

**SORÇÃO E DESLOCAMENTO MISCÍVEL DA
ATRAZINA EM AMOSTRAS DE
LATOSSOLOS**

DANIELA MIRANDA DE LIMA

2004

DANIELA MIRANDA DE LIMA

**SORÇÃO E DESLOCAMENTO MISCÍVEL DA
ATRAZINA EM AMOSTRAS DE LATOSSOLOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de "Mestre".

Orientador

Prof. Dr. José Maria de Lima

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

2004

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

Lima, Daniela Miranda

Sorção e deslocamento miscível da atrazina em amostras de latossolos /
Daniela Miranda Lima. -- Lavras : UFLA, 2004.

66 p. : il.

Orientador: José Maria de Lima.
Dissertação (Mestrado) – UFLA.
Bibliografia.

1. Solo. 2. Fosfatagem. 3. Calagem. 4. Atrazina. 5. Herbicida. 6.
Deslocamento miscível. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-363.73
-632.954

DANIELA MIRANDA DE LIMA

**SORÇÃO E DESLOCAMENTO MISCÍVEL DA
ATRAZINA EM AMOSTRAS DE LATOSSOLOS**

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

APROVADA em 04 de agosto de 2004

Prof. Luiz Antônio Lima

DEG/UFLA

Prof. Mário César Guerreiro

DQI/UFLA

Prof. Júlio César Azevedo Nóbrega

FCA/UNIFENAS



Prof. José Maria de Lima

DCS/UFLA

(Orientador)

LAVRAS

MINAS GERAIS - BRASIL

Aos meus pais, **Otávio e Josélia**, pelo esforço e
dedicação na educação e criação dos filhos.

Aos meus irmãos, **Itana e Ricardo**; aos meus sogros, **José Cunha e Maria
Souza** e cunhados, **Luziane e Gabriel**, que mesmo à distância sempre
estiveram muito presentes.

OFEREÇO

A Deus,
pela força, coragem e inspiração nesta jornada.

Ao companheiro Welson,
por toda ajuda, carinho e dedicação

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante e conforto nos momentos difíceis.

A minha família pelo apoio e compreensão em todos os momentos.

Ao Professor Dr. José Maria de Lima, pela orientação, atenção, confiança e oportunidade a mim oferecida.

Ao Professor Dr. Júlio César Azevedo Nóbrega, pela co-orientação, incentivo, sugestões e toda ajuda indispensável à realização deste trabalho. Também à sua esposa Rafaela, pelo apoio, colaboração e amizade.

Aos professores Dr. Luiz Lima e Dr. Mário Guerreiro, membros da banca examinadora, pelos ensinamentos transmitidos, pelas valiosas sugestões e observações apresentadas para a melhoria deste trabalho.

Aos amigos Bruno, Emannuelle, Sayonara, Alessandra, Regilene, Lutércia, Walfrido, Lucas, Sandro, Leandro, Daniela, Débora, Alexandre, Nelson, Alisson, Paulo, Cleide, Margareth e demais contemporâneos, pela agradável convivência e ajuda nos momentos difíceis.

A todo o corpo docente do curso de pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pelo conhecimento transmitido e apoio sempre que foi necessário.

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo: Dulce, Delanne, Carlinhos, Roberto, Emerson e Adriana, pela ajuda valiosa.

Aos estagiários de iniciação científica Elen Alvarenga e Luiz Gustavo Julião por toda esforço, responsabilidade, disponibilidade e momentos de descontração durante o trabalho.

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa de estudos.

A todos aqueles que colaboraram de alguma forma para o cumprimento desta etapa da minha vida.

SUMÁRIO

RESUMO GERAL.....	i
GENERAL ABSTRACT.....	ii
CAPÍTULO 1.....	1
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
2.1 Pesticidas no solo e impactos sobre o ambiente.....	4
2.2 Fatores que afetam o comportamento dos pesticidas no solo.....	5
2.3 Sorção e lixiviação de pesticidas no solo.....	9
2.4 Atrazina: propriedades, toxicidade e uso.....	13
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	16
CAPÍTULO 2.....	21
ABSTRACT.....	22
1 INTRODUÇÃO.....	23
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	26
2.1 Caracterização dos solos.....	26
2.2 Características físico-químicas do composto atrazina.....	28
2.3 Ensaio de sorção.....	29
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4 CONCLUSÕES.....	40
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
CAPÍTULO 3.....	44
ABSTRACT.....	45
1 INTRODUÇÃO.....	46
1.1 Movimento do pesticida no solo.....	48
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	51
2.1 Amostras de solo.....	51

2.2 Preparação das colunas de solo	52
2.3 Lixiviação das soluções	53
2.4 Cálculo do “D” e “R”	54
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4 CONCLUSÕES.....	61
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
ANEXO	66

RESUMO GERAL

LIMA, Daniela Miranda. Sorção e deslocamento miscível da atrazina em amostras de latossolos. 2004. 66p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

A atrazina é um dos herbicidas mais utilizados no mundo e tem sido associada a problemas de contaminação de água superficial e de subsolo. A maioria dos estudos sobre este problema ambiental é referente a regiões de clima temperado. Fatores como agregação do solo, porosidade e continuidade de poros, fluxo de água e existência de fluxo preferencial no perfil do solo podem interferir na sorção e mobilidade deste composto no solo. Práticas como calagem e fosfatagem promovem modificações no balanço de cargas das partículas do solo, podendo afetar a agregação e, conseqüentemente, aqueles atributos do solo relacionados com a mesma. O presente estudo objetivou caracterizar a sorção e o deslocamento miscível da atrazina em amostras de latossolos da região de Lavras, MG. Foram realizados dois experimentos. No primeiro avaliou-se a influência da calagem e da fosfatagem na sorção da atrazina em amostras de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd). No segundo avaliou-se o deslocamento miscível do composto em colunas contendo amostras deformadas, em duas classes de tamanho de agregados, e amostras indeformadas dos mesmos solos. Calagem e fosfatagem não causaram diferenças significativas na sorção da atrazina, relativamente às amostras controle, havendo somente tendência de redução da sorção nas amostras do LVd que receberam calagem e fosfatagem. A capacidade de sorção, avaliada através do coeficiente de Freundlich (K_f) e coeficiente de partição (K_d), foi maior no LVd. Os coeficientes de sorção da atrazina encontrados neste trabalho foram mais elevados do que os citados em outros estudos com solos de clima temperado. Houve maior retardamento e menor dispersão hidrodinâmica nas colunas empacotadas com agregado menores (0,25 - 0,5 mm), comparativamente as colunas empacotadas com agregados de diâmetro maior (1-2 mm). Colunas contendo amostras indeformadas apresentaram menor retardamento do produto, comparativamente àquelas empacotadas com agregados. Este fato aponta para provável existência de fluxo preferencial nestas colunas indeformadas através de poros mais contínuos ao longo das mesmas.

* Comitê Orientador: José Maria de Lima – DCS/UFLA (Orientador), Luiz Antônio Lima – DEG/UFLA, Júlio César Azevedo Nóbrega – FCA/UNIFENAS.

GENERAL ABSTRACT

LIMA, Daniela Miranda. **Sorption and miscible displacement of the herbicide atrazine in sample of latosols.** 2004. 66p. Dissertation (Master's degree in Soils and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG*

Atrazine is one of the most widely used herbicides in the world. Its use is of great concern as it has been found in surface and ground water. Most studies concerning this product have been done for temperate zone soils. Soil aggregation, porosity, pore continuity, and water flow affect the extent of contamination of ground water by atrazine and other products. Preferential flow of water in soils is also important concerning environmental pollution. Soil fertility management practices, such as liming and phosphate amendments, change soil attributes that are responsible for the interaction of pesticides with soil particles. This study measured sorption and miscible displacement of atrazine in samples of a Yellow Red Latosol (LVAd) and a Red Latosol (LVd) amended with liming and phosphate. Sorption was measured using batch method and the data set was fit to the Freundlich equation in order to determine sorption coefficient (K_f) and $1/n$ parameter. Miscible displacement was done using columns of both soils packed with 0.25 – 0.5 and 1 – 2mm aggregates, so that different flow velocity could be simulated within the columns with no preferential flow. Columns with undisturbed sample were also used in order to look for effect of preferential flow due to pore continuity. The amount of atrazine was measured by high performance liquid chromatography. Liming and phosphate amendments caused no significant changes in atrazine sorption, although the results showed a trend for smaller sorption on the amended samples of the LVd soil. Sorption capacity was larger for LVd than it was for LVAd samples. Preferential flow seemed to account for higher amounts of atrazine in the leachate of undisturbed soil columns. Columns packed with 0.25-0.5mm aggregates showed higher retention of atrazine, larger retardation factor and smaller hydrodynamic dispersion coefficient as compared to the 1 – 2mm aggregate and to the undisturbed-sample columns.

* Guidance Committee: José Maria de Lima – DCS / UFLA (Major Professor), Luiz Antonio Lima – DEG / UFLA, and Júlio César Azevedo Nóbrega – FCA / UNIFENAS.

produtividade das culturas e, quando aplicado abaixo da dosagem indicada, pode não fornecer os resultados biocidas esperados (Anderson & Guilherme, 1999).

Importante aspecto a ser considerado é a possível influência das práticas de manejo da fertilidade do solo, tais como a calagem e a fosfatagem, no comportamento de pesticidas no solo, através de efeitos na interação entre as partículas minerais e matéria orgânica, no balanço de cargas dessas partículas e no estado de agregação do solo. Estas práticas influenciam diversas propriedades do solo, tais como o pH, a disponibilidade de nutrientes, a atividade microbiana, o balanço de cargas a capacidade de troca de cátions, dentre outras. Portanto, podem modificar as interações dos pesticidas com os constituintes orgânicos e inorgânicos do solo, diminuindo ou aumentando a mobilidade ou a retenção no solo.

Os mecanismos de retenção governam a proporção dos pesticidas que pode mover nas fases aquosas ou gasosas ou que é degradada ou, ainda absorvida pelas plantas. Este fato é relatado por vários pesquisadores, como Moraes & Rezende (1998), Prata (2002) e Lavorenti et al. (2003). São mecanismos complexos, devido à heterogeneidade do conteúdo dos constituintes do solo, como, por exemplo, matéria orgânica, que possui propriedades dependentes da interação de diferentes fatores (Martin-Neto et al., 2001; Maciel, 2002). O caminho para compreensão desses mecanismos é o conhecimento das características do solo, das propriedades dos pesticidas empregados e das interações entre pesticida, solo e água. Ensaio de sorção e de deslocamento miscível são ferramentas que ajudam a caracterizar estas interações.

Embora existam diversos trabalhos definindo o problema de contaminação ambiental por pesticidas, a maioria destes tem sido conduzida em solos encontrados em regiões de clima temperado. O comportamento de compostos amplamente utilizados em regiões tropicais, como a atrazina, deve ser mais bem caracterizado para os solos locais.

Considerando esses aspectos, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de caracterizar a sorção e o deslocamento da atrazina em amostras de latossolos. Foram realizados dois experimentos. No primeiro, foi avaliada a influência da calagem e da fosfatagem na sorção da atrazina em amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e um Latossolo Vermelho distrófico (LVd). No segundo, avaliou-se o deslocamento miscível da atrazina em colunas empacotadas com agregados de diferentes tamanhos e em colunas contendo material indeformado dos mesmos solos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Pesticidas no solo e impactos sobre o ambiente

A preocupação com a poluição ambiental tem se tornado cada vez maior devido ao uso de substâncias com elevado potencial de contaminação. Segundo Holt (2000), cerca de 100.000 substâncias químicas são utilizadas regularmente em todo o mundo.

Uma vez no ambiente, os pesticidas podem passar por diversos processos físicos, químicos e biológicos, os quais determinam o destino final como a degradação da molécula, via abiótica e/ou biótica, sua retenção, por partículas orgânicas, inorgânicas e por organismos do solo ou seu transporte para fora da área de aplicação devido a processos de lixiviação, volatilização, escoamento superficial e remoção pelas culturas.

Quando as moléculas de um determinado pesticida são aplicadas no ambiente, o destino final na maioria das vezes é o solo (Prata, 2002; Lavorenti et al., 2003). Devido à ação conjunta de vários processos atuando sobre as moléculas, a sua dinâmica é bastante complexa e depende tanto das características das moléculas como dos atributos químicos, físicos e biológicos do solo, além de outras variáveis ambientais (Prata, 2002). Estas moléculas podem ser sorvidas aos colóides minerais e orgânicos e, a partir daí, passar para formas indisponíveis às plantas (fração resíduo ligado) ou serem novamente liberadas para a solução do solo. Na solução podem ser transformadas em outros metabólitos, normalmente de menor massa e estrutura química. O ponto final destas transformações é a mineralização a CO_2 , H_2O e íons minerais, o que ocorre fundamentalmente via microrganismos presentes no solo. Moléculas que permanecem na solução do solo podem, também, ser absorvidas pelas raízes das plantas ou lixiviadas para camadas subsuperficiais, podendo atingir o lençol

freático. As moléculas que se encontram nas camadas mais superficiais do solo podem, também, ser carregadas pelo escoamento superficial (“runoff”), contaminando águas superficiais, ou ainda ser volatilizadas, podendo ser re-depositadas em outros locais. Todas estas possibilidades dependem das características do pesticida e do solo, das condições ambientais e das práticas de manejo adotadas (Prata, 2002).

No geral, todas essas rotas de saída dos pesticidas da área em que foram aplicados geram sérios impactos ambientais, uma vez que passam a fazer parte de compartimentos do ambiente onde, genuinamente, não deveriam estar presentes. No caso da água, existem diversos relatos de contaminação devido ao transporte dos pesticidas por escoamento superficial (Glotfelty et al. 1989, Gaynor et al., 1995; Rodrigues, 2001; Prata, 2002) ou por lixiviação (Mattos & Silva, 1999; Pessoa et al., 2003).

2.2 Fatores que afetam o comportamento dos pesticidas no solo

Embora vários fatores influenciem o comportamento dos pesticidas no solo, este é determinado principalmente pelas características intrínsecas às moléculas e pelas propriedades do solo. Segundo Lavorenti et al. (2003), cada composto possui uma série de propriedades físico-químicas em virtude dos elementos que compõem a sua molécula e do número e maneira como eles estão arranjados na estrutura do composto. Entre as propriedades físico-químicas do composto, as mais relacionadas com o seu comportamento ambiental são a solubilidade em água (S_w), definida como quantidade máxima do produto que se dissolve em água a uma determinada temperatura; a pressão de vapor (P), que é uma medida da tendência de sua volatilização, sendo função direta da temperatura; o coeficiente de partição n-octanol-água (K_{ow}), que é a relação entre a concentração do composto na fase de n-octanol saturado em água e sua concentração em fase aquosa saturada em n-octanol e representa o caráter

hidrofóbico/hidrofílico da molécula; a constante de ionização ácido (pK_a) ou base (pK_b), que é uma propriedade de compostos com caráter de ácido fraco ou base fraca que mede a tendência da molécula em ionizar-se; a constante da lei de Henry (K_H), que é a relação entre a pressão parcial e a concentração, ambas na interface ar-água, e representa o coeficiente de partição ar-líquido ou vapor-líquido das moléculas; e o grau de persistência da molécula, tempo no qual a molécula permanece intacta no ambiente.

De maneira geral, os pesticidas podem ser separados em três grandes grupos: i) compostos não-ionizáveis (neutros), que englobam a maioria dos pesticidas disponíveis no mercado; ii) ionizáveis, como é o caso de alguns herbicidas, por exemplo a atrazina; e iii) os ions permanentes, como, por exemplo, o herbicida paraquat. Para os compostos não ionizáveis, o grau de polaridade da molécula é um fator extremamente importante que vai determinar, dentre outros aspectos, a lipofilicidade do composto. Os compostos ionizáveis podem ter caráter de ácido fraco ou base fraca e representam a tendência do pesticida em se ionizar. Para esses compostos a constante de ionização ácido/base (K_a ou K_b) indica a faixa de pH da solução do solo na qual as moléculas do pesticida irão se ionizar. Os ions permanentes terão o seu comportamento influenciado basicamente pela natureza da sua carga, negativa ou positiva.

Apesar de as características moleculares serem extremamente importantes na definição do comportamento dos pesticidas no solo, elas normalmente, não podem ser muito alteradas para não comprometer a ação biocida do composto. As características do meio sorvente, por sua vez, como as condições de permeabilidade, umidade, teor de matéria orgânica, pH e atividade microbiana do solo, dentre outras, por serem mais facilmente modificadas, tornam-se fundamentais para o comportamento dos pesticidas no solo. Estas características definem a fração da molécula disponível à sorção pela matriz do

solo e, conseqüentemente, interferem na degradação e/ou transporte para outros compartimentos do ambiente. Nesse contexto o manejo da matéria orgânica do solo, da fertilidade e de outras práticas de manejo a serem adotadas podem determinar tanto a eficiência do produto quanto o seu comportamento no solo.

A matéria orgânica exerce papel fundamental na sorção de pesticidas no solo devido, entre outros aspectos, à sua elevada capacidade de troca catiônica, grande superfície específica e influência sobre microrganismos do solo. Diversos autores (Beck & Jones, 1996; Celis et al., 1997; Martin-Neto et al., 2001; Albuquerque et al., 2001; Gomes et al., 2002; Prata, 2002 e Lavorenti et al., 2003) sugerem que os principais mecanismos de sorção de herbicidas pela matéria orgânica do solo são pontes de hidrogênio, transferências de carga, forças de van der Waals e partição hidrofóbica, entre outros. Barriuso et al. (1992) apontam a matéria orgânica como principal componente do solo responsável pela sorção de herbicidas apolares, fato também confirmado por Martin-Neto et al. (2001) ao destacarem a relação direta entre o aumento na sorção de herbicidas apolares e o aumento do teor de matéria orgânica do solo. Mesmo para o caso de alguns compostos com características polares, a matéria orgânica desempenha importante papel no processo de sorção devido à elevada quantidade de sítios de troca e superfície específica elevada que apresenta, relativamente à fração mineral do solo. Payá-Perez et al. (1992), estudando a sorção da atrazina, que é um composto relativamente polar, concluíram que a matéria orgânica governa a sorção deste herbicida em solos arenosos. Além da sorção, a matéria orgânica também influencia a persistência dos pesticidas no solo, embora esse efeito ainda não seja bem compreendido. Certos compostos são rapidamente degradados em solos com elevados teores de matéria orgânica, enquanto outros têm sua taxa de degradação reduzida com o aumento dos teores de matéria orgânica (Bollag & Liu, 1990; Lopes et al., 2002).

O efeito do pH sobre a sorção de pesticidas depende das características das moléculas. Esta propriedade é particularmente importante para compostos ionizáveis (Procópio et al., 2001), pois determina a proporção entre a quantidade de moléculas dissociadas e não dissociadas. Alguns estudos têm demonstrado que existe uma tendência de decréscimo da sorção de pesticidas com o aumento do pH. Para Gao et al. (1998), este efeito é mais pronunciado no caso das s-triazina relativamente a outros grupos de pesticidas. Os mesmos pesquisadores sugerem que a máxima sorção destes compostos ocorre normalmente quando o pH está próximo ao pKa do produto (1,7 - 2,6), faixa na qual metade das s-triazinas presentes está na forma catiônica e a outra metade, na forma não iônica. Moreau-Kervevan & Mouvet (1998) também observaram a importância do pH na sorção das triazinas e concluíram que este parâmetro influencia em número e natureza os mecanismos de sorção.

Práticas de manejo da fertilidade do solo, adotadas objetivando aumentar a produtividade das culturas, alteram diversos atributos do solo, e indiretamente modificam o comportamento dos pesticidas. Segundo Nóbrega (2004), o conhecimento das interações que ocorrem sob diferentes condições de uso do solo e práticas de manejo é fundamental para a compreensão do destino destas moléculas no solo. Este mesmo autor, estudando a influência da calagem e fosfatagem na retenção do fungicida triadimenol em amostras de latossolos, verificou que essas práticas podem tanto reduzir quanto aumentar a retenção do fungicida, dependendo das características físico-químicas do solo.

Segundo Józefaciuk et al. (1996), o aumento do pH promove um aumento na quantidade de carbono orgânico dissolvido na solução do solo e, conseqüentemente, contribui para alterar os parâmetros de sorção na superfície das partículas sólidas devido à redução na sua área superficial e à perda de sítios com alta energia de sorção, provavelmente devido à sucessiva lixiviação da matéria orgânica de natureza mais húmica. Nóbrega (2004) sugere que com o

aumento da matéria orgânica dissolvida, a quantidade de moléculas de pesticidas sorvidas a essa fração também aumente em solução, com isso, os pesticidas poderão se movimentar mais facilmente no solo, elevando-se o risco de contaminação de águas subsuperficiais.

Pelo exposto, há uma variedade de fatores envolvidos no comportamento dos pesticidas no ambiente, o que torna extremamente difícil prever o destino final dessas moléculas após a sua entrada no solo, principalmente sob condições de campo, onde ocorre a ação conjunta e simultânea de todos os fatores envolvidos no processo de dissipação. A carência de informações sobre o comportamento dessas moléculas em condições de solos tropicais faz dos estudos de sorção e lixiviação em amostras de solos ferramentas úteis para previsão do possível comportamento dessas moléculas e, conseqüentemente, do potencial de risco que elas representam para a contaminação ambiental.

2.3 Sorção e lixiviação de pesticidas no solo

Sorção e lixiviação de pesticidas são processos que estão diretamente relacionados, sendo que, quanto maior a sorção do pesticida às partículas do solo, menor a quantidade de moléculas disponíveis para a lixiviação. Desta forma, conhecer a capacidade de sorção dos pesticidas pelos constituintes do solo é fundamental para se entender o seu potencial de transporte. Com isso, pode-se prever e minimizar possíveis problemas de contaminação ambiental.

Sorção pode ser definida como a passagem de um soluto da fase aquosa para a superfície sólida, constituindo-se em um dos principais processos que regulam a lixiviação de herbicidas. No Brasil existe uma classificação dos solos em função da sua capacidade de sorção (Tabela 1.1) que leva em consideração o coeficiente de sorção de Freundlich (K_f) (IBAMA, 1990).

TABELA 1.1 Classificação dos solos quanto à capacidade de sorção dos compostos, considerando o coeficiente de sorção de Freundlich (K_f).

K_f	Classificação
0 - 24	Baixa
25 - 49	Média
50 - 149	Grande
> 150	Elevada

Fonte: IBAMA (1990)

Para a quantificação da sorção de pesticidas ao solo pode-se utilizar métodos que levam em consideração a situação de equilíbrio entre a matriz e a solução do solo, como, por exemplo, o método de “batch” (ou batelada), ou ainda metodologias que consideram a condição de não equilíbrio entre as fases, como é o caso do deslocamento miscível em colunas de solo.

No método de “batch” a quantidade de pesticida sorvida às partículas do solo é determinada através da diferença entre a concentração inicial adicionada ao solo e a concentração encontrada na solução, após um determinado tempo, no qual as fases líquida e sólida entram em equilíbrio. O tempo necessário para este equilíbrio dinâmico depende, dentre outros fatores, das características dos pesticidas e do solo. Segundo Green & Karickhoff (1990), para a maioria dos pesticidas o equilíbrio entre as fases ocorre geralmente em torno de 24h.

O método “batch” tem sido o mais utilizado para quantificar a sorção de pesticidas por ser razoavelmente simples (Lavorenti et al., 2003). Entretanto, segundo os mesmos autores, este possui algumas desvantagens, tais como: baixa precisão para compostos com baixa sorção, pois o erro analítico pode ser maior do que a quantidade do produto sorvida; a relação solo solução normalmente utilizada (1/5-1/20) inexistente nas condições de campo; a superfície de contato é alterada pela agitação mecânica; e, ainda, o equilíbrio com as substâncias húmicas é mais lento.

A relação de partição entre as fases líquida e sólida do solo é feita por meio de isotermas de adsorção, que representam a relação entre a quantidade do composto sorvida pela matriz do solo e a quantidade remanescente na solução. Esta relação é determinada na condição de equilíbrio entre estas duas fases. Entre os vários modelos matemáticos que descrevem as isotermas de adsorção, os mais usados são de Freundlich, que considera os sítios de sorção como não uniformes, e de Langmuir, que pressupõe que os sítios de sorção são iguais. O primeiro tem sido mais utilizado para representar a interação solo-pesticida devido à heterogeneidade do meio (Lavorenti et al., 2003).

Para a avaliação da mobilidade de pesticidas no solo, diferentes técnicas também têm sido utilizadas, tais como lisímetro (Laabs et al., 2000), cromatografia em camada delgada (Ravanel et al., 1999), bioensaios (Souza, 1998) e colunas de solo através do deslocamento miscível (Corrêa, 1999), dentre outras.

Deslocamento miscível tem sido referido como a movimentação vertical de um composto dissolvido em um solvente através de um meio poroso (Nielsen & Biggar, 1962; van Genuchten & Wierenga, 1986; Corrêa, 1999; Prata, 2002). Neste método a solução do pesticida é passada através de uma coluna de solo até que a concentração do efluente seja a mesma da solução aplicada. São coletados volumes ou pesos do percolado em diferentes tempos e, posteriormente, a concentração em cada amostra é determinada.

O comportamento do pesticida dentro da coluna do solo pode ser interpretado pela correlação dos valores da concentração do produto no efluente com o tempo ou do volume de poros do sistema. Obtêm-se, desta forma, a curva de eluição (Corrêa, 1999) ou curva de lixiviação (Prata, 2002). A partir desta curva pode-se obter o fator de retardamento (R) e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D), parâmetros indiretos indicativos do potencial de mobilidade do pesticida no solo.

Vários modelos teóricos/empíricos têm sido desenvolvidos para descrever o transporte químico no solo. O sucesso desses modelos depende em grande parte da quantificação dos parâmetros de transporte, do fluxo da solução, do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, do fator de retardamento e do coeficiente de sorção em caso de interações entre o químico e a fase sólida do solo (van Genuchten & Wierenga, 1986).

Todos os métodos disponíveis para a determinação dos parâmetros de transporte requeridos para simulação da distribuição das concentrações do soluto são baseados em soluções analíticas para a equação de transporte de solutos. Esta equação considera que o movimento de solutos no solo ocorre por transporte convectivo, transporte por difusão química e transporte por dispersão (van Genuchten & Wierenga, 1986).

O transporte convectivo ou fluxo de massa se dá através do movimento passivo do soluto dissolvido na água. Transporte por difusão química é um processo espontâneo que resulta da movimentação térmica natural de íons e moléculas dissolvidos e da existência de gradientes de concentração. Transporte dispersivo é decorrente da variação na velocidade do fluxo entre poros devido às diferenças nas formas nos tamanhos e nas direções dos poros. Tal variação na velocidade faz com que a solução seja transportada a gradientes baixos em diferentes taxas, conduzindo, assim, o processo de mistura que é macroscopicamente similar ao processo por difusão molecular. Devido a esta similaridade, estes dois processos são agrupados e descritos através do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (van Genuchten & Wierenga, 1986).

De acordo com Nielsen & Biggar (1962), solutos não interativos possuem curvas de lixiviação caracterizadas pela igualdade das áreas compreendidas abaixo e acima da curva de eluição (Figura 1.1), tomando-se como referencial o volume poroso unitário, delimitadas pelo intervalo entre as primeiras concentrações detectadas do contaminante no efluente ($C/C_0 \cong 0$) e a

concentração igual à que está sendo aplicada ($C/C_0 = 1$). O volume poroso unitário equivale à quantidade de solução suficiente para preencher o volume total de poros de cada coluna. Para os solutos interativos a curva de eluição tende a ser deslocada para a direita, pois a saída do composto é retardada, fazendo com que a área acima seja maior que a área abaixo.

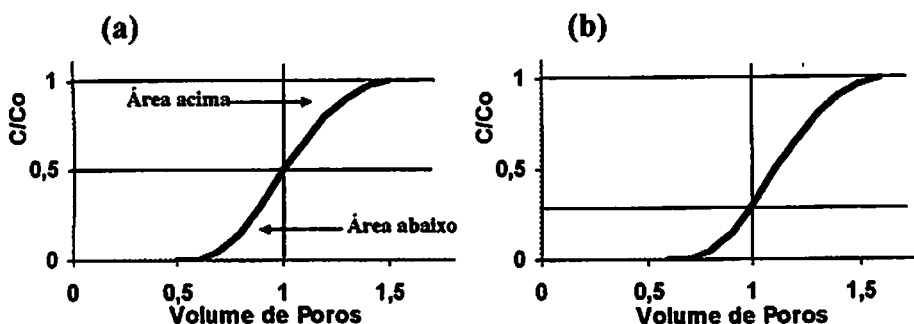


FIGURA 1.1 Comportamento da curva de eluição para solutos a) não interativos e b) solutos interativos.

Segundo Lavorenti et al. (2003), essa metodologia apresenta boa precisão para compostos com baixos níveis de sorção e permite a manutenção da estrutura dos agregados do solo. Em muitos trabalhos tem-se utilizado solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como efluente para prevenir a dispersão de argilas e a mobilização de colóides.

2.4 Atrazina: propriedades, toxicidade e uso

As s-triazinas são uma classe de herbicidas modernos baseados na estrutura aromática simétrica que apresenta átomos alternados de carbono e nitrogênio em um anel aromático de seis membros. Nas triazinas empregadas como herbicidas, um dos átomos de carbono do anel está ligado a um hetero átomo de cloro ou enxofre ou a um tioéter, e os outros dois, a grupos amino, os

quais consistem em átomos de nitrogênio ligados mediante ligações simples a hidrogênios e/ou cadeias carbônicas (Baird, 2002).

O membro mais conhecido desse grupo é a atrazina (Figura 1.2), que foi introduzida em 1958 e é usada para controlar ervas daninhas em lavouras de milho e soja. Do ponto de vista bioquímico, a atrazina atua como herbicida bloqueando a operação de fotossíntese na etapa fotoquímica que inicia a redução do dióxido de carbono atmosférico a carboidrato. As plantas superiores (tal como o milho) toleram as triazinas melhor do que as ervas daninhas, já que as degradam rapidamente em metabólitos não-tóxicos (Baird, 2002). A atrazina pertence à classe toxicológica III (medianamente tóxico). Para ratos a dose letal para 50% dos indivíduos (DL_{50}), oral, é de 1.750 - 3.080 mg do produto por kg de peso corpóreo do animal, para camundongos, a DL_{50} é de 1.750 mg/kg; e para coelhos, é de 750 mg/kg (CETESB, 2004).



FIGURA 1.2 Fórmula estrutural da atrazina.

Nos últimos anos as s-triazinas tornaram-se um dos mais importantes grupos de herbicidas, sendo utilizadas em culturas de grande expressão econômica. São compostos polares fracamente básicos e sua estabilidade é explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico. A

biodisponibilidade das triazinas em solos é governada essencialmente pelo equilíbrio dinâmico existente entre a solubilidade na fase aquosa e a capacidade sortiva destes compostos no sistema coloidal do solo. Vários são os fatores que direcionam a eficácia e reatividade destes compostos. Entretanto, muito pouco se conhece sobre as interações e modificações decorrentes destes processos (Moraes & Resende, 1998).

A atrazina é moderadamente solúvel em água, 33 mg L⁻¹ a 20°C (Espinoza & Báez, 2003). Durante as chuvas fortes ela sofre dessorção das partículas de solo e movimenta-se, junto com a água, em direção a camadas mais profundas do solo. Nos canais que servem para drenagem das terras de cultivo em que é empregada, encontram-se concentrações típicas de algumas partes por bilhão. Normalmente, a atrazina é detectável na água potável dessas regiões. Embora persista na maioria dos solos durante apenas alguns meses, na água a sua meia-vida é da ordem de anos, podendo ser detectada atualmente em todas as amostras de água dos Grandes Lagos inferiores nos Estados Unidos (Baird, 2002).

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, M. A.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FOLONI, J. M.; KER, J. C.; FONTES, L. E. F. Mineralização e sorção da atrazina em Latossolo Roxo sob cultivo convencional e plantio direto. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 179-188, jan./mar. 2001.

ANDERSON, S. J.; GUILHERME, L. R. G. Sorption of pesticides by tropical soils; **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 22, n. 1, p. C21, 1999. (edição especial)

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BARRIUSO, E.; FELLER, C.; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazina, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian oxisols. **Amsterdam, Geoderma**, Amsterdam, v. 53, n. 1/2, p. 155-167, May 1992.

BECK, A. J.; JONES, K. C. The effects of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isotoproturon by clay soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 32, n. 12, p. 2345-2358, June 1996.

BOLLAG, J. M.; LIU, S. Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, M. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison, Wisconsin, USA: Soil Science Society of America, 1990. p. 169-204. (SSSA book series, n. 2)

CELIS, R.; CORNEJO, J.; HERMOSÍN, M. C.; KOSKINEN, W. C. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. **Soil Science America Journal**, Madison, v. 61, n. 2, p. 436-443, Mar./Apr. 1997.

CETESB. **Manual de Produtos Químicos Perigosos**. 2004. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta.asp>. Acesso em: ago. 2004

CORRÊA, M. M.; LIMA, L. A.; MARTINEZ, M. A.; RIGITANO, R. L. O.; SAMPAIO, S. C. Deslocamento miscível de sulfona de aldicarbe em colunas de solo. Campina Grande: DEAg/UFPB. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 3, n. 2, p. 217-221, maio/ago. 1999.

ESPINOZA, J.; BÁEZ, M. E. Determinação of atrazina in aquos soil extracts by high-performance thin-layer chromatography. **Journal of the Chilean Chemical Society**, Concepcion, v. 48, n. 1, p. 19-23, Mar. 2003.

GAO, J. P.; MAGUHN, P.; SPITZUER, P.; KETRUP, A. Sorption of pesticide in sediment of the teufelsweiher pond (Southern Germany). I: equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. **Water Research**, Oxford, v. 32, n. 7, p. 1662-1672, July 1998.

GAYNOR, J. D.; MACTAVISH, D. C.; FINDLAY, W. I. Atrazine e metolachlor loss in surface and subsurface runoff from three tillage treatments in corn. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, n. 2, p. 246-256, Mar./Apr. 1995.

GLOTFELTY, D. E.; LEECH, M. M.; JERSEY, J.; TAYLOR, A. W. Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor and toxaphene. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washuington, v. 37, n. 2, p. 546-551, Mar./Apr. 1989.

GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Sorção da atrazina em Cambissolo Húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 521-528, abr./jun. 2002.

GREEN, R. E.; KARICKHOFF, S. W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**, Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 79-102.

GUILHERME, L. R. G.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M.; RIGITANO, R. L. de O. Contaminação de microbacia hidrográfica pelo uso de pesticidas. Belo Horizonte: **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 21, n. 207, p. 40-54, nov./dez. 2000.

HOLT, M. S. Source of chemical contaminants and routes into the freshwater environment. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 38, p. 21-27, Apr. 2000. Supplement.

IBAMA. Manual de testes para a avaliação da ecotoxicidade de agentes química. 2. ed. Brasília, 1990. 351p.

JÓZEFACIUK, G.; SOKOLOWSKA, Z.; HAJNOS, M.; HOFFMANN, C.; RENGER, M. Large effect of leaching of DOC on water adsorption properties of a sandy soil. *Geoderma*, Amsterdam, v. 74, n. 1/2, p. 125-137, Nov. 1996.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ALTSTAEDT, A.; ZECH, W. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. *Chemosphere*, Oxford, v. 41, n. 9, p. 1441-1449, Nov. 2000.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos – fundamentos. In: *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 355-400.

LOPES, N. P.; QUEIROZ, M. E. L. R. de; NEVES, A. A. Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 544-547, jul./ago. 2002.

MACIEL, G. Avaliação do movimento do herbicida simazina em colunas de solo LV (Latosolo Vermelho Escuro). 2002. 67 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; REGITANO, J. B. Sorption interactions between imazaquin and a humic acid extracted from a typical Brazilian oxisol. *Journal Environmental Quality*, Madison, v. 30, n. 2, p. 520-525, Mar./Apr. 2001.

MATTOS, L. M. de; SILVA, E. F. da. Influência das propriedades de solos e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 9, p. 103-124, jan./dez. 1999.

MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. de O. Comportamento sortivo das s-triazinas em solos e em ácidos húmicos. Curitiba: *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 8, p. 157-170, jan./dez. 1998.

MOREAU-KERVÉVAN, C.; MOUVET, C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 1, p. 46-53, Jan./Feb. 1998.

NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Miscible Displacement: III. theoretical considerations. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 26, n. 2, p. 216-221, Mar./Apr. 1962.

NÓBREGA, J. C. A. Calagem e fosfatagem na retenção e mobilidade do fungicida triadimenol em amostras de Latossolos. 2004. 96 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

PAYÁ-PEREZ, A. B.; CORTÉS, A.; SALA, M. N.; LARSEN, B. Organic matter fractions controlling the sorption of atrazine in sandy soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 25, n. 6, p. 887-898, Sept. 1992.

PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; NEVES, M. C.; SOUZA, M. D. de. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron. Curitiba: **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 111-122, jan./dez. 2003.

PRATA, F. Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível da atrazina. 2002. 149 p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP.

PROCÓPIO, S. O.; PIRES, F. R.; WERLANG, R. C.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; MENDONÇA, E. S.; SANTOS, J. B.; EGREJA FILHO, F. B. Sorção do herbicida atrazina em complexos organominerais. **Planta Daninha**, Londrina v. 19, n. 3, p. 391-400, set./dez. 2001.

RAVANEL, P.; LIEGEOIS, M. H.; CHEVALLIER, D.; TISSUT, M. Soil thin-layer chromatography and pesticide mobility through soil microstructures New technical approach. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 864, n. 1, p. 145-154, Dec. 1999.

RODRIGUES, R. de S. O. Avaliação do nível de resíduos de atrazine e simazine em áreas de cultivo intensivo de milho no Brasil. 2001. 63 p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Biociências, São Paulo.

SINDAG. Estatísticas de consumo de defensivos agrícolas no Brasil. 2003. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: jun. 2004.

SOUZA, A. P. de. Movimento e degradação do glyphosate e do imazapyr em solos com diferentes texturas e composição química. 1998. 95 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

VAN GENUCHTEN, M. Th.; WIERENGA, P. J. Solute Dispersion Coefficients retardation factors. In: KLUTE, A. *Methods of soil analysis: part 1 – physical and mineralogical methods*. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy / Soil Science Society of America, 1986. 1188 p. (SSSA book series, n. 5 / Agronomy, n. 9).

CAPÍTULO 2

SORÇÃO DA ATRAZINA EM AMOSTRAS DE LATOSSOLOS SUBMETIDAS À CALAGEM E FOSFATAGEM

RESUMO

LIMA, Daniela Miranda de. Sorção da atrazina em amostras de Latossolos submetidas à calagem e fosfatagem. In: __. **Sorção e deslocamento miscível do herbicida atrazina em amostras de latossolos**, 2004, Cap. 2, p.21-43. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.²

Práticas de manejo da fertilidade, tais como a calagem e a fosfatagem, alteram algumas características do solo, como o balanço de cargas, a capacidade de troca catiônica, o pH e, conseqüentemente, a floculação de partículas. Desta forma, estas práticas podem modificar as interações dos pesticidas com os constituintes orgânicos e inorgânicos do solo, podendo influenciar a sua retenção. Esse estudo foi conduzido com o intuito de avaliar o efeito da calagem e da fosfatagem na sorção da atrazina em amostras de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd). A sorção foi avaliada pelo método de “batch” (ou em batelada), no qual, amostras dos solos, incubadas com carbonato de cálcio, fosfato de potássio e amostra controle (ao natural) foram colocadas em soluções com diferentes concentrações do herbicida (0,0; 0,125; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 mg L⁻¹) em CaCl₂ 0,01 molar. A relação entre a concentração de atrazina na solução de equilíbrio e a concentração na fase sólida foi expressa pelos coeficientes de partição (K_d) e de Freundlich (K_f). Os resultados mostraram que a sorção da atrazina não sofreu alteração significativa em função da calagem e fosfatagem, havendo somente tendência de redução da sorção nas amostras do LVd, em função de calagem e fosfatagem. A capacidade de sorção foi maior no LVd, quando comparado ao LVAd. Os valores dos coeficientes de sorção encontrados neste trabalho foram mais elevados do que os citados em outros estudos com solos de clima tropical.

² Comitê Orientador: José Maria de Lima - UFLA (Orientador), Luiz Antônio Lima (Co-orientador) - UFLA; Júlio César Azevedo Nóbrega (Co-orientador) - UNIFENAS.

ABSTRACT

LIMA, Daniela Miranda de. Sorção da atrazina em amostras de Latossolos submetidas à calagem e fosfatagem. In: __. **Sorção e deslocamento miscível do herbicida atrazina em amostras de Latossolos**, 2004, Cap. 2, p.21-43. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.²

Soil fertility management practices, such as liming and phosphate amendments, may change soil attributes that are responsible for the interaction of pesticides with soil particles. This study measured sorption of atrazine in samples of Yellow Red Latosol (LVAd) and Red Latosol (LVd) amended with liming and phosphate. Sorption was measured using batch method where soil aliquots previously equilibrated with calcium carbonate, potassium phosphate or control were set in equilibrium with solutions containing 0.0, 0.125, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 and 20.0 mg L⁻¹ in CaCl₂ 0.01 mol L⁻¹; and the data set was fit to Freundlich equation, in order to determine sorption coefficient (K_f). The amount of atrazine was determined by high performance liquid chromatography. Liming and phosphate caused no significant difference on the sorption of atrazina, despite a little trend of lowering sorption for the LVd samples amended with lime and phosphate. The LVd samples showed higher sorption than did LVAd samples. The K_f values found in this study were higher than those found in the literature for temperate zone soils.

² Guidance Committee: José Maria de Lima - UFLA (Orientador), Luiz Antônio Lima - UFLA; Júlio César Azevedo Nóbrega - UNIFENAS.

1 INTRODUÇÃO

Os herbicidas são importantes na agricultura para o controle de plantas invasoras e atualmente, na fase de formação da cobertura morta (palhada), no sistema de plantio direto. A sua utilização nos sistemas de produção agrícola tem propiciado a manutenção da produtividade, a redução do trabalho e dos gastos com energia. Entretanto, o fato de estes produtos estarem em contato direto ou indireto com o solo, a água e outros compartimentos do ambiente, faz com que sejam tratados como produtos com elevado potencial de contaminação ambiental, principalmente quando não se observam aspectos como as características das moléculas, do solo e as práticas de manejo utilizadas nas áreas de aplicação destes compostos. O uso indiscriminado muitas vezes está associado à escassez de conhecimento sobre as interações desses produtos com o meio e traz sérios problemas de contaminação ambiental.

O destino final e o comportamento destas moléculas organo-sintéticas dependem de suas propriedades físico-químicas e da interação com os diferentes compartimentos do ambiente. Estudos mostram que quando os herbicidas atingem o solo, seu comportamento é governado por três fatores principais: estrutura química e propriedades do composto; características físicas, químicas e biológicas do solo e condições ambientais. Práticas de manejo de solo interferem nos dois primeiros fatores, influenciando, portanto, indiretamente no destino e comportamento dessas moléculas no solo.

A retenção de pesticidas pelos constituintes do solo, genericamente tratada como sorção, é um importante mecanismo que interfere no destino destas substâncias no ambiente. Segundo Lavorenti et al. (2003), o termo sorção é adequado para descrever o processo de retenção de moléculas orgânicas pela dificuldade de se distinguir qual ou quais os fenômenos que estão atuando no

processo. Assim, este termo abrange os fenômenos de adsorção, absorção, precipitação, partição hidrofóbica e formação de resíduo ligado. Dependendo da energia e do mecanismo da ligação, esse processo pode ser reversível ou parcialmente irreversível.

Os mecanismos de ligação entre os pesticidas e o solo podem ser subdivididos em químicos, físicos e interações hidrofóbicas. Os mecanismos químicos resultam de interações a pequenas distâncias, que envolvem elevadas energias de sorção e acontecem em tempos relativamente curtos, tais como as ligações covalentes e as ligações de hidrogênio. Os processos físicos são caracterizados por envolver baixa energia de sorção (menor ou igual a 80 kJ mol^{-1}) e estão incluídas nesta categoria as forças de London (anteriormente chamadas de forças de Van der Waals) e as interações eletrostáticas. A interação hidrofóbica, ou partição hidrofóbica, diz respeito à afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica do solo (Prata, 2002).

Nos solos tropicais, a calagem e a fosfatagem são práticas, em muitos casos, indispensáveis ao sucesso da sua utilização agrícola. Nessas regiões os solos apresentam-se muitas vezes ácidos e com reduzida disponibilidade de fósforo. Desta forma, tanto a calagem quanto a fosfatagem promovem melhoria da fertilidade destes solos, seja de forma direta, com a elevação do pH ou disponibilização de nutrientes, ou indireta, melhorando o ambiente radicular ou propiciando o melhor desenvolvimento microbiano (Nóbrega, 2004).

Dentre os benefícios da calagem, a geração de cargas negativas, com conseqüente elevação da capacidade de troca de cátions, é indispensável à nutrição de plantas. Com relação ao fósforo, embora a quantidade total deste nutriente nos solos possa ser alta, este elemento não se encontra na forma disponível às plantas, tornando a fosfatagem uma prática muito comum na agricultura. Por promoverem alterações no pH e balanço de cargas no solo, essas práticas podem modificar a interação dos pesticidas com os constituintes

orgânicos e inorgânicos do solo, diminuindo ou aumentando a mobilidade dos mesmos no perfil do solo. Assim, a calagem e a fosfatagem, ao influenciarem a retenção dos pesticidas em solos, podem direta ou indiretamente, alterar todos os outros processos aos quais estes compostos estão expostos, a exemplo da volatilização, degradação, transporte por lixiviação, entre outros, em função do seu efeito na regulação da concentração do pesticida sorvido ao solo e em solução, bem como aspectos físicos e biológicos dos solos. O melhor entendimento deste efeito contribuirá para um uso mais racional de pesticidas, minimizando os efeitos de contaminação ambiental.

O presente estudo foi desenvolvido com o intuito de avaliar o efeito da calagem e da fosfatagem, separadamente e em conjunto, sobre o comportamento sortivo da atrazina em dois latossolos com diferenças em teores de óxidos de ferro e de matéria orgânica.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização dos solos

Para o estudo foram utilizadas amostras da camada superficial (0-20 cm) de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e um Latossolo Vermelho distrófico (LVd), coletados na região de Lavras, Minas Gerais.

Para a caracterização física das amostras foram determinados os teores de argila, silte e areia pelo método da pipeta (Day, 1965). Determinou-se também a porcentagem de argila dispersa em água (ADA), o índice de floculação de partículas (EMBRAPA, 1997), a densidade de partículas (Blake & Hartge, 1986) e o volume total de poros. Para caracterização química foram medidos os teores de cátions do complexo sortivo, pH em água, fósforo disponível, carbono orgânico e óxidos (Al_2O_3 e Fe_2O_3) extraídos pelo ataque sulfúrico, segundo metodologia da EMBRAPA (1997). A capacidade máxima de adsorção do fósforo (CMAP) foi determinada segundo procedimento de Olsen & Watanabe (1957). Os resultados das caracterizações física e química das amostras são apresentados nas Tabelas 2.1 e 2.2.

TABELA 2.1 Caracterização física de amostras de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) da região de Lavras, MG.

<i>Solo</i>	<i>Areia</i>	<i>Silte</i>	<i>Argila</i>	<i>IF</i> ⁽¹⁾	<i>VTP</i> ⁽²⁾	<i>DMG</i> ⁽³⁾	<i>Dp</i> ⁽⁴⁾
	g kg ⁻¹			%		Mm	kg dm ⁻³
<i>LVAd</i>	524	96	380	88,2	55,0	3,36	2,52
<i>LVd</i>	240	70	690	96,0	58,8	4,24	2,60

⁽¹⁾Índice de floculação de partículas; ⁽²⁾Volume total de poros; ⁽³⁾Diâmetro médio geométrico; ⁽⁴⁾Densidade de partículas.

TABELA 2.2 Caracterização química das amostras de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) da região de Lavras, MG, antes (amostra controle) e após incubação, calagem, fosfatagem e calagem + fosfatagem (C + F).

<i>Solo</i>	<i>Tratamento</i>	<i>pH⁽¹⁾</i>	<i>M.O.⁽²⁾</i>	<i>P⁽³⁾</i>	<i>Ca²⁺</i>	<i>Mg²⁺</i>	<i>Al³⁺</i>	<i>H + Al</i>	<i>Al₂O₃⁽⁴⁾</i>	<i>Fe₂O₃⁽⁴⁾</i>
			G kg ⁻¹	mg dm ⁻³	-----cmol _c dm ⁻³ -----				----- g kg ⁻¹ -----	
<i>LVAd</i>	<i>Controle</i>	4,1	2,6	1,5	0,7	0,2	1,3	7,9	203,9	53,9
	<i>Calagem</i>	5,5	21	1,2	3,0	0,2	0,0	3,3	-	-
	<i>Fosfatagem</i>	4,6	24	100	1,2	0,4	0,8	7,3	-	-
	<i>C + F</i>	5,5	21	118	3,0	0,2	0,0	3,2	-	-
<i>LVd</i>	<i>Controle</i>	4,6	40	1,6	0,4	0,2	1,3	12,3	319,1	171,8
	<i>Calagem</i>	5,5	41	1,3	5,9	0,2	0,0	4,5	-	-
	<i>Fosfatagem</i>	6,0	43	124	0,4	0,2	0,4	9,1	-	-
	<i>C + F</i>	5,8	43	88	5,5	0,4	0,0	4,5	-	-

⁽¹⁾ pH em água: relação (1:2,5); ⁽²⁾ matéria orgânica oxidação Na₂Cr₂O₇ (4N) + H₂SO₄ (10N); ⁽³⁾ P extraído por Mehlich-1 ⁽⁴⁾ óxidos do ataque sulfúrico.

As amostras de solo destinadas ao estudo de sorção foram secas ao ar e passadas em peneira com malha de 4 mm de diâmetro. Parte das amostras foi incubada com carbonato de cálcio (CaCO_3) e/ou fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) durante um mês, com umidade mantida em torno de 60% do volume total de poros. Após esse período, metade das amostras contendo calcário foram incubadas com fosfato de potássio por mais 30 dias. A dose de calcário aplicada foi determinada por meio da curva de incubação para se elevar o pH a valores próximos de 6,0. A dose de fosfato para incubação foi estabelecida como sendo metade do valor da capacidade máxima de adsorção do fósforo (CMAP), 1.100 mg kg^{-1} para o LVAd e 2.000 mg kg^{-1} para o LVd. A incubação resultou em quatro condições, para cada classe de solo, que constituíram os tratamentos: controle (sem calcário e sem fosfato), calagem, fosfatagem e calagem + fosfatagem.

2.2 Características físico-químicas do composto atrazina

O herbicida utilizado no ensaio foi a atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina). Algumas características físico-químicas da atrazina são apresentadas na Tabela 2.3

TABELA 2.3 Características físico-químicas da atrazina.

<i>Características físico-químicas</i>	<i>Valores para a atrazina</i>
Solubilidade em água (S_w)	33 mg L^{-1} (25°C)
Densidade	1,187 g cm^{-3}
Peso molecular	215 g mol^{-1}
Pressão de vapor	$3 \cdot 10^{-7}$ mmHg
Ponto de fusão	176°C
Log K_{ow}	2,34
pK_a	1,68

Fonte: Rodrigues & Almeida (1995).

Quimicamente, a atrazina pertence ao grupo das triazinas simétricas (s-triazina) do tipo clorotriazina, que são derivadas de um herbicida nitrogenado heterocíclico com núcleo hexatômico. Sua fórmula molecular é $C_8H_{14}ClN_5$ e sua fórmula estrutural foi apresentada na Figura 1.2. Este herbicida possui registro de utilização para o controle de invasoras de folhas largas anuais em culturas como milho, sorgo, café, cana de açúcar, dentre outras, e tem sido caracterizado como de alto potencial de contaminação ambiental (Camargo, 1986)

2.3 Ensaio de sorção

A sorção de atrazina foi quantificada pelo método de “batch” (ou em batelada) em delineamento inteiramente casualizado. Os tratamentos, em triplicata, foram constituídos de quatro condições de manejo da fertilidade do solo: controle, calagem, fosfatagem e calagem + fosfatagem) e soluções contendo diferentes concentrações de atrazina.

Para o estabelecimento de isotermas de sorção foram colocados 2g (com precisão de 0,1 mg) de cada amostra do solo (TFSA) em frascos de centrifuga e adicionados 20,00 mL de solução de atrazina nas concentrações de 0,00; 0,12; 0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00; 10,00 e 20,00 mg L⁻¹, preparadas em CaCl₂.2H₂O (0,01 mol L⁻¹). As amostras foram agitadas durante 24 horas e centrifugadas a 16700 g por 10 minutos. O sobrenadante foi filtrado em membrana 0,45 µm e a concentração de atrazina quantificada por cromatografia líquida de alta eficiência-CLAE, utilizando um detector DAD (222 nm), após separação em coluna de fase reversa C18 (Zorbax, SB – C18; 3,0 x 250 mm; 5 µm). A temperatura da coluna foi programada para 50°C e a fase móvel utilizada foi composta por metanol e água ultra-pura (80:20/V:V) com fluxo de 0,8 mL min⁻¹ até 2,2 min, caindo para 0,5 mL min⁻¹ até 2,6 min e retornando a 0,8 mL min⁻¹ até 3 min. Nestas condições o tempo de retenção da atrazina foi de 2 minutos e 11 segundos. A quantificação foi realizada por padronização externa, a curva

analítica foi construída empregando-se padrão analítico da atrazina fornecido pela Novartis, com pureza de 99,5%.

Para a elaboração dos gráficos das isotermas de adsorção foram utilizadas a concentração de equilíbrio (C_e) do sobrenadante e as quantidades adsorvidas (x/m) que foram calculadas pela equação:

$$x/m \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = (C_i - C_d) \cdot v / m. \quad (1)$$

em que C_i e C_e são as concentrações de atrazina inicial e no equilíbrio (mg L^{-1}); v é o volume da solução de atrazina (L) e m é a massa de solo (kg).

O modelo matemático de Freundlich linearizado foi utilizado para o cálculo do coeficiente de sorção K_f :

$$\text{Log } (x/m) = \text{Log } (K_f) + 1/n \text{ Log } (C_e) \quad (2)$$

em que K_f é a constante de equilíbrio de Freundlich, que representa a capacidade de sorção do composto ao solo, e $1/n$ é o grau de linearidade da isoterma. Este modelo tem se adequadamente satisfatoriamente à sorção de vários pesticidas ao solo (Prata, 2002; Lopes et al., 2002; Lavorenti et al., 2003). Além dos parâmetros do modelo matemático de Freundlich, calculou-se também o coeficiente de partição (K_d), por meio da seguinte relação:

$$K_d = (x/m) / C_e \quad (3)$$

Para fins de comparação, estudos de análise de variância foram realizados para os valores dos coeficientes de Freundlich, K_f e $1/n$, e comparados pelas médias através do teste de Tukey ($p < 0,05$).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de adsorção da atrazina nas amostras de LVAd e LVd sob efeito das práticas de calagem e fosfatagem foram do tipo linear e são apresentadas na Figura 2.1. Segundo Herwing et al. (2001), esta forma de isoterma é frequentemente encontrada para substâncias pouco ou medianamente solúveis em água, como é o caso da atrazina, quando as concentrações utilizadas são suficientemente baixas, para que somente uma pequena proporção das superfícies absorventes seja recoberta.

A descrição matemática das isotermas lineares pode ser feita através do coeficiente de partição K_d , que expressa a relação entre a concentração do pesticida sorvida ao solo e a sua concentração na solução de equilíbrio. Este coeficiente é usualmente calculado nos estudos de sorção de herbicidas, considerando que a interação pesticida solo é um fenômeno de superfície que ocorre de maneira homogênea em todo volume do solo (Gomes et al., 2002). Os valores do K_d encontrados neste trabalho estão na Tabela 2.4. Os dados são apresentados também por meio do modelo matemático de Freundlich (Tabela 2.5), o qual, segundo alguns pesquisadores, tais como Prata (2002) e Lavorenti et al. (2003), tem se adequadamente às isotermas de sorção de vários pesticidas em estudos com solos devido à heterogeneidade dos sítios de sorção neste meio. Neste estudo, os dados se ajustaram melhor ao modelo linear, indicando que os sítios de sorção envolvidos são relativamente homogêneos para a faixa de concentração avaliada. Foram encontrados também elevados coeficientes de correlação ($r^2 \geq 0,99$) utilizando o modelo de Freundlich, entretanto o desvio padrão, neste caso, foi maior.

TABELA 2.5 Coeficientes de Freundlich, K_f e $1/n$, e coeficiente de determinação r^2 , para sorção de atrazina em Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) na condição natural (controle), com calagem, com fosfatagem e com calagem + fosfatagem.

Solo	Tratamento	Coeficientes de Freundlich		Coeficiente de determinação
		K_f	$1/n$	r^2
LVAd	Controle	9,59±1,43	1,11±0,13	1,00
	Calagem	9,41±1,13	1,13±0,11	1,00
	Fosfatagem	9,37±1,29	1,11±0,12	0,99
	Calagem+fosfatagem	8,96±1,37	1,13±0,14	0,99
LVd	Controle	13,88±0,69	1,09±0,05	1,00
	Calagem	11,75±1,79	1,14±0,14	1,00
	Fosfatagem	12,86±0,54	1,11±0,04	0,99
	Calagem+fosfatagem	13,31±0,76	1,06±0,05	1,00

Observou-se que os tratamentos com calagem, fosfatagem e calagem + fosfatagem promoveram uma elevação do pH nos dois solos estudados (Tabela 2.2). Esse aumento do pH foi mais pronunciado no LVd em especial para o tratamento fosfatagem. Este comportamento está relacionado com o caráter mais oxidico deste solo devido à elevada interação do fosfato com os óxidos de ferro e alumínio, liberando OH para a solução pela troca de ligantes.

Diversos autores, como Barriuso et al. (1992), Traghetta et al. (1996) e Tao & Tang (2004), sugerem uma menor sorção com elevação do pH. Segundo Traghetta et al. (1996), valores máximos de sorção da atrazina ocorrem próximos a pH 3, enquanto em valores de pH entre 5 e 7, faixa observada neste estudo, a sorção é reduzida. Porém, pode-se observar na Tabela 2.4 que não houve diferença significativa na sorção da atrazina entre os tratamentos para os solos avaliados neste estudo, havendo somente uma tendência de a calagem e a fosfatagem reduzirem a sorção do produto no LVd. Este resultado pode ser

melhor visualizado na Figura 2.2 e é consequência da ação conjunta de vários fatores.

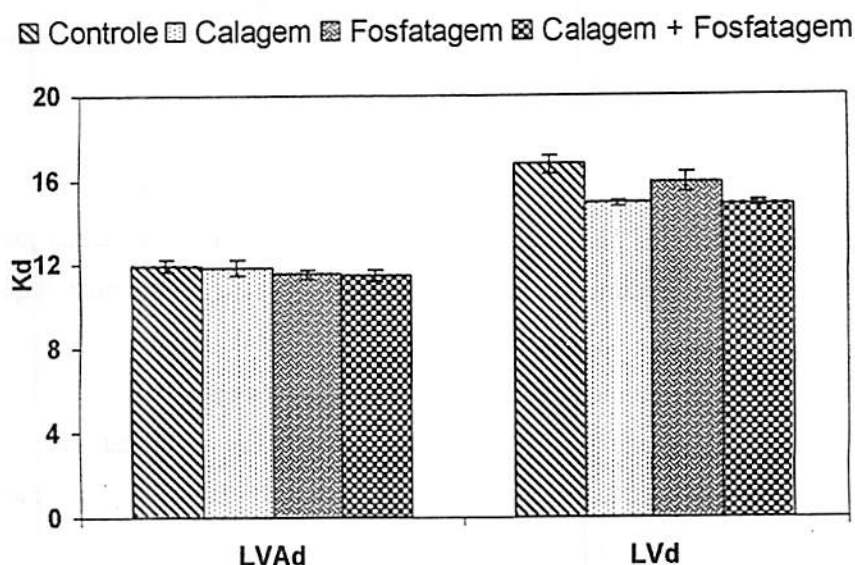


FIGURA 2.2 Valores do coeficiente de partição K_d da atrazina em amostras de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) sob condição natural, calagem, fosfatagem e calagem + fosfatagem.

Por ser uma base fraca com características polares e pK_a relativamente baixo, a atrazina se encontrava em maior proporção na forma neutra nos valores de pH obtidos com os tratamentos e no tratamento controle. A influência do pH se dá de forma diferente, com relação à molécula do produto ou o meio em que esta se encontra. A elevação do pH, decorrente da calagem e fosfatagem, interfere no balanço de cargas do solo, deixando-o com maior quantidade de cargas negativas, o que contribui para a maior sorção da atrazina na forma protonada. Ainda no solo, a elevação do pH promove a dispersão de partículas, aumentando o contato entre solo e solução durante os ensaios de sorção. Entretanto, com relação ao produto, a elevação do pH interfere nas cargas do

composto. No caso da atrazina, esta elevação diminui a quantidade de moléculas protonadas, fazendo com que a maior parte delas se encontre na forma neutra e, conseqüentemente, reduzindo a sua sorção. Na forma neutra a molécula apresenta maior interação com a matéria orgânica do solo. Desta forma, a sorção se torna mais dependente da matéria orgânica do que propriamente da fração mineral do solo.

A diferença de pH entre os tratamentos foi menor do que a esperada considerando os cálculos para a calagem, o que provavelmente contribuiu para reduzir o efeito dos tratamentos sob a sorção. Outro fator importante é que, mesmo em condições de campo, a elevação do pH, obtida através da calagem e/ou fosfatagem, é normalmente menor do que a diferença entre o pH original do solo e o pKa da atrazina. Assim, a utilização desse herbicida em solo previamente tratado com calcário ou fosfato pode não representar alteração significativa no seu comportamento sortivo no solo.

O pH também aumenta a dissociação da matéria orgânica do solo. Autores como Gao et al. (1998) sugerem que com o aumento do pH ocorre liberação da matéria orgânica da superfície das partículas para a solução do solo. A sorção específica do fosfato também promove o deslocamento de colóides orgânicos para a solução do solo pela troca de ligantes (Afif, 1995). O aumento da matéria orgânica na solução do solo contribui para a dessorção da atrazina das partículas minerais do solo. Entretanto, este efeito não pode ser detectado pela metodologia utilizada, pois a quantificação da sorção envolveu a centrifugação do material, o que poderia promover a decantação de moléculas que estariam interagindo com colóides orgânicos suspensos na solução do solo, reduzindo o efeito dos tratamentos na diminuição da sorção. A influência das práticas de manejo sobre a sorção da atrazina é, portanto, determinada pela interação destes fatores.

Os estudos de sorção da atrazina em solos, sedimentos e outros materiais revelam uma faixa de valores para os coeficientes K_f e K_d relativamente alta, a depender das características do meio sorvente. Muitos trabalhos realizados com solos de clima temperado encontraram valores de K_f para atrazina variando de 0,8 a 1,2. Dousset et al. (1994), ao avaliarem a sorção da atrazina em três tipos de solo (solo argiloso, calcário argiloso e muito argiloso) na Alemanha, encontraram valores de K_f de 1,22; 1,2 e 0,92, respectivamente. Nemeth-Konda et al. (2002) em um Luvisol da Hungria, encontraram K_f de 0,91 para atrazina. Em estudos utilizando amostras de Latossolos de clima tropical, alguns autores encontraram valores entre 4,4 e 9,9. Vaz et al. (1994) encontraram valores de 5,2 e 9,9 para um Podzólico Vermelho Amarelo e um Latossolo Roxo, respectivamente. Penoni et al. (2003) encontraram K_f de 4,7 e 5,6 para o Latossolo Vermelho com pH de 5,0 e 6,5, respectivamente.

Entretanto, estas faixas de valores do K_f para solos em condições de clima temperado e tropical não são exatas. Alguns trabalhos apresentam valores divergentes, tais como o estudo realizado por Gomes et al. (2002), que obtiveram K_f de 1,1 em amostras de Cambissolo Húmico do Rio Grande do Sul natural e K_f de 0,84 para amostras oxidadas do mesmo solo. Celis et al. (1997), estudando a sorção da atrazina em componentes coloidais (esmectitas) de solos oriundos de Wyoming, obtiveram K_f de 14.

Gao et al. (1998) estudando a sorção de pesticidas em sedimentos provenientes da Alemanha Meridional, encontraram valores para os coeficientes K_f e K_d referentes à atrazina de 6,1 e 5,6, respectivamente. Neste mesmo estudo, os autores sugeriram que o valor do expoente da isoterma de adsorção de Freundlich, $1/n$, é dependente de características físico-químicas dos compostos e que baixos valores deste coeficiente estão frequentemente associados aos altos conteúdos de matéria orgânica. Beck & Jones (1996) estudando a cinética de

sorção da atrazina em solo argiloso oxidado encontrou valor de K_d de $5,2 \pm 0,3$ $L\ kg^{-1}$; para o tratamento controle os valores de K_d foram de $3,4 \pm 0,4$ $L\ kg^{-1}$.

Comparando a capacidade de sorção da atrazina entre os dois solos, tanto através do K_d ou K_f , observa-se uma maior capacidade de sorção do Latossolo Vermelho distrófico que no Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. Este fato pode ser atribuído principalmente ao maior teor de matéria orgânica (Tabela 2.2) do LVd relativamente ao LVAd. Diversos autores relatam a importância da matéria orgânica para a sorção de pesticidas no solo, principalmente para os compostos não iônicos. Como a atrazina encontra-se em grande parte na forma não ionizada nos solos, a matéria orgânica exerce influência marcante no processo de sorção desse composto. Payá-Perez et al. (1992) concluíram que a matéria orgânica do solo governa o coeficiente de partição K_d em solos de granulometria grosseira, com forte correlação entre os teores de ácidos húmicos e o K_d . Albuquerque et al. (2001) sugerem que a matéria orgânica é a principal responsável pela sorção da atrazina ao longo do tempo. Outros autores como Dousset et al. (1994), Beck & Jones (1996), Gao et al. (1998) e Lopes (2002), também relatam a importância da matéria orgânica na sorção de pesticidas ao solo. Outros fatores que possivelmente contribuem com a maior sorção da atrazina no LVd são os maiores conteúdos de óxidos e os teores argila desse solo comparado ao LVAd.

Os valores de K_f e K_d encontrados foram relativamente altos em comparação com valores encontrados em outros trabalhos com solos de clima temperado. Desta forma o risco de contaminação da água superficial e subsuperficial com a atrazina pode ser menor em regiões de clima tropical, que em condições de clima temperado, independentemente das práticas de calagem e fosfatagem, devendo-se levar em consideração também a maior profundidade do perfil do solo nessas regiões. Apesar das evidências encontradas neste trabalho, a realização de estudos em condições de campo, principalmente estudos de

monitoramento da água superficial e subsuperficial, bem como do solo, são necessários para estabelecer o risco real de contaminação ambiental da atrazina em condições de clima tropical. Também há estudos que considerem outros parâmetros de transporte de contaminantes em diferentes condições e tipos de solos, tais como os experimentos de deslocamento miscível em que são determinados os coeficientes de dispersão hidrodinâmica que estão relacionados com a velocidade de movimentação dos contaminantes no solo.

4 CONCLUSÕES

As isotermas de adsorção da atrazina nas amostras de LVAd e LVd sob efeito das práticas de calagem e fosfatagem foram do tipo linear.

O modelo matemático de Freundlich, na forma linearizada, também se mostrou adequado para avaliar a sorção da atrazina, o que ficou evidenciado pelos altos valores de correlação obtidos.

As práticas de manejo, calagem e fosfatagem não influenciaram a sorção da atrazina nos solos avaliados, mostrando somente uma tendência de menor sorção no LVd, tratado sob calagem e fosfatagem.

Os coeficientes de sorção da atrazina encontrados nesse estudo foram relativamente maiores que outros citados na literatura. O LVd apresentou maiores valores dos coeficientes de sorção para a atrazina que o LVAd.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFIF, E.; BARRÓN, V.; TORRENTE, J. Organic matter delays but not prevents phosphate sorption by cerrado soils. *Soil Science*, Baltimore, v. 159, n. 3, p. 207-211, Mar. 1995.

ALBUQUERQUE, M. A.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FOLONI, J. M.; KER, J. C.; FONTES, L. E. F. Mineralização e sorção da atrazina em Latossolo Roxo sob cultivo convencional e plantio direto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 179-188, jan./mar. 2001.

BARRIUSO, E.; FELLER, C.; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazina, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian oxisols. *Geoderma*, Amsterdam, v. 53, n. 1/2, p. 155-167, May 1992.

BECK, A. J.; JONES, K. C. The effects of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil. *Chemosphere*, Oxford, v. 32, n. 12, p. 2345-2358, June 1996.

BLAKE, G. R.; HARTGE, K. H. Particle density. In: KLUTE, A. (Ed.). *Methods of soil analysis*. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. v. 1, p. 377-382.

CAMARGO, P. N. de. *Herbicidas orgânicos: fundamentos químicos-estruturais*. São Paulo: Manole, 1986. 275 p.

CELIS, R.; CORNEJO, J.; HERMOSÍN, M. C.; KOSKINEN, W. C. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 61, n. 2, p. 436-443, Mar./Apr. 1997.

DAY, P. R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C. A. (Ed.). *Methods of soil analysis*. Madison: American Society of Agronomy, 1965. v. 1, p. 545-566.

DOUSSET, S.; MOUVET, C.; SCHIAVON, M. Sorption of terbutylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere*, Oxford, v. 28, n. 3, p. 467-476, Feb. 1994.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p.

GAO, J. P.; MAGUHN, P.; SPITZUER, P.; KETRUP, A. Sorption of pesticide in sediment of the teufelsweiher pond (Southern Germany). I: equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. **Water Research**, Oxford, v. 32, n. 7, p. 1662-1672, July 1998.

GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Sorção da atrazina em Cambissolo Húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 521-528, 2002.

HERWING, U.; KLUMPP, E.; NARRES, H.; SCHWUGER, M. J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 18, p. 211-222, 2001.

IBAMA. **Manual de testes para a avaliação da ecotoxicidade de agentes química**. 2. ed. Brasília, 1990. 351 p.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no solo. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMIDAS, 3., 1999, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria, 1999.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos – fundamentos. In: **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 355-400.

LOPES, N. P.; QUEIROZ, M. E. L. R. de; NEVES, A. A. Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 544-547, jul./ago. 2002.

NEMETH-KONDA, L.; FULEKY, Gy.; MOROVJAN, Gy.; CSOKAN, P. Sorption behavior of acetochlor, atrazina, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, n. 5, p. 545-552, Aug. 2002.

NOBREGA, J. C. A. **Calagem e fosfatagem na retenção e mobilidade do fungicida triadimenol em amostras de Latossolos**. 2004. 96 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorous adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 21, n. 2, p. 144-149, Mar./Apr. 1957.

PAYÁ-PEREZ, A. B.; CORTÉS, A.; SALA, M. N.; LARSEN, B. Organic matter fractions controlling the sorption of atrazine in sandy soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 25, n. 6, p. 887-898, Sept. 1992.

PENONI, N.; COSTA, E. T. de S. Lixiviação de atrazina em macrolisímetros de Latossolo Vermelho acriférrico típico (LV) e Latossolo amarelo distroférrico típico (LA) da região de Lavras, MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 43., 2003, Ouro Preto, **Anais...** Ouro Preto, 2003.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível da atrazina**. 2002. 149 p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 3. ed. Londrina: Benedito Noedi Rodrigues e Fernando Souza de Almeida, 1995. 675 p.

TAO, Q.; TANG, H. Effect of dye compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment. **Chemosphere**, Oxford, v. 56, n. 1, p. 31-38, Jan. 2004..

TRAGETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S.; CRESTANA, S.; VIEIRA, E. M.; MARTIN-NETO, L. **Mecanismos de sorção da atrazina em solos: espectroscópicos e polarográficos**. São Carlos: EMBRAPA-CNPDIA, 1996. p. 1-7.

VAZ, C. M. P. **Metodologia eletroanalítica para medida de atrazina em águas e solução de solos**. Piracicaba: ESALQ, 1994. 97p. (Tese Doutorado).

CAPÍTULO 3

DESLOCAMENTO MISCÍVEL DA ATRAZINA EM AMOSTRAS DE LATOSSOLOS

RESUMO

LIMA, Daniela Miranda de. Deslocamento miscível da atrazina em amostras de latossolos. In: **Sorção e deslocamento miscível do herbicida atrazina em amostras de latossolos**, 2004, Cap. 3, p. 44-65. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.³

O transporte de pesticidas no solo é um importante mecanismo que pode determinar o potencial de contaminação de recursos hídricos superficiais e subsuperficiais. A dispersão do produto no solo, a interação com os constituintes da fase sólida e o fluxo da água são importantes fatores que afetam o potencial de contaminação. Este estudo simulou o efeito do fluxo de solução contendo atrazina em colunas com amostras deformadas, empacotadas com duas classes de tamanhos de agregados, e amostras indeformadas de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd). Foram determinados o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e o fator de retardamento (R) da atrazina nas amostras contidas nas colunas. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado e o ensaio feito em triplicata. Os tratamentos foram constituídos de colunas contendo amostras indeformadas e amostras deformadas com agregados entre 0,25 e 0,5 mm e entre 1 e 2 mm de diâmetro. Para cálculo dos coeficientes utilizou-se o método de minimização da soma dos quadrados do resíduo. Os coeficientes de dispersão hidrodinâmica e de retardamento foram influenciados pelo tamanho de agregado usado no empacotamento das colunas. Colunas empacotadas com agregados de menores diâmetros apresentaram maior retardamento e menor dispersão da atrazina. O fluxo da atrazina foi maior nas colunas contendo amostras indeformadas, provavelmente favorecido pela existência de fluxo preferencial nestas colunas.

³ Comitê Orientador: José Maria de Lima - UFLA (Orientador), Luiz Antônio Lima - UFLA, Júlio César Azevedo Nóbrega -UNIFENAS.

ABSTRACT

LIMA, Daniela Miranda de. Miscible displacement of the herbicide atrazine in samples of latosols. In: **Sorção e deslocamento miscível do herbicida atrazina em amostras de latossolos**, 2004, Cap. 2, p. 44-65. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.³

Leaching of pesticides in soils is of great concern for environmental pollution. Many factors can affect leaching of pesticides in soils. Dispersion of the molecules, interaction with solid phase, and water flow are the most important factors that affect contamination potential of pesticides. This study compared leaching of atrazine in columns with samples of a Yellow Red Latosol (LVAd) and a Red Latosol (LVd). Part of the columns was packed with 0.25 – 0.5 and part with 1 – 2mm size aggregates, so that different flow velocity could be simulated within the columns. Columns with undisturbed samples were also used in order to look for preferential flow, due to possible pore continuity. The amount of atrazine in the leachate was measured by high performance liquid chromatography. Columns that were packed with 0.25-0.5mm aggregates showed higher retention of atrazine due to the lower velocity of flow, with higher retardation factor and lower hydrodynamic dispersion coefficient. Preferential flow seemed to account for higher amounts of atrazine in the leachate of undisturbed soil columns, with lower retardation factor compared to the columns with aggregates in each soil.

³ Guidance Committee: José Maria de Lima - UFLA (Major Professor), Luiz Antonio Lima – UFLA, and Júlio César Azevedo Nóbrega - UNIFENAS.

1 INTRODUÇÃO

O transporte de pesticidas através do solo é um importante mecanismo de dissipação destes produtos no ambiente e se destaca principalmente por determinar o potencial de contaminação dos recursos hídricos subsuperficiais. Diversos estudos têm sido realizados com diferentes compostos, sob variadas condições, para caracterizar a mobilidade dos pesticidas no solo (Matrangolo, 1999; Maciel, 2002; Regitano et al., 2002; Nóbrega, 2004) e determinar, através de modelagem matemática, as curvas de eluição dos compostos (Manfredini, 1983; Corrêa, 1996; Prata, 2002).

Atualmente, devido aos diversos problemas decorrentes da contaminação dos aquíferos subsuperficiais por resíduos de pesticidas, a preocupação com os mecanismos que controlam o transporte destes poluentes no solo tem aumentado. No Brasil, apesar da crescente demanda hídrica para abastecimento urbano, industrial e agrícola, e do uso crescente de pesticidas na agricultura, existem ainda poucos trabalhos objetivando entender os mecanismos que favorecem o retardamento do transporte dessas moléculas por lixiviação sob condições tropicais.

A contaminação das águas subsuperficiais por pesticidas decorre principalmente do transporte por lixiviação, que consiste no movimento descendente das moléculas dos pesticidas junto com a água que percola através dos poros do solo. Desta forma, os estudos que avaliam a mobilidade dos compostos nos solos contribuem para a caracterização do potencial de contaminação dos recursos hídricos.

Atualmente existem diferentes técnicas que podem ser utilizadas para avaliar o potencial de mobilidade de pesticidas no solo, tais como: lisímetros (Führ & Hance, 1992), cromatografia em camada delgada (Lanças et al., 1994),

colunas de lixiviação (Günther et al., 1993), uso de bioensaios (Souza, 1998) e estudo de deslocamento miscível (Prata, 2002).

Os ensaios de mobilidade de pesticidas através de estudos de deslocamento miscível têm sido uma ferramenta útil na avaliação do comportamento do pesticida dentro do solo por fornecer como resultado as curvas de eluição do produto ou curvas de chegada (breakthrough curves). Segundo Correa (1996), o formato da curva de eluição é importante para a avaliação dos mecanismos de retenção e mobilidade envolvidos no processo de interação solo-soluto. Além disso, ajustando-se essas curvas a modelos matemáticos, pode-se obter parâmetros que possibilitam explicar o transporte do pesticida no solo, a exemplo do fator de retardamento (R) e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D).

Vários compostos organo-sintéticos se enquadram como potencialmente móveis no solo, dentre eles o herbicida atrazina. Estudos de monitoramento ambiental em países da Europa e América do Norte têm detectado a atrazina e seus metabólitos em diferentes cursos d'água (Thurman et al., 1994; Dörfler et al., 1997; Lerch & Blanchard, 1999; Holt, 2000).

Muitos fatores influenciam o movimento de pesticidas no solo, dentre eles, alguns atributos do solo, como, textura, densidade, estado de compactação, estado de agregação e presença de fendas, que favorecem fluxos preferenciais da água e solutos através do solo. Dentre estes, o estado de agregação e o fluxo preferencial de pesticidas têm sido empregados para explicar diferenças na mobilidade de pesticidas no solo (German & DiPietro, 1996; Köhne et al., 2002, Gerke & Köhne, 2002).

Outro fator que pode interferir no fluxo de solutos no solo é tamanho de agregados. Pesquisas têm mostrado que os agregados de solo constituem proteção para a matéria orgânica contida no interior dos mesmos. Ao mesmo tempo em que essa matéria orgânica fica distante do alcance de microrganismos

decompositores, o contato com a solução que percola pelo solo é também reduzido. Assim, quanto mais rápido for o fluxo da água percolante, menor será a retenção de moléculas de pesticidas no solo, principalmente pela matéria orgânica do interior de agregados. A proteção da matéria orgânica é maior em solos sob o sistema de plantio direto (Boussuyt et al., 2002), que possibilita ao solo agregados maiores e mais estáveis, enquanto, no sistema convencional de plantio a estabilidade de agregados e o tamanho médio são menores (D'andréa et al., 2002). Assim, o fluxo de solutos no solo pode ser alterado em função dos sistemas de manejo adotados na agricultura.

1.1 Movimento do pesticida no solo

Para o cálculo do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e do fator de retardamento (R), utiliza-se a seqüência de equações abaixo apresentadas.

Equação para fluxo de solutos no solo (J_s):

$$J_s = -\theta D \frac{\partial C}{\partial x} + qC, \quad (4)$$

em que “ θ ” é a umidade volumétrica do solo ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$), “ D ” é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (considerando o transporte por difusão e por dispersão), “ C ” é a concentração do pesticida na fase líquida do solo (g cm^{-3}); “ x ” é a distância percorrida pelo produto e “ q ” é o fluxo volumétrico ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)

Utilizando o princípio da continuidade, no qual a alteração que ocorre dentro da coluna de solo é devida à diferença na concentração de solutos com o tempo, pode-se escrever:

$$\frac{\partial J_s}{\partial x} = -\frac{\partial C_t}{\partial t}, \quad (5)$$

em que C_t é a concentração total do pesticida e t é o tempo em horas.

Substituindo o termo referente à concentração total (C_t) da equação 2 por termos referentes à concentração do pesticida na fase líquida (θC) e na fase sólida ($\rho_g S$), tem-se:

$$\frac{\partial J_s}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial t}(\theta C + \rho_g S), \quad (6)$$

sendo ρ_g a densidade do solo (g cm^{-3}) e S a concentração do pesticida sorvida ao solo (mg g^{-1}).

Combinando as equações 1 e 3 obtém-se a equação de transporte do pesticida no solo:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} - qC \right) = -\frac{\partial}{\partial t}(\theta C + \rho_g S), \quad (7)$$

Considerando as seguintes condições: equilíbrio de sorção como sendo linear ($S = KC$), como o verificado no ensaio de sorção para a concentração utilizada (capítulo 2); a umidade da amostra como sendo uniforme e constante ($\frac{\partial \theta}{\partial x / t} = 0$), obtida através da condição de saturação; o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e o fluxo de Darcy (carga hidráulica constante) não variando dentro da amostra no tempo e no espaço ($\frac{\partial D}{\partial t / x} = 0$ e $\frac{\partial q}{\partial t / x} = 0$); e dividindo-se ambos os membros da equação 4 por θ , obtém-se a seguinte equação :

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (8)$$

em que o “R” é o fator de retardamento que pode ser determinado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_s K_d}{\theta}. \quad (9)$$

A solução analítica para a equação 5 foi desenvolvida por van Genuchten & Wierenga (1986):

$$C = C_0 A(x, t) + B(x, t), \quad (10)$$

em que:

C = concentração na saída da coluna;

C_0 = concentração na entrada da coluna;

$$A(x, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx - vt}{2\sqrt{DRt}} \right];$$

$$B(x, t) = \left[\frac{v^2 t}{\pi DR} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{(Rx - vt)^2}{4DRt} \right] - \frac{1}{2} \left[1 + \frac{vx}{D} + \frac{v^2 t}{DR} \right] \exp \left[\frac{vx}{D} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{Rx + vt}{2\sqrt{DRt}} \right]$$

sendo erfc a função erro complementar.

O presente trabalho foi realizado objetivando avaliar o deslocamento miscível do herbicida atrazina em amostras deformadas (considerando duas classes de tamanho de agregados) e amostras indeformadas de dois solos, Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras de solo

Para o estudo foram coletadas amostras deformadas e indeformadas da camada superficial (0-20 cm) de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e um Latossolo Vermelho distrófico (LVd), localizados na região de Lavras, Minas Gerais, a 21°14' de latitude Sul e a 45°00' de longitude Oeste de Greenwich, com altitude média de 918 m, ao sul do Estado de Minas Gerais.

As amostras foram coletadas em local de mata nativa para evitar possíveis resíduos do produto testado provenientes de aplicações anteriores. Para caracterização física dos solos (Tabela 3.1), foram determinadas a granulometria pelo método da pipeta (Day, 1965), a porcentagem de argila dispersa em água (ADA), o índice de floculação de partículas (EMBRAPA, 1997), a estabilidade de agregados (Kemper & Rosenau, 1986) e o volume total de poros. Para a caracterização química (Tabela 3.2) foram medidos os teores de cátions do complexo sortivo, pH em água, fósforo disponível, carbono orgânico e óxidos (Al_2O_3 e Fe_2O_3) extraídos pelo ataque sulfúrico (EMBRAPA, 1997).

TABELA 3.1 Caracterização física das amostras do Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) da região de Lavras, MG.

<i>Solo</i>	<i>Areia</i>	<i>Silte</i>	<i>Argila</i>	<i>IF⁽¹⁾</i>	<i>VTP⁽²⁾</i>	<i>DMG⁽³⁾</i>
	-----g kg-1-----			-----%-----		<i>mm</i>
<i>LVAd</i>	524	96	380	88,2	55,0	3,36
<i>LVd</i>	240	70	690	96,0	58,8	4,24

⁽¹⁾Índice de floculação de partículas; ⁽²⁾Volume total de poros; ⁽³⁾Diâmetro médio geométrico.

TABELA 3.2 Caracterização química das amostras do Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) da região de Lavras, MG.

Parâmetro do solo	LVAd	LVd
pH ⁽¹⁾	4,1	4,6
M.O. ⁽²⁾ (g kg ⁻¹)	26	40
P ⁽³⁾ (mg dm ⁻³)	1,5	1,6
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,7	0,4
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,2	0,2
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,3	1,3
H + A (cmol _c dm ⁻³)	7,9	12,3
Al ₂ O ₃ ⁽⁴⁾ (g kg ⁻¹)	203,9	319,1
Fe ₂ O ₃ ⁽⁴⁾ (g kg ⁻¹)	53,9	171,8

⁽¹⁾ pH em água: relação (1:2,5); ⁽²⁾ matéria orgânica oxidação ácido crômico; ⁽³⁾ P extraído por Mehlich-1 ⁽⁴⁾ óxidos extraídos pelo ataque sulfúrico.

2.2 Preparação das colunas de solo

As amostras deformadas foram secas ao ar, passadas em um jogo de peneiras para separação em duas classes de agregados, uma composta de agregados com diâmetro entre 0,25 e 0,50 mm e outra com agregados entre 1,0 e 2,0 mm. As amostras foram empacotadas em colunas, de aço inoxidável, com 12 cm de comprimento e 8,5 cm de diâmetro. As colunas foram protegidas, na base, com uma fina camada de lã de vidro e recobertas com uma tela de nylon.

O empacotamento das colunas foi feito de forma a proporcionar a homogeneidade das partículas entre as amostras, adotando como critério a adição de camadas de aproximadamente 1 cm de espessura, pressionadas, com o auxílio de um peso de diâmetro equivalente ao tamanho interno da coluna, evitando-se, no entanto, a quebra dos agregados.

As amostras indeformadas, por sua vez, foram coletadas no mesmo local das deformadas, sendo determinados o teor de umidade e a densidade do solo em cada ponto de coleta. O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, em triplicata, totalizando, assim, dezoito colunas, nove

para cada classe de solo, representando três condições da amostra (agregados entre 0,25 e 0,50 mm; agregados entre 1 e 2 mm e amostra indeformada), com três repetições de cada condição.

2.3 Lixiviação das soluções

As colunas empacotadas com as amostras foram saturadas por capilaridade a partir da base e depois colocadas, individualmente, no sistema montado com permeâmetro de carga constante, para a lixiviação das soluções (Figura 3.1). Inicialmente, adicionou-se solução de CaCl_2 0,01M na parte superior da coluna, mantendo-se uma carga hidráulica-constante de 1 cm de altura. O uso desta solução teve como objetivo homogeneizar a força iônica da solução do solo. A solução foi passada através do solo até a estabilização do fluxo em regime permanente, que ocorreu aproximadamente em trinta minutos.

Após o fluxo estabilizado, o suprimento da solução de CaCl_2 foi cortado e, assim que a lâmina formada na superfície do solo infiltrou-se, iniciou-se a adição da solução de atrazina contendo 10 mg L^{-1} do ingrediente ativo. A partir deste momento, foi também iniciada a coleta do lixiviado da base da coluna em frascos de vidro (35 mL) previamente identificados e tarados. O tempo decorrido do início da coleta até o enchimento de cada frasco e o peso dos frascos cheios foram devidamente anotados após cada coleta. A solução utilizada neste estudo foi preparada a partir do produto comercial Gesaprim 500. A concentração de 10 mg L^{-1} corresponde àquela normalmente recomendada pelo fabricante para o tipo de solo em estudo (3 kg ha^{-1} de i.a.), considerando uma lâmina de 30 mm para a superfície das colunas.



FIGURA 3.1 Sistema de lixiviação das colunas, feito com frascos de Mariotes, um contendo a solução de CaCl_2 0,01M e outro a solução de atrazina 10 mg L^{-1} .

Os lixiviados foram filtrados em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e a concentração de atrazina foi quantificada por cromatografia líquida de alta eficiência-CLAE, utilizando um detector DAD (222 nm), após separação em coluna de fase reversa C18 (Zorbax, SB – C18; $3,0 \times 250 \text{ mm}$; $5 \mu\text{m}$). A temperatura da coluna foi programada para 50°C e a fase móvel utilizada foi composta por metanol e água ultra-pura (80:20/V:V) com fluxo de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ até 2,2 min, caindo para $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ até 2,6 min e retornando a $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ até 3 min.

2.4 Cálculo do “D” e “R”

Para o cálculo do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e do fator de retardamento (R), utilizou-se a sequência de equações (1 a 7) apresentadas na introdução.

Os valores dos parâmetros contidos na equação de transporte foram calculados utilizando planilha eletrônica, por meio da ferramenta solver, assistida pela função erro complementar (anexo) descrita por Abramowitz & Stegun (1970), já que os valores utilizados não se encontravam na faixa aceita para argumento do Microsoft Excel versão 7.0. Estimaram-se, assim, os coeficientes de dispersão hidrodinâmica e o fator de retardamento por minimização da soma dos quadrados do resíduo. Este método foi descrito por van Genuchten & Wierenga (1986), sendo considerado, pelos mesmos, como o mais preciso, além de ser válido para todos os valores de D e R e reproduzível sob diferentes condições.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores obtidos para os parâmetros físico-hídricos das amostras do Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd) empacotadas nas colunas são apresentados na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 Características físico-hídricas das amostras de Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd), indeformadas e deformadas, contendo as classes de diâmetro de agregados 1-2 e 0,25-0,5mm, empacotadas em colunas de 12 cm de profundidade e 8,5cm de diâmetro.

Parâmetros	LVAd			LVd		
	Amostra Indef.	Agregados (mm)		Amostra Indef.	Agregados (mm)	
		1-2	0,25-0,5		1-2	0,25-0,5
ρ_s (g cm ⁻³) ⁽¹⁾	1,30	1,12	0,99	1,10	1,00	0,98
q(cm h ⁻¹) ⁽²⁾	16,2	102,5	34,2	65,8	70,1	38,4
K _o (cm h ⁻¹) ⁽³⁾	14,7	92,8	30,9	59,6	63,5	34,8
v(cm h ⁻¹) ⁽⁴⁾	34,8	173,5	59,8	108,7	112,5	61,2
R ⁽⁵⁾	1,0±0,17	1,4±0,09	1,9±0,01	1,4±0,23	2,0±0,36	3,0±0,01
D(cm ² h ⁻¹) ⁽⁶⁾	249,9±69,0	322,1±10,1	37,6±14,0	260,3±81,1	245,3±83,0	11,7±0,80

⁽¹⁾densidade do solo; ⁽²⁾fluxo de Darcy; ⁽³⁾condutividade hidráulica saturada; ⁽⁴⁾velocidade da água nos poros; ⁽⁵⁾fator de retardamento; ⁽⁶⁾coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

As classes de diâmetros de agregados das amostras deformadas influenciaram o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e o fator de retardamento (R). Este comportamento está associado a diferenças no tamanho e distribuição dos poros, o que, dentre outros aspectos, alterou a velocidade de passagem da água pelo solo (v). Os menores diâmetros de agregados, nas amostras deformadas, contribuíram para velocidades menores da água através das colunas, proporcionando maior tempo de contato entre as moléculas do herbicida e as partículas do solo, fato que explica o aumento no fator de

retardamento e a redução do coeficiente de dispersão hidrodinâmica para esta condição. Estes resultados estão de acordo com dados obtidos por outros pesquisadores, como Nkedi-kizza et al. (1983), Correa (1996) e Prata (2002), dentre outros.

Comparando a mobilidade da solução (q , K_0 e v) entre as amostras deformadas e indeformada, observa-se que houve comportamento diferente entre os solos. As amostras indeformadas do LVAd tiveram comportamento mais próximo às amostras com diâmetro de agregados menores (0,25-0,5 mm), deste mesmo solo; enquanto no LVd a mobilidade da solução nas colunas com amostras indeformadas foi mais próxima das amostras com maiores diâmetros de agregados (1-2 mm). Este comportamento é devido a diferenças na condição estrutural entre os solos, conforme constatado pelo menor diâmetro médio dos agregados e pelo índice de floculação de partículas (Tabela 3.1). Este último solo apresenta maior estabilidade estrutural, sendo naturalmente mais permeável do que o LVAd.

Outro aspecto a ser salientado, relacionado ao fator de retardamento e ao coeficiente de dispersão hidrodinâmica nas amostras indeformadas, é que mesmo com valores relativamente menores de condutividade hidráulica (K_0) e velocidade de água nos poros (v) observados nas amostras do LVAd, o valor de "R" foi baixo e o de "D", alto, evidenciando a tendência de fluxo preferencial nesta amostra. A condição estrutural do solo, composta por uma variedade de tamanho de agregados e heterogeneidade de poros, pode ser responsável pelo fluxo preferencial (Köhne et al., 2002). Assim, a maior continuidade de alguns poros, presentes nas amostras indeformadas do LVAd, pode ser responsável pelo transporte de grande parte das moléculas do pesticida, sem que houvesse maior interação entre elas e os componentes do solo. Nas amostras deformadas, apesar de a homogeneização do tamanho dos agregados supostamente facilitar a passagem da água, pois quanto maior o tamanho dos agregados maior a

quantidade de poros maiores, o arranjo dos agregados de forma mais homogênea (empacotamento) diminuiu a probabilidade da presença de poros contínuos, conseqüentemente forçando as moléculas do pesticida a atravessarem o solo por caminhos mais sinuosos, o que promoveu maior interação e retardamento no processo de movimentação do produto.

Nas amostras deformadas do LVAd e LVd a diminuição do fator de retardamento com o aumento dos tamanhos dos agregados está relacionada à redução de superfície de contato entre a matriz do solo e o pesticida e a maior velocidade de passagem da água nos poros, que proporciona um menor tempo de interação entre o solo e as moléculas de atrazina.

Entre os solos, os valores de R e D (Tabela 3.3) também diferiram. Observou-se, em todas as amostras, que o fator de retardamento foi menor e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (exceto para a amostra indeformada), maior no LVAd quando comparado ao LVd. Este comportamento está, provavelmente, relacionado principalmente com o maior teor de matéria orgânica e a porcentagem de argila e óxidos de ferro e alumínio deste último, que disponibilizou maior interação das moléculas com a parte sólida deste solo (Tabelas 3.1 e 3.2). Alguns estudos mostram que a capacidade de sorção de pesticidas pelo solo tem correlação positiva com esses índices e os teores desses constituintes no solo (Gerke & Köne, 2002; González-Pradas et al., 2002; Perfect et al., 2002).

As curvas de eluição das colunas contendo as classes de agregados 1 - 2 e 0,25 - 0,5 mm do LVAd são apresentadas na figura 3.2 e do LVd, na figura 3.3. Para as amostras indeformadas de ambos os solos as curvas de eluição são apresentadas na figura 3.4. Em todas elas verifica-se uma proximidade entre as curvas estimadas e determinadas, fato que mostra a eficiência do modelo na descrição da mobilidade da atrazina no solo.

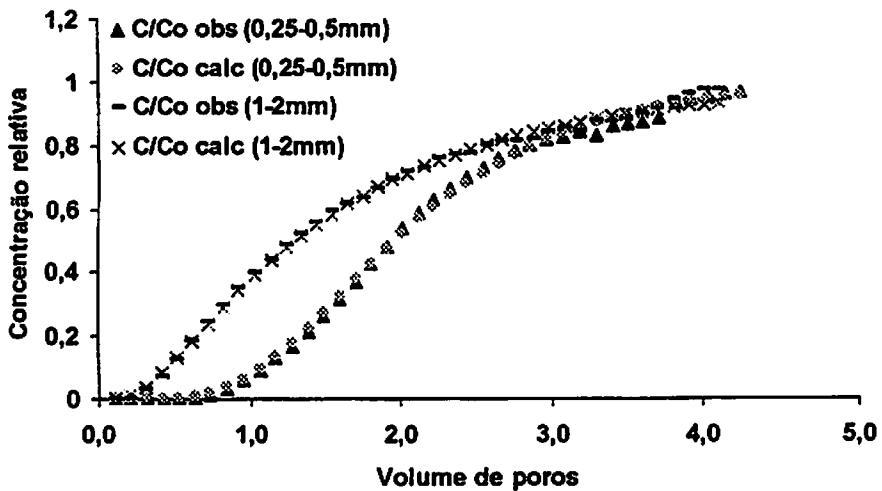


FIGURA 3.2 Curvas de eluição da atrazina no Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), para as duas classes de tamanho de agregados. Valores observados (Δ) e valores calculados (\otimes) pelo método da minimização da soma dos quadrados do resíduo.

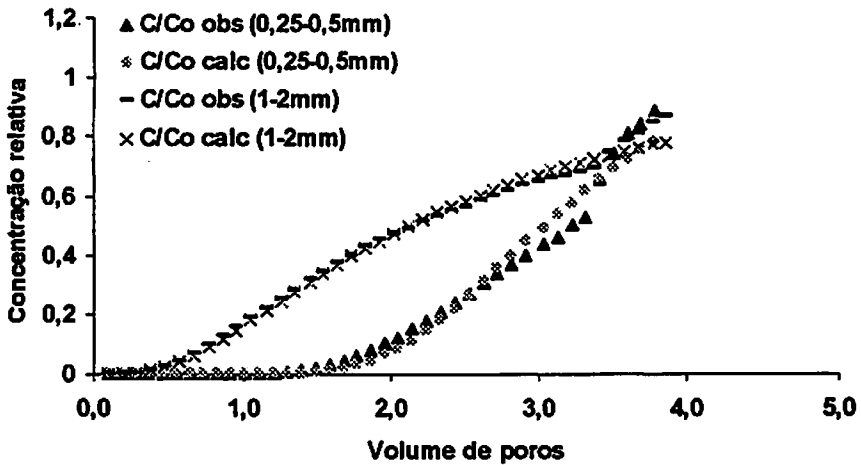


FIGURA 3.3 Curvas de eluição da atrazina no Latossolo Vermelho distrófico (LVd), para duas classes de tamanho de agregados. Valores observados (Δ) e valores calculados (\otimes) pelo método da minimização da soma dos quadrados do resíduo.

Analisando as curvas de eluição das amostras deformadas (Figuras 3.2 e 3.3), percebe-se que nas colunas formadas com agregados menores (0,25 - 0,5) as curvas foram deslocadas para a direita tanto para o LVAd como no LVd, confirmando a tendência de retardamento no movimento da atrazina. Comportamento semelhante foi observado por Nkedi-Kizza et al. (1983) estudando o deslocamento miscível de dois compostos em amostras com diferentes tamanhos de agregados de oxisol.

Nas curvas de eluição das amostras indeformadas (Figura 3.4) observa-se que as concentrações iniciais do produto no efluente foram detectadas em poucos volumes de poros e aumentaram mais rapidamente quando comparadas às amostras deformadas, o que reforça a presença de fluxo preferencial nas amostras indeformadas.

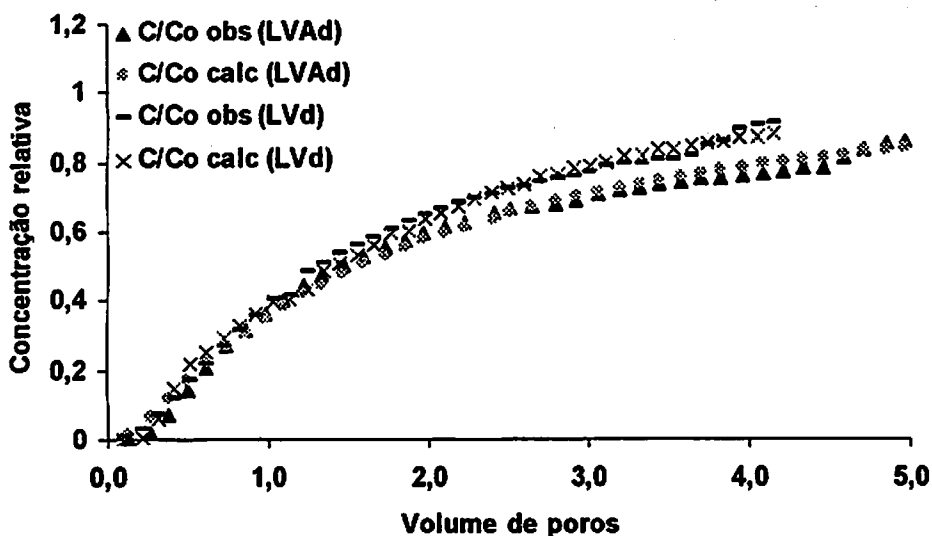


FIGURA 3.4 Curvas de eluição da atrazina em amostras indeformadas do Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Latossolo Vermelho (LVd). Valores observados (\blacktriangle) e valores calculados (\otimes) pelo método da minimização da soma dos quadrados do resíduo.

4 CONCLUSÕES

A atrazina apresenta, sob condições de fluxo saturado, potencial de lixiviação nas amostras de LVAd e LVd .

O tamanho dos agregados influencia a mobilidade da atrazina. Colunas empacotadas a partir de agregados de menor diâmetro promovem aumento no fator de retardamento e redução do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, quando comparado com agregados de maior tamanho.

Entre os solos, o maior fator de retardamento e o menor coeficiente de dispersão hidrodinâmica nas amostras do LVd decorrem dos maiores teores de matéria orgânica, óxidos e argila.

A continuidade de poros nas amostras indeformadas propiciou menor retardamento, qualificando fluxo preferencial do produto, relativamente às colunas empacotadas com agregados.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. **Handbook of Mathematical Functions**, New York: Dover Publications, 1970.

BOUSSUYT, H.; SIX, J.; HENDRIX, P. F. Aggregate-protected carbon in no-tillage and conventional tillage agroecosystems using carbo-14 labeled plant residue. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 66, n. 5, p. 1965-1973, Sept./Oct. 2002.

CORREA, M. M. **Mobilidade e retenção do inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe em colunas de solos de regiões produtoras de batata de Minas Gerais**. 1996. 76 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

D'ANDRÉA, A. F.; SILVA, M. L. N.; CURI, N.; FERREIRA, M. M. Atributos de Agregação indicadores da qualidade do solo em sistema de manejo na região dos cerrados no sul do estado de Goiás. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 1047-1054, 2002.

DAY, P. R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C. A. (Ed). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. v. 1, p. 545-566.

DÖRFLER, U.; FEICHT, E. A.; SCHEUNERT, I. S-Triazine residues in groundwater. **Chemosphere**, Londres, v. 35, n. 1-2, p. 99-106, July 1997.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: CNPS, 1997. 212 p.

FÜHR, F. & HANCE, R. J. **Lysimeter studies of the fate of pesticides in the soil**. Neustadt: British Crop Protection Council, 1992. 192 p.

GERKE, H. H.; KÖHNE, J. M. Estimating hydraulic properties of soil aggregate skins from sorptivity and water retention. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 66, n. 1, p. 26-36, Jan./Feb. 2002.

GERMAN, P. F.; DIPIETRO, L. When is porous flow preferential? A hydromechanical perspective. *Geoderma*, Amsterdam, v. 74, n. 1/2, p. 1-21, Nov. 1996.

GONZÁLEZ-PRADAS, E.; UREÑA-AMATE, M. D.; FLORES-CEPEDES, F.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; GARRATT, J.; WILKINS, R. Leaching of imidacloprid and procymidone in a Greenhouse of Southeast of Spain. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 66, n. 6, p. 1821-1828, Nov./Dec. 2002.

GÜNTHER, P.; PESTEMER, W.; RAHMAN, A. NORDMEYER, H. A bioassay technich to study the leaching behaviour of sulfonylurea herbicides in different soil. *Weed Research*, Oxford, n.33, p. 171-185, 1993.

HOLT, M. S. Source of chemical contaminants and routes into the freshwater environment. *Food and Chemical Toxicology*, Oxford, v. 38, p. 21-27, Apr. 2000. Supplement.

KEMPER, W. D. ; ROSENAU, R. C. Aggregate stability and size distribution. In: KLUTE, A. *Methods of soil analysis: part 1 – physical and mineralogical methods 2*. ed. Madison: America Society of Agronomy/Soil Science Society of America, 1986. p. 425-441. (SSSA book series, n. 5/Agronomy Monograph, 9)

KÖHNE, J. M.; GERKE, H. H.; KÖHNE, S. Effective Diffusion Coefficients of soil aggregates with surface skins. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 66, n. 5, p. 1430-1438, Sept./Oct. 2002.

LANÇAS, F. M.; VILEGAS, J. H. Y.; GALLHIANE, M. S. Uso de técnicas cromatográficas para avaliação de propriedades físico-químicas de pesticidas no solo. II. Determinação da mobilidade. *Pesticidas: Revista Técnica científica*, Curitiba, v. 4, n. 4, p. 49-56, 1994.

LERCH, R. N.; BLANCHARD, P. E. Hydroxyatrazine in soils and sediments. *Envirnmental Toxicology and Chemistry*, Oxford, v. 18, n. 10, p. 2161-2168, Oct. 1999.

MACIEL, G. *Avaliação do movimento do herbicida simazina em colunas de solo LV (Latosolo Vermelho Escuro)*. 2002. 67 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

MANFREDINI, S. Processo de adsorção – dessorção, durante o deslocamento miscível de sulfato em Latossolos. Piracicaba: ESALQ, 1983. 76 p.

MATRANGOLO, P. F. R. Avaliação da percolação do triadimenol no solo por cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência. Viçosa: UFV, 1999. 67 p.

NKEDI-KIZZA, P.; BIGGAR, J. W.; VAN GENUCHTEN, M. Th.; WIERENGA, P. J.; SELIM, H. M.; DAVIDSON, J. M.; NIELSEN, D. R. Modeling tritium and chloride 36 transport through an aggregated oxisol. *Water Resources Research*, Washington, v. 19, n. 3, p. 691-700, June 1983.

NOBREGA, J. C. A. Calagem e fosfatagem na retenção e mobilidade do fungicida triadimenol em amostras de Latossolos. 2004. 96 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

PERFECT, E.; SUKOP, M. C.; ASZLER, G. R. Prediction of dispersivity for undisturbed soils columns from water retention parameters. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 66, n. 3, p. 696-701, May/June 2002

PRATA, F. Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível da atrazina. 2002. 149 p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

REGITANO, J. B.; PRATA, F.; ROCHA, W. S. D.; TORNISIELO, V. L.; LAVORENTI, A. Imazaquin mobility in tropical soils in relation to soil moisture and rainfall timing. *Weed Research*, Oxford, v. 42, n. 1, p. 1-8, Jan. 2002.

SOUZA, A. P. Movimento e degradação do glyphosate e do imazapyr em solos com diferentes texturas e composição química. 1998. 95 p. Tese (Doutorado) - Universidade federal de Viçosa, Viçosa.

THURMAN, E. M.; MEYER, M. T.; MILLS, M. S.; ZIMMERNAN, L. R.; PERRY, C. A. Formation and transport of deethylatrazine and deisopropylatrazine in surface water. *Environmental Science and Technology*, Washington, v. 28, n. 13, p. 2267-2277, Dec. 1994.

VAN GENUCHTEN, M. Th.; WIERENGA, P. J. Solute Dispersion
Coefficients retardation factors. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis:**
part 1 – physical and mineralogical methods 2. ed. Madison: America
Society of Agronomy/Soil Science Society of America, 1986. 1188 p.
(SSSA book series, n. 5 / Agronomy, n. 9).

ANEXO

Expressão analítica da função-erro (erf):

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (1)$$

Desenvolvimento em série para cálculo da integral do segundo membro da função-erro:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{13} + \frac{x^5}{2!5} + \frac{x^7}{3!7} + \dots \right) \quad (2)$$

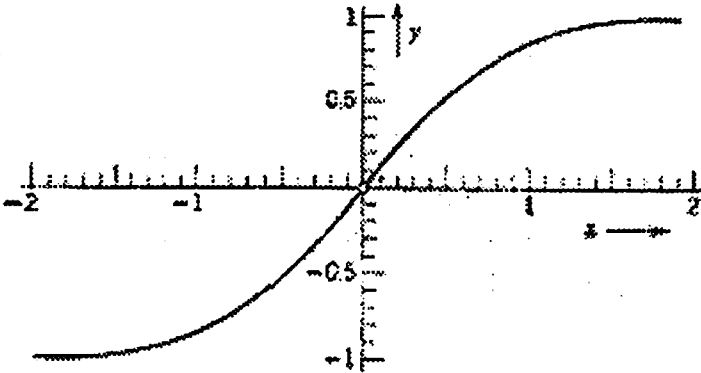


FIGURA 1 - Representação gráfica da função-erro.

Função-erro complementar (erfc):

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (3)$$