

**SORÇÃO E TRANSPORTE DE PESTICIDAS SOB
CONDIÇÕES DE NÃO-EQUILÍBRIO**

ROBSON ROLLAND MONTICELLI BARIZON

Tese apresentada à Escola Superior de
Agricultura “Luiz de Queiroz”,
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em
Agronomia, Área de Concentração:
Solos e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo – Brasil
Agosto – 2004

**SORÇÃO E TRANSPORTE DE PESTICIDAS SOB
CONDIÇÕES DE NÃO-EQUILÍBRIO**

ROBSON ROLLAND MONTICELLI BARIZON
Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. **ARQUIMEDES LAVORENTI**

Tese apresentada à Escola Superior de
Agricultura “Luiz de Queiroz”,
Universidade de São Paulo, para obtenção
do título de Doutor em Agronomia, Área
de Concentração: Solos e Nutrição de
Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo – Brasil
Agosto – 2004

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Barizon, Robson Rolland Monticelli

Sorção e transporte de pesticidas sob condições de não-equilíbrio / Robson Rolland Monticelli Barizon. - - Piracicaba. 2004.
96 p.

Tese (doutorado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2004.
Bibliografia.

1. Dessorção 2. Lixiviação do solo 3. Modelo Matemático 4. Pesticidas 5. Sorção
I. Título

CDD 632.954

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

“O sentimento religioso do cientista adquire a forma de um assombro extasiante perante a harmonia da lei natural, que revela uma inteligência de tal superioridade que todo pensamento e atos sistemáticos dos seres humanos, com ela comparados, nada mais são senão um reflexo absolutamente insignificante”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À DEUS.

Ao professor Dr. Arquimedes Lavorenti, pela confiança, orientação e amizade.

Ao Dr. Valdemar Luiz Tornisielo e Dra. Jussara Borges Regitano, pelos ensinamentos, prontidão e amizade.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, em especial ao Departamento de Ciências Exatas e de Solos e Nutrição de Plantas e ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), pela oportunidade oferecida para realização deste curso.

Aos professores dos Departamentos de Ciências Exatas-Química e Solos e Nutrição de Plantas pelos ensinamentos e bom convívio.

Aos funcionários do Laboratório de Ecotoxicologia do CENA, Luciana Marchese, Dorelli e Rosângela Aparecida de Gaspari.

À BIOAGRI Laboratórios por terem cedido gentilmente suas instalações e equipamentos para execução de uma parte do experimento de incubação.

À todos os meus amigos (não citarei nomes para não correr o risco de deixar alguém de fora), que tornam a minha passagem em Piracicaba mais feliz e agradável.

À minha família, pelo apoio, carinho e segurança de hoje e sempre.

À CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
SUMMARY	ix
1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO DE LITERATURA	03
2.1 Diuron	03
2.2 Imazaquin	03
2.3 Sorção sob condição de não-equilíbrio durante o transporte de solutos	05
2.4 Mecanismos	10
3 TRANSPORTE E SORÇÃO DE IMAZAQUIN EM COLUNAS DE SOLO	18
Resumo	18
Summary	19
3.1 Introdução	20
3.2 Material e Métodos	26
3.3 Resultados e Discussão	32
3.4 Conclusões	47
4 SORÇÃO E DESSORÇÃO DO IMAZAQUIN EM SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E MINERALÓGICAS	48
Resumo	48
Summary	49
4.1 Introdução	50
4.2 Material e Métodos	52

4.3 Resultados e Discussão	55
4.4 Conclusões	65
5 SORÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO DO DIURON EM CLASSES DE AGREGADOS DE UM LATOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO ...	66
Resumo	67
Summary	67
5.1 Introdução	69
5.2 Material e Métodos	72
5.3 Resultados e Discussão	82
5.4 Conclusões	81
6 CONCLUSÕES GERAIS	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

SORÇÃO E TRANSPORTE DE PESTICIDAS SOB CONDIÇÕES DE NÃO-EQUILÍBRIO

Autor: Robson Rolland Monticelli Barizon

Orientador: Prof. Dr. Arquimedes Lavorenti

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o método de fluxo em colunas de solo e o método “batch” na determinação da sorção de imazaquin; avaliar a cinética de sorção e dessorção do imazaquin em solos através do método “batch” e; determinar a sorção dependente do tempo do diuron e sua interação com o tamanho dos agregados do solo. Na primeira parte foi avaliada a sorção e a mobilidade do imazaquin em solos com diferentes características químicas, físicas e mineralógicas utilizando as técnicas de deslocamento miscível e “batch”. Com os dados de lixiviação do imazaquin utilizou-se um modelo matemático bicontínuo que considera a sorção sob condições de não-equilíbrio. O modelo forneceu alguns parâmetros de sorção e transporte do imazaquin através da coluna. No método “batch” os dados experimentais foram ajustados à equação de Freundlich, que também forneceu parâmetros de sorção. Na segunda parte foram estudadas a sorção e dessorção do imazaquin em solos com diferentes características químicas e mineralógicas através do uso de isotermas e estudos de cinética e assim quantificar a histerese no processo de

sorção-dessorção. Para todos estes ensaios foi utilizado o método “batch”, com os dados das isothermas de sorção e dessorção sendo ajustados pela equação de Freundlich. Os dados de cinética foram ajustados pela equação de Elovich. Na terceira e última parte foi avaliada a sorção do diuron em função do tempo de incubação e do tamanho do agregado do solo, assim como a interação destes dois fatores. Em períodos pré-determinados, amostras de solo incubadas com o diuron foram extraídas e oxidadas, obtendo-se as frações em equilíbrio com a solução, sorvida e resíduo-ligado. Com relação aos resultados, o imazaquin apresentou baixa sorção e alta mobilidade em coluna para todos os solos estudados, principalmente o mais arenoso. A curva de eluição do imazaquin ajustou-se ao modelo matemático que considera a sorção ocorrendo sob condição de não-equilíbrio. O método do deslocamento miscível apresentou os menores valores de K_d para o imazaquin, comparado ao método “batch”, sendo atribuída esta diferença ao não-equilíbrio no processo de sorção durante o transporte do imazaquin na coluna. No estudo de sorção/dessorção do imazaquin constatou-se que os coeficientes de sorção do imazaquin foram baixos para todos os solos, com a menor sorção sendo observada no solo RQ que apresenta baixos teores de argila e carbono orgânico do solo. Os coeficientes de dessorção do imazaquin foram maiores que seus coeficientes de sorção, demonstrando ocorrer histerese na dessorção. A histerese foi observada em todos os solos. A sorção do imazaquin ocorreu em duas fases, sendo que a segunda fase, mais lenta, é influenciada por processos difusivos. No estudo de incubação do diuron, houve correlação negativa entre o diuron extraído em solução de CaCl_2 e o conteúdo de carbono orgânico no solo. Não foi observada interação entre o tempo de incubação e o tamanho dos agregados, evidenciando que a sorção dependente do tempo, neste caso, não está relacionada à estrutura do solo. A fração sorvida de diuron aumentou com o tempo de incubação, indicando que o processo de sorção é dependente do tempo.

NONEQUILIBRIUM SORPTION AND TRANSPORT OF PESTICIDES

Author: Robson Rolland Monticelli Barizon

Adviser: Prof. Dr. Arquimedes Lavorenti

SUMMARY

The aim of this study was to evaluate the column flow and batch methods in the measurement of the imazaquin sorption: to evaluate de sorption kinetic and desorption of the imazaquin in soil by batch method and; to evaluate the time-dependent sorption of the diuron and the interaction with the aggregate size of the soil. In the first part it was evaluated the imazaquin mobility and sorption in soils with different mineralogical, physical and chemical characteristics. The imazaquin breakthrough curves were fitted by a mathematical model that considers the nonequilibrium sorption. The model provided sorption and transport parameters. In the batch method the experimental data were fitted to Freudlinch equation, which provided also the sorption parameters. In the second part were studied the imazaquin sorption/desorption in soils with with different mineralogical, physical and chemical characteristics. It was carried out by batch method and kinetics studies, which allowed quantifying the hysteresis in the sorption-desorption process. The experimental data were fitted to the Elovich equation. In the third and last part it was evaluated the time dependent sorption of the diuron and the influence of the aging and aggregate size. Samples of aged soil were extracted and combusted in pre-

determined periods. It was obtained the equilibrium, sorbed and bound-residue fractions. Regarding the results, the imazaquin showed low sorption and high mobility in columns for the three soils, mainly the sandy soil. The imazaquin breakthrough curve fitted to the mathematical model that considers the nonequilibrium sorption. The miscible displacement method showed the lower values of the K_d than the batch method. This result was attributed to the nonequilibrium sorption during the imazaquin transport through the column. In the sorption/desorption study it was observed that the imazaquin sorption coefficients were low for the three soils. The RQ soil showed the lowest K_d value. This soil presented the lower clay and organic carbon content. The imazaquin desorption coefficients were higher than the sorption coefficients, evidencing that occurred hysteresis in the process. The imazaquin sorption occurred in two phases. The second phase, which is slower, seems to be influenced by diffusive processes. In the aging experiment it was noted negative correlation between extracted diuron in CaCl_2 solution and organic carbon content. It was not observed interaction between the incubation period and aggregate size, demonstrating that the time dependent sorption, in this case, is not related to the soil structure. The sorbed fraction of the diuron increased during the aging, indicating that the sorption process is time dependent.

1 INTRODUÇÃO

O atual sistema de produção agrícola, com cultivo de grandes áreas, exige a utilização intensiva de insumos agrícolas. Dentre estes, os pesticidas figuram entre os mais importantes para a obtenção dos altos índices de produtividade atuais. Por outro lado, o uso inadequado destas moléculas organossintéticas pode acarretar sérias conseqüências para o meio ambiente, como a contaminação de águas subterrâneas e superficiais constatada em vários estudos (Legrand et al., 1992; Oki & Giambelluca, 1987; Pereira & Hostettler, 1993)

A contaminação de recursos hídricos por moléculas organossintéticas, como os pesticidas, ocorre pelo escoamento superficial, “runoff”, e pelo transporte de fluxo de massa através do solo até atingir a zona de saturação (lixiviação). No transporte por fluxo de massa é necessário que o pesticida esteja na solução do solo. Assim, todos os processos relacionados à disponibilidade destas moléculas na solução do solo devem ser considerados.

A sorção e dessorção dos pesticidas no solo estão entre os principais mecanismos envolvidos na sua disponibilidade. Por esta razão, os processos relacionados a estes fenômenos devem ser detalhadamente estudados para melhor entender como ocorre o transporte destas moléculas através do solo.

O método “batch” tem sido bastante empregado em estudos que visam determinar a sorção de pesticidas em solos. O ajuste dos dados por modelos matemáticos empíricos relativamente simples como Freundlich e Langmuir fornecem coeficientes que quantificam a fase sorvida do pesticida, assim como o grau de linearidade desta reação. Estes coeficientes são utilizados como parâmetros de entrada em muitos modelos que buscam simular o movimento de pesticidas através do solo. Porém, por considerar a

sorção um fenômeno instantâneo, reversível e que ocorre sob condições de equilíbrio, este método tem sido bastante questionado (Johnson & Farmer, 1993; Chen & Wagenet, 1997; Gonzalez & Ukrainczyk, 1999). O método do fluxo em colunas ou deslocamento miscível também vem sendo empregado em estudos de sorção. A sorção, neste caso, é determinada sob condições de fluxo através da estimativa do tempo de residência do pesticida no solo. Sob estas condições, o método de fluxo em colunas também considera a sorção em não-equilíbrio através da difusão dos solutos para o interior dos agregados do solo e das substâncias húmicas (Brusseau & Rao, 1991).

A sorção sob condições de não-equilíbrio químico é dependente do tempo. A formação de fração resistente à dessorção após períodos de incubação, denominada resíduo-ligado, é um indicativo deste fenômeno de sorção lenta. A persistência de alguns pesticidas no ambiente pode ser explicada pela formação da fração resíduo-ligado (Pignatello, 2000).

Desta forma, torna-se necessário procurar um melhor entendimento da cinética de sorção dos pesticidas, buscando aproximar as condições experimentais em que são desenvolvidos estes estudos das condições reais, de campo, onde ocorre a retenção e transformação dos pesticidas.

O projeto teve como objetivos: avaliar o método de fluxo em colunas de solo e o método “batch” na determinação da sorção de imazaquin; avaliar a cinética de sorção e dessorção do imazaquin em solos através do método “batch” e; determinar a sorção dependente do tempo do diuron e sua interação com o tamanho dos agregados do solo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Diuron

O diuron é um herbicida pré-emergente do grupo das feniluréias com amplo uso no Brasil, sendo registrado para diversas culturas. O diuron inibe o transporte de elétrons no fotossistema II (Musumeci et al., 1995). A estabilidade do diuron em condições laboratoriais é alta. No solo esta molécula é relativamente persistente (meia-vida de 90 a 180 dias) (Cullington & Walker, 1999). Apresenta baixa solubilidade em água (42 mg L⁻¹ a 25⁰C) e log K_{ow} de 2,84. Estas características fazem com que o diuron tenha maior afinidade à fração orgânica do solo.

2.2 Imazaquin

O imazaquin, ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolino-carboxílico, é um herbicida sistêmico, pré-emergente, pertencente ao grupo químico das imidazolinonas, utilizado no controle de um amplo espectro de dicotiledôneas na cultura da soja (Bhalla et al., 1991). A molécula contém dois grupos funcionais ionizáveis: um grupo carboxílico (ácido, pK_a = 8,0) e um grupo quinolina (pK_a = 2,0), o que lhe confere um caráter anfótero. Nos valores de pH comumente encontrados em solos agrícolas brasileiros (pH variando de 4,5 – 6,0) o imazaquin encontra-se predominantemente na forma aniônica. Como a maioria dos solos brasileiros apresenta balanço de cargas negativo, gera-se uma força de repulsão entre os colóides do solo e a molécula ionizada de imazaquin. Como resultado desta interação, o imazaquin é

pouco retido na maioria dos solos, o que representa um alto potencial de mobilidade (Regitano et al., 2002).

Entre os fatores que exercem influência sobre a sorção do imazaquin, o pH do solo destaca-se pela grande importância no comportamento do imazaquin no solo. Sendo o imazaquin um composto ionizável, o pH determinará a forma da molécula na solução do solo. Renner et al. (1988) observaram que a sorção do imazaquin aumentou com o decréscimo do valor do pH do solo. A maior retenção do imazaquin em baixos valores de pH também pôde ser constatada através de um bioensaio, onde constatou-se que a maior taxa de injúria em milho, causada pela fitotoxicidade do imazaquin, ocorreu nos maiores valores de pH, indicando que nesta faixa de pH havia uma concentração maior do herbicida na solução do solo. Che et al. (1992) também observaram maior sorção do imazaquin em valores baixos de pH. Resultado semelhante foi obtido por Rocha et al. (2000), que obtiveram redução da sorção do imazaquin com o aumento do pH do solo. A percentagem de imazaquin extraída do solo aumentou com o pH, conseqüência da menor energia de ligação em valores de pH elevados.

Correlações positivas entre a sorção do imazaquin e teor de argila e C.O. foram obtidas em vários estudos (Stougaard et al., 1990; Regitano et al., 2000; Che et al., 1992). Regitano et al. (2000) estudando a sorção de imazaquin em solos tropicais, constataram que os atributos do solo que se correlacionaram com a sorção do imazaquin foram o teor de argila e C.O. Os óxidos de Fe apenas tiveram influência na sorção quando o teor de C.O. foi muito baixo. De modo geral, a sorção do imazaquin é mais relacionada com o teor de C.O. do solo. Loux et al. (1989) avaliando a sorção de imazaquin e imazetapir, herbicidas com estruturas semelhantes do grupo das imidazolinonas, constataram dependência da sorção do imazaquin ao teor de C.O. do solo, diferentemente do imazetapir, que teve a sorção marcadamente influenciada pelo teor de argila. Estas diferenças entre as moléculas foram atribuídas à existência de um anel aromático adicional na estrutura do imazaquin, conferindo menor solubilidade em água, e conseqüentemente, maior hidrofobicidade do imazaquin comparada à do imazetapir.

2.3 Sorção sob condição de não-equilíbrio durante o transporte de solutos

A contaminação de recursos hídricos por pesticidas, pode ocorrer tanto pelo escoamento superficial, “runoff”, como pelo transporte de fluxo de massa através do solo até atingir a zona de saturação (lixiviação), levando à contaminação de águas superficiais e subterrâneas, respectivamente (Rao & Jessup, 1983).

Para que ocorra o transporte do pesticida por fluxo de massa, é necessário que este esteja na solução do solo. Sendo assim, todos os processos que controlam a disponibilidade destas moléculas na solução devem ser considerados nos estudos de contaminação da água. Entre estes processos, a sorção do pesticida no solo figura entre os principais fatores envolvidos na disponibilidade destes compostos.

O termo sorção refere-se ao fenômeno de transferência de massa no qual moléculas passam de uma fase aquosa e tornam-se associados com uma fase imóvel. A sorção de compostos orgânicos pode ser dividida nas seguintes categorias: adsorção: relacionada à interface sólido-fluido; absorção: ocorre quando moléculas penetram a superfície do sólido; precipitação: é a mudança da fase líquida para a fase sólida; associação com filmes d’água (Pignatello, 2000).

De forma geral, pesticidas que são sorvidos fortemente pelo solo apresentam baixa mobilidade e, portanto, representam um risco menor à contaminação de águas subterrâneas e cursos d’água (Sánchez-Martín et al. 2000). Do mesmo modo, moléculas facilmente dessorvidas, quando não degradadas rapidamente podem ser deslocadas para a solução do solo, tornando-se assim passíveis de transporte para profundidades maiores, podendo atingir zonas de saturação (lençol freático).

A sorção de pesticidas em solos e sedimentos tem sido bastante estudada, porém, muitas vezes considera-se a sorção de pesticidas como um fenômeno instantâneo, onde o equilíbrio químico é atingido rapidamente. Este conceito é baseado em estudos de cinética onde se atinge o equilíbrio num período entre 24 e 48 horas. A técnica empregada nestes estudos é a “batch”, que consiste em promover o contato entre o pesticida e o solo através de agitação com relação solo/solução variando de 1/2-20 (Pignatello, 2000). A fração sorvida é determinada considerando a diferença entre a

concentração inicial do composto na solução e a concentração após o período de contato com o solo. Pequenas mudanças na concentração do pesticida em solução com o tempo de agitação empregado (geralmente não superiores a 24 horas) são de difícil detecção e com isso pode-se erroneamente inferir que o equilíbrio foi atingido. (Altfelder et al., 2000).

Para compostos orgânicos tem sido verificado que a sorção durante seu transporte ocorre de forma lenta, podendo ser atingido o equilíbrio após meses ou até mesmo anos. Em muitos casos a sorção e a dessorção obedecem a um modelo bicontínuo onde primeiramente ocorre uma fase rápida, instantânea, seguida por uma fase lenta, gradual, que faz com que o processo de sorção/dessorção ocorra sob condições de não-equilíbrio (Pignatello, 2000).

Evidências da ocorrência de sorção dependente do tempo, ocorrendo sob condições de não-equilíbrio químico, são verificadas em diversos fenômenos. Dentre estes destaca-se a formação de frações resistentes à dessorção em experimentos “batch”; a persistência não esperada de alguns pesticidas no ambiente e a assimetria das curvas de eluição, com pronunciada extensão de sua parte posterior, observadas em experimentos de deslocamento miscível (Alexander, 1995).

Com relação às frações resistentes a dessorção, a observação do aumento do coeficiente de partição (K_d) com o tempo de contato da molécula com o solo tem sido constatada em diversos trabalhos (Karickhoff & Morris, 1985; McCall & Agin, 1985; Steinberg et al., 1987). Sharer et al. (2003) avaliando a sorção dependente do tempo, observaram aumento nos valores de K_d do herbicida 2,4-D com o tempo de incubação. Cox & Walker (1999) também constataram aumento no valor de K_d de linuron e isoproturon com o tempo de incubação em 3 solos, sendo que os maiores valores foram observados para o linuron. Gaillardon (1996) verificou aumento nos valores de K_d para diuron, sendo atingido o equilíbrio após aproximadamente 1 mês do início da incubação.

De modo semelhante ao aumento do valor de K_d , também tem sido constatado a formação de frações resistentes à dessorção, como no trabalho de Isaacson & Frink (1984), que estudando a sorção de fenol, 2-clorofenol e 2,4-diclorofenol em sedimentos, observaram que em alguns casos formou-se uma fração resistente de até 90% do produto

inicialmente aplicado, mesmo para um tempo de contato relativamente curto de 50 horas. Hatzinger & Alexander (1995) avaliando o efeito do tempo na extração de fenantreno e 4-nitrofenol, observaram significativa redução da extração destes compostos com o tempo, utilizando butanol como solvente orgânico. Os autores utilizaram ainda uma cepa da bactéria *Pseudomonas* para avaliar a biodegradação da molécula, fenômeno relacionado à concentração do composto na solução do solo. A degradação sofreu redução com o tempo, indicando que a concentração dos compostos em solução também foi reduzida com o tempo de incubação.

A assimetria das curvas de eluição em experimentos de deslocamento miscível, com prolongamento da parte posterior da curva é relacionada ao não-equilíbrio no processo de sorção-dessorção de pesticidas (Nkedi-Kizza et al., 1989; Garmerdinger et al., 1991; Dowling et al., 1994; Fortin et al., 1997). Gonzalez & Ukrainczyk (1999) obtiveram curvas de eluição de nicosulfuron assimétricas para solos brasileiros e de clima temperado, sendo atribuído este resultado à sorção lenta do pesticida nos colóides orgânicos do solo. A descrição do fenômeno da sorção de pesticidas no solo é um componente crítico para os modelos matemáticos que buscam simular o comportamento destas moléculas. A sorção tem sido simplificada, assumindo que ocorre em equilíbrio e de forma instantânea (Beigel & Pietro, 1999). Atualmente, alguns modelos que consideram a ocorrência de pelo menos duas fases no processo de sorção tem conseguido ajustar adequadamente as curvas de eluição de pesticidas. Esta representação pode ser relacionada a processos químicos (sítios de sorção diferentes no solo), processos físicos (matriz do solo consistindo de regiões móveis e imóveis) (Kookana et al., 1992).

Kookana et al. (1993) não conseguiram ajustar satisfatoriamente os dados de lixiviação da simazina em colunas de solo utilizando um modelo matemático que considera a sorção como um processo instantâneo e reversível. As curvas de eluição da simazina também apresentaram assimetria e foram ajustadas somente por modelos matemáticos que incluíram um termo cinético no processo de transporte do pesticida, ou seja, o transporte da simazina ocorreu sob condição de não-equilíbrio e com a sorção mostrando-se dependente do tempo. Da mesma forma, Beigel & Pietro (1999) não

obtiveram ajuste adequado às curvas de eluição de triticonazole utilizando um modelo que considera sorção em equilíbrio. Os dados foram bem ajustados por um modelo que incorpora duas fases no processo de sorção: uma fase rápida, instantânea e outra lenta, com um componente cinético. Segundo os autores a primeira fase expressa os sítios de sorção que estão diretamente acessíveis, localizados mais externamente, enquanto a segunda fase representa os sítios de sorção de difícil acesso, localizados mais internamente nos constituintes orgânicos do solo.

O não-equilíbrio durante o transporte de pesticidas é condicionado ao meio, sendo a taxa de fluxo um fator de grande importância quando considera-se a sorção sob esta condição. Quando a taxa de fluxo é alta, o tempo de residência da molécula no solo é reduzido, com isso também se reduz o tempo de contato do soluto com a matriz do solo, resultando na redução da sorção sob condições de equilíbrio. Lee et al. (2002) observaram que o não-equilíbrio no transporte de herbicidas do grupo das triazinas aumentou com a taxa de fluxo. Apenas as curvas de eluição geradas na menor taxa de fluxo foram bem ajustadas por um modelo que considera a sorção sob condição de equilíbrio. Já as curvas de eluição obtidas com maior taxa de fluxo só foram ajustadas adequadamente utilizando um modelo que inclui a sorção em não-equilíbrio. Possivelmente, na menor taxa de fluxo, o maior tempo de contato dos pesticidas com a matriz do solo permitiu o estabelecimento do equilíbrio químico. De modo semelhante Garmerdinger et al. (1991) constataram aumento no não-equilíbrio com o aumento da taxa de fluxo durante o transporte de pesticidas em colunas de solo, sendo o resultado atribuído à redução do tempo de residência dos pesticidas na coluna de solo.

Uma forma interessante de avaliar o não-equilíbrio durante o transporte de pesticidas é comparar os dados de sorção obtidos através de duas técnicas: deslocamento miscível e “batch”. No deslocamento miscível, uma solução contendo uma concentração conhecida do pesticida é percolada através de uma coluna com solo. A modelagem da curva de eluição do composto permite calcular alguns parâmetros, inclusive o K_d , através do tempo de residência do soluto na coluna. Neste caso, a sorção é determinada sob condição semelhante àquela encontrada no campo.

No método “batch”, através do ajuste dos dados experimentais para várias concentrações do pesticida obtém-se o coeficiente de sorção de Freundlich, K_f e, para uma única concentração do pesticida obtém-se o K_d . Estes coeficientes são utilizados como parâmetros de entrada em modelos de simulação do transporte de pesticidas e em modelos “screening”, que classificam as moléculas de acordo com sua mobilidade no solo (Wagenet and Rao, 1990).

Este método, porém, apresenta algumas limitações (Sparks, 1989; Kookana et al., 1992)

- a quantidade sorvida é estimada pela diferença entre a concentração inicial e a de equilíbrio e, se a sorção for baixa, esta diferença será pequena em relação ao erro analítico e a medida da sorção será imprecisa;
- a relação solo/solução varia de 1/5-20, muito diferente das condições de campo e, portanto, não é representativa das reais condições de transporte através do solo;
- a agitação por um período pré-determinado faz com que as partículas de solo se dispersem, aumentando a superfície de contato solo-molécula, podendo levar a uma superestimativa da capacidade de sorção do solo.

Gaber et al. (1992) avaliando a sorção de picloram através destas metodologias, encontraram maior valor de K_d do herbicida no método “batch” comparado ao K_d obtido com a utilização do método de deslocamento miscível. Das três velocidades de água nos poros utilizadas, apenas a menor velocidade apresentou K_d , similar ao método “batch”. Os autores concluíram que em velocidades maiores de água no poro, uma menor quantidade de herbicida difundiu para os sítios de sorção dentro dos agregados, em função do menor tempo de contato molécula/colóide. Nesta condição, o transporte do pesticida ocorreu num processo de sorção em não-equilíbrio, diferentemente da condição de transporte atingida na menor velocidade de água no poro e no método “batch”, onde foi atingido equilíbrio durante o processo de sorção. Os resultados obtidos por Prata et al. (2003) poderiam ser explicados com base no discutido acima. Os autores não observaram diferenças nos valores de K_d determinados pelos métodos “batch” e

deslocamento miscível. Como a taxa de fluxo empregada foi baixa ($3,48 \text{ mm h}^{-1}$), provavelmente houve tempo suficiente para que o equilíbrio fosse atingido no processo de sorção da atrazina. Benker et al. (1998) compararam a sorção de tricloroetano através dos métodos discutidos acima e concluíram que no método “batch” houve uma superestimativa da sorção. Já no método do deslocamento os dados de sorção foram coerentes com os resultados obtidos em um experimento de campo. Gonzalez & Ukrainczyk (1999) também obtiveram maiores valores de K_d no método “batch”. Segundo os autores, o método do deslocamento miscível geralmente apresenta menores valores de K_d quando comparados àqueles obtidos no “batch” devido: o soluto e o solo não estão em contato direto como nos experimentos “batch” (agitação constante); o tempo para um poro volume passar pela coluna é menor que o tempo utilizado para estabelecer o equilíbrio no método “batch” (geralmente de 12 - 48 horas); colunas são sistemas abertos, onde espécies dessorvidas são removidas e reações reversas podem não ocorrer, enquanto em experimento “batch” espécies dessorvidas podem ser sorvidas novamente; em experimentos “batch” a área superficial efetiva pode aumentar com a agitação constante (efeito abrasivo). Os valores de K_d do nicosulfuron só foram próximos para um solo com alto teor de esmectita. O nicosulfuron é sorvido rapidamente em minerais de argila (Ukrainczyk & Rashid, 1995) e como neste caso não ocorre difusão, os valores do K_d foram semelhantes, demonstrando que as diferenças observadas entre os métodos são relacionadas ao não-equilíbrio.

2.4 Mecanismos

Vários mecanismos têm sido propostos na tentativa de elucidar a dinâmica da sorção sob condição de não-equilíbrio. De modo geral, os mecanismos podem ser divididos em 2 grupos: relacionados ao transporte ou à sorção (Brusseau et al., 1991b). O não-equilíbrio relacionado ao transporte é resultante da existência de heterogeneidade na distribuição dos poros do solo e afeta tanto solutos que reagem com a matriz do solo quanto aqueles não-reativos (Pignatello & Xing, 1996).

Em estudos de deslocamento miscível, onde geralmente se utilizam amostras de solos deformadas, não tem sido verificado não-equilíbrio relacionado ao transporte, em virtude da destruição da estrutura natural do solo com a manipulação e peneiramento do solo (Nkedi-Kizza et al., 1989; Garmerdinger et al., 1991). Gonzalez & Ukraincyk (1999) não observaram não-equilíbrio relacionado ao transporte (através da constatação da simetria das curvas de eluição do cloreto adotado como íon traçador) do nicosulfuron em colunas de solo. Baskaran et al. (1996) utilizando trítio como traçador em experimento de fluxo em coluna, obtiveram curvas de eluição simétricas, indicando a ausência de não-equilíbrio relacionado ao transporte. Fortin et al. (1997) confirmaram a tese de que em amostras deformadas de solo não ocorre não-equilíbrio relacionado ao transporte. Os autores utilizaram uma técnica de interrupção do fluxo em colunas que avalia o processo de difusão de solutos no solo. Com a interrupção do fluxo não houve mudanças na concentração do brometo (utilizado como íon traçador) na solução lixiviada, indicando que não houve difusão do brometo de regiões móveis para regiões estagnadas dentro da coluna, e desta forma descartando a ocorrência de não-equilíbrio relacionado ao transporte.

Brusseau et al. (1991b) utilizando dois solutos não-reativos em um estudo de deslocamento miscível: água com trítio ($^3\text{H}_2\text{O}$) e ácido pentafluorobenzóico, observaram que as curvas de eluição dos dois traçadores foram similares, com formato simétrico e sigmóide. Como a molécula do ácido pentafluorobenzóico é muito maior que a molécula de água (com trítio), a difusão dos solutos entre regiões com água móvel e imóvel foi descartada, pois neste processo necessariamente haveria obstrução da maior molécula nos menores poros do solo. Outra evidência constatada por estes autores de que o não-equilíbrio relacionado ao transporte tem influência reduzida na retenção de compostos orgânicos no solo foi a comparação dos resultados de duas técnicas: deslocamento miscível e “gas-purge desorption”. Nas duas técnicas foram obtidos os valores do coeficiente de sorção em equilíbrio (K_p) e o coeficiente de transferência de massa (k_2) de diversos compostos orgânicos hidrofóbicos. Ao estabelecer uma relação do log de K_p em função do log de k_2 não foi observada diferença nas relações obtidas pelas duas técnicas. Como no “gas-purge desorption” não ocorre transporte de soluto, o não-equilíbrio

relacionado ao transporte foi descartado como mecanismo responsável pela retenção destes compostos.

Mesmo amostras de solo indeformadas, coletadas diretamente do campo, naturalmente com uma maior heterogeneidade que amostras deformadas, podem não apresentar não-equilíbrio no transporte de solutos reativos. Veeh et al. (1994), avaliando o transporte de clorsulfuron em amostras de solo indeformadas através do uso de modelo matemático que incorpora na equação de convecção-dispersão um termo cinético, não encontraram evidências de que o não-equilíbrio relacionado ao transporte influenciou a mobilidade do pesticida.

O não-equilíbrio relacionado ao transporte baseia-se no processo de transferência de massa difusivo do soluto de regiões de água imóvel, estagnada, para regiões de água móvel (Van Genuchten & Wagenet, 1989). A região de água estagnada atua como componente fonte/dreno do soluto, dependendo das condições do meio. Quando o processo de transferência de massa é limitado, o acesso às regiões de água estagnada é restringido, originando assim o não-equilíbrio. As regiões imóveis no solo são causadas, entre outros fatores, pela porosidade interna dos agregados e por regiões de baixa condutividade hidráulica (Brusseau et al., 1991b). O não-equilíbrio no transporte depende da heterogeneidade física do solo, sendo que em estudos onde a estrutura natural do solo é rompida sua influência é minimizada.

O não-equilíbrio relacionado à sorção pode ser desdobrado em dois grupos: não-equilíbrio químico e processos de transferência de massa difusiva limitada por taxa. O não-equilíbrio químico é causado por interações específicas entre o soluto e o sorvente. Para compostos orgânicos hidrofóbicos este mecanismo de retenção tem menor importância, haja vista que a sorção destes compostos está fortemente relacionada com a partição entre a solução e a fase orgânica do solo (Brusseau et al., 1991b). Já para compostos orgânicos ionizáveis com grupos funcionais reativos o não-equilíbrio químico pode ser relevante. Szecsody & Bales (1989) estudaram a sorção de uma série de benzenos clorados em resinas sintéticas e concluíram que a retenção ocorreu sob condição de não-equilíbrio e o mecanismo responsável por este resultado seria o não-equilíbrio químico resultante de ligações covalentes entre os grupos funcionais dos

compostos e os sítios de adsorção localizados externamente nas resinas. Gonzalez & Ukrainczyk, (1999) verificaram que o não-equilíbrio no transporte de nicosulfuron, herbicida ionizável, estava relacionado a forte ligação do pesticida a fração mineral do solo, mais especificamente às esmectitas. A sorção do nicosulfuron aumentou nitidamente quando a matéria orgânica foi retirada do solo por oxidação, mostrando a maior afinidade da molécula à fração mineral do solo. Brusseau & Rao (1989) avaliando a interação da matéria orgânica com compostos orgânicos constataram que o não-equilíbrio químico não teve influência na sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos, apolares. Já para os compostos ionizáveis (na maioria pesticidas como picloram e 2,4-D) os autores verificaram que o não-equilíbrio na sorção foi causado por interações específicas da matéria orgânica com grupos funcionais dos compostos e por processos de transferência de massa difusiva.

Os processos de transferência de massa difusiva limitada por taxa são divididos em difusão no interior da matéria orgânica e difusão no interior de partículas minerais. O processo de difusão é responsável pelo componente cinético, dependente do tempo, observado na sorção de pesticidas no solo. Estudando a sorção de simazina através do ajuste de um modelo matemático que quantifica os sítios de sorção em equilíbrio e os sítios de sorção dependentes do tempo, Kookana et al., (1993) verificaram que a fração de sítios em não-equilíbrio, dependentes do tempo variou em função da taxa de fluxo empregada no deslocamento do pesticida em coluna. Com o aumento da taxa de fluxo, menos sítios de sorção em equilíbrio estavam acessíveis à molécula em solução. Este efeito também foi constatado na avaliação da variação do coeficiente de transferência de massa obtido através do modelo matemático. Os autores observaram uma relação inversa entre a taxa de fluxo e os valores do coeficiente de transferência de massa, o que indica que a difusão influenciou a sorção da simazina durante o transporte na coluna. De modo semelhante Garmerdinger et al. (1991) constataram aumento no não-equilíbrio com o aumento da taxa de fluxo durante o transporte de pesticidas em colunas de solo, sendo o resultado atribuído à redução do tempo de residência dos pesticidas na coluna de solo.

A difusão em partículas minerais difere do não-equilíbrio no transporte por duas razões: o não-equilíbrio no transporte afeta tanto solutos reativos quanto não-reativos, já a difusão em partículas minerais influencia apenas solutos reativos; na difusão em partículas minerais o soluto está em contato direto com a matriz durante todo o processo de difusão, no não-equilíbrio no transporte a difusão ocorre essencialmente no poro. Para compostos orgânicos hidrofóbicos a difusão em partículas minerais apresenta menor influência, em virtude da elevada afinidade destes compostos pela matéria orgânica, porém deve ser considerada principalmente em sedimentos e materiais aquíferos. Este mecanismo de sorção envolve a difusão do soluto em um sistema de poros intrapartícula. Porosidade existe em fraturas, em discontinuidades nos limites do grão e entre as camadas de argilas expansivas. A difusão em poros de partículas pode ser influenciada pelos seguintes fatores: tortuosidade, que expressa o caminho de difusão do soluto, a variação no diâmetro do poro e o nível de conectividade dos poros; sorção nas paredes dos poros; e interferência espacial das paredes dos poros, especialmente em poros de tamanho próximo ao diâmetro do soluto (Pignatello, 2000).

Estudando a sorção no transporte de compostos orgânicos em materiais aquíferos com baixo conteúdo de carbono orgânico (Brusseau et al., 1991a) constataram que a sorção durante o transporte ocorreu sob condições de não-equilíbrio e que a causa deste mecanismo seria um processo difusivo. Como os materiais aquíferos utilizados tinham baixo conteúdo de carbono orgânico (< 0,025% de C.O.), uma hipótese provável para o não-equilíbrio seria a difusão dos compostos nos microporos dos grãos de areia (os materiais apresentaram mais de 98% de conteúdo de areia). Ball & Roberts (1991) obtiveram baixos valores para a constante de transferência de massa (k_2) em um experimento de sorção de dois compostos halogenados em função do tempo. Com isso, o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi muito longo, chegando a três anos em alguns casos. Os resultados foram bem ajustados a um modelo que considera a difusão intragranular. Além disso, a constatação de que a taxa para atingir o equilíbrio foi maior para as menores frações de tamanho de partícula e para os solutos mais fracamente adsorvidos levou os autores a inferir que a difusão nas partículas de areia foi o mecanismo responsável pela sorção em não-equilíbrio dos compostos halogenados. Já

Brusseau et al. (1991b) concluíram que o não-equilíbrio observado em uma série de experimentos com deslocamento miscível de compostos orgânicos hidrofóbicos não estava relacionado com a difusão em partículas minerais. Os autores atribuíram tal comportamento à difusão no interior da matéria orgânica do solo.

A difusão na matéria orgânica é considerada o principal mecanismo na sorção em não-equilíbrio de pesticidas em solos, em razão destes compostos orgânicos associarem-se no solo predominantemente com sua fração orgânica (Pignatello, 2000, Huang et al., 2003). A difusão na matéria orgânica envolve a transferência de massa difusiva do soluto dentro da matriz orgânica. Neste modelo, a matéria orgânica conceitualmente é um polímero dentro do qual o soluto pode difundir (Wershaw, 1986).

Comparando os processos difusivos de transferência de massa, com a difusão ocorrendo através de partículas minerais e da matéria orgânica do solo, duas diferenças destacam-se: o tamanho dos poros associados com matéria orgânica é similar com o tamanho das moléculas do soluto; e os poros das partículas são fixos, rígidos, enquanto que na matéria orgânica os poros apresentam uma certa dinâmica, com alterações estruturais com o tempo (Brusseau e al., 1991b).

Vários trabalhos onde foi estudada a sorção durante o transporte de pesticidas destacam a difusão na matéria orgânica como causa do não-equilíbrio verificado no transporte (Bouchard et al., 1988; Lee et al., 2002; Gonzalez & Ukrainczyk, 1999). Nkedi-Kizza et al. (1989) concluíram que o não-equilíbrio observado durante o transporte de dois herbicidas (diuron e atrazina) em colunas foi causado pela difusão dos pesticidas na matriz orgânica. As curvas de eluição ajustadas a partir de um modelo bicontínuo que considera a sorção sob condições de não equilíbrio foram assimétricas para os dois herbicidas, indicando não-equilíbrio relacionado à sorção, uma vez que as curvas de eluição do traçador ($^3\text{H}_2\text{O}$) foram simétricas, o que exclui o não-equilíbrio relacionado ao transporte. Porém, as curvas de eluição obtidas do solo oxidado com H_2O_2 foram simétricas para os dois herbicidas. A oxidação reduziu drasticamente o teor de carbono orgânico do solo, levando os autores a concluir que a matéria orgânica do solo foi a responsável pelo não-equilíbrio observado durante o transporte dos pesticidas.

Outra evidência da ocorrência de difusão de compostos orgânicos na matriz orgânica do solo é a relação inversa constatada entre o coeficiente de transferência de massa (k_2) e o coeficiente de partição (K_d). Para a difusão na matéria orgânica a transferência de massa difusiva é função de três fatores: difusividade do soluto; resistência à difusão oferecida pela matriz sorvente e; extensão do percurso de difusão. Para pesticidas com comportamento hidrofóbico o K_d é influenciado principalmente por dois componentes, o K_{ow} (coeficiente de partição normalizado para carbono orgânico) e f_{oc} (fração de carbono orgânico). O K_{oc} e a difusividade são influenciados pelo tamanho e natureza físico-química do soluto, e assim, relacionados entre si. Quanto maior a molécula, menor sua solubilidade em água e maior sua hidrofobicidade. Desta forma, o valor de K_{oc} será maior com o aumento do tamanho da molécula. Por outro lado, com o aumento do tamanho da molécula a sua difusão nos espaços vazios do interior da matéria orgânica é dificultada (Brusseau & Rao, 1989). Garmerdinger et al. (1991) observaram esta relação inversa estudando o transporte de herbicidas do grupo das triazinas e atribuíram o não-equilíbrio no transporte de triazinas à difusão na matéria orgânica do solo. Brusseau & Rao (1989) também encontraram uma estreita relação inversa entre k_2 e K_d para compostos orgânicos hidrofóbicos. Já para compostos polares, ionizáveis, esta relação não foi observada, sugerindo que para estas moléculas outros mecanismos de não-equilíbrio estão envolvidos, como por exemplo, o não-equilíbrio químico. Gonzalez & Ukrainczuk (1999), de modo semelhante, não encontraram relação inversa entre k_2 e K_d em um estudo de deslocamento miscível do nicosulfuron. Como o nicosulfuron é uma molécula ionizável ($pK_a = 4,3$) e com baixa afinidade à matéria orgânica ($K_{ow} = 0,44$ em pH 5), os autores concluíram que neste caso a matéria orgânica não teve influência relevante na sorção do pesticida.

A análise da influência da estrutura molecular do composto na fração de sorção em equilíbrio, instantânea (f) também evidencia a ocorrência de difusão na matriz orgânica. Brusseau et al. (1991b) observaram que o valor de f aumenta com o log de K_{ow} . Como K_{ow} está diretamente relacionado com o tamanho molecular do soluto, os resultados sugerem que f varia com o tamanho molecular. Este comportamento é coerente com o modelo de difusão na matéria orgânica. Resultados semelhantes foram

obtidos por Brusseau et al. (1991a) avaliando a sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos em materiais aquíferos. Piatt & Brusseau (1998) também encontraram evidências da ocorrência da difusão de compostos orgânicos na estrutura da matéria orgânica ao investigar a sorção destes compostos em solos. Os autores encontraram correlação negativa entre o índice de conectividade molecular ($^1X^v$) e o k_2 . O $^1X^v$ é um índice que expressa o formato, o tamanho e o grau de expansão da molécula, variando de 2 a 6. Se a sorção em não-equilíbrio é controlada pela difusão do soluto na matéria orgânica, então as características do soluto que compõem o $^1X^v$ afetariam a dinâmica deste processo. Compostos com $^1X^v < 2$ apresentaram valores de k_2 semelhantes, já aqueles com $^1X^v > 2$ apresentaram diminuição dos valores de k_2 de forma logarítmica. Segundo os autores, os compostos com $^1X^v < 2$ possuem diâmetro variando entre 0,2 - 0,5 nm e não seriam obstruídos na matriz da matéria orgânica, fazendo com que seus valores de k_2 fossem semelhantes. Os outros compostos seriam obstruídos na estrutura da matéria orgânica, sendo maior esta obstrução quanto maior o tamanho da molécula.

Baskaran et al. (1996) observaram uma relação inversa entre k_2 e C.O. do solo para uma série de pesticidas. Este resultado também é condizente com o modelo de difusão na matéria orgânica. Com o aumento do teor de C.O. do solo aumenta-se a sorção, fazendo com que a difusão seja dificultada através da estrutura da matéria orgânica.

3 TRANSPORTE E SORÇÃO DE IMAZAQUIN EM COLUNAS DE SOLO

Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar a sorção e a mobilidade do imazaquin em solos com diferentes características químicas, físicas e mineralógicas utilizando as técnicas de deslocamento miscível e “batch”. Os solos utilizados foram classificados como Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf). Os solos foram secos ao ar e peneirados em malha 2 mm, sendo então procedida a caracterização química, física e mineralógica das amostras. A molécula do imazaquin foi radiomarcada com ^{14}C e a radioatividade foi determinada por espectrometria de cintilação líquida. Os ensaios foram realizados em sala climatizada ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). No ensaio do deslocamento miscível, colunas de vidro foram preenchidas com as amostras de solo e sob condição de fluxo não-saturado foi aplicado um pulso de solução de CaCl_2 , obtendo-se uma curva de eluição do Cl^- , utilizado como traçador. As curvas foram ajustadas a um modelo baseado na equação de convecção-dispersão para transporte ideal. Na seqüência, foi aplicado um pulso de uma solução contendo imazaquin radiomarcado que gerou as curvas de eluição para esta molécula. A curva foi ajustada a um modelo bicontínuo que considera o não-equilíbrio durante o transporte. No ensaio de sorção através do método “batch”, foram utilizadas solução de imazaquin radiomarcado variando de 0,67 a $10,72 \mu\text{mol.L}^{-1}$ para obtenção das isotermas ajustadas pela equação de Freundlich. As curvas de eluição do

Cl⁻ foram simétricas para todos os solos e apresentaram um bom ajuste ao modelo que considera o transporte ideal, indicando que não houve não-equilíbrio relacionado ao transporte. Para o imazaquin, as curvas de eluição foram assimétricas, com prolongamento da parte posterior da curva e apresentaram bom ajuste ao modelo bicontínuo, evidenciando que ocorreu não-equilíbrio no processo de sorção. A comparação dos dois métodos empregados mostrou que o coeficiente de sorção determinado no método “batch” foi maior. A taxa de lixiviação foi alta para todos os solos, sendo maior para o RQ. Em função da baixa sorção do imazaquin e do fluxo relativamente alto empregado, a distribuição do pesticida na coluna foi homogênea.

IMAZAQUIN TRANSPORT AND NONEQUILIBRIUM SORPTION IN SOIL COLUMNS

Summary

This study aimed to evaluate the sorption and the mobility of imazaquin in soils with different chemical, physical and mineralogical features using the miscible displacement and batch techniques. The soils utilized were classified as Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) E Latossolo Vermelho Distroférrico (LVdf). The soils were air dried and sieved in a 2 mm mesh, and, after this, it was made the chemical, physical and mineralogical characterization of the samples. The molecule of imazaquin was radiolabeled with ¹⁴C and the radioactivity was determined through liquid scintillation spectrometry. The study was carried out under temperature control in an acclimatized room (25 ± 2°C). In the miscible displacement study, glass columns were filled with soil samples and under conditions of non-saturated flow it was applied a pulse of CaCl₂ solution providing an elution curve of Cl⁻, used as a tracer. The curves were fitted by the equation of convection-dispersion to ideal transport. In the sequence, it was applied a pulse of a solution containing radiolabeled imazaquin that provided the elution curves to this molecule. The curve was fitted to a bicontinuous model that considers the non-equilibrium during the transport. The sorption study by the batch method, solutions of radiolabeled imazaquin ranging from 0,67 to 10,72 μmol.L⁻¹

were used to obtain the adjusted isotherms by the Freundlich equation. The elution curves of Cl^- were symmetric to all soils and presented a satisfactory adjust following the model that considers the ideal transportation, pinpointing that there was not non-equilibrium related to the transport. To imazaquin, the elution curves were asymmetric, with extension of the posterior part of the curve, showing a satisfactory fitting to the bicontinuous model, evidencing that the non-equilibrium occurred in the sorption process. The comparison between the two methods used showed that the sorption coefficient determined in the batch method was higher, The leaching was high to all the soils, being the highest the RQ soil. Due to the low sorption of imazaquin and to the relatively high flow used, the pesticide distribution in the column was homogeneous.

3.1 Introdução

O atual sistema de produção agrícola, com cultivo de grandes áreas, exige a utilização intensiva de insumos agrícolas. Dentre estes, os pesticidas figuram entre os mais importantes para a obtenção dos altos índices de produtividade atuais. Por outro lado, o uso inadequado destas moléculas organossintéticas pode acarretar sérias conseqüências para o meio ambiente (Legrand et al., 1992; Oki & Giambelluca, 1987; Pereira & Hostettler, 1993).

O imazaquin, ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolino-carboxílico, é um herbicida pré-emergente registrado para a cultura da soja utilizado no controle de várias espécies dicotiledôneas, com uso bastante difundido entre os produtores rurais. Com a expansão do cultivo da soja é importante o estudo do impacto destas moléculas no ambiente, principalmente a contaminação de recursos hídricos.

A contaminação de recursos hídricos por pesticidas ocorre pelo escoamento superficial, “runoff”, e pelo transporte de fluxo de massa através do solo até atingir a zona de saturação (lixiviação). No transporte por fluxo de massa é necessário que o pesticida esteja na solução do solo. Assim, todos os processos relacionados à disponibilidade destas moléculas na solução do solo devem ser considerados.

A sorção e dessorção dos pesticidas no solo estão entre os principais mecanismos envolvidos na sua disponibilidade. Por esta razão, os processos relacionados a estes fenômenos devem ser detalhadamente estudados para melhor entender como ocorre o transporte destas moléculas através do solo.

O método “batch” tem sido bastante empregado em estudos que visam determinar a sorção de pesticidas em solos. O ajuste dos dados por modelos matemáticos empíricos relativamente simples como Freundlich e Langmuir fornecem coeficientes que quantificam a fase sorvida do pesticida, assim como o grau de linearidade desta reação (Pignatello, 2000). Estes coeficientes são utilizados como parâmetros de entrada em muitos modelos que buscam simular o movimento de pesticidas através do solo. Porém, por considerar a sorção um fenômeno instantâneo, reversível e que ocorre sob condições de equilíbrio, este método tem sido bastante questionado (Fortin et al., 1997; Johnson & Farmer, 1993; Chen & Wagenet, 1997; Gonzalez & Ukrainczyk, 1999).

Outra metodologia utilizada para a determinação da capacidade de sorção dos solos é o método do fluxo em colunas (também conhecido como deslocamento miscível). Neste método, uma solução contendo uma concentração conhecida do pesticida é percolada através da coluna. O movimento da molécula do ponto onde foi introduzida (topo da coluna) até a saída da coluna pode ser descrito por uma “breakthrough curve” (BTC) (Brusseau, 1998). Esta técnica tem sido bastante utilizada para avaliar a lixiviação e redistribuição de pesticidas no solo, auxiliando no entendimento de interações químicas e físicas envolvidas no movimento de pesticidas, como por exemplo, o não-equilíbrio químico/físico. (Baskaran et al., 1996).

Inúmeros trabalhos têm confirmado a ocorrência de sorção sob condições de não-equilíbrio durante o transporte de pesticidas através do solo, tanto em experimentos de laboratório (Nkedi-Kizza et al., 1984; Selim et al., 1987) quanto em condições de campo (Rao et al., 1974; Jury et al., 1986). Algumas das evidências da ocorrência de não-equilíbrio no processo de sorção de pesticidas são: formação de fração resistente à dessorção/extração em experimentos “batch”; prolongamento da curva de eluição em experimentos de deslocamento miscível e, persistência além do esperado de pesticidas no solo (Alexander, 1995).

O não-equilíbrio observado nos experimentos em colunas pode estar relacionado aos processos de transporte e sorção. O não-equilíbrio físico, referente ao transporte, está relacionado à heterogeneidade macroscópica (agregados, macroporos, meio estratificado). Já o não-equilíbrio referente à sorção é atribuído, principalmente, à difusão intrapartícula e à difusão no interior de moléculas de substâncias húmicas (Brusseau et al., 1991b). Para pesticidas polares, com grupos funcionais, o não-equilíbrio compreende ainda transferência de massa com taxa limitada e interações entre o soluto e a matriz do solo (Fortin et al., 1997).

Na tentativa de descrever os processos relacionados ao não-equilíbrio na sorção de produtos químicos, vários modelos matemáticos têm sido formulados nas últimas décadas. Duas aproximações matemáticas têm conseguido ajustar satisfatoriamente os resultados de sorção sob condições de não-equilíbrio de pesticidas. A primeira é o modelo de difusão radial, que considera que a sorção ocorre através da difusão do soluto através da geometria esférica do sorvente (Miller & Weber, 1984). Na segunda aproximação considera-se que o sorvente possui um ou mais sítios de sorção. A relação entre as fases móvel e sorvida é dependente do tempo e a taxa de transferência de massa é proporcional ao desvio do equilíbrio (Van Genuchten et al., 1974). Os termos “two-site” e bicontínuo tem sido utilizados para modelos onde assume-se que a sorção ocorre em dois tipos de sítios. A sorção poderia ocorrer em série ou paralelo, com um sítio de sorção em equilíbrio com a fração na solução do solo. O outro sítio seria o componente relacionado à cinética de sorção, representando o processo difusivo de transferência de massa (Fortin et al., 1997).

O objetivo deste estudo foi avaliar a sorção e mobilidade do imazaquin através da técnica de deslocamento miscível e do uso de um modelo matemático bicontínuo que considera a sorção dependente do tempo.

**TEORIA DOS MODELOS DE TRANSPORTE EM ESTUDOS DE
DESLOCAMENTO MISCÍVEL**

**Modelo de transporte de solutos baseados na equação de convecção-dispersão
(ECD)**

O transporte unidimensional de solutos por convecção-dispersão num meio poroso homogêneo, com fluxo contínuo e conteúdo de água uniforme, para solutos com sorção linear em equilíbrio e que não apresentam degradação, pode ser descrito pela seguinte ECD:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1)$$

em que, C é a concentração do soluto na fase líquida, t é o tempo, z é a coordenada vertical de posição, R é o fator de retardação do soluto para equilíbrio de sorção linear ($R = 1 + \rho K_d / \theta$), ρ é a densidade do solo, θ é o conteúdo de água nos poros, K_d é o coeficiente de sorção linear, D é o coeficiente aparente de dispersão e v é a velocidade da água nos poros derivado do fluxo de Darcy, J_w ($v = J_w \theta^1$).

O transporte de solutos no solo pode ser afetado pelos processos de sorção em não-equilíbrio, decorrentes de fatores químicos e físicos (Nielsen et al., 1986; Kookana et al., 1993). Os modelos de transporte de solutos, que consideram a sorção em não-equilíbrio químico, assumem que este não-equilíbrio é devido ao tempo da reação da molécula. Nesse caso, assume-se que os sorventes apresentam dois tipos de sítios de sorção. Um, em que a sorção é instantânea e outro em que a sorção é dependente do tempo. Este segundo, teoricamente, representa a difusão lenta do soluto em substâncias húmicas e/ou dos microagregados argilo-húmicos do solo. A sorção dependente do tempo é representada por uma equação de primeira ordem e a sorção instantânea por um modelo de isoterma, normalmente a de Freundlich (Kookana et al., 1993). Por outro lado, o não-equilíbrio físico durante a sorção explica a assimetria das BTCs pela presença de duas regiões fisicamente distintas, dentro do meio poroso, uma em que a água tem mobilidade (região móvel) e outra em que a água não se move (região imóvel

ou estagnada). Na região estagnada, embora a água não se mova por convecção-dispersão, o soluto pode se mover por difusão (van Genuchten & Wierenga, 1976; Kookana et al., 1993).

1. Modelo “Two-site/Two-region” para transporte de solutos no solo

Nesse modelo, “two-site” refere-se ao efeito dos processos químicos sobre o não-equilíbrio durante a sorção e “two-region” diz respeito ao efeito dos processos físicos.

Considerando inicialmente os processos químicos, a sorção nos dois tipos de sítio (equilíbrio e não-equilíbrio) pode ser descrita pelas seguintes equações:

$$S_1 = fKC \quad (2)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = k_1S_1 - k_2'S_2 \quad (3)$$

em que S_1 e S_2 são as quantidades sorvidas aos sítios em equilíbrio e em não-equilíbrio, respectivamente; K é o coeficiente de sorção, f é a fração total de sítios em equilíbrio em relação a de não-equilíbrio; e k_1 e k_2' são as respectivas constantes de taxa de sorção e dessorção.

Do ponto de vista físico, a sorção em ambas as regiões, dinâmica e estagnada, é assumida ser linear e reversível, e pode ser descrita pelas seguintes equações:

$$S_m = KC_m \quad (4)$$

$$S_{im} = KC_{im} \quad (5)$$

em que os subscritos m e im representam as fases dinâmica (móvel) e estagnada (imóvel), respectivamente.

Nkedi-Kizza et al. (1984) mostraram que ambos os modelos (baseados nos processos químicos e físicos) podem ser agrupados na mesma equação matemática perante a introdução de variáveis não-dimensionais. As seguintes equações podem ser empregadas para simulação do transporte de solutos no solo:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial t} + (1 - \beta) R \frac{\partial S_2}{\partial t} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial X^2} - \frac{\partial C_1}{\partial X} - \mu_1 C \quad (6)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial S_2}{\partial t} = \omega (C_1 - S_2) \quad (7)$$

Para os processos físicos e químicos, o modelo considera as variáveis dimensionáveis como:

Processos físicos

Processos químicos

$$P = \frac{v_m L}{D_m}$$

$$P = \frac{vL}{D} \quad (8a), (9a)$$

$$X = \frac{z}{L}$$

$$X = \frac{z}{L} \quad (8b), (9b)$$

$$C_1 = \frac{C_m}{C_0}$$

$$C_1 = \frac{C}{C_0} \quad (8c), (9c)$$

$$S_2 = \frac{C_{im}}{C_0}$$

$$S = \frac{S_2}{(1 - f)KC_0} \quad (8d), (9d)$$

$$R = 1 + \frac{\rho K}{\theta}$$

$$R = 1 + \frac{\rho K}{\theta} \quad (8e), (9e)$$

$$\beta = \frac{(\theta_m + f\rho K)}{(\theta + \rho K)}$$

$$\beta = \frac{[1 + f(\frac{\rho}{\theta})K]}{R} \quad (8f), (9f)$$

$$\omega = \frac{(\alpha L)}{(\theta_m v_m)}$$

$$\omega = \frac{k_2(1 - \beta)RL}{v} \quad (8g), (9g)$$

$$\mu_1 = \frac{L(\theta_m \mu_{2,m} + f\rho K_d \mu_{s,m})}{\theta v}$$

$$\mu_1 = \frac{L(\theta \mu_2 + f\rho K_d \mu_s)}{\theta v} \quad (8h), (9h)$$

em que os símbolos não definidos previamente são: P = relação entre o transporte convectivo e dispersivo; L = fator de profundidade para a coluna (assume-se valor

unitário); C_0 = concentração aplicada do soluto; $C_1=C/C_0$; α = coeficiente de transferência de massas; β = fração de retardação instantânea, ω = coeficiente de Damköhler (relação do tempo de residência hidrodinâmica com as características de tempo de sorção); μ_1 = constante de primeira ordem de transferência de massa; μ_2 = constante de velocidade de dissipação; μ_s = constante de transferência de massa para a fase sorvida.

3.2 Material e Métodos

Solo

Foram utilizadas amostras deformadas de 3 solos: Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Neossolo Quartzarênico (RQ). As amostras foram coletadas na camada superficial (0 – 0,2 m de profundidade), secas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm. As características químicas, mineralógicas e granulométricas dos solos são apresentadas na tabela 1. As características químicas foram determinadas de acordo com Raij & Quaggio (1983). A análise granulométrica foi realizada de acordo com Camargo et al. (1986). O Fe total (Fe_2O_3) e Al total (Al_2O_3) foram extraídos com H_2SO_4 18 mol L^{-1} (Vettori, 1969) e os minerais de argila predominantes foram identificados por difração de raio-X (Jackson, 1969).

Tabela 1. Características químicas e granulométricas de um Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

Solos	pH _{H2O}	pH _{KCl}	C _{org} g kg ⁻¹	Areiag kg ⁻¹	Silte	Argila	Al ₂ O ₃%.....	Fe ₂ O ₃	Minerais de argila
RQ	5,9	4,9	5	900	20	80	2,29	0,34	Q ^{1/}
LVA	6,1	5,3	11	700	100	200	5,22	2,88	C ^{2/} ; Q
LVdf	5,5	4,5	15	180	120	700	21,90	21,56	C; Q; Gb; M ^{4/}

^{1/}Quartzo; ^{2/}Caulinita; ^{3/}Gibsitita; ^{4/}Muscovita

Pesticida

Foi utilizado o herbicida imazaquin: ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolino-carboxílico. A molécula de imazaquin pertence ao grupo dos imidazolinonas, com baixa solubilidade em água ($S_w = 60 \text{ mg L}^{-1}$, 25°C em pH 3,0). Foi utilizado no experimento a molécula grau técnico e seu respectivo isótopo radioativo ^{14}C -imazaquin, com marcação (^{14}C) nos carbonos do anel (atividade específica = $0,80 \text{ MBq mg}^{-1}$; pureza radioquímica > 98%).

Experimento de deslocamento miscível

O experimento foi conduzido em triplicata, sendo os tratamentos constituídos de amostras deformadas de três solos com diferentes características.

O ensaio apresentou duas fases. Na primeira, foi determinada a curva de eluição do íon Cl^- , utilizado como traçador, que forneceu dados hidrodinâmicos que foram utilizados na modelagem, e na segunda fase, foi determinada a curva de eluição do imazaquin.

As curvas de eluição foram obtidas nos 3 solos utilizando colunas de vidro com 0,3 m de comprimento e 0,05m de diâmetro. Triplicatas das colunas foram preenchidas com as amostras de solo até 0,2 m de altura em uma densidade uniforme, através de vibração constante. A parte inferior da coluna, afunilada, foi preenchida com areia tratada (HCl, 400°C). Entre a areia e o solo foi depositada uma camada de lã de vidro, evitando que partículas menores do solo fossem transportadas junto com a solução lixiviada. Na parte superior da coluna, logo acima do solo, também foi depositada uma camada de lã de vidro visando evitar dispersão do solo pelo impacto da gota e distribuir a umidade por toda a superfície do solo. A coluna foi saturada com água destilada, imergindo a parte inferior da coluna numa proveta com água destilada. Por capilaridade, a água saturou toda a coluna, evitando a formação de regiões com ar aprisionado.

Após a saturação da coluna, esta foi retirada da proveta, permitindo que a água gravitacional fosse lixiviada através da coluna. Desta forma, o deslocamento do Cl^- foi

realizado sob condições “steady-state”, ou seja, o deslocamento ocorreu sob condição não-saturada. Em seguida, foi determinada a umidade do solo, através da pesagem da coluna. Considerou-se que a umidade foi uniforme em toda a coluna.

Em seguida, um pulso de 10 mL de uma solução de CaCl_2 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ foi aplicado em cada coluna. Imediatamente após a aplicação do cloreto, iniciou-se a lixiviação, utilizando água destilada através de uma bomba peristáltica. O lixiviado foi coletado em frascos de vidro ininterruptamente em intervalos de 2 horas até que a concentração do Cl^- na solução lixiviada atingisse o limite de detecção da metodologia empregada. O Cl^- foi determinado através do método de espectrofotometria conduzido em sistema FIA (Ruzicka et al., 1976).

Após a recuperação do Cl^- na solução lixiviada, foi aplicado um pulso (200 μL) de uma solução de imazaquin (164 mg L^{-1}). O lixiviado foi coletado a cada 3 horas, sendo determinado o volume do mesmo em cada coluna. A coleta foi realizada até que a concentração do lixiviado fosse de aproximadamente 10% da concentração inicial aplicada. Alíquotas da solução lixiviada (10 mL) foram adicionadas a 10 mL de solução cintiladora. A radioatividade foi determinada por espectrometria de cintilação líquida (ECL) em cintilador Packard 2500 TR. Os detalhes experimentais da lixiviação do traçador e do herbicida estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Condições experimentais empregadas no experimento de lixiviação em colunas preenchidas com amostras de um Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

Parâmetro	RQ	LVA	LVdf
Densidade do solo (g cm^{-3})	1,65	1,51	1,22
Fluxo de Darcy (mm h^{-1})	4,17	4,17	4,17
Velocidade de água nos poros (mm h^{-1})	16,78	15,22	10,32
Massa de imazaquin aplicado (mg m^{-2})	16,73	16,73	16,73

Após o término do estudo de deslocamento, as amostras de terra foram retiradas das colunas e seccionadas em 4 camadas de aproximadamente 5 cm cada. Para cada camada de solo foram realizadas quatro dessorções e duas extrações do pesticida remanescente na coluna. A dessorção foi procedida empregando solução de CaCl_2 0,005 mol L^{-1} (relação solo:solução = 1:2) como solução de equilíbrio e para as extrações foi utilizada uma solução de metanol (relação água:metanol = 30:70). Após agitação em agitador horizontal por 24 h para atingir condição de equilíbrio químico, a suspensão foi centrifugada (10.000 rpm) e alíquota de 1 mL do sobrenadante foi coletada e adicionada numa solução cintiladora (10mL) para determinação da radioatividade por espectrometria de cintilação líquida (ECL). Após a última extração, as amostras foram secas ao ar e a massa do solo seco foi determinada. Em seguida as amostras foram destorroadas, e triplicatas de 300 mg foram oxidadas em oxidador biológico para determinação da radioatividade remanescente através da ECL.

Isotermas de sorção

O ensaio de sorção foi conduzido para os três solos, em triplicata, seguindo o método “batch”. Para o procedimento do estudo de isotermas de sorção, foram utilizadas cinco concentrações do imazaquin (0,67; 1,34; 2,68; 5,36; 10,72 $\mu\text{mol.L}^{-1}$).

As cinco soluções de trabalho preparadas em CaCl_2 0,005 mol L^{-1} foram adicionadas (10mL) às amostras de solo (2g de solo seco). Após o tempo de equilíbrio (24 h), sob agitação constante (140 rpm) e centrifugação (10.000 rpm), foi coletada uma alíquota do sobrenadante (1mL) e a radioatividade foi determinada por ELC, para o cálculo da concentração do pesticida sorvido.

Os resultados de sorção foram ajustados à equação linearizada de Freundlich:

$$\log S = \log K_f + N \log C_e \quad (10)$$

Na qual S = quantidade de imazaquin sorvida por unidade de massa de solo ($\mu\text{mol Kg}^{-1}$), K_f = constante de sorção de Freundlich ($\mu\text{mol Kg}^{-1}$) ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$)^N, C_e = concentração de imazaquin na solução ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e N = grau de linearidade da isoterma.

As curvas de eluição geradas no experimento de deslocamento miscível foram ajustadas utilizando um modelo baseado na equação de convecção-dispersão. No caso do íon traçador (Cl^-) considerou-se que seu deslocamento ocorreu com a sorção sob condição de equilíbrio químico. Assim, a equação pode ser expressa da seguinte forma:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

Este modelo assume equilíbrio químico para sorção do soluto e descreve a sorção através de uma isoterma linear simples, $S_e = K_d \cdot C_e$, em que S_e e C_e são as concentrações em equilíbrio nas fases sorvida e solução, respectivamente, e K_d é o coeficiente de partição em equilíbrio (L kg^{-1}).

A condição de equilíbrio químico foi verificada através da observação da simetria das curvas de eluição do Cl^- . Para que a sorção ocorra sob condições de equilíbrio químico, as duas partes da curva devem ser simétricas. A constatação de uma prolongação na parte posterior da curva (cauda) é indicativo que a sorção ocorreu num processo de não-equilíbrio. A equação (1) foi ajustada pela curva determinada experimentalmente utilizando um programa de otimização de parâmetros através dos quadrados mínimos, CXTFIT 2.0 (Toride et al., 1995).

Para o imazaquin foi utilizado um modelo bicontínuo “two-site/two-region”. Sendo que o termo “two-site” refere-se ao não-equilíbrio relacionado ao processo de sorção e o termo “two-region” refere-se ao não-equilíbrio relacionado ao processo de transporte. O modelo “two-site” assume que os sítios de sorção no solo podem ser classificados em duas frações. Na primeira fração, a sorção é instantânea e descrita por uma isoterma de sorção sob condição de equilíbrio químico. Na segunda fração, sorção é dependente do tempo e pode ser descrita por uma equação de cinética de primeira ordem.

O modelo “two-region” assume que a fase líquida pode ser dividida em duas regiões: móvel (macroporos) e imóvel (microporos). A troca entre as duas regiões é

modelada por uma equação de cinética de primeira ordem e o fluxo ocorre apenas na região móvel. Porém, a curva de eluição do traçador demonstrou não ter ocorrido não-equilíbrio físico (curvas de eluição simétricas) e o ajuste da curva de eluição do imazaquin foi feito através de uma simplificação das equações (6) e (7). Desta forma, foi considerado apenas o modelo baseado no não-equilíbrio químico:

$$\left(1 + \frac{f\rho K_d}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\alpha\rho}{\theta} [(1-f)K_d C - S_2] - \mu_l C \quad (11)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha [(1-f)K_d C - S_2] \quad (12)$$

em que:

$$C_1 = \frac{C}{C_0}$$

$$P = \frac{vL}{D}$$

$$S = \frac{S_2}{(1-f)KC_0}$$

$$R = 1 + \frac{\rho K}{\theta}$$

$$\beta = \frac{[1 + f(\frac{\rho}{\theta})K]}{R}$$

$$\omega = \frac{k_2(1-\beta)RL}{v}$$

O processo de sorção representado na equação x e y assume que a isoterma de sorção é um processo reversível e a dessorção ocorre quando $(1-f)K_d C < S_2$. A histerese de um processo de sorção irreversível pode ser atribuída a dessorção muito lenta quando comparada à sorção (Altfelder et al., 2000). A sorção/dessorção de um composto X para/de sítios de sorção “irreversíveis” pode ser expressa da seguinte forma:



em que X é a concentração do composto X , S_{irr} é a concentração dos sítios de sorção irreversíveis livres, $S_{irr}X^*$ é o equivalente-massa do composto X por volume de solução, k_2 é a constante de dessorção. A mudança de $S_{irr}X^*$ com o tempo é dada por:

$$\frac{dS_{irr}X^*}{dt} = k_1(S_{irr}X) - k_2S_{irr}X^* \quad (14)$$

Quando a dessorção é muito mais lenta que a sorção e a escala de tempo do processo de dessorção é muito maior que a escala de tempo do experimento, o processo de sorção pode ser descrito como um processo irreversível ($k_2 = 0$). Assumindo que o número de sítios está em excesso ($X \ll S_{irr}$) e a concentração não muda com o tempo, a formação de X sorvido “irreversivelmente” ($S_{irr}X^*$) é descrita como um decaimento de primeira ordem. Como consequência, a constante de degradação de primeira ordem da equação (14) pode descrever um processo de sorção irreversível com $\mu_l = k_1S_{irr}$. Desta forma, a equação x pode descrever o processo de sorção com três diferentes sítios de sorção: sítios de sorção reversíveis em equilíbrio e não-equilíbrio e sítios de sorção irreversíveis (Prata et al., 2003).

3.3 Resultados e Discussão

Deslocamento miscível

As curvas de eluição do Cl⁻ (traçador) foram simétricas para os três solos, sem ocorrência de retardação pronunciada (Figura 1), o que indica que o Cl⁻ funcionou realmente como um íon não-reativo com a matriz do solo. Caso contrário, as curvas de

eluição seriam diferentes para cada solo, haja vista que estes apresentam diferenças quanto à mineralogia, teor de argila e carbono orgânico.

A simetria das curvas de eluição, sem constatação de prolongamento da parte posterior da curva, demonstra que o transporte do Cl^- não ocorreu sob condições de não-equilíbrio físico, relacionado ao transporte. O modelo que considera o transporte ideal do soluto, sob condição de equilíbrio químico, ajustou satisfatoriamente os resultados da lixiviação do Cl^- (Tabela 3).

Tabela 3. Parâmetros de transporte do Cl^- gerados pelo modelo baseado na equação de convecção-dispersão em colunas preenchidas com um Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

Solos	v mm h ⁻¹	D mm ² h ⁻¹	r ²
RQ	11,51	9,03	0,92
LVA	11,74	16,54	0,92
LVdf	8,86	46,27	0,91

Já as curvas de eluição do imazaquin apresentaram prolongamento da parte posterior ao pico da curva (Figura 2). Desta maneira, o formato das curvas foi assimétrico, com a porção posterior da curva mostrando-se bifásica, com uma rápida dessorção logo após o pico da curva seguida por uma fase mais lenta. Esta característica bifásica na dessorção de pesticidas também foi observada em outros trabalhos (Beigel & Pietro, 1999; Gaston & Locke, 1995; Prata et al., 2003; Dowling et al., 1994).

De acordo com Pignatello (2000), este prolongamento da curva é característico de fenômenos onde ocorre sorção sob condições de não-equilíbrio químico (sorção lenta, dependente do tempo) ou quando ocorre não-equilíbrio físico (relacionado ao transporte e heterogeneidade dos poros no solo). Como foi demonstrado pelas curvas de eluição do Cl^- , não ocorreu não-equilíbrio físico durante o deslocamento do traçador através da coluna (curvas simétricas com bom ajuste ao modelo que assume transporte ideal),

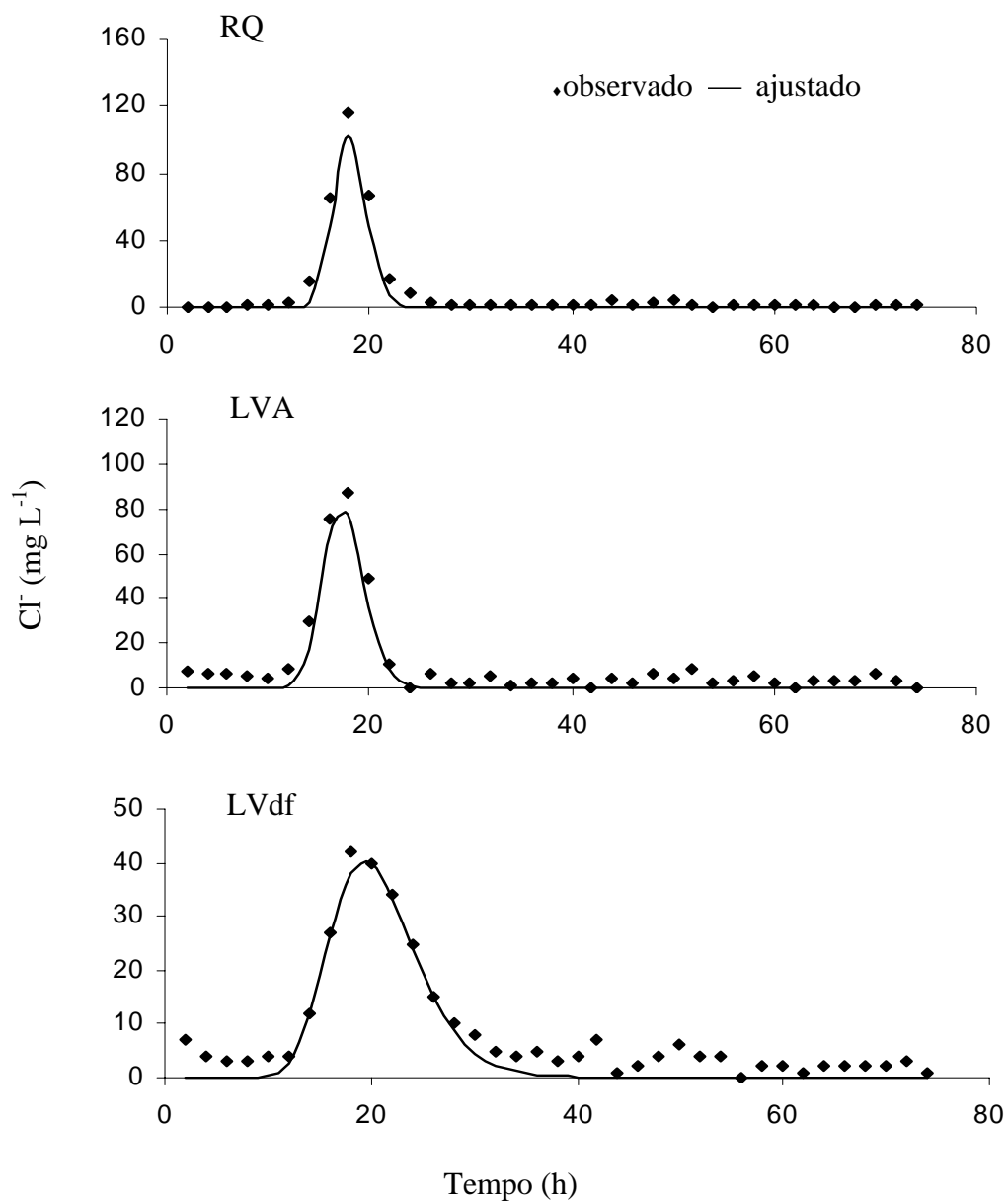


Figura 1 - Curvas de eluição determinada e simulada geradas pelo deslocamento do íon Cl^- através de colunas preenchidas com os solos Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

assim, o prolongamento da curva foi atribuído apenas ao não-equilíbrio químico, relacionado ao processo de sorção. Além deste prolongamento da curva, a sorção sob condição de não-equilíbrio químico também estaria relacionado à formação de frações resistentes à dessorção em experimentos “batch” e a persistência não esperada de algumas moléculas de pesticida no ambiente (Alexander, 1995).

O modelo “two-site”, que considera dois tipos de sítios de sorção, ajustou satisfatoriamente os dados de lixiviação do imazaquin (Tabela 4). Com isso, demonstrase que o transporte de imazaquin através da coluna ocorreu sob condições de não-equilíbrio. No caso do LVA, o modelo superestimou a dessorção do imazaquin na parte final da curva (Figura 2). O modelo calculou que o imazaquin não seria mais recuperado no lixiviado aproximadamente 100 horas após o início da lixiviação, porém como pode ser observado na Figura 2, após 120 horas o imazaquin ainda era detectado no efluente. De modo semelhante, Beigel & Pietro (1999) também observaram uma superestimativa da dessorção de triticonazole calculada pelo modelo “two-site” no final do prolongamento da curva. Além disso, também foram observadas duas fases no prolongamento da curva. Segundo os autores, o modelo “two-site” não apresenta bom ajuste quando empregadas velocidades de água nos poros muito altas. Neste caso, a cinética de sorção-dessorção não pode ser representada por uma constante de primeira ordem de transferência de massa. As duas fases observadas no prolongamento da parte posterior da curva sugerem que ao menos dois tipos de sítios de sorção relacionados à cinética devem ser considerados em adição aos sítios de sorção instantâneo.

De forma geral, este modelo tem ajustado adequadamente o transporte de diversos compostos orgânicos hidrofóbicos (Gonzalez & Ukrainczyk, 1999; Kookana et al., 1993; Nkedi-Kizza et al., 1989).

Parâmetros de transporte

Apesar dos três solos terem apresentado prolongamento da parte posterior da curva, o prolongamento do RQ foi menor, aproximando-se da forma esperada da curva para condição de equilíbrio químico (simétrica). O valor de f , fração de sítios de sorção

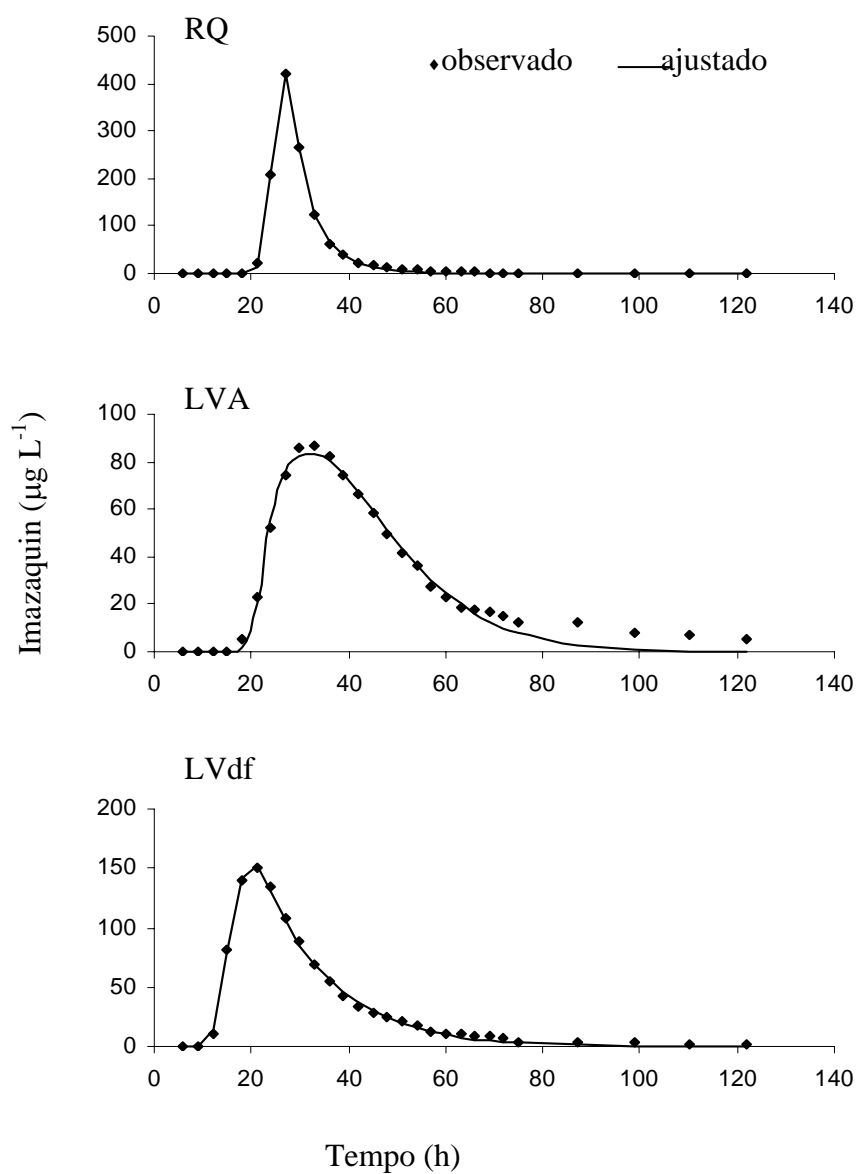


Figura 2 - Curvas de eluição determinada e simulada geradas pelo deslocamento do imazaquin através de colunas preenchidas com os solos Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

em equilíbrio (Tabela 4), confirma a reduzida influência da sorção sob condições de não-equilíbrio no RQ. Comparado aos outros solos, o RQ apresentou o maior valor de f . Desta forma, a maior parte dos sítios de sorção estava em equilíbrio com a solução do solo, e a dessorção do pesticida ocorreu sem que houvesse caracterização de histerese neste processo.

O LVdf apresentou os menores valores de f , possivelmente devido ao seu maior teor de carbono orgânico. Observando a Tabela 4, nota-se que os valores de f dos solos diminuiu com o aumento do teor de carbono orgânico (Tabela 1). Estes resultados são coerentes com os dados obtidos por Brusseau & Rao (1991) que encontraram correlação positiva entre o valor de f e o log de K_{ow} .

Como o K_{ow} é diretamente relacionado com o tamanho molecular do soluto, infere-se que o f , neste caso, variou com o tamanho molecular, sendo este comportamento consistente com a difusão de solutos no interior da matéria orgânica. De acordo com o conceito inerente à difusão no interior de substâncias húmicas, a fração de sítios de sorção instantânea (equilíbrio) localiza-se próxima a superfície da matéria orgânica, enquanto a fração limitada por taxa está situada na região interna. A estrutura tridimensional da matéria orgânica pode atuar como uma peneira molecular, onde moléculas maiores são excluídas das regiões mais internas desta malha de polímeros. Como resultado, a magnitude da fração de sítios em não-equilíbrio pode variar com o tamanho do soluto. Assim, um aumento no tamanho molecular aumentaria o valor de f , assumindo que os sítios em equilíbrio permaneceriam constantes ou variariam muito lentamente com o tamanho do soluto.

A matéria orgânica do solo é apontada como a principal causa do fenômeno de não-equilíbrio no processo de sorção (Pignatello & Xing, 1996). A estrutura da matéria orgânica do solo ainda não é completamente conhecida. Evidências experimentais demonstram que a matéria orgânica seria uma cadeia de polímeros tridimensionais, com uma estrutura relativamente aberta, flexível e com espaços vazios no seu interior (Brusseau & Rao, 1989). O soluto, desta forma, difunde através desta estrutura, num processo de transferência de massa difusivo. Este mecanismo de sorção tem sido proposto por diversos autores (Pignatello & Xing, 1996; Brusseau & Rao, 1989;

Brusseu & Rao, 1991; Kookana et al., 1993). Buscando comprovar esta teoria, Nkedi-Kizza et al. (1989) conduziram um experimento de transporte de compostos orgânicos hidrofóbicos em colunas e observaram simetria nas curvas de eluição destes compostos quando lixiviados através de colunas com solo sem matéria orgânica (oxidada com H_2O_2). Nos tratamentos sem oxidação da matéria orgânica, as curvas apresentaram pronunciada extensão da parte posterior da curva, evidenciando a relevante importância da matéria orgânica nos processos de sorção em não-equilíbrio químico.

A hipótese da sorção dependente do tempo estar relacionada ao processo de difusão dos pesticidas na matéria orgânica do solo é reforçada pela relação $k_2 - K_d$. Alguns pesquisadores têm encontrado uma correlação negativa entre o $\log k_2$ e o $\log K_d$ (Brusseu & Rao, 1989; Brusseu & Rao, 1991; Brusseu et al., 1991b; Brusseu & Rao, 1991; Karickhoff & Morris, 1985; Nkedi-Kizza et al., 1989; Garmerdinger et al., 1991). Para a difusão na matéria orgânica a transferência de massa difusiva é função de três fatores: difusividade do soluto; resistência à difusão oferecida pela matriz sorvente e; extensão do percurso de difusão. Para pesticidas com comportamento hidrofóbico o K_d é influenciado principalmente por dois componentes, o K_{ow} (coeficiente de partição normalizado para carbono orgânico) e f_{oc} (fração de carbono orgânico). O K_{oc} e a difusividade são influenciados pelo tamanho e natureza físico-química do soluto, e assim, relacionados entre si. Quanto maior a molécula, menor sua solubilidade em água e maior sua hidrofobicidade. Desta forma, o valor de K_{oc} será maior com o aumento do tamanho da molécula. Por outro lado, com o aumento do tamanho da molécula a sua difusão nos espaços vazios do interior da matéria orgânica é dificultada (Brusseu & Rao, 1989).

Analisando os valores de k_2 e $K_{d(batch)}$ do imazaquin (Tabela 4), nota-se que com o aumento do valor do K_d , houve uma tendência de redução dos valores de k_2 , evidenciando que a causa da sorção em não-equilíbrio observada durante o transporte do imazaquin foi a difusão na matéria orgânica. Para o $K_{d(batch)}$ esta relação inversa ficou melhor definida do que para o $K_{d(coluna)}$. Seria necessário utilizar uma quantidade maior de solos para confirmar a validade desta relação inversa de k_2 e K_d para o imazaquin, haja vista que para alguns compostos iônicos ou polares esta relação não é observada.

Tabela 4. Parâmetros de sorção e transporte do imazaquin determinados e ajustados pelo modelo “two-site” no Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

Solo	f	β	ω	k_2 h^{-1}	r^2	$K_{d(\text{coluna})}$ $L\ Kg^{-1}$	$K_{d(\text{batch})}$ $L\ Kg^{-1}$	K_2^{-1} dias	μ^{-1} dias
RQ	0,7252	0,90	0,0039	0,278	0,99	0,13	0,33	3,75	185,91
LVA	0,3103	0,61	0,0150	0,198	0,99	0,31	0,58	5,14	33,89
LVdf	0,1086	0,68	0,0059	0,104	0,99	0,23	1,63	9,95	64,47

Gonzalez & Ukrainczyk (1999) não encontraram relação inversa de k_2 e K_d de nicosulfuron, um herbicida de caráter aniônico ($pK_a = 4,3$).

Este resultado é explicado pela baixa afinidade do nicosulfuron com a matéria orgânica do solo ($K_{ow} = 0,44$ em pH 5). Desta forma, a difusão no interior de substâncias húmicas não caracteriza um mecanismo importante na cinética de sorção do nicosulfuron no solo. No caso do imazaquin uma proporção considerável das moléculas estava dissociada, na forma aniônica, considerando o valor de pK_a da molécula e o valor de pH dos solos utilizados neste experimento. De acordo com modelo apresentado por Regitano et al (1997), acima de 99% das moléculas de imazaquin estavam na forma aniônica, reduzindo assim sua hidrofobicidade.

Uma outra explicação para o não-equilíbrio é a difusão em partículas minerais do solo, porém, como a maior parte dos pesticidas apresenta comportamento hidrofóbico, esta hipótese é menos viável que a difusão em substâncias húmicas. No caso do imazaquin, a sua difusão em partículas minerais do solo não pode ser completamente descartada. A molécula apresenta dois grupos funcionais ionizáveis: um grupo carboxílico (ácido, $pK_a = 3,8$) e um grupo quinolina (básico, $pK_a = 2,0$) (Stougaard et al., 1990) e nos valores de pH dos solos utilizados neste experimento (Tabela 1) o imazaquin estava predominantemente dissociado, na forma aniônica. Com isso, a solubilidade do imazaquin em água aumenta e reduz a partição nas fases octanol-água (Mangels, 1991), conseqüentemente reduzindo a interação hidrofóbica com as frações orgânicas do solo.

Como a camada superficial dos solos tropicais também apresenta balanço de cargas negativo nesta faixa de pH, forma-se uma força eletrostática repulsiva entre a matriz do solo e o imazaquin, constatado pelos baixos valores de K_d e k_2^{-1} (meia-vida de desorção). Estas forças repulsivas também podem explicar o alto valor de μ^{-1} (meia-vida de formação de resíduo-ligado) (Tabela 4).

Comparação do K_d determinado pelo método “batch” e deslocamento miscível

Os valores de K_d foram baixos para todos os solos (Tabela 4), evidenciando o alto potencial de mobilidade do imazaquin. Comparando os valores de K_d obtidos através das duas metodologias, observa-se que o método “batch” apresentou os maiores valores de K_d (Tabela 4). Resultados semelhantes também foram obtidos em outros trabalhos (Piatt et al., 1996; Benker et al., 1998; Maraqa et al., 1998; Gonzalez & Ukrainczyk, 1999; Maraqa 2001;). Esta discrepância tem sido atribuída a diversos fatores: (i) no deslocamento miscível o contato entre o soluto e o sorvente é menor quando comparado ao método “batch”. Isto se deve porque no método “batch” o soluto e o sorvente estão em agitação constante para promover o equilíbrio químico entre a fração em solução e a sorvida do soluto; (ii) o tempo para promover o equilíbrio químico geralmente é menor no deslocamento miscível. Neste caso, foi necessário aproximadamente 3 horas para que a solução equivalente a um poro volume fosse transportada através da coluna, enquanto que no método “batch” o tempo de equilíbrio foi de 24 horas; (iii) a coluna é um sistema aberto, espécies desorvidas são removidas e reações reversas não ocorrem, enquanto que no método “batch” espécies desorvidas podem ser sorvidas pela matriz novamente; (iv) no método “batch” a superfície específica do sorvente pode ser aumentada através da abrasão provocada pela agitação constante (Gonzalez & Ukrainczyk, 1999); (v) a relação solo/solução varia de 1/5-20 no método “batch”, muito diferente das condições de campo e, portanto, não é representativa das reais condições de transporte através do solo (Kookana et al., 1992).

O tempo de contato entre a matriz do solo e o soluto parece influenciar consideravelmente o valor de K_d no método de deslocamento miscível. Valores diferentes de K_d têm sido obtidos quando mantêm-se as condições experimentais e varia-se apenas a velocidade da água nos poros (Beigel & Pietro, 1999; Gaber et al., 1992; Chen & Wagenet, 1997). Quando se utiliza um fluxo menor em coluna, os valores de K_d obtidos através dos métodos “batch” e deslocamento miscível são similares. Sob condições de fluxo baixo, o tempo necessário para que o soluto entre em contato com todos os sítios de sorção instantânea é atingido e, obtém-se assim, valores de K_d iguais

ao do método “batch”, que estabelece como condição experimental o equilíbrio químico. Prata et al. (2003) obtiveram o mesmo valor de K_d para atrazina utilizando estas duas metodologias e um fluxo de $3,48 \text{ mm h}^{-1}$. Lee et al. (2002) utilizaram os valores de K_d obtidos através do método “batch” para calcular as curvas de eluição de naftaleno em colunas de solo. O ajuste aos dados experimentais só foi satisfatório no menor fluxo empregado no experimento. No fluxo mais alto não houve bom ajuste, sendo superestimada a sorção. Os autores atribuíram esta diferença às condições experimentais de cada método, haja vista que no método “batch” a sorção ocorre em condições de equilíbrio, diferentemente da condição de não-equilíbrio químico ocorrida no transporte de naftaleno com fluxo alto.

A discrepância observada nos valores de K_d do imazaquin obtidos utilizando as duas técnicas acima descritas provavelmente é conseqüência da velocidade de fluxo adotada no experimento de deslocamento miscível ($4,17 \text{ mm h}^{-1}$). Nesta condição experimental provavelmente o fluxo adotado não permitiu um completo equilíbrio do soluto com a matriz do solo.

Mobilidade e distribuição na coluna

A lixiviação foi elevada em todos os solos (acima de 70% do imazaquin aplicado nas colunas). Este resultado é condizente com os baixos valores de K_d (Tabela 4). O valor de pH dos solos provavelmente foi o principal fator relacionado à alta mobilidade verificada. Nesta faixa de pH, grande parte do imazaquin encontra-se dissociado, na forma aniônica, diminuindo assim sua sorção. A maior fração de imazaquin lixiviado foi observada no RQ e a menor no LVA (Tabela 5). O RQ apresentou o menor teor de C.O., constituinte do solo com grande influência na sorção de imazaquin (Regitano et al., 1997), o que faz com que a sorção do imazaquin neste solo seja baixa, comprovada pelo baixo valor de K_d (Tabela 4). Assim, uma fração considerável do imazaquin permanece na solução do solo, passível de ser transportada através do fluxo de água na coluna. Regitano et al. (2002) também observaram lixiviação de imazaquin superior a 70% em um latossolo com baixo teor de argila. Liu & Weber (1985) estudando a mobilidade de

imazaquin em colunas de solo, obtiveram uma recuperação de 85% do imazaquin no lixiviado de colunas preenchidas com solo arenoso com baixo teor de C.O.

Porém, apenas o teor de C.O. não explica completamente a mobilidade do imazaquin nas colunas de solo. O LVdf tem teores maiores de argila e C.O. quando comparado ao LVA e apresentou maior fração de imazaquin lixiviado. Características físicas do solo exercem influência relevante no transporte de solutos. O valor de densidade do solo do LVdf, por exemplo, é menor (Tabela 2) e pode conferir maior macroporosidade que o LVA. Com maior macroporosidade, diminui-se o contato da matriz do solo com o imazaquin, reduzindo a sorção e aumentando sua mobilidade. Esta macroporosidade pode ser atribuída à característica de forte microagregação desta classe de solo, em função de seus altos teores de óxidos de ferro (Embrapa, 1999).

Tabela 5. Balanço de massa para ^{14}C imazaquin, em colunas preenchidas com amostras de um Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

Solo	Determinado				
	Lixiviado	Dessorvido	Extraído	Resíduo-ligado	Total
	%				
RQ	88,22	10,48	3,34	0,34	102,37 ± 3,32
LVA	71,42	20,17	6,35	2,39	100,32 ± 6,33
LVdf	77,67	15,69	6,52	3,96	103,84 ± 4,61
	Modelado				
	Lixiviado	S ₁ ^{1/}	S ₂ ^{2/}	C ₁ ^{3/}	Resíduo-Ligado
	%				
RQ	83,45	0,0	0,0	0,0	16,55
LVA	61,01	0,0	0,1	0,0	38,89
LVdf	79,61	0,1	0,1	0,0	20,19

1/ Imazaquin sorvido nos sítios de sorção em equilíbrio. 2/ Imazaquin sorvido nos sítios de sorção em não-equilíbrio. 3/ Imazaquin na solução do solo

Analisando os valores de K_d do imazaquin determinados através do método “batch” e deslocamento miscível para o LVdf e LVA (Tabela 4), constata-se que no método “batch” o valor de K_d é maior no LVdf, resultado inverso ao obtido no método do deslocamento miscível. Possivelmente no método “batch” houve maior atrito dos agregados do solo causado pela agitação constante, ocasionando a dispersão dos agregados com menor estabilidade em água. Com isso, aumenta-se a quantidade de sítios de sorção expostos às moléculas de imazaquin na solução do solo. Já no método do deslocamento miscível a dispersão dos agregados é menor, dificultando o contato do herbicida com os sítios localizados nas regiões internas dos agregados.

O imazaquin dessorvido com solução de CaCl_2 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ variou de 10,48% a 20,17% para os solos RQ e LVA, respectivamente (Tabela 5). Considerando o imazaquin dessorvido em relação ao remanescente na coluna após a lixiviação (assumindo que não houve degradação) o RQ apresentou a maior fração dessorvida (88,96%), LVA e LVdf foram bastante similares (70,57% e 70,26%, respectivamente). Esta grande proporção de imazaquin dessorvido pode ser explicada pela baixa energia de ligação entre as moléculas do pesticida e os colóides do solo. Na faixa de pH dos solos utilizados neste experimento (4,8 a 5,1) o imazaquin encontrava-se predominantemente na forma aniônica. Devido a contribuição da matéria orgânica, que apresenta valores de pK_a baixos, camadas superficiais de solos tropicais comumente apresentam potencial elétrico negativo. Com isso, forças eletrostáticas de repulsão formam-se entre o imazaquin dissociado e as cargas elétricas negativas do solo, reduzindo a sorção e aumentando a fração dessorvida de imazaquin. Rocha et al. (2002) observaram aumento da dessorção de imazaquin com o aumento do valor de pH de solos tropicais, sendo o resultado atribuído ao aumento das forças repulsivas entre o imazaquin e os colóides do solo.

A fração de imazaquin extraído com metanol 70% foi pequena, variando de 3,34 a 6,52 para os solos RQ e LVdf, respectivamente (Tabela 5). A fração dessorvida foi maior que a fração extraída em razão do imazaquin apresentar cargas negativas no valor de pH dos solos utilizados, aumentando assim sua polaridade. Com isso, sua

solubilidade em água aumenta (Mangels, 1991), o que fez com que grande parte do imazaquin remanescente na coluna fosse dessorvida numa solução aquosa.

A fração resíduo-ligado (radioatividade remanescente no solo após as extrações) foi pequena para todos os solos, com o menor valor para o RQ e o maior para o LVdf (Tabela 5), sendo este resultado condizente com os resultados de sorção e dessorção, que mostraram baixa interação do imazaquin com a matriz do solo.

O modelo matemático calculou satisfatoriamente a fração de imazaquin lixiviada nas colunas de solo (Tabela 5). Já as frações modeladas de imazaquin sorvidas nos sítios em equilíbrio e não-equilíbrio (S_1 e S_2) não conseguiram representar as frações de imazaquin dessorvido e extraído, determinadas em laboratório. Segundo o modelo, praticamente todo o imazaquin remanescente na coluna formou resíduo-ligado. Analisando os baixos valores do coeficiente de sorção (Tabela 4), o elevado potencial de lixiviação e a elevada dessorção (Tabela 5), a possibilidade de uma grande proporção do imazaquin formar resíduo-ligado no solo torna-se remota.

A radioatividade remanescente na coluna distribuiu-se uniformemente na coluna (Figura 3). Para o LVdf, nota-se uma leve concentração na camada de 0 – 5 cm, que pode ser atribuída ao maior teor de C.O. deste solo. De forma geral, o fluxo relativamente alto empregado no experimento (equivalente a 100 mm de água em 24 hs) e a baixa sorção do imazaquin explicam esta distribuição uniforme ao longo da coluna. Como a lixiviação iniciou logo após a aplicação do pesticida, o tempo para que ocorresse sorção dependente do tempo, através de transferência de massa difusiva, pode não ter sido suficiente. A sorção observada seria relacionada apenas aos sítios mais expostos. Regitano et al. (2002) observaram aumento da formação de resíduo-ligado de imazaquin na camada de 0 – 5 cm de coluna preenchida com um solo argiloso. Este resultado é uma evidência da ocorrência de sorção sob condições de não-equilíbrio químico.

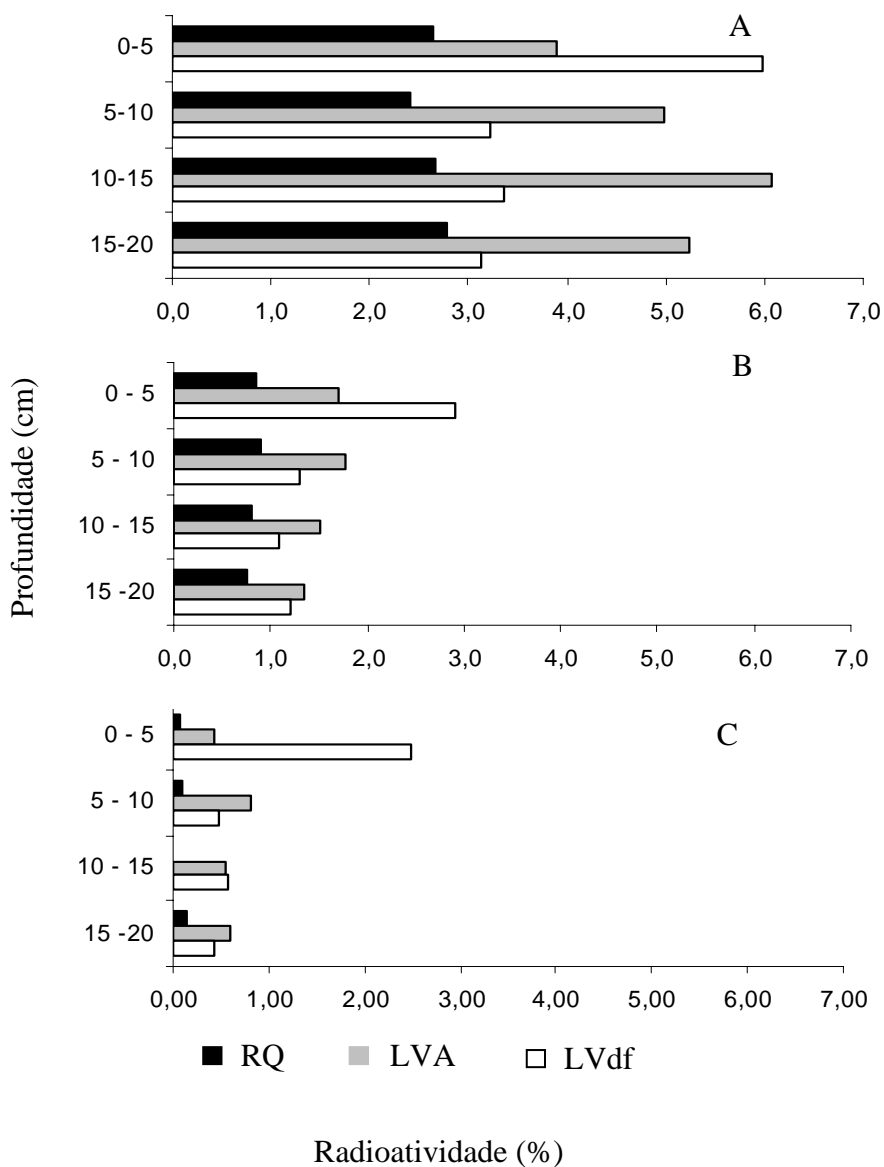


Figura 3 - Distribuição da radioatividade do ^{14}C do imazaquin em função da profundidade: (A) desorvido (CaCl_2 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$), (B) extraído (metanol 70%) e (C) resíduo-ligado em colunas preenchidas com amostras dos solos Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

3.4 Conclusões

1. O imazaquin apresentou baixa sorção e alta mobilidade em coluna para todos os solos estudados, principalmente o mais arenoso.
2. A curva de eluição do imazaquin ajustou-se ao modelo matemático que considera a sorção ocorrendo sob condição de não-equilíbrio.
3. O método do deslocamento miscível apresentou os menores valores de K_d para o imazaquin, comparado ao método “batch”, sendo atribuída esta diferença ao não-equilíbrio no processo de sorção durante o transporte do imazaquin na coluna.

4 SORÇÃO E DESSORÇÃO DO IMAZAQUIN EM SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS E MINERALÓGICAS

Resumo

O presente estudo teve o objetivo de avaliar a sorção e dessorção do imazaquin em solos com diferentes características químicas e mineralógicas através do uso de isotermas e estudos de cinética e assim quantificar a histerese no processo de sorção-dessorção. Os solos utilizados foram classificados como Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf). Os solos foram secos ao ar e peneirados em malha 2 mm., sendo então procedida a caracterização química, física e mineralógica. A molécula radiomarcada com ^{14}C utilizada foi o imazaquin, herbicida do grupo das imidazolinonas. A radioatividade foi determinada por espectrometria de cintilação líquida. Os ensaios foram realizados em sala climatizada (25 ± 2 °C). Nas isotermas de sorção utilizou-se cinco concentrações do imazaquin (0,67; 1,34; 2,68; 5,36; 10,72 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), sendo os resultados ajustados à equação de Freundlich, obtendo assim os parâmetros de sorção. Na seqüência, foram realizadas 4 extrações com solução 0,005 mol L^{-1} de CaCl_2 , determinando-se os parâmetros de dessorção de forma similar à sorção. No ensaio de cinética de sorção foi determinada a quantidade sorvida de imazaquin (2,99 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) em períodos pré-estabelecidos (0; 0,5; 1; 3; 6; 12; 24 e 48 h após a aplicação do imazaquin), com os resultados sendo ajustados à equação de Elovich. De maneira geral, o imazaquin

apresentou baixa sorção para os três solos, com os maiores coeficientes de sorção observados nos solos com maior teor de argila e carbono orgânico do solo. Os coeficientes de dessorção foram maiores que os coeficientes de sorção, demonstrando a ocorrência de histerese. A cinética de sorção mostrou que o imazaquin é sorvido em duas fases, uma rápida, que apresentou a maior fração sorvida, e outra lenta. A transformação da raiz quadrada do tempo de equilíbrio evidenciou que mecanismos de difusão podem estar envolvidos neste processo.

IMAZAQUIN SORPTION AND DESORPTION IN SOILS WITH DIFFERENTS MINERALOGICAL, PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS.

Summary

The aim of this study was to evaluate the sorption and desorption of imazaquin in soils with different chemical and mineralogical characteristics by using of isotherms and kinetics studies and then quantify the hysteresis in the sorption-desorption process. The soils were classified as Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) and Latossolo Vermelho distroférico (LVdf). The soils were air-dried and sieved in a 2mm mesh, and the chemical, physical and mineralogical characterization was determinated. The radiolabeled molecule (^{14}C) was the imazaquin, herbicide of the group of imidazolinones. The radioactivity was quantified by liquid scintillation spectrometry. The assays were carried out under temperature control in an acclimatized room ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). In the sorption isotherms 5 concentrations of imazaquin were used (0,67; 1,34; 2,68; 5,36; 10,72 $\mu\text{mol L}^{-1}$). The results were fitted to the Freundlich equation, which provided the sorption parameters. In sequence, four extractions with a solution of CaCl_2 0,005 mol L^{-1} were performed, obtaining the parameters of desorption in a similar way as the sorption. In the kinetics assay of sorption, the amount of imazaquin sorbed (2,99 $\mu\text{mol L}^{-1}$) was determined in a pre-established time (0; 0,5; 1; 3; 6; 12; 24 e 48 h after the imazaquin application), with the results been adjusted to the

Elovich equation. In a general way, the imazaquin presented low sorption to the three soils, with higher sorption coefficients observed in soils with higher level of clay and organic carbon. The desorption coefficients were higher than the sorption coefficients, evidencing the occurrence of hysteresis. The sorption kinetics showed that the imazaquin is sorbed in two phases, one quick, that presented the higher fraction sorbed, and another one slower. The transformation of the square root of the equilibrium time showed that the mechanisms of diffusion might be involved in this process.

4.1 Introdução

Imazaquin, ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolino-carboxílico, é um herbicida sistêmico, pré-emergente, pertencente ao grupo químico das imidazolinonas, utilizado no controle de um amplo espectro de dicotiledôneas na cultura da soja (Bhalla et al., 1991). A molécula contém dois grupos funcionais ionizáveis: um grupo carboxílico (ácido, $pK_a = ,8$) e um grupo quinolina ($pK_a = 2,0$), o que lhe confere um caráter anfótero.

A sorção do imazaquin tem sido relacionada com os teores de argila e matéria orgânica no solo (Regitano et al., 2000; Che et al., 1992), apresentando baixa taxa de sorção nos solos mais arenosos com baixo teor de matéria orgânica no solo. Esta característica do imazaquin, juntamente com sua persistência relativamente elevada (Basham & Lavy, 1987), ressaltam seu potencial de mobilidade no solo. Atualmente, com o advento de técnicas conservacionistas, como o sistema plantio direto, muitas áreas de solos arenosos têm sido incorporadas ao processo de produção agrícola para o cultivo de grãos, principalmente a soja. Assim, é de grande importância o estudo da sorção de pesticidas como o imazaquin em diversos cenários, incluindo os solos arenosos.

A baixa sorção do imazaquin se deve em grande parte à repulsão causada por forças eletrostáticas. Estas forças repulsivas são geradas pela interação das cargas elétricas negativas da molécula de imazaquin e das cargas elétricas negativas do solo. Em ambos os casos, o pH da solução do solo exerce relevante influência, seja pela

dissociação dos grupos funcionais do imazaquin e dos componentes do solo, seja pela alteração das propriedades físico-químicas da molécula (Loux et al., 1989; Stougaard et al., 1990; Rocha et al., 2000).

Grande parte dos processos e reações que ditam o destino de pesticidas no ambiente, como lixiviação, retenção e degradação, iniciam-se na solução do solo. Dentre as reações que determinam esta disponibilidade, a dessorção é de fundamental importância. Para compostos orgânicos, como os pesticidas, tem sido verificado que a energia de ligação na dessorção é maior que a energia de ligação na sorção, fenômeno conhecido como histerese (Zhu & Selim, 2000).

Parâmetros de dessorção para imazaquin são escassos na literatura. Che et al. (1992) avaliando sorção-dessorção de imazaquin e imazetapir, outro herbicida do grupo químico das imidazonilonas, constataram que o imazetapir dessorveu mais rapidamente que o imazaquin, sendo tal fato atribuído a maior afinidade do imazaquin às substâncias húmicas.

Muitos modelos têm sido propostos para explicar a histerese no processo de dessorção. Pignatello (2000) relacionou os seguintes mecanismos como prováveis causas da histerese: i) formação de estados metaestáveis; ii) tempo de equilíbrio insuficiente para atingir o equilíbrio químico; iii) mudanças nas propriedades do sorvente, de tal forma que a dessorção ocorre num ambiente diferente daquele verificado na sorção. Esta última hipótese é mais relacionada a matriz húmica do solo.

O objetivo deste estudo foi avaliar a sorção e dessorção do imazaquin em solos com diferentes características químicas e mineralógicas através do uso de isothermas e estudos de cinética e assim quantificar a histerese no processo de sorção-dessorção.

4.2 Material e Métodos

Solo

Foram utilizadas amostras deformadas de 3 solos: Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Neossolo Quartzarênico

(RQ). As amostras foram coletadas na camada superficial (0 – 0,2 m de profundidade), secas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm. As características químicas, mineralógicas e granulométricas dos solos são descritas na tabela 6. As características químicas foram determinadas de acordo com Raij & Quaggio (1983). A análise granulométrica foi realizada de acordo com Camargo et al. (1986). O Fe total (Fe_2O_3) e Al total (Al_2O_3) foram extraídos com H_2SO_4 18 mol L^{-1} (Vettori, 1969) e os minerais de argila predominantes foram identificados por difração de raio-X (Jackson, 1969).

Tabela 6. Características químicas e granulométricas de um Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

Solos	pH _{H₂O}	pH _{KCl}	C _{org} g kg ⁻¹	Areia	Silte g kg ⁻¹	Argila	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	Minerais de argila
RQ	5,9	4,9	5	900	20	80	2,29	0,34	Q ^{1/}
LVA	6,1	5,3	11	700	100	200	5,22	2,88	C ^{2/} ; Q
LVdf	5,5	4,5	15	180	120	700	21,90	21,56	C; Q; Gb ^{3/} ; M ^{4/}

^{1/}Quartzo; ^{2/}Caulinita; ^{3/}Gibsitita; ^{4/}Muscovita.

Pesticida

Foi utilizado o herbicida imazaquin: ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolino-carboxílico. A molécula de imazaquin pertence ao grupo dos imidazolinonas, com baixa solubilidade em água ($S_w = 60 \text{ mg L}^{-1}$, 25°C em pH 3,0). Foi utilizado no experimento a molécula grau técnico e seu respectivo isótopo radioativo ¹⁴C-imazaquin (Figura 4), com marcação (¹⁴C) nos carbonos do anel (atividade específica = 0,80 MBq mg⁻¹; pureza radioquímica > 98%).

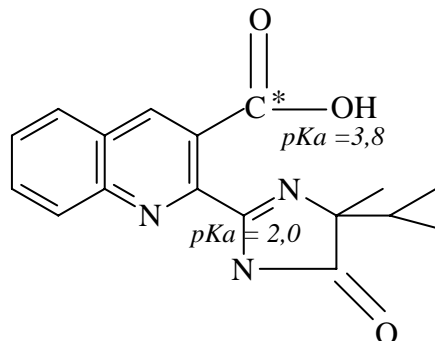


Figura 4 - Estrutura química do imazaquin e localização da marcação do C¹⁴

Isotermas de sorção e dessorção

O experimento de sorção/dessorção foi conduzido para os três solos, em triplicata. Para o procedimento do estudo de isotermas de sorção, foram utilizadas cinco concentrações do imazaquin (0,67; 1,34; 2,68; 5,36; 10,72 $\mu\text{mol.L}^{-1}$).

As cinco soluções de trabalho preparadas em CaCl_2 0,005 mol L^{-1} foram adicionadas (10mL) às amostras de solo (5g de solo seco). Após o tempo de equilíbrio (24 h), sob agitação constante (140 rpm) e centrifugação (10.000 rpm), foi coletada uma alíquota do sobrenadante (1mL) e a radioatividade foi avaliada por espectrometria de cintilação líquida (ELC), para o cálculo da concentração do pesticida sorvido. Considerou-se a quantidade de imazaquin sorvida como sendo a diferença entre a concentração inicial do imazaquin na solução e a concentração na solução após o tempo de equilíbrio.

Os resultados de sorção serão ajustados à equação linearizada de Freundlich:

$$\log S = \log K_f + N \log C_e \quad (12)$$

na qual S = quantidade de imazaquin sorvida por unidade de massa de solo ($\mu\text{mol Kg}^{-1}$), K_f = constante de sorção de Freundlich ($\mu\text{mol Kg}^{-1}$) ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$)^N, C_e = concentração de imazaquin na solução ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e N = declividade da isoterma. O coeficiente de sorção linear (K_d) foi calculado assumindo-se $N = 1$, o qual foi normalizado para o teor de carbono orgânico (CO) do solo, obtendo-se assim o valor de K_{oc} ($K_{oc} = K_d/\text{CO}$).

Após a coleta do sobrenadante e determinação da radioatividade no ensaio de sorção foi iniciado o ensaio de dessorção aproveitando-se os mesmos frascos com solo que foram utilizados no ensaio de sorção. Alíquotas de 10 mL da solução de CaCl_2 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, sem o pesticida, foram adicionadas aos tubos de centrífuga contendo o solo remanescente. Após o tempo de equilíbrio sob agitação (24 h) e centrifugação a 3.000 rpm por 10 minutos, uma alíquota de 1 mL do sobrenadante foi amostrada e adicionada a 10 mL de solução cintiladora. A radioatividade foi determinada por ECL. Este procedimento foi repetido 4 vezes, sendo o cálculo da fração desorvida idêntico ao ensaio de sorção. Os dados foram ajustados à equação linearizada de Freundlich.

A temperatura durante o período de agitação tanto no experimento de sorção quanto de dessorção foi mantida a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, em ambiente escuro.

Cinética de sorção

A cinética de sorção do imazaquin foi determinada através do método “batch”. Alíquotas de 10 mL de uma solução de imazaquin na concentração de $2,99 \mu\text{mol L}^{-1}$ preparada em CaCl_2 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ foram aplicadas às amostras de solo (5 g de solo seco). Logo após, esses tubos foram acondicionados em agitador horizontal a 140 rpm. Em períodos pré-estabelecidos (0; 0,5; 1; 3; 6; 12; 24 e 48 h após a aplicação do imazaquin), alíquotas de 1 mL do sobrenadante foram amostradas (após centrifugação a 3.000 rpm por 10 min) e adicionadas a 10 mL de solução cintiladora para determinação da radioatividade através da ECL. A concentração do pesticida sorvida foi calculada da mesma forma que no ensaio de isotermas de sorção.

No final, o modelo de Elovich (Sparks, 1989) foi aplicado aos resultados do estudo de cinética:

$$\frac{dq}{dt} = X e^{-Yq} \quad (15)$$

em que q = quantidade relativa sorvida (%); t = tempo de equilíbrio (min); X e Y = constantes da equação, específicas ao experimento. A forma integrada desse modelo ajustada aos dados deste trabalho encontra-se abaixo:

$$\hat{q} = (1/Y) \ln (XY) + (1/Y) \ln t \quad (16)$$

em que $[(1/Y) \ln (XY)]$ e $(1/Y)$ representam o total sorvido no tempo de equilíbrio inicial (fase rápida da cinética de sorção) e a taxa de variação da sorção em função do tempo para a fase lenta da cinética, respectivamente.

4.3 Resultados e Discussão

As isotermas de sorção e os parâmetros derivados do modelo de Freundlich para sorção do imazaquin em diferentes solos são apresentadas na figura 5 e tabela 7. O modelo de Freundlich apresentou um bom ajuste dos dados, constatado pelos valores de $r^2 > 0,98$ (Figura 5, Tabela 7). Como os solos apresentaram valores de N diferentes, a comparação da sorção entre os solos considerando o valor de $K_{f(sor)}$ não é aconselhável, pois desta forma as unidades do $K_{f(sor)}$ seriam diferentes para cada solo. Assim, será utilizado o K_d para avaliar a sorção do imazaquin nas amostras de solo, uma vez que os valores de N aproximaram-se da linearidade ($N = 1$), o que reduz os erros envolvidos na estimativa do K_d . Estes valores de N indicam que a sorção ocorre com baixa dependência da concentração do imazaquin na solução do solo.

A sorção de imazaquin foi baixa em todos os solos (Tabela 7), indicando fraca energia de ligação da molécula com os colóides do solo. Estes valores de K_d são coerentes com um grande número de trabalhos que avaliaram a sorção do imazaquin (Regitano et al., 2000; Loux et al., 1989; Renner et al., 1988; Rocha et al., 2000; Rocha et al., 2002). O imazaquin é um herbicida de natureza anfótera com dois grupos funcionais ionizáveis: um grupo carboxílico (ácido, $pK_a = 3,8$) e um grupo quinolina (básico, $pK_a = 2,0$) (Stougaard et al., 1990). Nos valores de pH dos solos utilizados neste experimento (Tabela 6), o imazaquin apresentava-se predominantemente na forma aniônica. Como a carga elétrica líquida dos solos provavelmente era negativa, evidenciada pelos valores negativos de ΔpH ($pH_{KCl} - pH_{H_2O}$), houve um aumento da repulsão entre as moléculas de imazaquin na forma aniônica e os sítios de carga negativa

dos colóides do solo, reduzindo a sorção. Porém, a repulsão devido às forças eletrostáticas não pode ser considerada o único mecanismo envolvido na baixa sorção de imazaquin em solos. A baixa afinidade do imazaquin com a matriz do solo parece estar relacionada também com a redução de sua hidrofobicidade (Reddy & Locke, 1996). Isto se deve ao aumento da solubilidade em água do imazaquin, em razão da grande quantidade de moléculas dissociadas ($\text{pH solo} > \text{pK}_a$ imazaquin). O aumento da solubilidade em água diminui a hidrofobicidade, e com isso a capacidade de sorção do imazaquin nos colóides orgânicos do solo. Rocha et al. (2002) observaram diminuição da sorção de imazaquin com o aumento nos valores do pH de amostras da camada superficial de latossolos ácricos. Neste caso, o aumento do valor do pH aumentou a repulsão através das forças eletrostáticas e reduziu a hidrofobicidade da molécula pelo aumento de sua solubilidade em água. Já nas amostras da subsuperfície com baixo valor de pH ($\leq 3,4$) e com potencial elétrico positivo, o imazaquin estava predominantemente na forma neutra e forças de atração eletrostáticas seriam minimizadas, reduzindo a sorção.

Tabela 7. Coeficiente de Freundlich para sorção ($K_{f(\text{sor})}$), grau de linearidade ($N_{(\text{sor})}$), coeficiente de sorção linear (K_d), coeficiente de determinação (r^2) e coeficiente de distribuição normalizado para carbono orgânico (K_{oc}) determinados em amostras de um Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

Solos	$K_{f(\text{sor})}$ ($\mu\text{mol Kg}^{-1}$) ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$) ^N	N_{sor}	r^2	K_d (L Kg^{-1})	K_{oc} (L Kg^{-1})
RQ	0,24 (0,05) ^{1/}	1,16 (0,15)	0,98	0,33 (0,02)	66,31 (3,36)
LVA	0,63 (0,02)	0,95 (0,02)	0,99	0,58 (0,03)	52,77 (3,04)
LVdf	1,83 (0,02)	0,93 (0,03)	0,99	1,63 (0,05)	108,82 (3,60)

^{1/}Números entre parênteses referem-se ao desvio padrão

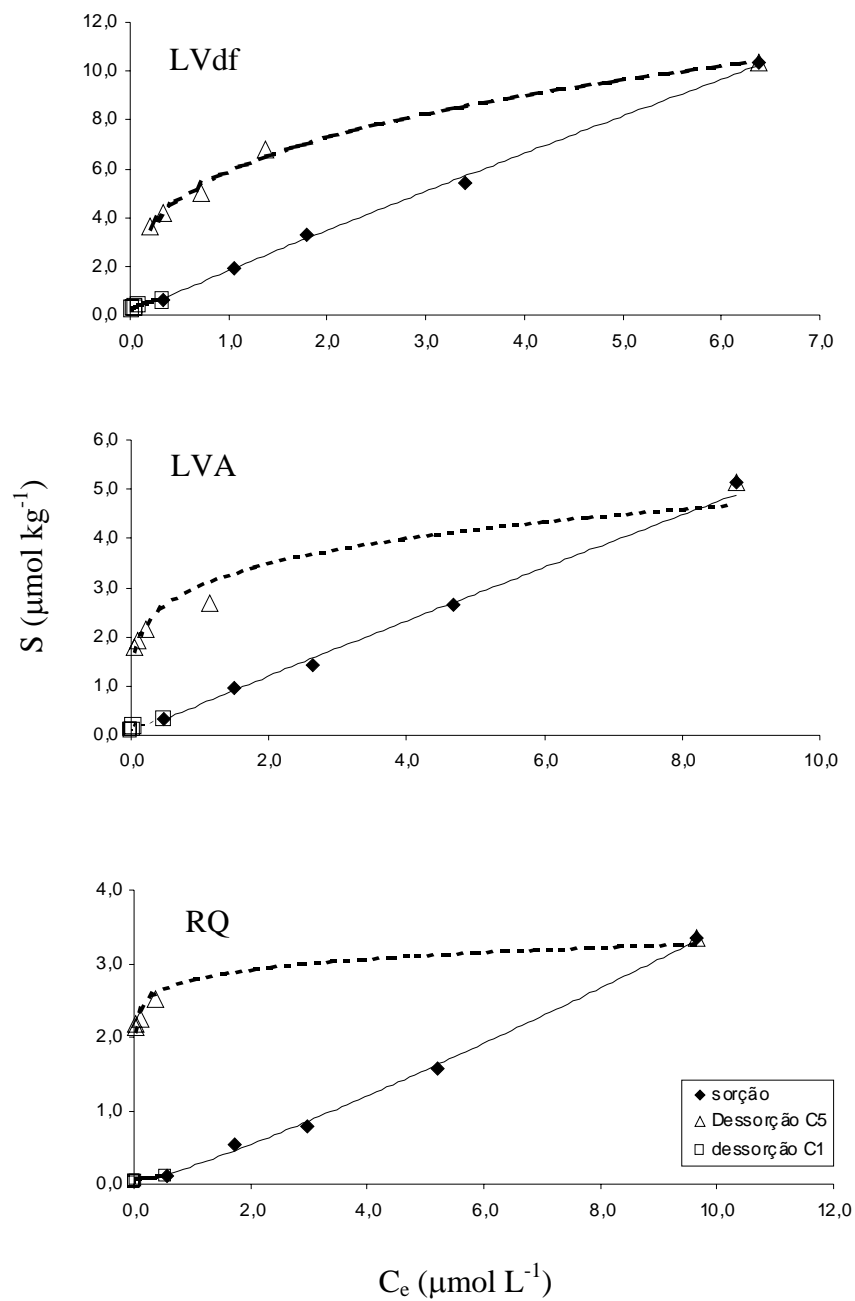


Figura 5 - Isothermas de sorção (linha contínua) e dessorção (linhas tracejadas) de imazaquin em duas concentrações: C1 ($0,67 \mu\text{mol L}^{-1}$) e C5 ($10,72 \mu\text{mol L}^{-1}$) em amostras de um Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

Porém, neste valor de pH foi obtido o maior valor de K_d para as amostras subsuperficiais, sendo atribuído tal fato ao aumento da hidrofobicidade do imazaquin decorrente da diminuição da solubilidade em água com a redução da quantidade de formas polares do imazaquin na solução do solo. O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é um indicativo da hidrofobicidade da molécula. Para o imazaquin nota-se uma redução considerável do K_{ow} (cem vezes menor) com a redução do valor de pH de 7,0 para 4,0 (Wepplo, 1991), evidenciando mais uma vez a influência do pH nas propriedades físico-químicas do imazaquin.

Diante do exposto, nota-se que a sorção do imazaquin no solo parece ser resultante da influência mútua de forças eletrostáticas (repulsivas ou atrativas) e de interações hidrofóbicas do imazaquin com a matriz do solo. Rocha et al. (2000) avaliando a sorção de imazaquin em diferentes valores de pH de um latossolo não obtiveram bom ajuste de um modelo proposto por Regitano et al. (1997), que estima a sorção do imazaquin somente pela especiação de sua molécula (aniônica ou neutra) e sua partição na fração orgânica do solo, ignorando as interações com a fração mineral do solo. O modelo foi ajustado às curvas obtidas dos valores de K_{oc} do imazaquin em função dos valores de pH do solo. Se apenas as características físico-químicas da molécula (hidrofobicidade, solubilidade em água) fossem responsáveis pelo processo de sorção do imazaquin, então seria esperado um bom ajuste do modelo aos dados, o que não aconteceu. Os autores, a partir destes resultados, concluíram que outros fatores, como a interação da molécula (dissociada ou na forma neutra) com as cargas variáveis do latossolo, estavam envolvidos no processo de sorção do imazaquin.

Os valores de K_d do imazaquin foram maiores nos solos com maior teor de C.O. e argila (Tabela 7). Correlações positivas entre a sorção do imazaquin e teor de argila e C.O. no solo foram obtidas em vários estudos (Stougaard et al., 1990; Regitano et al., 2000; Che et al., 1992). De modo geral, a sorção do imazaquin é mais relacionada com o teor de C.O. do solo. Loux et al. (1989) avaliando a sorção de imazaquin e imazetapir, herbicidas com estruturas semelhantes do grupo das imidazolinonas, constataram dependência da sorção do imazaquin ao teor de C.O. do solo, diferentemente do imazetapir, que teve a sorção marcadamente influenciada pelo teor de argila. Estas

diferenças entre as moléculas foram atribuídas à existência de um anel aromático adicional na estrutura do imazaquin, conferindo menor solubilidade em água, e conseqüentemente, maior hidrofobicidade do imazaquin comparada à do imazetapir.

O solo LVdf apresentou o maior valor de K_{oc} , com RQ e LVA apresentando valores semelhantes (Tabela 7). Diferenças no valor de K_{oc} indicam mecanismos diferentes de sorção do imazaquin na matriz do solo. Como o RQ e LVA têm baixo teor de C.O. (Tabela 6), as interações hidrofóbicas da molécula com a fração orgânica, neste caso, podem ter menor influência na sorção do imazaquin que forças eletrostáticas entre os colóides do solo e o pesticida. Goetz et al. (1986) constataram que os principais componentes relacionados à sorção do imazaquin em um solo com baixo teor de C.O. ($\leq 1\%$) e baixo valor de pH foram a caulinita e os óxidos de Fe e Al.

O modelo de Freundlich também ajustou satisfatoriamente as isotermas de dessorção do imazaquin, constatado pelos altos valores de r^2 (Tabela 8, Figura 6). De modo semelhante à sorção, os valores de $K_{f(des)}$ foram maiores nos solos com maiores teores de C.O. no solo e argila (Tabela 8). Os valores de $K_{f(des)}$ foram maiores que seus respectivos $K_{f(sor)}$ (Tabelas 6 e 7), indicando que o processo de dessorção do imazaquin envolve mecanismos com maior energia de ligação que a sorção. Esta não-singularidade ou histerese no processo de sorção-dessorção foi avaliada através do índice de histerese (N_{sor}/N_{des}), que estabelece uma relação entre o grau de linearidade da sorção e o grau de linearidade da dessorção. Quanto maior este índice, maior a histerese e maior será a irreversibilidade do processo de sorção (Seybold & Mersie, 1996). Na tabela 8 observa-se que ocorreu histerese em todos os solos, com maior intensidade no RQ. As principais causas relacionadas à histerese são: artifícios relacionados ao método; transformações químicas ou biológicas do composto original; frações irreversíveis ou resistentes de compostos sorvidos; impossibilidade de estabelecer equilíbrio químico entre a fase sorvida e em solução (Pigantello, 2000). Para compostos orgânicos hidrofóbicos, o principal mecanismo envolvido na histerese é a difusão do soluto através da estrutura da M.O. do solo, com a taxa de dessorção sendo mais lenta que a cinética de sorção (Huang et al., 2003). Esta última hipótese parece não ser válida para o caso do imazaquin nos

solos estudados, haja vista que a histerese ocorreu com menor intensidade nos solos com maior teor de C.O. no solo.

A histerese também foi maior nas concentrações mais altas (Tabela 8), demonstrando dependência da concentração do soluto na fase solução. Resultado também verificado em outros trabalhos (Gan et al., 1994; Berglöf et al., 2002). Gan et al. (1994) também constataram histerese na dessorção de imazetapir com valores de N bastante próximos dos resultados obtidos neste trabalho ($N_{\text{sor}} = 0,9 - 1,0$ e $N_{\text{des}} = 0,2 - 0,5$).

Tabela 8. Coeficiente de Freundlich para dessorção ($K_{f(\text{des})}$), grau de linearidade (N), coeficiente de determinação (r^2) e índice de histerese ($N_{\text{sor}}/N_{\text{des}}$) determinados em amostras de um Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

Solos	Concentração	$K_{f(\text{des})}$	N_{des}	r^2	Dessorvido	$N_{\text{sor}}/N_{\text{des}}$
	$\mu\text{mol L}^{-1}$	$(\mu\text{mol Kg}^{-1}) (\text{L } \mu\text{mol}^{-1})^N$			%	
RQ	0,67	0,11 (0,03)	0,11 (0,01)	0,96	47,6 (3,4)	10,54
	10,72	2,57 (0,22)	0,05 (0,01)	0,89	28,1 (5,5)	23,20
LVA	0,67	0,35 (0,01)	0,22 (0,01)	0,98	57,2 (1,0)	4,32
	10,72	3,70 (0,06)	0,17 (0,01)	0,99	46,9 (1,5)	5,59
LVdf	0,67	1,17 (0,09)	0,42 (0,03)	0,99	56,6 (0,8)	2,21
	10,72	5,91 (0,36)	0,32 (0,06)	0,97	54,8 (2,7)	2,90

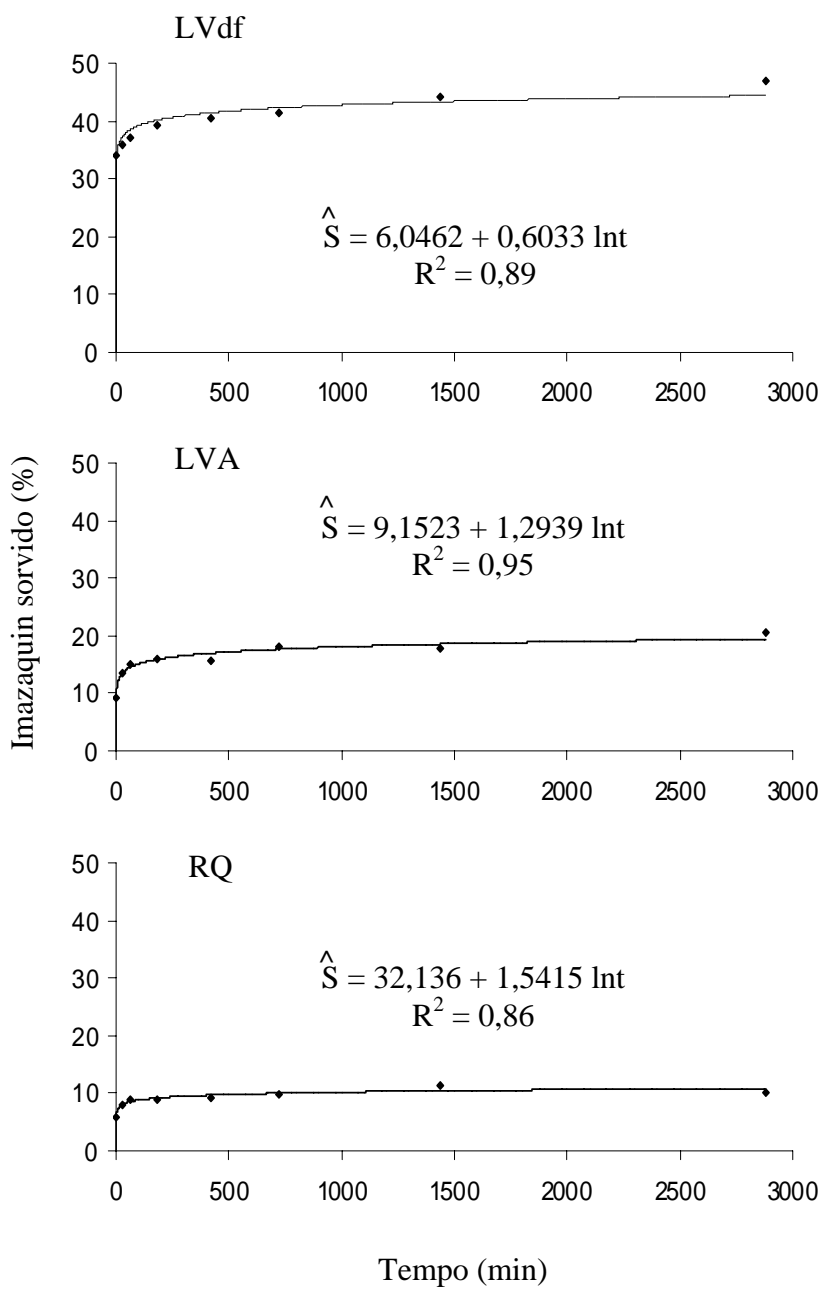


Figura 6 - Modelo de Elovich aplicado aos dados de cinética de sorção de imazaquin no: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

O modelo de Elovich apresentou bom ajuste aos dados experimentais (Tabela 9, Figura 6), demonstrando que a sorção do imazaquin ocorreu em duas fases. A primeira fase é rápida e ocorre nos primeiros minutos de contato do pesticida com o solo (Figura 6). Em razão das características do método “batch” esta fase é favorecida pela maior exposição dos sítios de equilíbrio devido à elevada relação solo:solução (5 g solo: 10 mL solução) e a agitação. A segunda fase é lenta, dependente do tempo.

O LVdf apresentou o maior valor percentual de imazaquin sorvido na fase instantânea em relação ao total aplicado, representada pelo valor $[1/Y \ln (XY)]$ (Tabela 9). Tal resultado pode ser atribuído ao maior teor de argila e C.O. do solo verificado no LVdf, o que faz com que a superfície de contato do pesticida com este solo seja maior quando comparada aos demais solos. Já para os demais solos a fração sorvida instantaneamente foi menor, correspondendo a 44,46% no LVA e 58,97% no RQ do imazaquin sorvido no solo. Regitano et al. (2002) avaliando a cinética de sorção do clorotalonil também observaram sorção significativa nos primeiros minutos de contato do pesticida com o solo. Este comportamento na cinética de sorção é bastante comum para um grande número de pesticidas.

Tabela 9. Parâmetros cinéticos da Equação de Elovich aplicados ao Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf)

Solo	Parâmetros de Elovich			$S_{total}^{1/}$	$S_{lenta}^{2/}$
	$1/Y \ln (XY)$	$1/Y$	R^2		
	%				%
LVdf	32,14	1,5415	0,86	46,93	31,51
LVA	9,15	1,2939	0,95	20,58	55,54
RQ	6,05	0,6033	0,89	10,26	41,03

^{1/}Percentagem sorvida após período de equilíbrio de 48 h (¹⁴C-imazaquin aplicado = 100%). ^{2/} Percentagem sorvida na fase lenta em relação ao sorvido ¹⁴C-imazaquin sorvido = 100%)

A baixa capacidade de sorção aos colóides do solo do imazaquin é confirmada neste estudo de cinética, haja vista que a quantidade total de imazaquin sorvida não foi superior a 47% no LVdf e 11% no RQ (Tabela 9). Estes resultados corroboram os baixos valores de K_d obtidos no ensaio de isotermas de sorção (Tabela 7). Como para os valores de K_d , a quantidade total de imazaquin sorvida (S_{total}) aumentou nos solos com maior teor de argila e C.O. no solo (Tabela 9). Já a quantidade de imazaquin sorvido na fase lenta (S_{lenta}) não apresentou tendência de comportamento relacionado aos componentes do solo avaliados, com o LVA apresentando a maior fração de imazaquin sorvido nesta fase.

A cinética de sorção na fase lenta, representada pelo valor $(1/Y)$ do modelo de Elovich, expressa a velocidade de sorção do imazaquin na fase lenta do processo de sorção. O valor $(1/Y)$ aumentou nos solos com maior teor de argila e C.O. no solo, com o LVdf apresentando o maior valor (Tabela 9). Porém, o valor $(1/Y)$ não apresentou relação S_{lenta} , como pode ser observado para o LVA que mesmo tendo valor de $(1/Y)$ intermediário apresentou o maior valor de S_{lenta} . Já Regitano et al. (2002) encontrou correlação positiva entre o valor $(1/Y)$ e S_{lenta} na cinética de sorção de clorotalonil.

A sorção de compostos orgânicos na fase lenta tem sido atribuída principalmente a um mecanismo de transferência de massa difusivo. A difusão é um processo aleatório sob a influência de um gradiente de concentração e ocorre no solo devido à natureza porosa de suas partículas constituintes (Pignatello & Xing, 1996).

A Lei de Fick pode ser utilizada para determinar se na sorção de um composto ocorrem processos relacionados à difusão. Considera-se a ocorrência de processos difusivos na sorção quando se obtém uma relação entre a quantidade sorvida do composto e o valor da raiz quadrada do tempo de equilíbrio (Koodana et al., 1993; Regitano et al., 2002). O bom ajuste verificado para o imazaquin sorvido em função da raiz quadrada do tempo indica que provavelmente a sorção na fase lenta é controlada, ou ao menos influenciada, pela difusão do pesticida na matriz do solo (Figura 7). Quanto maior foi o valor do coeficiente de determinação (r^2) da relação da quantidade de imazaquin sorvido e a raiz quadrada do tempo de equilíbrio, maior foi o valor de $(1/Y)$,

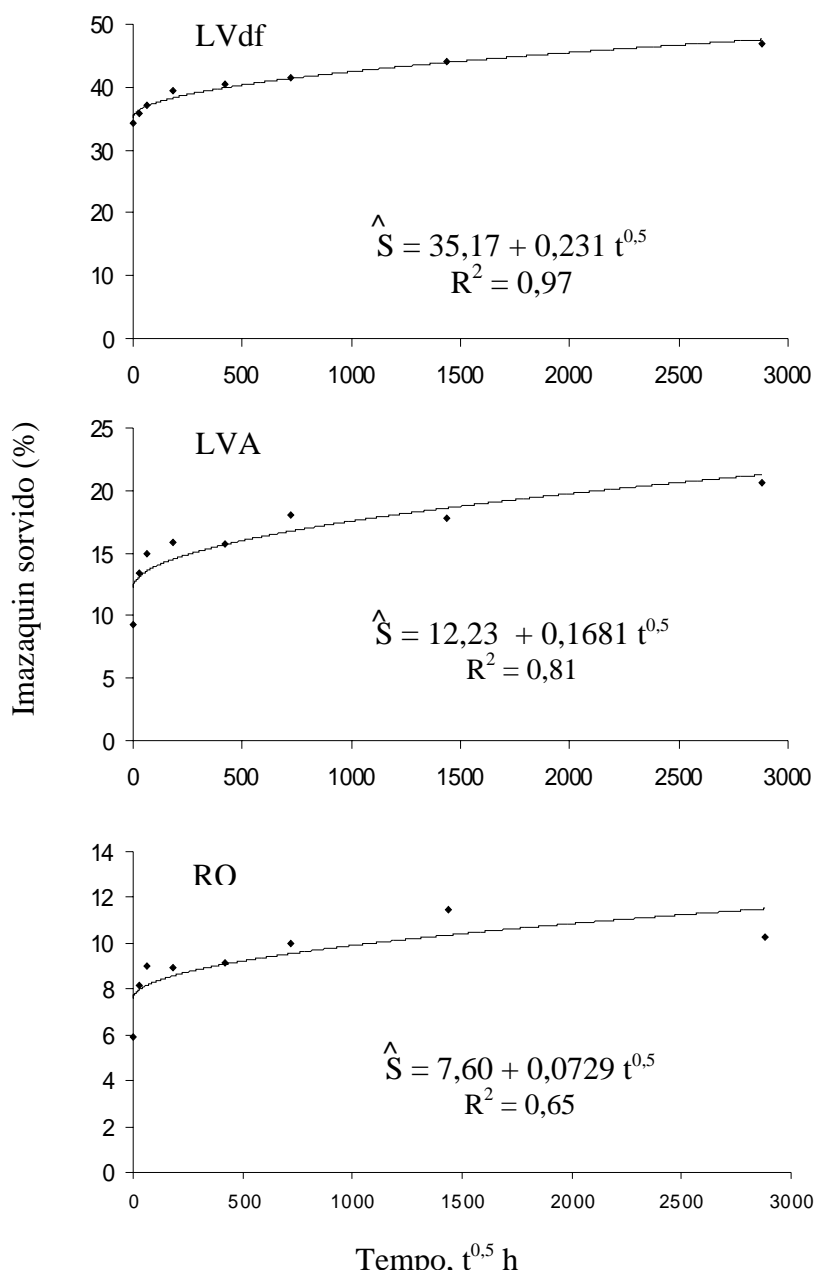


Figura 7 - Quantidade de imazaquin sorvido em função da raiz quadrada do tempo para o Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)

que expressa a velocidade da sorção na fase lenta. Este resultado também é uma evidência que a sorção na fase lenta é relacionada à difusão.

Dentre os possíveis mecanismos de difusão, aquele relacionado com a matéria orgânica tem se revelado extremamente importante na sorção de compostos orgânicos, como os pesticidas. De acordo com Brusseau et al. (1991b) a matéria orgânica é uma substância porosa composta de polímeros dentro da qual o soluto pode difundir. Estas considerações, porém, são válidas para compostos orgânicos hidrofóbicos, não-iônicos. No caso do imazaquin, devido ao seu caráter anfótero a maior parte das moléculas encontram-se dissociadas nos valores de pH do solo geralmente empregados nestes estudos ($\text{pH} > 5,0$), reduzindo consideravelmente sua hidrofobicidade. Desta forma, outros mecanismos de difusão, como a difusão intrapartícula, podem estar envolvidos na difusão do imazaquin no solo. Porém, as evidências que confirmam este mecanismo de sorção não são conclusivas, sendo necessários estudos de cinética mais aprofundados para elucidar o processo de sorção lenta de pesticidas no solo.

4.4 Conclusões

1. Os coeficientes de sorção do imazaquin foram baixos para todos os solos, com a menor sorção sendo observada no RQ que apresenta baixos teores de argila e carbono orgânico do solo.
2. Os coeficientes de dessorção do imazaquin foram maiores que seus coeficientes de sorção, demonstrando ocorrer histerese na dessorção. A histerese foi observada em todos os solos.
3. A sorção do imazaquin ocorreu em duas fases, sendo que a segunda fase, mais lenta, é influenciada por processos difusivos.

5 SORÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO DO DIURON EM CLASSES DE AGREGADOS DE UM LATOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a sorção de diuron em função do tempo de incubação, do tamanho dos agregados do solo e a interação entre estes fatores. O solo utilizado foi um Latossolo Vermelho distrófico. Para realizar o fracionamento do solo, procedeu-se o peneiramento em água, visando obter agregados estáveis em água. Os agregados foram divididos em 5 classes: < 2 mm; 2,0-1,0; 1,0-0,5; 0,5-0,25 e 0,25-0,125 mm. A umidade utilizada no experimento foi baseada na capacidade de retenção de água dos agregados, e correspondeu a 75 % da capacidade de retenção de água de cada classe de agregado. As amostras de solo foram incubadas com diuron e extraídas em 5 tempos: 0, 7, 30, 60 e 90 dias após a aplicação. A extração foi realizada em colunas de vidro com 10 g de solo, utilizando-se primeiramente uma solução de CaCl_2 0,005 mol L^{-1} e na seqüência metanol. Houve correlação negativa entre o diuron extraído em solução de CaCl_2 e o conteúdo de carbono orgânico no solo. Não foi observada interação entre o tempo de incubação e o tamanho dos agregados, evidenciando que a sorção dependente do tempo, neste caso, não está relacionada a estrutura do solo. A fração sorvida de diuron aumentou com o tempo de incubação, indicando que o processo de sorção é dependente do tempo.

TIME-DEPENDENT SORPTION OF DIURON IN SOIL AGGREGATES OF A LATOSSOLO VERMELHO DISTRÓFICO

Summary

The aim of this study was to evaluate the time-dependent sorption of diuron and the influence of the soil aggregate size in this process. The soil used was a Latossolo Vermelho distrófico. The soil was sieved into the water in order to obtain water stable aggregates. The aggregates were divided in 5 classes: < 2 mm; 2,0-1,0; 1,0-0,5; 0,5-0,25 e 0,25-0,125 mm. The moisture was based in the water retention capacity of the aggregate and corresponded to 75% of the water retention capacity of each aggregate fraction. The samples of soil was aged with diuron and extracted in 5 periods: 0, 7, 30,60 and 90 days after application. The extraction was performed in columns filled with 10 g of soil and it was used a 0,005 mol L⁻¹ CaCl₂ solution. Afterwards, the samples were extracted with methanol. It was noted negative correlation between extracted diuron in CaCl₂ solution and organic carbon content. It was not observed interaction between the incubation period and aggregate size, demonstrating that the time dependent sorption, in this case, is not related to the soil structure. The sorbed fraction of the diuron increased during the aging, indicating that the sorption process is time-dependent.

5.1 Introdução

A sorção de pesticidas em solos e sedimentos tem sido bastante estudada, porém, muitas vezes considera-se a sorção de pesticidas como um fenômeno instantâneo, onde o equilíbrio químico é atingido rapidamente. Este conceito é baseado em estudos de cinética onde se atinge o equilíbrio num período entre 24 e 48 horas. Porém, pequenas

mudanças na fração sorvida não são percebidas na escala de tempo utilizada nestes estudos. Para pesticidas tem sido verificado que a sorção muitas vezes ocorre de forma lenta, podendo ser atingido o equilíbrio após meses ou até anos. Em muitos casos a sorção obedece a um modelo bicontínuo onde primeiramente ocorre uma fase rápida, instantânea, seguida por uma fase lenta, gradual, que faz com que o processo de sorção ocorra sob condições de não-equilíbrio (Pignatello, 2000).

Como consequência da sorção sob condições de não-equilíbrio, tem sido constatado a formação de frações resistentes à dessorção com o tempo de contato do composto com o solo. Isaacson & Frink (1984) estudando a sorção de fenol, 2-clorofenol e 2,4-diclorofenol em sedimentos, observaram que em alguns casos formou-se uma fração resistente de até 90% do produto inicialmente aplicado, mesmo para um tempo de contato relativamente curto de 50 horas. Da mesma forma, Hatzinger & Alexander (1995) avaliando o efeito do tempo na extração de fenantreno e 4-nitrofenol, observaram significativa redução da extração destes compostos com o tempo, utilizando butanol como solvente orgânico.

Vários mecanismos têm sido propostos na tentativa de elucidar a dinâmica da sorção lenta, sob condição de não-equilíbrio. Dentre os possíveis mecanismos propostos, destaca-se a difusão do composto nos poros de partículas e agregados (Pignatello & Xing, 1996). Evidências experimentais demonstram existir um fator limitante de taxa relacionado à obstrução/construção do soluto nas paredes dos poros. Steinberg et al. (1987) obtiveram aumento da taxa de mineralização de compostos orgânicos incubados em solo por longo período de tempo através da desagregação do solo utilizando ultrassom. Este resultado demonstra que parte do composto poderia estar seqüestrado nos poros dos agregados. De modo semelhante, Hatzinger & Alexander (1995) observaram aumento da taxa de mineralização de fenantreno após a desagregação do solo, sendo este resultado obtido tanto para o tratamento onde houve incubação (maior difusão do composto nos poros) quanto para o tratamento onde a extração foi realizada logo após a aplicação do fenantreno. O aumento da taxa de mineralização é um indicativo da maior biodisponibilidade do composto com a desagregação do solo, o que leva à conclusão que de alguma forma a estrutura dos agregados participa do processo de sorção de

compostos orgânicos no solo. Como existem diferenças na composição química e na porosidade entre classes de agregados (Ashman et al., 2003), é possível que a retenção e a disponibilidade de pesticidas nestas classes apresentem comportamento distinto. Linnquist et al. (1997) observaram que a adsorção de fósforo aumentou com a diminuição do diâmetro médio dos agregados. A extração do fósforo foi inversamente proporcional ao tamanho dos agregados, sendo estes resultados atribuídos à difusão do fósforo no interior dos agregados.

O diuron é um herbicida não ionizável, com baixa solubilidade em água (42 mg L^{-1} a 25°C) e aplicado em pré-emergência para controle de plantas daninhas associadas à diversas culturas. Apresenta alta estabilidade em condições laboratoriais (Khadrani et al., 1999). Seu comportamento no solo é fortemente influenciado pelo teor de carbono orgânico no solo.

O objetivo deste estudo foi avaliar a sorção do diuron em função do tempo de incubação e do tamanho do agregado do solo, assim como a interação destes dois fatores.

5.2 Material e Métodos

Ensaio de incubação

O experimento foi conduzido em triplicata utilizando o delineamento inteiramente casualizado com esquema fatorial 5×5 (cinco classes de agregado e cinco tempos de incubação).

Pesticida

A molécula selecionada é o diuron (Figura 8), herbicida não ionizável com baixa solubilidade em água (42 mg L^{-1} a 25°C), pertencente ao grupo das feniluréias. Será utilizado no experimento a molécula técnica e seu respectivo isótopo radioativo ^{14}C -diuron, com marcação (^{14}C) nos carbonos do anel (atividade específica = $15,32 \text{ mCi mmol}^{-1}$; pureza radioquímica $> 99\%$).

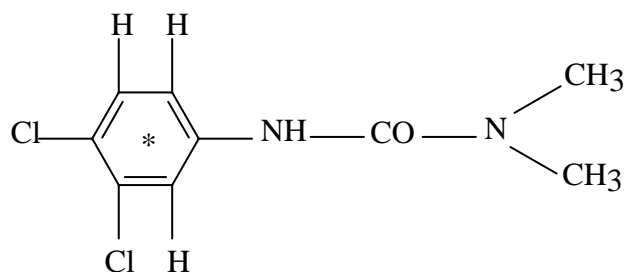


Figura 8 - Estrutura química do diuron e indicação da marcação do ^{14}C

Solo

Foi coletada amostra da camada superficial de um Latossolo Vermelho distrófico textura muito argilosa da região de Piracicaba – SP. Para efetuar o fracionamento do solo, os agregados foram divididos em 5 classes: < 2 mm; 2,0-1,0; 1,0-0,5; 0,5-0,25 e 0,25-0,125 mm. Para todas as classes, o peneiramento foi realizado com o solo imerso em água, obtendo-se assim agregados estáveis em água. O método de obtenção de agregados estáveis em água foi adaptado de Yoder (1936). O peneiramento, sob leve agitação, foi realizado até que não fosse constatada argila dispersa na água, indicando a estabilidade dos agregados. Após o peneiramento as amostras de cada classe de agregados foram distribuídas em placas de petri e secas em estufa com circulação de ar a 40°C até obtenção de massa constante do solo.

As características químicas foram determinadas de acordo com Raij & Quaggio (1983). A análise granulométrica foi realizada de acordo com Camargo et al. (1986). O Fe total (Fe_2O_3) e Al total (Al_2O_3) foram extraídos com H_2SO_4 18 mol L^{-1} (Vettori, 1969) e os minerais de argila predominantes foram identificados por difração de raios-X (Jackson, 1969).

Umidade de incubação

A umidade de incubação foi determinada com base na capacidade de retenção de água de cada classe de agregado, haja vista que esta característica do solo varia para cada classe, em virtude da diferença na porosidade entre as classes. Para determinação da umidade foram utilizadas triplicatas de 2,0 g de solo de cada classe de agregado. As amostras foram colocadas em placas de petri com papel de filtro na base. No papel de filtro foi aplicada água destilada que por capilaridade saturou a amostra de solo. As amostras saturadas foram transferidas para outra placa de petri e secas em estufa a 40⁰C. A umidade foi obtida pela diferença entre a massa do solo úmido e a massa do solo seco, sendo adotada a umidade para incubação equivalente a 75% da capacidade de retenção de água para cada fração.

Incubação

Em frascos de vidro de 500 mL com tampa foram adicionados 11,5 g das amostras de agregado seco. O diuron foi aplicado num volume de 2 mL de uma solução de CaCl₂ 0,005 mol L⁻¹ numa concentração de 37,33 mg L⁻¹, equivalente a 8 Kg ha⁻¹ de ingrediente ativo (duas vezes a dose máxima de campo). A umidade (75% da capacidade de retenção de água) foi corrigida em base gravimétrica utilizando água destilada. Semanalmente foi verificada e corrigida a umidade.

Extrações

As extrações foram realizadas em 5 tempos: 0, 07, 30, 60 e 90 dias. Os agregados foram secos em estufa a 40⁰C e acondicionados em colunas de vidro (seringas) com capacidade de 20 mL. A parte inferior e superior das colunas foram preenchidas com lã de vidro. As colunas de vidro foram saturadas com água e conectadas em câmara de extração à vácuo, que exerceu uma pressão negativa nas colunas, extraíndo a solução do solo que foi coletada em frascos de 30 mL dispostos no interior da câmara. Foram

realizadas quatro extrações: três com água destilada e uma com metanol. O volume de lixiviado coletado correspondeu a aproximadamente cinco poros-volume. Após as quatro extrações os agregados nas colunas foram novamente secos em estufa a 40°C e submetidos à oxidação em oxidador biológico para detecção da radioatividade remanescente no solo por espectrometria de cintilação líquida (ECL).

5.3 Resultados e Discussão

Na tabela 10 são apresentados os resultados das análises químicas e físicas das frações de agregados do LVd. Houve correlação positiva entre o tamanho dos agregados e os valores da capacidade de troca de cátions (CTC) ($r^2 = 0,91$, nível de significância de 10%). A capacidade de troca de cátions está relacionada, entre outras características, ao teor de carbono orgânico do solo (C.O.). O valor do C.O. foi menor nas menores frações de agregados ($r^2 = 0,86$, nível de significância de 15%). Desta forma, a correlação encontrada entre a CTC e os agregados pode ser função da relação existente entre o C.O. e os agregados. Para as outras características estudadas não foi constatado nenhum tipo de correlação.

Tabela 10. Características químicas e físicas de frações de agregado de um Latossolo Vermelho distrófico

Agregados (mm)	pH _(CaCl₂)	C g Kg ⁻¹	CTC mmol _c Kg ⁻¹	Fe ₂ O ₃g Kg ⁻¹	Al _s O ₃	Areia	Silte	Argila
2,0 – 1,0	4,7	13,4	128,7	68,3	216,8	220	140	640
1,0 - 0,5	4,7	11,6	120,3	70,4	215,7	200	160	640
0,5 - 0,25	4,6	11,6	87,1	65,8	217,9	230	150	620
0,25 – 0,125	4,6	8,7	77,6	57,2	188,5	330	130	540
< 2	4,6	13,4	93,9	61,5	199,4	260	160	580

Correlações positivas entre C.O. e tamanho de agregados têm sido observadas em inúmeros trabalhos (Elliot, 1986; Unger, 1997; Ashman et al., 2003). Puget et al. (1995)

sugeriram que o maior teor de C.O. associado aos agregados de tamanho maior seria devido à proteção contra degradação, em função das condições oferecidas pelos macroagregados. Outra hipótese sugerida pelos autores é que somente os agregados de tamanho maior e com maiores teores de C.O. suportariam o processo de peneiramento sem desagregar.

As quantidades de diuron extraído com uma solução de CaCl_2 nas diferentes frações de agregados são mostradas na figura 9. Não houve interação entre o tempo de incubação e o tamanho dos agregados, assim, na figura 9 são apresentados os valores médios de extração para cada fração.

A fração de 0,25 – 0,125 mm teve a maior quantidade de diuron extraído em solução de CaCl_2 . Já a menor extração foi observada nos agregados da fração < 2 mm (Figura 9). O diuron é uma molécula não ionizável, com valor de K_{ow} relativamente alto, com grande afinidade à fração orgânica do solo. Sendo assim, quanto maior o conteúdo de C.O., maior será a sorção do diuron e menor será a quantidade de moléculas passíveis de serem extraídas. Confirmando esta afirmação, foi verificada correlação negativa entre a quantidade de diuron extraído em água e o conteúdo de C.O. ($r^2 = -0,95$, nível de significância de 5%). Nkedi-Kizza et al. (1984) obtiveram alto coeficiente de sorção de Freundlich ($K_f = 24,4$) em um solo com 33,4 g Kg^{-1} de C.O.. Já Luchini (1987), estudando a sorção de diuron em solos com diferentes teores de C.O. obteve um $K_f = 1,94$ em um solo com 6,7 g Kg^{-1} de matéria orgânica. A solubilidade em água do diuron é baixa (42 mg L^{-1} a 25 °C), podendo ser constatada pela baixa quantidade de diuron extraído em solução aquosa em todas as frações de agregados (Figura 9).

Não foram observadas diferenças significativas entre as frações de agregados na extração com metanol (Figura 10). Como também não foi constatada interação entre o tempo de incubação e a quantidade de diuron sorvido. Na figura 10 são mostradas as médias de cada tratamento.

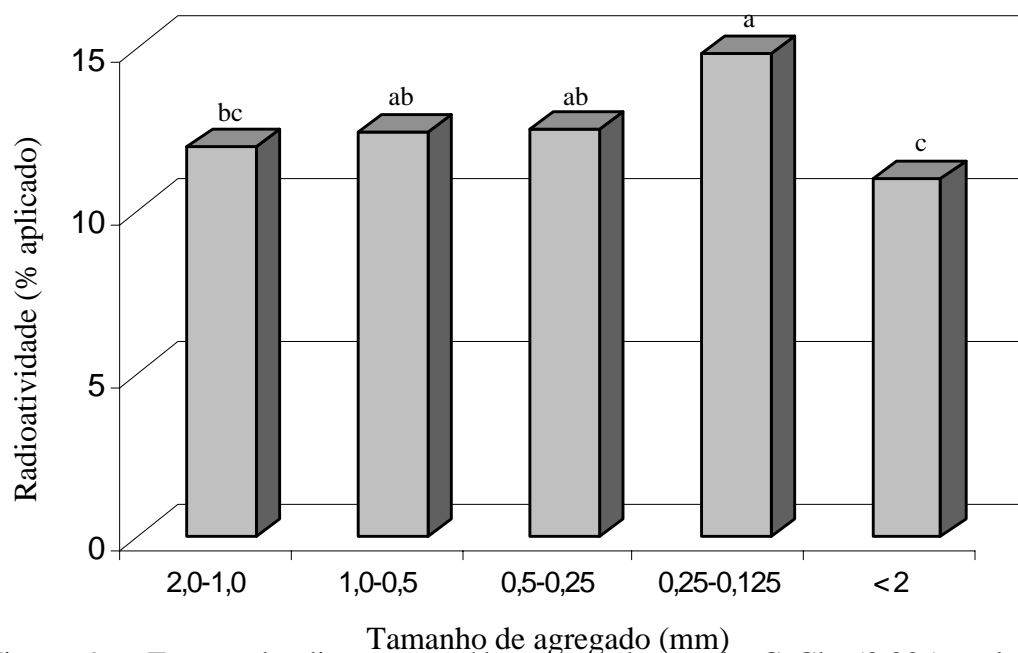


Figura 9 - Fração de diuron extraído com solução de CaCl_2 ($0,005 \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes tamanhos de agregado de um Latossolo Vermelho distrófico (LVd). Média dos tempos de incubação

Ao contrário da fração extraída em solução aquosa, não foi encontrada correlação da quantidade extraída com metanol com nenhuma das características do solo estudadas, inclusive C.O.. Correlação com C.O. seria esperada, haja vista que o diuron é uma molécula hidrofóbica e que tem a sorção estreitamente relacionada ao conteúdo de matéria orgânica (Gaillardon, 1996).

A sorção lenta, dependente do tempo, que ocorre sob condições de não-equilíbrio químico tem sido verificada em vários compostos orgânicos hidrofóbicos, inclusive nos pesticidas. Os mecanismos relacionados a este tipo de retenção de moléculas orgânicas no solo ainda não foram completamente elucidados. Possivelmente, processos de transferência de massa difusiva estão relacionados à sorção dependente do tempo (Brusseau et al., 1991b).

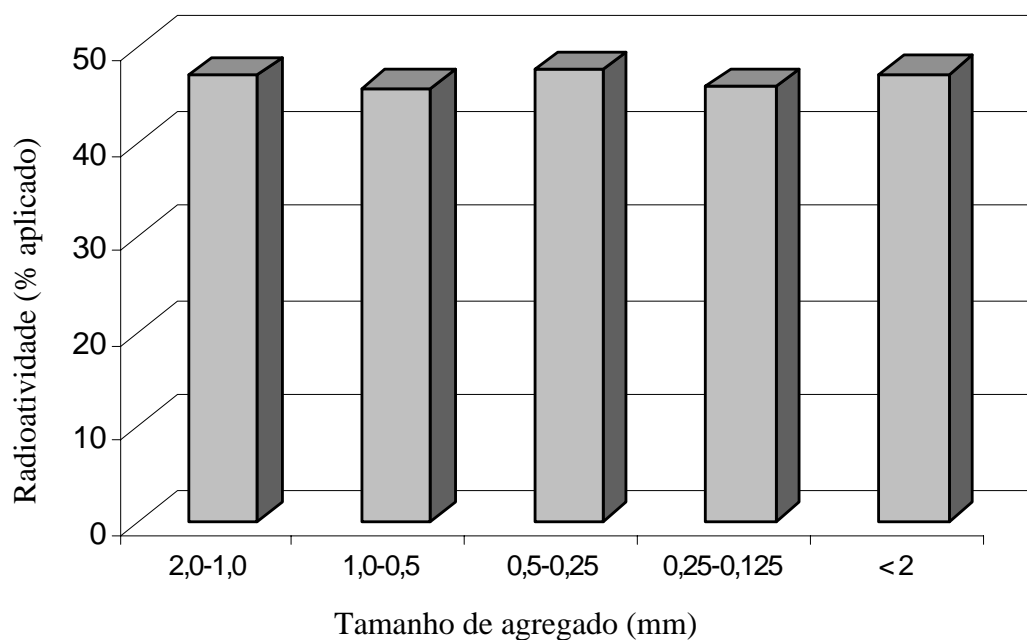


Figura 10 - Fração de diuron extraído em metanol em diferentes tamanhos de agregado de um Latossolo Vermelho distrófico (LVd). Média dos tempos de incubação

Conceitualmente, difusão é um processo de movimento aleatório sob a influência de um gradiente de concentração. Nos agregados do solo pode ocorrer a difusão de compostos orgânicos por várias maneiras: através do filme de solução que envolve as superfícies sólidas; através de poros de partículas ou de microagregados do solo; e através da matriz orgânica, com o soluto penetrando sua estrutura (Pignatello & Xing, 1996).

Na hipótese da difusão nos agregados, o movimento do soluto no agregado seria retardado pela tortuosidade inerente à microporosidade do solo e à partição do composto entre a solução do solo e a matéria orgânica recobrando as paredes internas dos poros (Steinberg et al., 1987). Como as frações de agregados de um solo apresentam diferenças quanto à sua estrutura (porosidade) e composição química (%C), seria esperado que a sorção ao longo do tempo para essas frações também apresentasse

diferenças. Porém, neste estudo não foi constatada interação significativa entre as frações de agregados e o tempo de incubação, o que indica que a sorção do diuron no tempo (fase lenta) não foi influenciada pelas frações de agregados. Se a difusão nos microporos dos agregados fosse relevante para o processo de sorção-dessorção do diuron, a extração da molécula ao longo do tempo de incubação apresentaria diferenças para cada fração, o que não aconteceu.

Porém, há evidências experimentais que apontam para a ocorrência de difusão nos micro e nanoporos dos agregados. Steinberg et al. (1987) extraíram a fração resíduo-ligado de compostos alifáticos halogenados através de vigorosa desagregação do solo. Os autores também avaliaram a mineralização de resíduo-ligado de fenantreno em amostras de solos agregados e desagregados utilizando ultra-som. Foi verificado que a taxa de mineralização aumentou nas amostras desagregadas, porém, uma porção considerável do fenantreno permaneceu retida no solo. Uma possível causa para este resultado seria a fração remanescente no solo desagregado estar associada com microagregados estáveis que não foram desagregados com o tratamento com ultra-som.

Analogias com solutos inorgânicos podem ser válidas na tentativa de melhor compreender o processo de retenção no solo. Camargo et al. (1979) estudando a influência de tamanhos de agregado na adsorção de fosfato não encontraram diferença na adsorção instantânea de fosfato em agregados de diferentes tamanho, porém verificaram que a taxa de difusão diminuiu com o tamanho dos agregados, indicando que, no caso do fosfato, a porosidade influencia a difusão do soluto nos agregados. Ainda com relação à adsorção de fosfato, Linquist et al. (1997) observaram menor extração de fósforo em agregados de maior tamanho, sendo atribuído tal resultado à difusão do fósforo nos agregados. Quanto maior o agregado mais inacessível estaria o fósforo, dificultando sua extração.

O percentual de formação de resíduo-ligado do diuron nas frações de agregados é mostrado na figura 11. Como neste caso também não foi verificada interação entre o tempo de incubação e a fração de resíduo-ligado, são apresentadas apenas as médias das frações de agregado. A fração com maior percentual de resíduo-ligado de diuron foi 0,25-0,125 mm, que apresenta menor conteúdo de C.O. Como o diuron é uma molécula

não ionizável, com alta afinidade à matriz orgânica, seria esperada uma correlação positiva entre a formação de resíduo-ligado e conteúdo de C.O. Uma hipótese para explicar este resultado é a diferença no grau de humificação comumente observada entre as frações de agregado. Normalmente, as menores frações apresentam maior humificação (Christensen, 1992). No caso da fração 0,25-0,125 mm o menor conteúdo de C.O. poderia ser compensado por um maior grau de humificação da matéria orgânica.

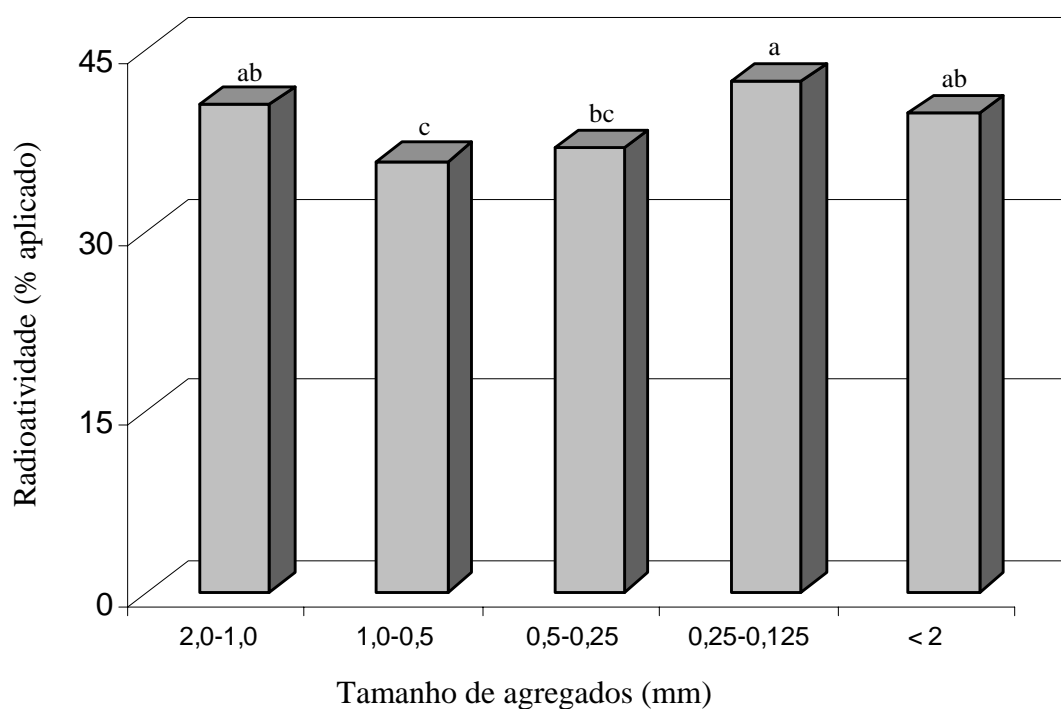


Figura 11 - Fração de diuron resistente à extração (resíduo-ligado) em diferentes tamanhos de agregados de um Latossolo Vermelho distrófico (LVd). Média dos tempos de incubação

Os valores médios, para cada tempo de incubação, do diuron extraído em solução de CaCl_2 , em metanol e na forma de resíduo-ligado são apresentados na figura 12. A fração de diuron extraído em solução aquosa apresentou os menores valores durante o período de incubação, com exceção à primeira extração, logo após a aplicação do

herbicida. A menor quantidade de diuron extraído em solução aquosa pode ser explicada pela sua baixa solubilidade em água (42 mg L^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Houve um abrupto decréscimo do diuron extraído nesta solução (superior a 50%) 7 dias após a aplicação do diuron. Após este rápido declínio, a quantidade extraída diminuiu lentamente, estabilizando com 60 dias de incubação (Figura 12). Gaillardon (1996) também observou rápida diminuição da concentração do diuron na solução do solo (C.O. = 1,4%) nas duas primeiras semanas após a aplicação do pesticida. A magnitude desta redução foi bastante próxima dos resultados obtidos neste estudo (redução variando de 46- 57%). Após este período inicial de duas semanas, ocorreu uma estabilização da concentração do diuron, indicando que foi estabelecido o equilíbrio químico entre a fase solução e a fase sólida. De modo semelhante, Oi (1999) observou um comportamento bifásico na extração de imidacloprid, porém a redução foi menos abrupta, ocorrendo estabilização aproximadamente 25 dias após a aplicação do produto.

O diuron extraído com metanol apresentou os maiores valores no tempo inicial de incubação. Ao final do experimento (90 dias), acima de 45% do diuron encontrava-se sorvido. Estes valores são elevados se comparados com aqueles obtidos por Gaillardon (1996), que obteve ao final de 40 dias apenas 7% do diuron sorvido. Analisando a extração do diuron com metanol durante o período de incubação, nota-se 3 fases distintas: na primeira há um aumento da fração extraída nos 7 primeiros dias de incubação; na segunda observa-se um decréscimo gradual até 60 dias; na última fase ocorre uma estabilização da quantidade extraída entre 60 e 90 dias de incubação (Figura 12).

A quantidade extraída de diuron é diretamente relacionada ao processo de sorção-dessorção do diuron aos colóides do solo. A sorção de pesticidas geralmente apresenta um comportamento bifásico, primeiramente ocorrendo uma sorção rápida, instantânea, relacionada aos sítios de sorção mais expostos e superficiais. Em seguida, inicia-se um processo de difusão, sob condição de não-equilíbrio químico, onde as moléculas do soluto sorvidas superficialmente penetram na matriz do solo, difundido-se em microporos de agregados ou na estrutura da matéria orgânica. Estes sítios de sorção

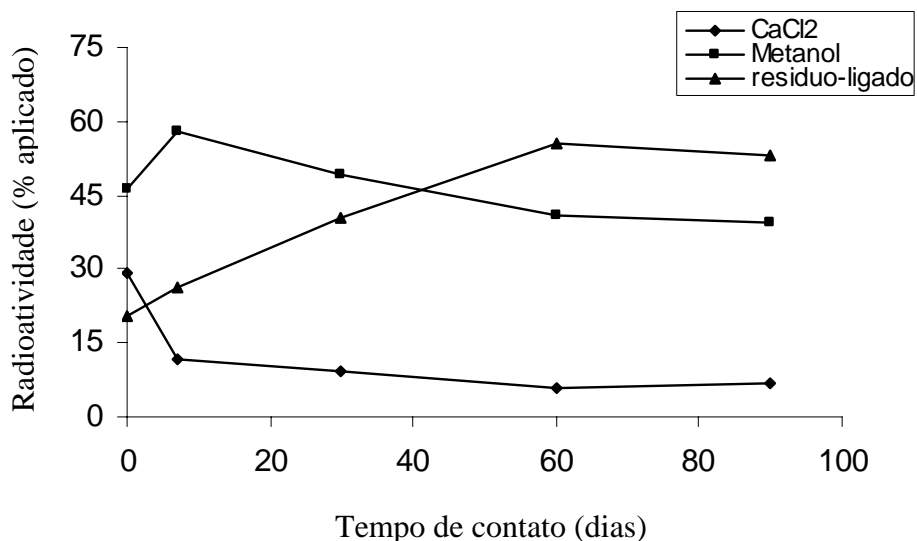


Figura 12 - Distribuição da fração de diuron extraído em solução de CaCl₂, metanol e de resíduo-ligado com o tempo de incubação. Média das frações de agregados

são menos acessíveis e apresentam alta hidrofobicidade, o que dificulta a extração das moléculas na fase aquosa.

Diante do exposto acima, é possível compreender o aumento inicial verificado na quantidade de diuron extraído em metanol e o decréscimo gradativo até o período de 60 dias (Figura 12). Possivelmente, este aumento foi devido à difusão do diuron inicialmente sorvido nos sítios superficiais para sítios de sorção menos acessíveis. Esta hipótese é coerente com o decréscimo abrupto observado na quantidade extraída com solução aquosa no início da incubação (tempo de 7 dias). A redução na extração em água do tempo inicial para o tempo 7 dias (decrécimo de 16%) foi proporcional ao aumento da extração com metanol neste mesmo período (aumento de 12%). Assim pode-se inferir que uma fração das moléculas sorvidas inicialmente nos sítios superficiais e que foi extraída em água, difundiu durante o período de 7 dias para regiões menos acessíveis, só passíveis de extração com metanol, refletindo no aumento da quantidade extraída com este solvente no tempo de 7 dias.

Como já comentado anteriormente, não houve interação entre o tempo de

incubação e as frações de agregado. Desta forma, a difusão não poderia ser relacionada aos microporos dos agregados, pois se assim fosse, as quantidades de diuron extraído em função do tempo para cada fração de agregado, tanto em solução aquosa quanto em metanol, seriam diferentes.

O diuron na forma de resíduo-ligado aumentou de forma gradativa até 60 dias de incubação, estabilizando até a determinação final aos 90 dias. Ao final do período de incubação, acima de 50% do diuron estava na forma de resíduo-ligado (Figura 12). Já Prata et al. (2000) constatou ao final de período de incubação 12% de resíduo-ligado de diuron em um solo com teores de C.O. e argila similares ao utilizado neste experimento. Gevaio et al. (2000) salientam que o termo resíduo-ligado não pode ser considerado de forma absoluta. A fração resistente à extração de um composto dependerá da metodologia empregada, incluindo o solvente orgânico utilizado, método de extração, tempo e intensidade de agitação, entre vários outros fatores. Como neste estudo não foi utilizada agitação visando a preservação da estrutura dos agregados, uma fração do pesticida que seria extraída utilizando agitação permaneceu retida ao solo e foi determinada como fração resistente à extração (resíduo-ligado).

A constatação do aumento de frações resistentes à extração (resíduo-ligado) de compostos orgânicos hidrofóbicos no tempo tem sido verificada em diversos trabalhos na literatura (Gaillardon, 1996; Cox & Walker, 1999; Burauel & Führ, 2000; Semple et al., 2003). A formação de resíduo-ligado é atribuída ao aumento das forças de ligação com o tempo e a penetração do pesticida na matéria orgânica do solo ou nos poros de minerais. Inclui-se entre estes mecanismos a formação de ligações covalentes da molécula original ou de seus metabólitos, sorção dentro de partículas do solo e difusão em micro e macroporos (Gevaio et al., 2000) A formação de resíduo-ligado de pesticidas no solo é um fenômeno de grande importância no estudo do destino destas moléculas no ambiente. Com a formação do resíduo-ligado pode-se reduzir substancialmente a biodisponibilidade e acessibilidade dos compostos, e com isso, reduzir também a mobilidade e atividade biocida devido à forte ligação com a matriz do solo (Burauel & Führ, 2000).

5.4 Conclusões

1. Houve correlação negativa entre o diuron extraído em solução de CaCl_2 e o conteúdo de carbono orgânico no solo.
2. Não foi observada interação entre o tempo de incubação e o tamanho dos agregados, evidenciando que a sorção dependente do tempo, neste caso, não está relacionada a estrutura do solo.
3. A fração sorvida de diuron aumentou com o tempo de incubação, indicando que o processo de sorção é dependente do tempo.

6 CONCLUSÕES GERAIS

O imazaquin apresentou alta mobilidade em coluna para todos os solos estudados, principalmente o mais arenoso.

O transporte do imazaquin nas colunas de solo ocorreu sob condições de não-equilíbrio.

O método do deslocamento miscível apresentou os menores valores de K_d para o imazaquin, comparado ao método “batch”, sendo atribuída esta diferença ao não-equilíbrio no processo de sorção durante o transporte do imazaquin nas colunas.

Os coeficientes de sorção do imazaquin foram baixos para todos os solos, com a menor sorção sendo observada no RQ que apresenta baixos teores de argila e carbono orgânico.

Os coeficientes de dessorção do imazaquin foram maiores que seus coeficientes de sorção, demonstrando ocorrer histerese na dessorção. A histerese foi observada em todos os solos.

A sorção do imazaquin ocorreu em duas fases, sendo que a segunda fase, mais lenta, é influenciada por processos difusivos.

Houve correlação negativa entre o diuron extraído em solução de CaCl_2 e o conteúdo de carbono orgânico no solo.

Não foi observada interação entre o tempo de incubação e o tamanho dos agregados, evidenciando que a sorção dependente do tempo, neste caso, não está relacionada a estrutura do solo.

A fração sorvida de diuron aumentou com o tempo de incubação, indicando que o processo de sorção é dependente do tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, M. How toxic are toxic chemicals in soil? **Environmental Science and Technology**, v.29, p.2713-2717, 1995.

ALTFELDER, S.; STRECK, T.; RICHTER, J. Nonsingular sorption of organic compounds in soil: the role of slow kinetics. **Journal of Environmental Quality**, v.29, p.917-925, 2000.

ASHMAN, M.R.; BROOKES, P.C.; HALLETT, P.D. 2003. Are the links between soil aggregate size class, soil organic matter and respiration simply artifacts of the fractionation procedure? **Soil Biology & Biochemistry**, v.35, 435-444.

BALL, W.P.; ROBERTS, P.V. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. **Environmental Science and Technology**, v.25, p.1237-1249, 1991.

BASHAM, G.W.; LAVY, T.L. Microbial and photolytic dissipation of imazaquin persistence and mobility in three Arkansas soils. **Weed Science**, v, 35, p.576-582, 1987.

BASKARAN, S.; BOLAN, N.S.; RAHMAN A.; TILLMAN, W. Non-equilibrium sorption during the movement o pesticides in soils. **Pesticides Science**, v.46, p.333-43, 1996.

- BHALLA, P.N.; HACKETT, M.; HART, R.G.; LIGNOWSKI, E.M. Imazaquin herbicide. In: SHANER, D.L.; O'CONNOR, S.L (Ed.) **Imidazolinones herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p. 237-245.
- BEIGEL, C; PIETRO, L.D. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: influence of nonequilibrium sorption. **Soil Science Society America Journal**, v.63, p.1077-1086, 1999.
- BENKER, E.; DAVIS, G.B.; BARRY, D.A. Estimating the retardation coefficient of trichloroethene for a sand aquifer low in sediment organic carbon – a comparison of methods. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.30, p.157-178, 1998.
- BERGLÖF, T.; VAN DUNG, T.; KYLING, H. Carbendazin sorption-desorption in Vietnamese soils. **Chemosphere**, v.48, p.267-273, 2002.
- BOUCHARD, D.C.; POWELL, R.M.; CLARK, D.A. Organic cation effects on the sorption of metals and neutral organic compounds on aquifer material. **Journal of Environmental Science and Health**. Part A, v.23, p.585-601, 1988.
- BRUSSEAU, M.L. Impact of chemical and biochemical reactions on transport of environmental pollutants in porous media. In: HUANG, P.M. (Ed.). **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil Science Society of America, 1998, p. 173-189.
- BRUSSEAU, M.L.; RAO, P.S.C. The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption nonequilibrium. **Chemosphere**, v.17, n.9-10, p.1691-1706, 1989.
- BRUSSEAU, M.L.; RAO, P.S.C. Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds. **Environmental Science and Technology**, v.25, p.1501-1506, 1991.

- BRUSSEAU, M.L.; JESSUP R.E.; RAO, P.S.C. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes. **Environmental Science and Technology**, v.25, p.134-142, 1991b.
- BRUSSEAU, M.L.; LARSEN, T.; CHRISTENSEN, T.H. Rate-limited sorption and nonequilibrium transport of organic chemicals in low organic carbon aquifer materials. **Water Resources Research**, v.27, p.1137-1145, 1991a.
- BURAUDEL, P.; FÜHR, F. Formation and long-term fate of non-extractable residues in outdoor lysimeter studies. **Environmental Pollution**, v.108, p.45-52, 2000.
- CAMARGO, O.A.; BI. GGAR, J.W.; NIELSEN, D.R. Transport of inorganic phosphorus in an alfisol. **Soil Science Society America Journal**, v.43, p.884-890, 1979.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônômico de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106).
- CHE, M.; LOUX, M.M.; TRAINA, S.J.; LOGAN, T.J. Effect of pH on sorption and desorption of imazaquin and imazethapyr on clays and humic acid. **Journal of Environmental Quality**, v.21, p. 698-703, 1992.
- CHEN, W.; WAGENET, R.J. Description of atrazine transport in soil with heterogeneous nonequilibrium sorption. **Soil Science Society of America Journal**, v.61, p.360-371, 1997.
- CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. **Advances in Soil Science**, v.20, p.1-90, 1992.

- COX, L.; WALKER, A. Studies of time-dependent-sorption of linuron and isoproturon in soils. **Chemosphere**, v. 38, p.2707-2718, 1999.
- CULLINGTON, J.E.; WALKER, A. Rapid biodegradation of diuron and other phenylurea herbicides by a soil bacterium. **Soil Biology and Biochemistry**, v.31, p.677-686, 1999.
- DOWLING, K.C.; COSTELLA, R.G.; LEMLEY, A.T. Behaviour of the insecticides ethoprophos and carbofuran during soil-water transport. **Pesticide Science**, v.41, p.27-33, 1994.
- ELLIOT, E.T. Aggregate structure and carbon, nitrogen and phosphorus in native and cultivated soils. **Soil Science Society America Journal**, v.50, p.627-633, 1996.
- EMPRESA BRASILEIRA D PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: EMBRAPA, Produção de Informação, 1999. 412p.
- FORTIN, J.; FLURY, M.; JURY, W; STRECK T. Rate-limited sorption of simazine in saturated soil columns. **Journal of Contaminant Hydrology**. v.25, p.219-234, 1997.
- GABER, H.M.; COMFORT, S.D.; INSKEEP, P.; EL-ATTAR, A. A test of the local equilibrium assumption for adsorption and transport of picloram. **Soil Science Society of America Journal**, v.56, p.1392-1400, 1992.
- GAILLARDON, P. Influence of soil moisture on long-term sorption of diuron and isoproturon by soil. **Pesticide Science**, v, 47, p.347-354, 1996.
- GAILLARDON, P. Desorption of diuron and isoproturon from undispersed clay loam soil. **Pesticide Science**, v.51, p. 185-193, 1997.

- GAN, J.Y.; WEIMER, M.R.; KOSKINEN, W.C. Sorption and desorption of imazethapyr and hydroxyimazethapyr in Minnesota soils. **Weed Science**, v.42, p.92-97, 1994.
- GARMERDINGER, A.P.; LEMLEY, A.T.; WAGENET, R.J. Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-chloro-s-triazine herbicides in soil-water systems. **Journal of Environmental Quality**, v.20, p.815-822, 1991.
- GASTON, L.A.; LOCKE, M.A. Fluometuron sorption and transport in Dundee soil. **Journal of Environmental Quality**, v.24, p.29-36, 1995.
- GEVAO, B.; SEMPLE, K.T.; JONES, K.C. Bound pesticide residues in soils: a review. **Environmental Pollution**, v.108, p.3-14, 2000.
- GOETZ, A.J.; WEHTJE, G.; WALKER, R.H.; HAJEK, B. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. **Weed Science**, v.34, p.788-793, 1986.
- GONZALEZ, J.; UKRAINCZYK, L. Transport of nicosulfuron in soil columns. **Journal of Environmental Quality**, v. 28, p.101-107, 1999.
- HATZINGER, P.B.; ALEXANDER, M. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. **Environmental Science and Technology**, v.29, p.537-545, 1995.
- HUANG W.; PENG P.; YU, Z.; FU, J. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. **Applied Geochemistry**, v.18, p.955-972, 2003.

- ISAACSON, P.J.; FRINK, C.R. Non-reversible sorption of phenolic compounds by sediment fractions: the role of sediment organic matter. **Environmental Science and Technology**, v.18, p.43-48, 1984.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis**: advanced course. Madison: American Society of Agronomy, 1969. 894p.
- JOHNSON, J.A.; FARMER, W.J. Batch versus column method for determining distribution of organics between soil and water phases. **Soil Science**, v.155, p.92-99, 1993.
- JURY, W.A.; EBAD, H.; RESKETO, M. Field study of napropamide movement through unsaturated soil. **Water Resource Research**, v.22, p.749-755, 1986.
- KHADRANI, A.; SEIGLE-MURANDI, F.; STEIMAN, R.; VROUMSIA, T. Degradation of three phenylurea herbicides (chlortoluron, isoproturon and diuron) by micromycetes isolated from soil. **Chemosphere**, v. 38, p.3041-3050, 1999.
- KARICKJOFF, S.W.; MORRIS, K.R. Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.7, p.246-252, 1985.
- KOOKANA, R.S.; AYLMOORE, L.A.G.; GERRITSE, R.G. Time-dependent sorption of pesticides during transport in soils. **Soil Science**, v.154, p. 214-225, 1992.
- KOOKANA, R.S.; SCHULLER, R.D.; AYLMOORE, L.A.G. Simulation of simazine transport through soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions. **Journal of Contaminant Hidrology**, v.14, p. 93-115, 1993.

- LEE, J.; HUNDAL, L.S.; HORTON, R.; THOMPSON, M.L. Sorption and transport behaviour of naphthalene in an aggregated soil. **Journal of Environmental Quality**, v.31, p.1716-1721, 2002.
- LEGRAND, M.F.; COSTENTIN, E.; BRUCHET, A. Occurrence of 38 pesticides in various French surface and ground waters. **Environmental Technology**, v.12, p.985-996, 1992.
- LIU, S.L.; WEBER, J.B. Retention and mobility of imazaquin, (AC 252.214), prometyrn, and cinmethylin in soils. **Weed Science**, v.38, p.465-474, 1985..
- LINQUIST, B.A.; SINGLETON, P.W.; YOST, R.S.; CASSMAN, K.G. Aggregate size effects on the sorption and release of phosphorus in an ultisol. **Soil Science Society of America Journal**, v.61, p.160-166, 1997.
- LOUX, M.M.; LIEBL, R.A.; SLIFE, F.W. Availability and persistence of imazaquin, imazethapyr, and clomazone in soil. **Weed Science**, v.37, p.259-267, 1989.
- LUCHINI, L.C. Adsorção-dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em seis solos brasileiros. Piracicaba, 1987. 91 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- MANGELS, G. Behaviour of the imidazolinone herbicides in soil – a review of the literature. In: SHANER, D.L.; O’CONNOR, S.L. (Ed.). **The imidazolinone herbicides**. Boca Raton: CRC, 1991. cap.16, p.191-209.
- MARAQA, M.A.; ZHAO, X.; WALLACE, R.B.; VOICE, T.C. Retardation coefficients of non-ionic organic compounds determined by batch and column techniques. **Soil Science Society of America Journal**, v.62, p.142-152, 1998.

- MARAQA, M.A. Effects of fundamental differences between batch and miscible displacement techniques on sorption distribution coefficient. **Environmental Geology**, v.41, p.219-228, 2001.
- McCALL, P.J.; AGIN, G.L. Desorption kinetics of picloram as affected by residence time in the soil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.4, p.37-44, 1985.
- MILLER, C.T.; WEBER, W.J. Modelling organic contaminant partitioning in groundwater. **Ground Water**, v.22, p.584-592, 1984.
- MUSUMECI, M.R.; NAKAGAWA, L.E.; LUCHINI, L.C.; MATALLO, M.B.; ANDREA, M.M. Degradação do diuron-C¹⁴ em solo e em plantas de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*). **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.30, p.775-778, 1995.
- NIELSEN, D.R.; Van GENUCHTEN, M.T.; BIGGAR, J.M. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. **Water Resource Research**, v.22, p.89-108, 1986
- NKEDI-KIZZA, P; BRUSSEAU, M.L.; SURESH, P.; RAO, C.; HORNSBY, G. Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and ⁴⁵Ca through soil columns with aqueous and mixed solvents. **Geoderma**, v.46, n.1/3, p.169-192, 1989.
- NKEDI-KIZZA, P.; BIGGAR, J.M.; SELIM, H.M.; Van GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J. DAVIDSON, J.M.; NIELSEN, D.R. On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated Oxisol. **Water Resource Research**, v.20, p.1123-1130, 1984.

- OI, M. Time-dependent sorption of imidacloprid in two different soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.47, p.327-332, 1999.
- OKI, D.S.; GIAMBELLUCA, T.W. DBCP, EDB, and TCP contamination of ground water in Hawaii. **Ground Water**, v.25, p.693-702, 1987.
- PEREIRA, W.E.; HOSTETTLER, F.D. Nonpoint source contamination of the Mississippi river and its tributaries by herbicides. **Environmental Science and Technology**, v.27, p. 1542--1552, 1993.
- PIATT, J.J.; BACKHUS, D.A.; CAPEL, P.D.; EISENREICH, S.J. Temperature-dependent sorption of naphthalene, phenanthrene and pyrene to low organic carbon aquifer sediments. **Environmental Science and Technology**, v.30, p.751-760, 1996.
- PIATT, J.J.; BRUSSEAU, M.L. Rate-limited sorption of hydrophobic organic compounds by soils with well-characterized organic matter. **Environmental Science and Technology**, v.32, p.1604-1608, 1998.
- PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. **Advances in Agronomy**, v.69, p.1-73, 2000.
- PIGNATELLO, J.J.; XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. **Environmental Science and Technology**, v.30, n.1, p.1-11, 1996.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: Influência da matéria orgânica. **Revista Biociências**, v.6, p.17-22, 2000.

- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; VANDERBORGHT, J.; BURAUDEL, P.; VEREECKEN, HARRY. Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a brazilian oxisol. **Vadose Zone Journal**, v.2, p.728-738, 2003.
- PUGET, P.; CHENU, C; BALESSENT, J. Total and young organic matter distributions in aggregates of silty cultivated soils. **European Journal Soil Science**, v.46, p.449-459, 1995.
- RAIJ. B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solos para fins de fertilidade**. Campinas: IAC, 1983. 31p. (Boletim Técnico, 81).
- RAO, P.S.C.; JESSUP, R.E. Sorption and movement of pesticides and other toxic organics substances in soils. In: KRAL, D.M. (Ed.). **Chemical mobility and reactivity in soil systems: Proceedings of a Symposium**. Madison: Soil Science Society of America, 1983. p.183-201.
- RAO, P.S.C.; GREEN, R.E.; BALASUBRAMANIAM, V.; KANECHIRO, Y. Field study of solute movement in a highly aggregated oxisol with intermittent flooding. II Picloram. **Journal of Environmental Quality**, v.3, p. 197-202, 1974.
- REDDY, K.N.; LOCKE, M.A. Imazaquin spray retention, foliar washoff and runoff losses under simulated rainfall. **Pesticide Science**, v.48, p.179-187, 1996.
- REGITANO, J.B.; PRATA, F; ROCHA, W.S.D.; TORNISIELO, V.L. Imazaquin mobility in tropical soils in relation to soil moisture and rainfall timing. **Weed Research**, v.42, p.1-8, 2002.
- REGITANO, J.B.; BISCHOFF, J.B.; LEE, M; REICHERT, J.M.; TURCO, R.F. Retention of imazaquin in soil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.16, n.3, p.397-404, 1997

- REGITANO, J.B.; ALLEONI, L.R.F.; VIDAL-TORRADO, P.; CASAGRANDE, J.C.; TORNISIELO, V.L. Imazaquin sorption in highly weathered soils. **Journal of Environmental Quality**, v.29, p.894-900, 2000.
- RENNER, K.A.; MEGGITT, W.F.; PENNER, D. Effect of soil pH on imazaquin and imazethapyr adsorption to soil and phytotoxicity to corn (*Zea mays*). **Weed Science**, v. 36, p.78-83, 1988.
- ROCHA, W.S.D.; ALLEONI, L.R.F.; REGITANO, J.B.; CASAGRANDE, J.C.; TORNISIELO, V.L. Influência do pH na sorção de imazaquin em um latossolo vermelho acriférico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, p.649-655, 2000.
- ROCHA, W.S.D.; REGITANO, J.B.; ALLEONI, L.R.F.; TORNISIELO, V.L. Sorption of imazaquin in soils with positive balance of charges. **Chemosphere**, v.49, n.3, p.263-270, 2002.
- RUZICKA, J; STEWART, J.W.B.; ZAGATTO, E.A.G. Flow injection analysis .4. stream sample splitting and its application to continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters. **Analytica Chimica Acta**, v.81, 387-396, 1976.
- SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J.; ANDRADES, M.S.; SÁNCHEZ-CAMAZANO. Soil properties influencing the adsorption and mobility of penconazole in vineyard soils. **Soil Science**, v.165, p. 951-960, 2000.
- SELIM, H.M.; SCHULIN, R.; FLUHLER, H. Transport and ion exchange of calcium and magnesium in an aggregated soil. **Soil Science Society of America Journal**, v.51, p.876-884, 1987.

- SEMPLE, K.T., MORRISS, A.W.J. AND PATON, G.I. Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. **European Journal of Soil Science**, v.54, p.809-818, 2003.
- SEYBOLD, C.A.; MERSIE, W. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine, and metolachlor in two soils from Virginia. **Journal of Environmental Quality**. v.25, p.1179-1185, 1996.
- SHARER, M.; PARK, J.H.; VOICE, T.C.; BOYD, S.A. Aging effects on the sorption-desorption characteristics of anthropogenic organic compounds in soil. **Journal of Environmental Quality**, v.32, p. 1385-1392, 2003.
- SPARKS, D.L. **Kinetics of soil chemical processes**. San Diego: Academic Press, 1989. 210p.
- STEINBERG, S.M.; PIGNATELLO, J.J.; SAWHNEY, B.L. Persistence of 1,2-dibromomethane in soils: entrapment in intraparticle micropores. **Environmental Science and Technology**, v.21, p.1201-1208, 1987.
- STOUGAARD, R.N.; SHEA, P.J.; MARTIN, A.R. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility, and efficacy of imazaquin and imazethapyr. **Weed Science**, v.38, p.67-73, 1990.
- SZECSODY, J.E.; BALES, R.C. Sorption kinetics of low-molecular-weight hydrophobic organic compounds on surface-modified silica. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.4, p.181-194, 1989.
- TORIDE, N.; LEIJ, F.J.; VAN GENUCHTEN, M.T. The CXTIFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments; **Version 2.0 Research Report 137**. USDA-ARS, U.S. Salinity Laboratory Riverside, CA. 1995.

UKRAINCZYK, L.; RASHID, N. Irreversible sorption of nicosulfuron on clay minerals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, p. 855-857, 1995.

UNGER, P.W. Aggregate and organic carbon concentration interrelationships of a Torrentic Paleustoll. **Soil & Tillage Research**, v.42, p.95-113, 1997.

VAN GENUCHTEN, M.T.; WAGENET, R.J. Two site/two region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**. v.53, p.1303-1310, 1989.

VAN GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J. Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, v.40, p.473-480, 1976.

VAN GENUCHTEN, M.T.; DAVIDSON, J.M.; WIERENGA, P.J. An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. **Soil Science Society of America Journal**. v.38, p.29-34, 1974.

VEEH, R.H.; INSKEEP, W.P.; ROE, F.L.; FERGUSON, A.H. Transport of chlorsulfuron through soil columns. **Journal Environmental Quality**, v.23, p.542-549, 1994.

VETTORI, L. **Métodos de análise do solo**. Brasília: Ministério da Agricultura, Div. Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7).

WAGENET, R.J.; RAO, P.S.C. Modelling pesticide fate in soils. In: CHENG, H.H. (Ed.). **Pesticides in soil environment: processes, impacts, and modelling**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.351-399.

WEPPLO, P.J. Chemical and physical properties of the imidazolinones. In: SHARNER, D.L.; O'CONNOR, S.L. **The imidazolinone herbicide**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p.337-452.

WERSHAW, R.L. A new model for humic materials and their interaction with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.1, p.29-45, 1986.

YODER, R.E. A direct method of aggregate analyses of soil and study of physical nature of erosion losses. **Soil Science Society of America Journal**, v.28, p.337-351, 1936.

ZHU, H.; SELIM, H.M. Hysteretic behaviour of metolacholor adsorption-desorption in soils. **Soil Science**, v.165, p.632-645, 2000.