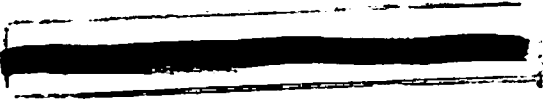




**AVALIAÇÃO DO MOVIMENTO DO  
HERBICIDA SIMAZINA EM COLUNAS DE  
SOLO LV (LATOSSOLO VERMELHO  
ESCURO)**

**GEVERALDO MACIEL**

**2002**



2

6

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

**GEVERALDO MACIEL**

**AVALIAÇÃO DO MOVIMENTO DO HERBICIDA SIMAZINA EM  
COLUNAS DE SOLO LV (LATOSSOLO VERMELHO ESCURO)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de  
Lavras, como parte das exigências do Curso de  
Pós-graduação em Agronomia, área de  
concentração em Agroquímica e Agrobioquímica,  
para a obtenção do título de "Mestre".

**ORIENTADOR**

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2002

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da UFLA**

Maciel, Geraldo

Avaliação do movimento do herbicida simazina em colunas de solo LV  
(Latossolo Vermelho Escuro) / Geraldo Maciel. -- Lavras : UFLA, 2002.  
67p. : il.

Orientador: Mário César Guerreiro.  
Dissertação (Mestrado) – UFLA.  
Bibliografia.

1. Herbicida. 2. Simazina. 3. Adsorção. 4. Movimento. 5. Solo. I.  
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-632.954  
-631.41

**GEVERALDO MACIEL**

**AVALIAÇÃO DA MOVIMENTAÇÃO E DA DEGRADAÇÃO DO  
HERBICIDA SIMAZINA EM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO NO  
MUNICÍPIO DE LAVRAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

**APROVADA em 28 de fevereiro de 2002**

**Prof. Luiz Roberto G. Guilherme**

**UFLA**

**Dr<sup>a</sup>. Josefina Aparecida de Souza**

**UFLA**

  
**Prof. Dr. Mário César Guerreiro**  
**UFLA**  
**(Orientador)**

**LAVRAS**  
**MINAS GERAIS – BRASIL**  
**2002**

## **OFEREÇO**

Porque com os olhos dELE  
posso ver significado até  
nas coisas mais simples  
da vida!...

### **à minha família:**

Geraldo Maciel e Odete Pereira (Pais)  
José Augusto e Salete (Irmãos)  
Rafael (Cunhado)  
Juninho e Rodrigo (Sobrinhos)

### **aos meus amigos:**

José Alencar, Flávia, Galvão e Edécio

## **DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Lavras - UFLA / Departamento de Química e à Escola Agrotécnica Federal de Machado junto à CAPES (Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior) pela oportunidade de realização do curso e pela concessão de bolsa de pesquisa.

Ao professor Mário César Guerreiro pelos ensinamentos, pela valiosa orientação e pelo exemplo de dinamismo, disponibilidade e simplicidade.

Ao professor Walcleé de Carvalho Mello pela co-orientação e pela amizade.

Aos professores José Maria de Lima e Renê Rigitano pela valiosa colaboração nesse trabalho.

Ao aluno de Graduação Paulo Antônio Ribeiro Júnior pela amizade e dedicação à parte experimental desse trabalho não medindo esforços para realizar o seu trabalho da melhor maneira possível e com inteira disponibilidade.

Ao Técnico de Laboratório Anderson pelo apoio durante o período das análises de Cromatografia a Gás.

Ao aluno de Doutorado Júlio Nóbrega do Departamento de Ciências do Solo pela instrução e ajuda na coleta do solo para montagem do experimento.

A todos os docentes, discentes e Funcionários do Departamento de Química pelo apoio e o convívio durante esses anos.

Aos funcionários do Laboratório de Análise Foliar pelo agradável convívio e pela valiosa ajuda.

À secretária da Pós Graduação Míriam pelo dom de servir sempre.

Ao Departamento de Ciências do Solo pelo espaço concedido ao experimento de campo e aos funcionários do Laboratório de Física do Solo e da Estação Climatológica pela cooperação na coleta de dados.

À professora Maria das Graças Cardoso e sua equipe de iniciação científica, mestrandos e recém-doutores pela valiosa contribuição nesse trabalho.

À Dra. Josy pelo constante auxílio durante o curso tanto no conhecimento científico, como num relacionamento amigo e de inteira disponibilidade.

Ao professor Renato Ferreira, diretor da Escola Agrotécnica Federal de Machado, pela liberação para a realização do curso e confiança no desempenho de um bom trabalho.

Aos companheiros de república Cláudio Oliveira e André Barreto pelo harmonioso convívio.

Aos amigos Edécio, Flávia e Galvão pela convivência e apoio constante durante a realização do curso e pela amizade que se solidificou a cada dia!....

Ao amigo José Alencar de Carvalho pelo apoio desde a graduação, pelo incentivo na realização do curso, apoio na tradução de textos e preparação de seminários e, acima de tudo, pela palavra de esperança e fé quando tudo parecia impossível.

Aos meus familiares pelo amor, apoio, compreensão e por tudo que representam na minha vida.

À Deus agradeço por tudo!



# SUMÁRIO

RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
1 - INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2 - REFERENCIAL TEÓRICO.....	5
2.1 - Fatores que influenciam o comportamento de um pesticida no solo . 5	
2.1.1 <i>Matéria orgânica</i> .....	5
2.1.2 <i>Fase mineral</i> .....	7
2.1.3 - <i>Efeito do pH</i> .....	8
2.1.3 - <i>Condições ambientais</i> .....	9
2.2 - Transporte e transformação de pesticidas .....	11
2.2.1 - <i>Adsorção</i> .....	11
2.2.2 - <i>Lixiviação</i> .....	13
2.2.3 - <i>Degradação</i> .....	15
2.2 - Estrutura química e propriedades físico-químicas da simazina .....	17
3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	18
3.1 - Coleta e preparo do solo .....	18
3.2 - Montagem e estabilização das colunas de solo.....	18
3.3 - Montagem das Colunas.....	19
3.4 - Disposição das colunas no suporte .....	21
3.5 - Estabilização com solução de $\text{CaCl}_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e determinação da permeabilidade das colunas .....	25
3.6 - Determinação da evapotranspiração das colunas de solo.....	25
3.7 - Aplicação do herbicida e simulação de chuva.....	25
3.8 - Retirada do solo da coluna e coleta do percolado.....	26
3.9 - Determinação da umidade do solo .....	27
3.10 - Determinação da porcentagem de recuperação do herbicida no solo .....	27
3.11 - Recuperação do herbicida nas colunas de solo .....	27
3.12 - Determinação da porcentagem de recuperação do herbicida no percolado .....	28
3.13 - Recuperação do herbicida na solução de $\text{CaCl}_2$ .....	28
3.14 - Metodologia de Análise da Simazina.....	29
3.15 - Análises Cromatográficas .....	29
3.16 - Análise por CG/EM.....	30

<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>31</b>
<b>4.1 - Determinação da Permeabilidade das Colunas de Solo .....</b>	<b>31</b>
<b>4.2 - Determinação da Simazina no Solo e na Água .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.1 - Metodologia de Análise da Simazina.....</b>	<b>37</b>
<b>4.3 - Distribuição da simazina ao longo do perfil do solo.....</b>	<b>42</b>
<b>4.4 - Degradação da simazina em função do tempo de incubação .....</b>	<b>46</b>
<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>51</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>60</b>

## RESUMO

MACIEL, Geveraldo. Avaliação do Movimento do Herbicida Simazina em colunas de solo LV (Latossolo Vermelho Escuro). Lavras, 2002. 67p. (Dissertação - Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)

Os herbicidas da classe das triazinas são compostos polares, pouco solúvel em água e se apresentam como contaminantes em potencial de águas superficiais e subterrâneas. A simazina foi detectada em águas subterrâneas em concentrações que ultrapassam os limites estabelecidos para águas potáveis em alguns países da Europa e dos Estados Unidos. Com o objetivo de avaliar o risco de contaminação ambiental com o herbicida simazina, em Latossolo Vermelho Escuro, foi montado um experimento em casa de vegetação, onde o solo foi acondicionado em tubos de PVC de  $\phi 10$  cm simulando o perfil do solo (50cm). Na superfície do solo, foi aplicado o herbicida na dosagem de  $5,0 \text{ kg ha}^{-1}$  e foi feita a simulação de chuva de acordo com o índice pluviométrico médio da região. As amostragens foram realizadas em escala logarítmica. A simazina, após a limpeza do extrato, foi quantificada por CG-DNP. A permeabilidade das colunas foram avaliadas através da velocidade de percolação de 500 mL de água, os resultados indicaram que a velocidade máxima de percolação das colunas apresenta-se como uma boa alternativa para avaliação da permeabilidade destas. O herbicida manteve-se retido na camada superficial do solo e não foi observado herbicida no lixiviado. A baixa mobilidade do herbicida no perfil do solo foi devido às características físico-químicas do Latossolo Vermelho Escuro e do próprio composto. Foi observado que o composto sofreu degradação no solo e o tempo de meia-vida de 19 dias assumindo-se o modelo de primeira ordem. Os resultados obtidos indicam que o herbicida simazina apresenta baixa mobilidade e persistência nas condições do experimento.

---

\*Comitê Orientador: Mário César Guerreiro - UFLA (Orientador); Walcleé de Carvalho Mello - UFLA (Co-orientador) - UFLA

## ABSTRACT

**MACIEL, Geveraldo. Evaluation of movement of Herbicide Simazine in Soil columns LV (Dark Red Latosol). Lavras, 2002. \*67p. (Dissertation - Master in Agronomy - Area: Agroquímica e Agrobioquímica)\***

The herbicides from triazine class are polar, and show low solubility in water. But, these herbicides can be potential contaminants for surface and underground water. The simazine was found in underground water in some European countries and in the United States in a higher level than the maximum allowed for drinking water. Aiming to evaluate the risk of environmental contamination by the herbicide simazine in Red Dark Latosol, a laboratory experiment was carried out using a disturbed soil packed into a PVC column of  $\varnothing$  10 cm by 60 cm high. The soil was packed simulating the soil profile (50 cm). The herbicide was applied on the soil surface at dose of  $5,0 \text{ Kg ha}^{-1}$ . Rain simulation of  $120 \text{ mm/month}^{-1}$  was done according with average of rainfall of the Lavras - MG region. The samples were collected in a logarithmic time scale. After extraction and clean-up the samples were analyzed by GC-NPD technique and using external calibration method. The permeability of the columns was evaluated by the maximum flow of 500 mL of water added on top of the soil column. The results show that the maximum flow experiment has a good relationship with the column permeability. The discrepancies observed were due to evaporation process during the experiment. The experiments show that the herbicide was retained at the first 10 cm of the soil profile. No herbicide was found at the leachate. The low mobility of the herbicide is due to the physical-chemistry properties of the soil and the simazine at the experiment conditions. The estimated half live of the herbicide was found to be 19 days considering that the degradation follows a first order kinetics model. These results shows that the simazine is not very persistent at high humidity level and its mobility is very low when no strong rainfall is simulated.

---

\*Guidance Committee: Mário César Guerreiro - UFLA (Advisor); Walcleé de Carvalho Mello - UFLA

## 1 - INTRODUÇÃO GERAL

A produção agrícola mundial tem cada vez mais aumentado sua eficiência através do emprego de novas técnicas de plantio ou mesmo otimizando as já existentes. No entanto, seja qual for a forma de melhorar a produtividade, o uso cada vez maior de agroquímicos é sempre observado. Estudos nos Estados Unidos mostraram que se o uso de agroquímicos fosse banido, as produções de frutas, vegetais e cereais declinariam de 32% a 78% (Smith et al, 1990), o que implicaria em efeitos drásticos na oferta e nos preços dos alimentos. Portanto, torna-se imprescindível o uso desses produtos, visto que existe uma previsão de que nos próximos 40 anos, a população mundial exceda 11 bilhões de pessoas, mais do que o dobro da população atual. Isto significa que, nos próximos 40 anos, a produção de alimentos terá que aumentar ainda mais e ultrapassar o dobro da produção atual (Copping & Hewitt, 1998). Empreender tal produção, utilizando-se de forma sustentável, requer mais conhecimento tecnológico e uma avaliação mais minuciosa dos impactos ambientais, para que se possa avaliar com mais precisão os riscos dessas práticas pelo homem (Correia, 2000).

Para evitar que a contaminação alcance níveis que representem uma ameaça imediata à saúde pública ou ao ambiente, são necessárias medidas de prevenção ou de remediação. A remediação é geralmente mais cara, assim como mais perigosa, do que ações prudentes para antecipar e prevenir a contaminação. Uma outra forma de diminuir a contaminação ambiental por pesticidas aplicados ao solo é a recomendação de doses variáveis a serem aplicadas no campo, com base em parâmetros de adsorção e dessorção. Uma das limitações dessa alternativa está relacionada à determinação da variabilidade espacial do comportamento de pesticidas no campo. Variações no solo em áreas cultivadas

Muitos estudos têm sido feitos buscando identificar e caracterizar os fatores e processos do solo que influenciam na mobilidade de pesticidas, tentando minimizar os riscos de contaminação (Roberts & Kearney, 1995).

Uma preocupação notável quanto à retenção de pesticidas é a avaliação da composição mineral do solo, pois as reações de adsorção ocorrem principalmente na fração argila do solo, sendo que os óxidos de alumínio, ferro e manganês, os grupos funcionais ácidos da matéria orgânica e a caulinita de tamanho pequeno são as superfícies reativas mais representativas em solos com cargas variáveis (Marchi, 2001).

Como solos tropicais têm alta porcentagem de óxidos de ferro e alumínio e esses óxidos apresentam baixa capacidade de troca de cátions, alta capacidade de adsorver fósforo e possibilidade de adsorver ânions, como sulfato e mesmo nitrato. A caulinita tem uma baixa capacidade de troca de cátions e também adsorve fósforo. Os minerais de argila 2:1 têm alta capacidade de troca de cátions e podem "fixar" potássio e mesmo amônio. Assim, a interpretação da mineralogia do solo passa a ser de primordial importância na previsão do comportamento neste solo (Resende, 1998).

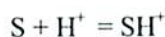
### ***2.1.3 - Efeito do pH***

( O pH do solo exerce um importante papel na adsorção de certos pesticidas interferindo na movimentação e na persistência do composto químico no solo, e o tipo e o vigor da população microbial do solo torna-se relevante quando a biotransformação representa um importante mecanismo de dissipação do produto (Roberts & Kearney, 1995). )

A degradação de resíduos de pesticidas relativamente instáveis, como a atrazina e simazina, é influenciada por fatores como: incidência do luz do sol,

presença de microrganismos, associados ao pH do solo (Hamilton & Moreland, 1962; Armstrong et al.,1967)

(Herbicidas levemente básicos, como as s-triazinas são adsorvidos pelo mecanismo de adsorção catiônica na matéria orgânica e minerais de argila (Weber et al., 1969, Gaillardon, 1975). O pesticida pode se tornar catiônico através da protonação na solução do solo ou durante a adsorção. Então, um pesticida levemente básico pode ser protonado e adsorvido nos colóides do solo de acordo com a equação:



Onde S = pesticida orgânico levemente básico. Quando o pH do solo é igual ao pKa do composto, 50% das moléculas do pesticida básico estão protonadas. Neste caso, o pKa é encontrado pela expressão:

$$K_a = \frac{[H^+][S]}{[SH^+]}$$

Adsorção máxima das s-triazinas nos colóides do solo ocorre a pH próximo do pKa do respectivo composto (Weber et al., 1969; Gilmour & Coleman ,1971). O pH da solução do solo governará a ionização de grupos funcionais ácidos na matéria orgânica que podem estar disponível por troca de cátion. Portanto, o pH da solução do solo também afetaria a adsorção de pesticidas levemente básicos (Nearpass, 1965; 1969; 1971). Redução no pH da solução do solo resulta no aumento de espécies protonadas e subsequente adsorção das espécies SH<sup>+</sup>.

### ***2.1.3 - Condições ambientais***

(Condições ambientais, como teor de umidade e temperatura influenciam grandemente a dinâmica de pesticidas no solo. Maiores teores de água proporcionam a diluição do pesticida e conseqüente diminuição do potencial de

adsorção, devido ao menor contato com as partículas do solo. Por este e outros motivos (variação de temperatura, luz, ventos, etc), os experimentos de adsorção em laboratórios fornecem constantes de adsorção bem menores do que aqueles feitos com solos em condições de campo, com teor de umidade muito menor (Green & Obien, 1969). )

→ (Por outro lado, baixos teores de umidade reduzem a biomassa microbiana, responsável pela degradação) e diminuem a disponibilidade do pesticida na solução do solo. Shelton & Parkin (1991) concluíram que o principal efeito do baixo teor de umidade está sobre a atividade microbiana e não na disponibilidade do pesticida.

→ ( A temperatura pode interferir na ação microbiológica e, conforme o sistema usado na medição deste processo, o ressecamento do solo favorece a adsorção) (Em solo Gley Húmico de uma área agrícola de São Paulo, a elevação da temperatura levou a um forte aumento nos resíduos ligados, particularmente à temperatura de 40°C (Andréa et al, 1997). )

As condições climáticas e a cobertura vegetal determinam a umidade e a temperatura do ar e do solo, sendo parâmetros particularmente distintos entre a região tropical úmida e a região temperada. As altas temperaturas nos trópicos podem favorecer, não somente o aumento da atividade microbiana e a volatilização, mas também a fotólise (Wolfe et al., 1990).

→ (Um estudo de adsorção do triadimefon em solos arenosos e argilosos revelou que a adsorção desse produto está relacionado com o teor de umidade e temperatura, ou seja, a adsorção aumentou com o conteúdo de umidade até a saturação e diminuiu com o aumento da temperatura.) Os valores de  $K_d$  (constante de partição) para o triadimefon em solos arenosos e argilosos a 40°C e com 10% de conteúdo de água foram de 1,9 e 2,5 L kg<sup>-1</sup> e a 18% de conteúdo de água variou de 3,3 a 6,4 L kg<sup>-1</sup> . Portanto para predizer o transporte de



pesticidas com precisão é necessário relacioná-lo com o conteúdo de água no solo (Berglof et al., 2000).

## **2.2 - Transporte e transformação de pesticidas**

Os herbicidas são ainda o tipo de pesticida mais detectado fora dos sistemas para os quais são destinados) Alachlor está entre os herbicidas mais detectados, e em mais altas concentrações, em mananciais hídricos superficiais no cinturão agrícola do meio-oeste americano (Pereira & Rostad, 1990; Thurman et al., 1996; Holden et al., 1992; Squillace & Thurman, 1992; Kolpin, 1997). Entre os herbicidas atualmente com registro para utilização, apenas a atrazina tem sido detectada mais freqüentemente do que alachlor no lençol freático (Thurman et al., 1996).

( No campo, entretanto, o movimento de moléculas orgânicas num meio heterogêneo como o solo reflete a influência combinada do equilíbrio entre adsorção e dessorção, teor de água no solo e atividade microbiana. )

### **2.2.1 - Adsorção**

A adsorção é considerada um dos maiores processos que afetam as interações que ocorrem entre pesticidas e a fase sólida do solo. Essa fase sólida do solo é constituída por minerais de argila, matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de alumínio. Portanto, o conhecimento da natureza dos constituintes sólidos do solo é essencial para se entender os processos de adsorção (Khan, 1980).

A mobilidade intrínseca de um pesticida é inversamente relacionada com o grau de adsorção do solo. E a adsorção da maioria dos compostos orgânicos neutros no solo correlacionam bem com a lipofilicidade do composto e o conteúdo de carbono orgânico do solo. A situação é mais complexa para moléculas polares (carregadas), aquelas que são capazes de interagir quimicamente com argilas presentes na maioria dos solos. Todavia, a maioria das investigações correntemente escolhidas para ranquear a mobilidade intrínseca relativa de pesticidas em solos tem sido o  $K_{ow}$ , coeficiente de partição octanol-água,  $K_{oc}$ , que é o coeficiente de distribuição,  $K_d$ , normalizado para o conteúdo de carbono orgânico do solo. Valores de  $K_{oc}$  podem ser obtidos através de experimentos laboratoriais relativamente simples e podem ser estimados razoavelmente bem, apenas a partir da estrutura química do composto (Roberts & Kearney, 1995).

A caracterização do grau de adsorção da atrazina em solos tem sido extensivamente estudada com o uso dos coeficientes de adsorção ( $K_d$ ) e de Freundlich ( $K_f$ ), e a dependência destes parâmetros com fatores bióticos e abióticos (Oliveira Jr., 1998). A constante  $K_d$  às vezes não é exata o suficiente para descrever a adsorção de um pesticida em uma faixa ampla de concentração. Por este motivo, a isoterma de Freundlich tem sido mais utilizada para descrever este fenômeno. A equação de Freundlich é dada por  $x/m = K_f C_e^{1/n}$ . De acordo com o coeficiente de Freundlich,  $K_f$ , o IBAMA classifica os solos quanto à capacidade de adsorção. Essa classificação é mostrada na tabela 1.

TABELA 1 – Critério do IBAMA para classificação dos solos quanto à capacidade de adsorção, baseado no coeficiente de Freundlich, Kf.

Valores de Kf (L.kg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	Classificação
0 – 24	Baixa
25 – 49	Média
40 – 149	Grande
Acima de 150	Elevada

Porém surgem alguns problemas no sistema quando a relação sorvato-sorvente, Ce, ou se o valor de 1/n difere da unidade. Chen et al. (1999) propuseram uma forma de caracterizar as dinâmicas de adsorção em sistemas que seguem a isoterma de Freundlich que eliminam os problemas observados para a comparação dos valores de Kf. Uma nova constante foi proposta, Ku, que unifica as unidades de Kf e permite comparações de Kf quando Ce ou 1/n. diferem da unidade. Numericamente Ku é a inclinação, (x/m)/Ce, da isoterma de adsorção. O valor numérico de Ku decresce quando Ce aumenta, se 1/n < 1. Ku é conceitualmente equivalente a Kd e Kf. Ku pode ser encontrado pelas seguintes expressões:

$$Ku = Kf/Ce^{(n-1)/n} \quad \text{ou} \quad Ku = Kf^n / (x/m)^{n-1}$$

### 2.2.2 - Lixiviação

Processo que consiste na movimentação do herbicida ao longo do perfil do solo, juntamente com a percolação da solução do solo, em direção ao lençol freático.

( As perdas de pesticidas por lixiviação estão intimamente ligadas à capacidade de adsorção dos componentes do solo, a solubilidade do produto e a quantidade de água que atinge o solo pela chuva ou irrigação. Quanto maior a quantidade de água recebida, maior a quantidade e a profundidade atingida pelo herbicida no perfil do solo. O teor de matéria orgânica, teor de argila e outros fatores como capacidade de troca catiônica (CTC) e teor de nitrogênio também devem ser levados em consideração no estudo da lixiviação de pesticidas. Além de todas essas características dos solos, a mais importante característica no estudo do movimento por lixiviação de pesticidas é a polaridade do composto em estudo.

Portanto, compostos polares (solúveis em água) não devem ser aplicados em períodos chuvosos em solos arenosos e com baixo teor de matéria orgânica. Como exemplo podemos citar a atrazina que é muito susceptível à lixiviação em solos arenosos e de baixo conteúdo de matéria orgânica (Lavy et al., 1973).

O movimento descendente do pesticida é influenciado quando o solo possui rachaduras, canais ou descontinuidades que favoreçam o fluxo preferencial da solução no solo; e acredita-se que por estes locais ocorra o principal caminho de contaminação do lençol d'água (Correia, 2000). Solos de textura fina e com elevado teor de matéria orgânica fornecem maior adsorção e locais de abrigo físico que podem reduzir o movimento do herbicida (Laird et al., 1992).

O destino de pesticidas, quando estes atingem águas subterrâneas, pode ocasionar a contaminação de outros mananciais, levando a uma contaminação não pontual.

### 2.2.3 - Degradação

A degradação é um processo de grande importância que permite a formação de metabólitos (produtos de degradação mais ou menos tóxicos que o composto original) ou a mineralização, quando a completa degradação transforma um pesticida em compostos mais simples, como  $H_2O$ ,  $CO_2$  e  $NH_3$  (Correia, 2000).

Ao atingir o solo, o composto pode ser degradado por organismos vivos (principalmente bactérias e fungos) que muitas vezes utilizam o pesticida como fonte de carbono e energia. A capacidade de degradação microbiana depende da disponibilidade de outras fontes de nutrientes, características e concentração do produto, e da capacidade e atividade das espécies de organismos envolvidos de se adaptarem ao produto introduzido. Os processos microbiológicos são responsáveis pela mineralização, definindo, em grande medida, a residualidade do produto (Alexander, 1973, Visser & Parkinson, 1992).

Vários fatores influenciam a degradação dos pesticidas no solo, tais como: climáticos (temperatura e umidade); características do solo (pH, matéria orgânica, argila, óxido de ferro e de alumínio, tipo de população microbiana, estrutura, porosidade e fertilidade); solubilidade e estrutura química do produto.

Moléculas não iônicas polares são mais facilmente degradadas do que aquelas não iônicas e apolares, porque as apolares têm menor solubilidade em água e alta adsorção pela matéria orgânica, as quais afetam a biodisponibilidade, que as protegem dos ataques microbianos (Goring et al., 1975).

A atividade microbiana que é influenciada pelas condições do solo, tais como: pH, teor de água, temperatura e sistema de manejo, é reconhecida como o fator mais importante na degradação de pesticidas no solo. A função dos microrganismos do solo na transformação de pesticidas tem sido demonstrada

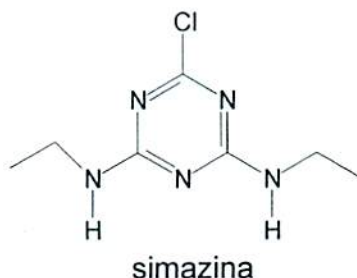
em vários trabalhos (Freitas et al., 1979; Rocha & Walker 1995; Monteiro, 1997).

Em pesquisas, Roeth et al., (1969) relatou que a atrazina degradada-se 2 a 3 vezes mais na superfície do que no subsolo. Harris et al. (1969) sugeriam que a degradação é mais rápida na superfície devido ao elevado teor de matéria orgânica, elevada temperatura e melhor aeração. Em condições saturadas, Kruger et al. (1993) encontraram que atrazina e deisopropilatrazina são mais persistentes à medida que aumentou-se a profundidade no solo.

A adição de corretivos orgânicos geralmente modifica a taxa e a rota de degradação de pesticidas em solos. Essa modificação depende dos corretivos aplicados e efeitos destes na atividade microbiana; (Alvey & Crowley, 1995). A diminuição da quantidade disponível do pesticida, por encapsulamento pela matéria orgânica, leva a um decréscimo na sua velocidade de degradação (Bellin et al., 1990; Martinez-Iñigo & Almendros, 1992, Guo et al., 1993). Por outro lado, em alguns casos, o aumento da matéria orgânica pode aumentar a atividade microbiana e, por consequência, acelerar a degradação do pesticida. Esse efeito foi observado por Topp et al. (1996) em solos tratados com esterco, onde um aumento da velocidade de degradação de atrazina foi verificado.

Sabe-se que os produtos de degradação da simazina são resultados da N-dealquilação à temperaturas moderadas (Mougin et al., 1997); perda do átomo de cloro do anel e substituição por OH<sup>-</sup> (hidroxilação) (Farber et al., 1994) e perda do grupo amino (deaminação). A taxa de degradação das s-triazinas é função dos grupos substituintes, que obedecem a seguinte ordem: -OH > -NH<sub>2</sub> > -Cl ≥ NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (Lai et al., 1995b). Compostos orgânicos com grupos funcionais polares, são mais susceptíveis à degradação microbiana, devido a maior solubilidade em água e, também, porque os microrganismos apresentam sistemas de enzimáticos que decompõem mais facilmente tais moléculas.

## 2.2 - Estrutura química e propriedades físico-químicas da simazina



Fórmula molecular =  $C_7H_{12}ClN_5$

Peso molecular = 201,66g/mol

Estado físico = sólido

Ponto de fusão = 225 - 227 °C

Solubilidade em água = 6,2 mg kg<sup>-1</sup>

Log da Constante de partição octanol-água = log Kow = 2,10

A simazina, 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina, é um pó branco, de cheiro irritante que forma suspensões de grande estabilidade em água. Apresenta toxicidade de 5g Kg<sup>-1</sup> de peso vivo para o rato. É empregado na cultura do milho em tratamento de pré-emergência. Recomenda-se fazer sua aplicação por ocasião das primeiras chuvas, a fim de que o solo tenha bastante umidade, garantindo assim melhor ação sobre as raízes das ervas daninhas. Extermina os capins marmelada e colchão, picão, beldroega, trapoeraba, gervão-branco, caruru, etc. Inofensivo para os homens e animais de sangue quente. Não irrita nem queima a pele (Saad, 1968).

### **3 - MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 - Coleta e preparo do solo**

O Latossolo Vermelho Escuro foi coletado em trincheira no Campus da UFLA, em diferentes profundidades 0-10, 10-20, 20-30, 30-50 cm. O solo foi seco ao ar, moído, e passado em peneira de 2mm de malha (TSFA).

#### **3.2 - Montagem e estabilização das colunas de solo**

As colunas de solo foram montadas em tubos de PVC de 10 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento equipadas com frascos coletores de 2 L de PET e frascos plásticos com gotejadores para simulação de chuva. O sistema foi construído para simulação do movimento de pesticida no perfil do solo até a profundidade de 50 cm. Os itens do equipamento é mostrado na FIGURA 1.



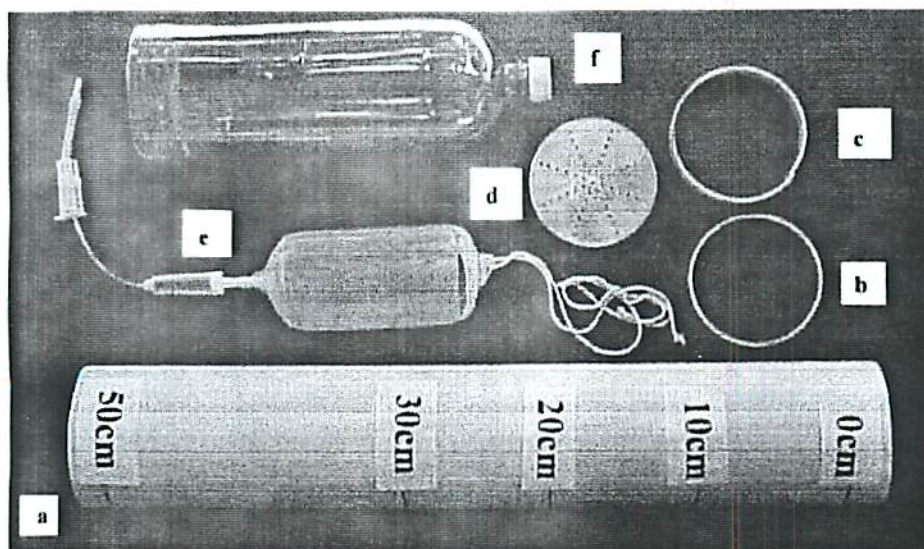


FIGURA 1 - Equipamento para a simulação do movimento de pesticida no solo (a = coluna de PVC  $\phi$  10 cm x 60 cm; b = anel para trava interna; c = anel para trava externa; d = disco de aço inox com furos de 2 mm; e = frasco de soro fisiológico e f = frasco de 2 L para coleta de percolado).

O equipamento usado neste experimento foi desenvolvido com material de baixo custo e disponível no mercado nacional.

O solo foi empacotado nas colunas de forma a representar as condições de campo. Para tal, as colunas foram empacotadas com solos coletados em diferentes profundidades, a saber: 0 - 10 cm, 10 - 20 cm, 20 - 30 cm, 30 - 50 cm.

Após o empacotamento, as colunas foram estabilizadas com solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (esta concentração foi empregada para manter a força iônica do solo). A estabilização foi feita por 60 dias com a adição de  $500 \text{ mL.dia}^{-1}$  de solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

### 3.3 - Montagem das Colunas

O solo foi empacotado em tubos de PVC ( $\phi$  100 mm, 60 cm de comprimento), buscando retratar suas condições de campos nos primeiros 50 cm. Na parte inferior da coluna foi colocado um disco de aço inoxidável com furos de 2 mm, preso com um anel de PVC de 1 cm de largura. Após a adaptação do anel de metal às colunas, a primeira fração do solo (30 - 50 cm) foi adicionada ao tubo tomando o devido cuidado para que o mesmo ficasse bem empacotado a fim de evitar um possível fluxo preferencial. Em seguida, foram adicionadas as frações de 20-30 cm, 10-20 cm e 0-10 cm empacotando-se bem cada fração de forma a não possibilitar fluxo preferencial. Na parte inferior foi adaptado um frasco de PET de 2L, para a coleta do percolado, (FIGURA 2).

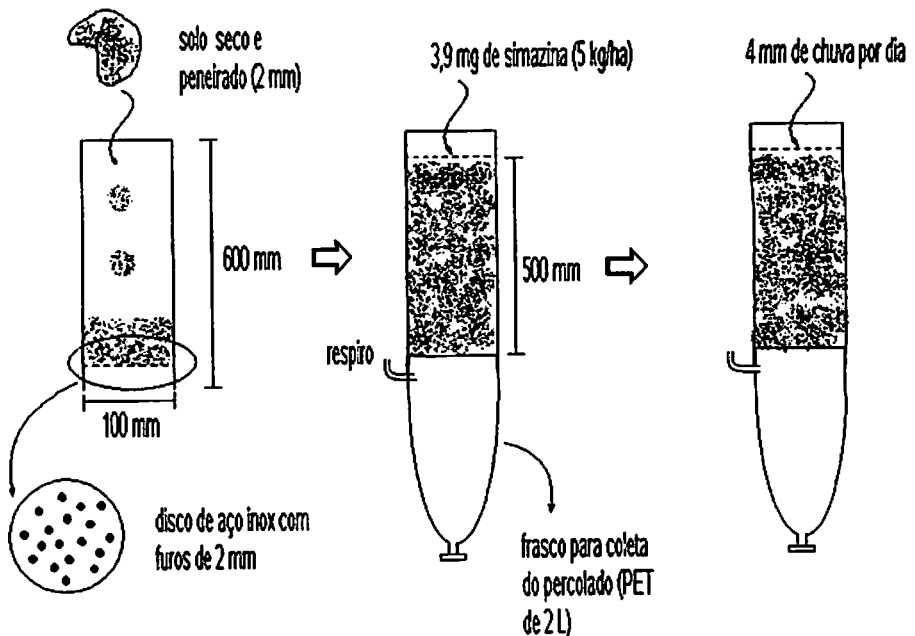


FIGURA 2. Acondicionamento do solo e montagem das colunas

As colunas de solo foram dispostas em uma bancada de 140 cm de comprimento, 70 cm de largura e 100 cm de altura com 2 tampos quadriculados com 50 orifícios 10 x 10 cm, onde foram colocadas as colunas montadas. A coluna passava pelos 2 tampos, ficando presa à mesa por um anel de PVC externo, fixado com uma fita adesiva, a aproximadamente 10 cm da extremidade da coluna que a travava no tampo superior. Acima da bancada foi adaptada uma grade de madeira onde foram afixados “frascos plásticos com gotejadores” (polietileno de alta densidade) para a simulação de chuva no experimento

### **3.4 - Disposição das colunas no suporte**

A bancada com as colunas foi colocada em casa de vegetação a temperatura média de 22°C e a uma umidade relativa do ar de 60% em média na época do experimento. (Valores de umidade e precipitação encontram-se no Anexo 1). As colunas foram dispostas numa bancada suporte (FIGURA 3)

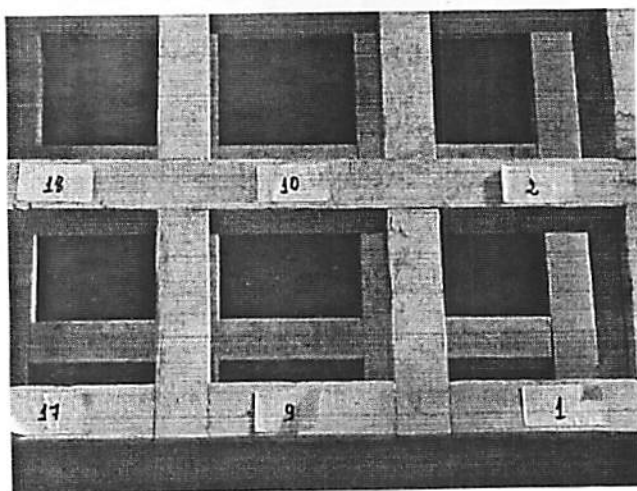
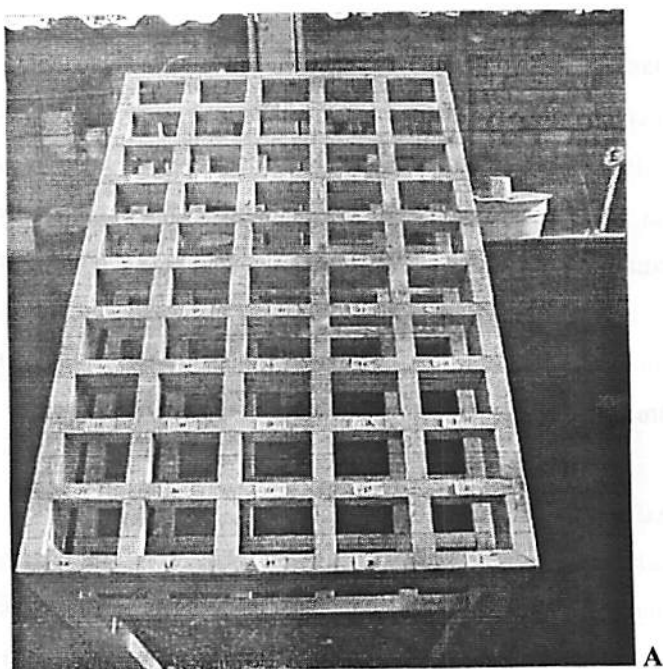


FIGURA 3 A) bancada suporte das colunas ; B) detalhe do suporte da coluna.

As colunas foram dispostas de forma aleatória como mostrado na FIGURA 4.

5 C	14 A	3 C	3 D	5 A	1,5 D	14 C	3 A
8 A	24 B	24 A	8 B	1,5 A	120 B	120 D	41 D
14 B	8 C	0 C	5 B	41 A	41 C	0 D	0 B
24 D	70 A	14 D	70 D	0 A	1,5 C	1,5 B	3 B
8 D	120 C	24 C	41 B	5 D	70 C	70 B	120 A

FIGURA 4 - Disposição das colunas no suporte

A configuração final do sistema de colunas montadas sobre a mesa suporte e o sistema de simulação de chuvas é apresentado na FIGURA 5.

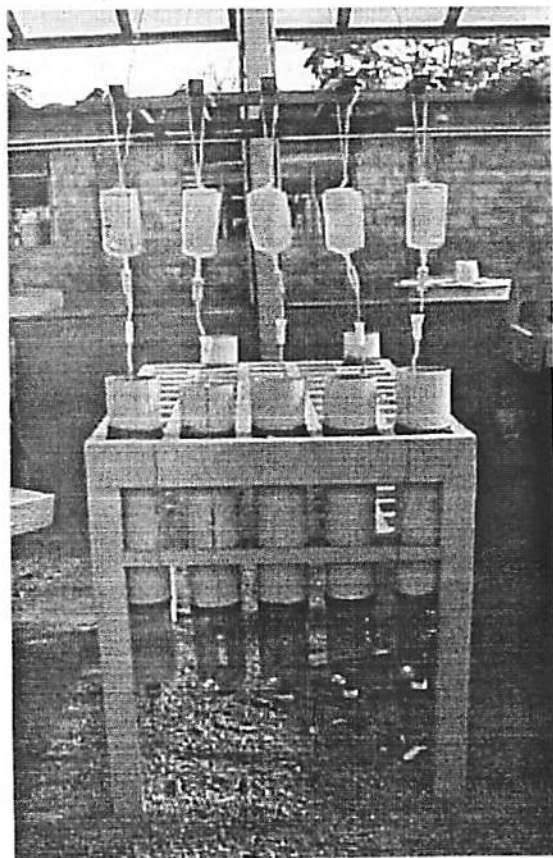


FIGURA 5 - Experimento montado (colunas empacotadas em tubos de PVC com frascos de PET de 2 L para coleta de percolado e sistema de simulação de chuva).

### **3.5 - Estabilização com solução de $\text{CaCl}_2$ $0,01\text{ mol L}^{-1}$ e determinação da permeabilidade das colunas**

Após o empacotamento das colunas, estas foram estabilizadas com solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01\text{ mol L}^{-1}$  por 60 dias para manter a força iônica semelhante à da solução do solo. Foram adicionados 500 mL da solução de  $\text{CaCl}_2$  nas colunas e deixado percolar por 24 horas.

A estabilização (saturação da coluna com solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01\text{ mol L}^{-1}$ ) foi obtida após coleta dos 500 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01\text{ mol L}^{-1}$  colocados no topo da coluna. Como todo o  $\text{CaCl}_2$  foi percolado subentende-se que as colunas estavam saturadas com a solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01\text{ mol L}^{-1}$ .

Após a estabilização, foi medida a permeabilidade das colunas da seguinte forma: 500 mL da solução de  $\text{CaCl}_2$  foram adicionados a cada coluna e o percolado foi recolhido de 5 em 5 minutos até o tempo de 60 minutos. As colunas foram agrupadas de acordo com a velocidade de percolação.

### **3.6 - Determinação da evapotranspiração das colunas de solo**

A evapotranspiração foi avaliada ao longo do experimento através do balanço de massa entre a solução aquosa adicionada e a solução percolada.

### **3.7 - Aplicação do herbicida e simulação de chuva**

Cinco mL de solução de  $994\text{ mg kg}^{-1}$  de simazina PA em acetona foram aplicados nas colunas, quantidade que corresponde a dosagem de 5 kg do

princípio ativo por hectare de solo. Foram feitas simulações de chuvas ( $120 \text{ mm.mês}^{-1}$ ), compatíveis com o índice pluviométrico da região, que corresponde a aproximadamente 31 mL de solução por dia. As 4 primeiras colunas da primeira amostragem (tempo 0) não receberam nenhuma incidência de chuva. Doze horas após a aplicação do herbicida foi realizada a primeira simulação de chuva, sendo as demais feitas em média a cada 24 horas até completar os 120 dias. O experimento foi realizado em 120 dias, com três repetições e uma testemunha em 10 tempos ( $T_0$  a  $T_9$ ) definido seguindo uma escala logarítmica, como mostrado na Tabela 2.

**TABELA 2 - tempo de retirada das amostras**

TEMPO	$T_0$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$	$T_6$	$T_7$	$T_8$	$T_9$
Dias	0	1,5	3	5	8	14	24	41	70	120

### **3.8 - Retirada do solo da coluna e coleta do percolado**

O percolado foi coletado e guardado em frasco âmbar. O frasco de coleta foi desconectado das colunas, retirando-se o anel de PVC e anel de aço que suportavam o solo. Em seguida, o solo foi desempacotado com um bloco de madeira até a extremidade inferior da coluna de PVC; as frações do solo foram coletadas de acordo com a profundidade e foram acondicionadas em sacos plásticos a  $-18^\circ\text{C}$ . O percolado e o solo foram conservados a  $-18^\circ\text{C}$  para posterior análise.



### **3.9 - Determinação da umidade do solo**

Para cada fração do solo foi determinada a umidade. Foram empregados 10g de solo que foram secos a peso constante em estufa a 105 °C.

### **3.10 - Determinação da porcentagem de recuperação do herbicida no solo**

Foram pesados 10 g de solo (base seca) em Erlenmeyer de 125 mL. O solo foi fortificado com uma solução padrão de (1 mg kg<sup>-1</sup>, Simazina), seguido da homeogeneização da amostra. A amostra permaneceu em repouso durante 30 minutos, em seguida foi submetida a três extrações com 50 mL de solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> por extração por 30 min ( total de 1,5 h ), em mesa agitadora. Em seguida centrifugou-se a amostra, e ao sobrenadante, foram adicionados 10 mL de acetona PA. Submeteu-se a mistura sobrenadante/acetona a três partições com 10 mL de diclorometano PA, por extração. O extrato foi submetido à ação do agente secante Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, em seguida o material foi filtrado em algodão e o solvente evaporado em evaporador rotativo. Recuperou-se o herbicida com 2 porções de acetona de 2 mL, ajustando-se a massa final da amostra para 3,9 g (5 mL) sendo o extrato analisado por cromatografia a gás.

### **3.11 - Recuperação do herbicida nas colunas de solo**

Foram pesados 10 g de solo (base seca) e transferido para um Erlenmeyer de 125 mL, seguido da homogeneização da amostra. A amostra foi submetida a três extrações com 50 mL de solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> por extração por 30 min ( total de 1.5 h ), em mesa agitadora. Em seguida

centrifugou-se a amostra, e ao sobrenadante, foram adicionados 10 mL de acetona PA. Submeteu-se à mistura, sobrenadante/acetona, a três partições com 10 mL de diclorometano PA, por extração. O extrato foi submetido à ação do agente secante  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, em seguida o material foi filtrado em algodão e o solvente evaporado em evaporador rotativo. Recuperou-se o herbicida com 2 porções de acetona de 2 mL, ajustando-se a massa final da amostra para 3,9 g o que corresponde a 5 mL, e o extrato foi analisado por cromatografia a gás.

### **3.12 - Determinação da porcentagem de recuperação do herbicida no percolado**

Foram pesados 10 g de percolado em Erlenmeyer de 125 mL, e adicionou-se 10 mL de acetona PA. A mistura sobrenadante/acetona foi submetida a três partições com 10 mL de diclorometano PA, por extração. O extrato foi submetido à ação do agente secante  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, em seguida o material foi filtrado em algodão e o solvente evaporado em evaporador rotativo. Recuperou-se o herbicida com 2 porções de acetona de 2 mL, ajustando-se a massa final da amostra para 3,9 g, que corresponde a 5 mL, sendo o extrato analisado por cromatografia a gás.

### **3.13 - Recuperação do herbicida na solução de $\text{CaCl}_2$**

Foram pesados 10 g de solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e transferidos para um Erlenmeyer de 125 mL, juntamente com uma solução de concentração conhecida do padrão ( $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , Simazina), seguido da homogeneização da amostra. Adicionou-se 10 mL de acetona PA e a mistura sobrenadante/acetona

foi submetida a três partições com 10 mL de diclorometano PA. O extrato foi submetido à ação do agente secante  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, em seguida o material foi filtrado em algodão e o solvente evaporado em evaporador rotativo. Recuperou-se o herbicida com 2 porções de acetona de 2 mL, ajustando-se a massa final da amostra para 3,9 g, que corresponde a 5 mL, e o extrato foi analisado por cromatografia a gás.

### 3.14 - Metodologia de Análise da Simazina

Foram realizadas extrações sucessivas com solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ , seguido de uma limpeza com acetona e uma extração orgânica com diclorometano (3 x 10 mL) em diferentes valores de pH. Para a extração dos metabólitos foram empregadas duas metodologias; a primeira foi a mesma empregada na quantificação da simazina e a outra foi empregando-se acetona na solução extratora e injeção direta do extrato.

O método de análise cromatográfica foi desenvolvido empregando-se padrão de Simazina de 0,5 a 10 mg  $\text{kg}^{-1}$  e a busca por compostos de degradação da simazina, foi realizada por Cromatografia a Gás/Espectrometria de Massas nas frações de solo e no percolado.

### 3.15 - Análises Cromatográficas

Os extratos de herbicida recuperados no solo, na solução de  $\text{CaCl}_2$  e no percolado foram analisados por um cromatógrafo a gás da Agilent/HP modelo 6890 equipado com um injetor do tipo *split/splitless*, coluna HP-5 (5% fenil-metil-siloxano, 25 m x 0,2 mm id x 0,3  $\mu\text{m}$ ) e um detector termoiônico (DNP).

Foi injetado 1  $\mu\text{L}$  de amostra no modo *splitless* e as condições de operação do aparelho foram:

Temperatura do Injetor:	250 °C;
Temperatura do Detector:	300 °C;
Temperatura inicial do Forno:	120 °C;
Temperatura final do Forno:	280 °C;
Tempo inicial:	2 min;
Tempo final:	2 min;
Velocidade de aquecimento:	30 °C.min <sup>-1</sup> ;
Tempo de injeção:	1 min;
Velocidade linear do gás de arraste:	30 cm.s <sup>-1</sup> .

### 3.16 - Análise por CG/EM

Os extratos de herbicida recuperados do solo, e do percolado foram analisados por um cromatógrafo a gás HP5890II acoplado a um espectrômetro de massas HP5970B, operando a 70 ev. Foi injetado 1  $\mu\text{L}$  de amostra no modo *splitless* e as condições de operação do aparelho foram:

Temperatura do Injetor:	250 °C;
Temperatura da interface (CG/EM):	280 °C;
Temperatura inicial do Forno:	120 °C;
Temperatura final do Forno:	280 °C;
Tempo inicial:	2 min;
Tempo final:	2 min;
Velocidade de aquecimento:	30 °C.min <sup>-1</sup> ;
Tempo de injeção:	1 min;
Velocidade linear do gás de arraste:	30 cm.s <sup>-1</sup> .

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Determinação da Permeabilidade das Colunas de Solo

Para avaliação do movimento da simazina ao longo do perfil do solo foi necessário a avaliação da permeabilidade das colunas, pois o movimento do herbicida para as camadas inferiores do solo deve ser proporcional ao fluxo descendente da solução aquosa. Por tratar-se de uma coluna de diâmetro relativamente pequeno, a medida de permeabilidade da coluna foi realizada através da adição de um volume conhecido de água no topo da coluna e da coleta de frações do percolado a cada 5 minutos. A velocidade máxima de percolação foi avaliada através de gráficos de velocidade de permeação em função do tempo. Um exemplo de perfil de percolação em função do tempo é mostrado no Gráfico da FIGURA 6.

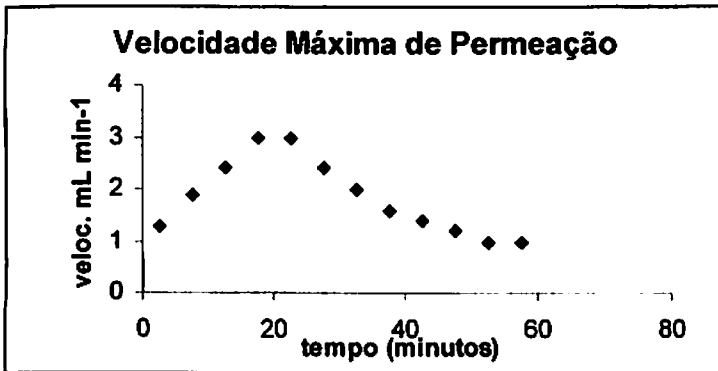


FIGURA 6- Variação da velocidade de permeação em função do tempo.

As colunas foram agrupadas três a três de tal maneira que cada grupo continha uma coluna de baixa , uma de média e outra de alta velocidade de

percolação. Com este procedimento, o efeito da velocidade de percolação foi diminuído no resultado da análise de movimento da simazina no perfil do solo, pois para cada tempo avaliado, havia colunas com três diferentes velocidades de percolação.

A validade da metodologia empregada pode ser observada na comparação dos valores de permeabilidade estimada e permeabilidade observada. A estimativa da permeabilidade foi realizada adicionando-se 500 ml de solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  no topo da coluna e de 5 em 5 minutos foi medido o volume até o tempo de 1 hora. A partir desses valores foi calculada a velocidade de cada coluna e traçado um gráfico para cada coluna como mostra a FIGURA 6. Aquela coluna que apresentou a maior velocidade máxima foi considerada como a coluna de maior permeabilidade estimada. A permeabilidade observada foi encontrada pela relação massa de água adicionada e a massa de água percolada. A coluna que apresentou a maior massa de percolado, por dia de experimento, foi considerada a coluna de maior permeabilidade observada. Para efeito de comparação dos valores de permeabilidade estimada e observada foram normalizados para 100%, tomando-se como referência os valores máximos para a velocidade de permeação e para a razão massa de percolado por dia de experimento.

Na Tabela 3, são apresentadas as massas de água adicionada para simulação de chuva, a massa de água recuperada na percolação e a massa de água perdida por evaporação (massa obtida por diferença entre a massa de água adicionada e a massa de água percolada).

**TABELA 3 - Dados de simulação de chuva, massa de percolado obtida e porcentagem de evapotranspiração de colunas de solo.**

Coluna	Tempo (dia)	Água (g) (chuva)	Percolado(g)	Transpiração (%)	Perm. Rel. observada	Perm. Rel. calculada
0 A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	84,33
0 B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	64,25
0 C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	76,30
1,5 A	1,50	60,80	46,02	24,31	100,00	60,24
1,5 B	1,50	60,80	42,16	30,65	91,62	64,25
1,5 C	1,50	60,80	40,61	33,21	88,23	77,91
3 A	3,00	91,20	57,76	36,67	62,74	56,22
3 B	3,00	91,20	58,18	36,21	63,20	64,25
3 C	3,00	91,20	55,47	39,17	60,29	76,30
5 A	5,00	152,00	90,80	40,27	59,19	60,24
5 B	5,00	152,00	61,60	25,26	66,62	68,27
5 C	5,00	152,00	113,61	39,00	74,05	80,32
8 A	8,00	279,68	170,60	24,31	69,49	60,24
8 B	8,00	279,68	161,40	42,29	65,74	68,27
8 C	8,00	279,68	108,96	61,04	44,39	80,32
14 A	14,00	449,92	231,38	48,57	53,84	60,24
14 B	14,00	449,92	204,23	54,61	47,52	68,27
14 C	14,00	449,92	208,66	53,62	48,56	81,52
24 A	24,00	790,40	292,81	62,95	39,76	64,25
24 B	24,00	790,40	303,23	61,64	41,16	72,29
24 C	24,00	790,40	259,84	67,13	35,26	81,92
41 A	41,00	1254,80	570,46	54,52	45,33	64,25
41 B	41,00	1254,80	535,68	57,30	42,56	72,29
41 C	41,00	1254,80	546,78	56,41	43,44	84,33
70 A	70,00	2254,80	46,22	99,79	2,15	64,25
71 B	70,00	2254,80	1023,00	54,63	47,62	72,29
71 C	70,00	2254,80	657,61	70,83	30,60	88,35
120 A	120,00	3700,00	1682,11	54,53	45,66	82,73
120 B	120,00	3700,00	1579,57	57,30	42,89	76,30
120 C	120,00	3700,00	1612,30	56,42	43,77	100,00

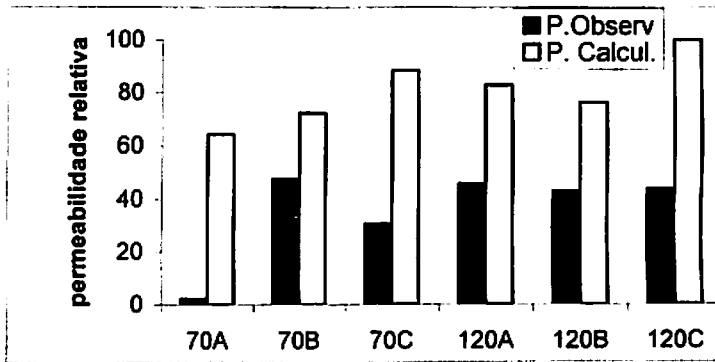


FIGURA 11 - Comparação entre os valores normalizados de velocidade de permeação e a razão massa de percolado.dia<sup>-1</sup> de experimento para as colunas referentes ao tempo de 70 e 120 dias.

Os valores de velocidade média de permeação permanecem relativamente constante ao longo do experimento. As massas de percolado obtidas diminuem à medida que aumenta o tempo de experimento. Portanto, os dados obtidos são fortemente influenciados pela maior evapotranspiração das colunas de solo, diminuindo consideravelmente a massa de percolado obtido. Deve ser levado em consideração que os valores de permeabilidade foram avaliados em junho e julho, enquanto que o experimento foi avaliado em 120 dias, de agosto a novembro. Diferenças consideráveis na temperatura, na umidade relativa do ar e na precipitação durante esse período podem ter influenciado grandemente a relação massa de percolado *versus* velocidade de percolação. (Anexo 1)



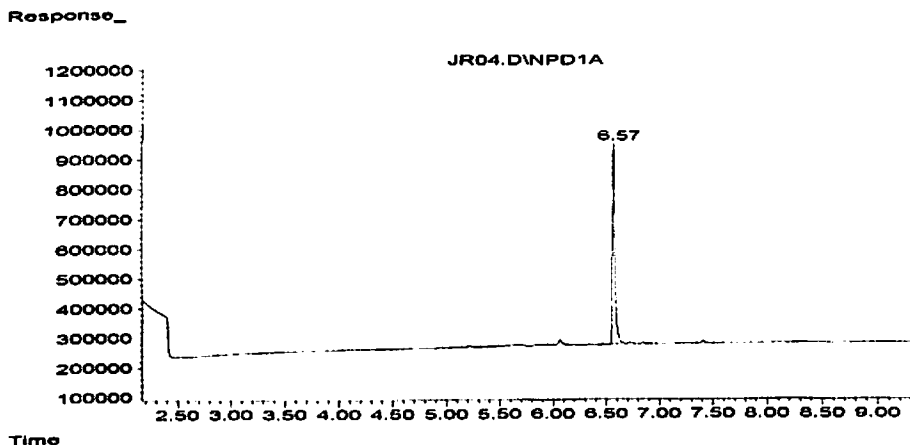
## **4.2 - Determinação da Simazina no Solo e na Água**

A porcentagem de recuperação de simazina no solo foi de 84% ao passo que, na água, a recuperação atingiu 91%

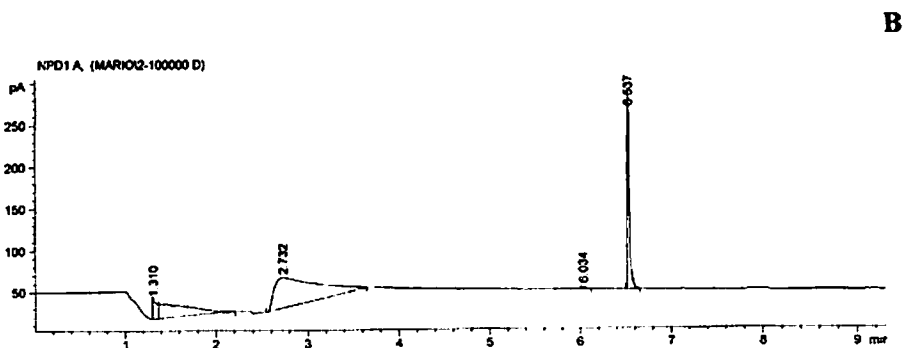
### **4.2.1 - Metodologia de Análise da Simazina**

O herbicida simazina foi confirmado por comparação de tempo de retenção com o padrão e por espectrometria de massas e as quantificações foram feitas pelo método do padrão externo. Foram construídas curvas analíticas com padrões de simazina antes e após a injeção de cada lote de amostras.

O tempo total de cada análise foi de 9,5 min, sem considerar o tempo de arrefecimento. O cromatograma do padrão de simazina é mostrado na FIGURA 12 e como pode-se observar, na FIGURA 12, o procedimento de limpeza do extrato de solo foi bastante eficiente, apresentando um cromatograma bastante limpo.



A



B

FIGURA 12 - Cromatogramas da simazina obtida por CG-DNP. A: padrão; B: extrato. Condições: coluna capilar HP-5 (5% fenil-metil-siloxano, 25 m x 0,2 mm id x 0,3  $\mu$ m). volume de injeção 1  $\mu$ L no modo *splitless*. Temp. Inj. 250°C; Temp. Det. 300°C; Forno: inicial 120°C; final 280°C; Tempo inicial: 2 min; Tempo final: 2 min; Veloc. aquec. 30°C min<sup>-1</sup>; Tempo de injeção: 1 min; Velocidade linear do gás de arraste: 30 cm s<sup>-1</sup>.

Na FIGURA 13 é apresentado uma curva analítica típica obtida ao longo das análises cromatográficas

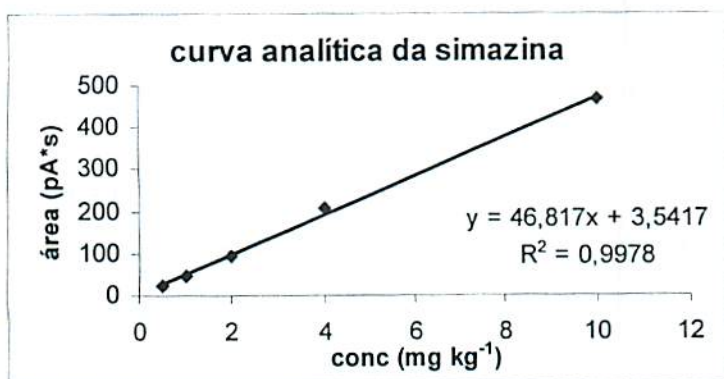


FIGURA 13 - Curva analítica para simazina obtida por CG-DNP. condições: coluna capilar HP-5 (5% fenil-metil-siloxano, 25 m x 0,2 mm id x 0,3  $\mu$ m). volume de injeção 1  $\mu$ L no modo *splitless*. Temp. Inj. 250°C; Temp. Det. 300°C; Forno: inicial 120°C; final 280°C; Tempo inicial: 2 min; Tempo final: 2 min; Veloc. aquec. 30°C min<sup>-1</sup>; Tempo de injeção: 1 min; Velocidade linear do gás de arraste: 30 cm s<sup>-1</sup>.

Na Tabela 4 são apresentados os valores de recuperação para a simazina. Os resultados apresentados são para a recuperação final da simazina do solo e a recuperação da simazina da solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

TABELA 4 - Recuperação de simazina em solo e em solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

Amostra	Conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)
Solo	1,0	84,00
Solução de CaCl <sub>2</sub> 0,01 mol L <sup>-1</sup>	1,0	91,00

Na Tabela 5 são apresentados os resultados da extração de simazina em solo em diferentes pH.

TABELA 5 - Recuperação de simazina em solo em diferentes concentrações e pH.

PH	Solo (mg kg <sup>-1</sup> )	Analito [ng <sub>(esperado)</sub> ]	Analito [ng <sub>(recuperado)</sub> ]	Recuperação%
1	0,1	0,3	0,08	26,6
1	0,5	1,5	0,29	19,6
1	1,0	3,0	2,00	66,6
7	0,1	0,3	0,09	31,6
7	0,5	1,5	1,17	78,2
7	1,0	3,0	2,30	76,5
8	0,1	0,3	0,15	50,0
8	0,5	1,5	0,97	64,5
8	1,0	3,0	1,96	65,4

Na Tabela 6 são apresentados os resultados da extração de simazina em água em diferentes pH.

TABELA 6 - Recuperação de simazina em água em diferentes concentrações e pH utilizando  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  ( $3 \times 10 \text{ ml}$ ) como solução extratora

PH	Água ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Analito [ $\text{ng}_{(\text{esperado})}$ ]	Analito [ $\text{ng}_{(\text{recuperado})}$ ]	Recuperação%
1	0,1	0,3	0,08	26,6
1	0,5	1,5	0,65	43,6
1	1,0	3,0	1,35	45,1
7	0,1	0,3	0,03	10,0
7	0,5	1,5	0,61	40,6
7	1,0	3,0	1,70	56,7
8	0,1	0,3	0,03	10,0
8	0,5	1,5	0,81	53,9
8	1,0	3,0	1,60	66,7

As amostras foram preparadas em diferentes pHs em concentrações de 0,1; 0,5 e  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ . Como se observa nas TABELAS 5 e 6, a recuperação é satisfatória em pH e concentrações maiores. A recuperação da simazina fica prejudicada para concentrações abaixo de  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , mesmo a pH elevado.

A partir dos resultados mostrados nas TABELAS 5 e 6, a recuperação da simazina se mostra satisfatória a  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  e em pH entre 7 e 8. Por esse motivo que se trabalha nessas condições ( $C = 1 \text{ mg kg}^{-1}$ ); ( $\text{pH} = 7$ ). Após o estabelecimento das melhores condições de análise, o procedimento de recuperação da simazina foi testado quanto a sua reprodutibilidade, tanto em água como no solo utilizado. Os dados dos experimentos de reprodutibilidade são apresentados na FIGURA 14.

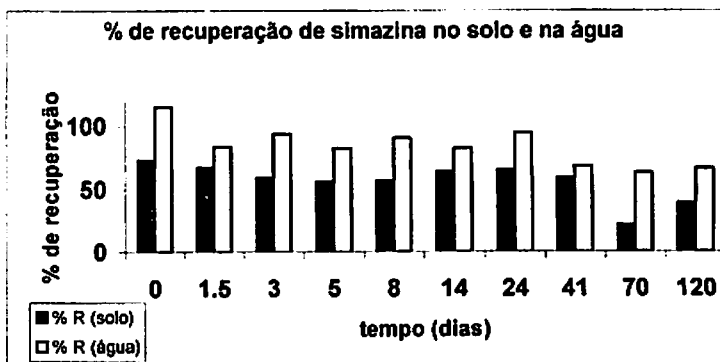


FIGURA 14 - Reprodutibilidade da recuperação da simazina em água e em Latossolo Vermelho Escuro

Os valores médios encontrados para a recuperação da simazina no solo e na solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01\text{mol L}^{-1}$  foram respectivamente  $63 \pm 5\%$  e  $89 \pm 5\%$ . A porcentagem de recuperação da simazina na água foi maior do que no solo devido a uma maior adsorção às partículas de solo.

#### 4.3 - Distribuição da simazina ao longo do perfil do solo

A distribuição da simazina ao longo do perfil do solo está mostrada na FIGURA 15 e os valores são fornecidos em porcentagem de recuperação nas frações de 0-10, 10-20, 20-30, 30-50 cm e no percolado.

Pode-se observar que o herbicida fica praticamente todo retido na fração de 10 cm e uma quantidade menor do produto mantém-se retido nas outras frações do solo. Em apenas uma coluna (após 3 dias) coluna 3 A foi observado a presença de herbicida no percolado. Este resultado não pode ser explicado pelas características da coluna, pois a velocidade de percolação é bastante similar às colunas 3B e 3C (FIGURA 8). O gráfico da distribuição de

simazina no perfil do solo é mostrado na FIGURA 15, abaixo, e a FIGURA 8 é mostrada na página 32.

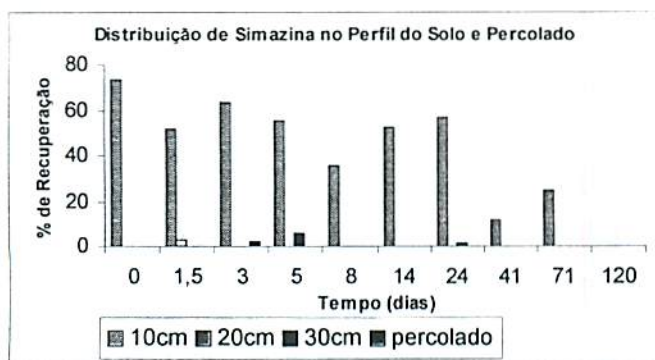


FIGURA 15 - Distribuição do herbicida simazina ao longo do perfil do solo com o decorrer do tempo

O tempo de coleta das amostras foi escolhido numa escala logarítmica, pois acreditava-se que o movimento do herbicida seria mais intenso nos primeiros dias de aplicação. Tal fato não foi observado, e praticamente não se observa o movimento ao longo do perfil do solo.

A evapotranspiração pode ter influenciado significativamente no movimento do herbicida, pois a perda de água por transpiração foi bastante significativa ao longo do experimento (TABELA 3). A rápida perda de água por evaporação pode ter alterado o fluxo hídrico, não permitindo o movimento descendente da água, portanto o baixo fluxo dessa não foi capaz de carrear o herbicida, no perfil do solo, para camadas mais profundas. De qualquer forma, os dados permitem avaliar o baixo movimento do herbicida ao longo do perfil do solo.

A grande variação dos resultados obtidos pode ser atribuída a fatores não controlados, como a umidade e a atividade microbiana do solo. A

composição mineralógica do solo, pode também ser o fator responsável pela baixa mobilidade do herbicida (Tabela 7).

TABELA 7 - Propriedades químicas do solo Latossolo Vermelho-Escuro

Elemento	Unidade	Resultado	Interpretação
pH em água (1:2,5)		4,7	Acidez Elevada
P (Fósforo Mehlich I)	mg L <sup>-1</sup>	1,0	Baixo
K (Potássio Mehlich I)	mg L <sup>-1</sup>	20,0	Baixo
Ca (Cálcio)	mmolc dm <sup>-3</sup>	2,0	Baixo
Mg (Magnésio)	mmolc dm <sup>-3</sup>	1,0	Baixo
Al (Alumínio)	mmolc dm <sup>-3</sup>	8,0	Médio
H + Al (Acidez Potencial)	mmolc dm <sup>-3</sup>	110	Alto
S.B. (Soma de Bases)	mmolc dm <sup>-3</sup>	4,0	Baixo
t (CTC Efetiva)	mmolc dm <sup>-3</sup>	12	Baixo
T(CTC a pH 7,0)	mmolc dm <sup>-3</sup>	114	Alto
M (Saturação por Alumínio)	%	69,5	Muito Alto
V (Saturação por Bases)	%	3,1	Muito Baixo
Matéria Orgânica	g kg <sup>-1</sup>	41	Alto
Areia	g kg <sup>-1</sup>	240	
Silte	g kg <sup>-1</sup>	70	
Argila	g kg <sup>-1</sup>	690	

Dados do Laboratório de Análise de Solo do DCS (UFLA) de acordo com a metodologia de VETTORI, L. Métodos de Análise de Solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1969, 24 p (Boletim Técnico nº 7).

v ( O Latossolo Vermelho Escuro apresenta alto teor de matéria orgânica, alta porcentagem de argila e baixo pH. Estes fatores associados às características físico-químicas do composto como levemente polar e baixa solubilidade em



água, podem ter influenciado negativamente a lixiviação do herbicida no solo em estudo.

(Bailey et al.(1968) sugeriu que a magnitude de adsorção de pesticidas, dentro de uma mesma família química, está diretamente relacionada com o grau de solubilidade em água. Como exemplo podemos citar que a atrazina se mostra mais susceptível à lixiviação em solos do que a simazina devido à sua maior solubilidade em água, portanto, em regiões de alto índice pluviométrico, a simazina é mais indicada que a atrazina.)

(Embora a fração matéria orgânica deva ser um fator significativo na adsorção de pesticidas (em particular herbicidas triazínicos), os minerais de argila podem também ter um maior potencial para a adsorção de pesticidas devido a sua grande área superficial específica. E a adsorção das triazinas em argilas aumenta ao passo que o pH da suspensão é diminuído, alcançando um máximo quando o pH se aproxima do pKa do respectivo composto (Weber et al., 1969; Gilmour & Coleman ,1971).)

(De acordo com os relatos de Hermosin et al., (1982), citado por Sannino et al., (1999), argilas 2 : 1 têm grande capacidade de adsorção de simazina. Devido ao fato de a simazina ser levemente básica, o pH da solução de solo tem grande influência sobre a capacidade de adsorção destes. Sannino et al., (1999) verificou que a adsorção em pH 5,6 é muito menor que a pH 3,7. Apesar do solo estudado neste trabalho ter pouca argila 2:1, o pH de 4,6 favorece a adsorção da simazina sobre partículas do solo contendo espécies de  $Fe^{+3}$  e  $Al^{3+}$ , que são bastante ácidas. Assim, a baixa mobilidade da simazina pode, também, ser explicada pela adsorção desta na fração argila do solo.)

#### 4.4 - Degradação da simazina em função do tempo de incubação

A simazina residual nas frações de solo e percolados foi analisada por cromatografia a gás. Os resultados estão na FIGURA 17 e representam a porcentagem de resíduo do herbicida (frações do solo mais percolado) *versus* tempo em dias. O teor do herbicida simazina reduz com o tempo e, como mostrado na FIGURA 17, o tempo de meia-vida encontrado da Simazina em Latossolo Vermelho Escuro foi de 19 dias, e a partir da equação de cinética de primeira ordem ( $\tau = \ln 2/k$ ), o valor de  $k$  encontrado foi de  $0,0361 \text{ d}^{-1}$ .

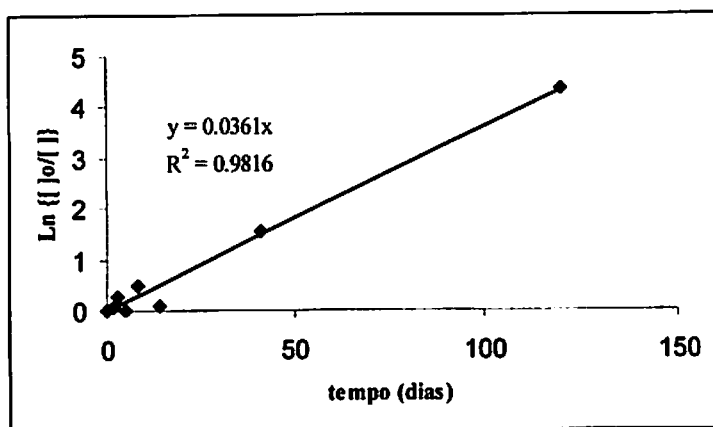


FIGURA 16 - Ajuste dos dados de degradação de simazina segundo um modelo cinético de primeira ordem.

Portanto, aos 120 dias de experimento, a concentração do composto diminui consideravelmente, pois o composto está sujeito à degradação química e biológica. Esse tempo de meia-vida está de acordo com o tempo de meia-vida para a simazina em outros tipos de solo, onde esse valor pode oscilar entre 5 e 150 dias (Wauchope et al., 1992).

A umidade do solo tem uma grande influência na velocidade de degradação do herbicida, Garcia-Vacarel & Tadeo, (1999) mostrou que uma

variação de 4% a 18% na umidade pode abaixar o tempo de meia-vida para a simazina de 126 dias para cerca de 28 dias. Nos experimentos realizados a umidade do solo foi bastante elevada, 31%, o que sugere um tempo de meia-vida baixo.

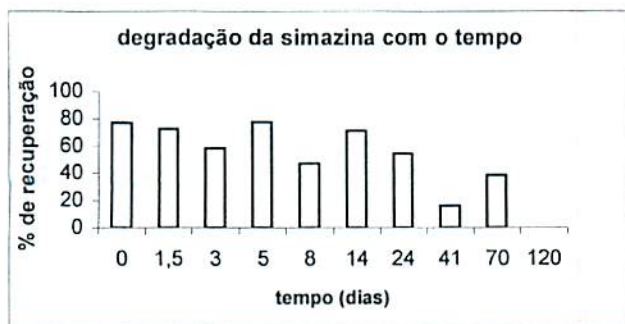


FIGURA 17 - Porcentagem de recuperação média da simazina em função do tempo.

Nenhum produto de degradação da simazina foi detectado, pois esses são muito instáveis e são degradados rapidamente. Na FIGURA 18 é apresentado um cromatograma de íons totais. Neste, não são observados produtos de degradação da simazina (esta encontra-se no  $T_r = 7,9$  min), após 70 dias de experimento.

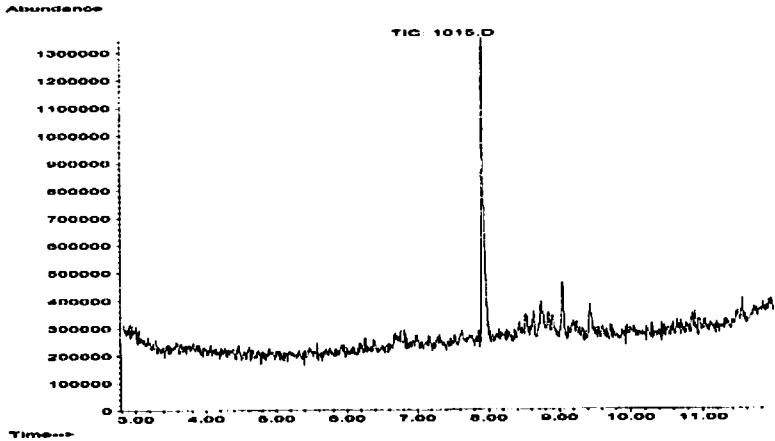


FIGURA 18 - Cromatograma de íons totais. Extrato em acetona da fração 0 - 10 cm após 71 dias de experimento

A simazina foi confirmada por comparação com espectro de massas padrão, FIGURA 19.

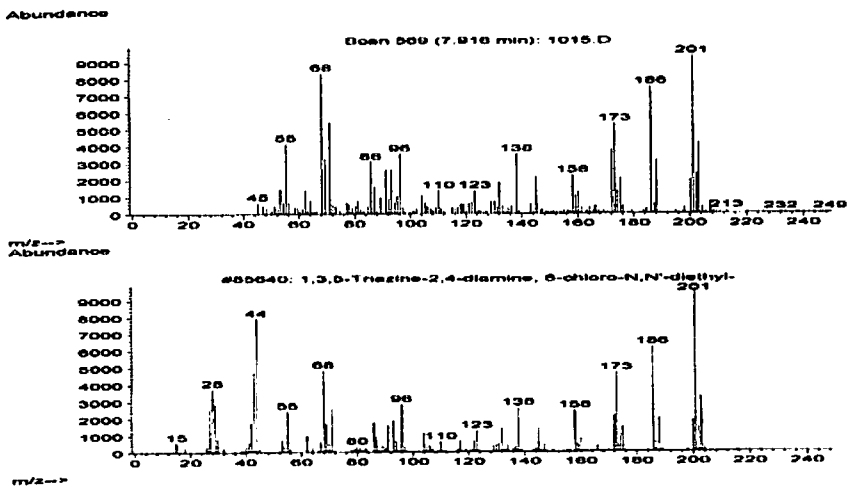


FIGURA 19 - Espectros de massas: a) composto em 7,92 minutos; Índice de similaridade entre os espectros de massas: 97; b) padrão de simazina (#85640).

Como a análise por CG/EM foi realizada após 30 dias de armazenamento em *freezer* a  $-18^{\circ}\text{C}$ , há a possibilidade destes produtos de degradação da simazina terem sofrido decomposição posterior à coleta antes da análise. Outra possibilidade é a rápida decomposição do herbicida e seus produtos de degradação por microrganismos do solo. Uma grande variedade de microrganismos do solo são conhecidos por degradar parcialmente a atrazina pelas reações de N-dealquilação ou de dehalogenação (Kaufman & Kearney 1970; Behki & Khan 1986; Mougín et al., 1994). A rápida mineralização do anel triazínico também pode ocorrer quando há o desenvolvimento de comunidades microbiais que podem utilizar o composto como fonte de N (Cook & Hutter, 1981, Mandelbaum et al., 1995, Radosevich et al., 1995). A quebra do anel aparentemente ocorre somente após a hidroxilação do anel (Kaufman & Kearney, 1970). Acredita-se que a formação de hidroxiatrazina é de origem química, ocorrendo sob condições ácidas (Khan, 1978). Porém, a formação dessa pode ser, também, de origem microbiana (Mandelbaum et al., 1993).

## CONCLUSÃO

A metodologia empregada na avaliação da permeabilidade do solo, através da avaliação da velocidade de permeação de um volume determinado de água, apresentou-se como uma boa alternativa para se fazer uma estimativa do comportamento das colunas frente a percolação. Porém, cuidados devem ser tomados em relação a evapotranspiração, pois esta pode ser bastante significativa, se a velocidade de adição de água for baixa durante a realização do experimento, pois o fluxo hídrico pode ser bastante diferente para colunas com maior diferença de velocidade de permeação.

→ (Nas condições do experimento, simulação contínua e lenta de chuva e alta evapotranspiração, a mobilidade da simazina foi muito baixa. O herbicida permaneceu praticamente na fração de 0 a 10 cm de profundidade. Os resultados obtidos mostram que a simazina necessita de um alto fluxo hídrico para ser translocada. A retenção do composto na camada superficial do solo pode estar relacionado às características do Latossolo Vermelho Escuro que apresenta alto teor de matéria orgânica, alta porcentagem de argila e baixo pH, estes fatores associados às características físico-químicas do composto, como levemente básico e baixa solubilidade em água, podem, também, ter influenciado a lixiviação do herbicida nesse solo.)

A degradação da simazina segue uma cinética de primeira ordem e o tempo de meia-vida obtido foi da ordem de 19 dias. A metodologia empregada não permitiu a avaliação da presença de produtos de degradação da simazina.

O presente estudo mostrou que, nas condições do experimento, há um baixo risco de contaminação do lençol freático, no entanto, deve-se levar em consideração que as condições foram controladas, desta maneira, o presente estudo serve fornece subsídios para o entendimento do mecanismo de movimentação da simazina no solo estudado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, M. Microorganisms and chemical pollution. **Bioscience**, Arlington, v.23 p.509-515, 1973.

ALVEY, S.; CROWLEY, D.E. Influence of organic amendments on biodegradation of atrazine as a nitrogen source. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, p.1156-1162, 1995.

ANDERSON, S. J.; GUILHERME, L.R.G. Sorption of pesticides by tropical soils; **Revista Brasileira de Toxicologia**, v.12, n.1, p.C21, 1999 (edição especial).

↗ ANDRÉA M. M.; MATALLO M.B.; TOMITA R.Y.; LUCHINI L.C. Effect of temperature on dissipation of [14C]- atrazine in a Brazilian soil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.32, n.1, p.95-100, jan, 1997.

ARMSTRONG D.E.; CHESTERS G.; HARRIS, R.F. **Soil Science Society of America Proc.**, v.31, p.61, 1967.

BAILEY, G.W.; WHITE, J.L.; ROTHBERG, T. **Soil Science Society of America Proc.**, v. 32, p.222-234, 1968.

BEHKI, R.M.; KHAN, S. U. Degradation of atrazine by *Pseudomonas*: n-dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 34, p.746-749, 1986.

BELLIN V.V., OCONNOR G.A, JIN, Y ; Sorption and degradation of pentachlorophenol in sludge-amended soils; **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.19, n.3, p.603-608, Jul./Sept.1990.

↗ BERGLOF, T, KOSKINEN WC, BRUCHER J, et al. Characterization of triadimefon sorption in soils using supercritical fluid (SFE) and accelerated solvent (ASE) extraction techniques. **Pest Management Science**, v.56, p. 927-931, 2000.

CARVALHO, R. F.; Sorção e degradação do Fungicida triadimenol em solos representativos do município de Lavras -MG. 2000. p.54. **Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica - Universidade Federal de Lavras, Lavras.**

CHEN, Z.; XING, B.; MCGILL W. B.. A Unified Sorption Variable for Environmental Applications of the Freundlich Equation. **Journal of Environmental Quality**, Amherst, v.28, p.1422-1428, 1999

COOK, A. M.; HUTTER, R. S-triazines as nitrogen sources for bacteria. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.29, p.1135-1143, 1981.

COPPING, S. G.; HEWITT, H. G. **Chemistry and mode action of crop protection agents**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998. 145p.

✂ CORREIA, M. M.; Mobilidade e retenção do inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe em colunas de solos de regiões produtoras de batata de Minas Gerais. 1996. p.76. **Mestrado em Engenharia Agrícola - Universidade Federal de Lavras, Lavras.**

○  
✂ CORREIA, F.V. Distribuição e degradação do herbicida atrazina em solo Podzólico Vermelho Amarelo sob condições de clima tropical úmido. 2000. p.83 **Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas – Universidade Federal de Lavras, Lavras.**

FARBER, H, NICK, K, SCHOLER H,F. Determination of hydroxy-s-triazines in water using hplc or GC-MS, Fresenius, **Journal of Analytical Chemistry**, New York, n.350, n.3, p.145-149, Sept.1994

FARRAN, A; CHENTOUF, A. Study of the behaviour of azinphos-methyl in a clay mineral by batch and column leaching. **Journal of Chromatography England**, v.869, p.481-485, 2000.

FOLONI, J. M, M. A.; ALBUQUERQUE, C. E/ SCHAEFER, L.R.; CARDOSO; J.C. PEDROSO. **Adsorção de atrazina pelos constituintes mineralógicos e orgânicos de um latossolo roxo**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOLOS, 27., 1997, Campinas. Anais... Campinas: SBCS, 1997.



FREITAS, J.R.; NASCIMENTO FILHO, V.F; VOSE, P.B.; RUSCHEL, A.P. Estimativa da atividade da microflora heterotrófica em um solo de terra roxa estruturada usando respirometria com glicose <sup>14</sup>C. **Energia Nuclear e Agricultura**, v.1, p.123-30, 1979.

↘ GAILLARDON, P. **Weed Res.**, v.15, p.393-399, 1975

GARCIA-VALCAREL, A.I. TADEO, J. L. Influence of soil moisture on sorption and degradation of hexazinone and simazine in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.47, n.9, p.3895-3900, 1999

GAYNOR, J.D.; VOLK, J.V. S-triazine solubility in chloride salt solution, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.29, n.6, p.1143-1146, Nov/Dec.1981.

↘ GILMOUR, F.T.; COLEMAN, N.T. **Soil Science Society of America Proc.**, v.35, p.256-259, 1971.

GORING, C.A.I.; LASKOWSKI, D. A.; HAMAKEN, J.W.; MEIKLE, R.W. Principles of pesticide degradation in soil. In: HAQUE,H.; RIZWANUL.; FREED, V.H. (ed.) **Environmental dynamics of pesticides**. New york: Plenum Press, 1975. P.135-172.

↘ GREEN, R.E.; OBIEN, S.R. Herbicide equilibrium in soils in relation to soil water content. **Weed Science**, Lawrence, v. 17, n.4, p.509, 1969.

GUO, L.; BICKI, T. J.; FELSOT, A.S.; HINESL,Y, T.D. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 22, p.186-194, 1993.

HAMILTON, H.; MORELAND, D.E. **Science**. New York, v. 135, p. 373., 1962

HARRIS, C.I.; WOOLSON, E.A.; HUMMER, B.E. Dissipation of herbicides at three depths. **Weed Science**, Champaign, v.17 p. 27-31, 1969.

HERMOSIN, M. C. ;CORNEJO, J.; WHITE, J.L, HESS, F.D. Bioavailability of s-triazines adsorbed on montmorillonite, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.30, n.4, p.728-733, 1982.

↗ HOLDEN, L.R.; GRAHAM, J.A, WHITMORE, R.W, ALEXANDER, W.J, PRATT, R.W.; LIDDLE, S.K.; PIPER, L.L. Results Of The National Alachlor Well Water Survey; **Environmental Science and Technology**, New York, v.26, p.5, p.935-943 May 1992.

KAUFMAN, D.D.; KEARNEY, P.C. Microbial degradation of s-triazine herbicides. **Residual Reviews**, v. 32, n.3, p.235-265, 1970.

KHAN, S.U. Kinetics of hydrolysis of atrazine in aqueous fulvic acid solution. **Pesticide Science**, Oxford, v.9, n.1, p.39-43, 1978.

KHAN, S.U. Pesticides in the soil environment. **Fundamental Aspects of Pollution Control and Environmental Science**. Amsterdam, v.5, p 29-68, 1980.

↗ KOLPIN, D.W. Agricultural chemicals in groundwater of the midwestern United States: Relations to land use; **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.26, n.4, p.1025-1037, Jul-Aug. 1997.

KRUGER, E.L.; SOMASUNDARAN, L.K.; ANWAR, R.S.; COATS, J.R., Persistence and degradation of C-14 atrazine and C-14 deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions, **Environmental Toxicology and Chemistry**. Elmsford, v.12, p.1959-1967, 1993.

LAI, M.S.; JENSEN, J.N.; WEBER, A.S. Oxidation of simazine - ozone, ultraviolet, and combined ozone ultraviolet oxidation; **Water Environment Research**, Taiwan, v.67, n.3, p.340-346, 1995a

LAI, M.S.; WEBER, A.S.; JENSEN, J.N. Oxidation of simazine - biological oxidation of simazine and its chemical oxidation by-products; **Water Environment Research**, Taiwan, v.67, n.3, p.347-354, 1995b

↗ LAIRD, D.A.; BARRIUSO, E.; DOWDY, R.H.; KOSKINEN, W.C. Adsorption of atrazine on smectites. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.56, p.62-67, 1992.

LAIRD, D.A.; YEN, P.Y.; KOSKINEN, W.C.; et al. Sorption of atrazine on soil clay components. **Environment Science Technology**. Washington, v.28, p.1054-1061, 1994.

↗ LAVY, T.L.; ROETH, F.W.; FENSTER, C.R. Degradation of 2,4-D and atrazine at three soil depths in the field. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.2, p.132-137, 1973.

MANDELBAUM, R.T.; ALLAN, D.L.; WACKETT, L. P. Isolation and characterization of a *Pseudomonas* spp. that mineralizes the s-triazine herbicide atrazine. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v.61, n.4, p.1451-1457, 1995.

MANDELBAUM, R.T.; WACKETT, L.P.; ALLAN, D.L. Rapid hydrolysis of atrazine to hydroxyatrazine by soil bacteria. **Environmental Science and Technology**, New York, v.27, p.1943-1946, 1993.

MARCHI, G. Interações de ânions orgânicos e inorgânicos com solos de carga variável. 2001. P. 75. **Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas** – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

MARTINEZ-IÑIGO, M.J.; ALMENDROS, G. Pesticide sorption on soils treated with evergreen oak biomass at different humification stages. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, Madison, v.23, p. 1717-1729, 1992.

MONTEIRO, R.T. Degradação de pesticidas. In; MELO, I.S.; AZEVEDO, J.L. (Ed.) **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA, CNPDIA, 1997. Cap. 4, p.107-124.

MOREAU, C.; MOVET, C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.27, p. 46-53, 1998.

MOUGIN C, LAUGERO C, ASTHER M, DUBROCA J, FRASSE P, ASTHER M. Biotransformation of the herbicide atrazine by the white-rot fungus *Phanerochaete-chrysosporium* **Applied and Environmental Microbiology**. Washington, v.60, n.2, p.705-708, 1994.

MOUGIN, C.; LAUGERO, C.; ASTHER, M.; CHAPLAIN, V. Biotransformation of s-triazine herbicides and related degradation products in liquid cultures by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*; **Pesticide Science**, Oxford, v.49, n.2, p.169-177, Feb. 1997.

↷ NEARPASS, D.C. **Soil Science Society of America Proc.**, v. 33, p. 524-528, 1969.

↷ NEARPASS, D.C. **Soil Science Society of America Proc.**, v. 35, p. 64-68, 1971.

↷ NEARPASS, D.C. **Weeds**, v. 13, p. 314-316, 1965.

OLIVEIRA Jr., R.S. **Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, desorção e potencial de lixiviação de herbicidas.**, 1998. 83p Tese (Doutorado em Fitotecnia), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

↷ PEREIRA, W.E.; ROSTAD, C.E. Occurrence, distributions, and transport of herbicides and their degradation products in the lower Mississippi River and its tributaries. **Environmental Science and Technology**, New York, v.24, n.9, p.1400-1406, 1990.

PICCOLO, A. G.C.; de; SIMONE, C. Interaction of atrazine with humic substances of different origins and their hidrolized products. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 118, p.403-412, 1994.

RADOSEVICH, M.; TRAINA, S.J.; HAO, Y.L. TUOVINEN, O, H. Degradation and mineralization of atrazine by a soil bacterial isolate; **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v.61, n.1, p.297-302, Jan. 1995.

RESENDE, M. **Pedologia e fertilidade do solo: interações e aplicações.** Brasília, 1988. 83 p.

↷ ROBERTS, T. R.; KEARNEY, P.C. **Environmental Behaviour of Agrochemicals.** New York, 1995. 407p.

ROCHA, F, WALKER, A; Simulation of the persistence of atrazine in soil at different sites in Portugal; **Weed Research**, Champaign, v.35, n.3, 179-186 June 1995.

ROETH, F.W.; LAVY, T.L.; BURNSIDE, O.C. Atrazine degradation in two soil profiles. **Weed Science**, Champaign, v.17 p.202-205,1969.

SAAD, O.; **A vez dos herbicidas**, Fundação Cooperativa, São Paulo, 1968, 240p.

SANNINO, F.; FILAZZOLA; M.T.; VIOLANTE, A.; GIANFREDA, L.; Adsorption-desorption of simazine on montmorillonite coated by hydroxy aluminum species, **Environmental Science and Technology**, New York, v.33, n.23, p.4221-4225, 1999.

SENESI, N.; TESTINI, C. Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. **Geoderma**, Amsterdam, v.28, p.129-146, 1982.

↪ SHELTON, D.R.; PARKIN, T.B. Effects of soil moisture on sorption and biodegradation of carbofuran in soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v.39, n.11, p.2063-2068, Nov.1991.

SMITH, E. G.; KNUTSON, R. D.; TAYLOR, C.R.; PENSON, J. B. **Impacts of chemical use reduction on crop yields and costs**. Texas: College Station, 1990.

SPOSITO G; The future of an illusion - ion activities in soil solutions; **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.48, v.3, p.531-536, 1984

↪ SQUILLACE, P.J.; THURMAN, E.M. Herbicide transport in rivers: Importance of hydrology and geochemistry in non point source contamination. **Environmental Science and Technology**, New York, v.26, p.538-545, 1992.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry** New York: Jonh Wiley and Sons, 1982. 433p.

↪ THURMAN, E.M., GOOLSBY, D.A., AGA, D.S., POMES, A.L., MEYER, M.T. Occurrence of alachlor and its sulfonated metabolite in rivers and reservoirs of the Midwestern United States: the importance of sulfonation in the transport of chloroacetanilide herbicides. **Environmental Science and Technology**, New York, v.30, n.2, p.569-574, 1996.

TOPP, E.; TESSIER, L.; GREGORICH, E.G. Dairy manure incorporation stimulates rapid atrazine mineralization in an agricultural soil; **Canadian Journal of Soil Science**; Ottawa, v.76, n.3, p.403-409, Aug. 1996.

VISSER, S.; PARKINSON, D. Soil biological criteria as indicators of soil quality: Soil microorganisms. **American Journal of Alternative Agriculture**, Greenbelt, v.7, p.33-37, 1992.

WANG, ZHEN-DI; GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H. Interaction of atrazine with Laurentian fulvic acid: binding and hydrolysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 232, p.181-188, 1990.

WAUCHOPE, R.D.; BUTTLER, T.M.; HORNSBY, A.G.; AUGUSTIJN-BECKERS, P.W.M.; BURT, J.P. The SCS/ARS/CES pesticides properties database for environmental decision-making. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 123, p 1-35, 1992.

WEBER, J.B. **Residue Rev.**, v.32, p. 93-130, 1970.

✧ WEBER, J.B.; WEED, S.B.; WARD, T.M. **Weed Science.**, v.17, p. 417-421, 1969.

WEHTJE, G.; MIELKE, L. N.; LEAVIT, R.C.; SCHEPERS, J.S. Leaching of atrazine in the root zone of an alluvial soil in Nebraska. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.13, p.507-513, 1984.

WOLFE, N.L.; MINGELGRIN, U.; MILLER, G.C. Abiotic transformations in water, sediments and soils. In: CHENG, H.H. (ed.) **Pesticides in the soil environmental processes: impact and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, p.103-168. 1990.

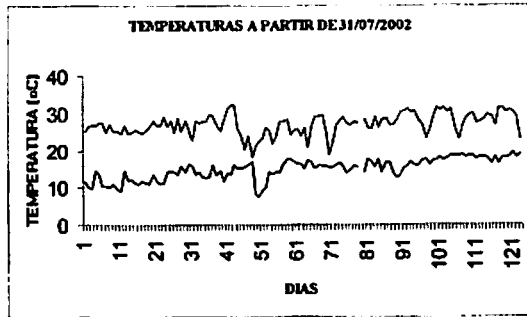
## **ANEXOS**

**ANEXO A - DADOS CLIMÁTICOS DO PERÍODO DE REALIZAÇÃO  
DO EXPERIMENTO.....60**

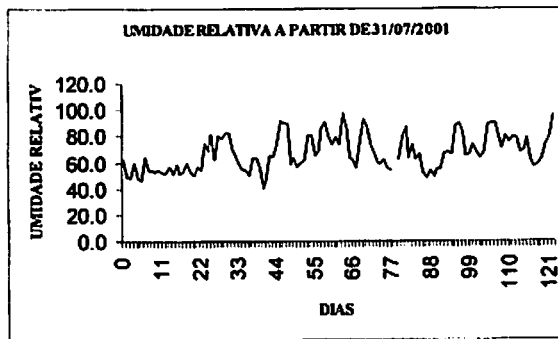
**ANEXO B - ÍNDICE DE FIGURAS.....65**

**ANEXO C - ÍNDICE DE TABELAS.....67**

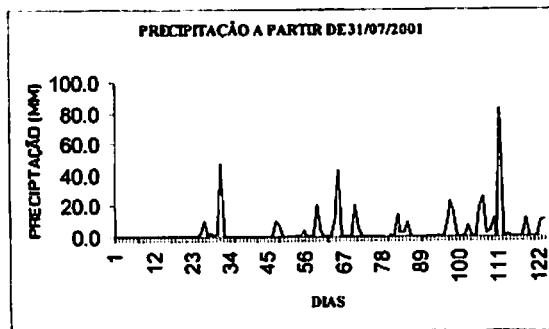
**ANEXOS**  
**ANEXO A: DADOS CLIMÁTICOS DO PERÍODO DE REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO.**



**FIGURA 1A: Temperaturas máximas e temperaturas mínimas**



**FIGURA 2A: Variação Da Umidade Relativa**



**FIGURA 3A: Precipitação em mm.**



TABELA 1A: Dados Climáticos Referentes Ao Período De Realização Do Experimento.

DIA	MÊS	DIAS	ANO	T.MAX.	T.MIN.	T.MED.	PREC.	UR
31	07	0	2001	25,1	11,6	17,8	0,0	62,0
01	08	1	2001	26,3	10,0	18,1	0,0	49,0
02	08	2	2001	26,9	9,9	18,8	0,0	48,0
03	08	3	2001	26,7	14,6	19,5	0,0	60,0
04	08	4	2001	27,4	13,5	19,2	0,0	48,0
05	08	5	2001	27,5	10,4	18,5	0,0	46,0
06	08	6	2001	24,8	10,5	16,5	0,0	64,0
07	08	7	2001	27,1	10,2	17,9	0,0	54,0
08	08	8	2001	25,1	11,0	17,2	0,0	54,0
09	08	9	2001	25,1	9,5	17,2	0,0	53,0
10	08	10	2001	24,7	9,1	17,8	0,0	54,0
11	08	11	2001	26,8	14,5	19,0	0,0	52,0
12	08	12	2001	24,7	12,0	17,7	0,0	52,0
13	08	13	2001	24,9	12,2	17,0	0,0	57,0
14	08	14	2001	25,4	11,4	17,5	0,0	51,0
15	08	15	2001	25,2	11,1	17,2	0,0	59,0
16	08	16	2001	24,5	11,8	17,4	0,0	51,0
17	08	17	2001	25,3	11,2	17,6	0,0	53,0
18	08	18	2001	26,1	11,1	18,7	0,0	60,0
19	08	19	2001	27,9	13,6	19,7	0,0	53,0
20	08	20	2001	26,9	11,7	19,2	0,0	50,0
21	08	21	2001	26,9	11,1	18,4	0,0	57,0
22	08	22	2001	28,9	11,2	19,6	0,0	54,0
23	08	23	2001	26,4	14,3	18,3	0,0	75,0
24	08	24	2001	28,1	14,5	19,6	2,0	69,0
25	08	25	2001	24,9	14,3	17,6	10,2	81,0
26	08	26	2001	28,7	13,5	20,6	0,0	62,0
27	08	27	2001	25,1	15,9	19,0	2,2	80,0
28	08	28	2001	28,1	14,2	19,5	0,4	78,0
29	08	29	2001	25,3	16,3	19,1	1,3	82,0
30	08	30	2001	22,8	15,8	18,5	47,1	82,0
31	08	31	2001	28,1	13,5	20,0	0,0	70,0
01	09	32	2001	27,3	14,2	20,4	0,0	64,0
02	09	33	2001	27,8	13,0	19,9	0,0	60,0

T.MAX= temperatura máxima; T.MIN= temperatura mínima; PREC. = precipitação; T.MED= temperatura média; UR= umidade relativa. Continua na próxima página.

TABELA 1A.

Continuação

DIA	MÊS	DIAS	ANO	T.MAX.	T.MIN.	T.MED.	PREC.	UR
03	09	34	2001	27,7	12,5	20,0	0,0	55,0
04	09	35	2001	29,5	12,9	21,4	0,0	54,0
05	09	36	2001	29,3	16,2	21,7	0,0	50,0
06	09	37	2001	27,1	13,1	20,0	0,0	63,0
07	09	38	2001	25,3	14,4	18,6	0,0	63,0
08	09	39	2001	28,5	11,6	19,8	0,0	56,0
09	09	40	2001	31,2	14,0	22,3	0,0	41,0
10	09	41	2001	32,0	13,4	23,2	0,0	47,0
11	09	42	2001	32,0	16,1	21,9	0,0	65,0
12	09	43	2001	25,9	15,2	18,7	0,0	64,0
13	09	44	2001	23,9	15,1	18,6	0,0	74,0
14	09	45	2001	20,3	15,5	17,8	0,0	92,0
15	09	46	2001	23,8	16,0	18,7	10,2	90,0
16	09	47	2001	18,3	17,1	16,7	6,8	90,0
17	09	48	2001	21,1	8,3	13,7	0,0	59,0
18	09	49	2001	22,4	7,5	14,6	0,0	63,0
19	09	50	2001	23,4	9,1	15,9	0,0	57,0
20	09	51	2001	26,1	10,1	17,7	0,0	60,0
21	09	52	2001	25,6	14,2	19,1	0,0	61,0
22	09	53	2001	21,7	13,5	16,9	0,0	80,0
23	09	54	2001	23,5	14,1	18,0	3,8	80,0
24	09	55	2001	27,7	14,0	20,5	0,0	65,0
25	09	56	2001	27,7	16,0	21,6	0,0	69,0
26	09	57	2001	28,5	17,5	21,0	0,8	86,0
27	09	58	2001	24,3	17,5	19,8	20,5	91,0
28	09	59	2001	25,4	16,9	20,0	4,0	80,0
29	09	60	2001	25,9	16,3	20,0	0,0	74,0
30	09	61	2001	23,8	16,3	18,9	0,0	79,0
01	10	62	2001	26,1	15,1	20,5	0,0	74,0
02	10	63	2001	20,7	17,2	18,1	10,8	97,0
03	10	64	2001	26,2	17,1	27,0	42,6	86,0
04	10	65	2001	29,1	15,1	22,0	0,0	63,0
05	10	66	2001	29,3	16,0	22,3	0,0	62,0
06	10	67	2001	29,7	15,6	22,5	0,0	56,0
07	10	68	2001	25,2	15,7	19,3	0,0	76,0

T.MAX= temperatura máxima; T.MIN= temperatura mínima; PREC. = precipitação; T.MED= temperatura média; UR= umidade relativa. Continua na próxima página.

TABELA 1A

Continuação.

DIA	MÊS	DIAS	ANO	T.MAX.	T.MIN.	T.MED.	PREC.	UR
08	10	69	2001	18,9	15,5	17,4	20,7	93,0
09	10	70	2001	22,1	15,5	18,0	5,6	87,0
10	10	71	2001	26,7	16,1	20,8	0,0	74,0
11	10	72	2001	27,9	16,7	21,4	0,0	67,0
12	10	73	2001	28,9	15,8	21,4	0,0	60,0
13	10	74	2001	27,3	14,0	19,9	0,0	59,0
14	10	75	2001	26,7	14,5	20,5	0,0	62,0
15	10	76	2001	27,8	15,7	21,4	0,0	56,0
16	10	77	2001	27,5	15,4	21,3	0,0	54,0
GREVE								
18	10	79	2001	28,3	14,1	21,3	1,0	62,0
19	10	80	2001	26,1	17,6	20,4	0,0	79,0
20	10	81	2001	25,9	17,0	20,7	14,1	87,0
21	10	82	2001	29,1	15,4	22,2	2,0	63,0
22	10	83	2001	26,1	17,7	20,7	2,6	74,0
23	10	84	2001	28,3	14,2	21,3	9,0	62,0
24	10	85	2001	28,7	17,0	21,7	0,0	66,0
25	10	86	2001	26,7	16,8	21,2	0,0	52,0
26	10	87	2001	27,1	14,0	20,6	0,0	48,0
27	10	88	2001	28,2	12,6	20,5	0,0	54,0
28	10	89	2001	30,2	13,2	21,4	0,0	49,0
29	10	90	2001	30,7	15,1	22,5	0,0	55,0
30	10	91	2001	31,3	15,6	23,2	0,0	55,0
31	10	92	2001	30,3	16,9	22,4	0,0	67,0
01	11	93	2001	30,7	16,0	22,0	0,0	68,0
02	11	94	2001	28,4	15,7	21,3	0,0	66,0
03	11	95	2001	26,9	17,4	20,5	10,2	88,0
04	11	96	2001	23,4	17,7	19,4	22,8	90,0
05	11	97	2001	25,9	16,1	20,5	16,0	82,0
06	11	98	2001	29,2	17,2	22,3	0,0	65,0
07	11	99	2001	31,4	17,2	23,5	0,0	66,0
08	11	100	2001	30,9	18,3	23,2	0,0	74,0
09	11	101	2001	31,4	17,4	23,6	6,8	68,0
10	11	102	2001	30,1	17,9	23,9	0,0	63,0
11	11	103	2001	31,2	18,6	23,8	0,0	68,0

T.MAX= temperatura máxima; T.MIN= temperatura mínima; PREC. = precipitação; T.MED= temperatura média; UR= umidade relativa. **Continua na próxima página.**

TABELA 1A

Continuação.

DIA	MÊS	DÍAS	ANO	T.MAX.	T.MIN.	T.MED.	PREC.	UR
12	11	104	2001	25,6	18,6	21,1	18,8	89,0
13	11	105	2001	23,1	18,6	20,7	25,8	90,0
14	11	106	2001	26,5	19,0	21,0	2,0	90,0
15	11	107	2001	28,8	18,4	22,0	3,8	81,0
16	11	108	2001	29,6	18,5	23,9	12,0	71,0
17	11	109	2001	29,8	18,7	21,9	0,0	80,0
18	11	110	2001	27,3	17,6	21,7	83,0	76,0
19	11	111	2001	27,6	18,3	21,7	0,0	79,0
20	11	112	2001	28,4	18,4	21,2	1,6	78,0
21	11	113	2001	29,5	17,9	22,9	0,0	68,0
22	11	114	2001	28,9	16,5	22,5	0,0	70,0
23	11	115	2001	26,7	18,2	21,7	0,0	78,0
24	11	116	2001	31,2	16,5	24,1	0,0	62,0
25	11	117	2001	31,4	18,0	24,2	11,4	57,0
26	11	118	2001	30,1	17,8	23,9	0,0	59,0
27	11	119	2001	30,9	18,2	24,3	0,0	62,0
28	11	120	2001	30,3	19,6	23,3	0,0	74,0
29	11	121	2001	29,0	17,8	22,4	9,8	79,0
30	11	122	2001	22,9	19,0	20,3	10,8	95,0

T.MAX= temperatura máxima; T.MIN= temperatura mínima; PREC. = precipitação; T.MED= temperatura média; UR= umidade relativa.

## ANEXO B: ÍNDICE DE FIGURAS.

FIGURA 1 - Equipamento para a simulação do movimento de pesticida no solo...(a = coluna de pvc $\phi$ 100 mm x 50 cm; b = anel para trava interna; c = anel para trava externa; d = disco de aço inox com furos de 2 mm; e frasco de soro fisiológico; f = frasco de 2 l para coleta de percolado. ....	19
FIGURA 2. Acondicionamento do solo e montagem das colunas .....	20
FIGURA 3 a) bancada suporte das colunas ; b) detalhe do suporte da coluna. ....	22
FIGURA 4 - Disposição das colunas no suporte.....	23
FIGURA 5 - Experimento montado (colunas empacotadas em tubos de pvc com frascos de pet de 2 l para coleta de percolado e sistema de simulação de chuva).....	24
FIGURA 6 - Variação da velocidade de permeação em função do tempo..	31
FIGURA 7 - Comparação entre os valores normalizados da velocidade de permeação e a razão massa de percolado.dia <sup>-1</sup> de experimento para as colunas referentes ao tempo de 0 e 1,5 dias.....	34
FIGURA 8 - Comparação entre os valores normalizados da velocidade de permeação e a razão massa de percolado.dia <sup>-1</sup> de experimento para as colunas referentes ao tempo de 3 e 5 dias.....	34
FIGURA 9 - Comparação entre os valores normalizados da velocidade de permeação e a razão massa de percolado.dia <sup>-1</sup> de experimento para as colunas referentes ao tempo de 8 e 14 dias.....	35
FIGURA 10 - Comparação entre os valores normalizados da velocidade de permeação e a razão massa de percolado.dia <sup>-1</sup> de experimento para as colunas referentes ao tempo de 24 e 41 dias.....	35
FIGURA 11 - Comparação entre os valores normalizados de velocidade de permeação e a razão massa de percolado.dia <sup>-1</sup> de experimento para as colunas referentes ao tempo de 70 e 120 dias.....	36
FIGURA 12 - Cromatogramas da simazina obtida por CG-DNP. A: padrão; B: extrato.....	38

FIGURA 13 - Curva analítica para simazina obtida por cg-npd. condições: coluna capilar hp-5 (5% fenil-metil-siloxano, 25 m x 0,2 mm id x 0,3 μm). volume de injeção 1 μl no modo <i>splitless</i> . temp. inj. 250°C; temp. det. 300°C; forno: inicial 120°C; final 280°C; tempo inicial: 2 min; tempo final: 2 min; vel. aquec. 30°C min <sup>-1</sup> ; tempo de injeção:1 min; vel. linear do gás de arraste: 30 cm s <sup>-1</sup> .....	39
FIGURA 14 - Reprodutibilidade da recuperação da simazina em água e em latossolo vermelho escuro .....	42
FIGURA 15 - Distribuição do herbicida simazina ao longo do perfil do solo com o decorrer do tempo .....	43
FIGURA 16 - Ajuste dos dados de degradação de simazina segundo uma cinética de primeira ordem.....	46
FIGURA 17 - Porcentagem de recuperação média da simazina em função do tempo.....	47
FIGURA 18 - Cromatograma de íons totais. extrato em acetona da fração 0 - 10 cm após 71 dias de experimento.....	48
FIGURA 19 - Espectros de massas: a) padrão de simazina (#85640); b) composto em 7,92 minutos; índice de similaridade entre os espectros de massas: 97.....	48
FIGURA 1A: Temperaturas máximas e temperaturas mínimas.....	60
FIGURA 2A: Variação da umidade relativa .....	60
FIGURA 3A: precipitação em mm. ....	60

## ANEXO C: ÍNDICE DE TABELAS.

TABELA 1 – Critério do IBAMA para classificação dos solos quanto à capacidade de adsorção, baseado no coeficiente de Freundlich, Kf.....	13
TABELA 2- Tempo de reitirada das amostras.....	26
TABELA 3 - Dados de simulação de chuva, massa de percolado obtida e porcentagem de evapotranspiração das colunas de solo. ....	33
TABELA 4 - Recuperação de simazina em solo e em solução de CaCl <sub>2</sub> 0,01 mol L <sup>-1</sup> .....	39
TABELA 5 Recuperação de simazina em água em diferentes concentrações e pH utilizando CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (3x10 mL) como solução extratora. ....	40
TABELA 6 - Propriedades químicas do solo Latossolo Vermelho-Escuro.....	44
TABELA 1A: Dados Climáticos Referentes Ao Período De Realização Do Experimento.....	61