

42273

MARCUS METRI CORRÊA

MOBILIDADE E RETENÇÃO DO INSETICIDA-NEMATICIDA SULFONA DE
ALDICARBE EM COLUNAS DE SOLOS DE REGIÕES PRODUTORAS DE
BATATA DE MINAS GERAIS

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Lavras, como parte das exigências do
Curso de Mestrado em Engenharia Agrícola,
área de concentração em Irrigação e Drenagem,
para obtenção do título de "Mestre".

Orientador

Prof. Dr. LUIZ ANTÔNIO LIMA

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
1996



DESCARTE
BIBLIOTECA UNIVERSITÁRIA
UFLA

**Ficha Catalográfica preparada pela Seção de Classificação e
Catalogação da Biblioteca Central da UFLA**

Corrêa, Marcus Metri

Mobilidade e retenção do inseticida-nematicida sulfona de
aldicarbe em colunas de solo de regiões produtoras de batata de
Minas Gerais / Marcus Metri Corrêa. -- Lavras : UFLA, 1996.
76p. : il.

Orientador: Luiz Antônio Lima.
Dissertação (Mestrado) - UFLA.
Bibliografia.

1. Solo - Sulfona de aldicarbe. 2. Pesticida. 3. Desloca-
mento miscível. 4. Transporte. 5. Adsorção. I. Universidade
Federal de Lavras. II. Título.


CDD-631.4

MARCUS METRI CORRÊA

MOBILIDADE E RETENÇÃO DO INSETICIDA-NEMATICIDA SULFONA DE
ALDICARBE EM SOLOS DE REGIÕES PRODUTORAS DE BATATA NO
ESTADO DE MINAS GERAIS

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Lavras, como parte das exigências do
Curso de Mestrado em Engenharia Agrícola,
área de concentração em Irrigação e Drenagem,
para obtenção do título de "Mestre".

APROVADA em 13 de agosto de 1996


Prof. Renê Luís de O. Rigitano


Prof. Mauro Aparecido Martínez


Prof. Luiz Antônio Lima
(Orientador)

*“Quis escrever um verso
que enchesse a terra, o céu e o mar,
que enchesse o espaço e o tempo, a vida e a morte...
E da pena só me saiu um nome:
Deus”*

Figueiras Lima

Aos meus irmãos Marcelo e Rafael,

OFEREÇO.

Aos meus pais Ivonilzo e Conceição

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

O autor expressa os maiores agradecimentos ao professor Luiz Antônio Lima pela valiosa orientação bem como, pela amizade e espírito de luta demonstrado durante o curso.

Aos professores Antônio Marciano da Silva e Rildo Sartori Barbosa Coêlho, pelo constante apoio, confiança e amizade.

Aos professores Renê Luís de Oliveira Rigitano e Mauro Aparecido Martinez, pelas indispensáveis críticas e sugestões.

Aos funcionários do Laboratório de Hidráulica e de Análise de Resíduos de Pesticidas que souberam distintamente acatar as principais necessidades deste trabalho, em especial, à Tânia de Souza e Anderson Gouvêa.

À Roberta Magna, por alentar as minhas horas de cansaço e abrandar os meus instantes de incertezas.

Ao Pós-graduando e amigo Antônio Barreto, pela colaboração na construção da bancada de teste e na condução dos experimentos.

Aos colegas de curso de pós-graduação pela amizade, apoio e sugestões recebidas durante o decorrer do Mestrado.

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

À Universidade Federal Rural de Pernambuco, pela oportunidade que me ofereceram e à Universidade Federal de Lavras, pela acolhida e ensinamentos, o que tornou possível a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS	
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	04
2.1 Aldicarbe no Solo.....	05
2.2 Retenção de Pesticida no Solo.....	07
2.2.1 Fatores que Afetam a Sorção dos Pesticidas no Solo.....	07
2.2.2 Estimativa da Sorção dos Pesticidas no Solo.....	11
2.3 Movimento de Pesticidas no Solo.....	15
2.3.1 Comportamento da Curva de Eluição com a Interação Soluto-Solo.....	21
2.3.2 Solução Analítica da Equação do Transporte de Pesticida.....	23
2.3.3 Método de Análise dos Dados das Curvas de Efluentes.....	26
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	28
3.1 Caracterização do Experimento.....	28
3.2 Coleta e Preparo das Amostras de Solo.....	29
3.3 Preparo da Solução.....	30
3.4 Sorção de Sulfona de Aldicarbe nas Diferentes Amostras de Solos.....	31
3.4.1 Método do Equilíbrio em Lote.....	31
3.4.2 Método de K_{oc}	32
3.5 Mobilidade de Sulfona de Aldicarbe em Colunas de Lixiviação.....	32

3.6 Quantificação dos Compostos por Cromatografia em Fase Gasosa.....	35
4 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	37
4.1 Análise Química e Física das Amostras de Solo.....	37
4.2 Sorção de Sulfona de Aldicarbe.....	40
4.3 Mobilidade de Sulfona de Aldicarbe.....	45
4.4 Adequacidade na Utilização da Equação Koc para Estimar o Comportamento Sortivo de Sulfona de Aldicarbe.....	54
4.5 Simulações.....	58
5 CONCLUSÕES.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
APÊNDICE.....	72

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 01 - Características físicas das amostras de solo coletadas nas diferentes regiões estudadas.....	38
TABELA 02 - Características químicas das amostras de solo coletadas nas diferentes regiões estudadas.....	39
TABELA 03 - Valores dos parâmetros de retenção de sulfona de aldicarbe obtidos por meio do CXTFIT e por K_{oc} , para os diferentes solos estudados.....	41
TABELA 04 - Características físico-hídricas dos solos após serem acondicionados nas colunas e concentrações de sulfona de aldicarbe inicialmente aplicada nos ensaios de lixiviação.....	46
TABELA A1 - Valores das concentrações relativas de sulfona de aldicarbe referentes ao tempo e volumes de poros da coluna de solo do município de Bueno Brandão.....	73
TABELA A2 - Valores das concentrações relativas de sulfona de aldicarbe referentes ao tempo e volumes de poros da coluna de solo do município de Conselheiro Lafaiete.....	74
TABELA A3 - Valores das concentrações relativas de sulfona de aldicarbe referentes ao tempo e volumes de poros da coluna de solo do município de Maria da Fé (encosta).....	75
TABELA A4 - Valores das concentrações relativas de sulfona de aldicarbe referentes ao tempo e volumes de poros da coluna de solo do município de Maria da Fé (varzea).....	76

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 01 - Processo de transformação do aldicarbe em seus produtos de oxidação.....	06
FIGURA 02 - Comportamento da curva de eluição com a interação soluto-solo.....	22
FIGURA 03 - Visão esquemática do sistema montado para o estudo da mobilidade de sulfona de aldicarbe em colunas de lixiviação.....	34
FIGURA 04 - Concentrações relativas de sulfona de aldicarbe observadas no ensaio de lixiviação e calculadas usando o programa CXTFIT, para o município de Bueno Brandão.....	47
FIGURA 05 - Concentrações relativas de sulfona de aldicarbe observadas no ensaio de lixiviação e calculadas usando o programa CXTFIT, para o município de Conselheiro Lafaiete.....	48
FIGURA 06 - Concentrações relativas de sulfona de aldicarbe observadas no ensaio de lixiviação e calculadas usando o programa CXTFIT, para o município de Maria da Fé (encosta).....	48
FIGURA 07 - Concentrações relativas de sulfona de aldicarbe observadas no ensaio de lixiviação e calculadas usando o programa CXTFIT, para o município de Maria da Fé (várzea).....	49
FIGURA 08 - Curvas de eluição de sulfona de aldicarbe calculadas usando o programa CXTFIT nas amostras de solo estudadas.....	51

FIGURA 09 - Ajustes teóricos para sulfona de aldicarbe na amostra de solo de Bueno Brandão, baseados na equação de K_{oc} e no aplicativo CXTFIT.....	55
FIGURA 10 - Ajustes teóricos para sulfona de aldicarbe na amostra de solo de Conselheiro Lafaeite, baseados na equação de K_{oc} e no aplicativo CXTFIT.....	55
FIGURA 11 - Ajustes teóricos para sulfona de aldicarbe na amostra de solo de Maria da Fé (encosta), baseados na equação de K_{oc} e no aplicativo CXTFIT.....	56
FIGURA 12 - Ajustes teóricos para sulfona de aldicarbe na amostra de solo de Maria da Fé (varzea), baseados na equação de K_{oc} e no aplicativo CXTFIT.....	56
FIGURA 13 - Efeito do conteúdo de matéria orgânica e da velocidade real da solução do solo na sorção de sulfona de aldicarbe na amostra de solo de Bueno Brandão.....	60
FIGURA 14 - Efeito do conteúdo de matéria orgânica e da velocidade real da solução do solo na sorção de sulfona de aldicarbe na amostra de solo de Conselheiro Lafaiete.....	60
FIGURA 15 - Efeito do conteúdo de matéria orgânica e da velocidade real da solução do solo na sorção de sulfona de aldicarbe na amostra de solo de encosta em Maria da Fé.....	61
FIGURA 16 - Efeito do conteúdo de matéria orgânica e da velocidade real da solução do solo na sorção de sulfona de aldicarbe na amostra de solo de várzea em Maria da Fé.....	61

RESUMO

CORRÊA, Marcus Metri. Mobilidade e Retenção do Inseticida-Nematicida Sulfona de Aldicarbe em Solos de Regiões Produtoras de Batata no Estado de Minas Gerais. Lavras: UFLA, 1996. 71p. (Dissertação - Mestrado em Engenharia Agrícola)*.

Com o intuito de avaliar o comportamento do inseticida sulfona de aldicarbe no solo e obter os parâmetros da equação do modelo dispersivo-convectivo que descreve a mobilidade de pesticidas nos solos, experimentos foram conduzidos, a nível de laboratório, com amostras de solo deformado das principais regiões produtoras de batata do Estado de Minas Gerais, Brasil. Para analisar o comportamento sortivo do pesticida, utilizou-se o Método do Equilíbrio em Lotes e, também, um procedimento analítico que envolve, como parâmetros principais, o coeficiente de partição no carbono orgânico (K_{oc}) e o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) do produto. Quanto ao estudo de sulfona de aldicarbe em um sistema dinâmico, os ensaios consistiram, basicamente, da confecção de colunas de lixiviação, onde soluções aquosas do produto foram aplicadas, em

* Orientador: Luiz Antônio Lima. Membros da Banca: Renê Luís de O. Rigitano, Mauro Aparecido Martinez

condições de regime permanente, nas faixas de concentração recomendadas pelo fabricante, e seus efluentes coletados e analisados por cromatografia gasosa. Os resultados obtidos permitiram verificar a existência de uma dependência temporal entre a sorção do pesticida e os sítios de troca do solo. Foi possível, também, verificar que o modelo dispersivo-convectivo descreveu eficientemente a mobilidade do produto no solo, tendo sido observados fatores de retardamento próximo a 1,0 e curvas de eluição com elevada inclinação, resultantes da baixa sorção do composto nos solos. O teor de matéria orgânica do solo foi considerado, nas amostras dos solos estudados, o constituinte responsável pelo comportamento sortivo de sulfona de aldicarbe.

ABSTRACT

MOBILITY E RETENTION OF INSETICIDE-NEMATICIDE ALDICARB SULFONE IN THE SOIL COLUMNS FROM POTATO GROWER'S REGIONS OF THE MINAS GERAIS STATE.

With the objectives to assess the fate of the insecticide aldicarb sulfone in soils and to obtain the equation parameters of the convection-dispersion model for describing pesticide mobility, research experiments were conducted in the laboratory using disturbed soil samples from the main potato growing regions in the state of Minas Gerais, Brazil. To analyze the sorption behavior of aldicarb sulfone, it was employed the bath equilibrium method, as well as an analytical procedure involving, as main parameters, the organic carbon (K_{oc}) and octanol-water (K_{ow}) partition coefficients of aldicarb sulfone. The experiment was mainly based on movement of solutions through soil columns at steady-state conditions, for the concentration range recommended by the manufacturer. The effluent of the soil columns were analyzed by gas chromatography techniques. The results obtained allowed to verify a temporal relationship between the sorption characteristics of the pesticide and the exchange

sites. It was also possible to verify the good efficiency of convection-dispersion model to describe the mobility of aldicarb sulfone in the soils, as well as the low sorption of the product, resulting in retardation factors close to 1,0 and high slopes of breakthrough curves. The content of organic matter was considered to be the major responsible factor for the high sorptive character of aldicarb sulfone in the soil samples studied.

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho, apresentado como dissertação ao Conselho de Pós-Graduação da Universidade Federal de Lavras, ocupou-se de um tema que vem merecendo destaque no meio científico nos últimos anos: o estudo do transporte de poluentes e suas transformações no solo, visando estimar o risco de contaminação dos recursos hídricos.

São considerados poluentes, as substâncias químicas capazes de proporcionar algum impacto ao meio ambiente. Dentre os poluentes que a agricultura moderna usa em quantidades expressivas encontram-se os pesticidas ou defensivos agrícolas. Embora benéficos para a proteção das plantas, o transporte destes produtos para regiões não exploradas pelo sistema radicular não somente torna-os indisponíveis, mas também pode alterar drasticamente a qualidade da água dos aquíferos subterrâneos, bastante explorados pelo homem já que constituem-se em importantes fontes de água limpa para a humanidade.

Problemas de contaminações estão ocorrendo em propriedades rurais, onde os pesticidas estão sendo utilizados extensivamente. A Agência de Proteção do Meio Ambiente dos Estados Unidos (U.S. Environmental Protection Agency) relatou que pelo menos 46 pesticidas tem sido detectados nas análises de água

subterrânea nos 26 Estados do país como resultado do emprego de práticas agrícolas.

No Brasil, infelizmente faltam dados que indiquem o grau de poluição das águas subterrâneas provocado pelos pesticidas. No entanto, o inseticida, acaricida e nematocida sistêmico aldicarbe (2-metil-2-(metiltio)-propionaldeído-0-(metilcarbamoil)-oxina), defensivo do grupo dos carbamatos e comumente empregado na cultura da batata e do café, têm sido detectado em fontes superficiais de abastecimento d'água localizadas próximas de cultivos de batata. Em Minas Gerais, o caso mais típico é o Município de Maria da Fé (Rigitano e Gouveia, 1995).

Para avaliar o risco de contaminação provocado por um defensivo agrícola no solo, vários modelos teóricos foram desenvolvidos nos últimos anos. O sucesso destes modelos depende, em grande parte, da facilidade em quantificar os parâmetros de transporte que estão envolvidos em sua constituição. Como parâmetros importantes pode-se citar, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e, no caso de interação do produto com a fase sólida do solo, o fator de retardamento. De posse destes parâmetros é possível conhecer a capacidade de movimentação dos compostos no solo, o que permite concluir sobre sua disponibilidade para o sistema radicular das plantas, bem como avaliar o potencial de contaminação dos recursos hídricos.

Diante do exposto, o presente trabalho teve por objetivo:

- obter o fator de retardamento e o coeficiente de partição do defensivo Aldicarbe em solos representativos dos municípios de Conselheiro Lafaiete, Maria da Fé e Bueno Brandão, principais regiões produtoras de batata em Minas Gerais;
- estimar o coeficiente de dispersão hidrodinâmica do produto nos solos dos três municípios;
- determinar as características do solo de maior relação com a retenção e mobilidade do produto no solo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A sociedade moderna, caracterizada pela sua alta capacidade de consumo, necessita de um parque agro-industrial gerador de enorme quantidade de bens alimentícios. Neste contexto, pode-se assegurar que, apesar do desenvolvimento de métodos alternativos de controle, o uso dos defensivos agrícolas continuará desempenhando, ainda nas próximas décadas, um importante papel no controle de fitopatógenos, pois, vem permitindo o controle rápido e eficiente de importantes pragas e doenças, promovendo, desta forma, um significativo aumento na produção agrícola mundial.

Estes produtos podem ser aplicados por meio de pulverizações foliares, quando o objetivo é controlar os fitopatógenos que atacam a parte aérea das plantas, ou podem ser aplicados diretamente no solo para o controle de pragas e doenças das raízes. Segundo Gish, Helling e Mojasivic (1991), independente do modo de aplicação, todo pesticida eventualmente alcança o solo, onde processos de natureza química e física determinarão se o produto permanecerá adsorvido na camada agricultável do solo ou se moverá pelo seu perfil até atingir camadas mais profundas.

Como a preocupação sobre o impacto dos pesticidas no meio ambiente e na saúde humana está muito associada com a presença do poluente no solo, segundo Cheng (1990), é essencial que os processos que afetam o transporte e a retenção do pesticida neste sistema sejam bem conhecidos, antes que qualquer relação de causa e efeito seja estabelecida.

2.1 Aldicarbe no Solo

O inseticida, nematicida e acaricida aldicarbe é comercializado no Brasil na formulação granulada, apresentando 15% do ingrediente ativo no produto comercial e indicado para diversas culturas de importância econômica como o café e a batata (Rocha, 1993).

Uma vez incorporado ao solo e em condições de umidade favorável, inicia-se o processo de degradação do composto que apresenta como primeiro estágio a oxidação para sulfóxido de aldicarbe. Em seguida, o composto formado sofre novamente o processo de oxidação transformando-se em sulfona de aldicarbe (Bowman, 1988; Lemley, Wagenet e Zhong, 1988; Piffer, 1989 e Wolfe, Mingelgrin e Miller, 1990). Tanto sulfóxido como sulfona de aldicarbe apresentam propriedades pesticidas, são tóxicos e lixiviam rapidamente no solo (Lemley, Wagenet e Zhong, 1988; Piffer, 1989; Hornsby, Rao e Jones, 1990 e Leistra e Green, 1990). A Figura 01 apresenta, de forma esquemática o referido processo de degradação.

Quanto à rapidez em que se processam as reações de degradação, vários estudos têm demonstrados que a transformação de Aldicarbe em seus sub-produtos se processa geralmente em torno de algumas semanas (Bull *et al.*, 1970; Dikshit *et al.*, 1976; Leistra, Smelt e Lexmond, 1976; Bromilow *et al.*, 1980; Bowman, 1988 e Piffer, 1989; Hornsby, Rao e Jones, 1990).

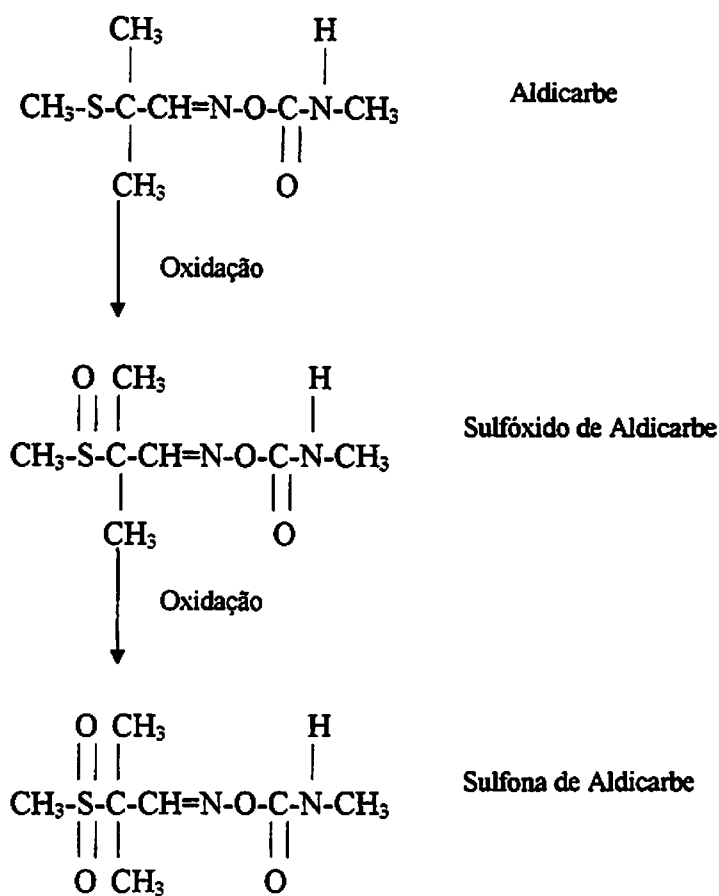


FIGURA 01 - Processo de transformação do Aldicarbe em seus produtos de oxidação

2.2 Retenção de Pesticidas no Solo

A retenção pode ser vista como um processo chave para a determinação do destino dos produtos químicos no sistema solo-água (Lemley, Wagenet e Zhong, 1988; Truman e Leonard, 1991 e Stehouwer, Dick e Traina, 1994). Normalmente é referida como a habilidade que o solo possui para aprisionar uma molécula do pesticida ou uma outra molécula química, retardando ou evitando o seu movimento dentro da matriz do solo (Koskinen e Harper, 1990).

Os processos de retenção referem-se principalmente ao fenômeno de adsorção, porém, a precipitação do produto e a sua absorção pelas plantas e organismos do solo também estão incluídas. Como estes três processos são de difícil separação, os cientistas do solo lançaram mão de um termo genérico denominado sorção. A sorção refere-se ao processo geral de retenção, sem distinguir os processos específicos de adsorção, absorção e precipitação (Koskinen e Harper, 1990).

2.2.1 Fatores que Afetam a Sorção dos Pesticidas no Solo

Os solos, geralmente, possuem grande capacidade de sorver os pesticidas, porém, face as mudanças no equilíbrio dos sítios de troca, e possibilidade de superação da capacidade de retenção dos poluentes pelo mesmo, os pesticidas poderão ficar livres para lixiviação.

Estudos têm sido conduzidos com o intuito de buscar indicadores práticos capazes de prever o comportamento dos pesticidas nos solos. Características e propriedades como teor de argila, teor de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica (CTC) e pH, dentre outras, tem sido avaliadas como possíveis indicadores da capacidade de sorção dos solos (Bailey e White, 1970; Wilson e Cheng, 1978; Felsot e Dahm, 1979; Moreole e van Bladel, 1980; Peter e Weber, 1985; Lemley, Wagenet e Zhong, 1988; Hermes, 1991; Che *et al.*, 1992; Pusino, Liu e Gessa, 1992; Walker, Moon e Welch, 1992 e Wietersen *et al.*, 1993).

As argilas silicatadas, componentes inorgânicos de maior importância no processo de interação pesticida-solo, têm, segundo Koskinen e Harper (1990), no mínimo, dois diferentes sítios de adsorção a saber: sítios associados à substituição isomórfica e sítios formados nas faces quebradas, arestas ou superfície externa, derivadas da dissociação parcial dos grupos funcionais. Os sítios associados à substituição isomórfica são característicos de argilas que possuem, em sua constituição cristalográfica, unidades formadas por duas lâminas de sílica e uma de alumina. Neste contexto, solos constituídos de argilas pertencentes ao grupo 2:1 participam mais do processo de sorção de pesticidas, em relação aos formados por outros tipos de argilas.

A capacidade retentora dos sítios formados pela substituição isomórfica pode ser considerada permanente. No entanto, segundo Matos (1995), a capacidade dos sítios formados nas arestas quebradas ou superfície externa é pH-

dependente, em decorrência da grande influência que exerce a composição química do solo na desprotonação dos grupamentos funcionais da fração mineral do solo.

A fração orgânica do solo, formada por transformações químicas e microbiológicas de restos orgânicos, é considerada, por muitos, como o principal meio adsorvente dos pesticidas no solo (Felsot e Dahm, 1979; Peter e Weber, 1985; Piffer, 1989; Koskinen e Harper, 1990; Che *et al.*, 1992 e Pusino, Liu e Gessa, 1992). Sua constituição química, formada basicamente por polímeros amorfos, lhe confere uma grande variedade de sítios de troca que podem ser classificados, quanto à afinidade com a água, em sítios hidrofílicos e hidrofóbicos.

Wolfe, Mingelgrin e Miller (1990) relatam que os sítios hidrofóbicos, também denominados de lipofílicos, são os sítios mais importantes no processo de sorção dos pesticidas no solo, pois, observa-se, nos hidrofílicos, uma certa competição do pesticida com a água. Para o caso de pesticidas não ionizados, como o aldicarbe e seus produtos de oxidação, os mesmos autores relatam que os sítios hidrofóbicos praticamente dominam a retenção destes compostos. Outros trabalhos que expressam a importância dos sítios hidrofóbicos dos constituintes orgânicos na retenção de produtos foram os publicados por Chiou, Peters e Freed (1979) e Peter e Weber (1985). Nestes trabalhos os autores sugeriram que o mecanismo de retenção de produtos químicos não ionizados pode ser considerado como uma partição do produto entre a fase aquosa e a superfície hidrofóbica da matéria orgânica. Rao *et al.*, citado por Hornby, Rao e Jones (1990), avaliando a

sorção do aldicarbe em amostras de solo, verificaram que as variações na sorção do aldicarbe foram controladas principalmente pelas variações no conteúdo de carbono orgânico das amostras.

O mecanismo pode não ser tão simples, segundo Yaron *et al.*, citado por Koskinen e Harper (1990), algumas argilas possuem sítios hidrofóbicos e muitos produtos não ionizados tendem a adsorver extensivamente sobre este tipo de argila.

Da mesma forma que nas argilas silicatadas, os grupos funcionais dos componentes orgânicos do solo podem sofrer desprotonação pelo pH da solução do solo, o qual irá influenciar também a capacidade de retenção dos pesticidas pela fração orgânica do solo (Bailey e White, 1970 e Matos, 1995).

Em adição às características do solo, as características químicas dos pesticidas, como estrutura molecular e tipo dos grupos funcionais, participam também decisivamente na sorção destes produtos, determinando a habilidade da molécula em formar ligações com os sítios de troca (Bailey e White, 1970; Luchini, 1987 e Koskinen e Harper, 1990). Brusseau, Jussep e Rao (1991) verificaram que a maior presença de cadeias de carbono na estrutura molecular das substâncias químicas pode aumentar a oportunidade para que esta molécula se torne emaranhada com a cadeia de polímeros da matéria orgânica, resultando assim, no aumento da retenção deste produto no solo. Os mesmos autores verificaram também a existência de uma correlação direta entre o tamanho molecular e a propriedade lipofílica das substâncias, constatando, desta forma,

que quanto maior o tamanho da molécula química mais facilmente ela será retida no solo, devido a sua maior lipofilicidade.

2.2.2 Estimativa da Sorção dos Pesticidas no Solo

Para prognosticar o destino de solutos no solo, a partição do soluto entre as fases líquida e sólida do solo deve ser precisamente definida (Hinz, Gaston e Selim, 1994). Na literatura, está disponível, um grande número de métodos que podem ser utilizados para estimar a retenção dos poluentes pelo solo, os quais são geralmente divididos em duas categorias principais: os métodos diretos e os métodos indiretos.

Para a utilização dos métodos diretos é necessário realizar medidas de concentração tanto na solução quanto na fração sólida do solo, o que ocasiona esforços quase proibitivos (Jardine, Wilson e Luxmoore, 1988; Hinz, Gaston e Selim, 1994). Já nos métodos indiretos, as medidas da concentração do poluente são realizadas apenas na solução do solo, sendo a concentração sorvida pela fase sólida do solo assumida como igual a diferença entre a concentração inicialmente introduzida e a concentração do pesticida na solução do solo. Dentre os métodos indiretos, o mais utilizado, seja pela facilidade na operação ou pelo custo reduzido, se denomina Método do Equilíbrio em Lote (Jardine, Wilson e Luxmoore, 1988 e Green e Karickhoff, 1990).

No Método do Equilíbrio em Lote, o solo e a solução contaminante são vigorosamente agitados por um determinado período de tempo, até que o equilíbrio entre a solução e o solo seja alcançado, ou assumido (Matos, 1995). Green e Karickhoff (1990) relataram que para a maioria das aplicações práticas o equilíbrio da reação ocorre geralmente em torno de 24 horas. Obtidas as concentrações do pesticida, a descrição da partição de pesticidas entre as fases líquida e sólida do solo é realizada por meio de equações denominadas isotermas de adsorção, tais como a isoterma de Langmuir, Freundlich, etc.

Quanto à adequacidade das isotermas, Green e Karickhoff (1990) relataram que a sorção de pesticidas em vários tipos de solos tem sido melhor descrita por meio da isoterma de Freundlich. Cleary (1991) reforça o exposto por Green e Karickhoff, afirmando que a isoterma de Freundlich é a expressão mais comumente utilizada para problemas de contaminação de água subterrânea.

A isoterma de Freundlich é descrita pela seguinte equação:

$$S = K_d C^N \quad (1)$$

onde "S" é a concentração do pesticida sorvida pelo solo (g/g), "C" é a concentração do pesticida na solução do solo (g/cm³), "k_d" é o coeficiente de distribuição ou de partição e "N", uma constante empírica. O expoente "N" geralmente assume valores menores ou igual a 1,0, porém, em alguns casos, o valor de "N" pode exceder a unidade (Green e Karickhoff, 1990 e Cleary, 1991).

Um caso especial da isoterma de Freundlich é do equilíbrio linear de sorção, onde a relação funcional entre a concentração do pesticida associada com as fases líquida e sólida do solo é representada por uma linha reta que pode ser representada pela equação:

$$S = K_d C \quad (2)$$

Segundo van Genuchten e Wierenga (1986) e Hinz, Gaston e Selim (1994), a isoterma de sorção linear, de um modo geral, é válida para baixas concentrações. Sobre o mesmo tema, Cleary (1991) relata que se a concentração de equilíbrio do soluto for menor que a metade do seu limite de solubilidade, a isoterma de sorção linear é possivelmente válida.

Quando não for possível a determinação da isoterma de adsorção para uma dada interação pesticida-solo, pode-se utilizar um procedimento simplificado para a sua estimativa. A pesquisa tem mostrado que o valor de “ K_d ” não depende somente da natureza química do pesticida, mas também recebe uma certa influência da matriz do solo com que o pesticida está interagindo. Como a matéria orgânica é considerada como o principal sítio para a sorção de pesticidas, Goring (1962) encontrou alta correlação entre “ k_d ” e a distribuição do produto no conteúdo de carbono orgânico do solo:

$$K_d = f_{oc} \times K_{oc} \quad (3)$$

onde “ K_{oc} ” é o coeficiente de partição do pesticida entre a fase aquosa e a matéria orgânica do solo e “ f_{oc} ” é a fração de carbono orgânico do solo. Sabe-se hoje, por meio de inúmeros trabalhos de pesquisas, os valores do coeficiente “ K_{oc} ” para vários pesticidas em uso. No entanto, a não disponibilidade de obtenção do valor de “ K_{oc} ” pelos resultados de pesquisas disponíveis não estabelece limitação, podendo ser suprida pela determinação de “ K_{oc} ” a partir do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) do produto, coeficiente de fácil mensuração experimental e com vasta divulgação na literatura técnica-científica.

A estimativa do valor de “ K_{oc} ” por meio de “ K_{ow} ” foi idealizado por Briggs (1973), o qual encontrou a seguinte relação:

$$\text{Log}K_{oc} = 0,52 \times \text{Log}K_{ow} + 0,65 \quad (4)$$

A aceitação deste método, segundo Green e Karickhoff (1990), tem sido favorecida pelo crescente aumento da necessidade de se estabelecer procedimentos de cálculos aplicáveis a centenas de substâncias químicas que causam riscos efetivos de contaminação ao meio ambiente, justificando, desta forma, algum sacrifício na precisão e no rigor científico.

2.3 Movimento de Pesticida no Solo

O transporte de substâncias químicas através do perfil do solo tem recebido atenção especial por cientistas do solo já há vários anos. Recentemente, publicações que consideraram o poder poluente destas substâncias ao meio ambiente e subseqüente efeitos sobre as plantas, animais e seres humanos, aumentaram o interesse público sobre este assunto. Com a atenção voltada para os riscos de contaminação dos recursos hídricos, aumentou-se a pressão da sociedade para o entendimento dos processos de transporte que controlam o destino dos poluentes no solo. Atualmente sabe-se que o transporte de qualquer soluto no solo pode ser dividido em três componentes básicas: convecção, difusão e dispersão.

O transporte convectivo, também denominado na literatura científica como fluxo de massa, refere-se ao movimento passivo do soluto com a água. Neste caso, o transporte do pesticida pode ser descrito por:

$$J_m = qC \quad (4)$$

onde "q" é o fluxo volumétrico (cm^3/cm^2)/dia e "C" é a concentração do pesticida na fase líquida do solo (g/cm^3).

A difusão é um processo espontâneo resultante do movimento natural de moléculas e íons em solução e é proporcionado por gradientes de concentração. Assim, o movimento por difusão pode ser descrito por:

$$J_D = -\theta D_m \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

onde “ θ ” é a umidade volumétrica do solo (cm^3/cm^3), “ D_m ” é o coeficiente de difusão molecular no solo (cm^2/dia) e “ x ” a distância percorrida pelo produto (cm).

O transporte do pesticida por dispersão ocorre como consequência de variações no fluxo entre poros do solo. Em nível microscópico, há uma distribuição de velocidades nos poros devido à resistência friccional causada pelas superfícies sólidas do material poroso, bem como pelo avanço diferenciado da frente de molhamento. Esta distribuição é semelhante à distribuição de velocidade encontrada nas seções de tubulações de irrigação e proporciona a movimentação do soluto sob diferentes taxas o que conduz a um processo de mistura que é macroscopicamente semelhante à mistura provocada pelo processo de difusão (van Genuchten e Wierenga, 1986). Porém, ao contrário da difusão química que acontece mesmo sem fluxo, a dispersão ocorre somente com o movimento da água. Experimentos de campo e de laboratório demonstram que o transporte por dispersão pode ser escrito como:

$$J_h = -\theta D_h \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6)$$

onde “ D_h ” é o coeficiente de dispersão (cm^2/dia). Geralmente é assumido que este coeficiente aumenta com o aumento da velocidade da solução do poro.

$$D_h = \lambda v^n \quad (7)$$

onde “ λ ” é a dispersividade e “ v ” a velocidade da solução do poro ($v = q/\theta$). O expoente “ n ” da equação (7) é uma constante empírica, assumindo normalmente o valor unitário.

Dado à similaridade entre dispersão e difusão, os coeficientes “ D_h ” e “ D_m ” são freqüentemente considerados aditivos e ao resultado dá-se o nome de coeficiente de dispersão hidrodinâmica (Bear, 1979).

$$D = D_m + D_h \quad (8)$$

Combinando as equações (4), (5), (6) e (8), obtem-se a equação para o fluxo de solutos no solo (J_s).

$$J_s = -\theta D \frac{\partial C}{\partial x} + qC \quad (9)$$

O balanço de solutos no solo, em uma dimensão, é regido pela equação

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta C + \rho_s S) = - \frac{\partial J_s}{\partial x} \quad (10)$$

Substituindo a equação (9) na equação (10) resulta a equação de transporte.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta C + \rho_s S) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} - qC \right) \quad (11)$$

onde "S" é a concentração do pesticida sorvida no solo (g/g), " ρ_s " é a densidade global do solo (g/cm³), e "t" é o tempo (dias). Os dois termos do lado esquerdo da equação (11), situados entre parênteses, referem-se, respectivamente, às concentrações do pesticida associadas às fases líquida e sólida do solo.

Considerando o equilíbrio linear de sorção e o fluxo permanente de água no perfil homogêneo e saturado de um solo (" θ " e "q" são constantes no tempo e no espaço) a equação (11) reduz-se a:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (12)$$

onde "R" é o fator de retardamento e determinado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_s K_d}{\theta} \quad (13)$$

Segundo Butters e Jury (1989), a equação (12) nem sempre tem tido sucesso em quantificar precisamente o transporte de solutos devido a uma série de problemas, entre eles: heterogeneidade do solo, fluxo preferencial, descrição imprópria das condições de contorno e deficiência na definição dos parâmetros envolvidos. Já Porro, Wierenga e Hills (1993) relataram a existência de uma certa dependência espacial de "D", podendo estas evidências, causar sérias restrições para o uso da equação (12) que não leva em consideração esta variabilidade. Entretanto, vários autores têm realizado experimentos, seja a nível de campo ou laboratório, e obtidos excelentes resultados de ajuste entre os dados observados e os valores teóricos obtidos pela equação (Nascimento Filho, Reichardt e Libardi, 1979; Jardine, Wilson e Luxmoore, 1988; Jacobsen, Leij e van Genuchten, 1992 e Tsuboyama et al., 1994).

Analisando a equação (13) é fácil perceber que se as interações entre o produto e a fase sólida do solo são desprezíveis, " K_d " torna-se nulo e "R" reduz-se ao valor unitário. Entretanto, além do movimento e da retenção ao solo, os pesticidas também estão sujeitos a muitas reações de natureza abiótica e de biodegradação que, quando envolvidas, podem diminuir ou aumentar a concentração do produto no solo. Neste caso, a equação (12) deve ser escrita como (Parker e van Genuchten, 1984):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \mu_w C - \frac{\mu_s \rho_s}{\theta} + \gamma_w + \frac{\gamma_s \rho_s}{\theta} \quad (14)$$

onde os termos “ μ_w ” e “ μ_s ” são respectivamente as constantes que referem-se a degradação do produto nas fases líquida e sólida do solo, freqüentemente associadas ao tempo de meia vida do produto (Cleary, 1991). Os termos “ γ_w ” e “ γ_s ” representam as similares constantes de formação do produto para as duas fases do solo.

Em experimentos de laboratório, os termos “ μ_w ”, “ μ_s ”, “ γ_w ” e “ γ_s ” são geralmente desprezíveis devido ao reduzido tempo de análise. Desta forma, percebe-se a importância do fator de retardamento “R” e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica “D” para descrever o movimento de pesticidas no solo. A forma mais direta para determinar estes parâmetros é a partir de experimentos utilizando colunas de solo, onde uma solução contendo o defensivo agrícola é aplicada no topo da coluna e os valores de concentração do pesticida coletados na saída. O comportamento do poluente dentro do solo normalmente é interpretado após a plotagem dos valores de concentração do produto no efluente com o tempo ou com o volume de poros do sistema, obtendo-se, desta forma, a curva de eluição ou curva de chegada (“breakthrough curves”).

2.3.1 Comportamento da Curva de Eluição com a Interação Soluto-Solo.

Estudos têm comprovado que qualquer interação do soluto com o meio poroso, direta ou indiretamente, modificará o formato da curva de eluição. Como consequência, a observação do desenvolvimento do formato da curva de eluição de um pesticida pode ser uma importante ferramenta para um melhor entendimento dos mecanismos de retenção e mobilidade envolvidos no processo de interação soluto-solo (Matos, 1995).

Um trabalho clássico a respeito destes estudos foi o publicado por Nielsen e Biggar (1962). Segundo os autores, tomando como referencial o volume poroso unitário, solutos não-interativos possuem curvas de eluição caracterizadas pela igualdade das seguintes áreas: área compreendida abaixo da curva, delimitada pelo intervalo que inicia-se com a chegada do contaminante na solução efluente e termina com o volume de poros unitário; e a área compreendida acima da curva, delimitada pelo intervalo que tem o início no volume de poros unitário e finaliza-se quando a concentração coletada do soluto torna-se igual a concentração inicialmente aplicada. O deslocamento das curvas para a direita é um indicativo da existência de interação soluto-solo, ou seja, retenção do pesticida por qualquer dos mecanismos previamente discutidos. A Figura 02 permite uma melhor visualização do exposto. Porro, Wierenga e Hills (1993) observaram que quanto

maior o fator de retardamento do produto, ou seja, quanto maior a retenção do produto pelo solo, mais deslocada para a direita será a curva de eluição.

Biggar e Nielsen (1962) comprovaram também que o aumento do tamanho dos agregados do solo faz a curva de eluição perder a forma sigmoidal, diminuindo sua inclinação, ou seja, com o aumento do tamanho de agregados, a solução contaminante aparecerá mais cedo no efluente e necessitará de um maior volume para alcançar a concentração da solução aplicada. Para explicar esta comprovação os referidos autores se basearam no raciocínio de que com o aumento do tamanho de agregados, o número total de contatos entre os agregados no solo diminui, com isso a fração do fluxo total que passa dentro dos agregados, ou seja, nos seus microporos também é reduzida, fazendo com que a mistura no solo se torne menos completa e a concentração do efluente se torne regida pelo fluxo que passa através dos macroporos.

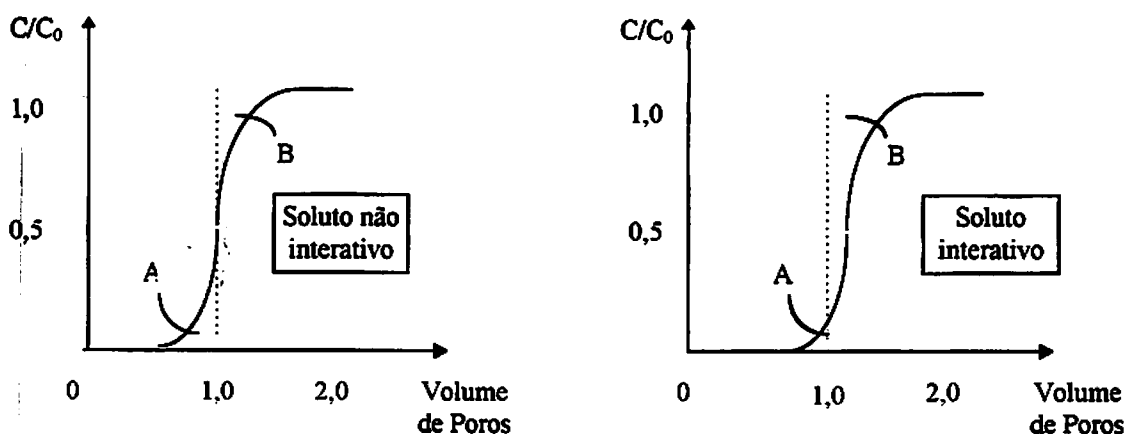


FIGURA 02 - Comportamento da curva de eluição com a interação soluto-solo

Ainda com referência ao trabalho de Biggar e Nielsen (1962), ficou bem estabelecido pelos autores que o formato da curva de eluição nas proximidades de $C/C_0 = 1,0$ é função exclusiva da difusão molecular do soluto, apresentando-se mais gradual para sistemas submetidos a grandes fluxos e mais abrupta aos submetidos a pequenos fluxos. Isto porque quanto maior o fluxo menor será o efeito da difusão molecular sobre o propagamento do soluto no solo.

Pesquisadores têm utilizado o formato e a translocação das curvas de eluição para efetuar as suas interpretações científicas sobre a interação produto-solo. Jaynes e Rice (1993), para verificar se a utilização de distintos métodos de irrigação afetaria o transporte de solutos, observaram que houve alteração na forma da curva de eluição entre os métodos de irrigação por gotejamento e inundação, concluindo que o destino do produto depende da forma como ele é aplicado no solo.

2.3.2 Solução Analítica da Equação do Transporte de Pesticida

Para completar a descrição matemática do transporte é necessário especificar que condições inicial e de contorno regem o transporte de pesticidas no solo. A apropriada formulação destas condições é uma fase crítica para a correta interpretação dos dados observados em laboratório, como também, para subseqüente extrapolação destes resultados experimentais para os problemas a nível de campo (van Genuchten e Parker, 1984).

Na maioria dos casos, a condição inicial é assumida para ser da forma:

$$\underline{C(x,0) = C_0} \quad (15)$$

onde "C₀" é a concentração inicial do produto assumida como constante.

Quanto às condições de contorno, a formulação apropriada para a análise de transporte de pesticidas em colunas de solo tem sido objeto de consideráveis discussões. No entanto, grande número de trabalhos têm concluído que a condição de contorno do terceiro tipo, também denominada condição de Robim, mista ou Cauchy, deve ser utilizada para definir a condição de entrada do contaminante em colunas de solo (Parker e van Genuchten, 1984; van Genuchten e Wierenga, 1986; Cleary, 1991 e Toride, Leij e van Genuchten, 1993). Esta condição pode ser expressa matematicamente como:

$$\left(C - \frac{D}{v} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = C_0 \quad (16)$$

onde "C₀" representa a concentração da solução aplicada. De acordo com van Genuchten e Parker (1984) e Tsuboyama et al. (1994), a equação (16) é corretamente empregada para sistemas em que a entrada do reservatório onde se aplica a solução não é fisicamente conectada à coluna de solo ou em sistemas onde o reservatório é conectado diretamente na coluna porém, aceita-se a

suposição de que a difusão molecular e possivelmente alguma dispersão fora da coluna ($x < 0$) possa ser ignorada, ou seja, no reservatório a solução a ser aplicada é perfeitamente homogênea.

Por outro lado, a condição de contorno freqüentemente usada para definir a saída do contaminante em colunas de laboratório é, segundo Parker e van Genuchten (1984), van Genuchten e Wierenga (1986), Toride, Leij e van Genuchten (1993) e Tsuboyama et al. (1994),

$$\frac{\partial C}{\partial x}(L, t) = 0 \quad (17)$$

onde "L" é o comprimento da coluna de solo (cm).

Para esta condição ser válida, supõe-se que na saída da coluna a concentração é macroscopicamente contínua (van Genuchten e Parker, 1984).

A solução analítica da equação (14), utilizando as condições (15), (16) e (17), foi desenvolvida por van Genuchten e Alves (1982) e é dada por:

$$C(x, t) = C_i + (C_0 - C_i)A(x, t) + B(x, t) \quad (19)$$

onde:

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

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

onde erfc - função erro complementar

2.3.3 Método de Análise dos Dados das Curvas de Efluentes

Vários métodos de análise foram desenvolvidos com o intuito de fazer um melhor ajuste entre os dados do efluente, obtidos experimentalmente, com a curva funcional encontrada pela equação (14) e, com isso, determinar os valores dos parâmetros "R" e "D". Pode-se citar como os mais importantes, seja por ser mais usados ou por fornecer bons ajustes: o Método por Tentativa e Erro, o Método da Inclinação da Curva de Eluição e o Método dos Mínimos Quadrados.

Uma visão mais detalhada destes métodos pode ser vista no artigo científico publicado por van Genuchten e Wierenga (1986). Dentre estes métodos, os referidos autores destacam o Método dos Mínimos Quadrados, como o mais preciso. Este método é baseado em um contínuo rearranjo dos valores de "D" e "R", até que o melhor ajustamento dos dados observados seja obtido. Isto é feito minimizando a soma dos quadrados do resíduo (R_s).

$$R_s = \sum_{i=1}^n [c_e(L, T_i) - c(L, T_i)]^2 \quad (20)$$

onde $c_e(L, t_i)$ e $c(L, t_i)$ são respectivamente as concentrações observadas e calculadas no tempo “ t_i ” correspondente ao volume de poros, e “ n ” é o número de dados observados.

Segundo Rose e Passioura (1971), este método tem a vantagem de promover a mesma ponderação aritmética a todos os dados, contrastando com os outros métodos normalmente empregados que dão peso adicional aos dados finais da curva de eluição, porém, como desvantagem os autores citam a dificuldade em computação.

Parker e van Genuchten (1984) desenvolveram um programa em linguagem FORTRAN denominado CXTFIT que determina os valores do parâmetros envolvidos na equação de transporte, como o fator de retardamento e coeficiente de dispersão hidrodinâmica, pelo método dos mínimos quadrados inverso, considerando a degradação do produto. A utilização deste programa tem dado excelentes ajustes (O'Dell, Wolt e Jardine, 1992; Jaynes e Rice, 1993). O programa aplicativo CXTFIT permite a determinação dos cinco parâmetros envolvidos na equação que rege o transporte de solutos no solo (ν , D , R , γ e μ).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização do Experimento

A parte experimental constituiu-se de dois experimentos distintos, ambos conduzidos no Laboratório de Hidráulica do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras (UFLA). No primeiro, a partir do Método do Equilíbrio em Lotes, procurou-se determinar o comportamento sortivo de sulfona de aldicarbe nas diferentes amostras de solo. No segundo, avaliou-se a adequacidade do modelo dispersivo-convectivo e a mobilidade do produto, por meio de ensaios em colunas de lixiviação.

Em todos os ensaios experimentais utilizou-se amostras homogêneas de solo, permitindo, desta forma, uma melhor avaliação do modelo de transporte de solutos, pois, segundo Sassner, Jensen e Destouni (1994), muitos dos problemas relacionados à quantificação do transporte de contaminantes a nível de campo, devem-se à heterogeneidade exibida pelos solos, que ocasiona uma significativa variabilidade do fluxo e dos parâmetros de transporte. Lemley, Wagenet e Zhong (1988) fazem comentários semelhantes, afirmando que a condução de

experimentos a nível de campo sofre pela impossibilidade de controle das condições de variabilidade.

Quanto a determinação da concentração do pesticida na solução dos dois experimentos, esta foi realizada no Laboratório de Toxicologia do Departamento de Fitossanidade da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

3.2 Coleta e Preparo das Amostras de Solo

Com o intuito de validar mais os resultados encontrados, amostras de solos foram coletadas nas encostas das bacias hidrográficas utilizadas pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (Copasa-MG), nos municípios de Conselheiro Lafaiete (C.L), Maria da Fé (M.F.E) e Bueno Brandão (B.B), principais regiões produtoras de batata em Minas Gerais. No município de Maria da Fé, fez-se necessário também a coleta de amostras de solos das várzeas (M.F.V) para proporcionar maior representatividade das características edáficas da bacia.

Em cada região, as amostras de solo foram coletadas em um só local, onde após a abertura de trincheira e eliminação da vegetação superficial, foi retirado o material pertencente aos primeiros 40 cm do perfil do solo.

Após a coleta do solo, as amostras devidamente etiquetadas, foram trazidas ao laboratório, secadas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm para formar amostras de terra fina seca ao ar (TFSA), as quais foram submetidas a

análises química e física no Laboratório de Química e Física dos Solos da própria Universidade.

3.3 Preparo da Solução

Nos ensaios, optou-se pela utilização do produto de oxidação do aldicarbe, sulfona de aldicarbe, em lugar do composto original, pelas seguintes razões:

- A transformação do aldicarbe em sulfóxido e sulfona de aldicarbe se processa rapidamente no solo, geralmente em torno de algumas semanas (Bull *et al.*, 1970; Dikshit *et al.*, 1976; Leistra, Smelt e Lexmond, 1976; Bromilow *et al.*, 1980; Bowman, 1988 e Piffer, 1989).

- Tanto sulfóxido de aldicarbe como sulfona de aldicarbe apresentam propriedades pesticidas, são tóxicos e são mais lixiviáveis no solo do que o composto original (Lemley, Wagenet e Zhong, 1988; Piffer, 1989; Hornsby, Rao e Jones, 1990 e Leistra e Green, 1990).

Momentos antes da instalação de cada experimento, alíquotas da solução estoque de sulfona de aldicarbe, obtidas por meio do padrão analítico do fabricante e gentilmente fornecida pelo Setor de Toxicologia da Universidade Federal de Lavras, foram transferidas para balões de fundo redondo e submetidas, com o auxílio de bomba de vácuo, a subseqüentes evaporações até a completa eliminação do acetato de etila, utilizado como solvente. Após a completa

eliminação do solvente, soluções aquosas de sulfona de aldicarbe foram então preparadas e utilizadas nos ensaios de sorção e mobilidade.

Quanto a concentração utilizada, procurou-se respeitar a faixa de concentração recomendada pelo fabricante para o ingrediente ativo aldicarbe (4 kg/ha), considerando a área transversal de coleta da coluna de solo e uma lâmina de irrigação de 30 mm. Admitida esta suposição, determinou-se a concentração 13mg/l a ser aplicada nos ensaios de mobilidade. No ensaio de sorção procurou-se adotar as concentrações de 15, 10, 5 e 1 mg/l.

3.4 Sorção de Sulfona de Aldicarbe nas Diferentes Amostras de Solos

3.4.1 Método do Equilíbrio em Lote

Com o objetivo de analisar o comportamento sortivo do pesticida, 10ml de soluções aquosas de sulfona de aldicarbe, preparadas conforme item anterior, nas concentrações de 15, 10, 5, 1 e 0,5 mg/l foram adicionadas a 10g de TFSA de cada tipo de solo, as quais foram agitadas mecanicamente por um período de 24 horas, tempo considerado suficiente, segundo Green e Karickhoff (1990), para alcançar o ponto de equilíbrio na partição pesticida/solo.

Após este período, as amostras de solo foram transferidas para tubos de centrífuga e submetidas à centrifugação de 3000 rpm durante 30 minutos. Logo em seguida, alíquotas da solução sobrenadante de cada tubo foram retiradas e

aconditionadas em "freezer" até o momento da análise por cromatografia gasosa, quando então foram determinadas suas concentrações.

A quantidade de sulfona de aldicarbe sorvida pelos solos foi calculada pela diferença das concentrações do produto antes e depois da agitação e centrifugação, considerando que a possível diminuição da concentração deve-se à sorção do produto pela fase sólida do solo.

3.4.2 Método do Koc

O comportamento sortivo de sulfona de aldicarbe foi, também, avaliado utilizando-se o procedimento, a seguir: fatores de retardamento de sulfona de aldicarbe, nos diferentes tipos de solo, foram determinados utilizando-se a equação (13). Para isso, foram utilizadas as análises químicas do teor de matéria orgânica das amostras de solo e as equações (3) e (4), onde utilizou-se o valor de 0,2691 para o coeficiente de partição octanol-água " K_{ow} ", encontrado nos trabalhos de Briggs (1981) e Briggs, Bromilow e Evans (1982).

3.5 Mobilidade da Sulfona de Aldicarbe em Colunas de Lixiviação

Para o estudo do comportamento da sulfona de aldicarbe em um sistema dinâmico, colunas de solo foram formadas, em tubo de aço inox com 75 mm de diâmetro e 40 cm de comprimento, com amostras de TFSA dos diferentes solos.

Os tubos eram equipados, em sua base, com uma tela plástica para evitar perdas de solo, e no topo, com uma camada de gases dupla para evitar o turbilhonamento do solo e, conseqüente selamento da superfície da coluna, além de permitir uma distribuição uniforme do produto por toda a sua seção transversal.

O preenchimento do solo foi executado de forma a proporcionar uma certa uniformidade e homogeneidade em toda coluna, adicionando-se o solo em camadas de aproximadamente 2 cm de espessura e, adotando-se o critério de compactar cada camada sobreposta, por meio do fornecimento de leve pressão, realizada com o auxílio de um disco de madeira de diâmetro pouco inferior ao diâmetro interno do cilindro.

Confeccionadas as colunas, promoveu-se inicialmente o umedecimento das mesmas, por capilaridade, a partir de suas bases, com solução de CaCl_2 0,01M, objetivando expulsar o ar contido nos microporos. Optou-se pela utilização da solução de CaCl_2 em lugar de água, para evitar uma eventual desestabilização estrutural do solo ocasionada pela dispersão das argilas, caso fosse empregada água destilada.

Após o umedecimento, as colunas de solo foram transportadas para o sistema de percolação de solutos (Figura 03), obtendo-se a saturação do solo por meio da passagem, pelo topo, da solução de CaCl_2 na mesma concentração. O sistema de percolação de solutos foi montado, basicamente, por suportes de madeira, onde foram fixadas e apoiadas as colunas de solo e as garrafas de

Mariotte, e um funil adaptado, cujo objetivo foi o de evitar a coleta do fluxo proveniente de possíveis canais preferenciais junto às paredes do tubo.

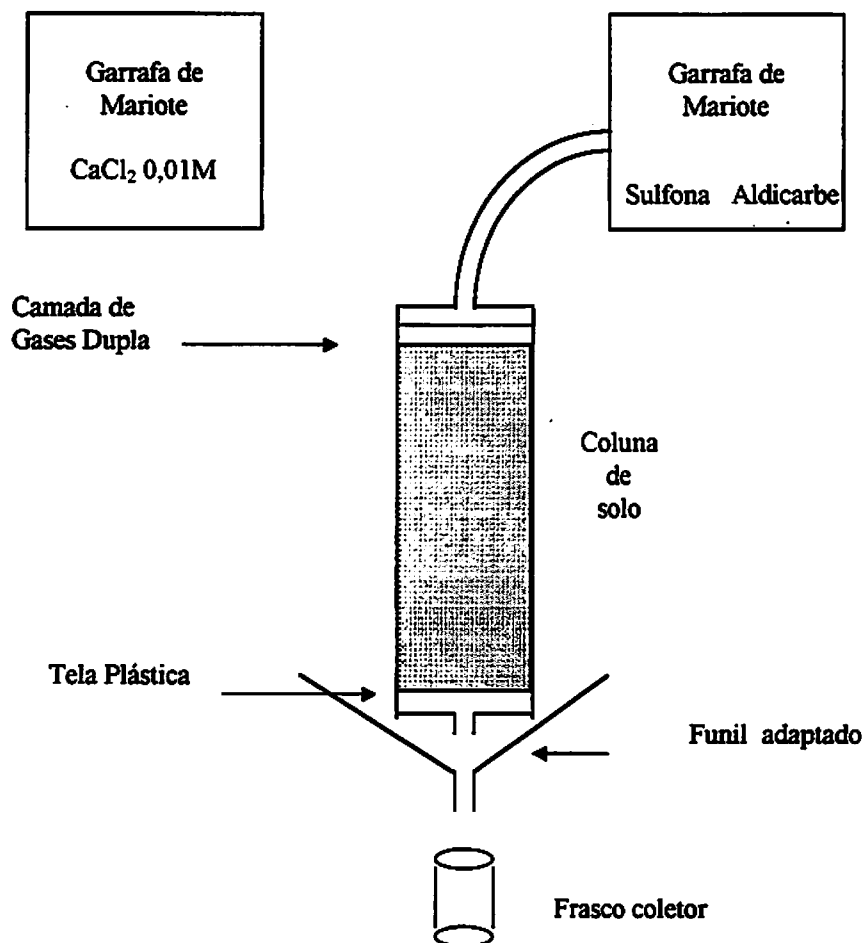


FIGURA 03 - Visão esquemática do sistema montado para o estudo da mobilidade de sulfona de aldicarbe em colunas de solo.

Após o período de saturação, verificou-se, em cada unidade experimental, se o fluxo estava em condição de regime permanente. Verificada esta condição, a partir da observação de fluxo constante, suspendeu-se a alimentação das colunas e esperou-se que a lâmina da solução aquosa de CaCl_2 , sobreposta a coluna de solo, infiltrasse completamente, para que,

instantaneamente, fosse iniciada a alimentação da solução aquosa contendo sulfona de aldicarbe, preparada conforme item 3.3.

A partir deste instante, os efluentes foram coletados sequencialmente em volumes de 20 ml em frascos de numeração sequenciada e conhecida, os quais foram, posteriormente, acondicionados em "freezer" para extração do pesticida e quantificação por cromatografia à gás.

De posse dos valores de concentração de sulfona de aldicarbe obtidos pela cromatografia gasosa, foram construídas as curvas de chegada do produto, relacionando a concentração relativa C/C_0 , ou seja, a relação entre a concentração do composto determinada na alíquota e a concentração inicialmente adicionada no topo da coluna, com o volume de poros.

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica foi, então, determinado, utilizando o programa CXTFIT desenvolvido por Parker e van Genuchten (1984).

3.6 Quantificação dos Compostos por Cromatografia em Fase Gasosa

Para quantificar a sulfona de aldicarbe contida na solução inicial e nas amostras de cada experimento, adotou-se a metodologia proposta por Piffer e Rigitano (1991).

Inicialmente, fez-se necessário a extração do composto, que foi realizada por meio da agitação contínua, por um minuto, de 10 ml das referidas soluções com 3 frações sucessivas de 8 ml de acetato de etila. Após a decantação, a

solução sobrenadante, formada pelo acetato de etila e sulfona de aldicarbe, foi transferida para um balão de fundo redondo e evaporada, com o auxílio de um rotavapor modelo RE120 fabricado pela Büchi.

Os resíduos de sulfona de aldicarbe aderidos nas paredes do balão após a evaporação foram, então, solubilizados com 5 ml de acetona e transferidos para tubos graduados, os quais foram devidamente etiquetados e novamente armazenados em "freezer" para posterior quantificação pela análise em cromatografia gasosa, quando então procedeu-se a diluição ou manteve-se o volume inicial conforme necessidade da análise.

A quantificação de sulfona de aldicarbe foi realizada comparando-se a altura de pico do gráfico fornecido pelo cromatógrafo a gás, modelo 370 fabricado pela indústria Instrumentos Científicos C.G. LTDA, equipado com detector fotométrico de chama TRACOR, operando com filtro para enxofre. A curva de calibração foi obtida por meio de soluções padrão, as quais variaram entre 10 e 40 ng.

A metodologia empregada permitiu a quantificação dos resíduos do produto de oxidação até o limite mínimo de detecção de 1µg/l da solução.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como o presente trabalho apresentou mais de um objetivo, tornou-se necessário seguir uma ordem de discussão, dando ênfase inicialmente às diferenças observadas nas características físicas e químicas dos solos estudados, seguindo-se pela análise do comportamento sortivo do pesticida e, finalmente, pelo estudo do comportamento da sulfona de aldicarbe em solos submetidos a um regime de fluxo permanente.

4.1 Análise Química e Física das Amostras de Solo

Os resultados das análises físicas e químicas dos solos estudados estão apresentados nas Tabelas 01 e 02, respectivamente. As análises físicas incluíram a determinação da granulometria, argila dispersa em água e estabilidade dos agregados do solo. Quanto às análises químicas, foram determinados o pH em H₂O, cátions trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺), acidez trocável (Al³⁺), acidez total (H⁺ + Al³⁺), teor de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica (CTC), soma de bases trocáveis (S) e saturação de bases (V).

Os resultados analíticos apresentados na Tabela 01, evidenciam diferenças quanto à natureza física dos solos estudados. Quantitativamente, pode-

se verificar pela distribuição dos constituintes da fração areia, silte e argila, que a amostra de solo de varzea de Maria da Fé (M.F.V.) apresentou predominância de silte, que a amostra de solo de encosta de Maria da Fé (M.F.E.) apresentou predominância de material argiloso e arenoso, e que as amostras de solos de Bueno Brandão (B.B.) e Conselheiro Lafaiete (C.L), apresentaram quantidades predominantes de material arenoso. As diferenças observadas promoveram, nos ensaios de mobilidade, regimes de fluxos distintos, o que permitiu a análise da influência da difusão molecular no transporte do produto no solo, discutida posteriormente no item 4.3.

TABELA 01 - Características físicas das amostras de solo coletadas nas diferentes regiões estudadas.

Parâmetros do Solo	B.B	C.L	M.F.E	M.F.V
Granulometria				
Areia (%)	56,0	44,0	43,0	39,0
Silte (%)	21,0	21,0	16,0	46,0
Argila (%)	23,0	35,0	41,0	15,0
Argila Dispersa em água (%)	20,0	24,0	35,0	8,0
Dens. de Partículas (ρ_p) g/cm ³	2,69	2,77	2,68	2,34
Estabilidade de Agregados (%)				
7,00 mm - 2,00 mm	31,08	35,80	45,72	80,72
2,00 mm - 1,00 mm	7,92	14,12	6,56	3,28
1,00 mm - 0,50 mm	18,60	19,28	9,76	2,88
0,50 mm - 0,25 mm	21,00	15,76	13,96	1,92
0,25 mm - 0,10 mm	15,44	8,84	15,68	1,44
< 0,105	5,96	6,20	8,32	9,76

Na Tabela 02 observa-se também variações evidentes no teor de matéria orgânica nos diferentes solos, apresentando o solo M.F.V quantidades de matéria orgânica superior a seis vezes as quantidades observadas em B.B e M.F.E. Desta forma, como resultados de pesquisas têm demonstrado que produtos não ionizados, como o aldicarbe e seus produtos de oxidação, são predominantemente sorvidos pela fração orgânica do solo, as diferenças nos teores de matéria orgânica observadas entre as amostras, serviriam como indicadores de que, ao menos do ponto de vista quantitativo, a disponibilidade de sítios de sorção de sulfona de aldicarbe deveria ser igualmente diferenciada.

TABELA 02 - Características químicas das amostras de solo coletadas nas diferentes regiões estudadas.

Parâmetros do Solo	B.B	C.L	M.F.E	M.F.V
pH em H ₂ O	5,4	5,0	5,0	5,4
K ⁺ (ppm)	66	75	31	153
Ca ²⁺ (meq/100cc)	1,5	2,4	1,8	10,9
Mg ²⁺ (meq/100cc)	0,5	0,3	0,4	1,8
Al ³⁺ (meq/100cc)	0,6	0,7	0,3	0,1
H ⁺ + Al ³⁺ (meq/100cc)	5,6	9,8	4,5	7,9
S (meq/100cc)	2,2	2,9	2,3	13,1
V (%)	28	23	34	62
Matéria Orgânica (%)	2,1	4,1	2,1	13,2
CTC (meq/100cc)	7,8	12,7	6,8	21,0

4.2 Sorção de Sulfona de Aldicarbe

No estudo da sorção de sulfona de aldicarbe, procurou-se relacionar quais as características do solo que influenciariam o processo de sorção do produto. Como meta secundária, em vista da facilidade do uso de K_{oc} na estimativa da sorção de pesticidas, procurou-se também verificar a validade da equação (3) proposta por Goring (1962), comparando-se os valores obtidos para o fator de retardamento (equação 13) com os valores determinados experimentalmente pelo Método de Equilíbrio em Lotes.

No entanto, ao realizar a análise dos dados do ensaio de sorção pelo Método do Equilíbrio em Lotes, observou-se a impossibilidade de obtenção de valores confiáveis para o coeficiente de partição do produto (K_d), pois, devido à baixa sorção do composto nos solos estudados, a diminuição de sua concentração na fase aquosa foi muito baixa, em percentuais inferiores ao erro analítico. Em outras palavras, o erro relacionado a manipulação das análises, diluição das amostras, estabilidade do cromatógrafo, etc., que gira em torno de 5%, foi superior à proporção do produto de oxidação que foi adsorvida à fase sólida do solo. Bromilow et al. (1980) encontraram a mesma dificuldade, reconhecendo que os valores de " K_d ", determinados para o aldicarbe, por este método, estavam sujeitos a apreciáveis erros. Green e Karickhoff (1990) reconheceram também a pobre precisão deste procedimento quando a sorção de pesticida é baixa,

limitação observada principalmente quando os ensaios foram conduzidos com material do suásolo.

Na Tabela 03 encontram-se os valores do fator de retardamento (R) de sulfona de aldicarbe obtidos usando o programa CXTFIT e as equações que utilizam “ K_{oc} ”. Verifica-se que, apesar da impossibilidade de obtenção dos valores dos parâmetros de sorção pelo Método do Equilíbrio em Lotes, foi possível atingir plenamente os objetivos pré-determinados e observar que os coeficientes de partição de sulfona de aldicarbe revelaram-se muito baixos em todos os solos estudados. Para obter os valores de “R”, por meio do programa CXTFIT, simulações foram realizadas com os dados da curva de eluição do produto em cada solo, permitindo-se ao aplicativo variações nos valores de “R” e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) no processo de obtenção do melhor ajuste aos dados observados.

TABELA 03 - Valores dos parâmetros de sorção de sulfona de aldicarbe obtidos por meio do CXTFIT e por K_{oc} , para os diferentes solos estudados.

	B.B	C.L	M.F.E	M.F.V
Método K_{oc}				
R*	1,083	1,128	1,090	1,436
CXTFIT				
R	0,794±0,055**	0,886±0,026**	0,968±0,037**	1,067±0,034**

* - determinado pelas equações $\text{Log } K_{oc} = 0,52 \times \text{Log } K_{ow} + 0,65$; $K_d = f_{oc} \times K_{oc}$

** - Intervalo de Confiança de 95%

Analisando os valores contidos nesta tabela, fica comprovada a baixa sorção deste produto de oxidação, o qual apresentou, nos dois métodos e em todas as amostras de solo, valores de "R" próximo à unidade, confirmando, desta forma, os resultados de pesquisa descritos por Lemley, Wagenet e Zhong (1988) e Wagenet e Hutson (1990), que encontraram " K_d " próximos a 0,02 para sulfona de aldicarbe. Verifica-se também, como no trabalho de Rao et al., citado por Hornsby, Rao e Jones (1990), uma relação direta entre a sorção do produto e o teor de matéria orgânica, o que torna esta propriedade do solo um indicador prático do comportamento sortivo deste nematicida. A natureza não ionizada da molécula de sulfona de aldicarbe torna, sem muita importância, as cargas e a superfície específica das argilas no processo de sorção, sendo predominantemente sorvidos pelos sítios hidrofóbicos contidos na fração orgânica do solo. Raciocínio semelhante tiveram Chiou, Peters e Freed (1979), Peter e Weber (1985) e Wolfe, Mingelgrin e Miller (1990). Segundo estes autores, a retenção de produtos químicos não ionizados seria basicamente um resultado da ligação da molécula do produto com a superfície lipofílica da matéria orgânica.

Analisando ainda os dados contidos nas Tabelas 02 e 03, observa-se que a sorção de sulfona de aldicarbe está também relacionada com a capacidade de troca catiônica dos solos. Isto era esperado, visto que a matéria orgânica contribui de 25% a 90% da capacidade total de troca em muitos solos, como relatado por Felsot e Dahm (1979), para justificar as relações semelhantes que

encontraram entre a matéria orgânica, CTC e a sorção de inseticidas organofosforados e carbamatos no solo.

Alguma discrepância foi observada apenas para o solo MFE simulado pelo "software" CXTFIT, o qual apresentou um fator de retardamento maior do que o solo C.L, apesar de possuir menor quantidade de matéria orgânica. Uma das hipóteses para explicar este comportamento diferenciado poderia ser a de que a matéria orgânica presente em C.L seja de baixa "atividade" no que se refere à sorção de sulfona de aldicarbe. Porém, acredita-se que este comportamento parece ser melhor interpretado pelas considerações de van Genuchten e Wierenga (1976). Baseados no fato de que a solução do solo se distribui por regiões de fluxo dinâmico e de estagnação, os autores sugeriram que as variações nas taxas de sorção verificadas nos experimentos de deslocamento miscível, sejam função da distribuição espacial dos sítios de sorção e das condições de circulação da água. Nas regiões de estagnação o deslocamento se dá essencialmente por difusão, sendo portanto sensivelmente mais lento do que na região de fluxo dinâmico, onde predomina o fluxo de massa. A dependência do tempo para as interações entre o soluto e os sítios localizados nas regiões de estagnação, estaria relacionada às baixas taxas de deslocamento do soluto nestas regiões e à distância a ser percorrida pelo mesmo.

Esta interpretação permitiria uma justificativa razoável para os resultados obtidos para o fator de retardamento no experimento de deslocamento miscível. Em condição de alto fluxo, como verificou-se no ensaio com o solo

C.L., em razão da estrutura granular prover este solo de grande quantidade de macroporos, canais de mobilidade efetiva da solução, os processos de troca estiveram praticamente restritos aos sítios localizados em torno dos macroporos, ao contrário do que ocorreu com o solo M.F.E, no qual foi observado fluxo bem menor, permitindo, desta forma, maior interação pesticida-solo. Os resultados obtidos Nkedi-kizza et al. (1983), Rice, Bowman e Jaynes (1986), Schulin et al. (1987) e Jardine, Wilson e Luxmoore (1988) confirmam também esta evidência, já que, em todos os trabalhos, os autores verificaram uma redução do fator de retardamento com o aumento da velocidade de avanço da solução.

Os comentários ora realizados, tomam importância prática quando considera-se que práticas culturais, como a incorporação de matéria orgânica ao solo, podem proporcionar maior sorção de sulfona de aldicarbe ao solo, contribuindo, desta forma, para minimizar o efeito poluidor deste pesticida em fontes de água potável ao homem. No entanto, vale ressaltar que, embora confirmado o efeito do carbono orgânico na sorção de sulfona de aldicarbe, os resultados obtidos neste experimento indicam a necessidade da incorporação de quantidades apreciáveis de matéria orgânica para que algum efeito significativo possa ser observado na sorção deste produto, o que tornaria, economicamente, inviável a adoção desta medida.

Confirmada a correlação positiva entre o teor de matéria orgânica e a retenção de sulfona de aldicarbe, a próxima etapa na discussão dos resultados de sorção seria verificar, nos solos estudados, a validade do uso da equação (3),

proposta por Goring (1962), para estimar o fator de retardamento de sulfona de aldicarbe. No entanto, como esta análise necessita dos dados de lixiviação, contidos nos ensaios de mobilidade de sulfona de aldicarbe, faz-se necessário discutir, inicialmente, o transporte deste produto nos solos para que, em seguida, possa-se verificar a adequacidade do uso da equação de K_{oc} para descrever o seu comportamento sortivo.

4.3 Mobilidade de Sulfona de Aldicarbe

Com a intenção de observar o comportamento de sulfona de aldicarbe, quando eluída em quantidades aproximadas daquelas que, em geral, são indicadas aos campos de cultivo de batata, colunas de solo foram preparadas com as amostras dos diferentes solos, cujas propriedades físico-hídricas dos solos, após o acondicionamento nas colunas, estão apresentadas na Tabela 04. As Figuras 04, 05, 06 e 07 representam graficamente as curvas de eluição que proporcionaram os melhores ajustes em cada solo, apresentando, ainda, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D), o fator de retardamento (R) e o fluxo determinado experimentalmente nos ensaios de lixiviação. Os valores relativos à construção das curvas de eluição para B.B, C.L, M.F.E e M.F.V podem ser visualizados, respectivamente, nos apêndices A1, A2, A3 e A4.

A proximidade entre os valores estimados e os obtidos experimentalmente, em toda a faixa de variação de C/C_0 , mostra a eficiência do

modelo dispersivo-convectivo em descrever a mobilidade de sulfona de aldicarbe em todos os solos estudados, mesmo quando os ensaios foram conduzidos sob diferentes regimes de fluxos e em solos com diferentes teores de matéria orgânica, parâmetros que, como já discutidos, influenciam o comportamento deste composto no solo.

TABELA 04 - Características físico-hídricas dos solos após serem acondicionados nas colunas e concentrações de sulfona de aldicarbe inicialmente aplicada nos ensaios de lixiviação.

Parâmetros do Solo	B.B	C.L	M.F.E	M.F.V
Dens. Global (ρ_g) g/cm ³	1,11	0,96	1,16	0,94
Umid. Volumétrica (θ) cm ³ /cm ³	0,5879	0,6519	0,5680	0,5987
Massa do solo (M_s) g	1770,67	1544,50	1883,00	1527,02
Volume de Poros (V_p) cm ³	939,39	1044,18	923,92	973,88
Veloc. Real Média (v) cm/h	50,22	62,73	2,22	8,07
Fluxo (q) (cm ³ /cm ²)/h	29,52	40,89	1,26	4,83
Conc. Aplicada (C_0) µg/ml	12,72	10,98	9,53	9,40

O menor ajuste foi observado no solo B.B, que apresentou $r^2 = 0,9651$. A explicação para o menor sucesso do modelo em B.B está provavelmente creditada no aparecimento de valores de C/C_0 superiores à unidade (Figura 04, Apêndice A1), tendo em vista que as suposições realizadas durante as simulações não contemplaram, em todos os solos estudados, a possibilidade de ocorrência de

concentrações de soluto no efluente superiores às concentrações aplicadas ($\gamma_s = 0$; $\gamma_w = 0$); suposições corretas, considerando-se que foi constatada a ausência deste nematocida nas amostras de solo. Associa-se, com isso, o aparecimento de concentrações dessa magnitude em B.B à erros casuais que podem ter ocorrido nas diluições ou nas extrações do produto de oxidação durante as análises cromatográficas.

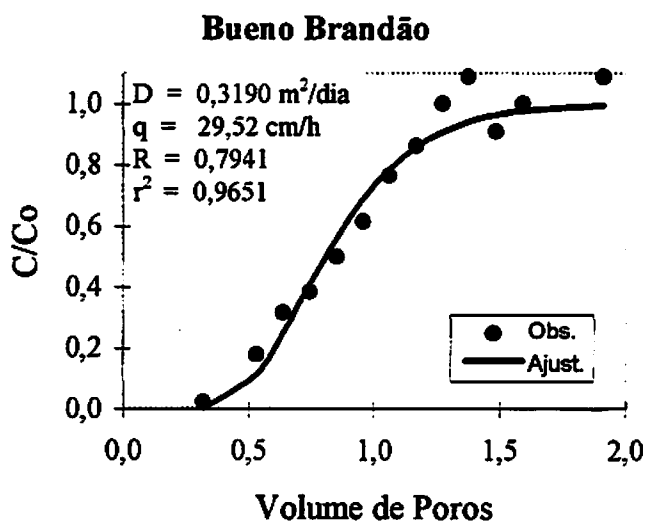


FIGURA 04 - Concentrações relativas de sulfona de aldicarbe observadas no ensaio de lixiviação e calculadas usando o programa CXTFIT, para o município de Bueno Brandão.

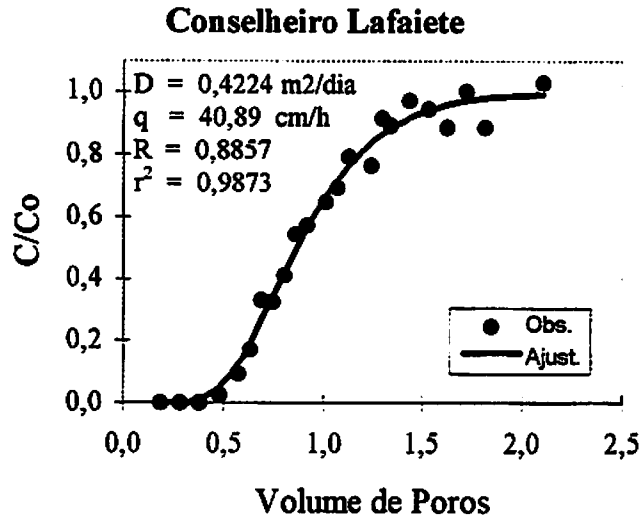


FIGURA 05 - Concentrações relativas de sulfona de aldicarbe observadas no ensaio de lixiviação e calculadas usando o programa CXTFIT, para o município de Conselheiro Lafaiete.

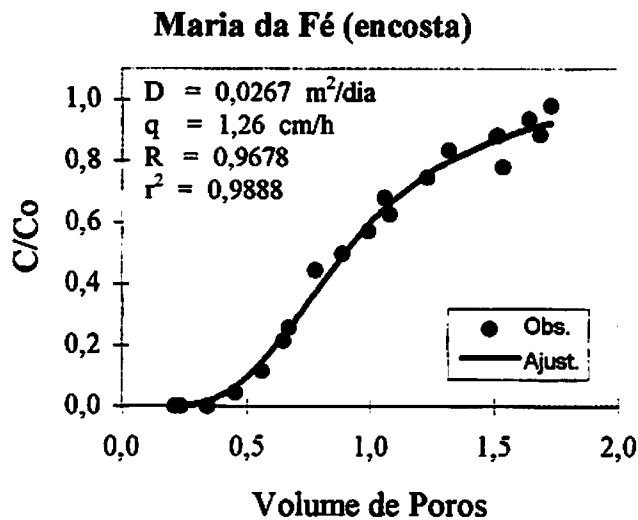


FIGURA 06 - Concentrações relativas de sulfona de aldicarbe observadas no ensaio de lixiviação e calculadas usando o programa CXTFIT, para o município de Maria da Fé (encosta).

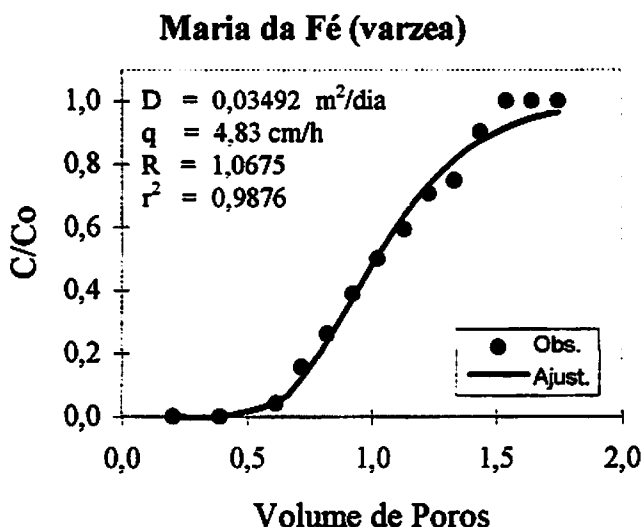


FIGURA 07 - Concentrações relativas de sulfona de aldicarbe observadas no ensaio de lixiviação e calculadas usando o programa CXTFIT, para o município de Maria da Fé (várzea).

Avaliando-se a correlação entre os valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica com a velocidade real da solução, observa-se a existência de correlação direta entre estes parâmetros, o que indica, desta forma, que a variabilidade observada em "D" pode ser creditada, na sua maior parte, às variações de "v". Estas observações corroboram com as afirmações de Biggar e Nielsen (1962), Nascimento Filho, Reichardt e Libardi (1979), Lourenço (1987), Jacobsen, Leij e van Genuchten (1992) e Matos (1995) de que o transporte dispersivo está diretamente relacionado com a velocidade de avanço da solução e que essa forma de movimento de solutos no solo assume relevância à medida que essa velocidade aumenta.

Um outro aspecto a analisar nas curvas de eluição, diz respeito ao seu formato e desenvolvimento. Nas Figuras 04, 05, 06, e 07 observa-se a alta mobilidade deste pesticida, em razão da obtenção de curvas com elevada inclinação e a obtenção de valores para o fator de retardamento próximo a 1,0, o que é um indicativo, como já discutido, de baixa interação soluto-solo. Realizando uma análise mais minuciosa nas curvas, pode-se notar que em M.F.V., solo que apresentou maior conteúdo de carbono orgânico, houve a necessidade de maior volume de solução para a chegada da frente contaminante no efluente, quando relacionados aos solos de C.L., B.B e M.F.E. (Figura 08). Esse atraso da solução contaminante indica maior sorção do produto de oxidação ao complexo de troca e confirma a importância da matéria orgânica no comportamento sortivo de sulfona de aldicarbe nos solos estudados.

A declividade da curva de eluição na proximidade $C/C_0 = 1$ parece estar intimamente relacionada com a difusão molecular do soluto, concordando com as considerações de Biggar e Nielsen (1962). No entanto, o comportamento observado na declividade das curvas vai de encontro às afirmações dos autores. Segundo Biggar e Nielsen (1962), a declividade das curvas de eluição, na proximidade da máxima concentração relativa, deveria apresentar-se mais gradual para sistemas submetidos a grandes fluxos e mais abrupta aos submetidos a pequenos fluxos. Especificamente, no caso dos solos de M.F.V e M.F.E, onde os ensaios foram conduzidos com fluxos relativamente baixos, observa-se que a declividade das curvas mostrou-se mais gradual, quando comparada com os solos

de B.B e C.L. (Figura 08), onde os altos fluxos proporcionaram declividades mais abruptas. Embora os autores tenham realizado tais comentários, no mesmo artigo científico, eles não encontraram distinção entre as curvas de eluição de dois traçadores, com diferentes coeficientes de difusão molecular, quando ambos foram aplicados em coluna de solo submetida a um grande fluxo. Porém, quando um pequeno fluxo foi utilizado, nítida distinção foi observada entre as curvas, com uma declividade mais gradual da curva de eluição nas proximidades de $C/C_0 = 1,0$ do traçador de maior coeficiente de difusão molecular.

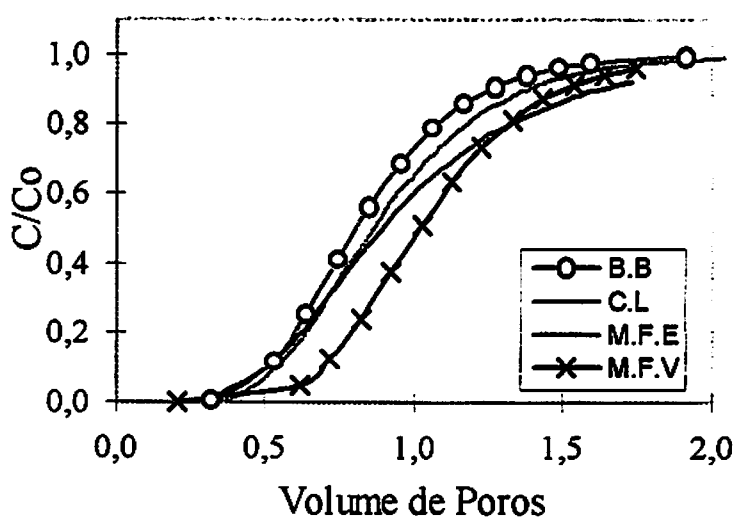


FIGURA 08 - Curvas de eluição de sulfona de aldicarbe calculadas usando o programa CXTFIT nas amostras de solo estudadas.

Um fato, porém, que chama a atenção na análise das curvas de eluição, diz respeito ao deslocamento das curvas tomando como o referencial o volume de poros unitário. Constatada a importância da matéria orgânica no comportamento sortivo de sulfona de aldicarbe, esperava-se encontrar, nos ensaios de lixiviação, a curva de eluição de M.F.V deslocada para a direita, o que não ocorreu. Ao contrário do que se previa, houve um deslocamento da curva de eluição para a esquerda em B.B, C.L e M.F.E, enquanto não foi observado deslocamento algum em M.F.V. Duas hipóteses podem ser formuladas para explicar os desvios observados nas curvas de eluição, ambas associados aos valores obtidos para o volume de poros das colunas de solo. A primeira hipótese, estaria ligada ao processo de umedecimento das colunas de solo, o qual não permitiu a completa expulsão do ar contido nos solos, existindo, desta forma, quantidades expressivas de ar “aprisionado”, o que proporcionou uma superestimativa dos valores de volume de poros nas colunas. A segunda hipótese envolve a ocorrência de um processo de mistura incompleta na coluna, ocasionado pelas zonas de estagnação de água que não participaram efetivamente do fluxo da coluna, promovendo também a superestimativa do volume de poros. A segunda hipótese encontra respaldo científico nos trabalhos de Biggar e Nielsen (1962) e Braverman et al. (1990), para os quais o desvio para a esquerda da curva de eluição foi creditada a existência das referidas regiões de estagnação. Possíveis erros nas determinações da densidade global e real, parâmetros utilizados no procedimento de cálculo do volume de poros da coluna, poderiam ter também proporcionado os desvios

apresentados nas curvas de eluição. No entanto, acredita-se que não seria leviano, por parte do autor, oferecer esta hipótese como pouco provável, já que as determinações físicas da densidade global e real foram realizadas minuciosamente, utilizando as técnicas analíticas apropriadas e indicadas, extensivamente, pelos meios científicos.

Apesar das inferências conclusivas que puderam ser realizadas a partir dos resultados obtidos nos ensaios de lixiviação, nas condições verificadas neste experimento, as diferentes propriedades dos solos observadas, praticamente, não influenciaram a mobilidade de sulfona de aldicarbe. Nas curvas de eluição do produto, verifica-se que a solução contaminante atingiu a sua máxima concentração relativa praticamente no mesmo volume de poros, indicando que o tipo de solo não apresenta, em condições saturadas, influência significativa na mobilidade de sulfona de aldicarbe.

Este comportamento do pesticida com o solo sugere que os trabalhos científicos que visem diminuir os riscos de contaminação de produtos pouco interativos, como é o caso do aldicarbe e seus produtos de oxidação, devem buscar meios que procurem aumentar o processo de degradação das substâncias no solo, para que substâncias altamente tóxicas aos seres humanos possam ser transformadas em metabólitos não-tóxicos antes que atinjam os leitos dos rios ou a camada de água subterrânea. A restrição ou proibição do uso destes compostos, aliado à adoção, por parte dos produtores rurais, de métodos ou compostos

alternativos para o controle de fitopatógenos parece ser, a curto prazo, a medida mais razoável a ser adotada em áreas de maiores riscos de contaminação.

4.4 Adequacidade na Utilização da Equação Koc para Estimar o Comportamento Sortivo de Sulfona de Aldicarbe.

Nas Figuras 09, 10, 11 e 12 podem ser visualizados os ajustes teóricos aos dados observados na curva de eluição do produto, usando o CXTFIT e a equação proposta por Goring (1962). Realizou-se dois procedimentos, a saber: no primeiro, permitiu-se ao "software" variações tanto no valor de "D" como no valor de "R"; no segundo, permitiu-se apenas variação no valor de "D", assumindo como verdadeira a estimativa encontrada para o fator de retardamento pela equação de " K_{oc} ". Como não foi possível encontrar na revisão literária o valor de " K_{oc} " para sulfona de aldicarbe, procedeu-se a sua estimativa pela equação proposta por Briggs (1973), utilizando o valor de " K_{ow} " encontrado nos trabalhos de Briggs (1981) e Briggs, Bromilow e Evans (1982).

Observando-se as curvas de eluição de sulfona de aldicarbe nos diferentes solos, nota-se que as curvas teóricas obtidas usando os valores de "R" calculados pelas equações de " K_{oc} " não se ajustaram perfeitamente aos dados obtidos experimentalmente, exceção feita apenas para o solo M.F.E. Realizando uma análise mais minuciosa das figuras, observa-se que nos solos C.L e B.B,

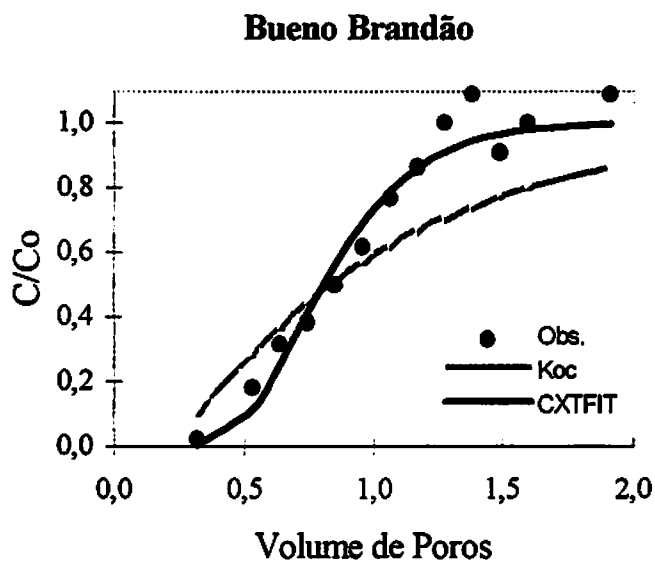


FIGURA 09 - Ajustes teóricos para sulfona de aldicarbe na amostra de solo de Bueno Brandão, baseados na equação de K_{oc} e no aplicativo CXTFIT.

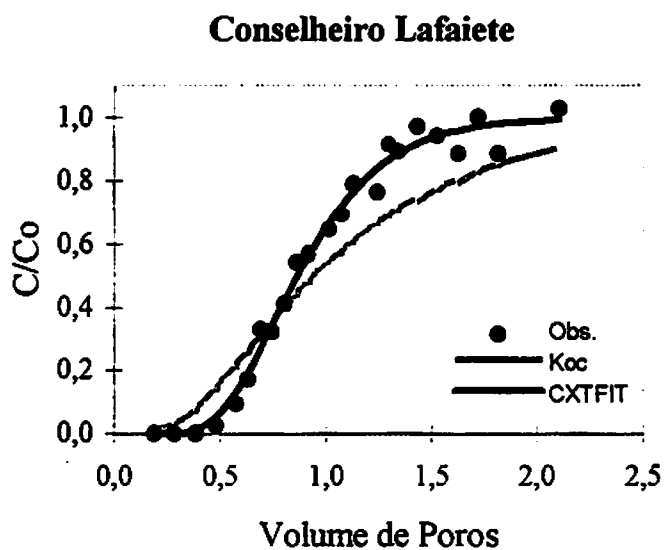


FIGURA 10 - Ajustes teóricos para sulfona de aldicarbe na amostra de solo de Conselheiro Lafaiete, baseados na equação de K_{oc} e no aplicativo CXTFIT.

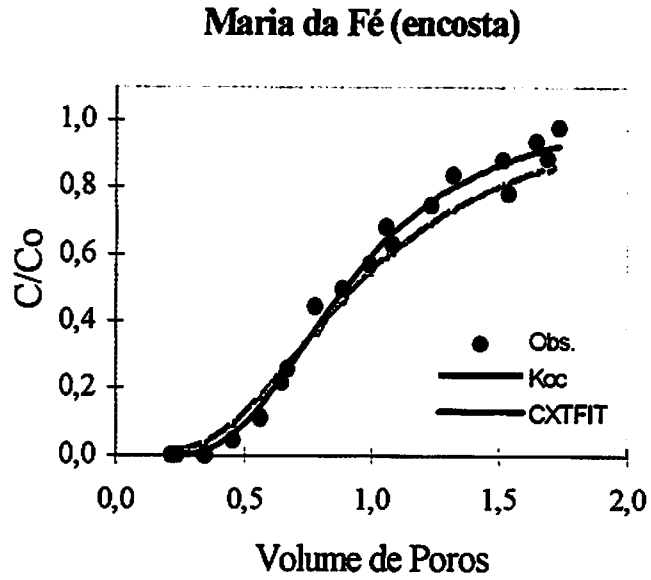


FIGURA 11 - Ajustes teóricos para sulfona de aldicarbe na amostra de solo de Maria da Fé (encosta), baseados na equação de K_{oc} e no aplicativo CXTFIT

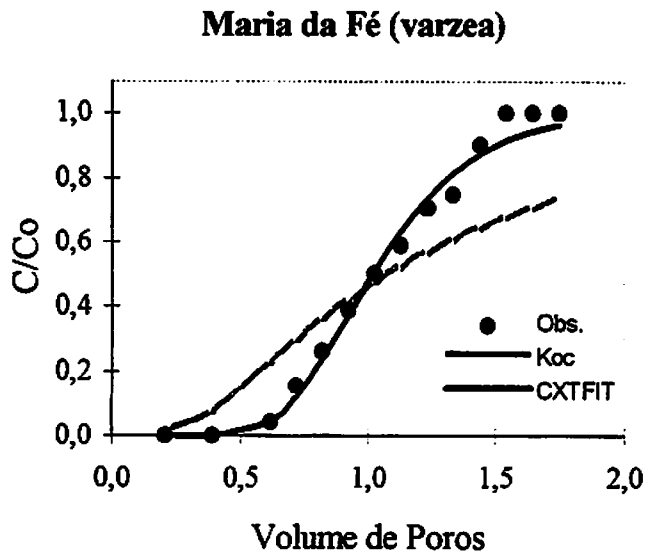


FIGURA 12 - Ajustes teóricos para sulfona de aldicarbe na amostra de solo de Maria da Fé (varzea), baseados na equação de K_{oc} e no aplicativo CXTFIT

apesar do mal ajuste, a forma das curvas de eluição de " K_{oc} " refletiram, de um certo modo, a tendência dos dados observados. Já em M.F.V, tanto o ajuste como a tendência da curva teórica foram bem aquém do que pode-se considerar adequado. Novamente, a dependência do tempo no processo de interação pesticida-solo, aliado aos teores de matéria orgânica dos solos, podem ser considerados como os fatores responsáveis pelo comportamento observado na adequacidade dos ajustes. Nos ensaios realizados com os solos de C.L e B.B, os altos regimes de fluxo não permitiram a retenção do produto nas regiões de estagnação destes solos, fazendo com que a utilização da equação de " K_{oc} " promovesse uma superestimativa dos valores de "R". No caso do solo M.F.V, que apresentou fluxo relativamente baixo, o mal ajuste e a superestimativa do valor de "R" devem ser atribuídos, provavelmente, ao alto teor de matéria orgânica contido neste solo. Supõe-se assim, que a quantidade de sítios hidrofóbicos, responsáveis pela retenção de produtos não ionizados no solo, como relatado por Chiou, Peters e Freed (1979), Peter e Weber (1985) e Wolfe, Mingelgrin e Miller (1990), não aumente linearmente com o aumento da fração orgânica como preconizado pela equação (3). Esta interpretação confirma as observações apresentadas por Wagenet e Hustson (1990), os quais afirmaram que a uso da equação de " K_{oc} " pode possibilitar grandes erros, quando utilizada em solos que apresentam altos teores de matéria orgânica ou quando utilizada no estudo do comportamento sortivo de pesticidas ionizáveis no solo.

Assim, com base nos resultados obtidos neste estudo, torna-se evidente a inadequação do uso da equação proposta por Goring (1962), pelo menos da forma como tem sido proposta, com o objetivo da obtenção indireta do fator de retardamento de solutos poucos interativos no solo. A utilização da equação de "K_{oc}" para estimar o coeficiente de partição de substâncias químicas no solo parece ser adequada apenas para solos minerais submetidos a baixos fluxos.

4.5 Simulações

Com o intuito de visualizar melhor a influência da matéria orgânica e da velocidade real da solução do solo no destino de sulfona de aldicarbe, realizou-se simulações, por meio do programa aplicativo CXTFIT.

Como ficou comprovado, no item 4.2, que o aumento da matéria orgânica proporciona uma maior sorção do produto no solo, as simulações que verificaram o efeito do conteúdo de carbono orgânico na sorção do produto de oxidação, consistiram, basicamente, em determinar a distribuição temporal das concentrações relativas do produto, variando-se, gradualmente, o valor de "R" e mantendo-se constantes os valores experimentais de "v", e "D".

A influência da velocidade real da solução foi verificada utilizando-se o mesmo procedimento; no entanto, neste caso, "R" e "D" permaneceram constantes enquanto procedia-se a variação gradual de "v". As Figuras 13, 14, 15 e 16 apresentam, respectivamente, os resultados das simulações para as regiões de

Bueno Brandão, Conselheiro Lafaiete, Maria de Fé (encostas) e Maria da Fé (várzea).

Analisando as figuras, verifica-se, em todos os solos, que o aumento do fator de retardamento ou a redução da velocidade real da solução do solo proporcionaram a diminuição da inclinação das curvas de eluição do produto, além de retardar o aparecimento da solução contaminante no efluente, confirmando, desta forma, o efeito da matéria orgânica e da velocidade real da solução do solo em reduzir os riscos de contaminação deste nematocida no solo.

No entanto, vale salientar novamente que, embora confirmado o efeito do carbono orgânico na sorção de sulfona de aldicarbe, os resultados obtidos neste experimento indicam a necessidade da incorporação de quantidades apreciáveis de matéria orgânica para que algum efeito significativo possa ser observado na retenção deste produto, o que tornaria, economicamente, inviável a adoção desta medida.

Desta forma, um caminho que parece ser mais razoável, no que diz respeito a diminuição dos riscos de contaminação de produtos pouco interativos com o solo, seria a adoção, por parte das Instituições de pesquisas, e o incentivo, por parte dos Órgãos de fomento, de linhas de pesquisas que procurem meios de aumentar os processos de degradação destas substâncias no solo.

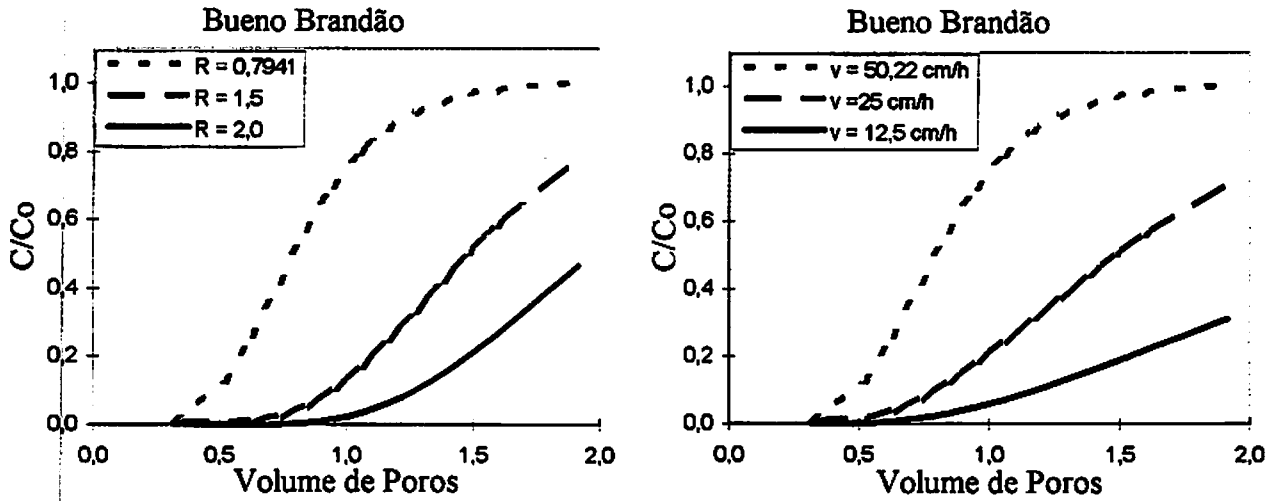


FIGURA 13 - Efeito do conteúdo de matéria orgânica e da velocidade real da solução do solo na sorção de sulfona de aldicarbe na amostra de solo de Bueno Brandão.

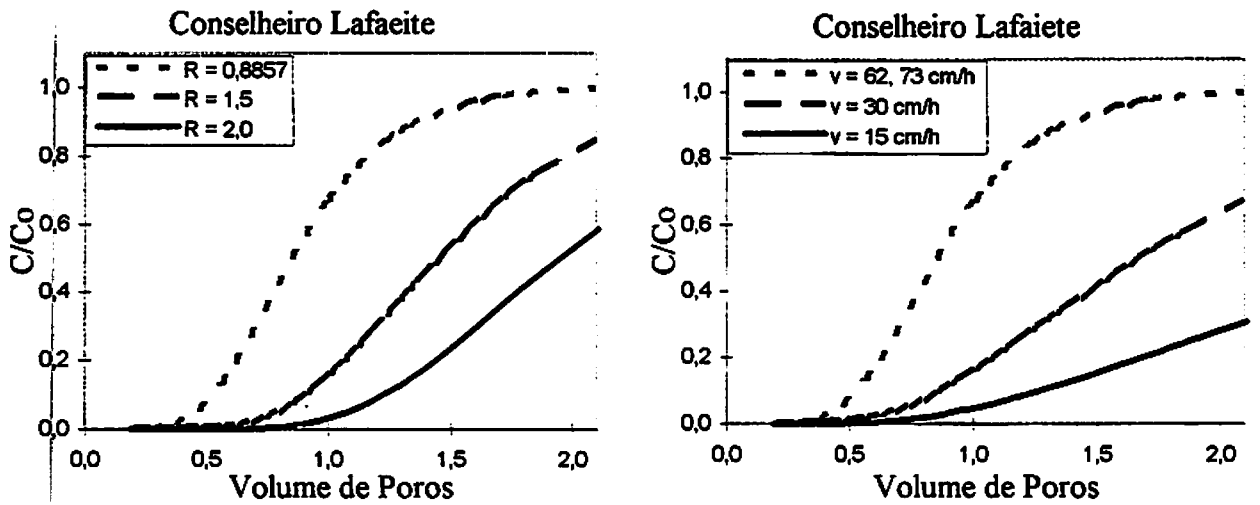


FIGURA 14 - Efeito do conteúdo de matéria orgânica e da velocidade real da solução do solo na sorção de sulfona de aldicarbe na amostra de solo de Conselheiro Lafaiete.

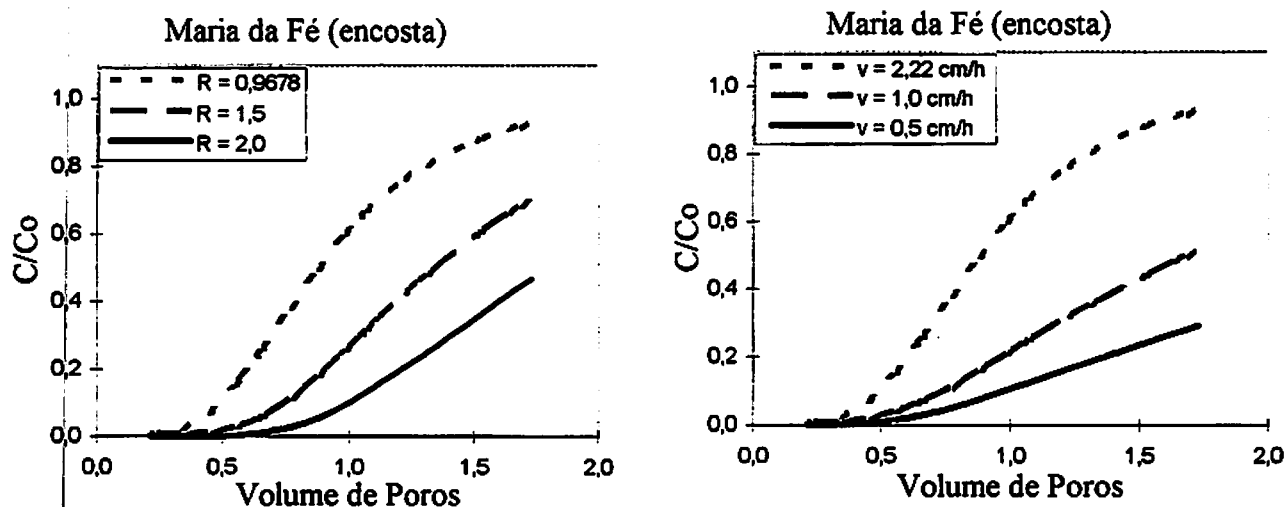


FIGURA 15 - Efeito do conteúdo de matéria orgânica e da velocidade real da solução do solo na sorção de sulfona de aldicarbe na amostra de solo de encosta em Maria da Fé.

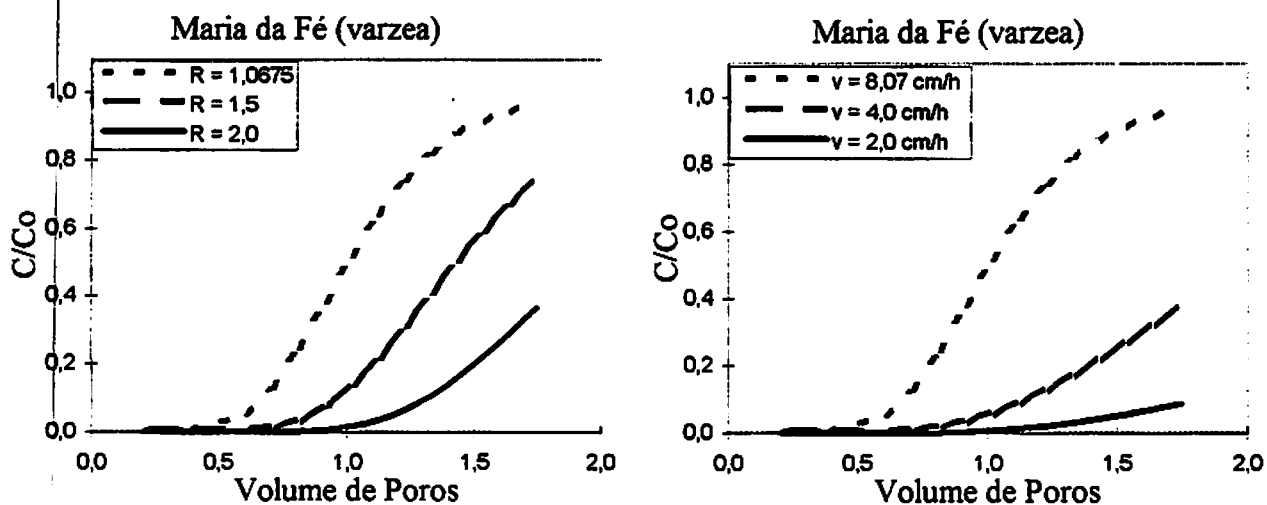


FIGURA 16 - Efeito do conteúdo de matéria orgânica e da velocidade real da solução do solo na sorção de sulfona de aldicarbe na amostra de solo de várzea em Maria da Fé.

Do ponto de vista prático, parece sugestivo relatar também que a utilização de um manejo racional de irrigação, que mantenha a umidade do solo na faixa que atenda as necessidades hídricas das culturas, eliminando ou reduzindo o excesso de água que, por sua vez, proporcionam as condições de fluxo saturado a nível de campo, minimizará os riscos de contaminação deste poluente em fontes de água potável, por promover maior tempo de oportunidade para que processos de natureza química ou biológica possam degradar sulfona de aldicarbe.

5 CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados obtidos, pode-se realizar as seguintes inferências conclusivas:

- O inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe, em condições de fluxo saturado, apresenta pouca interação e alta mobilidade nos solos estudados. }

- Os coeficientes de partição de sulfona de aldicarbe entre as fases sólida e líquida do solo (K_d) revelaram-se muito baixos em todos os solos estudados.

- O comportamento de sulfona de aldicarbe relaciona-se bem com o teor de matéria orgânica contida em cada amostra de solo.

- Existe uma dependência temporal entre a sorção do soluto e os sítios de troca do solo, que faz reduzir o fator de retardamento com o aumento da velocidade de avanço da solução.

- A utilização da equação de " K_{oc} ", proposta por Goring (1962), para estimar o coeficiente de partição de substâncias químicas não ionizadas, torna-se inadequada em solos com alto teor de matéria orgânica.

- O modelo dispersivo-convectivo descreve eficientemente o comportamento de sulfona de aldicarbe no solo.

- Existe uma correlação direta entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e a velocidade real da solução do solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAILEY, G.W.; WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. **Residue Reviews**, New York, v.32, p.29-92, 1970
- BEAR, J. **Hydraulics of groundwater**. New York: McGraw-Hill Book, 1979. 567p.
- BIGGAR, J.W.; NIELSEN, D.R. Miscible Displacement: II. Behavior of tracers. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.26, n.2, p.125-128. Mar./Apr. 1962.
- BOWMAN, B.T. Mobility and persistence of metolachlor on aldicarb in field lysimeters. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.17, n.4, p.689-694, Oct./Dec. 1988.
- BRAVERMAN, M.P.; LOCASCIO, S.J.; DUSKY, J.A.; HORNSBY, A.G. Mobility and bioactivity of thiobencarb. **Weed Science**, Ithaca, v.38, n.6, p.607-614, Nov. 1990.
- BRIGGS, G.G. A simple relationship between soil adsorption of organic chemicals and their octanol/water partition coefficients. In: **Britain Insecticide Fungicide Conference**, Brighton-England: Britain Crop Protection Council, 1973. p.83-86.
- BRIGGS, G.G. Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.29, n.5, p.1050-1059, Sept./Oct. 1981
- BRIGGS, G.G.; BROMILOW, R.H.; EVANS, A.A. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. **Pesticide Science**, Chichester, v.13, p.495-504, 1982.

- BROMILOW, R.H.; BARKER, J.J.; FREEMAN, M.A.; GOROG, K. The degradation of aldicarb and oxamyl in soil. **Pesticide Science**, Chichester, v.11, p.371-378, 1980.
- BRUSSEAU, M.L.; JESSUP, R.E.; RAO, P.S.C. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate-limiting processes. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.25, n.1, p.134-142, Jan. 1991.
- BULL, D.L.; STOKES, R.A. COPPEDGE, J.R.; RIDGWAY, R.L. Further studies of the fate of aldicarb in soil. **Journal of Economic Entomology**, Texas, v.63, n.4, p.1283-1289, Apr. 1970.
- BUTTERS, G.L.; JURY, W.A. Field scale transport of bromide in an unsaturated soil: 2. Dispersion modeling. **Water Resources Research**, Washington, v.25, n.7, p.1582-1588, July. 1989.
- CHE, M.; LOUX, M.A.; TRAINA, S.J.; LOGAN, T.J. Effect of pH on sorption and desorption of imazaquin and imazethapyr on clays and humic acid. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.21, n.4, p.698-703, Oct./Dec. 1992.
- CHENG, H.H. Pesticides in the soil environment - an overview. 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.1-6.
- CHIOU, C.T.; PETERS, L.J.; FREED, V.H. A physical concept of soil water equilibria for noionic organic compounds. **Science**, Washington, v.206, n.4420, p.831-832, Nov. 1979.
- CLEARY, R.W. Qualidade da água subterrânea. In: BRANCO, S.M. *et al.*, **Hidrologia ambiental**, São Paulo: Universidade de São Paulo, 1991. p.211-296.
- DIKSHIT, A.K.; AGNIHOTRI, N.P.; DEWAN, R.S.; SAXENA, H.P. Dissipation of aldicarb in soil and pea plant. **Indian Journal of Agricultural Science**, New Delhi, v.46, n.3, p.117-119, Mar. 1976.
- FELSOT, A.; DAHM, P.A. Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.27, n.3, p.557-563, May/June. 1979
- GISH, T.J.; HELLING, C.S.; MOJASIVIC, M. Preferential movement of Atrazine and Cyanazine under field conditions. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v.34, n.4, p.1699-1705, July/Aug. 1991.

- 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.
- GORING, C.A.I. Control of nitrification by 2-chloro-6-(trichloro-methyl) pyridine. **Soil Science**, Maryland, v.93, n.3, p.211-218, Mar.1962
- HERMES, L.C. **Adsorção e mobilidade dos herbicidas 2,4-D e Ametrina em solos do Estado de São Paulo**. Piracicaba: Universidade de São Paulo/Centro de Energia Nuclear, 1991. 79p. (Tese-Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura).
- HINZ, C.; GASTON, L.A.; SELIM, H.M. Effect of sorption isotherm type on predictions of solute mobility in soil. **Water Resources Research**, Washington, v.30, n.11, p.3013-3021, Nov. 1994.
- HORNSBY, A.G.; RAO, P.S.C.; JONES, R.L. Fate of aldicarb in the unsaturated zone beneath a citrus grove. **Water Resources Research**, Washington, v.26, n.10, p.2287-2302, Oct. 1990.
- JACOBSEN, O.H.; LEIJ, F.J.; van GENUCHTEN, M.TH. Lysimeter study of anion transport during steady flow through layered coarse-textured soil profiles. **Soil Science**, Maryland, v.154, n.3, p.196-205, Sept. 1992
- JARDINE, P.M.; WILSON, G.V.; LUXMOORE, R.J. Modeling the transport of inorganic ions through undisturbed soil columns form two contrasting watersheds. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.52, n.5, p.1552-1559. Sept./Oct. 1988.
- JAYNES, D.B.; RICE, R.C. Transport of solutes as affected by irrigation method. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.57, n.5, p.1348-1353, Sept./Oct. 1993.
- KOSKINEN, W.C.; HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. 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.51-78.
- LEISTRA, M.; GREEN, R.E. Efficacy of soil applied pesticides. 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.401-428.

- LEISTRA, M.; SMELT, J.H.; LEXMOND, T.M. Conversion and leaching of aldicarb in soil columns. *Pesticide Science*, Chichester, v.7, p.471-482, 1976.
- LEMLEY, A.T.; WAGENET, R.J.; ZHONG, W.Z. Sorption and degradation of aldicarb and its oxidation products in a soil-water flow system as a function of pH and temperature. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.17, n.3, p.508-414, July/Sept. 1988.
- LOURENÇO, R.S. **Deslocamento do ion potássio em latossolo roxo**. Piracicaba: ESALQ, 1987. 75p. (Tese-Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).
- LUCHINI, L.C. **Adsorção-dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em seis solos brasileiros**. Piracicaba: Universidade de São Paulo/Centro de Energia Nuclear, 1987. 91p. (Tese-Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura).
- MATOS, A.T. de. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa-MG**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1995. 110p. (Tese-Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).
- MOREOLE, A.; van BLADEL, R. Behavior of 2,4-D in belgian soils. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.9, n.4, p.627-633, Oct./Dec. 1980.
- NASCIMENTO FILHO, V.F.; REICHARDT, K.; LIBARDI, P.L. Deslocamento miscível do ion cloreto em terra rocha estruturada (Alfisol) saturada em condições de campo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.3, n.2, p.67-73, maio/ago. 1979
- 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.
- NKEDI-KIZZA, P. BIGGAR, J.W.; van GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J.; SELIM, H.M.; DAVIDSON, J.M.; NIELSEN, D.R. modeling tritium and chloride transport through an aggregated oxisol. *Water Resources Research*, Washington, v.19 n.3, p.691-700, Mar. 1983.
- O'DELL, J.D.; WOLT, J.D.; JARDINE, P.M. Transport of imazethapyr in undisturbed soil columns. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.56, n.6, p.1711-1715, Nov./Dec. 1992.
- PARKER, J.C.; van GENUCHTEN M.Th. **Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments**. Virginia-EUA: Virginia Agricultural Experiment Station, 1984. 96p. (Bulletin, 84-3).

- PETER, C.J.; WEBER, J.B. Adsorption and efficacy of trifluralin and butralin as influenced by soils properties. *Weed Science*, Ithaca, v.33, n.6, p.861-867, Nov. 1985.
- PIFFER, R. **Movimento e degradação de Aldicarbe e Sulfona de Aldicarbe em dois diferentes solos.** Lavras: Escola Superior de Agricultura de Lavras, 1989. 99p. (Tese-Mestrado em Entomologia).
- PIFFER, R.; RIGITANO, R.L. de O. Lixiviação e degradação do inseticida aldicarbe em dois diferentes solos. *Ciência e Prática*, Lavras, v.15, n.4, p.355-363, abr. 1991.
- PORRO, I.; WIERENGA, P.J.; HILLS, R.G. Solute Transport through large uniform and layered soil columns. *Water Resources Research*, Washington, v.29, n.4, p.1321-1330, Apr. 1993.
- PUSINO, A.; LIU, W.; GESSA, C. Influence of organic matter and its clay complexes on metolachlor adsorption on soil. *Pesticide Science*, Chichester, v.36, n.3, p.283-286, Nov. 1992.
- RICE, R.C.; BOWMAN, R.S.; JAYNES, D.B. Percolation of water below an irrigated field. *Soil Science Society of American Journal*, Madison, v.50, n.4, p.855-859, July/Aug. 1986.
- RIGITANO, R.L. de O.; GOUVEIA, A.V. Contaminação de mananciais hídricos com inseticidas em Maria da Fé-MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 15, Caxambu, 1995. Resumos... Lavras: UFLA, 1995. p.809.
- ROCHA, H.M. **Compêndio de defensivos agrícolas.** 4. ed. São Paulo: Organização Andrei, 1993. 448p.
- ROSE, D.A.; PASSIOURA, J.B. The analysis of experiments on hydrodynamic dispersion. *Soil Science*, Washington, v.111, n.4, p.252-257, Apr. 1971.
- SASSNER, M.; JENSEN, K.H.; DESTOUNI, G. Chloride migration in heterogeneous soil. 1: experimental methodology and results. *Water Resources Research*, Washington, v.30, n.3, p.735-745, Mar. 1994.
- SCHULIN, R.; WIERENGA, P.J.; FLUHLER, H.; LEUENBERGER, J. Solute transport through a stony soil. *Soil Science Society of American Journal*, Madison, v.51, n.1, p.36-42, Jan./Fev. 1987.

- STEHOUWER, R.C.; DICK, W.A.; TRAINA, S.J. Sorption and retention of herbicides in vertically oriented earthworm and artificial burrows. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.23, n.2, p.286-292, Mar./Apr. 1994.
- TORIDE, N.; LEIJ, F.J.; van GENUCHTEN, M.Th. Flux-averaged concentrations for transport in soils having nonuniform initial solute distributions. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.57, n.6, p.1406-1409, Nov./Dec. 1993.
- TRUMAN C.C.; LEONARD, R.A. Effects of pesticide, soil and rainfall characteristics on potential pesticide loss by percolation - a GLEAMS simulation. **Transaction of the ASAE**, St. Joseph, v.34, n.6, p.2461-2468, Nov./Dec. 1991.
- TSUBOYAMA, Y.; SIDLE, R.C.; NOGUCHI, S.; HOSODA, I. Flow and solute transport through the soil matrix and macropores of a hillslope segment. **Water Resources Research**, Washington, v.30, n.4, p.879-890, Apr. 1994.
- van GENUCHTEN, M.Th. and ALVES, W.J. Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. U.S. Dept. of Agriculture, 1982. 151p. (Bulletin, 1661).
- van GENUCHTEN, M.Th.; PARKER, J.C. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.48, n.4, p.703-708, July/Aug. 1984.
- van GENUCHTEN, M.Th.; WIERENGA, P.J. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.40, n.3, p.473-480. Mai./June. 1976.
- van GENUCHTEN, M.Th.; WIERENGA, P.J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In KLUTE, A. (ed.). **Methods of soil analysis: part 1 - Physical and mineralogical methods**, Madison: Soil Science Society of America, 1986. p.1025-1054.
- WAGENET, R.J.; HUTSON, J.L. Quantifying pesticide behavior in soil. **Annual Review of Phytopatology**, Palo Alto, v.28, p.295-319, 1990.
- WALKER, A.; MOON, Y.H.; WELCH, S.J. Influence of temperature, soil moisture and soil characteristics on persistence of alachlor. **Pesticide Science**, Chichester, v.35, n.2, p.109-116, Fev. 1992.

- WIETERSEN, R.C.; DANIEL, T.C.; FERMANICH, K.J.; GIRARD, B.D.; MCSWEENEY, K.; LOWERY, B. Antrazine, alachlor, and metolachlor mobility through two sandy Wisconsin soils. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.22, n.4, p.811-818, Oct./Dec. 1993.
- WILSON, R.G.; CHENG, H.H. Fate of 2,4-D in a naff silt loam soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.7, n.2, p. 281-286, Apr./June 1978.
- WOLFE, N.L.; MINGELGRIN, U.; MILLER, G.C. Abiotic transformations in water, sediments and soil. 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.103-168.

APÉNDICE

TABELA A1 - Valores das concentrações relativas de sulfona de aldicarbe referentes ao tempo e volumes de poros da coluna de solo do município de Bueno Brandão.

N.O.	Tempo (dias)	Vol. Poros	Concentração		Resíduo
			Obs.	Ajust.	
01	0,0097	0,3193	0,0220	0,0031	0,0189
02	0,0162	0,5323	0,1790	0,1158	0,0632
03	0,0195	0,6387	0,3150	0,2522	0,0628
04	0,0228	0,7452	0,3830	0,4090	-0,0269
05	0,0261	0,8516	0,5000	0,5597	-0,0597
06	0,0295	0,9581	0,6170	0,6887	-0,0717
07	0,0329	1,0645	0,7660	0,7874	-0,0214
08	0,0363	1,1710	0,8620	0,8587	0,0033
09	0,0397	1,2774	1,0000	0,9079	0,0921
10	0,0431	1,3839	1,0890	0,9409	0,1481
11	0,0465	1,49032	0,9080	0,9626	-0,0546
12	0,0499	1,5968	1,0000	0,9765	0,0232
13	0,0605	1,9161	1,0890	0,9947	0,0943

TABELA A2 - Valores das concentrações relativas de sulfona de aldicarbe referentes ao tempo e volumes de poros da coluna de solo do município de Conselheiro Lafaiete.

N.O.	Tempo (dias)	Vol. Poros	Concentração		Resíduo
			Obs.	Ajust.	
01	0,0049	0,1915	0	0	0
02	0,0073	0,2873	0	0,0007	-0,0007
03	0,0097	0,3831	0	0,0106	-0,0106
04	0,0122	0,4788	0,0240	0,0510	-0,0270
05	0,0146	0,5746	0,0920	0,1299	-0,0379
06	0,0160	0,6321	0,1710	0,1915	-0,0205
07	0,0175	0,6895	0,3300	0,2659	0,0641
08	0,0190	0,7470	0,3230	0,3446	-0,0216
09	0,0204	0,8044	0,4100	0,4184	-0,0084
10	0,0219	0,8619	0,5430	0,4948	0,0482
11	0,0234	0,9194	0,5700	0,5662	0,0038
12	0,0258	1,0151	0,6460	0,6671	-0,0211
13	0,0272	1,0726	0,6930	0,7175	-0,0245
14	0,0287	1,1301	0,7920	0,7647	0,0273
15	0,0317	1,2450	0,7650	0,8397	-0,0747
16	0,0331	1,3024	0,9150	0,8669	0,0481
17	0,0341	1,3408	0,8930	0,8837	0,0093
18	0,0365	1,4365	0,9720	0,9164	0,0556
19	0,0390	1,5323	0,9430	0,9413	0,0017
20	0,0415	1,6281	0,8860	0,9590	-0,0730
21	0,0440	1,7238	1,0000	0,9716	0,0284
22	0,0464	1,8196	0,8860	0,9801	-0,0941
23	0,0539	2,1069	1,0280	0,9936	0,0344

TABELA A3 - Valores das concentrações relativas de sulfona de aldicarbe referentes ao tempo e volumes de poros da coluna de solo do município de Maria da Fé (encosta).

N.O.	Tempo (dias)	Vol. Poros	Concentração		Resíduo
			Obs.	Ajust.	
01	0,1492	0,2165	0	0,0004	-0,0004
02	0,1626	0,2381	0	0,0009	-0,0009
03	0,2374	0,3463	0	0,0146	-0,0146
04	0,3136	0,4546	0,0440	0,0620	-0,0180
05	0,3907	0,5628	0,1130	0,1457	-0,0327
06	0,4540	0,6494	0,2150	0,2315	-0,0165
07	0,4699	0,6710	0,2560	0,2545	0,0017
08	0,5526	0,7793	0,4430	0,3738	0,0692
09	0,6369	0,8875	0,4960	0,4889	0,0071
10	0,7242	0,9957	0,5700	0,5936	-0,0236
11	0,7745	1,0607	0,6800	0,6462	0,0338
12	0,7914	1,0823	0,6270	0,6625	-0,0355
13	0,9060	1,2339	0,7440	0,7575	-0,0135
14	0,9690	1,3205	0,8330	0,7988	0,0342
15	1,1165	1,5153	0,8800	0,8713	0,0087
16	1,1320	1,5369	0,7790	0,8772	-0,0982
17	1,2159	1,6452	0,9350	0,9052	0,0298
18	1,2495	1,6884	0,8850	0,9146	-0,0296
19	1,2834	1,7317	0,9790	0,9231	0,0559

Prefeitura Municipal de São Paulo
 Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Urbano
 Departamento de Estatística e Informações

Ano	Mês	População		Total
		População Total	População Urbana	
1990	Jan	0	0	0
1990	Fev	0	0	0
1990	Mar	0	0	0
1990	Abr	0	0	0
1990	Mai	0	0	0
1990	Jun	0	0	0
1990	Jul	0	0	0
1990	Ago	0	0	0
1990	Sep	0	0	0
1990	Out	0	0	0
1990	Nov	0	0	0
1990	Dez	0	0	0
1991	Jan	0	0	0
1991	Fev	0	0	0
1991	Mar	0	0	0
1991	Abr	0	0	0
1991	Mai	0	0	0
1991	Jun	0	0	0
1991	Jul	0	0	0
1991	Ago	0	0	0
1991	Sep	0	0	0
1991	Out	0	0	0
1991	Nov	0	0	0
1991	Dez	0	0	0
1992	Jan	0	0	0
1992	Fev	0	0	0
1992	Mar	0	0	0
1992	Abr	0	0	0
1992	Mai	0	0	0
1992	Jun	0	0	0
1992	Jul	0	0	0
1992	Ago	0	0	0
1992	Sep	0	0	0
1992	Out	0	0	0
1992	Nov	0	0	0
1992	Dez	0	0	0

TABELA A4 - Valores das concentrações relativas de sulfona de aldicarbe referentes ao tempo e volumes de poros da coluna de solo do município de Maria da Fé (varzea).

N.O.	Tempo (dias)	Vol. Poros	Concentração		Resíduo
			Obs.	Ajust.	
01	0,0433	0,2054	0	0	0
02	0,0820	0,3902	0	0,0004	-0,0004
03	0,1288	0,6161	0,0410	0,0460	-0,0050
04	0,1499	0,7188	0,1550	0,1231	0,0319
05	0,1710	0,8214	0,2620	0,1388	0,0232
06	0,1919	0,9241	0,3880	0,3745	0,0135
07	0,2127	1,0268	0,5000	0,5108	-0,0108
08	0,2336	1,1295	0,5920	0,6341	-0,0421
09	0,2543	1,2322	0,7060	0,7353	-0,0293
10	0,2749	1,3349	0,7460	0,8138	-0,0678
11	0,2955	1,4375	0,9010	0,8722	0,0288
12	0,3160	1,5402	1,0000	0,9140	0,0860
13	0,3365	1,6429	1,0000	0,9431	0,0569
14	0,3570	1,7456	1,0000	0,9628	0,0372



LA 2.7. AA - Salinas das Comportas
Estações de tratamento de águas e efluentes de águas de colinas de seixos
Município de Maricá RJ (Brasil)

Tempo (dias)	Vel. Lago	Concentração	Tempo (dias)	Vel. Lago	Concentração
0.0433	0.125	0	0.0433	0.125	0
0.0830	0.250	0	0.0830	0.250	0
0.1228	0.375	0.0430	0.1228	0.375	0.0430
0.1626	0.500	0.1231	0.1626	0.500	0.1231
0.1710	0.500	0.2020	0.1710	0.500	0.2020
0.1918	0.500	0.2880	0.1918	0.500	0.2880
0.2127	0.500	0.4000	0.2127	0.500	0.4000
0.2336	0.500	0.5250	0.2336	0.500	0.5250
0.2545	0.500	0.7000	0.2545	0.500	0.7000
0.2754	0.500	0.8138	0.2754	0.500	0.8138
0.2963	0.500	0.9333	0.2963	0.500	0.9333
0.3172	0.500	0.9110	0.3172	0.500	0.9110
0.3381	0.500	1.0000	0.3381	0.500	1.0000
0.3590	0.500	1.0000	0.3590	0.500	1.0000