

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**TRANSPORTE E SORÇÃO DO AGROQUÍMICO PACLOBUTRAZOL EM
SOLOS IRRIGADOS CULTIVADOS COM MANGA**

MÔNICA LÚCIA MILFONT DE SOUZA

RECIFE-PERNAMBUCO-BRASIL

DEZEMBRO 2006

MÔNICA LÚCIA MILFONT DE SOUZA

**TRANSPORTE E SORÇÃO DO AGROQUÍMICO PACLOBUTRAZOL EM
SOLOS IRRIGADOS CULTIVADOS COM MANGA**

Tese apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Tecnologia Energéticas e
Nucleares PROTEN, do Departamento de
Energia Nuclear, da Universidade Federal de
Pernambuco, para obtenção do título de
Doutor em Ciências. Área de Concentração:
Aplicação de Radioisótopos/Física do solo.

ORIENTADOR: Prof. Dr. ANTONINO CELSO DANTAS ANTONINO

CO-ORIENTADORES: Prof. Dr. ANDRÉ MACIEL NETTO

Prof. Dra. ESTER RIBEIRO GOUVEIA

RECIFE-PERNAMBUCO-BRASIL

DEZEMBRO 2006

S729t

Souza, Mônica Lúcia Milfont de.

Transporte e sorção do agroquímico paclobutrazol em solos irrigados cultivados com manga. – Recife: O Autor, 2006.
xi, 127 folhas. : il. ; fig., tabs.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Energia Nuclear, 2006.

Inclui bibliografia.

1. Energia nuclear. 2. Paclobutrazol – Interações físico-químicas. 3. Paclobutrazol – Transporte e sorção. 4. Manga – Solos irrigados. 5. Radioagronomia. 6. Física do solo. I. Título.

621.48 CDD (22.ed.)

UFPE
BCTG/2007-001

**TRANSPORTE E SORÇÃO DO AGROQUÍMICO
PACLOBUTRAZOL EM SOLOS IRRIGADOS CULTIVADOS
COM MANGA**

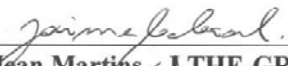
Mônica Lúcia Milfont de Souza

APROVADA EM: 07.12.2006

ORIENTADORES: Prof. Dr. Antonio Celso Dantas Antonino
Prof. Dr. André Maciel Netto
Profa.Dra. Ester Ribeiro Gouveia

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Dr. Antonio Celso Dantas Antonino - DEN/UFPE

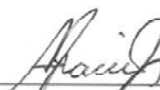

Prof. Dr. Jean Martins - LTHE-GRENOBLE-FRANÇA


Prof. Dr. Jaime Joaquim da Silva Pereira Cabral - DEC/UFPE


Prof. Dr. Heldio Pereira Villar - CRCN/CNEN-PE


Prof. Dr. Marcus Metri Correa - DTR/UFRPE

Visto e permitida a impressão


Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

**Aos meus pais Hélio Milfont Vieira e Margarida Barros Milfont por todo esforço e
luta para formarem as filhas, amo vocês.**

OFEREÇO

**Ao meu Filho Tiago Artur que apesar de pequenininho foi compreensivo e
companheiro da mamãe. Meu amorzinho, você foi a minha maior motivação.**

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado presentes tão maravilhosos ao longo dessa difícil jornada. Obrigada Senhor pelo marido companheiro e pelo filho maravilhoso que me destes. Obrigada pelas pessoas que escolheste para participar dessa trajetória de luta e vitória.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Ao professor Antonio Celso Dantas Antonino, pela orientação, oportunidade, confiança e pelas palavras de ânimo nos momentos difíceis.

Ao professor Jean Martins, pelos ensinamentos e prontidão.

A professora Maria Betânia Freire pelos valiosos ensinamentos de química dos solos e valiosa contribuição ao longo da tese.

Ao professor Heldio Villar, pelas críticas e sugestões.

Ao professor Marcus Metri pela valiosa contribuição ao longo de toda a tese.

Ao Professor e Coordenador do PROTEN/DEN André Maciel Netto por toda ajuda dispensada.

A professora Ester Ribeiro Gouveia pelos ensinamentos e disponibilização do cromatógrafo.

Ao professor Brandão pela ajuda na importação dos equipamentos.

Aos amigos de laboratório: Antonio Marques e Ricardo Paixão pelo valioso apoio para a realização dos experimentos e pelos momentos de descontração nas horas de maior cansaço.

Aos colegas de pós-graduação do DEN pelo excelente convívio: Josilene, Ioneide, Willames, Eduardo, Romualdo, Luciano, Paulo Frassinetti, Peter, Suzete, Aldrin, Ariosto, Eliane, Mariana Brayner, Ana Dolores e Cacau.

A EMPRAPA semi-árido, na pessoa de Nataniel Franklin, pelos solos enviados.

Ao CNPq-CTHIDRO, processo N^o: 140968/02-4, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao CNPq-CTPETRO e CTHIDRO, processos N^{os}: 520019/01-6 e 550160/02-7, a FINEP-CTPETRO, convênio 64.00.0304.00, e a CAPES/COFECUB, projeto N^o: 350/01, pelo apoio financeiro.

A Artur, meu marido, pela cumplicidade, companheirismo nos momentos difíceis, pela compreensão e sobretudo pelo amor.

ÍNDICE ANALÍTICO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1	O PACLOBUTRAZOL.....	5
2.1.1.	Efeito biológico nos seres humanos	6
2.1.2.	Características ambientais	7
2.1.2.1	Risco de contaminação das águas subterrâneas pelo paclobutrazol	8
2.1.3.	Dinâmica de agroquímicos no meio ambiente	10
2.2.	ELEMENTOS QUE INFLUENCIAM NO TRANSPORTE E NO DESTINO DE AGROQUÍMICOS EM SOLOS	11
2.2.1.	O solo.....	12
2.2.2.	A solução do solo	13
2.2.3.	Molécula	16
2.3.	MECANISMOS DE SORÇÃO DE AGROQUÍMICOS	17
2.3.1.	Mecanismo envolvendo ligação química (sorção química)	18
2.3.2	Mecanismos envolvendo ligação física (Sorção física).....	18
2.4.	MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA NO MEIO POROSO.....	22
2.4.1.	O transporte de solutos no solo	23
2.4.2	Parâmetros que intervêm na transferência de solutos.....	23
2.4.2.1	Escoamento dispersivo	26
2.4.2.2	Umidade volumétrica	28
2.4.2.3	Parâmetros físico-químicos	29
2.5	TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DO K_D	34
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1	O SOLO.....	38
3.1.1	Caracterização do solo.....	40
3.1.2	Características físicas das colunas de solos.....	41
3.2	SOLUTOS	42
3.2.1	Traçador.....	42
3.2.2	Paclobutrazol (PBZ)	43
3.3	ESTUDO DAS INTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.....	45
3.3.1	Estudo preliminar - Monitoramento do pH com o tempo	45
3.3.2	Cinética de sorção.....	45
3.3.3	Isoterma de sorção	46
3.3.3.1	Modelagem da Sorção	46
3.3.4	Coeficiente de partição " K_D " e algumas relações empíricas.....	48
3.4	ESTUDO DO TRANSPORTE.....	49
3.4.1	Dispositivo experimental	50
3.4.2	Modelos de transferência no meio poroso.....	52
3.4.2.1	Modelo convecção dispersão simples – (CDE).....	53
3.4.2.2	Modelo (duas regiões de água, móvel-imóvel – CDE-MIM).....	53
3.4.2.3	Modelo CDE-2 Sítios de Sorção	55
3.5	EQUAÇÕES DE TRANSPORTE ADIMENSIONAIS.....	56
3.6	METODOLOGIA PARA A IDENTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRANSPORTE	58
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1.	INTERAÇÃO DO PACLOBUTRAZOL COM OS SOLOS	60

4.2. TRANSPORTE DO PACLOBUTRAZOL EM COLUNAS	73
4.2.1. Traçador (KBr)	73
4.2.2. Paclobutrazol PBZ e Cultar	77
4.3 MOBILIDADE DO PACLOBUTRAZOL NO ARGISSOLO AMARELO E NO VERTISSOLO.....	85
4.3.1. Coeficiente de partição K_D : “batch”, colunas de solos e relações empíricas	85
4.3.2 Potencial de lixiviação do paclobutrazol.....	87
5. CONCLUSÕES.....	90
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
ANEXO I - CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS	111
ANEXO II - TRANSPORTE	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquematização do movimento de agroquímicos.....	11
Figura 2.2 - Efeito da força iônica nas curvas de eluição do Naphtaleno (Lee et al., 2002).....	14
Figura 2.3 – Forças de van der Waals	19
Figura 2.4 - Troca iônica	19
Figura 2.5 – Ligações de Hidrogênio	20
Figura 2.6 – Pontes catiônicas e hídras	21
Figura 2.7 – Interações hidrofóbicas	22
Figura 2.8 – Transferência de solutos em colunas de solo (A) Advecção pura (B) curva de resposta ao pulso aplicado na coluna (Novy-Quadri, 1993).....	24
Figura 2.9 - Efeito da dessaturação em curvas de eluição do traçador (Nielsen;Biggar, 1962).....	29
Figura 2.10 – Isotermas de adsorção de Freundlich e respectivas curvas de eluição (Schweich;Sardin, 1986).	32
Figura 2.11 - Efeito da variação de concentração para o caso $N \neq 1$	33
Figura 2.12 – Efeito da cinética lenta na curva de eluição	36
Figura 3.1 - (a) Pólo de Bebedouro-PE (b) Pólo de Mandacaru-BA.....	38
Figura 3.2 – Curva granulométrica dos solos.....	41
Figura 3.3 – Estrutura química do paclobutrazol (PBZ).	44
Figura 4.1 - Evolução do pH durante a cinética de sorção do PBZ e do Cultar para o Argissolo Amarelo e para o Vertissolo.....	61
Figura 4.2. - Cinética de sorção do paclobutrazol para o Argissolo Amarelo e para o Vertissolo. (a) PBZ e (b) Cultar. Barras de erros = desvio padrão de três repetições.....	62
Figura 4.3 - Cinética de sorção de segunda ordem do paclobutrazol para o Argissolo-Amarelo e para o Vertissolo. (a) PBZ e (b) Cultar.....	63
Figura 4.4 - Aplicação do modelo de difusão intra-partícula aos dados das cinéticas de sorção para o Argissolo Amarelo e para o Vertissolo. (a) PBZ e (b) Cultar.....	64
Figura 4.5 - Distribuição do diâmetro das partículas, determinadas com o granulômetro à laser para o Argissolo Amarelo e o Vertissolo. (a) com e (b) sem ultra som.	67
Figura 4.6 - Distribuição do tamanho de partículas do Cultar®	69
Figura 4.7 - Isotermas de sorção do paclobutrazol para o Argissolo Amarelo e para o Vertissolo. (a) PBZ e (b) Cultar.	70
Figura 4.8. - Curvas de eluição do KBr medidas e simuladas com os modelos CDE e CDE-MIM para o Argissolo Amarelo e o Vertissolo. a) e b) $Q = 0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; c) e d) $Q = 1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	74
Figura 4.9 - Curvas de eluição do PBZ medidas e simuladas com o modelo CDE-2 Sítios de Sorção para o Argissolo Amarelo e o Vertissolo. a) e b) $Q = 0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; c) e d) $Q = 1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	78
Figura 4.10 - Curvas de eluição do Cultar medidas e simuladas com o modelo CDE-2 Sítios de Sorção para o Argissolo Amarelo e o Vertissolo. a) e b) $Q = 0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; c) e d) $Q = 1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	79
Figura 4.11 - Curva de eluição do paclobutrazol (PBZ) com a interrupção de fluxo para o Argissolo Amarelo em $Q = 0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	81
Figura A 1 – Difratoograma (A) do Argissolo-Amarelo e (B) do Vertissolo	112
Figura A 2 – Cromatograma do paclobutrazol	114
Figura A 3 – Curvas de eluição do KBR observadas e ajustadas (CDE) e (CDE-MIM) para as colunas de Argissolo-Amarelo (I, II, III e IV) na vazão de ensaio $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$..	118

Figura A 4 – Curvas de eluição do KBR observadas e ajustadas (CDE) e (CDE-MIM) para as colunas de Vertissolo (I, II, III e IV) na vazão de ensaio $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	119
Figura A 5 – Curvas de eluição do KBR observadas e ajustadas (CDE) e (CDE-MIM) para as colunas de Argissolo-Amarelo (I, II, III e IV) na vazão de ensaio $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$..	120
Figura A 6 – Curvas de eluição do KBR observadas e ajustadas (CDE) e (CDE-MIM) para as colunas de Vertissolo (I, II, III e IV) na vazão de ensaio $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	121
Figura A 7 – Curvas de eluição do PBZ (I e II) no Argissolo-Amarelo e no Vertissolo na vazão de ensaio $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	123
Figura A 8 – Curvas de eluição do Cultar (I e II) no Argissolo-Amarelo e no Vertissolo na vazão de ensaio $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	124
Figura A 9 – Curvas de eluição do PBZ (I e II) no Argissolo-Amarelo e no Vertissolo na vazão de ensaio $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	126
Figura A 10 – Curvas de eluição do Cultar (I e II) no Argissolo-Amarelo e no Vertissolo na vazão de ensaio $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	127

LISTA DE FOTOS

Foto 2.1 - Aplicação do paclobutrazol. (a) No colo da planta. (b) Após 2ª emissão de fluxo vegetativo.	6
Foto 3.1 – (a) Argissolo-Amarelo (b) Vertissolo.	39
Foto 3.2 – Dispositivo experimental - Ensaio saturado	51
Foto 4.1 – Cultar não-filtrado.....	68
Foto A.1 - Granulômetro a laser, modelo Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltda –Inglaterra) do LTHE.....	113
Foto A.2 - Microscópio Ótico (Axioscope, Zeiss France) do LTHE	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Variação da CTC em função do pH do meio.	16
Tabela 3.1 - Resumo das principais características físicas e químicas dos dois solos.	41
Tabela 3.2 - Resumo das características químicas do PBZ	43
Tabela 3.3 – Parâmetros adimensionalizados	56
Tabela 4.1 - Valores das capacidades de sorção em equilíbrio, S_{e1} e S_{e2} ; das taxas constante de sorção, k_1 , k_2 e k_i ; e dos coeficientes de determinação, r^2 , para os três modelos e ambos os solos (PBZ).....	65
Tabela 4.2 - Valores das capacidades de sorção em equilíbrio, S_{e1} e S_{e2} ; das taxas constante de sorção, k_1 , k_2 e k_i ; e dos coeficientes de determinação, r^2 , para os três modelos e ambos os solos (Cultar).....	66
Tabela 4.3 - Valores dos parâmetros definidos e determinados experimentalmente para os ensaios de deslocamento miscível do KBr no Argissolo Amarelo e no Vertissolo nas vazões de 0,4 e 1,6 cm ³ min ⁻¹	73
Tabela 4.4 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr na vazão de 0,4 cm ³ .min e 1,6 cm ³ .min....	75
Tabela 4.5 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE-MIM a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr na vazão de 0,4 cm ³ .min ⁻¹ e 1,6 cm ³ .min ⁻¹	76
Tabela 4.6 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste do modelo CDE-2 Sítios de Sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de PBZ na vazão de 0,4 cm ³ .min ⁻¹ e 1,6 cm ³ .min ⁻¹	83
Tabela 4.7 - Parâmetros hidrodispersivos calculados a partir dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo CDE-2 sítios de sorção aos dados dos ensaios de deslocamento miscível da solução de PBZ na vazão de 0,4 cm ³ .min ⁻¹ e 1,6 cm ³ .min ⁻¹ para o Argissolo Amarelo e o Vertissolo e taxa de recuperação (BM) para ambos os solos.	83
Tabela 4.8 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste do modelo CDE-2 Sítios de Sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de Cultar na vazão de 0,4 cm ³ .min ⁻¹ e 1,6 cm ³ .min ⁻¹	84
Tabela 4.9 - Parâmetros hidrodispersivos calculados a partir dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo CDE-2 sítios de sorção aos dados dos ensaios de deslocamento miscível da solução de Cultar na vazão de 0,4 cm ³ .min ⁻¹ e 1,6 cm ³ .min ⁻¹ para o Argissolo Amarelo e o Vertissolo e taxa de recuperação (BM) para ambos os solos.....	84
Tabela 4.10 - Valores de K_D experimentais e estimados a partir das relações empíricas. .	86
Tabela 4.11 - Valores do índice de GUS.	88
Tabela A.1 - Valores dos parâmetros definidos e determinados experimentalmente para os ensaios de deslocamento miscível do KBr no Argissolo Amarelo e no Vertissolo nas vazões de 0,4 e 1,6 cm ³ min ⁻¹	115
Tabela A.2 – Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr na vazão de 0,4 e 1,6 cm ³ min ⁻¹	116
Tabela A.3 – Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste MIM a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr na vazão de 0,4 e 1,6 cm ³ min ⁻¹	117
Tabela A.4 – Parâmetros de transporte para o PBZ e CULTAR. Ajuste considerando o não-equilíbrio químico a dois sítios de sorção a uma vazão de ensaio de 0,4 cm ³ min ⁻¹ ...	122
Tabela A.5 – Parâmetros de transporte para o PBZ e CULTAR. Ajuste considerando o não-equilíbrio químico a dois sítios de sorção a uma vazão de ensaio de 1,6 cm ³ min ⁻¹ ...	125

LISTA DE SÍMBOLOS

C – Concentração na solução ($M.L^{-3}$).

C_0 - Concentração inicial ($M.L^{-3}$).

C_e - Concentração na solução em equilíbrio ($M.L^{-3}$).

C_m - Concentração na fase móvel ($M.L^{-3}$).

C_{im} - Concentração na fase imóvel ($M.L^{-3}$).

C_1 – Concentração móvel adimensionalizada.

C_2 – Concentração imóvel adimensionalizada.

$CO\%$ - Teor de carbono orgânico total.

D – Coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($L^2.T^{-1}$).

D_m - Coeficiente de dispersão hidrodinâmica na fase móvel ($L^2.T^{-1}$).

D_{im} - Coeficiente de dispersão hidrodinâmica na fase imóvel ($L^2.T^{-1}$).

D_o – Coeficiente de difusão molecular para a água livre ($L^2.T^{-1}$).

D_L – Coeficiente de dispersão longitudinal ($L^2.T^{-1}$).

D_T – Coeficiente de dispersão transversal ($L^2.T^{-1}$).

D^* - Coeficiente de difusão no solo ($L^2.T^{-1}$).

DT_{50} – Tempo de meia-vida (T).

FD – Fator de diluição.

f_{co} - Teor de carbono orgânico no solo.

$(1-f)$ - Fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio só ocorre ao longo do tempo.

f - Fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio é instantâneo.

$(1-f^*)$ - Fração de água imóvel.

f^* - Fração de água móvel.

K_D - Coeficiente de partição solo-solução ($L^3.M^{-1}$).

K_{OC} - Coeficiente de partição da molécula no carbono orgânico ($L^3.M^{-1}$).
 K_{OW} - Coeficiente de partição octanol-água ($L^3.M^{-1}$).
 K - Coeficiente de Freundlich ($L^3.M^{-1}$).
 k_1 - Taxa constante de sorção de primeira ordem ($M.M^{-1}T^{-1}$).
 k_2 - Taxa constante de sorção de segunda ordem ($M.M^{-1}T^{-1}$).
 k_i - Taxa de difusão intrapartícula ($M.M^{-1}T^{-1}$).
 k_s - Taxa inicial de sorção ($M.M^{-1}T^{-1}$).
 ℓ - Comprimento da coluna (L).
 m_0 - Momento de ordem zero.
 m_1 - Momento de ordem um.
 M_s - Massa de solo seca (M).
 N - Grau de linearidade da isoterma de sorção.
 Pe - Número de Péclet.
 q - Densidade de fluxo ($L.T^{-1}$).
 R - fator de retardo.
 S - Fração sorvida ($M.M^{-1}$).
 S_t - Capacidade de sorção ao longo do tempo ($M.M^{-1}$).
 S_{e1} - Capacidade de sorção em equilíbrio (cinética de primeira ordem) ($M.M^{-1}$).
 S_{e2} - Capacidade de sorção em equilíbrio (cinética de segunda ordem) ($M.M^{-1}$).
 S_m - Parcela do soluto sorvida na fase móvel ($M.M^{-1}$).
 S_{im} - Parcela do soluto sorvida na fase imóvel ($M.M^{-1}$).
 S_1 - Fração sorvida pelos sítios em equilíbrio de sorção ($M.M^{-1}$).
 S_2 - Fração sorvida pelos sítios cinéticos de sorção ($M.M^{-1}$).
 S_w - Solubilidade aquosa ($M.L^{-3}$).
 t - Tempo (T)
 t_0 - Tempo inicial (T).

t_{pulso} – Tempo de aplicação do pulso (T)

t_p – Tempo de permanência do soluto (T)

T – Tempo adimensionalizado.

T_0 - Tempo inicial adimensionalizado.

v – Velocidade média ($L \cdot T^{-1}$).

V_ℓ - Volume da parte líquida nos poros (L^3).

V_a – Volume da parte gasosa nos poros (L^3).

V_0 – Volume inicial de água dentro da coluna (L^3).

V_t – Volume total (L^3).

V_p – Volume de poros (L^3)

x – Coordenada espacial (L).

Z – Coordenada espacial adimensionalizada.

α - Coeficiente de transferência de massa

β - Coeficiente de partição entre as duas frações de água (MIM) ou em dois sítios de sorção (CDE-02 sítios)

ε - Porosidade.

λ - Coeficiente de dispersividade (L)

λ_L – Coeficiente de dispersividade longitudinal (L)

λ_T – Coeficiente de dispersividade transversal (L)

μ - Taxa de decaimento de primeira ordem (T^{-1})

μ_ℓ - Taxa de decaimento na fase líquida (T^{-1})

$\mu_{\ell,e}$ - Taxa de decaimento na fase líquida em equilíbrio (T^{-1})

$\mu_{\ell,m}$ - Taxa de decaimento na fase líquida móvel (T^{-1})

$\mu_{s,e}$ - Taxa de decaimento na fase sólida em equilíbrio (T^{-1})

$\mu_{s,m}$ - Taxa de decaimento na fase sólida móvel (T^{-1})

ϕ_j - Termos de fonte e sumidouro ($M.L^{-3}T^{-1}$)

ρ_d - Massa específica aparente do solo ($M.L^{-3}$)

ρ_g - Massa específica dos grãos ($M.L^{-3}$)

θ - Umidade volumétrica total ($L^3.L^{-3}$)

θ_r - Umidade volumétrica residual ($L^3.L^{-3}$)

θ_s - Umidade volumétrica na saturação ($L^3.L^{-3}$)

θ_m - Umidade volumétrica na fração móvel ($L^3.L^{-3}$).

θ_{im} - Umidade volumétrica na fração imóvel ($L^3.L^{-3}$).

ω - Coeficiente de Danköler

LISTA DE ABREVIATURAS

PBZ – Paclobutrazol puro,

Cultar – Paclobutrazol formulado,

CDE – Modelo convecção –dispersão,

CDE-MIM – Modelo convecção-dispersão a duas regiões de água móvel-imóvel,

CDE-02 Sítios de sorção - Modelo convecção-dispersão a dois Sítios de Sorção.

CLAE- Cromatografia de alta eficiência.

MO – Matéria orgânica.

RESUMO

O aumento nas áreas cultivadas com manga, no mundo e no Brasil, conduziu a um aumento no uso de reguladores de crescimento vegetal, como o paclobutrazol. Apesar da grande quantidade de paclobutrazol que é aplicada às culturas e do risco de contaminação dos aquíferos associados a essa molécula, seu destino no solo ainda não está claro e é pobremente documentado. Neste trabalho foram estudadas as interações físico-químicas e os mecanismos envolvidos no transporte da molécula do paclobutrazol na forma pura e formulada/comercial (Cultar[®] 250 SC), em dois solos com plantio de manga (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins) irrigada, sem histórico de aplicação deste composto: um Argissolo-Amarelo da estação experimental de Bebedouro, Petrolina-PE e um Vertissolo da estação experimental de Mandacaru, Juazeiro-BA, ambas pertencentes à EMBRAPA Semi-Árido. Os ensaios de cinética, as isotermas de sorção do paclobutrazol e os ensaios de deslocamento miscível em colunas de solos com KBr e o paclobutrazol, nas vazões de 0,4 e 1,6 cm³ min⁻¹, foram realizados em laboratório a 25°C. A concentração de paclobutrazol foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A identificação dos mecanismos envolvidos no processo de transporte e a determinação dos parâmetros hidrodispersivos, por intermédio das curvas de eluição do KBr e do paclobutrazol, foram realizadas utilizando os modelos CDE (Convecção – Dispersão), CDE-MIM (duas regiões de água Móvel e IMóvel) e CDE a 2 Sítios de Sorção por intermédio do programa CXTFIT 2.0. Para os solos, a cinética de sorção do paclobutrazol é melhor descrita com um modelo de segunda ordem e as isotermas de sorção são lineares. Para ambos os solos, a interação do paclobutrazol ocorre preponderantemente com a matéria orgânica, e praticamente inexistente com os argilominerais. No caso do Argissolo Amarelo, alguma interação ocorre com o óxido de ferro, a goethita. No transporte do paclobutrazol, o não-equilíbrio químico ocorre em ambos os solos; a taxa de recuperação é menor para a vazão de 0,4 cm³ min⁻¹; a quantidade não-recuperada pode ser sobretudo atribuída à histerese no processo de sorção, sendo a dessorção mais lenta que a sorção, e a sorção irreversível. O modelo CDE a 2 Sítios de Sorção representa adequadamente os dados experimentais das curvas de eluição do paclobutrazol. O paclobutrazol é mais facilmente transportado no Vertissolo que no Argissolo Amarelo. E, finalmente, os resultados obtidos no presente trabalho mostram que o paclobutrazol, utilizado em pomares com manga irrigada cujos solos foram o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo, oferece risco real de contaminação das águas subterrâneas da região.

Palavras chaves : manga; paclobutrazol, transporte, sorção.

ABSTRACT

The increase in soil areas cultivated with mangoes all over the world, including Brazil, led to an increasing use of the growth regulator known as the paclobutrazol. Surprisingly and despite the huge amounts of PBZ applied to crops and the groundwater contamination risk associated with this molecule, its fate in soils is still unclear and poorly documented. In this work, the physical chemical interactions and the transport mechanisms of paclobutrazol molecule pure and formulated (Cultar[®] 250 SC) forms were studied, in two soils of irrigated mango (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins) in orchards with no historical use of PBZ. They were an Argisol and a Vertisol respectively from Bebedouro and Mandacaru Experimental Stations of the Brazilian Organization for Agriculture and Animal Research (EMBRAPA Semi-Arid) in the Municipalities of Petrolina, PE, and Juazeiro, BA. The sorption kinetics and isotherms experiments and essays of miscible displacement in soil columns with KBr and paclobutrazol, at discharge of 0,4 and 1,6 cm³ min⁻¹, were carried out in the laboratory at 25°C and PBZ concentration was determined by high performance liquid chromatography (HPLC). The identification of the transport mechanisms and the determination of hydrodispersive parameters by KBr and paclobutrazol breakthrough curves BTCs was accomplished with the CDE model (equilibrium Convection–Dispersion Equation), CDE-MIM model (a non-equilibrium two-region Mobile–IMmobile model) and CDE two-Site Sorption model (a non-equilibrium two-site sorption) using a curve fitting program, CXTFIT 2.0. For both soils, the PBZ kinetic sorption was fast and best described as a second order model and the sorption isotherms are linear; the reactivity of PBZ with organic matter is dominant although has practically nonexistent reactivity of PBZ with the clay minerals. Although some interactions of PBZ with iron oxides (goethite) occur in the Argisol. In the paclobutrazol transport, the chemical non-equilibrium occur for both soils; the recovery is less for discharge of 0.4 cm³ min⁻¹; The quantity not recuperated can be due to chemical irreversible or hysteretic sorption, defined as fast attachment and much slower detachment. The CDE two-Site Sorption model adequately represents the paclobutrazol BTCs experimental data. The paclobutrazol is more easily transported in the Vertisol than in the Argisol. And, finally, the results obtained in the present work show that the paclobutrazol, used at irrigated mango orchards in which the soils are Argisol and Vertisol, offers real risk of aquifer contamination in the region.

Key words : mango; paclobutrazol, transport, sorption.

1. INTRODUÇÃO

A manga é o fruto tropical mais produzido no mundo (aproximadamente 50% de todos os frutos tropicais produzidos) e é um importante produto agrícola para a economia de países em desenvolvimento (Jedele et al., 2003). Em 2004, a FAO (Food and Agriculture Organization) estimou a produção mundial de mangas em mais de 26 milhões de toneladas. Com 10,8 milhões, a Índia responde por 41% da produção mundial de mangas, seguida pela China (3,6 milhões de toneladas), Tailândia (1,7 milhões de toneladas), México (1,5 milhões de toneladas), Paquistão (1,09 milhões de toneladas), Indonésia (1,01 milhões de toneladas), Filipinas (0,97 milhões de toneladas) e Brasil (0,85 milhões de toneladas) (FAO Statistics, 2005).

O Brasil é o terceiro maior exportador mundial de manga, após o México e a Índia, com cerca de 138 mil toneladas (FAO Statistics, 2005). Essa posição no ranking mundial se deve, principalmente, às ótimas condições ambientais da região associadas a modernas tecnologias de produção, como o uso de fito-reguladores. O principal grupo de reguladores de crescimento atua inibindo a síntese da giberelina, hormônio responsável pelo crescimento da planta (Fletcher et al., 2000).

No Vale do São Francisco, na região do Semi-Árido do Nordeste do Brasil, está situado um dos mais importantes pólos brasileiros de agricultura irrigada, tendo a cultura da manga expressiva representatividade na pauta de exportação de frutos. Fazem parte do perímetro irrigado do São Francisco: o Pólo de Mandacaru, em Juazeiro-BA e o Pólo de Bebedouro, em Petrolina-PE, com área total de aproximadamente 45.000 ha. Ambos os pólos são grandes produtores de manga para exportação. De forma a suprir a demanda do fruto para exportação, são utilizados fito-reguladores para a indução floral, garantindo a produção de frutos por todo o ano. O fito-regulador mais usado é o paclobutrazol. Esse composto é utilizado na cultura da manga para o controle do crescimento, redução da poda

e manipulação do cultivo para expansão da produção (Silva et al., 2003). O paclobutrazol é geralmente aplicado anualmente no solo, na zona das raízes, ou no dossel arbóreo, porém a aplicação no solo tem apresentado melhor eficiência (Singh, 2000). O aumento nas áreas cultivadas com manga, no mundo e no Brasil, conduziu a um aumento no uso de reguladores de crescimento como o paclobutrazol. Apesar da vantagem associada à produtividade, esse regulador de crescimento permanece ativo no solo por muitos anos, podendo afetar severamente o crescimento e o desenvolvimento dos cultivos subsequentes pela redução do vigor vegetativo (Attyia et al., 1983; Hampton, 1988).

Infelizmente, segundo dados da Embrapa Meio Ambiente, para compensar perdas que ocorrem durante as aplicações, as dosagens de agroquímicos são exageradas. Em 1996, a Embrapa Meio Ambiente realizou ensaio de campo com pulverização aérea de herbicidas, comprovando que cerca de 47% dos produtos não atinge o alvo. O resultado disso são altos teores de resíduos na água e no solo, além de resistência biológica a esses elementos. Especula-se que a superdosagem do paclobutrazol seja uma das causas da redução da floração da mangueira em algumas épocas do ano, acarretando prejuízos para os produtores; outro fator preocupante é o acúmulo de paclobutrazol no solo, tornando a região vulnerável à contaminação.

Estudo recente sobre a análise de risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas da região do submédio São Francisco constatou a presença do paclobutrazol em águas subterrâneas, destacando essa substância como um contaminante em potencial para a região (Ferracini et al., 2001; EMBRAPA Meio Ambiente, 2004). Apesar da grande quantidade de paclobutrazol que é aplicada às culturas e do risco de contaminação dos aquíferos associados a essa molécula, seu destino no solo ainda não está claro e é pobremente documentado. Em particular, o conhecimento da capacidade desse produto de interagir com a fase sólida e a sua mobilidade em solos naturais, sobretudo os solos do Semi-Árido, é incipiente. No que concerne à persistência, algumas informações sobre o paclobutrazol em solos tropicais são disponíveis; Silva et al. (2003) por exemplo, demonstraram que o paclobutrazol é lentamente degradado e apresenta meia-vida de 95 dias.

Nos últimos anos, alguns trabalhos vêm sendo realizados visando apenas diagnosticar o impacto ambiental da aplicação do paclobutrazol; porém, nenhuma pesquisa, até agora, estudou os processos e mecanismos envolvidos no destino desse composto no solo. Considerando o potencial deste regulador na redução do crescimento vegetativo da mangueira e a sua persistência em solo, aliado à falta de informação sobre o comportamento dessa molécula no sistema solo-aquífero, é imprescindível estudar os mecanismos e processos envolvidos no transporte e sorção do paclobutrazol a partir do ponto de entrada no ambiente. Este trabalho tem como objetivo geral estudar as interações físico-químicas e os mecanismos envolvidos no transporte da molécula do paclobutrazol (PBZ) na forma pura (Sigma Aldrich) e formulada/comercial, o Cultar[®] 250 SC (Syngenta), em dois solos distintos: um Argissolo Amarelo e um Vertissolo; o Argissolo Amarelo do perímetro irrigado de Bebedouro e o Vertissolo do perímetro de Mandacaru, do Pólo de Petrolina-PE/ Juazeiro-BA, ambos situados no Vale do São Francisco. Espera-se que seus resultados possam contribuir para uma maior conscientização ambiental pelo uso racional de agroquímicos e, conseqüentemente, em melhorias no que diz respeito à proteção do meio ambiente e dos recursos naturais, uma vez que, para uma agricultura sustentável, normalmente são estabelecidos três objetivos principais: (1) melhorar o ambiente e proteger os recursos naturais, (2) aumentar a renda do produtor, e (3) melhorar a equidade social e econômica da sociedade rural.

O trabalho apresenta o seguinte desenvolvimento:

2. Revisão de Literatura. Este capítulo está subdividido em quatro partes. A primeira parte consiste na apresentação da molécula paclobutrazol; nesta seção está inserida a forma de aplicação do PBZ em solos, problemas associados ao uso indiscriminado do produto, efeito biológico em seres humanos, seu efeito na atmosfera, mobilidade nos solos e risco de contaminação, bem como a dinâmica de agroquímicos em solos. A segunda parte trata dos elementos que influenciam no transporte e destino de agroquímicos em solos. A terceira parte foi destinada aos mecanismos de sorção de agroquímicos e, por fim, a quarta e última parte, que detalha os mecanismos de transferência no meio poroso.

3. Materiais e Métodos. O terceiro capítulo detalha os solos utilizados nos estudos, um Argissolo-Amarelo e um Vertissolo, e suas caracterizações físico-químicas; os solutos utilizados: o KBr (traçador) e o paclobutrazol (PBZ) na forma pura (Sigma Aldrich) e formulada/comercial, o Cultar[®] 250 SC (Syngenta), e suas determinações. Os experimentos foram divididos em duas partes: uma relativa às interações físico-químicas, que envolvem estudos das cinéticas de sorção e das isothermas de adsorção, e outra relacionada ao transporte. Todo o procedimento experimental para estudo das interações físico-químicas, ensaios em “batch”, e para o transporte ensaios em colunas, bem como modelos utilizados, são detalhados nesta seção.

4. Resultados e Discussões. Este capítulo está dividido em três partes: i) interações físico-químicas, ii) transporte, e iii) estudo da mobilidade do paclobutrazol em solos. No intuito de simplificar/facilitar a apresentação e a discussão dos resultados, o paclobutrazol (PBZ) puro e formulado/comercial serão denominados de PBZ e de Cultar, respectivamente. A parte referente ao transporte está sub-dividida em duas: a primeira corresponde à caracterização hidrodispersiva; os modelos para ajuste dos dados experimentais são o CDE (convecção-dispersão) e o CDE-MIM (convecção dispersão a duas regiões – água móvel-imóvel). A segunda parte corresponde ao transporte do PBZ e do Cultar; nesta etapa utilizou-se o modelo CDE a 2 sítios de sorção. A identificação dos mecanismos envolvidos no processo de transporte e a determinação dos parâmetros hidrodispersivos, por intermédio das curvas de eluição do KBr e do paclobutrazol, foram realizadas utilizando o programa CXTFIT 2.0. A terceira e última parte trata da mobilidade do paclobutrazol, Cultar, em solos utilizando o índice de GUS como ferramenta auxiliar para a avaliação do risco de contaminação de águas subterrâneas.

5. Conclusões. Neste capítulo são sintetizados os resultados obtidos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O PACLOBUTRAZOL

O paclobutrazol, PBZ ([2RS, 3RS]-1-(4-clorofenil)-4,4-dimetil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)pentan-3-ol, é um regulador de crescimento utilizado em sistemas agrícolas com o propósito de controlar o crescimento vegetativo, aumentando a capacidade reprodutiva da planta, inibindo a síntese das giberelinas¹. Ele é utilizado em inúmeras culturas para o controle do crescimento, redução da poda e manipulação do cultivo para a expansão da produção. O grau de resposta no crescimento e floração varia com o método de aplicação do produto e com a concentração utilizada (Silva;Fay, 2003).

O PBZ pode ser aplicado nas folhas ou diretamente no solo. É absorvido passivamente pelas raízes, caule e folhas e tem movimento acropétalo dentro da planta, movendo-se pelo xilema para as folhas e os brotos. A forma de aplicação mais eficiente é feita pela diluição do produto em um ou dois litros de água, que depois é despejado junto ao colo da planta ou na projeção da copa (Foto 2.1a). É importante que essa área seja irrigada logo após a aplicação, pois é a água que leva o produto até as raízes, para ser absorvido pelas plantas. O PBZ deve ser aplicado depois da emissão de, pelo menos, dois fluxos vegetativos, após a poda pós-colheita (Foto 2.1b).

1. Giberelinas – Hormônios que controlam o crescimento e o desenvolvimento de vegetais, intermediando a resposta da planta à variação da luminosidade e da temperatura. Existem 126 substâncias conhecidas como giberelinas.



(a)



(b)

Foto 2.1 - Aplicação do paclobutrazol. (a) No colo da planta. (b) Após 2ª emissão de fluxo vegetativo.

Uma das decisões mais difíceis quanto à aplicação do PBZ é a determinação da dose de aplicação. De um modo geral, o PBZ é aplicado à razão de um grama do produto formulado por metro de diâmetro de copa (recomendação do fabricante). Entretanto, o que se verifica é que essa recomendação, embora se ajuste para plantas entre 3 e 5 m de diâmetro da copa, fica excessiva para plantas de diâmetro inferior e insuficiente para plantas maiores (Mouco; Albuquerque, 2004).

2.1.1. Efeito biológico nos seres humanos

O paclobutrazol pode ser facilmente absorvido pelos organismos, pois possui baixa solubilidade em água e alta afinidade por gorduras. Quando essa absorção excede a velocidade de eliminação, ocorre seu acúmulo, isto é, a bioconcentração do composto (Spacie; Hamelink, 1985). Esse fenômeno é de grande importância, tanto na manifestação dos efeitos subletais de agroquímicos em organismos não-alvo, quanto na prevenção de contaminação de fontes protéicas de consumo humano (Kanazawa, 1981).

Vergieva (1998), que testou a exposição ao paclobutrazol em ratas Wistar nas concentrações de 50, 200 e 500 mg.kg⁻¹, observou algumas mal-formações fetais em

decorrência da exposição única, principalmente na maior dose (500 mg.kg^{-1}), não sendo observadas, porém, quaisquer alterações na dose de 50 mg.kg^{-1} .

Um estudo realizado por Nielsen;Andersen (2001) permitiu avaliar a absorção pela pele humana de três agroquímicos: methiocarb, pirimicarb e paclobutrazol, admitindo o uso e não-uso de luvas. Os autores observaram que o paclobutrazol foi mais rapidamente absorvido pela pele e essa absorção aumenta com o tempo de exposição e concentração do agroquímico, e que as luvas de nitrilo são as que mais protegem a pele no caso de contato prolongado.

Segundo Worthing;Hance (1994), o valor estimado da ingestão diária aceitável (IDA) para o paclobutrazol é de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ de peso corpóreo. A concentração máxima permitida do ingrediente ativo em corpos de água, para evitar efeitos adversos quanto ao consumo do peixe, seria equivalente a $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Este valor foi estimado considerando-se o peso de um indivíduo adulto de 70 kg que consumiria diariamente 500 g do peixe, sendo que essa concentração na água seria atingida pela aplicação direta da dose máxima recomendada do paclobutrazol ($3,0 \text{ kg.ha}^{-1}$ de ingrediente ativo) sobre uma lâmina de água de 150 cm.

2.1.2. Características ambientais

Estudos realizados têm comprovado a persistência do paclobutrazol, que varia com o tipo de solo e condições climáticas.

Na cultura do morango, foi observado que os resíduos de paclobutrazol permaneciam ativos no solo por, pelo menos, onze meses após a última aplicação do produto (McArthur;Eaton, 1987).

Chand;Lembi (1994), estudando a dissipação de compostos inibidores da síntese de giberelina em ambiente aquático, encontraram uma meia-vida de 24,4 dias para o paclobutrazol, enquanto que no solo não houve dissipação até a amostragem, 168 dias após a aplicação do produto.

Jackson, et al. (1996) observaram tempo de meia-vida do paclobutrazol em meio estéril de 4,5 anos (a 25°C).

Adriansen;Ogaard (1997) verificaram que, após uma hora da aplicação, os resíduos do paclobutrazol em solução nutritiva eram de 54 a 64 % do valor inicial aplicado. Eles observaram que o conteúdo do produto aplicado na solução nutritiva diminuía gradualmente, sendo que no florescimento ainda permaneciam 13 a 20 % da quantidade aplicada; quantidades mínimas foram degradadas após uma semana e 23 % após quatro semanas.

O paclobutrazol pode ser lixiviado em solos arenosos com baixo teor de matéria orgânica e não é fotodegradado após exposição à luz do sol por 10 dias. Trabalhos têm comprovado que ele degrada aerobicamente no solo por um tempo de meia-vida em torno de 1-7 meses dependendo do tipo de solo e não se espera que sofra hidrólise quando depositado no meio ambiente (EPA-Environmental Protection Agency).

Na falta de parâmetros experimentais, em geral considera-se o tempo de meia-vida do paclobutrazol no solo é em torno de 200 dias. O coeficiente de partição do paclobutrazol no carbono orgânico K_{OC} é em torno de 400 mL.g^{-1} (Vogue et. al., 1994). Segundo Goss (1992), em solos orgânicos raramente ocorre perda de agroquímico por “escoamento superficial” e lixiviação, e agroquímicos com K_{OC} acima de 300 mL.g^{-1} são fortemente adsorvidos pela matéria orgânica. A solubilidade do paclobutrazol em água é de 35 mg.L^{-1} a 25° C . O produto tem alto potencial para ser lixiviado em solos com baixo teor de matéria orgânica e é levemente volátil.

2.1.2.1. Risco de contaminação das águas subterrâneas pelo paclobutrazol

Sharma;Awasthi (2005) constataram o efeito cumulativo dos resíduos de PBZ em solos e que esses resíduos persistiam no solo por cerca de 20 meses após a sua aplicação. Esse estudo mostrou que o uso de paclobutrazol em mangueiras em doses recomendadas pode não deixar altos resíduos de PBZ nos frutos que possam causar algum risco para a saúde humana. Porém, em áreas onde o paclobutrazol é aplicado regularmente não pode ser descartado o risco de contaminação ambiental devido aos resíduos persistentes no solo por muito tempo. Os autores ainda reafirmaram a necessidade de estudar o potencial de lixiviação do paclobutrazol em solos.

Alguns métodos vêm sendo utilizados para avaliar o risco de contaminação de águas subterrâneas. São eles: os critérios de “screening” da EPA (“Environmental Protection Agency”) (Cohen et al., 1995) e o índice de *GUS* (“Groundwater Ubiquity Score”) (Funari et al., 1991). Os critérios da EPA levam em conta as seguintes características do paclobutrazol:

- a) solubilidade em água $> 30 \text{ mg.L}^{-1}$;
- b) coeficiente de partição no carbono orgânico: $K_{OC} < 300-500 \text{ mL.g}^{-1}$;
- c) constante de Henry: $KH < 10^{-2} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$;
- d) meia-vida no solo (DT_{50} no solo) $> 14-21$ dias;
- e) meia-vida na água (DT_{50} na água) > 175 dias.

Nesse critério também devem ser consideradas as condições de campo que favorecem a percolação no solo, ou seja, pluviosidade anual $> 250 \text{ mm}$; presença de solo poroso e presença de aquífero não-confinado.

A análise utilizando o índice de *GUS* é realizada mediante fórmula matemática tendo como parâmetros os valores de meia-vida do composto no solo e do coeficiente de sorção à matéria orgânica do solo, de acordo com a seguinte equação:

$$GUS = \log(DT_{50})(4 - \log K_{OC}) \quad (2.1)$$

sendo DT_{50} a meia-vida do produto no solo.

Uma vez determinado o índice de *GUS*, o paclobutrazol é classificado em função dos seguintes critérios:

- a) $GUS \leq 1,8$ Não sofre lixiviação.
- b) $1,8 < GUS < 2,8$ Faixa de transição.
- c) $GUS \geq 2,8$ Provável lixiviação.

O valor do índice de *GUS* serve como ferramenta auxiliar para a identificação de agroquímicos a serem priorizados nas atividades de monitoramento ambiental “in loco”. Permite a identificação do provável compartimento em que o composto deve ser monitorado, no caso de sedimento ou água. O valor *GUS* do paclobutrazol considerando DT_{50} de 175 dias é em torno de 3,14.

Segundo Cohen et al. (1995), os compostos classificados na faixa de transição e de lixiviação provável, de acordo com o valor do índice de *GUS*, requerem investigação adicional mediante métodos mais detalhados. De acordo com esses autores, os princípios ativos classificados como improváveis de sofrer lixiviação podem, seguramente, ser considerados como não-contaminantes de águas subterrâneas. Estudando a análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas na região do submédio São Francisco, Ferracini et al (2001), de acordo com Cohen et al. (1995) e os critérios da EPA, afirmaram que o paclobutrazol é um contaminante em potencial de águas subterrâneas para a região.

2.1.3. Dinâmica de agroquímicos no meio ambiente

Quando aplicado às folhas, o agroquímico pode ser absorvido pelas plantas e manifestar seu mecanismo de ação, o que é desejável. Pode ser transformado, retido e, caso nenhum desses processos ocorra, a molécula pode ser transportada para diferentes compartimentos do ambiente. A Figura 2.1 mostra, de forma esquemática, as diferentes rotas percorridas pelo composto orgânico.

Alcançando o solo, parte da molécula pode sofrer volatilização, outra parcela pode escoar superficialmente e contaminar corpos d'água superficiais, em alguns casos ser lixiviada e, conseqüentemente, contaminar aquíferos. Durante o transporte, pode ficar retida no solo, retardando ou até mesmo impedindo o seu movimento ao longo do perfil. Aprisionada ao solo, pode ficar sujeita à degradação química e/ou microbiológica, gerando metabólitos, algumas vezes até mais perigosos que a molécula original e, em alguns casos, chegar até a mineralização.

Devido à presença prolongada de muitas moléculas no solo, a retenção desempenha um papel preponderante no comportamento dos agroquímicos, bem como na segurança do ambiente. Por isso, é necessário conhecer bem o ambiente em que a molécula está inserida a fim de melhor compreender a sua dinâmica no meio, bem como os mecanismos envolvidos.

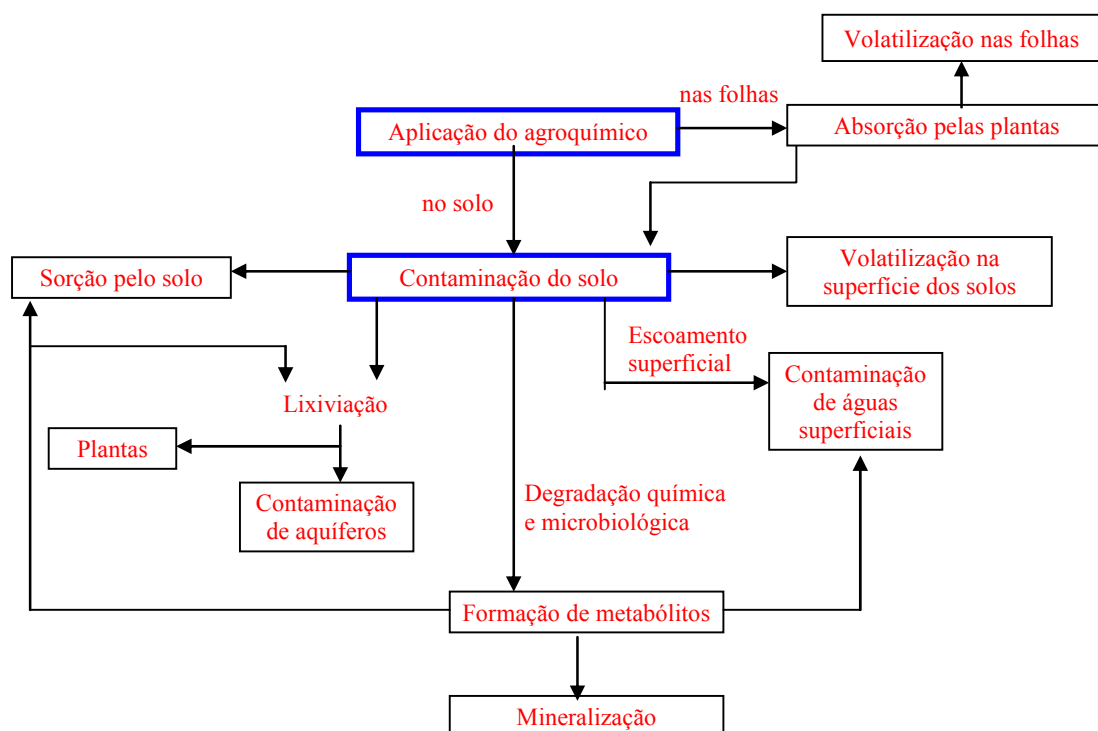


Figura 2.1 - Esquematização do movimento de agroquímicos.

2.2. ELEMENTOS QUE INFLUENCIAM NO TRANSPORTE E NO DESTINO DE AGROQUÍMICOS EM SOLOS

O transporte e o destino de agroquímicos em solos são influenciados por três elementos: o solo, a solução do solo e a molécula. As características físico-químicas desses elementos determinam o grau de interação agroquímico-solo.

2.2.1. O solo

Em geral, o solo é o meio no qual as substâncias na forma de solução e/ou suspensão podem ser transportadas e/ou sorvidas. O solo pode ser definido como um produto da alteração de rochas devido à ação de agentes climáticos e biológicos (Musy e Soutier, 1991). O solo funciona como um filtro bio-físico-químico, que permite a fixação, degradação e transformação de substâncias, bem como seu avanço em direção às águas subterrâneas. Tanto a textura como a estrutura do solo influenciam diretamente no comportamento dos agroquímicos. A distribuição dos tamanhos dos poros influi particularmente nos processos de transferência envolvendo a difusão dos agroquímicos em microporos (Martins, 1993). Porém, a sua composição mineralógica e o teor e tipo da matéria orgânica desempenham papel preponderante no processo de interação solo-agroquímico.

Dentre os minerais do solo, os argilo-minerais e os óxidos, em geral, são muito importantes no processo de sorção, devido à sua capacidade de trocar íons e à sua grande superfície específica (100 g de argila podem ter uma superfície específica de até 10 ha), o que lhes confere uma forte capacidade de sorção e de troca catiônica (Sposito, 1984). Os cátions trocáveis de argila intervêm no processo de interação solo-solução, entrando em competição com as moléculas do soluto pelos sítios de sorção. Dentre os argilo-minerais mais estudados estão as caulinitas, ilitas e montmorilonitas, que possuem superfície específica e capacidade de troca iônica diferenciadas. Pode-se definir capacidade de troca catiônica como o número total de cátions trocáveis que um solo pode reter. Ela é expressa em termos de $\text{cmol}_c.\text{dm}^{-3}$ de solo (Tan, 1993).

Na matéria orgânica, os grupos funcionais ácidos fúlvicos e ácidos húmicos são grandes responsáveis pela troca catiônica no solo e a sua capacidade de sorção não deve ser de forma alguma desprezada (Calvet, 1988; Martins, 1993). A presença de certo teor de matéria orgânica pode provocar interações do tipo hidrofóbicas (partição entre duas fases). Brusseau et al. (1991b) avaliaram o efeito da matéria orgânica no processo de sorção, utilizando amostras de solo tratadas com peróxido de hidrogênio para reduzir o carbono

orgânico no solo e observaram que, para compostos orgânicos hidrofóbicos, a sorção é geralmente controlada pelo teor de matéria orgânica.

Uma significativa proporção das moléculas de agroquímicos aplicadas na agricultura permanece no solo como resíduos-ligados, que é o nome dado à interação entre espécies químicas originadas da transformação ou não de agroquímicos com as substâncias húmicas do solo, sendo esses resíduos não passíveis de extração por métodos que não alterem significativamente a natureza da molécula (Führ, 1989). A matéria orgânica é a principal responsável pela formação desses resíduos. O resíduo-ligado pode ser formado não só com as frações húmicas solúveis em água, como também com as altamente polimerizadas, não-solúveis (Andreux et al., 1993); pode ser acumulado na superfície dos solos, dificultando a sua degradação, em alguns casos até bloqueando a sua transformação. Especula-se que os resíduos ligados possam ser liberados para a solução, na forma original, ou talvez numa forma mais tóxica que a original, devido à degradação da matéria orgânica pelos microorganismos do solo (Metzger et al., 1999).

2.2.2. A solução do solo

Dependendo da atividade interfacial da solução do solo, os fenômenos físico-químicos, como a adsorção, trocas iônicas, etc., são intensificados (Hillel, 1998).

O excesso de sal pode provocar aumento ou diminuição da solubilidade de agroquímicos. Por exemplo, as moléculas neutras ou levemente básicas, como é o caso das triazinas (Green; Karickhoff, 1990) podem ter sua solubilidade diminuída, ao passo que as levemente ácidas podem ter sua solubilidade aumentada, por exemplo, o Picloram (Calvet et al., 1980) ou o Pentaclorofenol (Martins, 1993). Esses efeitos são geralmente explicados devido às variações de forças eletrostáticas na solução (Sposito 1989).

Contudo, supondo que a força iônica seja elevada, o efeito na solubilidade é geralmente negativo, provocando um processo de exclusão da fase aquosa ou de precipitação, favorecendo as interações com a superfície sólida (Martins, 1993). A Figura 2.2 mostra o efeito da força iônica nas curvas de eluição do Naftaleno (Lee et al., 2002).

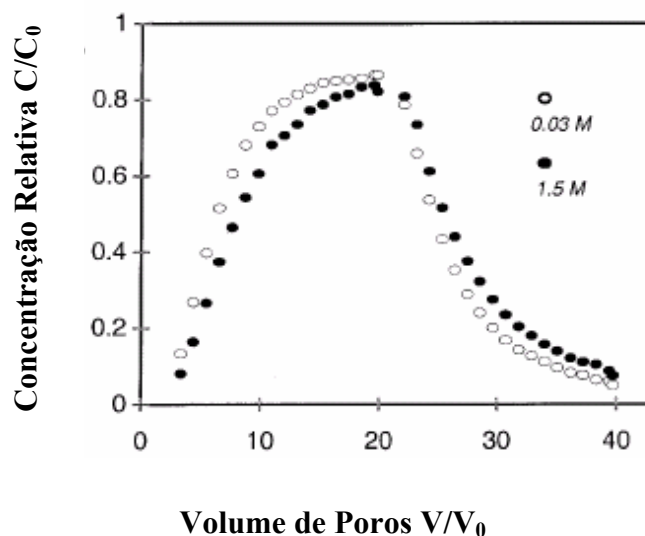


Figura 2.2 - Efeito da força iônica nas curvas de eluição do Naftaleno (Lee et al., 2002).

A composição iônica da solução do solo pode influenciar diretamente o comportamento dos agroquímicos. É o caso particular de cátions como Fe^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} que podem, em certos casos, provocar a formação de sais. Na maioria dos casos, a presença de cátions acarreta uma diminuição na concentração do composto químico na solução (Calvet et al., 1980), seja por coprecipitação ou por sorção do soluto em óxidos metálicos (Belkessam, 1993), em particular de ferro e alumínio.

O tipo de íon envolvido no processo de troca iônica solo-solução pode ocasionar o fenômeno de expansão/contração da dupla camada, um dos fatores que mais influencia o transporte de substâncias através do solo. A contração da dupla camada é devido, por exemplo, à substituição de cátions monovalentes por cátions bivalentes, na superfície das partículas coloidais, aumentando os espaços vazios entre as partículas e conseqüentemente a condutividade hidráulica, acelerando o avanço do fluido percolante. Se determinada troca iônica vier a favorecer a expansão da dupla camada, analogamente ocorrerá o contrário, a condutividade hidráulica irá diminuir e o avanço do fluido percolante será retardado (Costa, 2002).

A temperatura da solução do solo pode afetar a solubilidade dos agroquímicos, aumentando ou diminuindo a atividade das moléculas dissolvidas. Um aumento de solubilidade, em geral, diminui a interação do composto com a superfície sólida. Um aumento de temperatura pode aumentar a afinidade entre os ácidos húmicos ou as argilas e certos compostos como a atrazina ou o bromacil (Calvet , 1988).

O pH da solução do solo é uma das características principais que governam as interações sólido-líquido das moléculas ionizáveis e faz variar a solubilidade das moléculas não-ionizáveis, modificando a carga das superfícies minerais ou orgânicas, determinando assim o mecanismo de interação preponderante (Sposito, 1989). No caso de moléculas neutras, hidrofóbicas, a interação ocorre com a matéria orgânica e independe das variações de pH no solo.

O efeito do aumento do pH pode ser responsável pela solubilização da matéria orgânica, aumentando assim a hidrossolubilidade de compostos hidrofóbicos (Nkedi-Kizza et al., 1985; Curtis et al., 1986; Barriuso et al., 1992).

Uma diminuição do pH pode aumentar a concentração de sais na solução, causando uma modificação na força iônica da solução. Uma pequena diminuição do pH causa variações de carga da estrutura química do solo, gerando hidrólise da superfície cristalina das argilas com a aparição de íons Al^{3+} e Fe^{3+} , gerando hidróxidos muito reativos (Koskinen;Harper, 1990).

O processo de troca iônica é influenciado pelo pH da solução. Para soluções ácidas, tem-se uma alta concentração do íon H^{+} , que bloqueia a substituição por outros cátions, resultando em uma menor troca catiônica em relação a soluções alcalinas (LaGrega, 1994). Em geral, a capacidade de troca catiônica cresce com o aumento do pH na solução do solo. Isto ocorre devido ao aumento do nível de dissociação de hidroxila (OH^{-}) nas extremidades e nas superfícies das partículas de argila, resultando em aumento da carga líquida negativa das mesmas. Ao contrário do que ocorre com os cátions, a adsorção de ânions é geralmente estimulada em ambientes ácidos. Para valores de pH maiores que oito, a capacidade de troca catiônica (CTC) é consideravelmente maior, enquanto que, para valores abaixo de quatro, a troca aniônica pode ser significativa (Bonaparte, 1982). Russel;Russel, (1968) estudaram os ganhos percentuais de CTC com as mudanças no pH para dois tipos de

argilominerais (Tabela 2.1)

Tabela 2.1 - Variação da CTC ($\text{cmol}_c/\text{dm}^3$) em função do pH do meio.

	Tipo de argila	pH 2,5 a 6,0	pH 7,0	Aumento	% de aumento
CTC	Caulinita	4	10	6	150
($\text{cmol}_c/\text{dm}^3$)	Montmorilonita	95	100	5	5,3

Fonte: Russel; Russel (1968).

Na Tabela 2.1, o aumento da CTC foi em termos absolutos, aproximadamente igual nos dois argilominerais (6 e 5 $\text{cmol}_c.\text{dm}^{-3}$). Entretanto, em termos relativos, o aumento na caulinita foi muito maior. Na faixa mais baixa de pH (entre 2,5 e 6,0), a CTC praticamente não se alterou; porém, com a elevação do pH a 7,0, houve sensível liberação de cargas dependentes de pH, com profundas implicações em uma maior retenção de cátions nas caulinitas.

A influência do pH do meio na capacidade de troca catiônica (CTC) será tanto maior, quanto maior for a presença de espécies de minerais de argila, com dominância de cargas dependentes de pH e/ou, matéria orgânica que, praticamente, só apresenta essa característica.

2.2.3. Molécula

A estrutura química da molécula e suas propriedades moleculares influenciam na natureza da ligação com a matriz sorvente.

A estrutura eletrônica, que corresponde à distribuição de cargas eletrônicas dentro da molécula, é um parâmetro importante porque é responsável pela formação de ligações carga-dipolo e dipolo-dipolo, no caso de moléculas polares ou de ligações covalentes, ou

troca iônica para moléculas ionizáveis, como por exemplo, o diquat ou paraquat (Calvet et al., 1980), ou o dinoseb (Martins;Mermoud, 1998).

A aptidão das moléculas a se ionizar modifica um pouco os mecanismos que intervêm nos processos de retenção. Uma molécula ionizada interage eletrostaticamente com o solo devido à presença de muitos sítios de ionização na parte sólida do solo. Quanto à ionização, as moléculas podem ser ionizáveis provenientes de ácidos fracos (fenóis, ácidos carboxílicos, etc...) e de bases fracas (triazinas, uréias, etc...) e as moléculas não-ionizáveis (hidrofóbicas) tendem a se particionar entre a água e a matéria orgânica do solo (Chiou et al., 1979). As moléculas ionizáveis, por sua vez, podem interagir com a matéria orgânica desde que apresentem funções hidrofóbicas (Martins, 1993).

O tamanho da molécula influencia no processo de sorção; quanto maior a molécula, menor é a sua solubilidade em água e maior é a tendência de se precipitar e interagir com a superfície sólida. Quanto maior o tamanho da molécula, mais demorada é a sua difusão, sendo limitada por uma taxa de fixação (Brusseau;Rao. 1991, Brusseau et al., 1991b).

A lipofilia representa a afinidade de uma molécula ou de um fragmento por um ambiente lipofílico. Um outro aspecto importante da lipofilia das moléculas orgânicas é o fator de bioconcentração, que corresponde ao acúmulo dos produtos químicos dentro dos organismos vivos. Esse acúmulo está relacionado à partição de um soluto entre a fase aquosa e a lipídica e protéicas das membranas celulares (McCall et al., 1983).

2.3. MECANISMOS DE SORÇÃO DE AGROQUÍMICOS

No processo de sorção, as moléculas presentes na fase líquida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não-compensadas na superfície do sorvente e que tendem a ser compensadas mediante mecanismos de ligação. Os mecanismos de ligação podem ser subdivididos em químicos e físicos.

2.3.1. Mecanismo envolvendo ligação química (sorção química)

A sorção química (quimissorção) envolve a interação química entre o líquido sorvido e o sólido sorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de sorção. As ligações químicas são caracterizadas por envolverem elevadas energias de sorção e se dão em tempos relativamente curtos. Dentre esses mecanismos destacam-se as ligações covalentes e a troca de ligantes.

As ligações covalentes são as mais fortes possíveis e são formadas pelo compartilhamento de um par de elétrons. Uma vez formada, a ligação covalente raramente se rompe espontaneamente. A energia envolvida neste mecanismo de ligação varia de 50 a 110 kcal.mol⁻¹, dependendo dos elementos envolvidos. As ligações covalentes podem ser simples, duplas ou triplas (Solomons, 1991).

A troca de ligantes corresponde à substituição das funções hidroxilas inorgânicas dos cátions metálicos (Al, Fe) ligados à água pelas funções carboxiladas e hidroxiladas dos compostos orgânicos. Esse mecanismo é assimilado quase como uma reação de substituição nucleofílica (Martins, 1993).

2.3.2 Mecanismos envolvendo ligação física (sorção física)

Define-se a sorção física como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase líquida e na superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas da fase líquida.

A sorção física é caracterizada por envolver baixa energia de sorção (20 kcal.mol⁻¹ ou menos). Muitos agroquímicos e moléculas dipolares são atraídas para as superfícies dessa maneira. Estão incluídas nesta categoria as forças de van der Waals, as de ligação iônica, as pontes de hidrogênio, as pontes catiônicas e hídras e as de ligação hidrofóbica.

As forças de van der Waals possuem energia de ligação fraca (0,48 - 0,96 kcal.mol⁻¹), sendo forças atrativas que se originam pela aproximação de dois átomos ou moléculas (Figura 2.3).

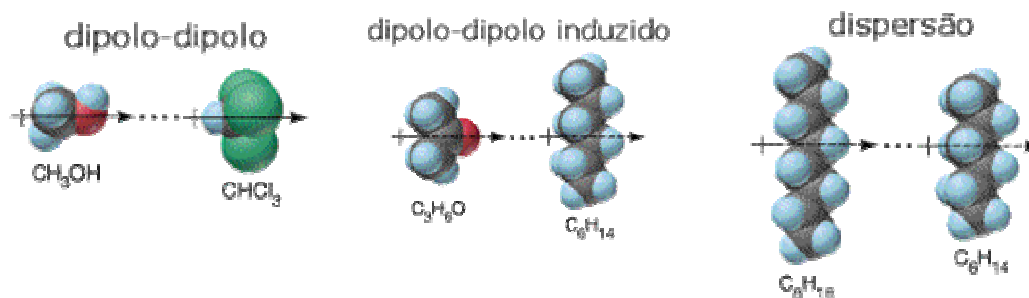


Figura 2.3 – Forças de van der Waals

As ligações iônicas ou eletrostáticas são formadas a partir de dois íons com cargas opostas (Figura 2.4) e a energia envolvida nessas ligações varia de 4 a 7 kcal.mol^{-1} (Solomons, 1991). As ligações iônicas são importantes na retenção de herbicidas catiônicos e de agroquímicos ionizáveis (Prata, 2002), e responsáveis pela adsorção iônica, que é um processo reversível de sorção pelos quais os íons retidos na superfície da fase sólida são substituídos por uma quantidade equivalente de outros íons, quer estejam estes na solução ou ligados a uma outra fase sólida. Os íons envolvidos podem estar ligados à fase sólida eletrostaticamente ou por covalência. A adsorção de íons é característica de solos com elevada superfície específica.

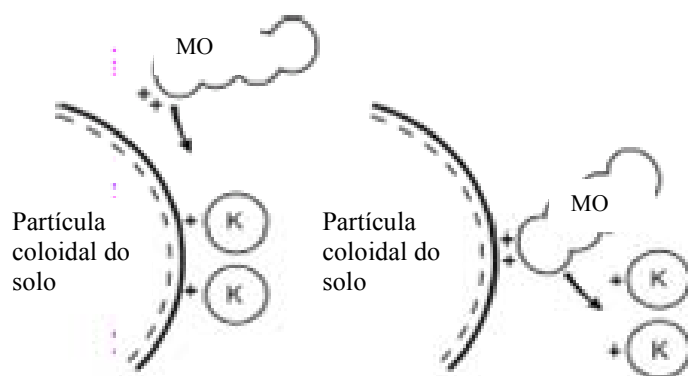


Figura 2.4 - Troca iônica

As ligações de hidrogênio ocorrem quando o hidrogênio é ligado covalentemente a um átomo eletronegativo (Figura 2.5), normalmente F, O, Cl ou N, e pode ser atraído por outro átomo eletronegativo formando uma ponte, convencionada de ponte de hidrogênio. Aparentemente, a maioria das moléculas de agroquímicos possui grupos com potencial para formar ligações de hidrogênio; porém, o papel de tais ligações na sorção é incerto. As ligações de hidrogênio possuem polaridade, e sua energia de ligação é da ordem de 5 kcal.mol⁻¹ (Solomons, 1991); um exemplo é a caulinita, uma argila que, por exibir na sua superfície a hidroxila, tende a se ligar com o agroquímico por meio de pontes de hidrogênio (Sposito, 1984).

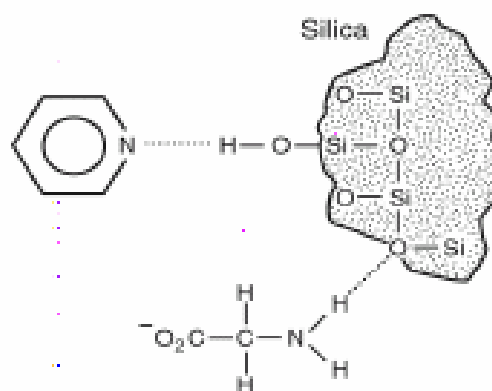


Figura 2.5 – Ligações de Hidrogênio

As pontes catiônicas e hídras (Figura 2.6) são mecanismos de interação fraca, sendo definidas pela formação de um ponto de ligação entre uma molécula polar iônica ou catiônica numa superfície sólida.

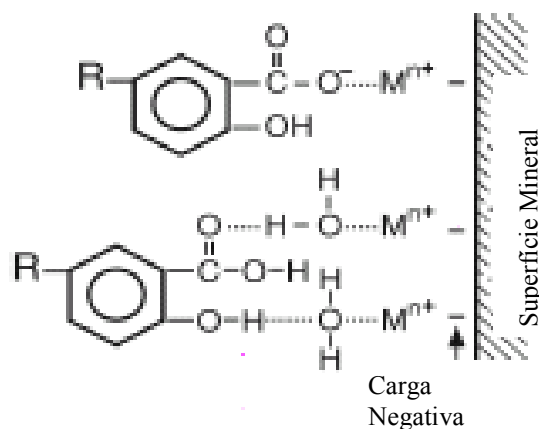


Figura 2.6 – Pontes catiônicas e Hídricas

A ligação hidrofóbica (Figura 2.7), também conhecida como interação hidrofóbica ou partição hidrofóbica, ocorre quando a região que compreende o solo é menos polar que a molécula da água, havendo uma forte tendência para que as moléculas não-polares se particionem na água e sejam sorvidas pela matriz hidrofóbica do solo. O mecanismo de interação hidrofóbica diz respeito à afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica do solo (Koskien;Harper, 1990; Prata et al., 2000a).

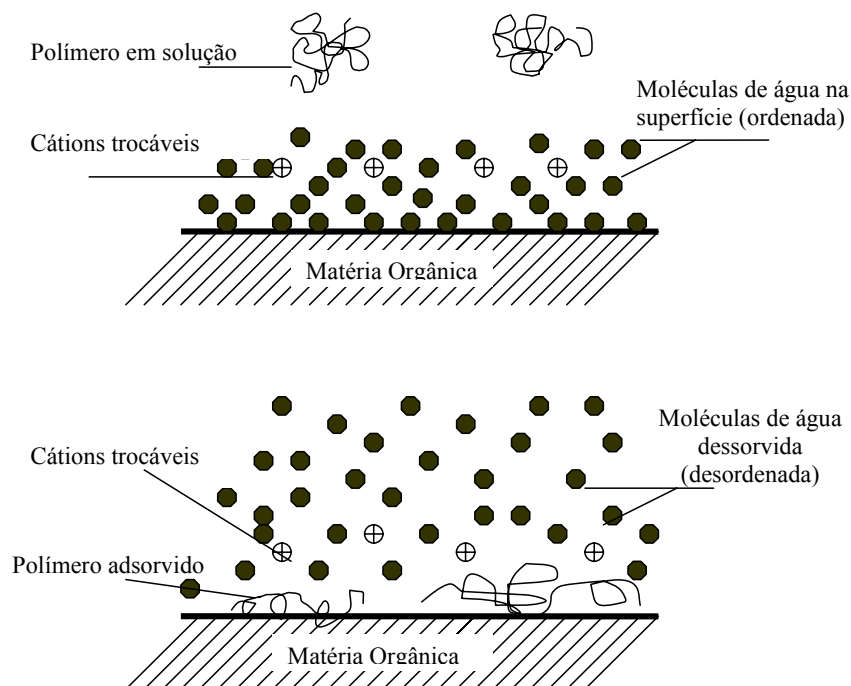


Figura 2.7 – Interações hidrofóbicas

2.4. MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA NO MEIO POROSO

Quando o agroquímico é depositado no solo, sua molécula é particionada entre as três fases que constituem o meio poroso. As frações nas fases líquida, sólida e gasosa estão sujeitas aos diversos mecanismos de troca entre esses compartimentos, envolvendo duas escalas de observação no processo de transferência e destino dessa molécula no meio (Novy-Quadri, 1993):

- 1) escala microscópica (o poro) – nesta escala as grandezas são moleculares e cada fase pode ser considerada como um meio contínuo. O meio poroso é considerado um conjunto de meios contínuos mais ou menos ligados intimamente. Considerando essas hipóteses, os fenômenos que ocorrem nessa escala são descritos pelas leis da mecânica e da termodinâmica.
- 2) escala macroscópica (colunas de laboratório) – nesta escala os fenômenos de transferência são descritos por equações nas quais as variáveis e os parâmetros considerados são representativos de grandezas físicas médias. O volume elementar

representativo (VER) permite estabelecer uma equivalência entre o meio real disperso e o meio fictício contínuo. A modelagem nessa escala é geralmente fundamentada no conhecimento dos processos físicos implicados (conservação de massa, leis de Fick, Fourier, etc.) e permitem, sob certas hipóteses, prever a evolução espaço-temporal dos estados hídricos, químicos e térmicos do meio poroso, em função das condições iniciais e limites, por intermédio dos parâmetros macroscópicos como os coeficientes de dispersão e difusão, as condutividades hidráulicas e térmicas, etc.

2.4.1. O transporte de solutos no solo

A água consiste no vetor principal para o transporte de solutos. Quando uma solução se desloca no meio poroso, diferentes fenômenos contribuem para o seu transporte e a sua interação com o solo.

Os solutos se deslocam no solo por difusão molecular, dispersão e convecção. Os parâmetros que intervêm no mecanismo de transporte são: a porosidade do solo, o regime hídrico, a quantidade de água, os aspectos físico-químicos dos constituintes do solo, a adsorção, a presença de outras moléculas e da matéria orgânica, as interações biológicas, as propriedades físico-químicas dos compostos e as práticas culturais. Durante o processo de transferência no solo, o soluto pode vir a se degradar, essa degradação pode acontecer tanto na fase líquida, quanto na sólida.

2.4.2 Parâmetros que intervêm na transferência de solutos

Supondo que um soluto leve certo tempo para atravessar uma coluna de solo, o comportamento do soluto na saída da coluna refletirá a influência das características físicas e químicas do solo na transferência desse soluto no meio. Considerando que o escoamento ocorre em meio saturado e que o soluto injetado corresponde a um traçador, observa-se que na saída da coluna a massa do traçador é recuperada gradualmente e a curva de eluição exhibe comportamento gaussiano devido aos processos de difusão e dispersão que ocorrem no meio poroso (Figura 2.8).

Na Figura 2.8, a curva (A) representa um caso de advecção pura. A curva (B) representa a curva de resposta ao pulso aplicado pelos mecanismos associados de advecção, difusão e dispersão hidrodinâmica; sendo C a concentração do soluto na saída da coluna $[M.L^{-3}]$, C_0 a concentração do soluto na entrada $[M.L^{-3}]$, V o volume deslocado $[L^3]$, V_0 o volume de água dentro da coluna $[L^3]$, V/V_0 tempo adimensional, v a velocidade $[L.T^{-1}]$ e ℓ o comprimento da coluna.

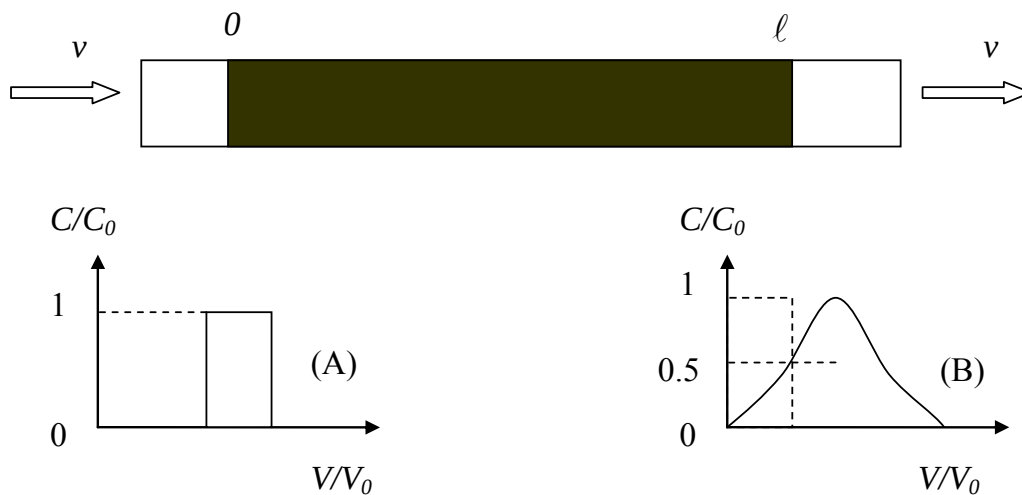


Figura 2.8 – Transferência de solutos em colunas de solo (A) Advecção pura (B) curva de resposta ao pulso aplicado na coluna (Novy-Quadri, 1993).

As partículas que compõem o soluto entram no meio poroso por convecção e seguem uma trajetória de fluxo mais ou menos desordenada. Essas flutuações são devido à heterogeneidade do meio, que gera diferentes velocidades locais, e pela difusão molecular. Esse fenômeno é conhecido como dispersão hidrodinâmica do meio poroso (Novy-Quadri, 1993).

A descrição da transferência unidirecional de um soluto dentro do meio poroso em uma coluna de solo, na escala macroscópica, faz-se tradicionalmente utilizando a forma diferencial da lei de conservação da massa. Considerando que a água se desloca localmente a uma velocidade média uniforme v , o balanço de massa para uma espécie química pode ser escrito da seguinte forma (Gaudet;Vauclin, 1987):

$$\frac{\partial \rho_d S}{\partial t} + \frac{\partial \theta C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial (\theta v C)}{\partial x} + \sum_{j=1}^n \phi_j^i(C, S, \dots) \quad (2.2)$$

sendo C a concentração do soluto na solução [$M.L^{-3}$]; S a fração sorvida [$M.M^{-1}$]; ρ_d a massa específica aparente do solo [$M.L^{-3}$]; D o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2.T^{-1}$]; t o tempo [T]; x a coordenada espacial [L]; e ϕ_j^i os termos de fonte e sumidouro [$M.L^{-3}.T^{-1}$].

Para a condição particular de um meio poroso indeformável com deslocamento de água em regime permanente, a equação (2.2) torna-se:

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1}^n \phi_j(C, S, \dots) \quad (2.3)$$

(1) (2) (3) (4) (5)

O termo (1) descreve a passagem do soluto presente na fase líquida para a fase sólida; nesse termo estão incluídos os processos de adsorção-dessorção e as trocas iônicas considerando-se os equilíbrios cinético e instantâneo. O termo (2) descreve a variação positiva ou negativa da concentração do soluto dentro da fase líquida ao longo do tempo. O termo (3) corresponde a transferência por dispersão que é associada a difusão molecular ou iônica devido à mistura mecânica provocada por variações de velocidade na escala microscópica. O termo (4) representa a convecção, onde o soluto é transportado à velocidade média da água. O termo (5) compreende as reações de consumo e produção do soluto pelo sistema; nesse termo, consideram-se as precipitações, as dissoluções, as transformações biológicas.

Para um traçador não-reativo o termo (1) da equação (2.3) é nulo e o comportamento da curva de eluição é gaussiano (Coats;Smith, 1964; Gershon;Nir, 1969).

2.4.2.1 Escoamento dispersivo

Devido ao gradiente de concentração, o transporte do soluto ocorre por difusão molecular ou simplesmente difusão, ou seja, o soluto dissolvido em água desloca-se de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração, visando igualar a concentração em toda a massa líquida. Esse fenômeno ocorre independentemente da velocidade do soluto, mas é acentuado pela turbulência resultante dos mecanismos de mistura mecânica (Elbachá, 1989). A difusão do soluto é proporcional ao gradiente de concentração, sendo expressa pela primeira lei de Fick (equação 2.4):

$$q = -D_o \frac{dC}{dx} \quad (2.4)$$

sendo q a densidade de fluxo ($L.T^{-1}$); D_o o coeficiente de difusão molecular para a água livre [$L^2.T^{-1}$]; dC/dx o gradiente de concentração [$(M.L^{-3}).L^{-1}$]. O sinal negativo indica que o movimento ocorre da região de maior concentração para aquela de menor concentração. Para sistemas cuja concentração varia com o tempo aplica-se a segunda lei de Fick, que é descrita pela equação (2.5) (Freeze;Cherry, 1979; Fetter, 1993).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

Em um solo, especialmente de granulometria fina, a difusão é consideravelmente menor do que em uma solução livre. Isso se deve à tortuosidade das trajetórias de fluxo, ao pequeno volume de fluido para o fluxo e à retenção de íons e moléculas na superfície das partículas (Mitchell, 1991). Sendo assim, deve-se usar um coeficiente de difusão para os solos, D^* , dado pela equação 2.6:

$$D^* = \tau D_0 \quad (2.6)$$

em que τ é o coeficiente de tortuosidade (Bear, 1972) (adimensional).

Na presença de deslocamento convectivo ou advectivo, a dispersão mecânica das moléculas estimula a difusão molecular. Essa dispersão é devido à heterogeneidade da distribuição das velocidades dentro do meio poroso (Gaudet, 1978): i) O perfil de velocidade dentro do meio poroso é parabólico (com a velocidade das moléculas maior no centro); ii) a dimensão dos poros é variável (quanto maiores os poros, maior é a velocidade das moléculas); iii) as partículas de fluido podem percorrer trajetórias mais longas que a da direção do fluxo (a velocidade é mais rápida para as moléculas que seguem a direção de fluxo). Todos estes fatores influenciam na dispersão.

A dispersão que ocorre na direção do fluxo é chamada dispersão mecânica longitudinal e a que ocorre na direção perpendicular ao fluxo é chamada dispersão mecânica transversal. Assumindo que a dispersão pode ser descrita pela lei de Fick para a difusão e que a quantidade de mistura mecânica é função da velocidade linear média, v , pode-se introduzir um coeficiente de dispersão mecânica (λv), conforme apresentado nas equações 2.7a e 2.7b:

$$\text{Coeficiente de dispersão mecânica longitudinal} = \lambda_L v \quad (2.7a)$$

$$\text{Coeficiente de dispersão mecânica transversal} = \lambda_T v \quad (2.7b)$$

sendo λ_L o coeficiente de dispersividade longitudinal [L] e λ_T o coeficiente de dispersividade transversal [L].

O processo de difusão molecular é um fenômeno físico-químico que tende a uma distribuição espacial e homogênea do soluto por difusão da zona mais concentrada para a de menor concentração. O processo de difusão molecular e de dispersão mecânica são

combinados e definem o coeficiente de dispersão hidrodinâmica D (Fetter, 1993) que é representado pelas equações 2.8a e 2.8b:

$$D_L = \lambda_L v + D^* \quad (2.8a)$$

$$D_T = \lambda_T v + D^* \quad (2.8b)$$

sendo D_L o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal [$L^2.T^{-1}$] e D_T o coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal [$L^2.T^{-1}$].

2.4.2.2 Umidade volumétrica

A umidade volumétrica do solo é definida como a relação entre o volume de água contido num VER (volume elementar representativo) e o volume total do VER.

A umidade volumétrica varia entre os valores de θ_r e θ_s . θ_r é a umidade residual; θ_s é a umidade volumétrica na saturação, isto é, teoricamente todos os poros estão cheios com água, porém em condição de campo ela é, geralmente, inferior à porosidade.

A umidade volumétrica pode ser dividida em duas parcelas:

$$\theta = \theta_{im} + \theta_m \quad (2.9)$$

sendo θ_m a parcela móvel comandada pela advecção e θ_{im} a parcela imóvel presa aos grãos do solo.

A proporção de água efetivamente móvel no solo está relacionada com as características estruturais e texturais (a quantidade de água imóvel aumenta com a quantidade de argila) do solo e com a quantidade de água ou a concentração de soluto no meio (Selim;Ma, 1995).

Num meio totalmente saturado, toda a água será móvel e a curva de resposta à eluição de um traçador ideal passa pelo ponto $(0,5 C/C_0; 1 V/V_0)$ (Figura 2.9); no caso de saturação parcial, a curva de resposta do traçador fica levemente deslocada para a esquerda, assimétrica e a relação C/C_0 é tende a ser menor que 1 (Figura 2.9).

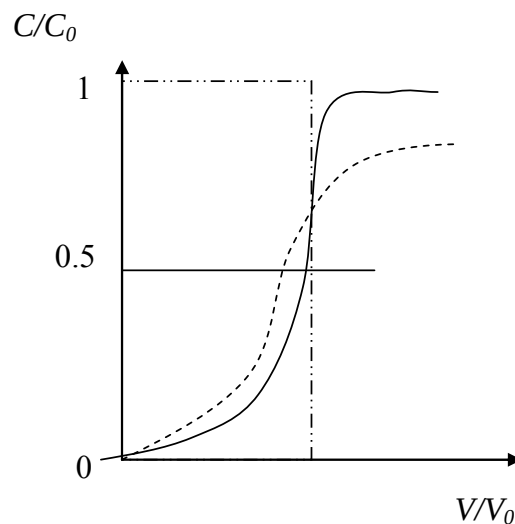


Figura 2.9 - Efeito da dessaturação em curvas de eluição do traçador (Nielsen;Biggar, 1962)

O valor de umidade saturada para os solos arenosos está situado entre 35 a 50%, para os siltosos entre 40 e 60% e para os argilosos entre 30 e 65% (Musy;Soutier, 1991).

2.4.2.3 Parâmetros físico-químicos

O meio reativo pode ser subdividido em três domínios principais (Novy-Quadri, 1993):

- 1) Domínio de transferência externa, onde o soluto por difusão molecular se fixa na superfície sólida.
- 2) Domínio de transferência interna, onde o soluto migra por difusão através da fase líquida dentro dos microporos.
- 3) Domínio de interação propriamente dito com a superfície sólida. Neste caso, uma cinética de interação pode se manifestar.

Considerando que os mecanismos de fixação são reversíveis, pode-se definir uma reação de interação como:



sendo C a concentração da molécula na solução e S a fração sorvida ao solo. A partir dessa reação, a constante de equilíbrio, K_D , é definida como:

$$K_D = \frac{S}{C_e} \quad (2.11)$$

O K_D é uma medida direta da partição da molécula entre as fases sólida e líquida, e varia em função do tipo da molécula e das características físico-químicas do meio poroso. O coeficiente de partição solo-solução, K_D , é definido como a relação entre a fração sorvida S por unidade de massa de sólido $[M.M^{-1}]$ e a concentração remanescente na solução em equilíbrio, C_e $[M.L^{-3}]$.

Em geral, considera-se que a quantidade sorvida no solo engloba a sorção por sítios em equilíbrio e por sítios cinéticos:

$$S = S_1 + S_2 \quad (2.12)$$

sendo S_1 a fração sorvida pelos sítios em equilíbrio e S_2 a fração sorvida pelos sítios cinéticos.

Freundlich estudou a adsorção de diversos compostos e descreveu uma relação que é muito utilizada para sistema solo-agroquímico:

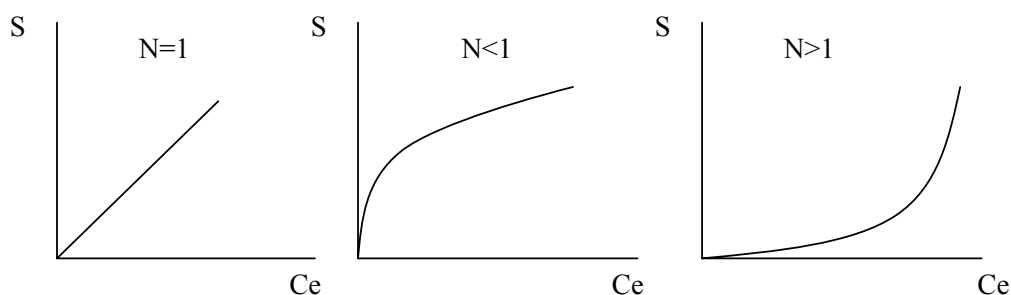
$$S = KC_e^N \quad (2.13)$$

sendo K o coeficiente de Freundlich que representa a capacidade de sorção pelo solo e é igual ao coeficiente de partição solo-solução, K_D , quando $N=1$; e N constante que representa o grau de linearidade da isoterma de sorção.

No caso de uma troca instantânea, supõe-se que o soluto a uma concentração C dentro da fase líquida entre em equilíbrio imediato com a interface do agregado.

Vários casos de isotermas podem acontecer a depender do soluto e do meio que está inserido (Figura 2.10):

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO



CURVAS DE RESPOSTA

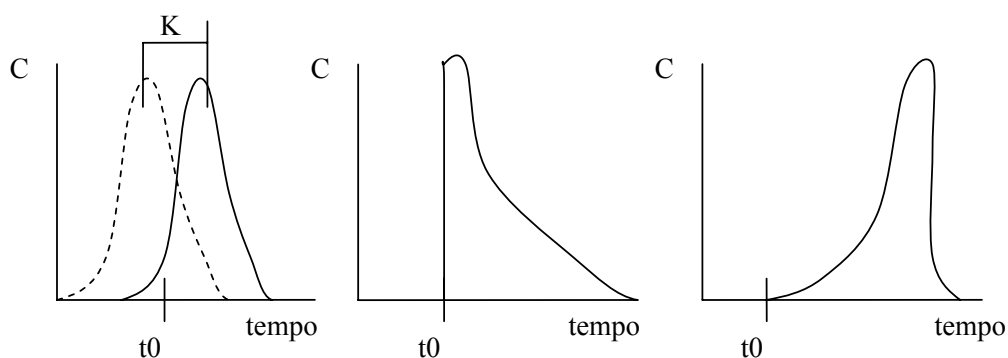


Figura 2.10 – Isotermas de adsorção de Freundlich e respectivas curvas de eluição (Schweich;Sardin, 1986).

Caso $N = 1$ - A isoterma é linear e $K_D = K$. A característica principal desse tipo de interação é que a restituição do soluto é total. As curvas de resposta do soluto se assemelham à curva do traçador. O aumento na concentração do traçador se traduz apenas num aumento da amplitude da curva; isso significa que os coeficientes de sorção são os mesmos para quaisquer concentrações utilizadas. Portanto, pode-se afirmar que:

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = K \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.14)$$

Caso $N \neq 1$ – As curvas de resposta são deformadas quando comparadas ao traçador. A restituição do soluto é conservativa. Para $N < 1$ a curva apresenta-se com pico deslocado para a esquerda e prolongamento posterior ao pico devido à dispersão. Quando $N > 1$ a curva apresenta dispersão acentuada no início da curva e pico deslocado para a direita. Se a concentração de entrada varia, as curvas se sobrepõem parcialmente (Figura. 2.11) e o coeficiente de partição solo-solução, K_D , varia com a concentração.

Neste caso a isoterma é não linear:

$$S = KC^{N-1} \quad (2.15)$$

e,

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = KN \frac{\partial C^{N-1}}{\partial t} \quad (2.16)$$

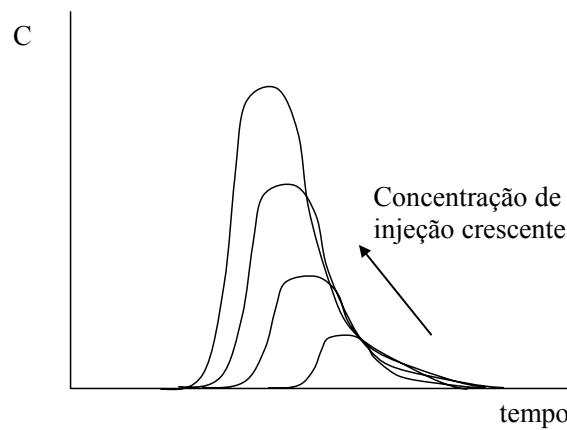


Figura 2.11 - Efeito da variação de concentração para o caso $N \neq 1$

2.5 TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DO K_D

Uma das técnicas empregadas no estudo da sorção e dessorção é a “batch”, que consiste em promover o contato entre a molécula e o solo por meio de agitação, com uma relação solo-solução pré-determinada. Nesta técnica é suposta a hipótese de equilíbrio químico de reações.

Segundo Sparks (1989) e Kookana et al. (1992) o método “batch” apresenta algumas limitações:

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

Nos últimos anos, a sorção de agroquímicos em solos e sedimentos tem sido bastante estudada (Guo et al., 2000; Prata, 2002; Lopes et al., 2002; Boeira, 2004; Cooke et al., 2004; Barizon, 2004). Porém, muitas vezes considera-se a sorção de agroquímicos como um fenômeno instantâneo, no qual o equilíbrio químico é atingido rapidamente. Essa consideração é baseada em estudos de cinética, nos quais o equilíbrio é alcançado num período entre 24 e 48 horas. Altfelder et al. (2000) ressaltaram que pequenas mudanças na concentração do agroquímico em solução com o tempo de agitação empregado (geralmente não superior a 24 horas) são de difícil detecção e, com isso, pode-se erroneamente inferir que o equilíbrio foi estabelecido. Pignatello;Xing (1996) observaram que, o uso de expressões de equilíbrio para o processo de sorção em modelos de transporte e acomodação em solos é geralmente inválido devido a uma cinética lenta de sorção. Vários exemplos de sorção e dessorção lentas em solos têm sido observados para um grande

número de compostos, em sua maioria orgânicos (Connaughton, et al. 1993; Pignatello et al 1993; Kan, et al.1994, Ball;Roberts 1991; Ma;Selim 1994; Pignatello;Xing 1996) sendo constatado que o período de contato de 1 a 3 dias pode ser insuficiente para que o composto alcance o equilíbrio químico. Pignatello;Xing (1996) observaram que quando submetidos a um tempo maior de contato solo-solução, alguns compostos têm exibido coeficiente de partição solo-solução até dez vezes maiores. Vale salientar que, quanto maior o tempo de agitação, maior a tendência das partículas de solo se dispersarem, aumentando a superfície específica do solo.

O método “batch”, embora bastante empregado, tem sido bastante questionado por considerar o fenômeno de sorção instantâneo e reversível (Fortin et al., 1997; Gonzalez;Ukrainczyk, 1999).

A presença da matéria orgânica, bem como o tipo de argilo-minerais, contribui para o não-equilíbrio de reações na sorção de agroquímicos. O processo de difusão é um dos responsáveis pelo componente cinético (dependente do tempo).

Estudos realizados em laboratório indicam que a fração adsorvida no solo pode envolver duas componentes, uma reversível e outra resistente. Isto significa que, embora para muitas substâncias a sorção seja considerada um processo reversível, a liberação de compostos pouco solúveis pode não ser completa em um período de tempo limitado. Mesmo em casos relatados como reversíveis, com o passar do tempo é comum que as moléculas sorvidas possam migrar para regiões menos acessíveis nas partículas, dificultando ou impedindo a dessorção. Este fenômeno é traduzido por uma histerese (Pignatello, 1989) que, assim como a sorção, a dessorção também pode se apresentar.

O método do fluxo em colunas (também conhecido como deslocamento miscível) é uma técnica de laboratório bastante utilizada para avaliar a lixiviação e redistribuição de agroquímicos no solo, auxiliando no entendimento de interações químicas e físicas envolvidas no movimento de agroquímicos (Kookana et al., 1993; Baskaran et al., 1996). Essa técnica, comparada com o método “batch”, é a que mais se aproxima das reais condições de transporte. Nesse método, uma solução contendo uma concentração conhecida do composto é percolada através da coluna. O movimento da molécula do ponto onde foi introduzida (topo da coluna) até a saída da coluna é descrito por uma curva de

eluição. O processo de adsorção de um soluto reativo durante o fluxo provoca um retardo na mobilidade do composto, distribuição assimétrica e, na maioria dos casos, um prolongamento posterior ao pico da curva indicando cinética lenta de sorção (Figura 2.12).

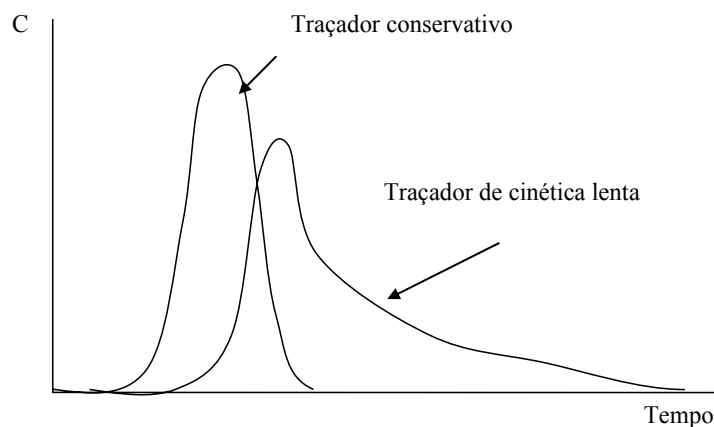


Figura 2.12 – Efeito da cinética lenta na curva de eluição

Brusseau et al. (1991b), estudando o comportamento de compostos orgânicos hidrofóbicos no solo, observaram que as curvas de eluição exibiram assimetria, deslocamento para a direita, e significativo prolongamento na parte final. O mesmo foi observado por vários autores (Gaber et al, 1995; Beigel;Pietro, 1999; Johnson,1999; Barizon, 2004). Esse comportamento é devido a processos envolvendo não-equilíbrio de reações no transporte e na sorção.

Os casos que envolvem cinética de transferência normalmente estão relacionados ao não-equilíbrio relacionado à sorção que pode ser devido: i) ao não-equilíbrio químico ou ii) à transferência de massa por difusão limitada por taxa.

A transferência de massa por difusão pode envolver três processos diferentes: difusão em filme, difusão intra-partícula e difusão intra-orgânica. A difusão em filme geralmente não é considerada; pesquisas têm mostrado que esse mecanismo tem participação insignificante comparada aos outros mecanismos (Brusseau;Rao; 1989). A difusão intra-partícula corresponde à difusão do soluto dentro dos poros de partículas microscópicas (ex. grãos de areia). Ball;Robert (1991) constataram a existência de difusão lenta dentro dos microporos dos minerais. Para compostos orgânicos hidrofóbicos cuja

sorção é geralmente controlada pela matéria orgânica, a difusão intra-partícula pode ser facilitada caso a matéria orgânica resida dentro das partículas. O tamanho e distribuição dos poros podem contribuir para o aprisionamento da molécula dentro das partículas (Ball, 1989). A estrutura molecular de agroquímicos, o tamanho da molécula, sua natureza e a presença de grupos funcionais reativos parecem ter um impacto significativo no processo de não-equilíbrio devido à sorção (Brusseau;Rao, 1989; Brusseau et al, 1991b; Brusseau;Rao, 1991). Segundo Pignatello;Xing (1996), moléculas muito grandes podem interagir simultaneamente com pontos múltiplos, podendo vir a desorver muito lentamente.

Na difusão intra-orgânica, a primeira hipótese é que a matéria orgânica funciona como um polímero flexível de grande afinidade por compostos hidrofóbicos; nesse caso, a fração inorgânica possui uma pequena participação no processo de sorção (Brusseau;Rao, 1991; Barriuso et al, 1992).

Comparando os processos de transferência de massa por difusão em intra-partícula com a intra-orgânica, duas diferenças destacam-se: os poros das partículas minerais são fixos, rígidos e em alguns casos podem ser muito maiores que o tamanho da molécula, enquanto que o tamanho dos poros da matéria orgânica é similar ao da molécula; na matéria orgânica os poros apresentam uma determinada dinâmica, com alterações estruturais ao longo do tempo (Brusseau;Rao, 1991), favorecendo ainda mais o não-equilíbrio de reações.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 O SOLO

Os solos foram coletados de regiões com plantio de manga (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins) irrigada, sem histórico de aplicação de paclobutrazol, nas estações experimentais de Bebedouro – PE e de Mandacaru - BA, ambas pertencentes à EMBRAPA Semi-Árido, localizadas no Vale do São Francisco no Nordeste do Brasil. A Figura 3.1 mostra a localização dos pólos de Bebedouro e Mandacaru.

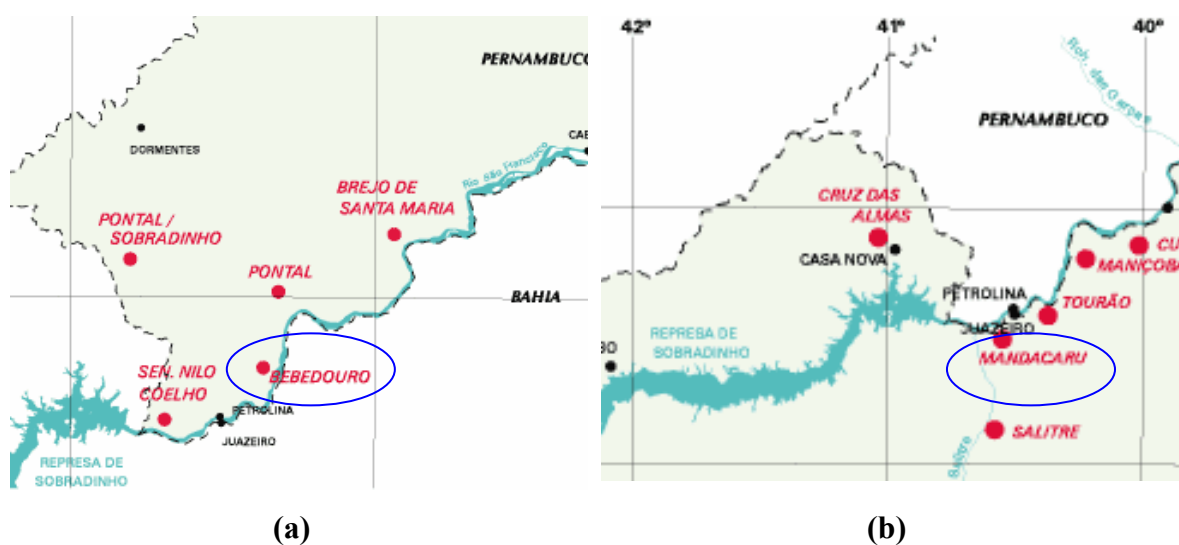


Figura 3.1 (a) Pólo de Bebedouro-PE (b) Pólo de Mandacaru-BA

O clima da região é, de acordo com Köppen, BSw_h, muito quente e semi-árido, com temperatura média do ar de 26,2 °C (± 0,9) e uma precipitação pluviométrica anual de

535,8 mm ($\pm 180,3$) (Azevedo et al., 2003), concentrada em uma estação chuvosa entre janeiro e abril.

Os solos (Foto 3.1) foram classificados como Argissolo-Amarelo (pólo de Bebedouro) e Vertissolo (pólo de Mandacaru). As amostras de solo foram coletadas na camada superficial (0 - 0,20 m) utilizando trado. A coleta foi realizada em pontos aleatórios. Após a coleta, as amostras dos solos foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas em peneiras de 2 mm e, em seguida, armazenadas a temperatura ambiente.

Os Argissolos-Amarelos, antigos Podzólicos Vermelho-Amarelos, apresentam diferentes profundidades e texturas, geralmente são areno-argilosos, moderadamente a mal drenados e apresentam pH oscilando entre 5,5 e 6,8.

A Foto 3.1 apresenta o perfil dos dois solos.



Foto 3.1 – (a) Argissolo-Amarelo (b) Vertissolo.

Os Vertissolos são solos moderadamente profundos, moderadamente drenados, com permeabilidade lenta a muito lenta e erosão laminar ligeira, de textura argilosa; essa classe compreende solos minerais com alto conteúdo de argila 2:1 (argila do grupo montmorilonita), mais de 30% de argila, com elevada capacidade de troca de cátions (CTC) e pH entre 5,5 - 6,5.

Segundo Choudhury;Millar (1983), a massa específica aparente do solo da área experimental de Bebedouro é de $1,62 \text{ g.cm}^{-3}$ para areia e $1,68 \text{ g.cm}^{-3}$ para a areia franca.

Segundo dados fornecidos pela EMBRAPA Semi-Árido, o Vertissolo apresenta massa específica aparente em torno de $1,30 \text{ g.cm}^{-3}$.

3.1.1 Caracterização do solo

A análise granulométrica foi realizada utilizando-se o método da pipeta; as frações de argila e de silte foram determinadas por sedimentação, após dispersão com hexametáfosfato de sódio, e a fração de areia foi obtida por peneiramento (Loveland; Whalley, 1991).

Realizou-se análise do efeito da agregação das partículas dos solos via utilização do ultra som nos ensaios de granulometria (sem a utilização de dispersante), realizados com o granulômetro a laser.

Nas análises químicas foi medido o pH em água e em KCl a partir da relação solo-solução 1:2,5. A suspensão foi agitada e deixada em equilíbrio por 60 minutos, procedendo-se a leitura após nova agitação em potenciômetro (Manual de métodos de análises de solos-Embrapa, 1997).

A CTC foi determinada utilizando o método do acetato de sódio/acetato de amônio com dosagem por fotometria de chama (Richards, 1954).

A análise mineralógica para identificação das fases cristalinas presentes no Argissolo-Amarelo e no Vertissolo foi realizada por difração de raios-X (DRX) pelo método do pó, usando um difratômetro Bruker D5000 equipado com detector de estado sólido Si(Li) Kevex. A análise mineralógica permitiu a identificação dos principais minerais cristalizados. Para o Argissolo Amarelo foram quartzo, caulinita, calcita, goethita e feldspato potássico; e para o Vertissolo foram quartzo, caulinita e feldspato potássico.

Os solos apresentaram a seguinte classificação textural, segundo a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: o Argissolo-Amarelo foi classificado como uma areia franca e o Vertissolo como franco argiloso.

A Figura 3.2 e a Tabela 3.1 mostram resultados da análise granulométrica e caracterização química das amostras dos solos.

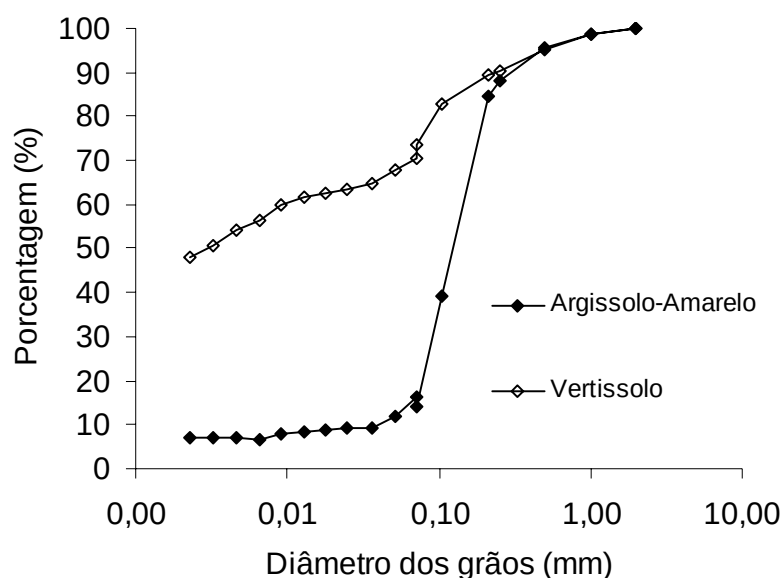


Figura 3.2 – Curva granulométrica dos solos

Tabela 3.1 - Resumo das principais características físicas e químicas dos dois solos.

Solos	Argila	Silte	Areia	Carbono Orgânico	Nitrogênio	CTC	pH _{H2O}	pH _{KCl}
	(%)			(g.kg ⁻¹)	(g.kg ⁻¹)	(cmol _c .kg ⁻¹)		
Argissolo-Amarelo	7,0	9,4	83,6	6,9 ± 0,1	0,6	3,38	6,75	6,85
Vertissolo	48,1	22,3	29,6	6,4 ± 0,1	0,8	19,86	7,3	6,85

($\bar{x} \pm s$): média ± desvio padrão

3.1.2 Características físicas das colunas de solos

As colunas de solos foram montadas de forma a atingir massa específica próxima a das condições de campo. A massa específica aparente ρ_d foi obtida pela relação entre a massa de solo seca M_s (M) e o volume total V_t (L³) ocupado pelo solo (volume interno da coluna):

$$\rho_d = \frac{M_s}{V_t} \quad [\text{M.L}^{-3}] \quad (3.1)$$

A massa específica aparente obtida para o Argissolo Amarelo foi em torno de 1,63 g.cm⁻³ e para o Vertissolo de 1,28 g.cm⁻³.

A porosidade do solo é definida como:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_t} = \frac{V_\ell + V_a}{V_t} = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_g} \quad [\text{adimensional}] \quad (3.2)$$

ρ_g representa a massa específica dos grãos, geralmente igual a 2,65 g/cm³ (massa específica do quartzo), V_p é o volume de poros, V_ℓ é o volume da parte líquida nos poros e V_a o volume da parte gasosa nos poros.

A umidade volumétrica do solo é definida como a razão do volume de água contido na coluna de solo e o volume total.

$$\theta = \frac{V_\ell}{V_t} \quad [L^3.L^{-3}] \quad (3.3)$$

Experimentalmente o valor do volume da parte líquida V_ℓ foi obtido pela diferença entre a massa de solo saturada e a massa de solo seca.

3.2 SOLUTOS

Os solutos utilizados foram de dois tipos: um não-reativo (traçador KBr) e um reativo (o paclobutrazol - PBZ).

3.2.1 Traçador

Dos traçadores comuns, o brometo (Br^-) é geralmente o mais indicado, por não ser adsorvido pela maioria dos solos, não estar sujeito a transformações químicas ou biológicas e, normalmente, não ser encontrado em alta concentração no solo (Onken et

al.,1975). Neste estudo, o traçador utilizado foi o KBr a uma concentração de 0,1 mol.L⁻¹ diluído em solução iônica de 3 mmol.L⁻¹ de CaCl₂.

3.2.2 Paclobutrazol (PBZ)

O paclobutrazol foi escolhido devido a sua intensa aplicação na fruticultura do perímetro irrigado do Vale do São Francisco. Este trabalho foi desenvolvido com o paclobutrazol na sua forma pura, e na formulação comercial Cultar[®] 250 SC provenientes da Syngenta. O Cultar[®] 250 SC é uma formulação branca e viscosa, constituída de 26,5% (250 g.L⁻¹) do princípio ativo (PBZ) e 73,5% (750 g.L⁻¹) de inertes.

O PBZ na forma pura consiste de um cristal branco com peso molecular de 293,8 g mol⁻¹, ponto de fusão de 165-166 °C, massa específica de 1,22 g.cm⁻³, pressão de vapor a 25°C de 1x10⁻⁶ Pa. Fotólise estável > 10 dias (pH 7.0). Estabilidade térmica a 50 °C > 6 meses. Solubilidade em água 35 mg.L⁻¹ (a 25°C), metanol 150 g.L⁻¹, acetona 110 mg.L⁻¹, ciclohexanona 180 mg.L⁻¹, diclorometano 100 mg.L⁻¹, xileno 60 mg.L⁻¹, hexano 10 mg.L⁻¹, propileno glicol 50 mg.L⁻¹ (Magnitskiy, 2004). É uma molécula de natureza anfífilica, pois apresenta tanto um caráter hidrofílico devido aos grupos polares, o grupo OH⁻ (hidroxila) e o grupo triazol, quanto um caráter hidrofóbico, em que o logaritmo do coeficiente de partição octanol-água, logK_{OW}, é igual a 3,2, devido aos grupos orgânicos apolares, especialmente, o grupo *t*-butila.

A Tabela 3.2 apresenta um resumo das principais características físico-químicas do PBZ.

Tabela 3.2 - Resumo das características químicas do PBZ

Grupo químico	Azol
Massa molecular	293,8
Fórmula molecular	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O
Ponto de fusão	165-166°C
Massa específica	1,22 g.mL ⁻¹
Solubilidade em água	35 mg.L ⁻¹ (25°C)

O paclobutrazol apresenta duas constantes de ionização pKa de 2,57 e pKa de 13,92 (SciFinder Scholar, 2006 : valores calculados com o programa “Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) V8.14 for Solaris (1994-2006 ACD/LABS)”). A primeira é

relativa ao grupo triazol, em que a protonação dos átomos de nitrogênio deve ocorrer para valores de pH abaixo de 2,57. Para valores de pH acima de 13,92 começa a ocorrer a desprotonação da hidroxila do grupo álcool. O coeficiente de partição entre o paclobutrazol e o carbono orgânico, K_{OC} , diminui fortemente para valores de pH abaixo de 5 e permanece constante para valores acima. Isto se deve ao fato do paclobutrazol tornar-se mais hidrofílico e, portanto, em maior quantidade na solução aquosa.

Na Figura 3.3 são apresentadas a estrutura química e a fórmula molecular do PBZ.

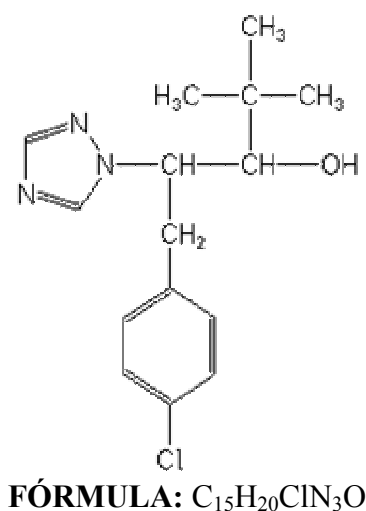


Figura 3.3 – Estrutura química do paclobutrazol (PBZ).

O preparo de 25 mg.L^{-1} solução de paclobutrazol puro foi a partir de solução de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de PBZ em metanol; dessa solução retirou-se alíquota para diluir na solução traçadora de KBr em solução iônica de 3 mmol.L^{-1} de CaCl_2 e o metanol foi evaporado a 65° C por 10 minutos de agitação. A solução com a suspensão Cultar[®] 250 SC, foi confeccionada diluindo-a diretamente na solução traçadora.

Um granulômetro a laser e microscópio óptico foram usados para medir o tamanho das partículas do Cultar 250 SC[®]. As imagens das partículas foram registradas com uma câmera fotográfica digital. Esta observação permitiu verificar o tamanho e a morfologia das partículas dispersas na água antes e após filtração em 10; 0,45 e 0,2 μm .

3.3 ESTUDO DAS INTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

Pequenas oscilações no pH podem provocar alterações no processo de sorção do PBZ no solo; por essa razão, realizou-se uma cinética do pH como estudo preliminar às cinéticas e isotermas de sorção do PBZ no Argissolo-Amarelo e no Vertissolo.

Conhecida a cinética do pH, realizou-se a cinética de sorção para se conhecer o tempo de equilíbrio das reações químicas e, determinado o tempo de equilíbrio, realizaram-se as isotermas.

3.3.1 Estudo preliminar - Monitoramento do pH com o tempo

O pH foi monitorado em amostras de solo misturadas a solução de PBZ na concentração de 25 mg.L⁻¹. A relação solo-solução foi de 1:10. As amostras foram agitadas em mesa agitadora orbital a 200 rpm, na temperatura de 25 °C, e o pH foi determinado em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0; 0,5; 1; 2; 4; 8; 24; 48 e 72h), com pHgâmetro da marca Orion.

3.3.2 Cinética de sorção

A cinética de sorção foi realizada a 25 °C, em recipientes “batch reactors” de 100 mL usando o procedimento descrito por Martins;Mermoud (1998) na concentração de 25 mg.L⁻¹ de PBZ. A relação solo-solução foi de 1:10 (5 g de solo para 50 mL de solução de PBZ). Os recipientes foram colocados em mesa agitadora e nos intervalos de tempo (0; 0,08; 0,17; 0,33; 0,75; 0,83; 1,2, 4, 8, 15, 25, 31, 37, 48 h) foram coletadas alíquotas de 1 mL que foram centrifugadas a 9000 rpm e filtradas em membranas de celulose com 0,2 µm de porosidade. A concentração de paclobutrazol foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A cada 0,7 mL da amostra filtrada, foi acrescido 0,3 mL de metanol obedecendo às condições cromatográficas de fase móvel metanol:água (70:30), estando dessa forma a amostra pronta para injeção no cromatógrafo. As demais condições cromatográficas foram: fluxo 0,75 mL.min⁻¹; detector de absorbância operando a 225 nm e coluna C18 (250 x 46 mm) de 5 µm.

3.3.3 Isoterma de sorção

A isoterma de adsorção foi determinada usando o procedimento descrito por Martins;Mermoud (1998). A relação solo-solução foi de 1:10, isto é, 3 g de solo e 30 mL de solução contendo PBZ nas seguintes concentrações (C_0): 0,1; 0,25; 1,0; 2,5; 10,0 e 25,0 mg.L⁻¹. As amostras foram agitadas em mesa agitadora a 200 rpm por 48 h (sendo o tempo de 24 h suficiente para atingir o equilíbrio de sorção, mostrado pela cinética de sorção), na temperatura de 25 °C e centrifugadas por 15 min em 9000 rpm. O sobrenadante foi filtrado com um filtro a base de celulose de 0,2 µm e analisado por CLAE. As concentrações de PBZ adsorvidas ao solo S , foram obtidas utilizando-se a expressão: $S = (C_0 - C_e) \cdot FD$; na qual S é a fração de PBZ adsorvida ao solo [M.M⁻¹]; C_0 é a concentração inicial de PBZ colocada em contato com o solo [M.L⁻³]; C_e é a concentração de PBZ na solução após o equilíbrio [M.L⁻³] e FD é o fator de diluição, considerando a relação solução/solo (no caso, $FD = 30/3 = 10$), conforme Alcântara;Camargo (2001).

3.3.3.1 Modelagem da Sorção

O processo de sorção pode ser definido como a partição de uma substância química entre as fases líquida e sólida do solo. Em concentrações no meio ambiente, a isoterma de adsorção de poluentes orgânicos no solo pode frequentemente ser considerada linear. Neste caso, as isotermas de sorção podem ser representadas por:

$$S = K_D C_e \quad (3.4)$$

sendo S a fração adsorvida [M.M⁻¹], C_e a concentração remanescente na solução em equilíbrio [M.L⁻³] e K_D é o coeficiente de partição solo-solução [L³.M⁻¹].

Como a maior fase sorvente em solos naturais para substâncias orgânicas é a matéria orgânica, um parâmetro mais global usado para descrever a capacidade de sorção

dos solos é o K_{OC} , ou seja, o coeficiente de partição do contaminante no carbono orgânico do solo, calculada como:

$$K_{OC} = \frac{K_D}{CO\%} \quad (3.5)$$

sendo $CO\%$ o conteúdo de carbono orgânico total do solo.

A cinética de sorção pode ser representada matematicamente usando o seguinte modelo de primeira ordem (Yaneva; Koumanova, 2006):

$$\frac{dS_t}{dt} = k_1(S_{e1} - S_t) \quad (3.6)$$

sendo S_{e1} e S_t as capacidades de sorção em equilíbrio (cinética de primeira ordem) e no tempo t respectivamente $[M.M^{-1}]$ e k_1 a taxa constante de sorção de primeira ordem $[T^{-1}]$. Após integração e aplicando-se os limites $t = 0$ a $t = t$ e $S_t = 0$ a $S_t = S_t$, a forma integrada da equação (3.6) torna-se:

$$\log(S_{e1} - S_t) = \log S_{e1} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.7)$$

k_1 é obtida por meio da regressão linear entre $\log(S_{e1} - S_t)$ e t .

A taxa de sorção para um mecanismo de segunda ordem pode ser descrita por (Yaneva; Koumanova, 2006):

$$\frac{dS_t}{dt} = k_2(S_{e2} - S_t)^2 \quad (3.8)$$

sendo S_{e2} e S_t as capacidades de sorção em equilíbrio (cinética de segunda ordem) e no tempo t , respectivamente $[M.M^{-1}]$ e k_2 a taxa constante de sorção de segunda ordem $[M.M^{-1}.T^{-1}]$. Após integração e aplicando-se os limites $t = 0$ a $t = t$ e $S_t = 0$ a $S_t = S_t$, a forma integrada da equação (3.8) torna-se:

$$\frac{1}{S_{e2} - S_t} = \frac{1}{S_{e2}} + k_2 t \quad (3.9)$$

A equação (3.9) pode ser rearranjada numa forma linear, como:

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{S_{e2}} t \text{ com } k_s = k_2 S_{e2}^2 \quad (3.10)$$

k_s pode ser considerado como a taxa inicial de sorção quando $S_t/t \rightarrow 0$.

A taxa de difusão intra-partícula pode ser definida como $S_t = k_i t^{0.5}$ (Yaneva; Koumanova, 2006), sendo k_i a taxa constante de difusão intra-partícula [$M.M^{-1}.T^{-1}$].

3.3.4. Coeficiente de partição K_D e algumas relações empíricas

Várias relações empíricas, os modelos QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships), têm sido propostas para a estimativa de valores de K_{OC} (ou K_D), para determinadas classes de agroquímicos, a partir de algumas propriedades químicas, como a solubilidade aquosa (S_w), o coeficiente de partição octanol-água (K_{OW}), etc. Porém, a maioria delas é apenas função do K_{OW} ; por exemplo, as propostas por Lyman et al. (1982) e Sabljic et al. (1995). Paraíba et al. (2005) determinaram uma relação linear múltipla para estimar o $\log(K_D)$ para agroquímicos em solos brasileiros por meio da superfície específica do solo (SE), do coeficiente de partição entre o octanol e a água (K_{OW}), da solubilidade aquosa do pesticida (S_w) e do pH do solo, sendo a superfície específica (SE) estimada a partir dos conteúdos volumétricos de argila, areia, silte e carbono orgânico. As relações propostas explicam 82% e 78% da variabilidade das variáveis dependentes SE e $\log(K_D)$, respectivamente.

A relação proposta por Paraíba et al. (2005) é dada por:

$$\log(K_D) = 0,89 \log(SE) + 0,26 \log(K_{ow}) - 0,29 \log(S_w) - 0,22 pH \quad (3.11)$$

com,

$$SE = 1313,78CO + 117,00AG + 116,90SL + 5,15AR \quad (3.12)$$

sendo CO , AG , AR e SL os conteúdos volumétricos de carbono orgânico, argila, areia e silte do solo, respectivamente.

De Lyman et al. (1982), utilizaram a relação para variedades de inseticidas, herbicidas e fungicidas dada por:

$$\log(K_{oc}) = 1,029 \log(K_{ow}) - 0,18 \quad (3.13)$$

sendo K_{ow} o coeficiente de partição octanol-água.

De Sabljic et al. (1995), utilizaram dois modelos para espécies de agroquímicos não-iônicos, predominantemente hidrofóbicos (PH) e triazóis dados a seguir:

$$\log(K_{oc}) = 0,81 \log(K_{ow}) + 0,10 \quad (\text{PH}) \quad (3.14)$$

$$\log(K_{oc}) = 0,47 \log(K_{ow}) + 1,405 \quad (\text{triazóis}) \quad (3.15)$$

3.4 ESTUDO DO TRANSPORTE

Para o estudo do transporte, o KBr foi usado como traçador para a caracterização hidrodispersiva dos solos. O paclobutrazol foi utilizado na sua forma pura e na formulada ou comercial (Cultar[®] 250 SC).

3.4.1 Dispositivo experimental

O dispositivo experimental utilizado para o estudo de transferência de solutos sob condição de saturação foi composto por colunas de solo em acrílico com 20 cm de comprimento e 5,05 cm de diâmetro interno; uma bomba peristáltica com doze canais de marca Ismatec; um barrilete de 20 litros de solução iônica a 3 mmol.L⁻¹ de CaCl₂; recipiente contendo o traçador KBr a 0,1 mol.L⁻¹; três válvulas de três vias; um coletor de frações de marca ISCO RETRIEVER com capacidade para 116 tubos, pronto para trabalhar com quatro colunas de solo simultaneamente; um condutivímetro digital de marca Digimed DM-31, para leitura das medidas de condutividade elétrica; um medidor seletivo de íons de marca Orion 710Aplus e um eletrodo para medida de brometo; capilares de borracha flexíveis com 2,38 mm de diâmetro interno e balanças digitais, utilizadas para determinar o volume do pulso de solução deslocadora aplicado nas colunas de solo.

O acondicionamento do solo na coluna foi feito em camadas de aproximadamente 2 cm levemente compactadas. As colunas com o Argissolo-Amarelo foram montadas com uma massa específica aparente próxima à do campo (1,63 g.cm⁻³), de acordo com Choudhury;Millar (1983) e as colunas contendo Vertissolo (com 1,30 g.cm⁻³) de acordo com dados fornecidos pela EMBRAPA Semi-Árido. Após a montagem, as colunas foram saturadas com solução iônica de 3 mmol.L⁻¹ de CaCl₂, próxima à da solução do solo, para que os colóides do solo não sofressem desestabilização, comprometendo a permeabilidade devido à diminuição da força iônica (Ryan;Geschwend, 1994 a e b; Johnson et al., 1995a; Roy;Dzombak, 1995). A alimentação da coluna de solo com a solução deslocadora foi realizada utilizando-se a bomba peristáltica conectada à parte superior da coluna, sendo os efluentes da solução coletados na base da coluna por um coletor de frações. A solução deslocadora consistiu em aplicar um pulso de 1 volume de poro contendo 25 mg de PBZ na forma pura (Syngenta) ou na forma comercial (Cultar[®] 250 SC) diluídos em 1 litro de solução traçadora composta de 0,1 mol.L⁻¹ de KBr misturados a solução iônica de 3 mmol.L⁻¹ de CaCl₂. Nas amostras de Argissolo-Amarelo e Vertissolo não se efetuou qualquer pré-tratamento para a eliminação de sais, matéria orgânica ou ferro. A determinação da condutividade elétrica da solução traçadora efluente (KBr) foi realizada com um condutivímetro Digimed DM-31.

A alimentação das colunas de solo com a solução salina contendo PBZ foi efetuada em regime estacionário e de fluxo constante descendente. Os ensaios consistiram basicamente em deslocar um certo volume de líquido em uma coluna de solo, por meio de uma solução contendo o traçador de concentração inicial C_0 , a uma velocidade média v . O soluto se difunde ao mesmo tempo em que se infiltra, a velocidades variáveis, através dos poros do solo. Segue-se a progressão do avanço do soluto, medindo-se a concentração C do efluente ao longo do tempo. A evolução da razão C/C_0 em função do número de volumes de poros do efluente coletado fornece a curva de eluição.

Os ensaios para a caracterização das propriedades hidrodinâmicas e hidrodispersivas foram realizados a duas vazões de ensaio ($0,4$ e $1,60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

A variação de velocidade de fluxo permitiu avaliar a influência do tempo advectivo nos processos de sorção e de transporte.

A Foto 3.2 mostra o dispositivo experimental para o ensaio saturado.



Foto 3.2 – Dispositivo experimental - Ensaio saturado

A concentração de brometo da solução coletada no efluente foi determinada indiretamente utilizando-se um condutivímetro e diretamente utilizando-se um ionômetro.

A concentração do paclobutrazol eluído foi determinada indiretamente por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As amostras foram centrifugadas a 9000 rpm; a cada 0,7 mL de amostra centrifugada foi acrescido 0,3 mL de metanol obedecendo às condições cromatográficas de fase móvel metanol:água (70:30), estando, dessa forma, a amostra pronta para injeção no cromatógrafo. As demais condições cromatográficas foram: fluxo 0,75 mL.min⁻¹; detector de absorvância operando a 225 nm; coluna cromatográfica C18.

Os parâmetros hidrodispersivos foram determinados por meio de ajuste utilizando modelo de transporte que melhor reproduzisse as condições de ensaio. Os ajustes são realizados de forma a minimizar os desvios entre a curva calculada e a experimental.

3.4.2 Modelos de transferência no meio poroso

Para os ajustes foram assumidas as seguintes hipóteses:

- A matriz sólida é indeformável e homogênea na escala macroscópica;
- o escoamento é unidirecional (vertical);
- fluxo constante;
- o soluto é miscível com o solvente (água);
- o escoamento é isotérmico;
- a fase líquida é suposta contínua, umidade constante;
- as variações de massa volumétrica e da viscosidade da solução em função da concentração do soluto são desprezíveis;
- a matriz sólida interage quimicamente com a fase líquida e a fase sólida (soluto reativo).

As curvas de eluição do KBr foram ajustadas ao modelo de convecção-dispersão (CDE) e convecção-dispersão a duas frações de água móvel e imóvel (MIM). Já as curvas de eluição do PBZ foram ajustadas pelo modelo de não-equilíbrio químico (CDE-2 Sítios de Sorção). Todos os modelos citados fazem parte do programa CXTFIT 2.0 (*Code for*

Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field tracer Experiments) (Toride et. at., 1995).

3.4.2.1 Modelo convecção dispersão simples – (CDE)

A descrição do transporte de um soluto no solo (deslocamento unidirecional) em meio homogêneo se faz tradicionalmente utilizando a forma diferencial da lei de conservação de massa. Para a condição particular de um meio poroso indeformável com o fluxo de água em regime permanente, a equação unidimensional que descreve o transporte de um soluto se apresenta como:

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta \cdot v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1}^n \phi_j(C, S, \dots) \quad (3.16)$$

sendo C a concentração do soluto na solução [$M.L^{-3}$]; S a fração adsorvida [$M M^{-1}$]; ρ_d a massa específica aparente do solo [$M.L^{-3}$]; D o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2.T^{-1}$], t o tempo [T]; x a coordenada espacial [L], ϕ_j os termos de fonte e sumidouro [$M.L^{-3}.T^{-1}$], v é a velocidade média da solução [$L.T^{-1}$] e θ é a umidade volumétrica [$L^3.L^{-3}$].

Admitindo que a massa injetada é igual a massa recuperada, o termo ϕ_j é nulo. Se o soluto não interage com o meio, $\rho_d \frac{\partial S}{\partial t}$ também se anula.

3.4.2.2 Modelo (duas regiões de água, móvel-imóvel – CDE-MIM)

Admitindo que o modelo de convecção-dispersão, CDE, possui duas regiões de água (móvel e imóvel) e considerando que a quantidade total de solutos em um volume elementar representativo (VER) é dividida entre as fases móvel e imóvel, pela conservação de massa pode-se definir que:

$$\theta C = \theta_m C_m + \theta_{im} C_{im} \quad (3.17)$$

na qual os subscritos (*m*) e (*im*) referem-se as fases móvel e imóvel da água, respectivamente.

O modelo da distribuição contínua das velocidades nos poros é dividida em duas partes, uma em que a água escoar a uma velocidade constante dentro de uma fração móvel de água (θ_m) e o restante da água é imóvel (θ_{im}), sendo a velocidade média de água móvel dada por:

$$v_m = \frac{q}{\theta_m} \quad (\text{L.T}^{-1}) \quad (3.18)$$

sendo q a densidade de fluxo.

Deans (1963) e Coats;Smith (1964) foram os primeiros a considerar o efeito da água estagnada no transporte de solutos em meio poroso, podendo dessa forma representar as assimetrias nas curvas de eluição. Coats;Smith (1964) apresentaram uma equação de convecção-dispersão aplicando o conceito formulado por Deans (1963). A representação matemática do modelo é dada pela expressão:

$$\begin{aligned} & f^* \rho_d \frac{\partial S_m}{\partial t} + (1 - f^*) \rho_d \frac{\partial S_{im}}{\partial t} + \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} \\ &= \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} + \theta_{im} D_{im} \frac{\partial^2 C_{im}}{\partial x^2} - \theta_m v_m \frac{\partial C_m}{\partial x} + \sum_{j=1}^n \phi_j(C, S, \dots) \end{aligned} \quad (3.19)$$

sendo f^* a fração de água móvel, e $(1 - f^*)$ a fração imóvel. Se o soluto é conservativo e não interativo as parcelas referentes a S_m , S_{im} e $\sum_{j=1}^n \phi_j(C, S, \dots)$ são nulas. Os parâmetros D_m e D_{im} [$\text{L}^2.\text{T}^{-1}$] da equação (3.19) são os coeficientes de dispersão hidrodinâmica nas fases móvel e imóvel respectivamente. Na fase imóvel, considera-se que a dispersão mecânica é tão pequena que se pode admitir D_{im} igual a zero.

A troca de massa entre as frações móvel e imóvel se faz essencialmente por difusão molecular e é geralmente descrita por uma cinética de primeira ordem (Coats;Smith, 1964):

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \rho_d (1 - f^*) \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (3.20)$$

sendo $\alpha [T^{-1}]$ o coeficiente de transferência de massa entre as duas frações de água; sua determinação é extremamente complexa, pelo fato de depender de vários parâmetros.

3.4.2.3 Modelo CDE-2 Sítios de Sorção

Quando o soluto interage com a matriz sólida do solo, essa interação pode se dar de forma instantânea ou não, e é representada pelo parâmetro (f), que representa a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio é instantâneo com a fase móvel líquida e ($1-f$) que representa a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio só ocorre ao longo do tempo (cinética de sorção).

No modelo CDE-2 Sítios de Sorção, a interação solo-solução conceitualmente ocorre em dois tipos de sítios de sorção S_1 e S_2 sendo:

$$S_1 = fK_D C \quad (3.21)$$

$$S_2 = (1 - f)K_D C \quad (3.22)$$

$$S = S_1 + S_2 = K_D C \quad (3.23)$$

sendo C a concentração do soluto na solução $[M.L^{-3}]$, S é a fração adsorvida; S_1 é a fração sorvida pelos sítios em equilíbrio (no domínio de sorção instantânea) $[M.M^{-1}]$; S_2 é a fração sorvida pelos sítios cinéticos de sorção e f é a fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio é instantâneo.

Supondo que o equilíbrio seja instantâneo, tem-se:

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = fK_D \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.24)$$

Introduzindo uma cinética de primeira ordem reversível para o sítio de sorção S_2 :

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha[(1-f)K_D C - S_2] \quad (3.25)$$

sendo: $\alpha [T^{-1}]$ o coeficiente de transferência de massa entre os dois sítios.

Admitindo regime hidrodinâmico estacionário em meio homogêneo, e supondo que o soluto pode se transformar ou degradar, a equação de conservação de massa incluindo os termos S_1 e S_2 na equação CDE (3.16) é dada por:

$$\rho_d \frac{\partial S_1}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial S_2}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1} \phi_j \quad (3.26)$$

Substituindo a equação (3.24) na equação (3.26), o modelo CDE-2 Sítios de Sorção é representado por:

$$(1 + \frac{f\rho_d K_D}{\theta}) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1} \phi_j \quad (3.27)$$

3.5 EQUAÇÕES DE TRANSPORTE ADIMENSIONAIS

Se aplicarmos os parâmetros adimensionais listados na Tabela 3.3, os modelos CDE-2 Sítios de Sorção e CDE-MIM se reduzem à mesma forma adimensional.

Tabela 3.3 – Parâmetros adimensionalizados

Parâmetro	Modelo	
	Dois sítios	Duas regiões
T	$\frac{vt}{\ell}$	$\frac{vt}{\ell}$

Z	$\frac{x}{\ell}$	$\frac{x}{\ell}$
Pe	$\frac{v\ell}{D}$	$\frac{v_m\ell}{D_m} = \frac{v\ell}{D}$
R	$1 + \frac{\rho_d K_D}{\theta}$	$1 + \frac{\rho_d K_D}{\theta}$
β	$\frac{\theta + \rho_d f K_D}{\theta + \rho_d K_D}$	$\frac{\theta_m + \rho_d f K_D}{\theta + \rho_d K_D}$
ω	$\frac{\alpha(1-\beta)RL}{v}$	$\frac{\alpha\ell}{\theta v}$
C_1	$\frac{C}{C_0}$	$\frac{C_m}{C_0}$
C_2	$\frac{S_2}{(1-f)K_D C_0}$	$\frac{C_{im}}{C_0}$
μ_1	$\frac{L(\theta\mu_\ell + f\rho_d K_D \mu_{s,e})}{\theta v}$	$\frac{L(\theta_m\mu_{\ell,m} + f\rho_d K_D \mu_{s,m})}{\theta v}$

sendo ℓ o comprimento da coluna; C_0 a concentração inicial aplicada e μ é a taxa de decaimento de primeira ordem. O subscrito (ℓ) se refere à fase líquida; (s,e) a fase adsorvida em equilíbrio; (ℓ,m) fase líquida móvel e (s,m) fase sólida móvel.

As equações (3.19) e (3.27) na forma adimensionalizada ficam:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1-f)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (3.28)$$

e as equações envolvendo cinética de troca (equações 3.20 e 3.25):

$$(1-\beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) \quad (3.29)$$

sendo β coeficiente de partição, T o tempo adimensionalizado; Z coordenada espacial adimensionalizada; C_1 e C_2 concentração adimensionalizada nas fases móvel e imóvel (modelo MIM) ou nos dois sítios de sorção (instantâneo ou cinético) respectivamente, R o fator de retardo; ω o coeficiente de Damköler; Pe o número de Péclet.

As condições de contorno para (3.28) são:

Condição inicial:

$$C_1(Z, 0) = C_2(Z, 0) = 0 \quad (3.30)$$

Condição de contorno:

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial C_1}{\partial Z} + C_1 = \begin{cases} 1 & \text{para } 0 < T \leq T_0 \\ 0 & \text{para } T > T_0 \end{cases} \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial Z} \left(\underset{\rightarrow \infty}{L}, T \right) = \frac{\partial C_2}{\partial Z} \left(\underset{\rightarrow \infty}{L}, T \right) = 0 \quad (3.32)$$

3.6 METODOLOGIA PARA A IDENTIFICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRANSPORTE

O fator de retardo (R) e a taxa de recuperação (BM) foram previamente determinados utilizando o método dos momentos. O métodos dos momentos consiste no cálculo dos três primeiros momentos temporais experimentais de resposta a um pulso

$C(t)=f(t)$. O momento de ordem zero, $m_0 = \int_0^\infty f(t)dt$, corresponde à área sob a curva experimental, representando a massa de soluto recuperada quando da eluição na coluna de solo. É possível calcular a taxa de recuperação, fazendo-se a relação entre o momento de ordem zero e o tempo de aplicação do pulso, ou seja, $BM = \frac{m_0}{t_{pulso}}$. O momento de ordem 1,

$m_1 = \int_0^\infty t \cdot f(t)dt$ corresponde à posição do centro de gravidade da curva de eluição. A relação entre o momento de ordem 1, m_1 , e o momento de ordem zero, m_0 , permite calcular o tempo de permanência do soluto (t_p).

O tempo de aplicação do pulso (t_{pulso}) e a densidade de fluxo (q) são dados experimentais e foram medidos durante a realização dos ensaios. A velocidade média da água nos poros (v) foi calculada usando a relação (q/θ) e mantida fixa nos ajustes, sendo θ a umidade volumétrica na saturação. O valor do fator de retardo, R , previamente determinado pelo método dos momentos, foi utilizado como valor de entrada no programa CXTFIT (Toride et al, 1995) para a identificação dos demais parâmetros (D , R , β) (CDE-MIM) ou (D , R , β , ω e μ_l) (CDE-02 Sítios de Sorção).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. INTERAÇÃO DO PACLOBUTRAZOL COM OS SOLOS

Nesta seção, será analisada a interação do paclobutrazol (PBZ) puro e formulado ou comercial (Cultar[®]) com os solos. Portanto, no intuito de simplificar/facilitar a apresentação e a discussão dos resultados, o paclobutrazol (PBZ) puro e formulado serão denominados de PBZ e de Cultar, respectivamente.

O Argissolo-Amarelo foi classificado como uma areia franca e o Vertissolo como franco argiloso. A análise mineralógica por meio dos difratogramas de raios X permitiu a identificação dos principais minerais cristalizados. Para o Argissolo-Amarelo foram quartzo, caulinita, calcita, goetita e feldspato potássico; e para o Vertissolo foram quartzo, caulinita e feldspato potássico. Para o Argissolo-Amarelo, o ΔpH foi positivo (0,1), indicando tratar-se de um solo rico em oxi-hidróxidos de Fe e Al, enquanto para o Vertissolo foi negativo (-0,45), indicando ser formado predominantemente por argilas silicatadas. O Argissolo-Amarelo e o Vertissolo podem ser classificados em função do pH (Volkweiss, 1989) como aproximadamente neutro e pouco alcalino, respectivamente.

O pH durante os ensaios de cinética com o PBZ e com o Cultar permaneceu praticamente constante (Figura 4.1) para ambos os solos. Para o PBZ, os valores do coeficiente de variação do pH foram de 1,8% e 1,9% respectivamente, para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo. O valor médio e desvio padrão do pH foi de $5,90 \pm 0,11$ e $7,08 \pm 0,14$ respectivamente para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo. Para o Cultar, em ambos os solos, o valor do coeficiente de variação do pH foi de 1,7%. O valor médio e desvio padrão do pH foi de $5,83 \pm 0,10$ e $7,09 \pm 0,12$ respectivamente para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo.

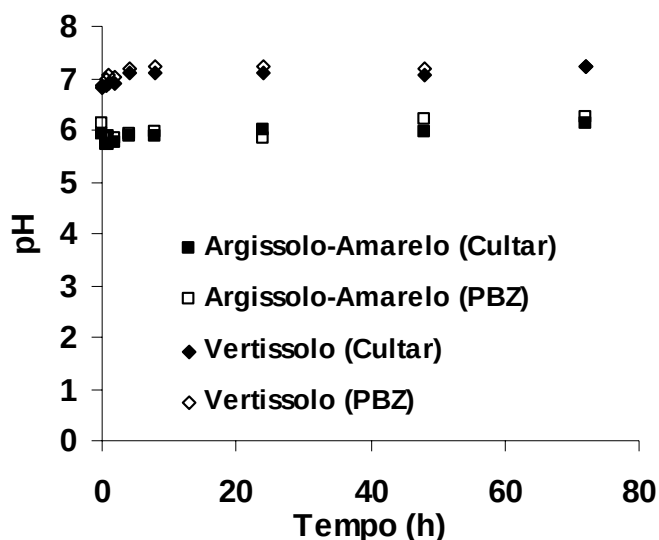


Figura 4.1 - Evolução do pH durante a cinética de sorção do PBZ e do Cultar para o Argissolo-Amarelo e para o Vertissolo.

A cinética de sorção do PBZ e do Cultar para o Argissolo-Amarelo e para o Vertissolo é apresentada nas Figuras 4.2a e 4.2b, respectivamente. Observa-se que o equilíbrio entre o PBZ em solução e o adsorvido no solo foi alcançado após 8 horas de contato entre o solo e a solução, tendo o Argissolo-Amarelo adsorvido uma quantidade de PBZ e de Cultar da ordem de 90 mg.kg^{-1} , enquanto para o Vertissolo esse valor foi da ordem de 80 mg.kg^{-1} . Os valores da taxa inicial de sorção (modelo de cinética de segunda ordem), k_s , para o PBZ foram de $256,4$ e de $333,3 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para o Argissolo-Amarelo e para o Vertissolo, respectivamente, e para o Cultar foram de $500,0$ e de $625,0 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para o Argissolo-Amarelo e para o Vertissolo, respectivamente.

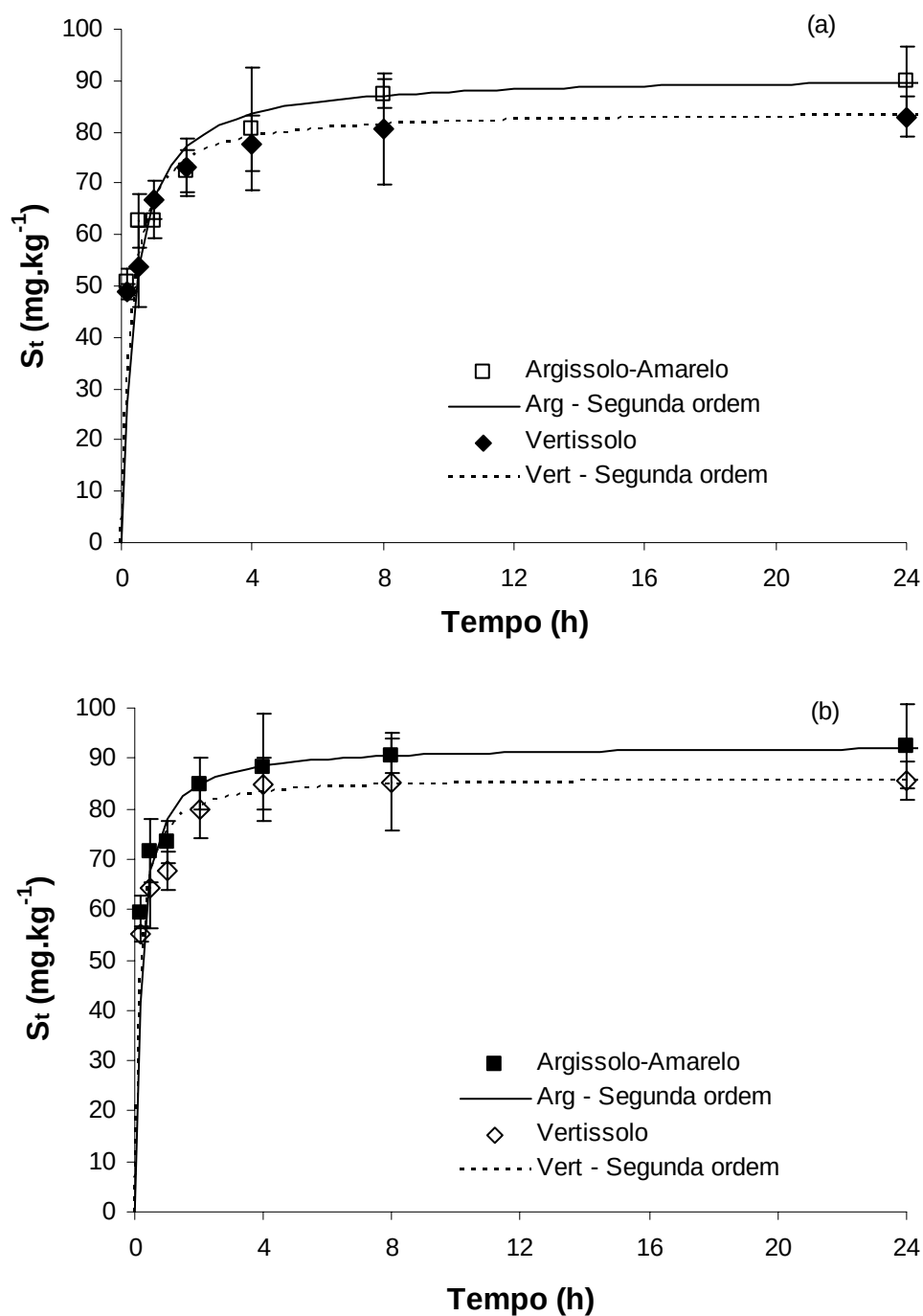


Figura 4.2. - Cinética de sorção do paclobutrazol para o Argissolo-Amarelo e para o Vertissolo. (a) PBZ e (b) Cultar. Barras de erros = desvio padrão de três repetições.

Os gráficos lineares de t/S_t versus t indicam a aplicabilidade do modelo de segunda ordem (Figura 4.3a e 4.3b).

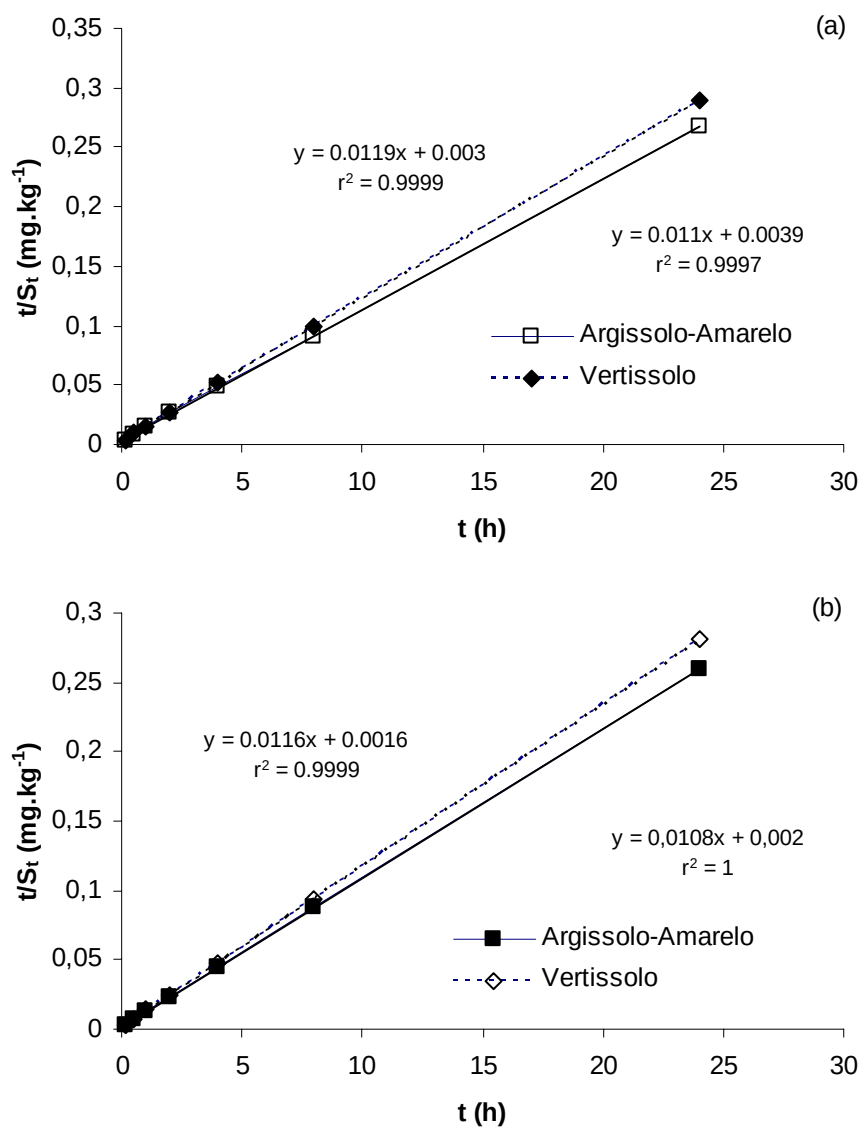


Figura 4.3 - Cinética de sorção de segunda ordem do paclobutrazol para o Argissolo-Amarelo e para o Vertissolo. (a) PBZ e (b) Cultar.

A Figura 4.4a e 4.4b apresenta a aplicação do modelo de difusão intra-partícula aos dados das cinéticas de sorção do PBZ e do Cultar, respectivamente, para o Argissolo-Amarelo e para o Vertissolo. A estrutura de um solo consiste em macroporos, os poros de transição e os microporos. A difusão nesses poros é graficamente representada pela relação funcional entre a capacidade de sorção e a raiz quadrada do tempo, isto é, o gráfico de S_t versus $t^{0,5}$ (Yaneva; Koumanova, 2006). As curvas Figura 4.4a e 4.4b exibem dois patamares de difusão, indicando que a difusão ocorre nos macroporos (segmento de maior coeficiente angular) e nos poros de transição (segmento de menor coeficiente angular),

sendo que cada difusão é caracterizada por uma taxa definida k_{i1} e k_{i2} , respectivamente. Observa-se que as taxas para os macroporos são maiores que as dos poros de transição. Isso pode ser devido à diminuição do caminho livre disponível para a difusão ou pelo entupimento de poros. Os valores dos coeficientes de determinação para o modelo de difusão intra-partícula foram elevados, mostrando a dificuldade na discriminação dos processos que estão ocorrendo inicialmente. Apesar da difusão intra-partícula ter uma contribuição no início do processo de sorção, globalmente, a taxa de sorção é controlada por processos químicos em acordo com os mecanismos de reação de segunda ordem.

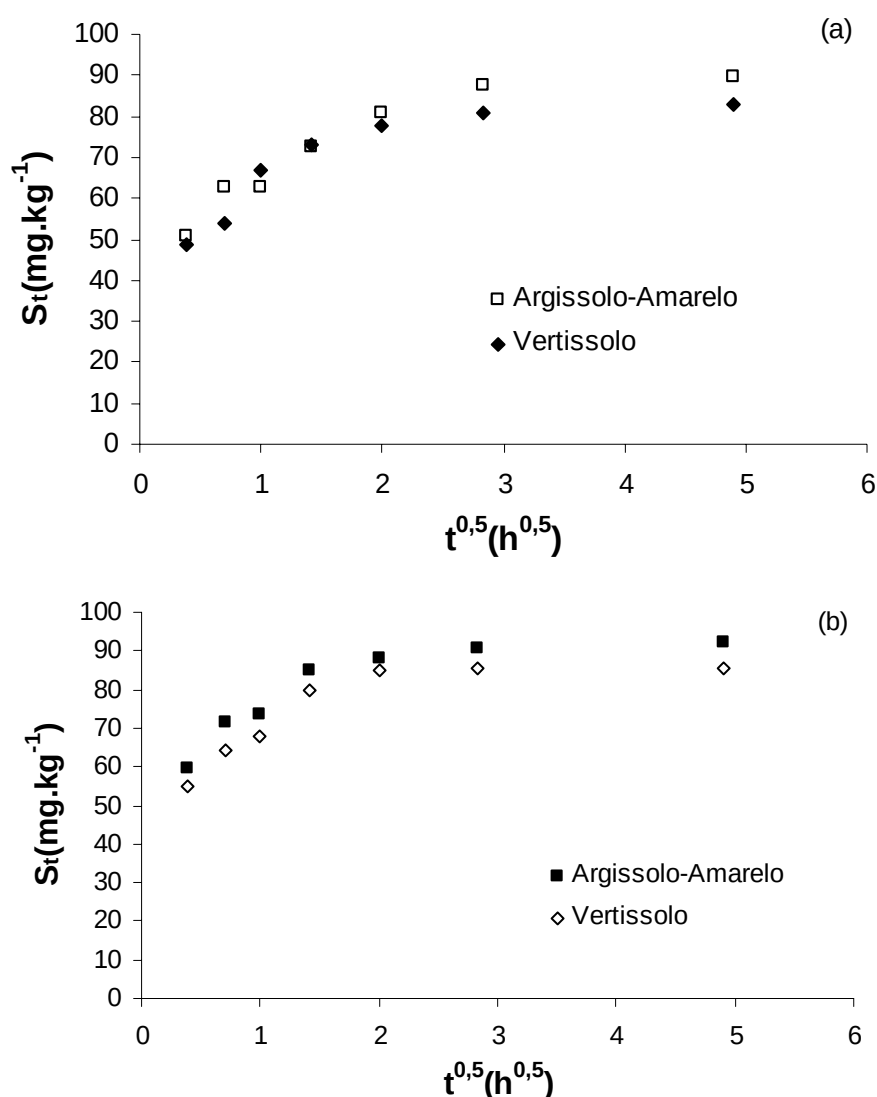


Figura 4.4 - Aplicação do modelo de difusão intra-partícula aos dados das cinéticas de sorção para o Argissolo-Amarelo e para o Vertissolo. (a) PBZ e (b) Cultar.

Os resultados da aplicação dos modelos cinéticos de primeira e de segunda ordem e o de difusão intra-partícula aos dados das cinéticas de sorção do PBZ e do Cultar (os valores do coeficiente de determinação, r^2 ; das taxas constante de sorção, k_1 , k_2 e k_i ; e das capacidades de sorção em equilíbrio, S_{e1} e S_{e2}) para o Argissolo-Amarelo e para o Vertissolo são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

O modelo cinético de primeira ordem se mostrou inadequado para descrever a cinética de sorção para o PBZ e o Cultar em ambos os solos, como pode ser verificado pelos valores subestimados da capacidade de sorção em equilíbrio, S_{e1} (Tabelas 4.1 e 4.2).

Observando as Tabelas 4.1 e 4.2, verifica-se que resultados satisfatórios para o PBZ e o Cultar em ambos os solos foram obtidos com a aplicação do modelo de cinética de segunda ordem.

Tabela 4.1 - Valores das capacidades de sorção em equilíbrio, S_{e1} e S_{e2} ; das taxas constante de sorção, k_1 , k_2 e k_i ; e dos coeficientes de determinação, r^2 , para os três modelos e ambos os solos (PBZ).

Solos	Capacidade de sorção	Taxa de sorção	Coeficiente de determinação
Cinética de primeira ordem $\frac{dS_t}{dt} = k_1(S_{e1} - S_t)$			
	S_{e1}	k_1	r^2
	mg.kg ⁻¹	h ⁻¹	—
Argissolo-Amarelo	25,6	0,16	0,8992
Vertissolo	26,7	0,33	0,9206
Cinética de segunda ordem $\frac{dS_t}{dt} = k_2(S_{e2} - S_t)^2$			
	S_{e2}	k_2	r^2
	mg.kg ⁻¹	kg.mg ⁻¹ .h ⁻¹	—
Argissolo-Amarelo	90,9	0,031	0,9998
Vertissolo	84,0	0,047	0,9997
Difusão intra-partícula $S_t = k_i t^{0,5}$			
	—	k_i	r^2
	—	mg.kg ⁻¹ .h ⁻¹	—
Argissolo-Amarelo	—	17,5	0,9538
Vertissolo	—	18,5	0,9149

Tabela 4.2 - Valores das capacidades de sorção em equilíbrio, S_{e1} e S_{e2} ; das taxas constante de sorção, k_1 , k_2 e k_i ; e dos coeficientes de determinação, r^2 , para os três modelos e ambos os solos (Cultar).

Solos	Capacidade de sorção	Taxa de sorção	Coeficiente de determinação
Cinética de primeira ordem $\frac{dS_t}{dt} = k_1(S_{e1} - S_t)$			
	S_{e1}	k_1	r^2
	mg.kg ⁻¹	h ⁻¹	—
Argissolo-Amarelo	16,4	0,15	0,8396
Vertissolo	25,3	0,67	0,9102
Cinética de segunda ordem $\frac{dS_t}{dt} = k_2(S_{e2} - S_t)^2$			
	S_{e2}	k_2	r^2
	mg.kg ⁻¹	kg.mg ⁻¹ .h ⁻¹	—
Argissolo-Amarelo	92,6	0,058	1,0000
Vertissolo	86,2	0,084	0,9999
Difusão intra-partícula $S_t = k_i t^{0,5}$			
	—	k_i	r^2
	—	mg.kg ⁻¹ .h ⁻¹	—
Argissolo-Amarelo	—	17,4	0,9538
Vertissolo	—	18,7	0,9149

A Figura 4.5 representa a distribuição do diâmetro das partículas determinados com granulômetro à laser sem utilização de dispersante. Para ambos os solos foi aplicada frequência de ultra-som, observando-se presença de agregados na amostra de Vertissolo peneirada e destorroada.

Tanto para o PBZ como para o Cultar, os dois solos apresentam cinéticas semelhantes, não havendo praticamente diferença entre elas, indicando que a estrutura dos solos (o Vertissolo é bem estruturado em agregados, contrariamente ao Argissolo-Amarelo que é um solo arenoso, Figura 4.5) não controla a cinética de adsorção e, portanto, os mecanismos de sorção.

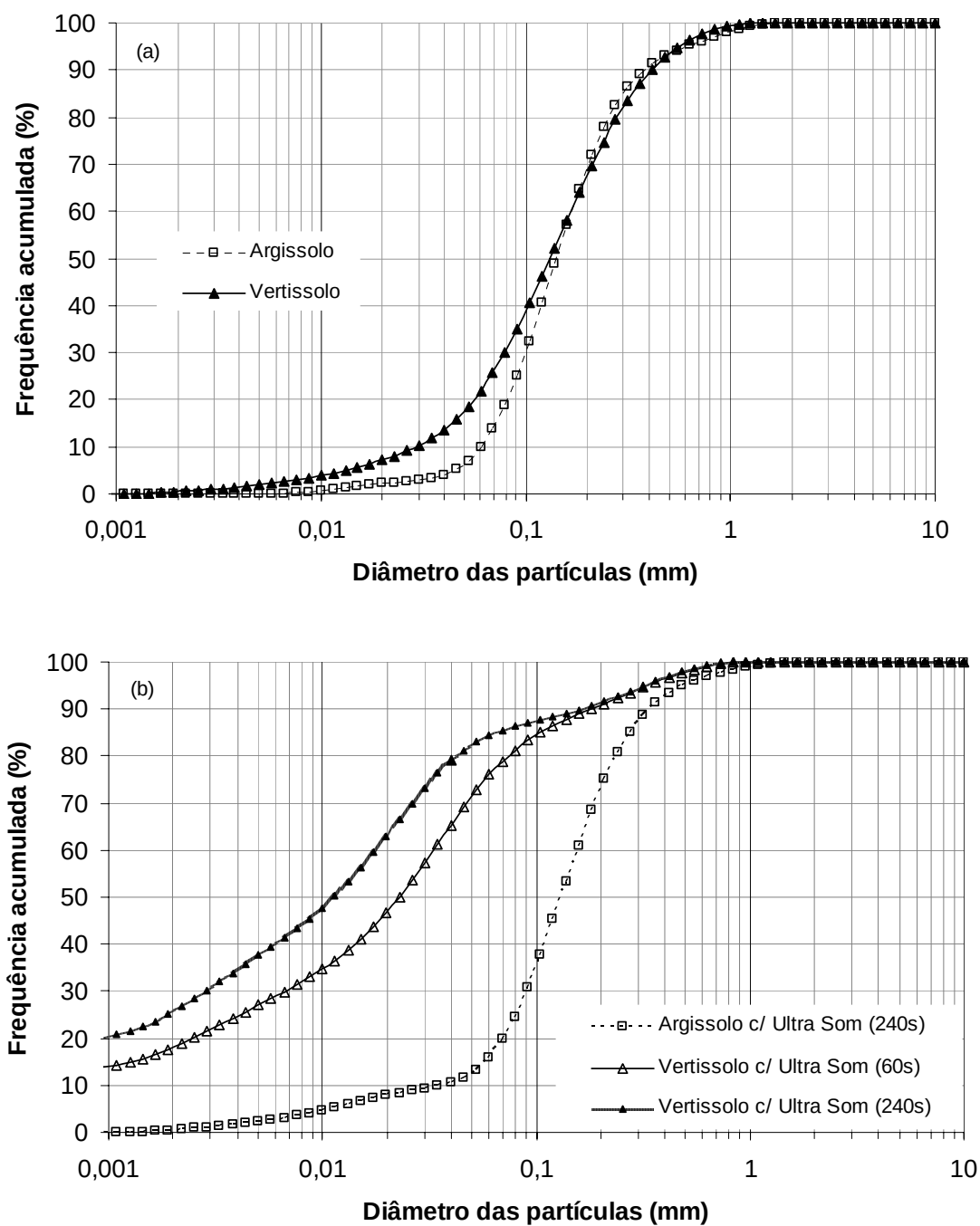


Figura 4.5 - Distribuição do diâmetro das partículas, determinadas com o granulômetro a laser para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo. (a) sem e (b) com ultra som.

A análise das partículas do Cultar por microscopia óptica revelaram que a maioria das partículas apresenta um tamanho inferior a 10 μm (Fotos 4.1a e b), confirmando os resultados da granulometria a laser do Cultar (Figura 4.6). A maioria das partículas

observadas apresenta um tamanho entre 2 e 4 μm . O tamanho das partículas é um parâmetro importante, desde que parte do paclobutrazol pode ser transportado associado com essas partículas. Portanto, a mobilidade do PBZ está provavelmente associada à mobilidade das partículas, que é extremamente dependente de seus tamanhos e formas, sobretudo aquelas que apresentam propriedades e tamanhos coloidais (Argilominerais).

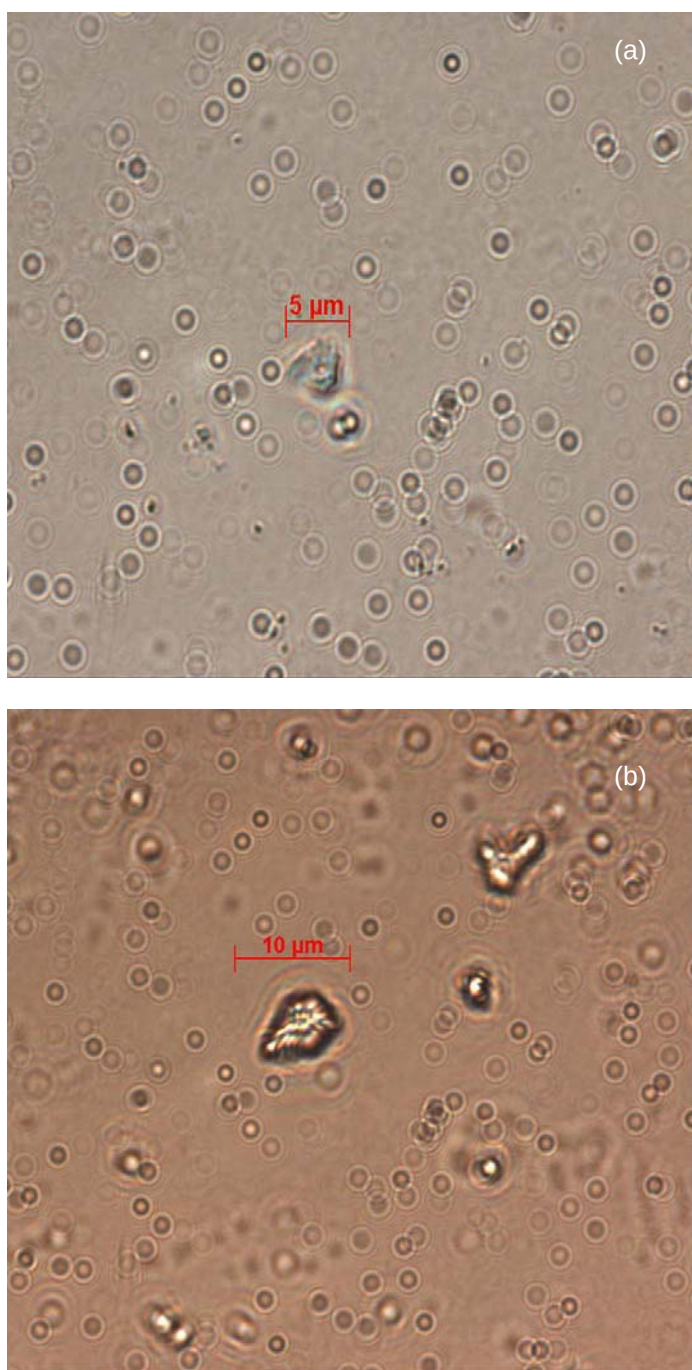


Foto 4.1 - Cultar não-filtrado

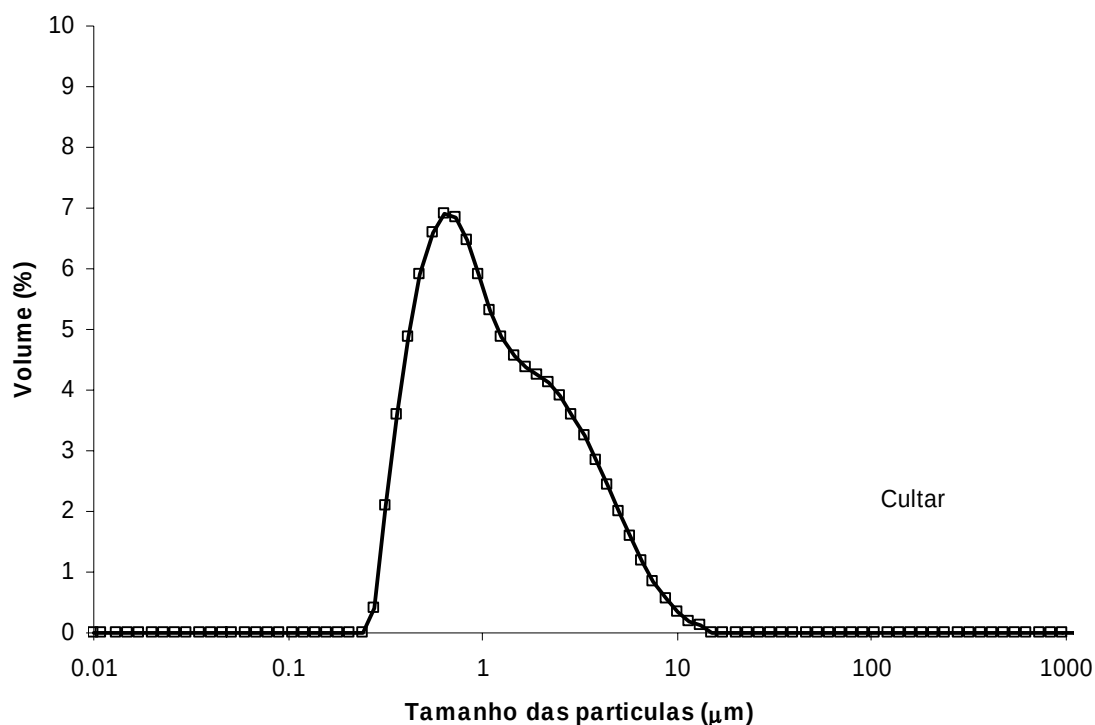


Figura 4.6 - Distribuição do tamanho de partículas do Cultar®.

As Figuras 4.7a e 4.7b apresentam as isotermas de sorção do PBZ e do Cultar, respectivamente, para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo.

Os argilominerais e a matéria orgânica do solo (adsorvente) podem adsorver moléculas orgânicas fraca ou fortemente, dependendo do mecanismo de sorção e das forças de interação adsorvente-adsorbato. Estudos em solos têm confirmado que o paclobutrazol é adsorvido pela matéria orgânica e pelos minerais da fração de argila, porém não pela areia e por pedregulhos componentes do solo. De acordo com Jacyna;Dodds, (1995), o valor do coeficiente de adsorção nos solos varia de 1,5 a 22,5 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para areia grossa e franco siltoso respectivamente. Adriansen;Ogaard (1997) encontraram para dois substratos a base de turfa e argila valores de K_D em torno de 140 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, porém eles foram menores em concentrações mais baixas do produto.

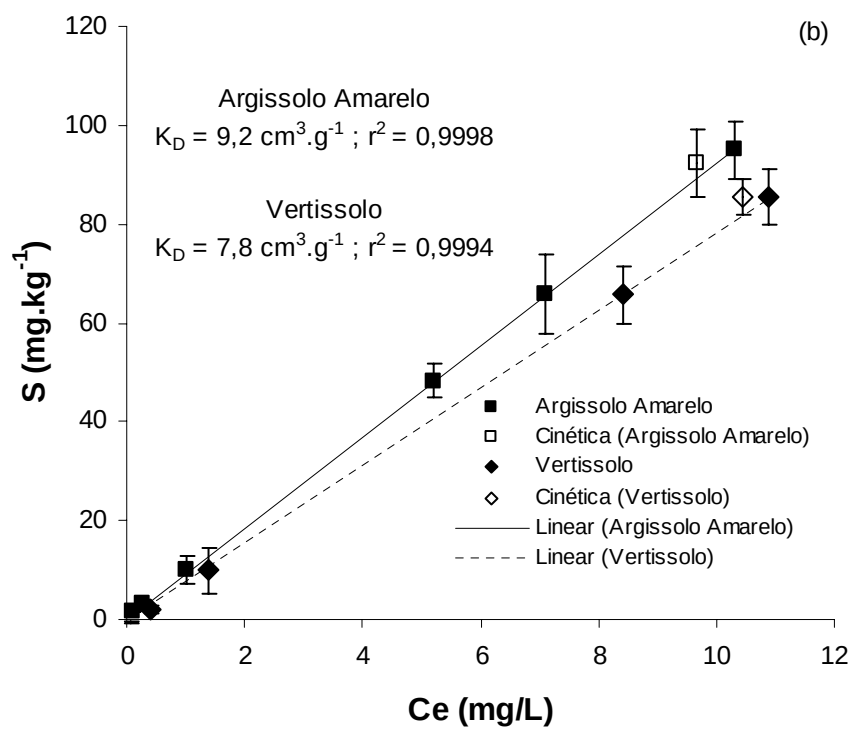
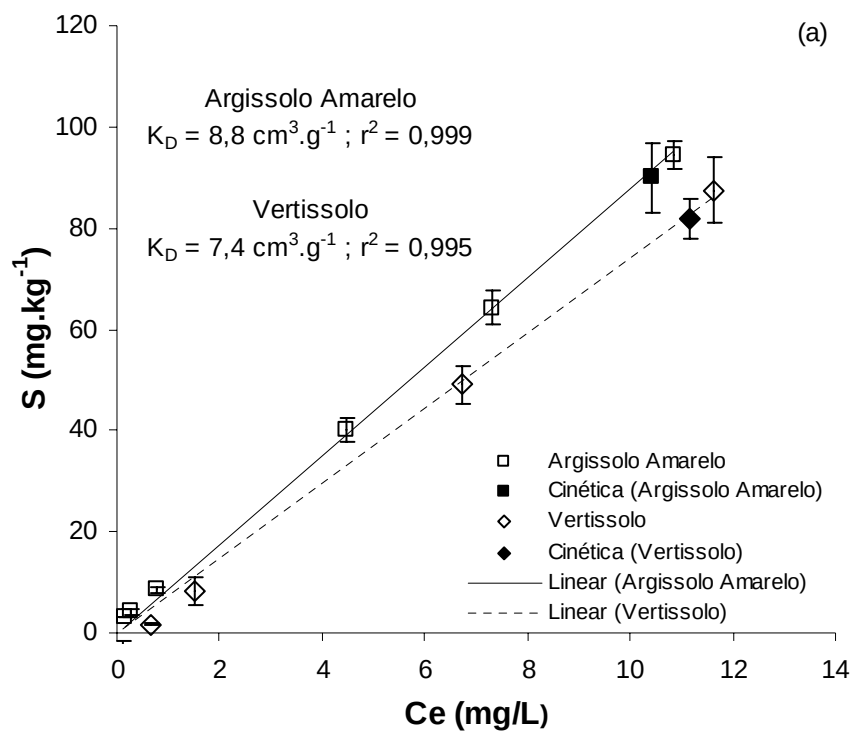


Figura 4.7 - Isotermas de sorção do paclobutrazol para o Argissolo-Amarelo e para o Vertissolo. (a) PBZ e (b) Cultar.

Os valores de K_D , determinados nesse estudo, de 8,8 e 7,4 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, para o PBZ e, de 9,2 e 7,8 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, para o Cultar respectivamente, para o Argissolo-Amarelo e Vertissolo, estão em acordo com os apresentados na literatura.

O Argissolo-Amarelo apresentou uma maior sorção de paclobutrazol do que o Vertissolo. Esperava-se que o paclobutrazol apresentasse uma maior interação com o Vertissolo, devido à sua fração de argila (48,1%) e CTC (19,86 $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$) ser bem maior que a do Argissolo-Amarelo (7,0%) e CTC de (3,38 $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$). Isto indica que não existe praticamente interação dos argilominerais com o PBZ, sobretudo hidrofóbica, que poderia ocorrer com os micro-sítios neutros de qualquer mineral, como por exemplo, a caulinita. A composição mineralógica dos dois solos difere, encontrando-se óxidos no Argissolo-Amarelo. Portanto, em ambos os solos, a interação do paclobutrazol, seja o PBZ ou o Cultar, é preponderantemente com a matéria orgânica, embora alguma interação tenha ocorrido com o óxido de ferro, a goetita ($\alpha\text{-FeO.OH}$), no Argissolo-Amarelo.

Isso é consistente com a natureza anfifílica da molécula de PBZ, que apresenta tanto um caráter hidrofílico devido aos grupos polares, o grupo OH (hidroxila) e o grupo triazol, quanto um caráter hidrofóbico, em que o logaritmo do coeficiente de partição octanol-água, $\log(K_{ow})$, é igual a 3,2, devido aos grupos orgânicos apolares, especialmente o grupo *t*-butila. Assim, o paclobutrazol pode interagir com a matéria orgânica (MO) do solo por meio de interações hidrofílicas e hidrofóbicas, pois a matéria orgânica também apresenta altas densidades de cargas (grupos ionizados, como carboxilatos), e, ainda, grupos apolares (hidrofóbicos) relacionados às cadeias longas de carbonos em suas frações.

Um dos principais constituintes orgânicos presentes no solo são as substâncias húmicas que podem ser classificadas de acordo com a solubilidade em água como: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, e humina. Dentre essas frações, os ácidos húmicos estão presentes em maior quantidade (Moraes;Rezende, 2004).

Como já mencionado, a interação hidrofóbica entre o paclobutrazol e a MO ocorre predominantemente entre a parte hidrofóbica do paclobutrazol associada ao grupo *t*-butila e a parte hidrofóbica da MO associada às longas cadeias alquílicas apolares. Esse tipo de interação leva à chamada adsorção física, caracterizando-se por ser fraca e reversível, em que o equilíbrio entre as formas adsorvida e não-adsorvida estabelece-se rapidamente. As possíveis interações hidrofílicas do paclobutrazol com a matéria orgânica ocorrem por

meio de ligações de hidrogênio entre os grupos OH (hidroxila) e os átomos de nitrogênio doadores do grupo triazol do paclobutrazol com os grupos carboxila e/ou carboxilatos da MO. Esse tipo de interação intermolecular é mais forte que a hidrofóbica, mas continua sendo reversível; entretanto, o equilíbrio é estabelecido mais lentamente. Devido aos vários pontos possíveis de formação de ligação de hidrogênio na molécula de paclobutrazol, esse tipo de interação torna-se predominante com a MO quando esta apresentar carboxilas e/ou grupos ionizados. Além disso, podem ocorrer reações ácido-base entre os ácidos orgânicos da MO com o grupo triazol do PBZ, formando pares iônicos não-covalentes, mas cujas interações são muito fortes, podendo inclusive caracterizar um resíduo ligado. Ainda, os átomos de nitrogênio doadores de elétrons do grupo triazol do paclobutrazol podem se coordenar aos íons de ferro na superfície das partículas de óxido de ferro, a goethita (α -FeOOH), tanto pela troca de ligante (geralmente, hidroxila), quanto pela ligação aos íons da superfície com coordenação insaturada. Esses compostos de coordenação formados são muito estáveis, pois a ligação coordenada é forte, causando uma adsorção química praticamente irreversível, mas cuja cinética de adsorção deve ser lenta, devido à energia de ativação do processo de troca de ligantes.

Hornsby et al. (1995) reportaram valores do K_{OC} para o paclobutrazol entre 144 e 945 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, cujos valores de $\log(K_{OC})$ foram respectivamente 2,16 e 2,98. O valor de K_{OC} para o PBZ fornecido pela SciFinder Scholar (2006) (calculado com o programa “Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) V8.14 for Solaris (1994-2006 ACD/LABS)”) foi de 1010 $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ cujo $\log(K_{OC})$ foi de 3,004. Os valores de K_{OC} , determinados nesse estudo, foram 1275 [$\log(K_{OC}) = 3,11$] e 1156 [$\log(K_{OC}) = 3,06$] $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, para o PBZ e 1333 [$\log(K_{OC}) = 3,12$] e 1218 [$\log(K_{OC}) = 3,08$] $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, para o Cultar respectivamente, para o Argissolo-Amarelo e Vertissolo.

4.2. TRANSPORTE DO PACLOBUTRAZOL EM COLUNAS

4.2.1. Traçador (KBr)

A Tabela 4.3 apresenta os valores médios dos parâmetros definidos e determinados experimentalmente para os ensaios de deslocamento miscível do traçador (solução de KBr em ambos os solos). Os ensaios foram realizados considerando duas vazões, 0,4 e 1,6 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, com quatro repetições, para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo.

Tabela 4.3 - Valores dos parâmetros definidos e determinados experimentalmente para os ensaios de deslocamento miscível do KBr no Argissolo-Amarelo e no Vertissolo nas vazões de 0,4 e 1,6 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Solo	ρ_d ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	V_p (cm^3)	θ ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)	q ($\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$)	v ($\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$)	T_{pulso} (h)
Q = 0,4 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$						
Argissolo-Amarelo	1,62±0,005	154,48±1,003	0,38±0,003	1,21±0,022	3,15±0,073	6,41±0,143
Vertissolo	1,27±0,044	205,04±1,525	0,51±0,004	1,19±0,032	2,33±0,076	8,67±0,282
Q = 1,6 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$						
Argissolo-Amarelo	1,63±0,026	153,64±4,076	0,38±0,011	4,85±0,059	12,80±0,203	1,58±0,025
Vertissolo	1,28±0,005	205,75±0,709	0,51±0,002	4,76±0,078	9,33±0,169	2,17±0,039

($\bar{x} \pm s$): média ± desvio padrão da média, para 4 repetições

As curvas de eluição do KBr obtidas experimentalmente e ajustadas com os modelos CDE e CDE-MIM para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo nas vazões de 0,4 e 1,6 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ são apresentadas na Figura 4.8. Observa-se que para os ensaios as curvas apresentaram simetria (forma de sino), tanto na parte ascendente como na parte descendente da curva.

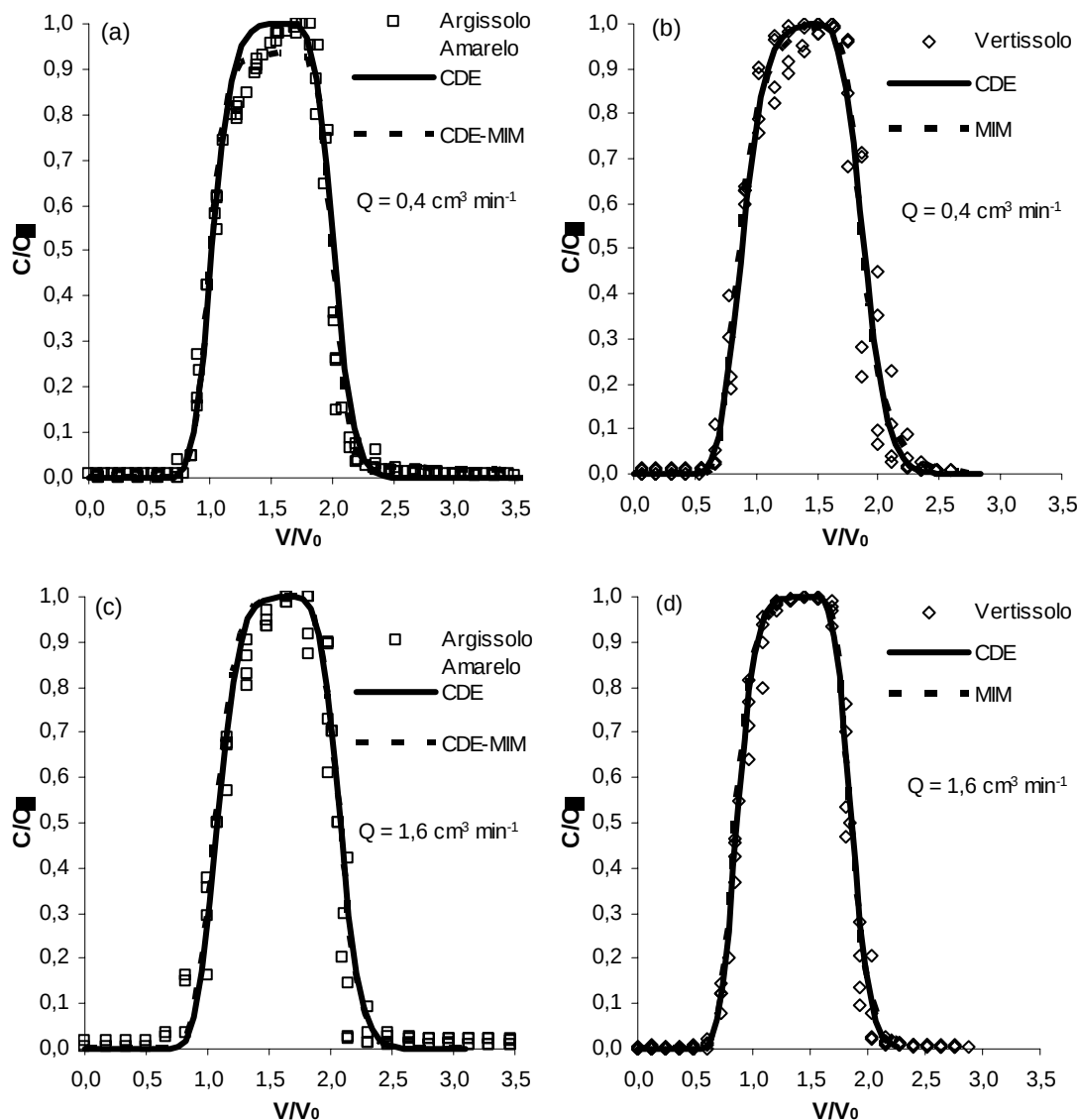


Figura 4.8. - Curvas de eluição do KBr medidas e simuladas com os modelos CDE e CDE-MIM para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo. a) e b) $Q = 0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; c) e d) $Q = 1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Para um meio totalmente saturado, onde toda a água é considerada móvel, a curva de eluição de um traçador ideal passa pelo ponto $0,5 \text{ } C/C_0$; $1,0 \text{ } V/V_0$, isto é, $R = 1$. No entanto, as curvas de eluição para o Vertissolo (Figuras 4.8b e d) encontram-se deslocadas para a esquerda, ou seja, o ponto $C/C_0 = 0,5$ ocorre antes do valor $V/V_0 = 1,0$. Os valores

do fator de retardo foram praticamente os mesmos para ambas as vazões e da ordem de 0,9. O valor do fator de retardo menor que a unidade para solutos não-reativos (traçadores) tem sido reportado em vários estudos (Gaudet et al., 1977; Schulín et al., 1987; Veeh et al., 1994; Kamra et al., 2001) para indicar adsorção negativa ($K_D < 0$). Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de ter ocorrido exclusão aniônica (Schulín et al., 1987) ou devido a regiões de água-imóvel que não participam no transporte do soluto (Gaudet et al., 1977; Seyfried; Rao, 1987; Lennartz; Meyer-Windel, 1995). Considerando uma área superficial média da argila de $130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Bower; Hatcher, 1966) e um comprimento médio da dupla camada de $5 \text{ \AA}$ (El-Swaify et al., 1967; Veeh et al., 1994), calculou-se um volume de exclusão de $0,08 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ de argila, resultando num volume de exclusão aniônica do solo da coluna de cerca de 10 % do volume de poros. Portanto, apenas a exclusão aniônica está fazendo com que o brometo (Br^-) apareça mais cedo na saída da coluna de solo.

Os valores dos parâmetros hidrodispersivos obtidos a partir dos dados experimentais dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr nas vazões de $0,4$ e $1,6 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, dos modelos CDE e CDE-MIM são apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5, respectivamente.

Tabela 4.4 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr na vazão de $0,4 \text{ cm}^3.\text{min}$ e $1,6 \text{ cm}^3.\text{min}$

Solo	$D (\text{cm}^2.\text{h}^{-1})$	R	r^2	$\lambda (\text{cm})$	Pe
$Q = 0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$					
Argissolo-Amarelo	$0,513 \pm 0,049$	$1,019 \pm 0,004$	0,98	0,163	123
Vertissolo	$0,696 \pm 0,092$	$0,892 \pm 0,007$	0,97	0,299	67
$Q = 1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$					
Argissolo-Amarelo	$2,143 \pm 0,298$	$1,084 \pm 0,006$	0,96	0,167	120
Vertissolo	$1,939 \pm 0,183$	$0,870 \pm 0,004$	0,98	0,208	96

($\bar{x} \pm s$): média $\pm$ erro quadrático médio

Tabela 4.5 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE-MIM a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr na vazão de $0,4 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ e $1,6\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$.

Solo	D ($\text{cm}^2.\text{h}^{-1}$)	R	β	ω	r^2	λ (cm)	Pe
Q = $0,4 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$							
Argissolo-Amarelo	$0,341 \pm 0,037$	$1,235 \pm 0,099$	$0,819 \pm 0,064$	$0,087 \pm 0,013$	0,99	0,108	185
Vertissolo	$0,282 \pm 0,192$	$0,905 \pm 0,010$	$0,903 \pm 0,064$	$0,767 \pm 0,945$	0,97	0,121	165
Q = $1,6 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$							
Argissolo-Amarelo	$2,055 \pm 0,317$	$1,084 \pm 0,902$	$0,999 \pm 0,978$	$10^{-5} \pm 33,68$	0,97	0,161	125
Vertissolo	$1,135 \pm 0,688$	$0,878 \pm 0,006$	$0,941 \pm 0,067$	$0,545 \pm 1,111$	0,99	0,121	164

($\bar{x} \pm s$): média $\pm$ erro quadrático médio

Tanto o modelo CDE (dois parâmetros a ajustar: D e R) como o CDE-MIM (quatro parâmetros a ajustar: D , R , β e ω) descreveram adequadamente as curvas de eluição do KBr, com coeficientes de determinação que variaram de 0,96 a 0,98 e 0,97 a 0,99, respectivamente. Os parâmetros estimados com o modelo CDE foram mais precisos que com o CDE-MIM, como mostra os desvios padrão dessas estimativas (Tabelas 4.4 e 4.5).

Para o modelo CDE-MIM, na maior parte das estimativas, o valor do desvio padrão é da mesma ordem de grandeza ou maior que o valor da estimativa. Portanto, quando vários parâmetros são otimizados simultaneamente, o problema de não-singularidade surge, por causa da correlação entre parâmetros. E neste caso, deduzir significados físicos a partir de parâmetros incertos obtidos com o modelo CDE-MIM pode ser extremamente arriscado.

Em estudos de deslocamento miscível, utilizando amostras deformadas, não tem sido verificado o não-equilíbrio físico em virtude da destruição da estrutura do solo pelo destorroamento e peneiramento do solo (Nkedi-Kizza et al., 1989).

Portanto, face à constatação da boa qualidade nos ajustes das curvas de eluição de KBr e homogeneidade dos valores dos parâmetros estimados utilizando-se o modelo CDE, pode-se desconsiderar a ausência de duas regiões de água móvel e imóvel (não-equilíbrio

físico) para ambos os solos; neste caso, apenas serão discutidos os parâmetros obtidos com o modelo CDE.

Os valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D , como esperado, foram maiores para os ensaios com a maior vazão em ambos os solos (Tabela 4.4). O número de Péclet mostra que o processo predominante em todos os ensaios foi a convecção ($Pe > 10$, Novy-Quadri, 1993). Segundo Renard et al. (1977), o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é um dos parâmetros mais sensíveis aos erros de medidas das frações de concentrações coletadas, bem como a variação na distribuição das velocidades da água nos poros.

4.2.2. Paclobutrazol PBZ e Cultar

Na figura 4,9 são apresentadas as curvas de eluição do PBZ medidas e ajustadas com o modelo CDE-2 Sítios de Sorção para o Argissolo-Amarelo e Vertissolo nas vazões de ensaio de 0,4 e 1,6 cm³.min⁻¹.

O maior retardo no aparecimento do PBZ nas curvas de eluição (Figura 4.9) indica ocorrer uma maior interação do PBZ com o Argissolo-Amarelo; essa interação é maior, evidentemente, quanto menor for a velocidade na qual o PBZ é transportado.

Para o PBZ (comportamento semelhante para o Cultar), observa-se que no caso da menor vazão, 0,4 cm³.min⁻¹, o pico de concentração relativa (C/C_0) para o Vertissolo ($\approx 0,25 C/C_0$) foi de aproximadamente seis vezes o do encontrado para o Argissolo-Amarelo ($\approx 0,04 C/C_0$) (Figura 4.9). Além disso, o pico das curvas de eluição está deslocado para a direita, em relação ao pico do traçador, o brometo; no caso do Argissolo-Amarelo, esse deslocamento (≈ 8 volumes de poros) é de aproximadamente o triplo do apresentado pelo Vertissolo ($\approx 2,7$ volume de poros). No caso da maior vazão, 1,6 cm³ min⁻¹, o pico de concentração relativa (C/C_0) para o Vertissolo ($\approx 0,47 C/C_0$) foi de aproximadamente quatro vezes o do encontrado para o Argissolo-Amarelo ($\approx 0,12 C/C_0$) (Figura 4.9). Além disso, o pico das curvas de eluição está deslocado para a direita, em relação ao pico do traçador, o brometo; no caso do Argissolo-Amarelo, esse deslocamento (≈ 5 volumes de

poros) é de aproximadamente o dobro do apresentado pelo Vertissolo ($\approx 2,3$ volume de poros).

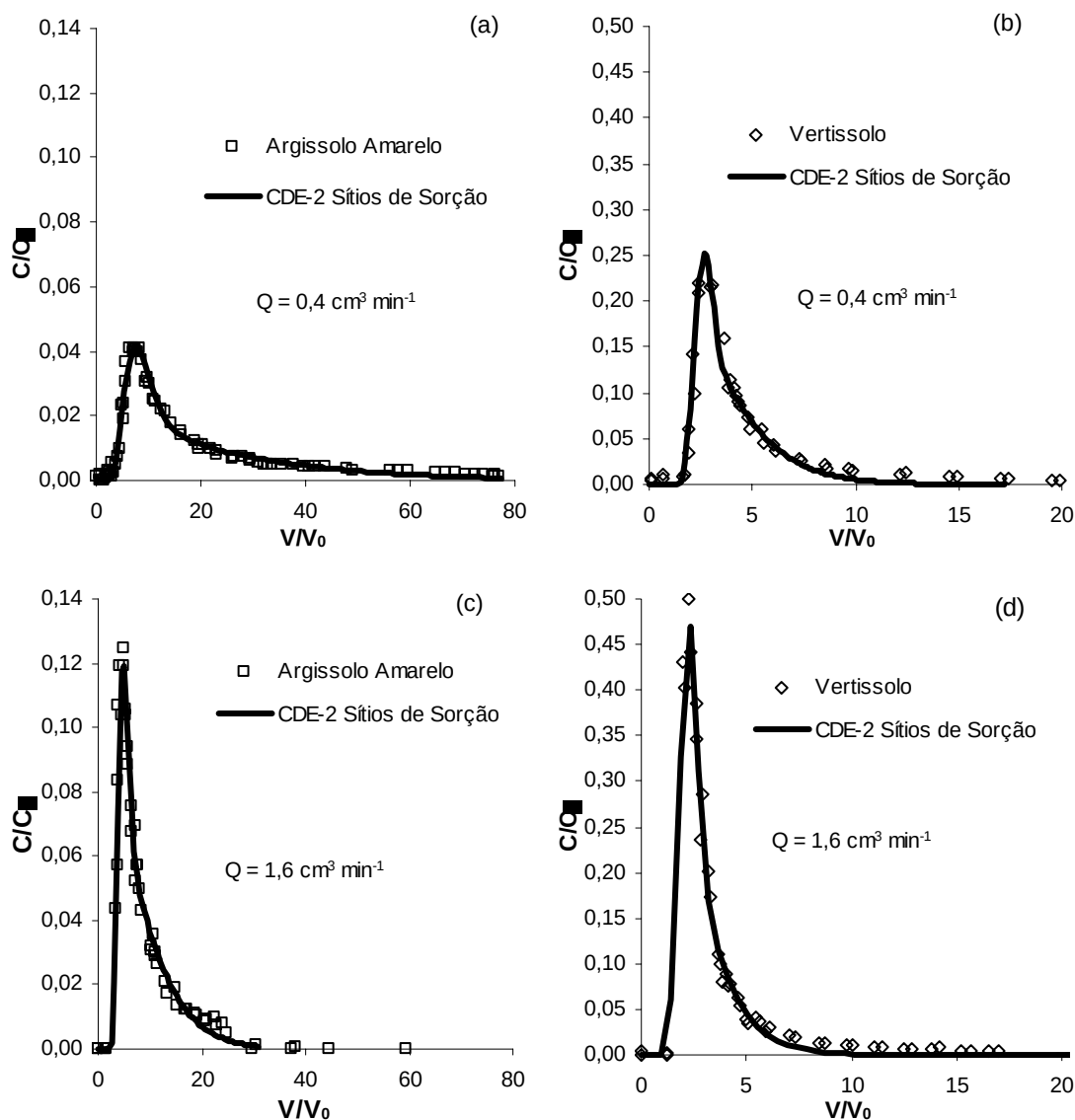


Figura 4.9 - Curvas de eluição do PBZ medidas e simuladas com o modelo CDE-2 Sítios de Sorção para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo. a) e b) $Q = 0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; c) e d) $Q = 1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Na figura 4.10 são apresentadas as curvas de eluição do Cultar medidas e ajustadas com o modelo CDE-2 Sítios de Sorção para o Argissolo-Amarelo e Vertissolo nas vazões de ensaio de $0,4$ e $1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

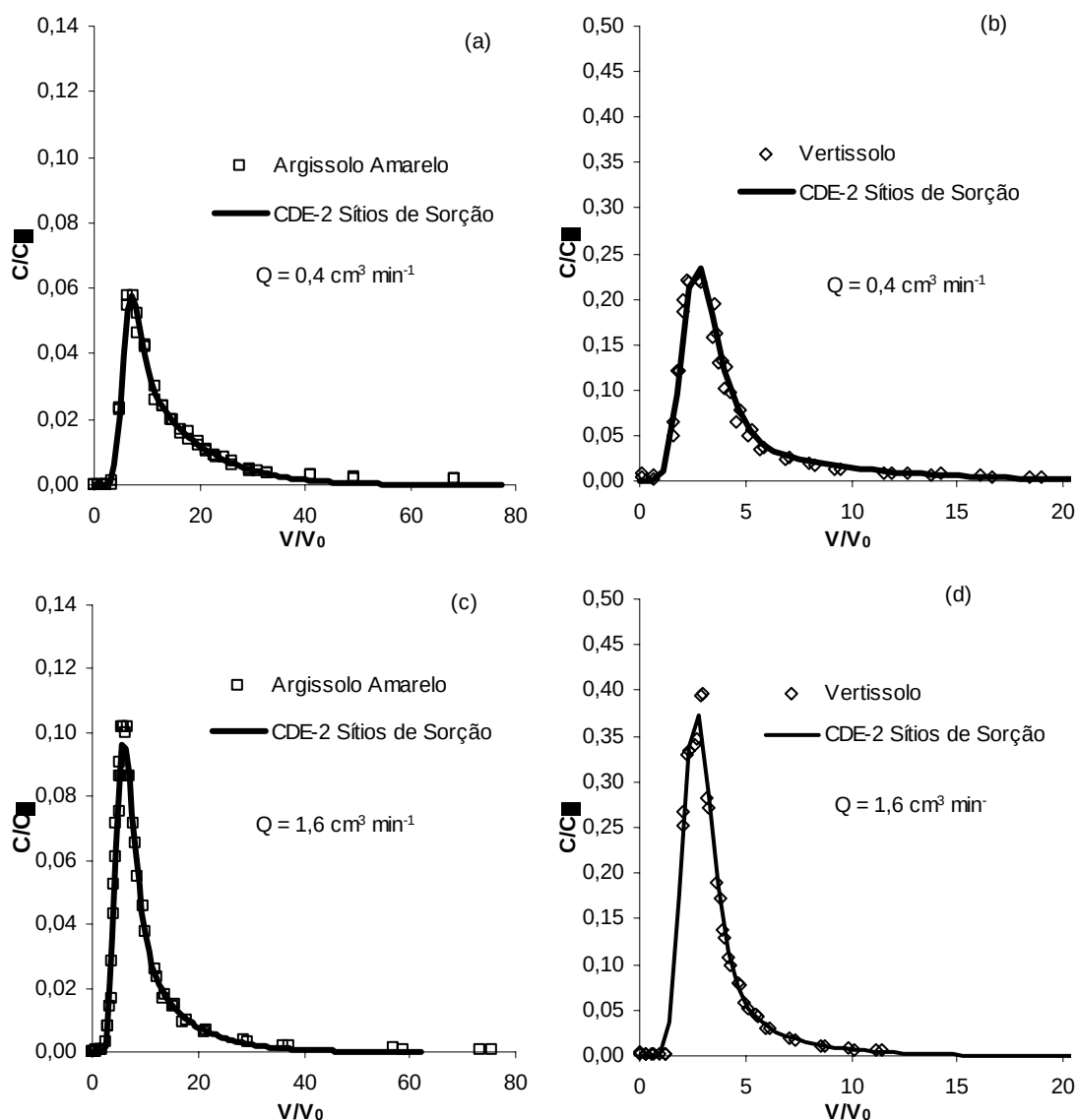


Figura 4.10 - Curvas de eluição do Cultar medidas e simuladas com o modelo CDE-2 Sítios de Sorção para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo. a) e b) $Q = 0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; c) e d) $Q = 1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

A forma assimétrica das curvas de eluição indica não-equilíbrio. Como nos ensaios realizados com o KBr (brometo como traçador) foi constatada a ausência do não-equilíbrio físico; pode-se, neste caso, descartar a sua influência nas curvas de eluição do PBZ e do Cultar, sendo, portanto, o solo influenciado apenas pelo não-equilíbrio devido à sorção. Comportamento similar ao do PBZ e do Cultar foi observado para outras moléculas em colunas homogêneas de solo (Lee et al., 1988; Gaber et al., 1995; Fortin et al., 1997; Beigel; Di Pietro, 1999).

As curvas de eluição do PBZ e do Cultar apresentaram comportamento semelhante, independente do solo e da vazão considerada: curvas assimétricas devido ao prolongamento da parte descendente da curva. Esse prolongamento pode ser atribuído a: i) não-linearidade da isoterma de sorção e existência ou não de processos limitados por taxa de reação ao longo do tempo; ou ii) isoterma linear e o processo de sorção cinético (Novy Quadri, 1993).

A parte inicial da curva de eluição se deve sobretudo a interação hidrofóbica entre o paclobutrazol e a matéria orgânica, que é fraca e reversível, e o equilíbrio se estabelece rapidamente. A parte descendente da curva corresponde à dessorção muito lenta das interações hidrofílicas do paclobutrazol com a matéria orgânica e as ligações de hidrogênio; é mais forte que a hidrofóbica, é reversível e o equilíbrio é estabelecido mais lentamente.

A maior interação do PBZ com o Argissolo-Amarelo confirma os resultados obtidos com a técnica “batch”, apresentados na seção anterior, de que não existe praticamente interação dos argilominerais com o PBZ, e que em ambos os solos a interação do paclobutrazol é preponderantemente com a matéria orgânica, embora alguma interação tenha ocorrido com o óxido de ferro, a goetita (α -FeO.OH), no Argissolo-Amarelo.

Para o Argissolo-Amarelo, observa-se que no caso da menor vazão, $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, a interação é maior com o PBZ que com o Cultar, e na maior vazão, $1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, praticamente não houve diferença comparando-se interação com o PBZ e com o Cultar. Para o Vertissolo, observa-se que no caso da menor vazão, $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, as curvas de eluição para o PBZ e para o Cultar exibiram interação bem semelhantes, e na maior vazão, $1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, a interação foi maior com o Cultar que com o PBZ.

A existência do não-equilíbrio químico foi constatada, isto é, a existência de uma cinética de sorção no transporte do PBZ e do Cultar, por meio da técnica de interrupção de fluxo (Brusseau et al, 1997). O fluxo foi interrompido durante um mês para a coluna com Argissolo-Amarelo, na vazão de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, e logo em seguida foi retomado. O aumento na concentração de PBZ na solução efluente (Figura 4.11) mostra que houve dessorção do PBZ para a solução e, portanto, que o processo de sorção do PBZ é cinético.

Provavelmente, o processo de sorção/dessorção ocorre de forma diferenciada, que é causada por uma histerese, sendo a dessorção mais lenta que a sorção.

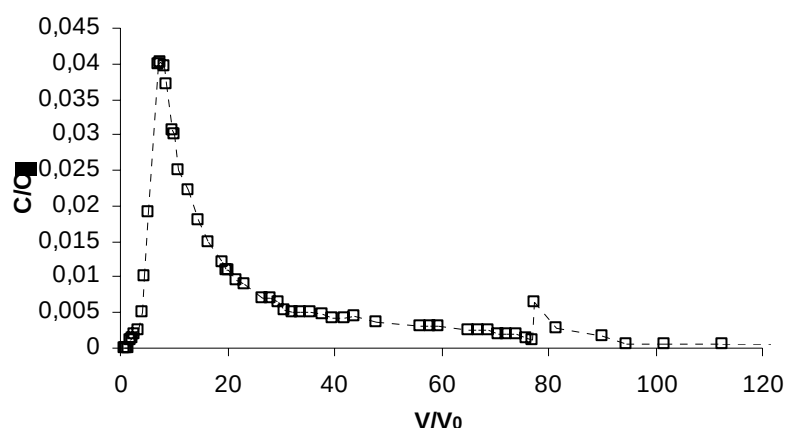


Figura 4.11 - Curva de eluição do paclobutrazol (PBZ) com a interrupção de fluxo para o Argissolo-Amarelo em $Q = 0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Para ambos os solos a taxa de recuperação do paclobutrazol (PBZ e Cultar) foi menor com a menor velocidade. Esses resultados foram esperados, pois o tempo de residência de compostos orgânicos aumenta quando a velocidade diminui e, portanto, mais tempo é consagrado para que ocorra sorção e/ou degradação na coluna de solo (Pot et al; 2005). A quantidade de paclobutrazol não-recuperada pode ser atribuída à degradação biótica, à histerese no processo de sorção (a taxa de dessorção ser bem mais lenta que a de sorção) e à sorção irreversível.

A degradação biótica não pode ser descartada, pois o solo utilizado não foi esterilizado, porém a duração e as condições dos ensaios (anaeróbicas) indicam que a contribuição deste fator deva ser pequena, pois a longa meia-vida do paclobutrazol sob condições ótimas *in vitro* (13 dias com *Pseudomonas* sp), e sua conhecida persistência demonstram que o paclobutrazol é bastante resistente à degradação microbiana (Jackson, et al., 1996).

O processo histerético da sorção (adsorção e dessorção) pode ser devido principalmente às interações hidrofílicas do paclobutrazol com a matéria orgânica (MO), ligações de hidrogênio, é mais forte que a hidrofóbica, é reversível, o equilíbrio é

estabelecido mais lentamente. A quantidade de PBZ recuperada na interrupção do fluxo devido à dessorção lenta foi cerca de 8%, elevando a quantidade de PBZ na solução do solo de 60,5% para 68,5%.

A sorção irreversível pode ocorrer, como visto anteriormente, por meio de reações ácido-base entre os ácidos orgânicos da MO com o grupo triazol do PBZ, podendo caracterizar um resíduo ligado; e por meio da troca de ligante quanto pela ligação aos íons da superfície com coordenação insaturada, entre o grupo triazol do paclobutrazol com o óxido de ferro, a goethita (α -FeOOH).

A não-recuperação total do paclobutrazol aplicado fez com que fosse incluído no modelo CDE-2 Sítios de Sorção uma taxa de desaparecimento do paclobutrazol por intermédio do termo μ_l (taxa de degradação) (Beigel; Di Pietro, 1999). O modelo CDE-2 Sítios de Sorção descreveu adequadamente as curvas de eluição do PBZ, com coeficientes de determinação acima de 0,97 independente do solo e da vazão considerada (Tabela 4.6). A taxa de recuperação (BM) do PBZ e do Cultar para o Argissolo-Amarelo e para o Vertissolo nas vazões de 0,4 e 1,6 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ está indicada nas tabelas 4.7 e 4.9 respectivamente.

Para o PBZ, o valor do fator de retardo, R , para o Argissolo-Amarelo, na menor vazão 0,4 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, foi da ordem de 5 vezes maior que para o Vertissolo, enquanto na maior vazão foi aproximadamente 3,5 vezes (Tabela 4.6). O valor do coeficiente de partição solo-solução, K_D , para o Argissolo-Amarelo, na menor vazão (0,4 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), foi da ordem de 4 vezes maior que para o Vertissolo, enquanto na maior vazão foi cerca de 3 vezes (Tabela 4.7). Os baixos valores de K_D obtidos para o Vertissolo podem ser devido ao acesso do paclobutrazol à matéria orgânica, pois a mesma encontra-se possivelmente no interior dos agregados nesse solo.

Tabela 4.6 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste do modelo CDE-2 Sítios de Sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de PBZ na vazão de 0,4 cm³.min⁻¹ e 1,6 cm³.min⁻¹.

Solo	D (cm ² .h ⁻¹)	R	β	ω	μ_1 (h ⁻¹)	r^2
Q = 0,4 cm³.min⁻¹						
Argissolo-Amarelo	5,504±0,517	24,010±2,045	0,417±0,031	1,104±0,064	0,506±0,049	0,97
Vertissolo	2,314±0,299	4,689±0,591	0,573±0,063	0,684±0,078	0,401±0,066	0,98
Q = 1,6 cm³.min⁻¹						
Argissolo-Amarelo	5,875±0,819	8,834±0,381	0,520±0,020	1,247±0,071	0,354±0,035	0,98
Vertissolo	2,993±0,736	2,497±0,075	0,703±0,017	0,761±0,088	0,218±0,025	0,99

($\bar{x} \pm s$): média ± erro quadrático médio

Tabela 4.7 - Parâmetros hidrodispersivos calculados a partir dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo CDE-2 sítios de sorção aos dados dos ensaios de deslocamento miscível da solução de PBZ na vazão de 0,4 cm³.min⁻¹ e 1,6cm³.min⁻¹ para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo e taxa de recuperação (BM) para ambos os solos.

Solo	λ (cm)	α (h ⁻¹)	f	Pe	K_D (L.kg ⁻¹)	BM
Q = 0,4 cm³.min⁻¹						
Argissolo-Amarelo	1,75	0,012	0,392	12	5,45	60,5 ± 0,14%
Vertissolo	0,99	0,040	0,457	20	1,48	80,0 ± 0,9%
Q = 1,6 cm³.min⁻¹						
Argissolo-Amarelo	0,46	0,188	0,459	44	1,82	68,2 ± 0,4%
Vertissolo	0,32	0,478	0,505	62	0,60	86,7 ± 0,6%

($\bar{x} \pm s$): média ± desvio padrão da média

Tabela 4.8 - Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste do modelo CDE-2 Sítios de Sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de Cultar na vazão de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e $1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Solo	$D (\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	R	β	ω	$\mu_1 (\text{h}^{-1})$	r^2
$Q = 0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$						
Argissolo-Amarelo	$2,915 \pm 0,272$	$14,420 \pm 0,468$	$0,547 \pm 0,015$	$1,117 \pm 0,063$	$0,555 \pm 0,022$	0,99
Vertissolo	$3,667 \pm 0,449$	$4,711 \pm 0,711$	$0,612 \pm 0,085$	$0,441 \pm 0,068$	$0,285 \pm 0,059$	0,99
$Q = 1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$						
Argissolo-Amarelo	$15,960 \pm 1,634$	$10,370 \pm 1,244$	$0,664 \pm 0,068$	$0,578 \pm 0,091$	$0,378 \pm 0,063$	0,99
Vertissolo	$9,070 \pm 0,998$	$3,210 \pm 0,314$	$0,764 \pm 0,064$	$0,331 \pm 0,062$	$0,152 \pm 0,045$	0,99

($\bar{x} \pm s$): média $\pm$ erro quadrático médio

Tabela 4.9 - Parâmetros hidrodispersivos calculados a partir dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo CDE-2 sítios de sorção aos dados dos ensaios de deslocamento miscível da solução de Cultar na vazão de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e $1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo e taxa de recuperação (BM) para ambos os solos.

Solo	$\lambda (\text{cm})$	$\alpha (\text{h}^{-1})$	f	Pe	$K_D (\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$	BM
$Q = 0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$						
Argissolo-Amarelo	0,925	0,027	0,513	22	3,18	$63,9 \pm 2,2\%$
Vertissolo	1,572	0,028	0,507	13	1,49	$78,0 \pm 0,3\%$
$Q = 1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$						
Argissolo-Amarelo	1,247	0,106	0,628	16	2,18	$74,3 \pm 1,5\%$
Vertissolo	0,973	0,204	0,657	21	0,88	$87,7 \pm 7,5\%$

($\bar{x} \pm s$): média $\pm$ desvio padrão da média

O coeficiente de transferência de massa α sofre influência da velocidade de fluxo, conforme observado em diversos trabalhos (Brusseau et al., 1991; Gamerdinger et al., 1991; Gaber et. al. 1995). Na menor vazão de ensaio, $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, o parâmetro α foi

cerca de 10 vezes menor comparando-se aos resultados obtidos para a vazão de ensaio de $1,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (Tabelas 4.7 e 4.9). O coeficiente de transferência de massa α diminui com o aumento do grau de não-equilíbrio químico na sorção ($1-f$). Valores baixos de α indicam a presença de uma cinética lenta de sorção. O parâmetro α foi maior para o solo melhor estruturado em agregados, ou seja, o Vertissolo.

A constante de degradação μ_l aumenta com o grau de não-equilíbrio químico da sorção, ou seja quando f diminui, para que as altas taxas de degradação estimadas possam apenas refletir a sorção química irreversível ou a sorção histerética (definida como rápida adsorção e uma muito lenta dessorção) (Pot et al; 2005).

Deve-se notar que o parâmetro f , que corresponde aos sítios de sorção em equilíbrio, indica o grau de não-equilíbrio químico na sorção; quanto maior a vazão de ensaio, menor é a participação dos sítios cinéticos (Tabelas 4.7 e 4.9) devido à redução do tempo de contato solo-solução.

4.3 MOBILIDADE DO PACLOBUTRAZOL NO ARGISSOLO-AMARELO E NO VERTISSOLO

A análise da mobilidade será baseada nos resultados relativos ao Cultar, por ser o produto comercial utilizado no campo.

4.3.1. Coeficiente de partição K_D : “batch”, colunas de solos e relações empíricas

Os valores do coeficiente de partição solo-solução do paclobutrazol, K_D , para o Cultar, determinados pela técnica “batch” e por meio dos ensaios de deslocamento miscível em colunas de solos, na vazão de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, para o Argissolo-Amarelo e Vertissolo estão apresentados na Tabela 4.10

Os valores determinados pela técnica “batch” foram superiores aos dos ensaios em colunas de solo, cerca de 3 e 5 vezes para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo, respectivamente (Tabela 4.10). A superestimativa dos valores de K_D pelo método “batch”

pode ser explicada devido à agitação mecânica que favorece a desagregação das partículas do solo, aumentando a sua superfície específica e conseqüentemente tornando mais acessíveis um maior número de sítios de sorção (Sparks, 1989; Kookana et al.,1992). Os valores de K_D obtidos pela técnica “batch” para o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo se aproximaram, enquanto os obtidos com os ensaios em colunas foram diferentes, sendo o valor de K_D para o Argissolo-Amarelo cerca de 2 vezes o do Vertissolo (Tabela 4.10). Os ensaios de colunas são os que mais se aproximam das reais condições de transporte no campo, e serão considerados como referência para a atual análise.

Tabela 4.10 - Valores de K_D experimentais e estimados a partir das relações empíricas.

Solos	Batch	Coluna	Paraíba (2005) (Eq.3.11)	Lyman (1982) (Eq.3.13)	Sabljić et. al. (1995) PH (Eq.3.14)	Sabljić et. al. (1995) Triazóis (Eq.3.15)
	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Argissolo-Amarelo	9,2	3,2	5,4	8,9	3,4	5,6
Vertissolo	7,8	1,5	5,7	8,3	3,1	5,2

Os valores de K_{OC} , para o Cultar, pela técnica “batch” foram 1333 [$\log(K_{OC}) = 3,12$] e 1218 [$\log(K_{OC}) = 3,08$] $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e por meio dos ensaios de deslocamento miscível em colunas de solos, na vazão de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, foram 463 [$\log(K_{OC}) = 2,67$] e 234 [$\log(K_{OC}) = 2,37$] $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, para o Argissolo-Amarelo e Vertissolo. Os valores obtidos para o K_{OC} e o K_D estão de acordo com os citados na Literatura. Hornsby et al. (1995) reportaram valores do K_{OC} para o paclobutrazol entre 144 e 945 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, tendo como valor selecionado 400 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, cujos valores de $\log(K_{OC})$ foram respectivamente 2,16 e 2,98, e 2,60 para o valor selecionado. O valor de K_{OC} para o PBZ fornecido pela SciFinder Scholar (2006)(calculado com o programa “Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) V8.14 for Solaris (1994-2006 ACD/LABS)”) foi de 1010 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ cujo $\log(K_{OC})$ foi de 3,004. Os valores obtidos pela técnica “batch”, para ambos os solos, foram situados um pouco acima dos valores superiores citados na literatura.

Os valores do $\log(K_{OC})$ estimados pela equação (3.11) foram 2,89 e 2,95 para o Argissolo-Amarelo e Vertissolo, respectivamente; e os estimados pelas equações (3.13)-(3.15), independentemente do tipo de solo, foram 3,11, 2,69 e 2,91, respectivamente.

A relação proposta por Sabljic et al. (1995) para espécies de agroquímicos não-iônicos, predominantemente hidrofóbicos (PH) (Equação 3.14), foi a que melhor estimou os valores de K_D obtidos experimentalmente por meio dos ensaios de deslocamento miscível em colunas de solos, sobretudo para o Argissolo-Amarelo. Logo em seguida, estão igualmente as relações propostas por Sabljic et al. (1995) para os triazóis e por Paraíba et al. (2005), sendo que esta última, apesar de ter sido elaborada para solos brasileiros, os agroquímicos utilizados, na sua maioria iônicos, interagiram com os argilominerais. A relação proposta por Lyman et al. (1982) (Equação 3.13) para variedades de inseticidas, herbicidas e fungicidas, foi a que pior estimou os valores de K_D .

Globalmente, na falta de informação sobre a interação com o solo de um determinado pesticida, e mesmo no caso do paclobutrazol, os valores obtidos pelas relações empíricas podem ser utilizados para as análises preliminares, como por exemplo, avaliar o potencial de lixiviação de agroquímicos.

4.3.2 Potencial de lixiviação do paclobutrazol

Vários indicadores do potencial de lixiviação de agroquímicos são funções do K_{OC} (ou K_D) como por exemplo, o fator de retardo R (Davidson et al., 1968), o fator de atenuação AF (*Attenuation Factor*) (Rao et al., 1985), o índice GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) (Gustafson, 1989), o índice LIX (*Leaching Index*) (Spadotto, 2002), e o índice $TLPI$ (*Temperature Leaching Potential Index*) (Paraíba et al., 2003).

O índice GUS tem sido um dos mais utilizados para identificar agroquímicos que possam oferecer risco potencial (ou apresentar potencial) de contaminação das águas subterrâneas (Ferracini et al., 2001; Dores;De-Lamonica-Freire, 2001; Lourencetti et al., 2005). O valor do índice GUS calculado para os valores de meia-vida ($DT_{50} = 200$ d) e de K_{OC} ($400 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) selecionados para o paclobutrazol por Hornsby et al. (1995) foi de 3,22.

Considerando o valor de meia-vida do PBZ no solo de 200 dias, valor selecionado de Hornsby et al. (1995), os valores do *GUS* calculados a partir dos valores de K_D experimentais e estimados pelas equações (3.11)-(3.15) são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Valores do índice de *GUS*.

Solos	Batch $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Coluna $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Paraíba (2005) (Eq.3.11) $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Lyman (1982) (Eq.3.13) $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Sabljić et. al. (1995) PH (Eq.3.14) $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Sabljić et. al. (1995) Triazóis (Eq.3.15) $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Argissolo- Amarelo	2,01	3,07	2,55	2,04	3,01	2,51
Vertissolo	2,11	3,75	2,41	2,04	3,01	2,51

Os valores do índice *GUS* determinados a partir dos valores de K_{OC} obtidos por meio dos ensaios de deslocamento miscível em colunas de solos e da equação (3.14) foram maiores do que 2,8, colocando o paclobutrazol na faixa de provável lixiviação, enquanto os outros valores do índice de *GUS* ficaram situados na faixa de transição ($1,8 < GUS < 2,8$) (Tabela 4.11).

Os ensaios em colunas confirmaram a boa mobilidade do paclobutrazol, indicada pelo índice *GUS*, para ambos os solos, sobretudo para o Vertissolo. Estes resultados estão em acordo com Ferracini et al. (2001) que, segundo os critérios da EPA, puderam afirmar que o paclobutrazol apresenta propriedade de contaminante potencial de águas subterrâneas na região, e com Shalini;Sharma (2006) que estudando a persistência e o movimento de resíduos de paclobutrazol num pomar de mangueiras cujo solo é texturalmente classificado como franco arenoso ($\text{pH} = 7,09$ e $\text{CTC} = 13,88 \text{ cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ e $\text{CO} = 0,5\%$), verificaram que o paclobutrazol é persistente e rapidamente lixiviado verticalmente para as camadas mais profundas do solo.

A intensificação da fruticultura irrigada, sobretudo da manga e da uva, na região do Submédio do Rio São Francisco, tem levado a um aumento na utilização do paclobutrazol na região. Geralmente, os solos da região (Argissolos, Latossolos, Vertissolos e Neossolos Quartzarênicos) apresentam características físicas que favorecem a ocorrência de processos

de lixiviação. Entre os sistemas de irrigação utilizados na região citam-se como predominantes na cultura de manga os do tipo sulco, microaspersão e aspersão convencional. Sob condições de irrigação por sulco e por aspersão convencional, a disponibilidade de água no solo deve ser mantida acima de 50%, enquanto que sob irrigação localizada entre 80 a 100%. Além disso, os lençóis subterrâneos superficiais encontram-se localizados a partir de 1,5 m de profundidade (Ferracini et al., 2001).

Normalmente, os recursos hídricos, sejam superficiais ou subterrâneos, aparecem como o principal destino final dos agroquímicos. Na maioria das vezes, a concentração dos agroquímicos em água é baixa, em parte por serem, geralmente, pouco solúveis e em parte devido ao efeito de diluição. Entretanto, mesmo nessas concentrações, tais produtos representam riscos para algumas espécies de organismos aquáticos, que podem concentrá-los em até 1000 vezes (Dores;De-Lamonica-Freire, 2001).

Além disso, o paclobutrazol é bastante resistente a degradação microbiana e a degradação abiótica em solos (não é volátil – 1 μ Pa), está protegido da radiação U.V. em profundidade no solo, e é termicamente estável (meia vida a 25 °C de 4,5 anos) em meio estéril (Jackson, et al., 1996). Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que o paclobutrazol, utilizado em pomares com manga irrigada cujos solos são o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo, oferece risco real de contaminação das águas subterrâneas da região.

Portanto, de imediato, recomenda-se: i) uma avaliação das águas subterrâneas da região a fim de avaliar o grau de contaminação existente, e ii) uma revisão das concentrações utilizadas e dos intervalo de aplicação nos solos, principalmente para aqueles cujo teor de M.O seja inferior a 1%.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados as interações físico-químicas e os mecanismos envolvidos no transporte da molécula do paclobutrazol (PBZ) na forma pura (Sigma Aldrich) e formulada/comercial o Cultar[®] 250 SC (Syngenta), em dois solos distintos: um Argissolo Amarelo e um Vertissolo; o Argissolo Amarelo do perímetro irrigado de Bebedouro e o Vertissolo do perímetro de Mandacaru, do Pólo de Petrolina-PE/ Juazeiro-BA, ambos situados no Vale do São Francisco.

Como conclusões, podem-se destacar:

A cinética de sorção do paclobutrazol, puro (PBZ) ou formulado (Cultar[®]), em ambos os solos é melhor descrita com um modelo de segunda ordem e as isotermas de sorção são lineares.

A sorção do paclobutrazol, puro (PBZ) ou formulado (Cultar[®]), é elevada em ambos os solos, sendo maior no Argissolo Amarelo do que no Vertissolo.

Para ambos os solos, a interação do paclobutrazol, puro (PBZ) ou formulado (Cultar[®]), é preponderantemente com a matéria orgânica, e praticamente inexistente com os argilominerais; no caso do Argissolo Amarelo, alguma interação ocorre com o óxido de ferro, a goethita (α -FeOOH).

O não-equilíbrio químico no transporte do paclobutrazol, puro (PBZ) ou formulado (Cultar[®]), isto é a existência de uma cinética de sorção, ocorre em ambos os solos. É provável que o processo de sorção seja histerético, sendo a dessorção mais lenta que a sorção.

No transporte do paclobutrazol, puro (PBZ) ou formulado (Cultar[®]), a taxa de recuperação é menor para a menor vazão. A quantidade de PBZ não recuperada pode ser, sobretudo, atribuída à histerese no processo de sorção e a sorção irreversível..

O modelo CDE-2 Sítios de Sorção representou adequadamente os dados experimentais das curvas de eluição do paclobutrazol, puro (PBZ) ou formulado (Cultar[®]), tendo o do termo μ_1 incorporado todos os fatores que contribuíram para a quantidade de paclobutrazol não recuperada.

Os valores do coeficiente de partição, K_D , determinados pela técnica “batch” são superiores aos dos ensaios em colunas de solo.

O paclobutrazol, puro (PBZ) ou formulado (Cultar) é mais facilmente transportado no Vertissolo que no Argissolo Amarelo.

E, finalmente, os resultados obtidos no presente trabalho mostram que o paclobutrazol, utilizado em pomares com manga irrigada cujos solos são o Argissolo-Amarelo e o Vertissolo, oferece risco real de contaminação das águas subterrâneas da região.

Portanto, de imediato, recomenda-se: i) uma avaliação das águas subterrâneas da região a fim de avaliar o grau de contaminação existente, e ii) uma revisão das concentrações utilizadas e dos intervalo de aplicação nos solos, principalmente para aqueles cujo teor de M.O seja inferior a 1%.

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar as interações físico-químicas e os mecanismos envolvidos no transporte da molécula do paclobutrazol, nos solos estudados, em colunas de solos indeformadas e em condições saturadas e não-saturadas.
- Estudar as interações físico-químicas e os mecanismos envolvidos no transporte da molécula do paclobutrazol para os demais solos, Latossolos e Neossolos Quartzarênicos, da região do Submédio do Rio São Francisco.

- Investigar a interação da molécula do paclobutrazol com os principais minerais (quartzo, caulinita, calcita, goethita e feldspato potássico) presentes nos solos da região do Submédio do Rio São Francisco por meio da cinética e de isothermas de sorção (adsorção e dessorção).
- Investigar a interação da molécula do paclobutrazol com as substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, e humina) um dos principais constituintes orgânicos presentes no solo.
- Estudo de casos, considerando-se situações reais de cultivo da manga irrigada, de solo, de clima e de aplicação do paclobutrazol, por intermédio da simulação numérica do transporte e destino do paclobutrazol, utilizado, por exemplo, o modelo HYDRUS-1D ou 2D e os dados obtidos no presente trabalho, para avaliar o efeito das doses e dos intervalos de aplicação do paclobutrazol na contaminação do lençol freático.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIANSEN, E.; OGAARD, P. Residues of paclobutrazol and uniconazole in nutrient solutions from ebb and flood irrigation of pot plants. **Scientia Horticulturae**, v. 69, n. 1-2, p. 73-83, 1997.

ALCÂNTARA, A.M.K.; CAMARGO, A.O. Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em Latossolos. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 3, p. 567-572, 2001.

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

ANDREUX, F., et al. The binding of pesticide residues to natural organic matter, their movement, and their bioavailability. **In: MANSOUR, M. (Ed.) Fate and prediction of environmental chemicals in soils, plants, and aquatic systems. Florida: Boca Raton**, p. 133-148, 1993.

ATTIYA, H. J.; FIELD, R. J.; HILL, G. D. Effects of PP333 and TIBA growth regulators on development and yield components of spring sown field beans (*Vicia faba* L.). **Proceedings of the Agronomy Society of New Zealand**, v. 13, p. 81-87, 1983.

AZEVEDO, P.V.; BERNARDO, SILVA, B. S.; SILVA, V.P.R. Water requirements of irrigated mango orchards in northeast Brazil. **Agricultural Water Management**, v. 58, p. 241-254, 2003.

BALL, W. P. Tese de doutorado, Universidade de Stanford, CA, outubro, 1989

BALL, W.P.; ROBERTS, P.V. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer materials - Part 2. Intraparticle diffusion. **Environ Science Technology**. v. 25, n. 7, p. 1237 – 1249, 1991

BARIZON, M.R.R. **Sorção e transporte de pesticidas sob condições de não equilíbrio**. 2004. 107f. Tese de Doutorado, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

BARRIUSO, E.; BAER, U.; CALVET, R. Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine, and carbetamide by Soils. **Journal of Environmental Quality**. p. 359-367, 1992.

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

BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. New York: Dover Publications, 1972, 764p.

BEIGEL, D.; DI PIETRO, L. Transport of Triticonazole in Homogeneous Soil Columns: Influence of Nonequilibrium. **Sorption. Soil Science Society of American Journal** v. 63, p. 1077-1086, 1999.

BELKESSAM, L. (1993). Note d’avance du contrat Elf-RP-MRT. (Citado por Martins, 1993)

BOEIRA, R.C. Sorção de diuron em solos com diferentes texturas. São Paulo:EMBRAPA, ISBN 1516-4683.(Circular técnica), 5p, 2004.

BONAPARTE, R. – Hazardous Waste, Soil Interactions. Preliminary Report, Unpublished, Woodward – Clyde Consultants. Professional Development Program Report. (citado por Elbachá, 1989) 1982.

BORGES, A. F. - **Avaliação dos mecanismos de transporte de Hexaclorociclohexano (HCH) no Solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ. Rio de Janeiro**, 1996. 205 f. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio, 1996.

BOWER, C.A., HATCHER, J.T. Simultaneous determination of surface area and cation-exchange capacity. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.** v. 30, p. 525–527, 1966.

BRUSSEAU, M.L.; JESSUP, R.E.; RAO, P.S.C. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes. **Environmental Science and Technology**, v. 25, p. 134-142, 1991b.

BRUSSEAU, M.L.; RAO, P.S. Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 25, n. 8, 1991.

BRUSSEAU, M.L.; RAO, P.S.C. The influence of sorbate– organic matter interactions on sorption nonequilibrium. **Chemosphere** v. 18, p. 1691–1706, 1989.

BRUSSEAU, M.L.; JESSUP, R.E.; RAO, P.S.C. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate-limiting processes. **Environ. Sci. Technol.**, v. 25, p. 134-142, 1991.

BRUSSEAU, M. L.; HU, Q.; SRIVASTAVA, R. Using Flow Interruption to Identify Factors Causing Nonideal Contaminant Transport. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 24(3-4), p. 205-219, 1997

- CALVET, R. Evaluation des coefficients d'adsorption et prediction de la mobilité des pesticides dans les sols. In: **Methodological aspects of the study of pesticides behaviour in soil**. Versailles: INRA, 1988.
- CALVET, R.; TERCE, M. Solubilité de l'atrazine dans des gels de montmorillonite calgique. **C.R. Acad. Sci.**, 281. Paris: 1975.
- CALVET, R.; TERCE, M.; ARVIEU, J.C. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. **Ann.Agron.**31, 1980.
- CHAND, T.; LEMBI, C. A. Dissipation of gibberelin synthesis inhibitors in small-scale aquatic systems. **Journal of Aquatic Plant Management**, v. 32, p. 15-20, 1994.
- CHIOU, C.T.; PETERS, P.E.; FREED, V.H. A physical concept of soil-water equilibrium for nonionic organic compounds. **Science**, v. 4420, p. 831-832, 1979.
- CHOUDHURY, E.N.; MILLAR, A.A. Retenção e movimento de água em Latossolo Vermelho-Amarelo irrigado de Petrolina, PE. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 7, n. 1, p. 21-26, 1983.
- COATS, K.H.; SMITH, B.D. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. **Society of Petroleum Engineering. Journal**, v. 3, p. 49-52, 1964.
- COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R.D.; KLEIN, A.W.; EADSPORTH, C.V.; GRANCY, R. Offsite transport of pesticides in water: mathematical models of pesticide leaching and runoff. **Pure and Appl. Chem.**, v. 67, p. 2109-2148, 1995.

- CONNAUGHTON, D.F.; STEDINGER, J.R.; LION, L.W.; SHULER, M.L. Description of time varying desorption kinetics: Release of naphthalene from contaminated soils. **Environmental Science & Technology**. v. 27, n. 12, p. 2397-2403, 1993.
- COOKE, M.C.; SHAW, G.; COLLING, D.C. Determination of solid-liquid partition coefficients (K_d) for herbicides isoproturon and trifluralim in five UK agricultural soils. **Environmental Pollution**. v. 132. p. 541-552, 2004.
- COSTA, P.O.S.; Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/BA. 171 f. 2002. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ – Brasil., 2002.
- CURTIS, G. P., REINHARD, M. E.; ROBERTS, P.V. Sorption of hydrofobic organic compounds by sediments. In: **Geochemical processes at mineral surfaces**. AGS Symposium Series, n. 323. 1986.
- DAVIDSON, J. M.; REICK, C. E.; SANTELMAN, P. W. Influence of water flux and porous materials on the movement of selected herbicides. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, v. 32, p. 629-633, 1968.
- DEANS, H. A. A mathematical model for dispersion in the direction flow in porous media. **Soc. Petrol. Eng.**, v. 3, n. 1, p. 49-52, 1963.
- DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para o consumo humano em primavera do leste, Mato Grosso – Análise preliminar. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.
- ELBACHÁ, A.T. **Estudo da Influência de Alguns Parâmetros no Transporte de Massa em Solos Argilosos**. Rio de Janeiro, 1989.178 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil, PUC-RIO, 1989.

EL-SWAIFY, S.; COLEMAN, N.T.; BREDELL, G.; ARCA, M. Negative adsorption by vermiculite: salt exclusion from interlayer volumes. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.** v. 31, p. 464–466, 1967.

EMBRAPA Meio-Ambiente. Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas pelas características dos agrotóxicos aplicados em manga e uva. Disponível em : http://www.cnpma.embrapa.br/projetos/prod_int/result9.html. Acesso: outubro de 2004.

FAO Statistics. Disponível em: <http://faostat.fao.org/faostat/collections?subset=agriculture> "last updated February 2005". Acesso : novembro de 2005.

FERRACINI, V.L.; PESSOA, M. C. Y. P; SILVA, A.S.; SPADOTTO, C.A. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 11, p. 1-16, 2001.

FETTER, C. W. **Contaminant hydrogeology**. New York :Macmillian Publish Company, 458 f., 1993.

FLETCHER, A., GILLEY, A.; SANKHLA, N.; DAVIES, T. Triazoles as plant growth regulators and stress protectants. **Horticultural Reviews**, v. 24, p. 55-138, 2000.

FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. **Groundwater**. New Jersey: Prentice-Hall, 604 f., 1979.

FORTIN, J.; FLURY, M.; JURY, W.; STRECK, T. Rate-limited sorption of simazine in saturated soil columns. **Journal of contaminat Hydrology**. v. 25, p. 219-234, 1997

- FÜHR, F. Non-extractable pesticides residues in soil. In: GREENHALG, R.; ROBERTS, T.R. **Pesticides Science and Biotechnology**. Oxford: International Union of Pure and Applied Chemistry, p. 381-389, 1989.
- FUNARI, E.; BOTTONI, P.; GIULIANO, G. Groundwater contamination by herbicides. Measured and simulated runoff volume and peak discharges for all storms used in calibration and verification of the 1990-93 rainfall-runoff model at basin 9, Perris Valley. Processes and evaluation criteria. In: RICHARDSON, M.L. (Ed.). **Chemistry agriculture and environment**. Cambridge, England: The Royal Society of Chemistry, 1991. p. 235-254.
- GABER, H.M.; INSKEEP, W.P.; COMFORT, S.D.; WRAITH, J.M. Nonequilibrium transport of atrazine through intact soil cores. **Soil Science Society of America Journal**. v. 59, p. 60-67, 1995.
- GARMERDINGER, A.P.; LEMLEY, A.T.; WAGENET, R.J. Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-chloro-s-triazine herbicides in soil-water systems. **Journal of Environmental Quality**, v. 20, p. 815-822, 1991.
- GAUDET, J.P. **Transferts d'eau et de solutes dans les sols non saturés. Mesures et simulations**. 1978, 246 f. Tese de doutorado. Université Joseph Fourier – Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble I, França, 1978.
- GAUDET, J.P.; JEGAT, H.; VACHAUD, G.; WIERENGA, P.J. Solute transfer, with exchange between mobile and immobile water, through unsaturated sand. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 41, p. 665–671, 1977.
- GAUDET, J.P.; VAUCLIN, M. Transport de l'eau et de substances chimiques dans les milieux partiellement saturés: la colonne et le milieu naturel. **Colloqu Intern.** CNRS, Nacy. 1987.

- GERSHON, N. D.; NIR, A. Effects of boundary conditions of models on tracer distribution in flow through porous mediums, **Water Re-sour. Res.**, v. 5(4), p. 830–839, 1969.
- GONZALEZ, J.; UKRAINCZYK, L. Transport of nicosulfuron in soil columns. *Journal of environmental Quality*, v. 28, p. 101-107, 1999.
- GOSS, D.W. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. **Weed Technology**, v. 6, n. 3, p. 701-708, 1992.
- GREEN, R.E.; KARICKHOFF, S.W. Sorption estimates for modeling. In: **Pesticides in the soil environment: Processes, Impacts and Modeling**. H.H. Cheng ed. Soil Sci.Soc.Am. Book Series USA. 1990.
- GUO, L.; JURY, W.A.; WAGENET, R.J.; FLURY, M. Dependence of pesticide degradation on sorption, nonequilibrium model and application to soil reactors. **Journal of contaminant Hydrology**; v. 43, p. 45-62, 2000.
- GUSTAFSON, D.I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 8, n. 4, p.339-357, 1989.
- HAMPTON, J. G. Effect of growth retardant soil residues on succeeding agricultural crops. **New Zealand Journal of Experimental Agriculture**, v. 16, p. 167-172, 1988.
- HILLEL, D. Environmental soil physics. **Academic press**, 1998.
- HORNSBY, A.G.; WAUCHOPE, R.D.; HERNER, A.E. **Pesticide Properties in the Environment**. Springer. 1995, 227p.

JACKSON, M. J.; LINE, M. A.; HASAN, O. Microbial Degradation of a recalcitrant plant growth retardant -paclobutrazol (PP333). **Soil Biol. Biochem.** v. 28, n. 9, p. 1265-1267, 1996.

JACYNA T.; K.G. DODDS, Some effects of soil applied paclobutrazol on performance of 'Sundrop' apricot (*Prunus armeniaca* L.) trees and on residue in the soil, **New Zealand J. Hort. Sci.**, v. 23, p. 323–329, 1995.

JEDELE, S.; HAU, A. M.; VON OPPEN, M. An Analysis of the World Market for Mangos and its Importance for Developing Countries. **Proc. International Agricultural Research for Development, Göttingen**, October 8-10, **2003**.

JOHNSON, A.B. Saturated Transport of Atrazine under two tillage systems. In: International Soil Conservation Organization Meeting, 10., 1999, Purdue. **Anais...** Purdue: USDA-ARS, p. 283-287, 1999.

JOHNSON, P. W., et al. Facilitation of bacterial transport through porous media by changes in solution and surface properties. **Preprint extended abstract, division of environmental chemistry**, American Chemical Society, Anaheim, CA, 1995a.

KAMRA, S.K.; LENNARTZ , B.; van GENUCHTEN, M.TH.; WIDMOSER, P. Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 48, p. 189–212, 2001.

KAN, A.T.; G. FU; TOMSON; M.B. Adsorption/desorption Hysteresis in Organic Pollutant and Soil/sediment Interaction., **Environmental Science Technology**, v. 28, p. 859-867, 1994.

- KANAZAWA, J. Measurement of the bioconcentration factors of pesticides by freshwater fish and their correlation with physicochemical properties or acute toxicities. **Pesticide Science**, v. 12, p. 417-424, 1981.
- KOOKANA, R.S.; AYLMOORE, L.A.G.; GERRITSE, R.G. Time-dependent sorption of pesticides during transport in soils. **Soil Science**, v. 154, p. 214-225, 1992.
- KOOKANA, R.S.; SCHULLER, R.D.; AYLMOORE, L.A.G. Simulation of simazine transport soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions. **Journal of contaminat Hidrology**, v. 14, p. 93-115, 1993.
- KOSKINEN, W.C.; HARPER, S. The retention process: Mechanisms. In: CHENG, H.H. ed. **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. 2 ed. Madison, Soil Science of America. p. 51-78. 1990.
- LAGREGA, M. D., BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous Waste Management**. McGraw-Hill, Inc., Singapore. 1146 pp. (citado por Borges, 1996). 1994.
- LEE, J.; HUNDAL, L.S.; HORTON, R.; THOMPSON, M.L. Sorption and transport behaviour of naphthalene in an aggregated soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, p. 1716-1721, 2002.
- LEE, L.S.; RAO, P.S.C.; BRUSSEAU, M.L.; OGWADA, R.A. Non- equilibrium sorption of organic contaminants during flow through radiochemical analyses were performed at Laboratory of Soil columns of aquifer materials. **Environ. Toxicol. Chem.** v. 7, p. 779-793, 1988.
- LENNARTZ, B., MEYER-WINDEL, S. The role of immobile water in unsaturated substrates. **Hydrogeology** v. 4, p. 75-83, 1995.

- LOPES, P.N.; QUEIROZ, R.L.E.M.; NEVES, A.A. Influência da matéria orgânica na adsorção de fungicida triadimenol pelo solo. **Química Nova**, v. 25, n. 4, 544-547, 2002.
- LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C. A.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M.L. Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas comparação entre métodos de previsão de contaminação. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 15, p. 1-14, 2005.
- LOVELAND, P.J.; WHALLEY, W.R. Particle size analysis. In: K.A. Smith and Ch.E. Mullis, Editors, **Soil analysis: physical methods**, Marcel Dekker, New York p. 271–328, 1991,
- LYMAN WJ, REEHL WF, ROSENBLATT DH. **Handbook of chemical property estimation methods**. American Chemical Society, Washington DC;1982.
- MA, L.; SELIM, H. M. Predicting atrazine adsorption-desorption in soils: a modified second-order model. **Water Resource Research.**, v. 30, p. 447-456, 1994.
- MAGNITSKIY, S. V. **Controlling seedling height by treating seeds with plant growth regulators**. Tese (Doutorado) - Ohio State University, Ohio (USA), 158p, 2004.
- MANUAL DE MÉTODOS DE ANÁLISE DO SOLO 2ª Edição, centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro EMBRAPA 168p, 1997.
- McARTHUR, D. A. J.; EATON, G. W. Effect of fertilizer, paclobutrazol and chlormequat on strawberry. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 112, n. 2, p. 241-246, 1987.

- MACCALL P.J., SWANN R.L.; LASKOWSKI, D.A. Partition models for equilibrium distribution of chemicals in environmental compartments. In: **Fate of chemicals in the environment** ACS Symposium Series n° 225, 1983.
- MARTINS, J. **Les aspects hydrodynamicques, physico-chimiques et biologiques du devenir des pesticides dans les sols: application au transfert du pentachlorophenol en colonnes.** 1993. 307 f. Tese de Doutorado, Université Joseph Fourier, Grenoble I, França. 1993.
- MARTINS, J.M.F.; MERMOUD, A. Sorption and biodegradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems. **J. Contam. Hydrology**. v. 33, p. 187-210, 1998.
- METZGER, L.O.; MUNIER-LAMY, C.; BELGY, M.J.; ANDREUX, F.; CHONE, T.; VEDY, J.C. A laboratory study of the mineralization and binding of ¹⁴C-labeled herbicide rimsulfuron in a rendzina soil. **Chemosphere**. v. 39(11), p. 1889-1901, 1999.
- MITCHELL, J. K., 1991, Conduction Phenomena. From Theory to Geotechnical Practice, *Géotechnique*, v. 41, n. 3, p. 299-340
- MORAES, S.L.; REZENDE, M.O. Comportamento sortivo dos herbicidas s-triazinas em solo e em ácidos húmicos. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.8, p.157-170, 1998.
- MOUCO, M.A.; ALBUQUERQUE, J.A.S. **Cultivo da Mangueira-Manejo da Floração** Embrapa Semi-Árido: Sistemas de Produção, Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Manga/CultivodaMangueira/floracao.htm>. Versão Eletrônica Julho/2004. Acesso: outubro de 2004.

- MUSY, A., SOUTIER, M. (1991) Physique du sol. **Presses Polytechniques et Universitaires Romandes**, Suisse, 1991.
- NIELSEN, J.B.; ANDERSEN, H.R. Dermal in vitrol penetration of Methiocarb, Paclobutrazol, and Pirimicarb: Effect of Nonylphenolethoxylate and Protective Gloves. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, n.2, 2001.
- NIELSEN, D.R., BIGGARD, J.W.. Miscible displacement. 3. Theoretical considerations. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 26, n. 3, p. 216-221, 1962.
- NKEDI KIZZA, P.; RAO, P.S.C.; HORNSBY, A.G. Influence of Organic Cosolvents on Sorption of Hydrophobic Organic Chemicals by Soils. **Environmental Science Technology**, v.19, p. 975-979, 1985.
- NKEDI-KIZZA, P.; BRUSSEAU, M.L. RAO, P.S.C.; HORNSBY.A.G. A. Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals an ⁴⁵Ca through soil column with aqueous and mixed solvents, **Environ Sci Technol**, v. 23, n. 7, p. 814-820, 1989.
- NOVY-QUADRI, M.G., **Transferts de solutés dans lès sol satures et non satures. Application au pentachlorophenol.** 1993. 204 f. Tese de Doutorado, Université Joseph Fourier, Grenoble I, França, 1993
- ONKEN, A.B.; et al. The use of a specific ion electrode for determination of bromide in soils. **Soil Science Society American Journal**, v. 39, p. 1223–1225, 1975.
- PARAÍBA, L.C.; CERDEIRA, A.L.; SILVA, E.F.; MARTINS, J.S.; COUTINHO, H.L.C. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. **Chemosphere**, v.53, p.1087-1095, 2003.

PARAÍBA, L.C.; LUIZ, A.J.B.; PÉREZ, D.V. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 29: **Estimativa da Superfície Específica de Solos e do Coeficiente de Sorção de Pesticidas**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, ISSN 1516-4675; 29, 2005.

PIGNATELLO, J.J. In: **Reactions and movement of organic chemicals in soil**. SAWHNEY, B.L.; BROWN, K., Eds.; Soil Science Society of America: Madison, WI, Chapter 3, p. 45-97, 1989.

PIGNATELLO, J. J.; FERRANDINO, F. J.; HUANG; L. Q. Elution of aged and freshly added herbicides from a soil. **Environ. Science Technology**, v. 27, p. 1563-1571, 1993.

PIGNATELLO, J.J.; XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 1-11, 1996.

POT, V.; SIMLNEK, J.; BENOIT, P.; COQUET, Y.; YRA, A.; MATRINEZ CORDÜN, M.J.; Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. **J. Contam. Hydrol.** v. 81, p. 63– 88. 2005.

PRATA, F. **Comportamento do Glifosfato no Solo Deslocamento Miscível de Atrazina**. 2002. 161 f. Tese de doutorado. Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz. Universidade de São Paulo. 2002.

PRATA, R; A. LAVORENTI; JB REGITANO; TORNISIELO, V.L.. Degradação e adsorção de diuron em solos tratados com vinhaça. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 217-223, 2000a.

- RAO, P.S.C.; HORNSBY, A.G.; JESSUP, R.E. Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. **Proceedings of the Soil and Crop Science Society of Florida**, v. 44, p. 1-8, 1985.
- RENARD, J.L.; CALVET, R.; TOURNIER, C.; HUBERT, A. Mesure du coefficient de dispersion hydrodynamic longitudinal dans un milieu poreux saturé. **Annales Agronomiques**, v. 28, p. 47-64, 1977.
- RICHARDS, L.A. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Washington: US Department of Agriculture, 160f. USDA Agricultural Handbook, 60, 1954.
- ROY, B.; DZOMBACK, D.A. **Colloid release and transport processes in natural and model porous media**. Preprint extended abstract, division of environmental chemistry, American Chemical Society, Anaheim, CA, 1995.
- RUSSEL, J.; RUSSEL, E.W. **Soil conditions and plant growth**. Longmans, Green and Co. London/New York/Toronto, 635 f, 1968.
- RYAN, J.N.; GESCHWEND, P.M. Effects of ionic strength and flow rate on colloid release: relating kinetics to intersurface potential energy. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 164, p. 21-34, 1994a.
- RYAN, J.N.; GESCHWEND, P.M. Effects of solution chemistry on clay from an iron-coated aquifer sand. **Environmental Science Technology**, v.. 28, p. 1717-1726, 1994b.
- SABLJIC, A.; GÜSTEN, H.; VERHAAR, H.; HERMENS, J.: QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of log K_{oc} vs. log K_{ow} correlations. **Chemosphere** v. 31(11/12), p. 4489-4515, 1995.

SCHULIN, R.; WIERENGA, P.J.; FLUHLER, H.; LEUENBERGER, J. Solute transport through a stony soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 51, p. 36–42, 1987.

SCHWEICH, D.; SARDIN, M. Interaction physico-chimiques en presence d'un écoulement. Les mécanismes d'interaction solide-liquide et leur modélisation application aux études de migration en milieu aqueux. Chap 4, IEAC-Tecdodoc-367, 1986.

SCIFINDER SCHOLAR - Versão 2006 - Chemical Abstracts Service (CAS): programa para instituições de ensino acessar a base de dados da American Chemical Society, por exemplo a CAS Registry - Base de dados de estruturas químicas.

SELIM, H.M.; MA, L. Transport of reactive solutes: a modified two-region approach. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 59, p. 75-82, 1995

SEYFRIED, M.S.; RAO, P.S.C. Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil: preferential flow effects. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 51, p. 1434–1443, 1987.

SHALINI, L.; SHARMA, D. Persistence and Movement of Paclobutrazol Residues in a Mango Orchard Soil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** v. 76 p. 930-934, 2006.

SHARMA, D.; AWASTHI, M.D. Uptake of soil applied paclobutrazol in mango (*Mangifera indica* L.) and its persistence in fruit and soil. **Chemosphere.** v. 60 p 164–169, 2005.

SILVA, C.M.M.S.; FAY, E.F. **Impacto Ambiental do Regulador de Crescimento Vegetal Paclobutrazol.** Documentos 30, Embrapa; ISSN 1516-4691, 2003.

SILVA, C.M.M.S.; FAY, E.F.; VIEIRA, R.F. Degradação do paclobutrazol em solos tropicais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, p. 1223-1227, 2003.

- SINGH Z. Effect of (2RS, 3RS) paclobutrazol on tree vigour, flowering, fruit set and yield in mango, **Acta Horticulturae**, v. 525, p. 459–462, 2000.
- SOLOMONS, T.W.G. **Química orgânica I**. Ed. 6. Livros Técnicos e Científicos Editora Rio de Janeiro. 436 f., 1991.
- SPACIE, A.; HAMELINK, J. L. Bioaccumulation. **In: RAND, G. R.; PETROCELLI, S. R.** (Ed.). **Fundamentals of aquatic toxicology. Hemisphere Publishing Corporation**, New York. p. 495-525, 1985.
- SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 69-78, 2002.
- SPARKS, D.L. Kinetics of soil chemical Processes; Academic Press: San Diego, CA, 1989.
- SPOSITO, G. **The surface chemistry in soils**. New York: Oxford University Press. 234p.1984.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Oxford University Press, New York, 1989.
- TAN, K.H. **Principles of soil chemistry**. 2. ed., New York, Basel, Hong Kong. 362 f., 1993.
- TORIDE, N.; LEIJ, F.J.; van GENUCHTEN, M.Th., **The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory of field tracer experiments: version 2.0**. Research Report n.137, U.S. Salinity Laboratory of Agricultural Research Service. USDA. Riverside, California. 121 f, 1995.

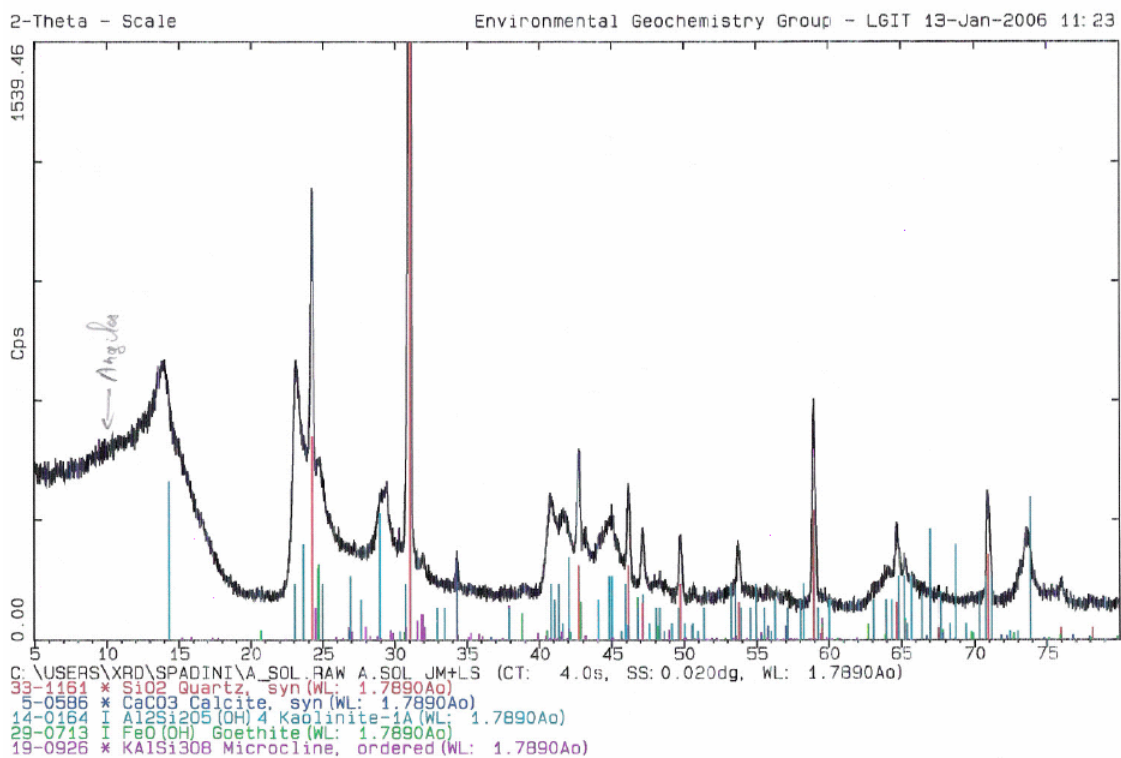
- VEEH, R.H.; INSKEEP, W.P.; ROE, F.L.; FERGUSON, A.H. Transport of chlorsulfuron through soil columns. **J. Environ. Qual.** v. 23, p. 542–549, 1994.
- VERGIEVA, T. Single day treatment - a feasible tool in revealing not dependent on maternal toxicity teratogenic potential. **Advanced Experimental Medical Biology**, v. 444, p. 191-199, 1998.
- VOGUE, P.A.; KERLE, E.A.; JENKINS, J.J. OSU extension pesticides properties database, 1994. Disponível em: [http:// npic.orst.edu/ppdmove.htm](http://npic.orst.edu/ppdmove.htm).
- VOLKWEISS, S.J. Química da acidez dos solos. In: KAMINSKI, J.; VOLKWEISS, S.J.; BECKER, F.C. (Coord.) **Corretivos da Acidez do Solo**. Santa Maria: Imprensa Universitária - UFSM, p.7-38, 1989.
- WORTHING, C. R.; HANCE, R. H. (Ed.). **The pesticide manual**, 11. ed. Farnham: The British Crop protection council,. p. 765-766., 1994.
- YANEVA Z.; KOUMANOVA, B. Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. **J. Colloid Interf. Sci.** v. 293, p. 303-311, 2006

ANEXO I - CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

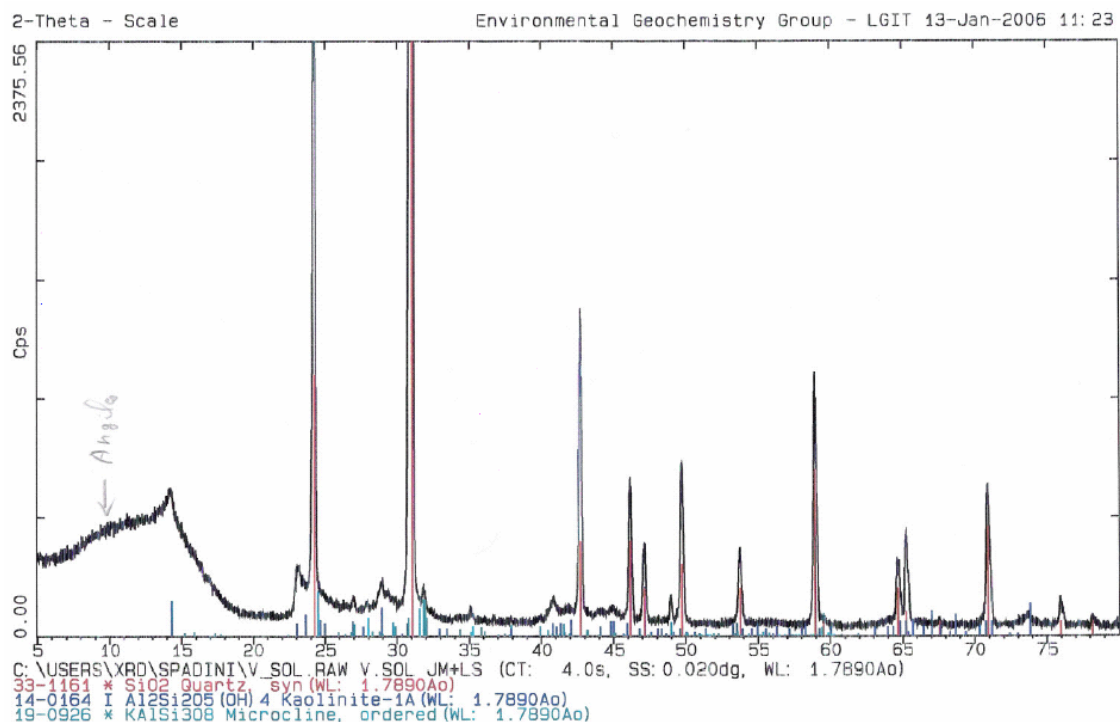
A.1 Análise Mineralógica dos Solos

A análise mineralógica para identificação das fases cristalinas presentes no argissolo e no vertissolo foi realizada por Difração de Raios-X (DRX) pelo método do pó, usando um difratômetro Bruker D5000 equipado com detector de estado sólido Si(Li) Kevex. No método do pó, a amostra é pulverizada, fixada a um porta-amostra por prensagem e/ou colagem e submetida a um feixe de raios-X monocromático. Cada partícula deste pó vai se comportar como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios-X incidente. Nesse método a identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

A análise dos difratogramas permitiu a identificação dos principais minerais cristalizados; para o Argissolo, foram: quartzo, caulinita, calcita, goetita e feldspato potássico; e para o Vertissolo : quartzo, caulinita e feldspato potássico.



(A)



(B)

Figura A 1 – Difratoograma (A) do Argissolo-Amarelo e (B) do Vertissolo

A.2 Analise Granulométrica do Cultar

Um granulômetro a laser, modelo Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltda –Inglaterra) equipado com um módulo de fluido com velocidade variável (Foto A.4), foi usado para medir o tamanho das partículas do Cultar[®] por meio da difração do laser em 52 detectores de fotodiodos. O instrumento mede o tamanho de partículas na faixa de 0,02–2000 μm . A técnica usada é não-destrutiva, permite a recuperação de amostras importantes, e é rápida: a análise de uma amostra tem uma duração de 3-4 min. O procedimento básico consiste na dispersão da amostra em água para formar uma suspensão antes de ser introduzida no módulo de fluido. O granulômetro é pilotado por um programa especializado por meio de um computador e uma variedade de condições de determinação podem ser selecionadas pelos usuários.



Foto A.1 - Granulômetro a laser, modelo Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltda –Inglaterra) do LTHE (Laboratoire d'étude des Transferts em Hydrologie et Environnement - Grenoble).

As partículas do Cultar[®] foram estudadas por meio de um microscópio ótico (Axioscope, Zeiss France) equipado com um aparelho de contraste fase interferencial (interferential phase contrast - IPC), e uma câmera fotográfica digital para registrar as imagens. Esta observação permite verificar o tamanho e a morfologia das partículas dispersas na água antes e após filtração em 10; 0,45 e 0,2 μm .



Foto A.2 - Microscópio Ótico (Axioscope, Zeiss France) do LTHE (Laboratoire d'étude des Transferts em Hydrologie et Environnement - Grenoble).

A3. Cromatograma do paclobutrazol

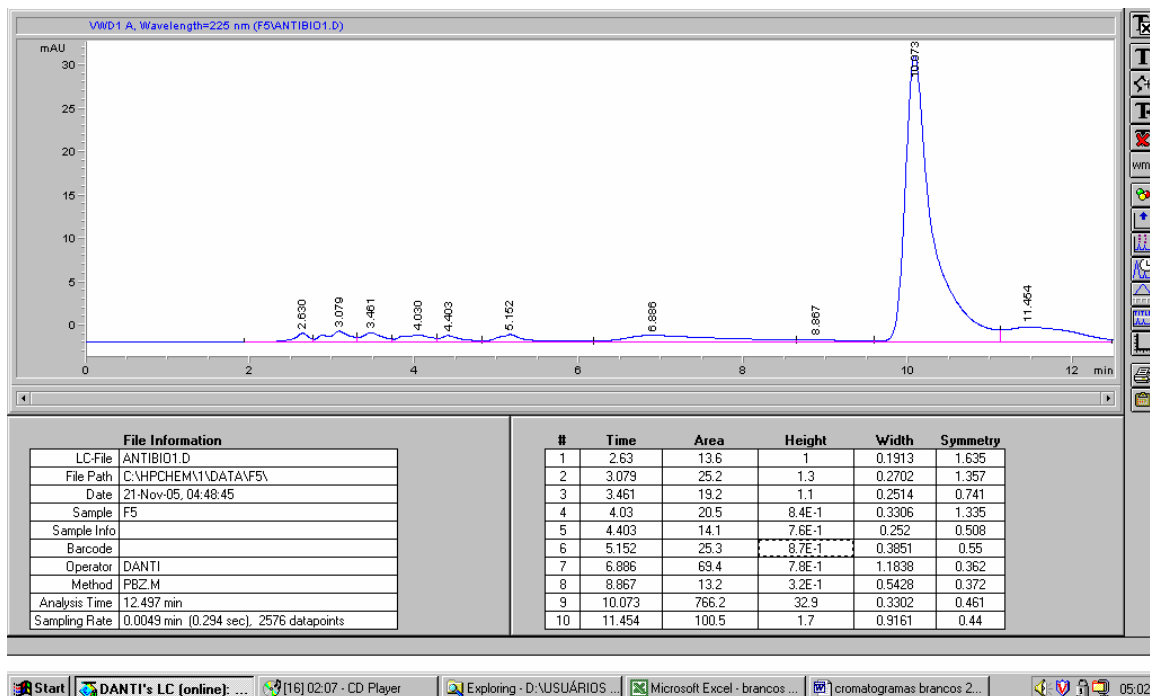


Figura A 2 – Cromatograma do paclobutrazol

ANEXO II - TRANSPORTE

As tabelas e figuras a seguir correspondem as curvas de eluição do KBr e PBZ para os ensaios realizados em cada coluna individualmente.

Tabela A.1 - Valores dos parâmetros definidos e determinados experimentalmente para os ensaios de deslocamento miscível do KBr no Argissolo-Amarelo e no Vertissolo nas vazões de 0,4 e 1,6 cm³ min⁻¹.

SOLO	COLUNA	ρ_d (g.cm ⁻³)	V_p (cm ³)	θ (cm ³ .cm ⁻³)	q (cm.h ⁻¹)	v (cm.h ⁻¹)	t_{pulso} (h)
Q = 0,4 cm³ min⁻¹							
Argissolo-Amarelo	I	1,62	155,76	0,387	1,177	3,043	6.621
	II	1,63	153,32	0,380	1,208	3,175	6.357
	III	1,62	154,31	0,383	1,220	3,186	6.341
	IV	1,62	154,53	0,384	1,227	3,199	6.315
Vertissolo	I	1,30	203,27	0,505	1,219	2,415	8.370
	II	1,20	204,28	0,507	1,202	2,368	8.535
	III	1,28	206,51	0,513	1,184	2,310	8.746
	IV	1,28	206,09	0,512	1,145	2,239	9.024
Q = 1,6 cm³ min⁻¹							
Argissolo-Amarelo	I	1,63	153,07	0,379	4,882	12,847	1,573
	II	1,61	156,13	0,388	4,882	12,596	1,604
	III	1,62	154,54	0,384	4,868	12,688	1,594
	IV	1,67	146,82	0,364	4,760	13,060	1,548
Vertissolo	I	1,28	206,40	0,512	4,692	9,157	2,206
	II	1,28	206,16	0,512	4,837	9,451	2,138
	III	1,29	204,80	0,508	4,824	9,489	2,129
	IV	1,28	205,62	0,510	4,699	9,205	2,195

Tabela A.2 – Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr na vazão de 0,4 e 1,6 cm³ min⁻¹.

SOLO	COLUNA	D (cm ² .h ⁻¹)	R	r^2	λ (cm)	Pe
Q = 0,4 cm³ min⁻¹						
Argissolo- Amarelo	I	0,433±0,066	0,973±0,006	0,98	0.142	141
	II	0,436±0,100	1,017±0,008	0,97	0.178	113
	III	0,668±0,151	1,051±0,012	0,98	0.209	96
	IV	0,705±0,127	1,042±0,010	0,99	0.220	91
Vertissolo	I	0,370±0,057	0,895±0,006	0,99	0.152	131
	II	0,352±0,046	0,882±0,005	0,99	0.149	134
	III	0,944±0,158	0,934±0,011	0,98	0.420	48
	IV	0,911±0,109	0,888±0,008	0,99	0.406	49
Q = 1,6 cm³ min⁻¹						
Argissolo- Amarelo	I	0,941±0,206	1,088±0,006	0,98	0.073	275
	II	0,701±0,189	1,049±0,007	0,96	0.056	360
	III	5,394±0,571	1,105±0,009	0,99	0.424	47
	IV	3,928±0,483	1,083±0,008	0,99	0.301	67
Vertissolo	I	1,774±0,250	0,863±0,005	0,99	0.182	110
	II	1,438±0,212	0,858±0,005	0,99	0.151	132
	III	1,799±0,196	0,874±0,005	0,99	0.188	106
	IV	2,933±0,510	0,878±0,011	0,99	0.314	64

($\bar{X} \pm s$): ajuste $\pm$ erro quadrático

Tabela A.3 – Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste MIM a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr na vazão de 0,4 e 1,6 cm³ min⁻¹.

SOLO	COLUNA	D (cm ² .h ⁻¹)	R	β	ω	r^2	λ (cm)	Pe
Q = 0,4 cm³ min⁻¹								
Argissolo- Amarelo	I	0,437±6,843	0,975±28,51	0,987±254,1	97.4±3x10 ⁷	0,98	0.14	139
	II	0,343±0,967	1,230±0,389	0,825±0,257	0,068±0,038	0,97	0.11	185
	III	0,076±0,286	1,070±0,019	0,874±0,062	0,968±0,714	0,99	0.02	838
	IV	0,351±0,113	1,077±0,020	0,930±0,020	0,235±0,159	0,99	0.11	182
Vertissolo	I	0,313±0,053	1,125±0,664	0,794±0,466	0,040±0,019	0,99	0.13	154
	II	0,293±0,046	0,910±0,030	0,962±0,028	0,044±0,032	0,99	0.12	162
	III	1,034±0,195	0,955±0,278	0,980±0,271	0,1x10 ⁻⁶ ±15	0,98	0.45	45
	IV	0,091±0,225	0,898±0,009	0,774±0,114	2,630±2,252	0,99	0.04	492
Q = 1,6 cm³ min⁻¹								
Argissolo- Amarelo	I	0,757±0,178	1,327±0,419	0,819±0,256	0,065±0,030	0,98	0.06	339
	II	0,432±0,111	2,190±1,966	0,480±0,430	0,121±0,029	0,98	0.03	583
	III	0,120±193.9	1,100±0,011	1x10 ⁻⁴ ±2.25	4,910±2015	0,99	0.01	2115
	IV	3,290±0,536	1,190±0,184	0,910±0,137	0,042±0,025	0,99	0.25	79
Vertissolo	I	0,611±0,648	0,873±0,008	0,898±0,089	1,358±2,056	0,99	0.07	300
	II	1,275±0,212	1,215±1,955	0,706±1,134	0,030±0,017	0,99	0.13	148
	III	1,040±9,551	0,875±0,063	0,871±2,127	4,050±86.18	0,99	0.11	183
	IV	0,713±0,823	0,889±0,012	0,867±0,082	1,246±1,417	0,99	0.08	258

($\bar{X} \pm s$): ajuste $\pm$ erro quadrático

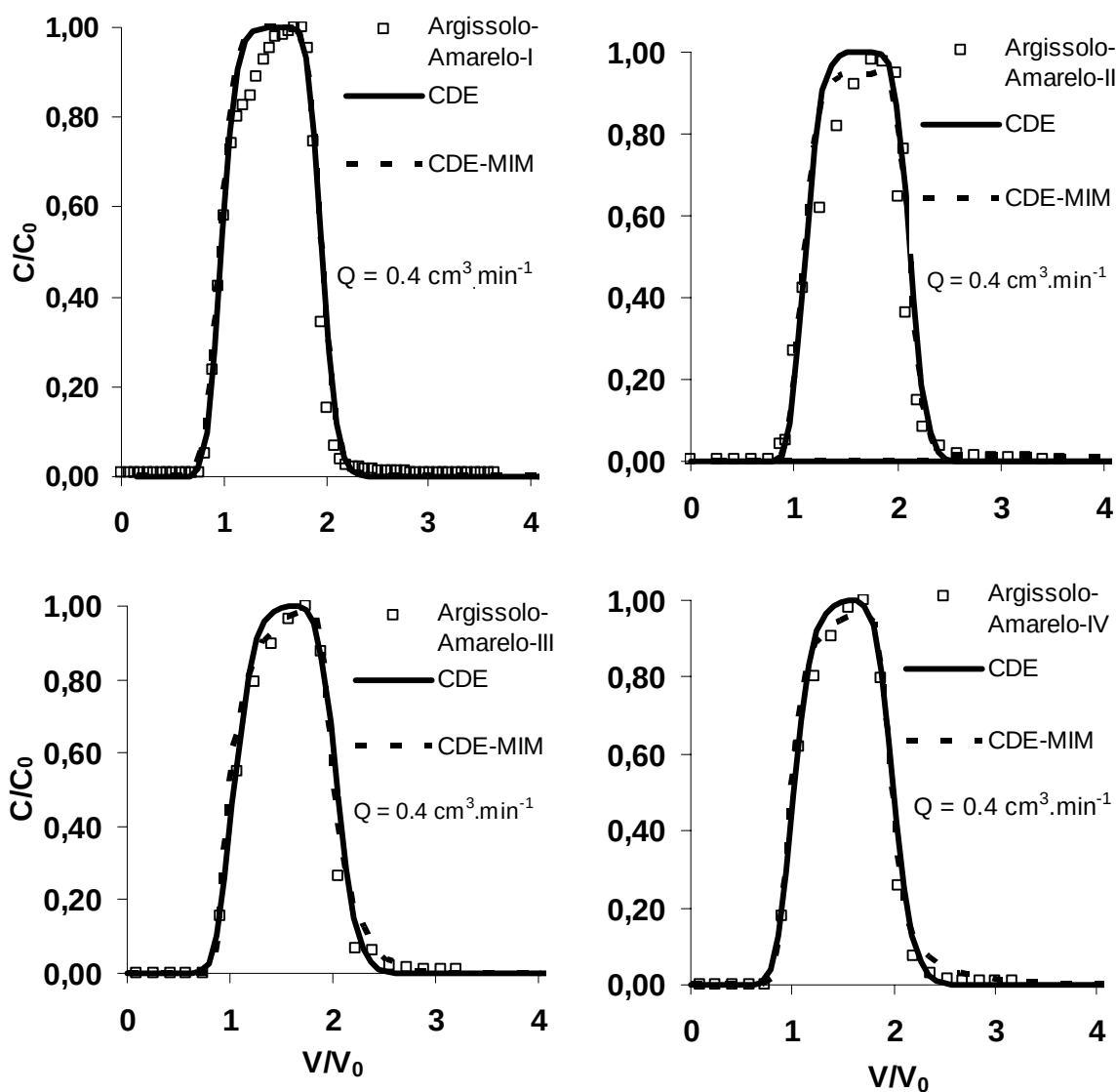


Figura A 3 – Curvas de eluição do KBR observadas e ajustadas (CDE) e (CDE-MIM) para as colunas de Argissolo-Amarelo (I, II, III e IV) na vazão de ensaio $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

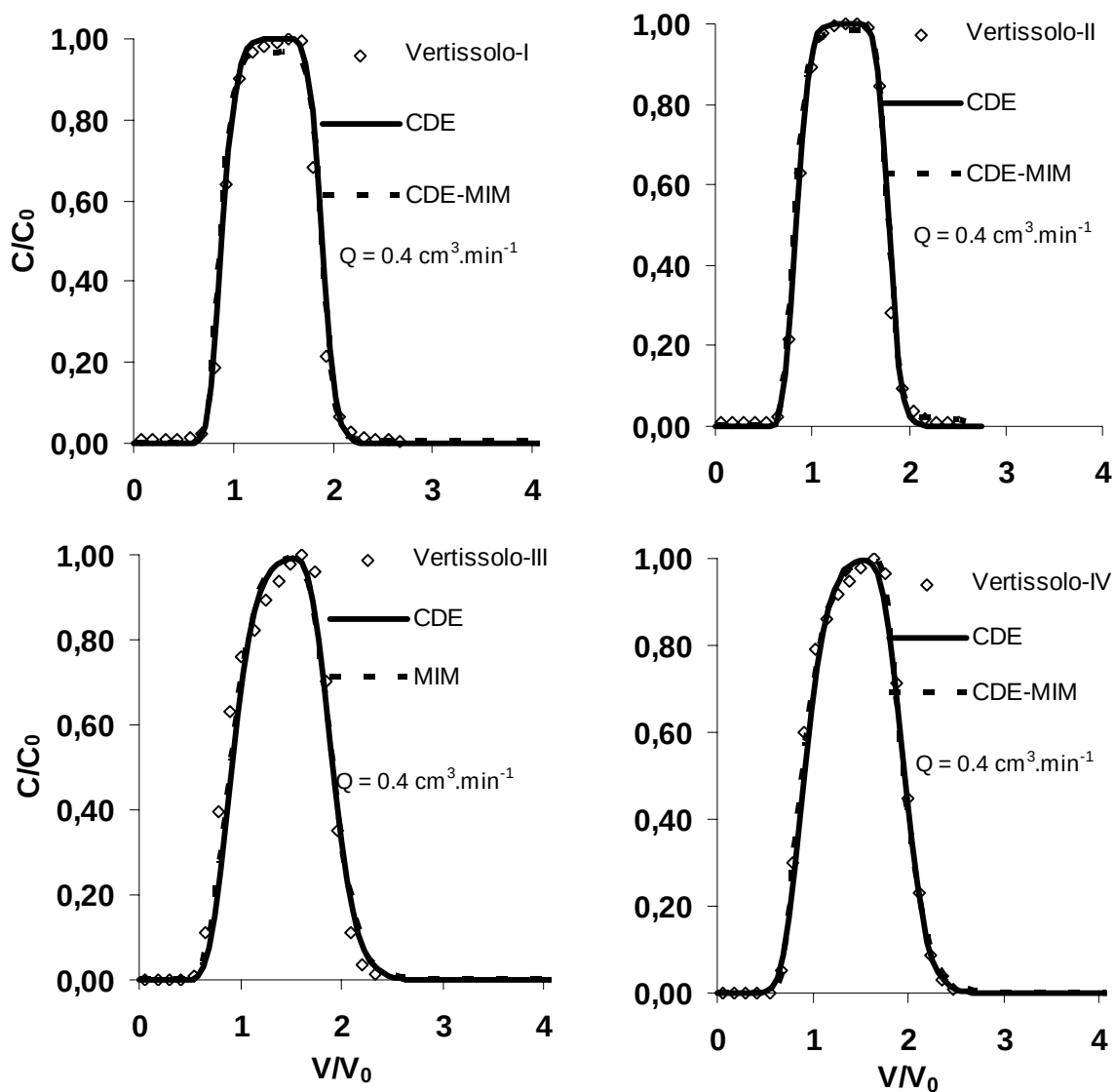


Figura A 4 – Curvas de eluição do KBR observadas e ajustadas (CDE) e (CDE-MIM) para as colunas de Vertissolo (I, II, III e IV) na vazão de ensaio $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

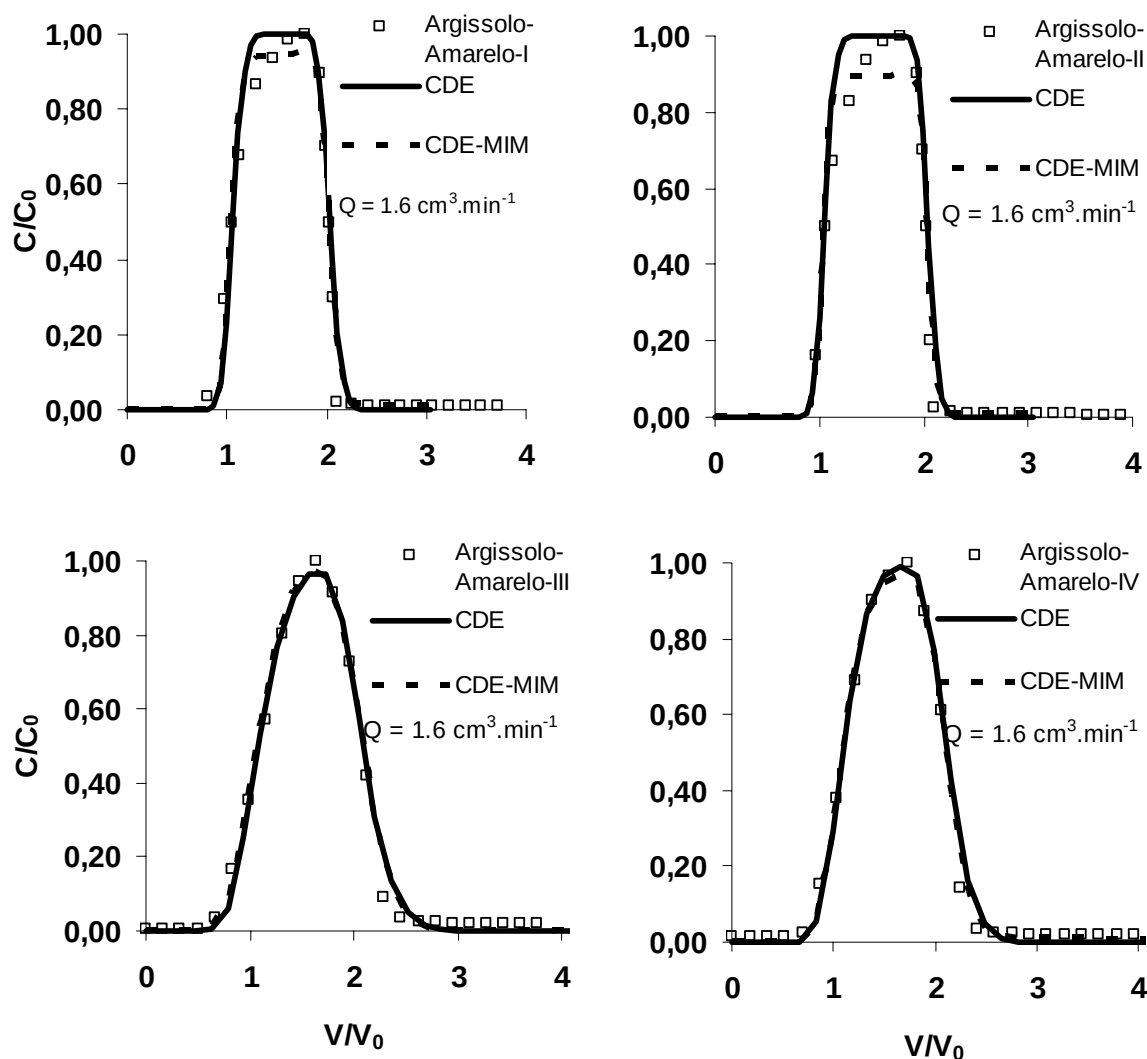


Figura A 5 – Curvas de eluição do KBR observadas e ajustadas (CDE) e (CDE-MIM) para as colunas de Argissolo-Amarelo (I, II, III e IV) na vazão de ensaio $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

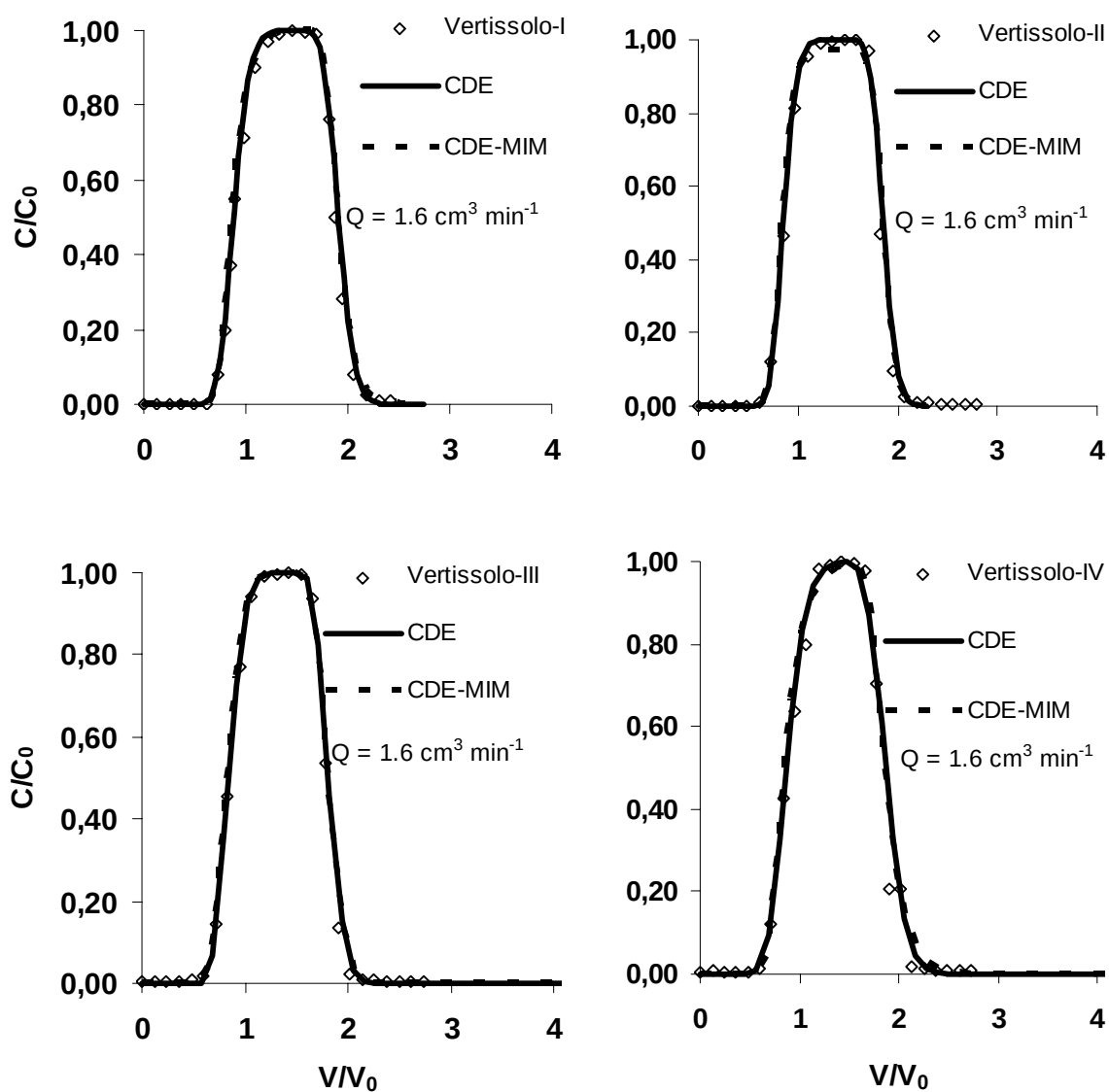


Figura A 6 – Curvas de eluição do KBR observadas e ajustadas (CDE) e (CDE-MIM) para as colunas de Vertissolo (I, II, III e IV) na vazão de ensaio $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Tabela A.4 – Parâmetros de transporte para o PBZ e CULTAR. Ajuste considerando o não-equilíbrio químico a dois sítios de sorção a uma vazão de ensaio de $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Composto	PBZ				CULTAR			
Solo	Argissolo Amarelo		Vertissolo		Argissolo Amarelo		Vertissolo	
Parâmetros	I	II	I	II	I	II	I	II
$\theta(\text{cm}^3.\text{cm}^{-3})$	0,387	0,380	0.505	0,507	0,383	0,384	0,513	0,512
$v(\text{cm.h}^{-1})$	3,043	3,175	2.415	2,368	3.186	3.199	2.310	2.239
$R \text{ (mom)}$	22.446	20.556	8.292	6.0495	17,459	16,507	5.716	6.637
$R^\dagger \text{ (CXTFIT)}$	24.32±1,239	21.40±3.113	4.618±0.998	4.278±0.574	14,96±0,423	14,63±1,041	4,420±0,727	5,084±1,743
$D^\dagger (\text{cm}^2.\text{h}^{-1})$	4,169 ± 0,305	5,646 ± 0,789	1,666 ± 0.465	1,506 ± 0.386	3.345±0.253	2,683±0,499	3,285±0,461	3,959±0,565
$\beta^\dagger$	0,404 ± 0,018	0,471 ± 0,057	0.579 ± 0.111	0.579 ± 0.065	0,560±0.013	0,531±0,031	0,624±0,091	0,563±0,182
$\omega^\dagger$	1,170 ± 0,043	0,991 ± 0,099	0.737 ± 0.156	0.879 ± 0.152	1,020±0.051	1,149±0,119	0,500±0,092	0,397±0,112
$\mu_i (\text{h}^{-1})$	0.537 ± 0.030	0.587 ± 0.080	0.432 ± 0.124	0.382 ± 0.089	0,533±0.018	0,559±0,049	0,317±0,073	0,291±0,112
$\lambda (\text{cm})$	1.37	1.78	0.69	0.64	1.05	0.84	1.42	1.77
Pe	15	11	29	32	19	24	14	11
$\alpha (\text{h}^{-1})$	0.012	0.014	0.046	0.058	0.025	0.027	0.035	0.020
$K_D (\text{L.kg}^{-1})$	5.57	4.76	1.41	1.38	3.30	3.23	1.37	1.63
r^2	0,99	0,99	0,93	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98
BM	0,606	0.604	0.806	0.793	0,654	0,623	0,782	0,778

[†] ($X \pm s$): ajuste $\pm$ erro quadrático

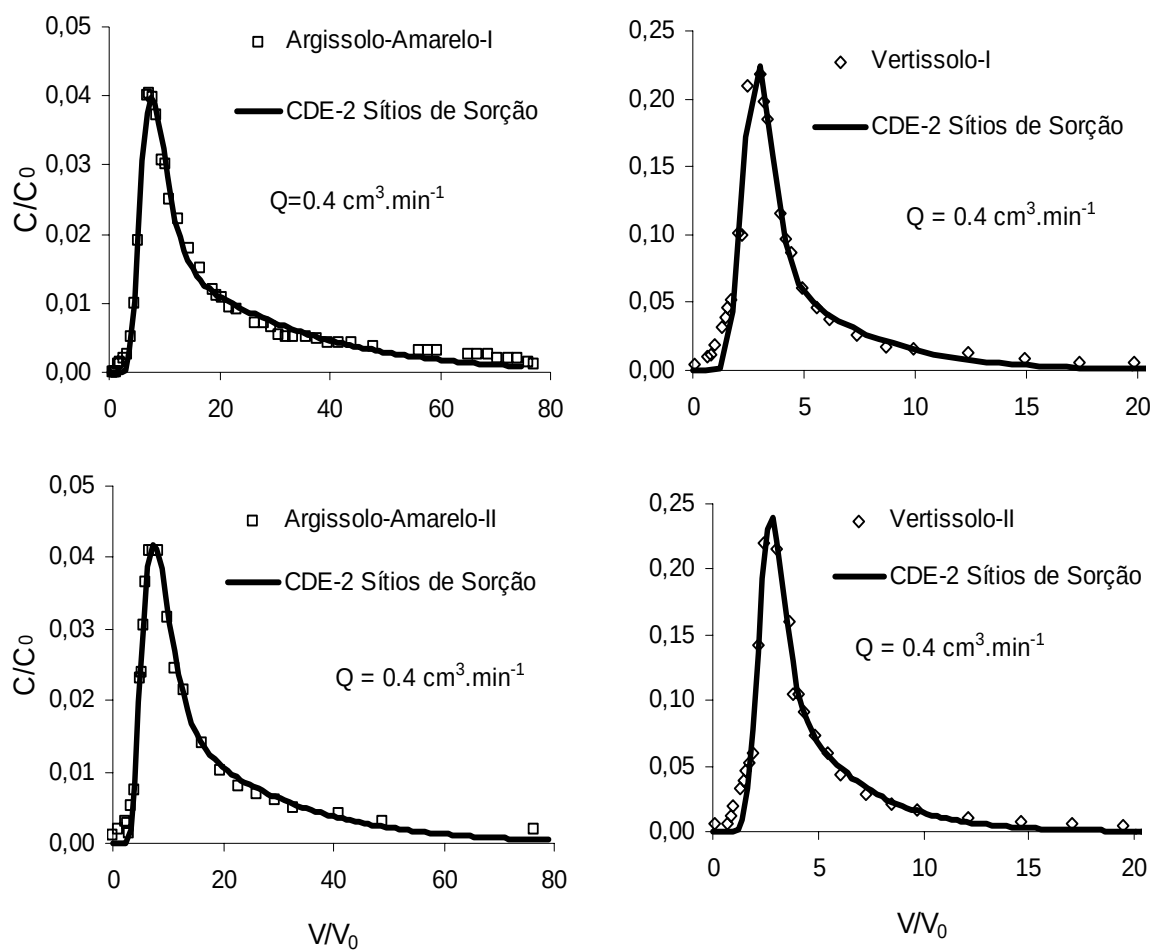


Figura A 7 – Curvas de eluição do PBZ (I e II) no Argissolo-Amarelo e no Vertissolo na vazão de ensaio $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

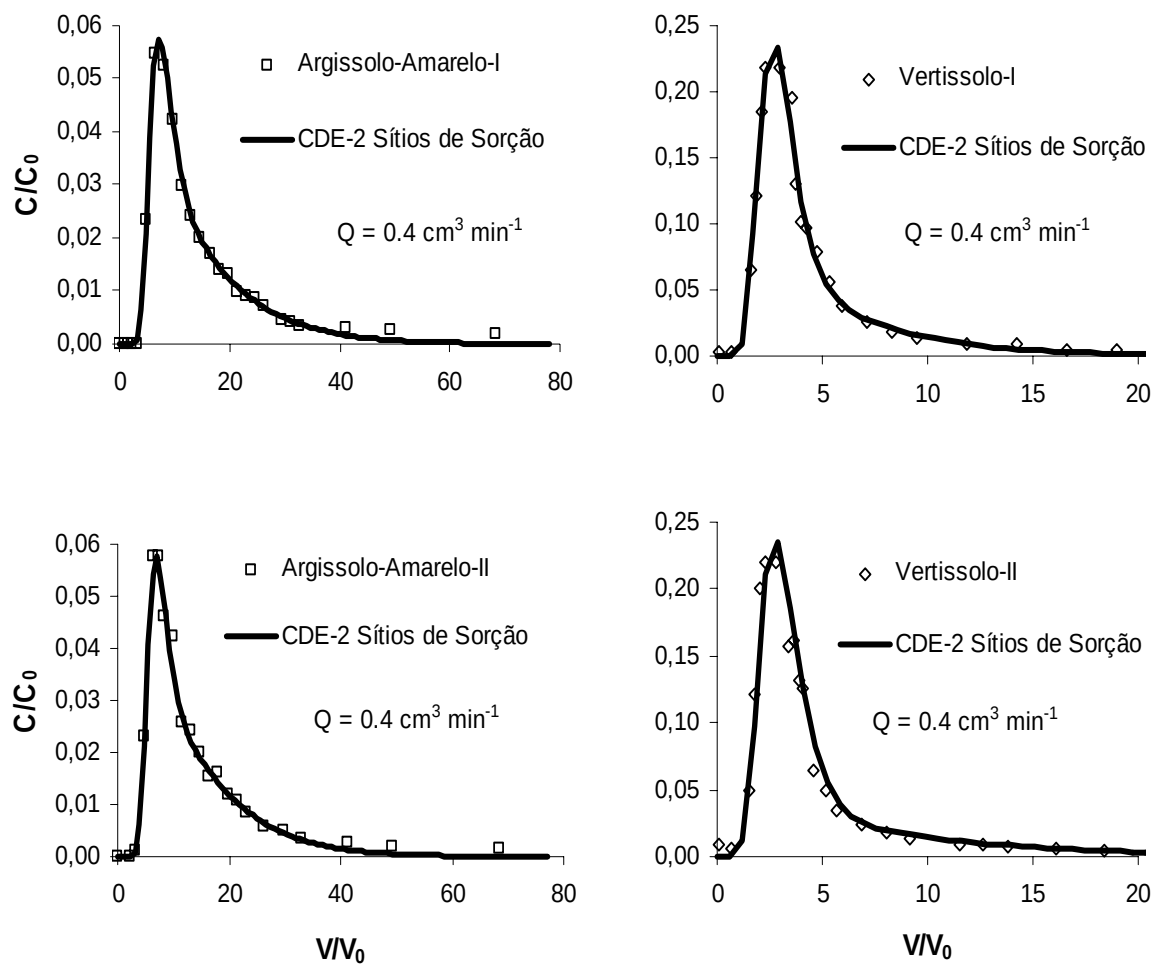


Figura A 8 – Curvas de eluição do Cultar (I e II) no Argissolo-Amarelo e no Vertissolo na vazão de ensaio $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Tabela A.5 – Parâmetros de transporte para o PBZ e CULTAR. Ajuste considerando o não-equilíbrio químico a dois sítios de sorção a uma vazão de ensaio de 1,6 cm³ min⁻¹.

Composto	PBZ				CULTAR			
Solo	Argissolo Amarelo		Vertissolo		Argissolo Amarelo		Vertissolo	
Parâmetros	I	II	I	II	I	II	I	II
θ (cm ³ .cm ⁻³)	0,379	0,388	0,512	0,512	0,384	0,364	0,508	0,510
ν (cm.h ⁻¹)	12,847	12,596	9,157	9,451	12,688	13,060	9,489	9,205
R (mom)	8,912	9,038	3,916	4,117	13,933	12,436	4,827	5,029
$R^{\dagger}$ (CXTFIT)	9,126±0,513	8,431±0,440	2,583±0,180	2,673±0,113	10,83±1,748	10,77±1,02	3,232±0,468	3,285±0,693
$D^{\dagger}$ (cm ² .h ⁻¹)	6.992±1.027	4,390±0,906	4,350±0,715	4,914±0,787	18,09±1,824	15,020±0,984	8,973±1,486	8,890±1,402
$\beta^{\dagger}$	0,525±0,025	0,512±0,024	0,685±0,042	0,707±0,025	0,685±0,098	0,621±0,052	0,765±0,098	0,753±0,146
$\omega^{\dagger}$	1,119±0,079	1,417±0,096	0,591±0,053	0,597±0,066	0,467±0,093	0,609±0,055	0,328±0,096	0,293±0,091
μ_l (h ⁻¹)	0,386±0,042	0,465±0,047	0,157±0,040	0,201±0,029	0,381±0,077	0,330±0,048	0,138±0,068	0,172±0,086
λ (cm)	0.54	0.35	0.48	0.52	1.43	1.15	0.95	0.97
Pe	37	57	42	39	14	17	21	21
α (h ⁻¹)	0.17	0.22	0.33	0.36	0.09	0.10	0.20	0.17
K_D (L.kg ⁻¹)	1.89	1.79	0.63	0.67	2.33	2.13	0.88	0.91
r^2	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
BM	0,679	0.685	0,871	0,862	0.732	0.754	0,930	0,824

[†] ($X \pm S$): ajuste $\pm$ erro quadrático

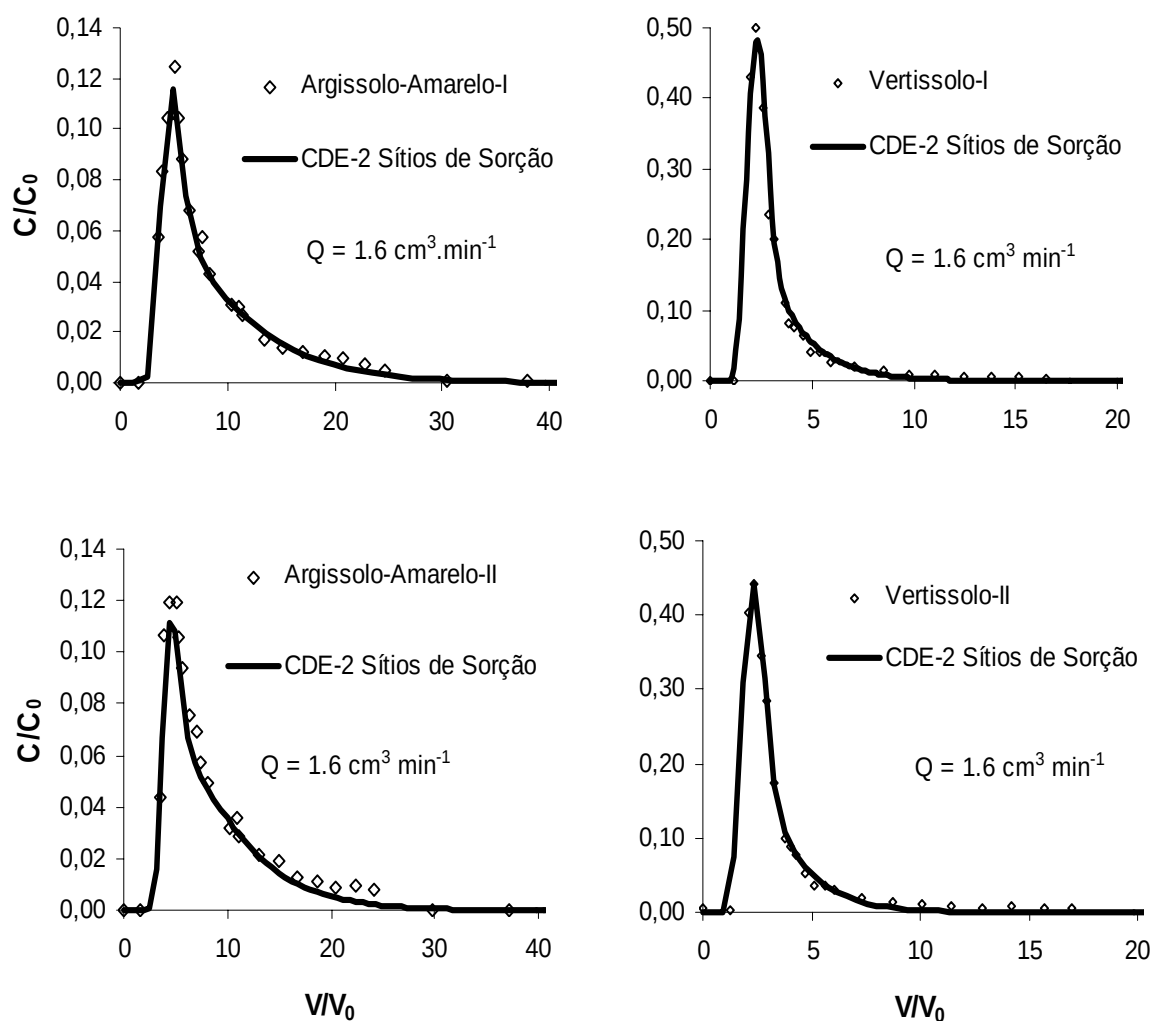


Figura A 9 – Curvas de eluição do PBZ (I e II) no Argissolo-Amarelo e no Vertissolo na vazão de ensaio $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

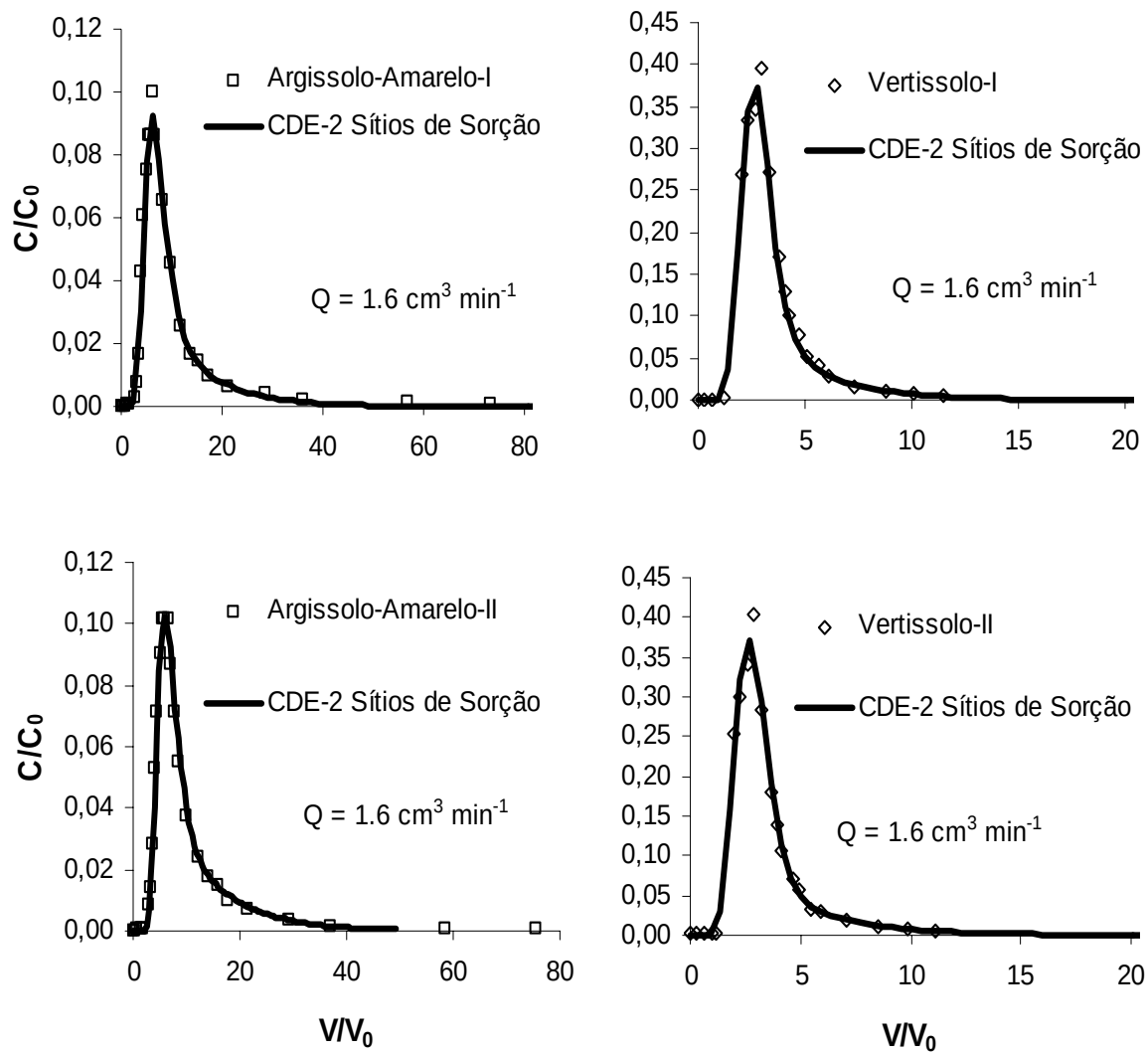


Figura A 10 – Curvas de eluição do Cultar (I e II) no Argissolo-Amarelo e no Vertissolo na vazão de ensaio $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.