser calculado a cualquier concentración de equilibrio se complementa con el valor de K_f , determinado a la concentración unitaria; especialmente para los suelos con

Tabla 1. Características físicas y químicas de los suelos estudiados

N°	Clasificación	pH	MO (%)	CIC (mol kg ⁻¹ suelo)	Textura	
					arcilla(Y.)	lim.(Y.)
1	Haplustol típico	5,2	6,6	26,0	10	26
2	Haplustol údico	5,1	5,5	29,6	15	36
3	Haplustol udorténtico	5,3	6,7	28,0	15	33
4	Haplustol típico	6,7	3,0	16,3	14	52
5	Haplustol típico	6,0	3,8	18,7	25	55
6	Haplustol éntico	5,9	2,7	17,3	7	50
7	Haplustol éntico	6,1	2,3	5,1	14	57
8	Haplustol éntico	6,0	2,0	13,0	16	40
9	Ustipsamment típico	5,4	0,9	8,5	9	22

MO= materia orgánica, CIC= capacidad de intercambio catiónico

curvas tipo-S. Los valores de Kd promedio se presentan en la Tabla 2. A los Kd de cada punto de las curvas se les realizó un análisis de varianza. Se determinó que los

suelos 2 y 6 adsorbieron menos que los suelos 1 y 8, (P< 0,05); mientras que entre los Kd de los restantes suelos no se detectaron diferencias significativas.

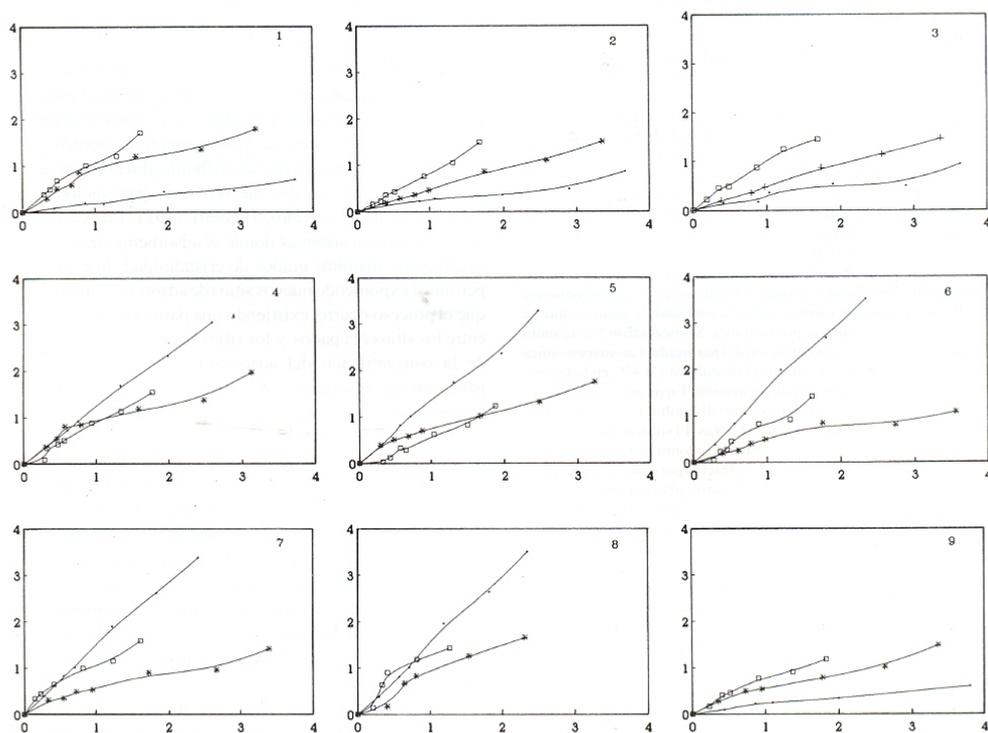


Figura 1. Adsorciones de dicamba sobre suelos a 28°C (*) y a 4°C (+). Desorción a 28°C (□). Los números dentro de los gráficos corresponden a los suelos según la Tabla 1.

Tabla 2 Constantes de Freundlich (Kf y 1/n) y coeficientes de distribución (Kd) de las isothermas de adsorción a 28°C.

Nº de suelo	Kf	Kd	1/n	r ²
1	0,940 (0,07)	0,820	0,724 (0,08)	0,9682
2	0,490 (0,02)	0,466	0,953 (0,03)	0,9983
3	0,510 (0,03)	0,475	0,919 (0,04)	0,9974
4	0,906 (0,04)	0,975	0,615 (0,01)	0,9685
5	0,784 (0,09)	0,826	0,607 (0,07)	0,9956
6	0,510 (0,07)	0,430	0,775 (0,09)	0,9697
7	0,570 (0,04)	0,586	0,654 (0,05)	0,9848
8	0,940 (0,02)	0,784	1,18 (0,30)	0,9119
9	0,560 (0,04)	0,553	0,683 (0,05)	0,989

Entre paréntesis el error estándar

La eliminación de la materia orgánica en los suelos 1 y 9, provocó reducción de la adsorción de dicamba, siendo de 68 % para el suelo 1 y de 55 % para el suelo 9. Estos resultados muestran la importante participación del componente orgánico sobre la adsorción. Sin embargo, el proceso no se anuló, indicando participación de la fracción mineral en la retención de dicamba. Los valores de las constantes de Freundlich se presentan en la Tabla 3.

El efecto de la temperatura fue variable, los suelos 4, 5, 6, 7 y 9 presentaron aumento de la cantidad de dicamba adsorbido a 4°C respecto a lo determinado a 28°C mientras que los suelos 1, 2, 3 y 9 ocurrió lo contrario (Figura 1). Los índices fueron calculados y se presentan en la Tabla 4. Este comportamiento no se pudo relacionar con las propiedades de los suelos determinadas y se considera que independientemente de las diferencias observadas entre los índices determinados a 4 y 28°C, estos datos permiten estimar valores de calor de entalpía inferiores a, lo que indica que el proceso es de naturaleza física.

Las curvas de desorción sobre suelos a 28 ° C, se presentan en la Figuras 1. La desorción para los suelos 4 y 5 no alcanzó el equilibrio en el periodo de 24 horas. Las constantes Kf y 1/n de cada sistema suelo/herbicida se presentan en la Tabla 5, junto con los coeficientes de distribución. Las curvas de desorción no se superpusieron con las de adsorción para todas las concentraciones de trabajo; a excepción de los suelos 6 y 9 que presentaron reversibilidad a bajas concentraciones. Esta falta de superposición indica que la desorción de dicamba presenta histéresis. La diferencia entre las constantes de adsorción y las constantes de desorción, Kd, se tomó como índice para cuantificar el fenómeno de histéresis (Tabla 6).

El análisis de correlación (Tabla 7), entre los índices de adsorción (Kf y Kd) y las propiedades de suelo determinadas (Tabla 1), indicó que no hay una propie-

Tabla 3. Constantes de Freundlich (Kf y 1/n) y coeficientes de distribución (Kd) de las isothermas de adsorción a 4°C.

Nº de suelo	Kf	1/n	r ²
1	0,052 (0,08)	0,903 (0,09)	0,978
2	0,264 (0,08)	0,698 (0,10)	0,960
3	0,332 (0,03)	0,809 (0,03)	0,998
4	1,20 (0,08)	1,00 (0,02)	0,999
5	1,32 (0,07)	1,00 (0,05)	0,993
6	1,53 (0,03)	1,08 (0,05)	0,997
7	1,46 (0,02)	0,996 (0,02)	0,998
8	1,46 (0,03)	1,07 (0,04)	0,997
9	0,381 (0,02)	0,839 (0,06)	0,995

Entre paréntesis el error estándar

dad de suelo más notablemente involucrada en el proceso de adsorción de dicamba. Los valores de los coeficientes de correlación (materia orgánica, CIC y arcilla) pueden ser explicados por el predominio de las cargas negativas tanto en la fracción orgánica como inorgánica y el carácter aniónico del herbicida, a los valores de pH de los suelos estudiados. El valor del coeficiente de correlación con el pH (0,42), si bien es bajo, indica una interacción del tipo electrostático entre el suelo y el herbicida. Resultados similares fueron obtenidos en otros trabajos (Grover, Smith 1974;

Tabla 4. Constantes de Freundlich de las isothermas de adsorción sobre suelos sin materia orgánica(smo)

Nº de suelo	Kf _{sno}	1/n _{sno}	r ²
1	0,388 (0,06)	1,04 (0,10)	0,995
9	0,182 (0,08)	1,07 (0,11)	0,994

Entre paréntesis el error estándar

Tabla 5 Constantes de Freundlich (Kf y 1/n) y coeficientes de distribución (Kd) de las isothermas de desorción.

Nº de suelo	Kf	Kd	1/n	r ²
1	1,09 (0,04)	1,19	0,805 (0,05)	0,989
2	1,20 (0,04)	0,813	1,06 (0,05)	0,994
3	0,981 (0,04)	1,05	0,851 (0,04)	0,993
6	0,804 (0,21)	0,691	1,54 (0,27)	0,930
7	1,11 (0,02)	1,18	0,620 (0,03)	0,996
8	1,47 (0,35)	1,47	1,11 (0,37)	0,866
9	0,753 (0,07)	0,800	0,871 (0,09)	0,979

Entre paréntesis el error estándar

Tabla 6. Diferencia entre los coeficientes de distribución de adsorción y desorción de suelos a 28°C (DKd)

Nº de suelo	1	2	3	6	7	8	9
ΔKd	0,370	0,347	0,575	0,261	0,594	0,686	0,247

Carringer *et al.* 1975, Murray, Hall 1989). Por otra parte, los índices de desorción e histéresis, K_f y K_d respectivamente, mostraron correlación moderada y positiva con el contenido de materia orgánica, CIC y arcillas. Estos resultados no concuerdan con lo señalado por Farmer y Aochi (1974), quienes no encontraron relación entre la histéresis y el contenido de materia orgánica. Se considera que si bien los índices de adsorción no son elevados, a partir del análisis de correlación se puede inferir que las moléculas de herbicida adsorbidas son más fuertemente retenidas por los suelos con mayor contenido de materia orgánica, aumentando la histéresis; lo cual indica que en el proceso de adsorción-desorción debe analizarse la calidad de la materia orgánica (Ceppi *et al.* 1995).

Con respecto a los adsorbentes puros, los cuales se pueden encontrar formando parte de la matriz del suelo, se observa que dicamba no presenta afinidad ni con caolinita ni hidróxido de aluminio. Se observó adsorción sobre los demás adsorbentes siendo el orden óxido de hierro < óxido de aluminio amorfo < turba < carbón. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 2. Los datos experimentales de estos adsorbentes, excepto el carbón activado, fueron ajustados con la forma logarítmica de la ecuación de Freundlich. En la Tabla 8 se presentan los valores de K_f y $1/n$. Las isothermas de adsorción sobre óxido de hierro y de aluminio son de tipo-L, es decir que hay mayor afinidad entre las molé-

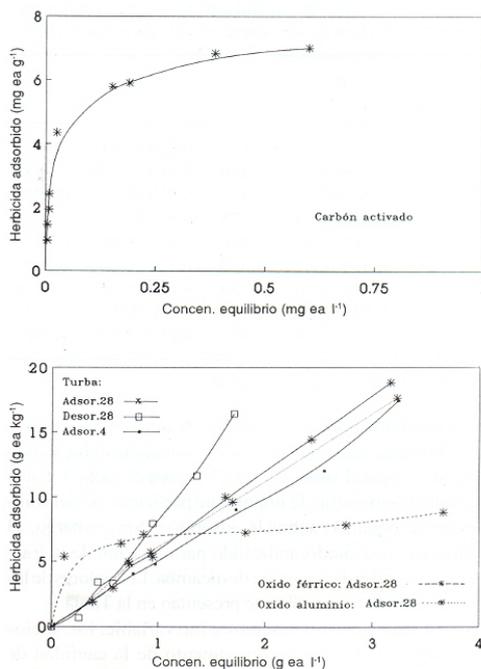


Figura 2. Adsorción de dicamba sobre adsorbentes puros a 28°C

culas de dicamba y la superficie de los óxidos; que por las moléculas del herbicida entre sí. Los suelos de la Provincia de Córdoba no presentan alto contenido de óxidos de hierro y aluminio, sin embargo los resultados de este trabajo permiten estimar que cualitativamente ambos adsorbentes pueden participar en la retención de dicamba.

Tabla 7. Matriz de correlación entre los propiedades de los suelos y los índices de adsorción-desorción

	MO	CIC	pH	arena	limo	arcilla	$K_{f_{ads}}^{(*)}$	$K_{f_{des}}^{(*)}$	$K_{d_{ads}}^{(*)}$	ΔKd
MO	1									
CIC	0,9729	1								
pH	-0,6684	-0,5646	1							
arena	-0,0303	-0,0931	-0,7462	1						
limo	-0,0841	-0,0194	0,8128	-0,9899	1					
arcilla	0,6528	0,6884	0,2173	-0,7526	0,6516	1				
$K_{f_{ads}}^{(*)}$	-0,5667	-0,5890	0,2583	0,2209	-0,0880	-0,7735	1			
$K_{f_{des}}^{(*)}$	0,5634	0,6639	-0,1692	-0,3616	0,3391	0,3596	-0,0165	1		
$K_{d_{ads}}^{(*)}$	-0,6174	-0,6264	0,4270	0,0372	0,0993	-0,6605	0,9814	0,0165	1	
ΔKd	0,7132	0,8340	-0,2424	-0,4119	0,3480	0,5874	-0,3327	0,9471	-0,2994	1

(*)ads: adsorción, des: desorción; MO :materia orgánica,; CIC capacidad de intercambio catiónico; Kd: $K_{des28} - K_{ads28}$

Tabla 8. Constantes de Freundlich (K_f y $1/n$) de las isotermas de adsorción de dicamba a 28°C, sobre otros adsorbentes

Adsorbente	K_f	$1/n$	r^2
Turba	5,70 (0,03)	1,08 (0,05)	0,995
Oxido de Hierro	7,00 (0,02)	0,13 (0,02)	0,968
Oxido de Aluminio	5,77 (0,06)	1,00 (0,09)	0,988

Entre paréntesis el error estandar

Las isotermas de adsorción y desorción sobre turba, respondieron a las curvas de partición o tipo-C. Este comportamiento apoya la hipótesis planteada respecto de que las superficies orgánicas, debido a su estructura amorfa, son capaces de presentar nuevos sitios de adsorción a medida que la cantidad de herbicida en solución aumenta. La curva de desorción se superpuso con la de adsorción, a concentraciones de equilibrio inferiores a $0,5 \text{ g ea l}^{-1}$, por encima de este valor hubo histéresis, haciéndose más marcada a medida que la concentración de herbicida fue aumentando.

La curva de adsorción obtenida para carbón activado es de alta afinidad, tipo-H de la clasificación de Giles *et al.* (1960). Esto indica que entre dicamba y carbón activado ocurre una interacción diferente a las obtenidas con suelos y los demás adsorbentes. De todos los adsorbentes usados el carbón es el único no polar, las uniones ocurren entre los dobles enlaces del carbón y la porción hidrofóbica del compuesto y no hay competencia con el agua por los sitios de adsorción. Este comportamiento ha sido considerado con fines de descontaminación de pequeñas áreas (Shea 1985).

REFERENCIAS

- Bailey G W, White J L. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. *Res. Rev.* 32:29-92
- Bower C.A. 1963. Adsorption of 1-10 Phenanthroline by clay minerals and soils. *Soil Sci.* 95:192-195
- Calvet R. 1980. Adsorption-desorption phenomena. Interaction between herbicides and the soil. Edited by R.J. Hance. EWRS. Chapter 1, pp: 1-30
- Carringer R, Weber J, Monaco T. 1975. Adsorption-desorption of select pesticides by organic matter and montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.* 23:569-572
- Ceppi S B, Velasco M I De Pauli C P. 1995. Adsorción de ácidos húmicos sobre partículas de suelo: Influencia del desarrollo de cargas superficiales y de cationes. *Bol. Soc. Chil. Quim.* 40:197-205.
- de Boer J H, Houken G M M, Lippens B C, Meijs W H, Walrave W K A. 1962. Adsorption of lauric acid on aluminium oxides and hydroxides. *J. Catal.* 1:1-7
- Farmer W J, Aochi Y. 1974. Picloram sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38:418-423
- Ferreiro E A, de Bussetti S G. 1992. Adsorción-desorción de picloram por arcillas y óxidos. *Suelo y Planta* 2:447-457
- Giles C H, MacEwan T H, Nakhwa S N, Smith D. 1960. Studies in adsorption. Part IX. System of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption. *J. Chem. Soc. London* 111:3973-3993
- Giles C H, Trivedi A S. 1969. A rapid method for determination of specific surface of solids by dye adsorption. *Chem. Ind.* 1246-1247
- Grover R, Smith A. 1974. Adsorption studies with the acid and dimethylamine forms of 2,4-D and dicamba. *Can. J. Soil Sci* 54:179-186
- Johnson R M, Sims J T. 1993. Influence of surface and subsoil properties on herbicide sorption by atlantic coastal plain soils. *Soil Sci.* 155:339-348
- Krzyszowska A J, Allen R D, Vance G F. 1994. Assessment of the fate of two herbicides in a Wyoming rangeland soil: column studies. *J. Environ. Quality* 23:1051-1058
- Krzyszowska A J, Vance G F. 1994. Solid-phase extraction of dicamba and picloram from water and soil samples for HPLC analysis. *J. Agric. Food Chem.* 42:1693-1696
- Murray M R, Hall J K. 1989. Sorption-desorption of dicamba and 3,6-Dichlorosalicylic acid in soils. *J. Environ. Qual.* 18:51-57
- Seybold C A, McSweeney K, Lowery B. 1994. Atrazine adsorption in sandy soils of Wisconsin. *J. Environ. Qual.* 23:1291-1297
- Shea P J. 1985. Detoxification of herbicide residues in soil. *Weed Sci.* 33:33-41