

SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE ATRAZINA EM SOLOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE MANEJO AGRÍCOLA⁽¹⁾

Fabio Veríssimo Correia⁽²⁾, Tomaz Langenbach⁽²⁾ & Tácio Mauro Campos⁽³⁾

RESUMO

A pouca informação sobre o movimento de pesticidas em solos brasileiros com manejo de plantio direto torna o conhecimento desse assunto de grande relevância na avaliação de risco de contaminação do solo e de lençóis de água. Os experimentos simularam chuvas intensas com fluxo contínuo por meio de uma nova técnica para a determinação simultânea das propriedades de advecção, difusão e sorção, representando o transporte de contaminantes ao longo do perfil de solo estudado. Os resultados mostraram que as propriedades físico-químicas não se correlacionam com a permeabilidade do solo e a lixiviação da atrazina. A condutividade 10 vezes maior no plantio direto (PD) e sistema natural (SN) do que no sistema convencional (SC) e solo subsuperficial (SUB) sugere que o processo de advecção ocorre predominantemente através dos macroporos por fluxo preferencial, que são destruídos na aração do SC. Dessa forma, a condição de fluxo contínuo, representando fortes chuvas, faz com que a lixiviação em PD seja maior que em SC, contrariando dados da literatura em experimentos de campo com chuvas intermitentes, os quais mostraram menor lixiviação em PD comparado ao SC. Os riscos de contaminação dos lençóis de água não são determinados apenas pelo manejo do solo, mas também pelas condições pluviométricas intensas nos trópicos, com perspectivas de ainda serem maiores nos cenários de mudanças climáticas.

Termos de indexação: pesticidas, contaminação, plantio direto.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em janeiro de 2009 e aprovado em dezembro de 2009.

⁽²⁾ Pesquisador. Departamento de Microbiologia Geral, Instituto de Microbiologia Professor Paulo de Góes, Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Av. Pedro Calmon 550, Cidade Universitária, CEP 21941-901 Rio de Janeiro (RJ). E-mails: fabioverissimobr@yahoo.com.br; tomazlange@yahoo.com.br

⁽³⁾ Pesquisador. Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica – PUC-Rio. Rio de Janeiro (RJ). Email: tacio@puc-rio.br

SUMMARY: EVALUATION OF ATRAZINE TRANSPORT IN SOILS UNDER DIFFERENT AGRICULTURAL MANAGERMENTS

The scarcity of information on pesticide transport in tropical soils under no-tillage is disproportional to the relevance of knowledge in the evaluation of the risk of soil and ground water contamination. The experiments simulated strong rains with continuous water flow using a new method for simultaneous advection, diffusion and sorption measurement, representing pesticide transport along the different studied soil layers. Results showed no correlation between soil permeability and atrazine leaching. The ten times higher permeability in no-tillage (NT) and natural soils (SN) than in the conventional system (CS) and subsurface soil (SUB) indicated that advection occurs predominantly by preferential flow through macropores that are destroyed by tilling in the conventional system. The leaching under continuous flow representing strong rains was higher under NT than in the CS, opposite to reports in literature of field experiments with intermittent rain, stating lower leaching under NT than CS. The contamination risk of ground water is therefore not only determined by the management system but also by the intensive pluviometric conditions in the tropics, tending to increase in the scenario of climate changes.

Index terms: pesticides, contamination, no tillage.

INTRODUÇÃO

O uso de pesticidas vem se tornando um problema ambiental de grande proporção, visto que são aplicadas grandes quantidades em milhões de hectares, poluindo, além do solo, o ar e a água (Locke et al., 2002). Como a água é de uso universal para todas as formas de vida, sua poluição tem efeitos na flora e fauna. Portanto, tanto os processos de difusão dos pesticidas como o modo como seus efeitos podem ser mitigados têm importância destacada na pesquisa.

O entendimento dos processos de transporte de pesticidas no solo pode auxiliar no estudo dos fatores que alteram a sua lixiviação para camadas subsuperficiais e, com isso, propiciar melhor previsão de contaminação das águas subterrâneas. De acordo com as teorias que descrevem os processos físicos e químicos que ocorrem no solo, aliados às técnicas de resoluções numéricas e aos recursos computacionais disponíveis, é possível, utilizando-se de modelos de simulação, prever os riscos de contaminação e impactos que determinado componente químico pode causar ao meio solo-água. Um grande número de modelos de simulação tem sido apresentado na última década, visando descrever o movimento de solutos através do perfil do solo. Observa-se, porém, que há grande dificuldade em determinar com exatidão adequada todas as propriedades pertinentes ao ambiente, a fim de que o modelo possa realmente prever o processo de deslocamento e retenção dos solutos no ambiente solo.

Parâmetros de transporte são usualmente obtidos em laboratório por meio de colunas com solos compactados ou reconstituídos, que não simulam de

forma adequada as condições naturais do material no campo, ou seja, sua estrutura e estado de tensão. Tipicamente, os parâmetros de advecção são determinados em ensaios de condutividade hidráulica, separadamente dos de difusão. Parâmetros de sorção são definidos em ensaios de batelada, utilizando amostras deformadas, em condições de fluxo nulo.

Neste trabalho é apresentado um desenvolvimento metodológico que propicia a determinação simultânea dos parâmetros de advecção, difusão e sorção, que alteram o transporte de contaminantes pelo solo e subsolo em amostras indeformadas colocadas no estado de tensão de campo. Com isso, a simulação, em laboratório, do processo de infiltração do contaminante torna-se mais adequada ao conhecimento de sua dinâmica no solo, sob diferentes condições de manejo.

Entre os diferentes manejos empregados na agricultura nas últimas décadas, o sistema de plantio direto tem apresentado vantagens significativas na produção agropecuária. No entanto, pouco é conhecido da dinâmica dos pesticidas nesse sistema de manejo. Alguns trabalhos mostram que o acúmulo de matéria orgânica nesses ambientes promove gradativamente a melhoria da qualidade do solo em termos de estruturas de agregados (Knight et al., 2001). Esses autores afirmam que existe correlação direta entre maior tamanho de agregado e maior permeabilidade do solo (Roth et al., 1986, 1991; Reichert et al., 1993). Dependendo das características da porosidade do solo, como tortuosidade e continuidade, o transporte de pesticidas pode ser facilitado pela presença de canais de fluxo preferencial (Levanon et al., 1993). Esse comportamento é frequentemente atribuído a

mudanças no equilíbrio da solução entre regiões de diferentes mobilidades (Kissel et al., 1973) e pode ser influenciado pela presença de verdadeiros canais, largos e contínuos no perfil do solo. Alguns autores afirmam que esses canais podem ser visíveis a olho nu e teriam sido formados pela atividade de organismos como minhoca, cupim, etc., ou pelo crescimento de raízes de diferentes tamanhos, que, após a sua morte, promoveram a formação desses canais tanto na direção vertical como na lateral (Beven & Germann, 1982; Kamra et al., 2001). Dependendo da continuidade desses canais, o rápido movimento de água e contaminantes através do solo pode atingir maiores profundidades, uma vez que esse deslocamento não é influenciado por forças de capilaridade. O fluxo preferencial por meio desses canais tem sido indicado como principal meio de transporte de água e pesticidas em solos sob manejo conservacionista.

Em condições de plantio direto ou outro sistema de manejo que promova o enriquecimento de material vegetal ao solo e a adsorção do herbicida na matéria orgânica da matriz sólida, a presença de coloides orgânicos pode influenciar de diferentes maneiras a distribuição do contaminante no solo. Segundo van de Weerd et al. (1998), o herbicida pode ser adsorvido em coloides e acompanhá-los no seu deslocamento, pelo processo de lixiviação, para camadas mais profundas do solo.

Essa abordagem permite simular de maneira integrada os parâmetros determinantes do transporte para estudar o movimento dos poluentes em condições de relevância ambiental, como em solos de uso agrícola submetido a chuvas torrenciais típicas de nosso clima. Com o objetivo de permitir comparações dos resultados obtidos, foi escolhido como modelo de estudo de movimento o herbicida atrazina, considerando o

grande acervo de informações disponíveis com essa molécula.

MATERIAL E MÉTODOS

Descrição da área

O solo utilizado nos experimentos foi um Latossolo Vermelho distroférrico típico de textura muito argilosa (70 % de argila), oriundo do município de Dourados, MS (22 ° 14 ' S e 54 ° 49 ' W). Os tratamentos correspondentes aos diferentes sistemas de manejo do solo foram dispostos em faixas, num ensaio de longa duração, iniciado em 1995 no campo experimental da Embrapa Agropecuária Oeste (CPAO). Os sistemas intensivos de produção avaliados consistiram do manejo sob plantio convencional (aração e gradagem), sistema plantio direto, sistema natural (mata nativa) e subsuperficial para comparação. Informações mais detalhadas dos sistemas de produção podem ser encontradas em Silva et al. (2006). A descrição física e química do solo, feita no Laboratório de Análise de Solo da Embrapa Agropecuária Oeste, está apresentada na quadro 1.

Blocos indeformados foram coletados nos solos sob sistema plantio direto (PD), sistema convencional (SC), sistema natural/mata (SN) e solo subsuperficial (SUB) e cuidadosamente transportados para o laboratório. Os blocos em PD, SC e SN foram coletados nos primeiros 30 cm do solo, e o bloco SUB, na profundidade de 100–130 cm. As amostras em PD e SC foram coletadas 45 dias após a emergência da cultura. A partir destes blocos, corpos de prova (altura = 9, 85 cm; diâmetro = 7,0 cm) foram talhados com

Quadro 1. Propriedades físicas e químicas dos solos sob diferentes sistemas

Propriedade física e química	Sistema de manejo			
	SN	PD	SC	SUB
Areia (%)	9	10	19	19
Silte (%)	4	11	3	3
Argila (%)	87	79	78	78
CTC efetiva	18,4	7,0	6,1	6,0
pH (H ₂ O)	6,2	5,0	5,0	5,0
MO matéria orgânica (g dm ⁻³)	59,0	33,3	31,3	31,3
Ds densidade dos grãos (g cm ⁻³)	2,88	3,03	3,04	3,03
V _T volume total do corpo de prova (cm ³)	379,07	379,07	379,07	379,07
M _T massa total do solo (g)	470,10	643,70	503,30	574,40
ds densidade do solo (g cm ⁻³)	1,24	1,69	1,32	1,51
M _S massa do solo seco (g)	346,28	520,49	405,36	461,23
V _S volume de sólidos (cm ³)	120,00	170,92	133,44	152,15
V _w volume de água (cm ³)	123,81	123,21	97,93	113,16
V _v volume de vazios (cm ³)	259,06	208,15	245,63	226,91
e _o índice de vazios	2,15	1,21	1,84	1,49
n porosidade total (%)	68,34	54,91	64,79	59,86

PD: plantio direto, SN: mata, SC: plantio convencional, SUB: solo subsuperficial; V_T: volume total do corpo de prova; M_T: massa total do solo.

ajuda de um anel biselado acoplado à célula do equipamento ADS (descrito mais adiante). Durante a moldagem foi retirado material do topo e da base, para obter o teor de umidade inicial do corpo de prova.

Determinação dos índices físicos

Por meio da relação de massa e volume e das medições do peso dos solos úmido e seco contidos nos corpos de prova, foi possível determinar diferentes índices físicos que influenciam o movimento de água no solo:

Densidade do solo ou massa específica aparente (D_s): é a relação entre a massa do solo seco (105–110 °C) e o volume total do solo.

Porosidade total do solo (n): representa a porção do volume do solo não ocupado por sólidos.

Índice de vazios (e_o): é expresso pela relação entre o volume de vazios V_v (cm^3) e o volume de sólidos V_s (cm^3).

Edômetro ADS (adensador)

O equipamento utilizado consiste de um edômetro ADS desenvolvido no Laboratório de Geotecnia e Meio Ambiente da PUC-Rio (Moncada, 2003). Nesse equipamento (Figura 1a), uma amostra de solo (A), inserida em uma célula de parede rígida revestida internamente com teflon (B), é carregada verticalmente utilizando-se pesos calibrados (C), de forma a simular a tensão vertical existente no campo.

Deformações verticais são medidas no processo de carregamento e durante a infiltração de água / contaminante promovida pela aplicação de gradientes hidráulicos constantes, controlados por meio do uso de células Mariotte (D).

Após a pesagem da amostra, o material foi coberto com papel-filtro Whatmann em suas extremidades. Na parte inferior foi colocada uma pedra porosa grossa, encaixada na base do ADS (Figura 1b). Na parte superior, sobre o papel-filtro, foi colocado o cabeçote de aço (*top cap*), com a pedra porosa de topo. Tanto as pedras porosas quanto os papéis filtro foram previamente saturados com água destilada.

Após a montagem da célula edométrica, o braço da alavanca da prensa foi nivelado; em seguida, a parte superior da célula foi colocada em contato com a linha do Mariotte, com a válvula de drenagem fechada, e com o extensômetro vertical. A válvula ligada ao Mariotte foi aberta e, transcorrido um intervalo de tempo pequeno (10–20 s), aplicou-se a carga hidráulica. Em seguida, foram registradas, ao longo do tempo, as leituras de deslocamento vertical e volume do efluente. Aliquotas do efluente foram preservadas a 4 °C, para análises posteriores de resíduo de atrazina por HPLC.

Análise por HPLC

A concentração de atrazina foi determinada por HPLC em equipamento Waters 600 Controller, equipado com coluna de fase reversa RP8 (5 μm ,

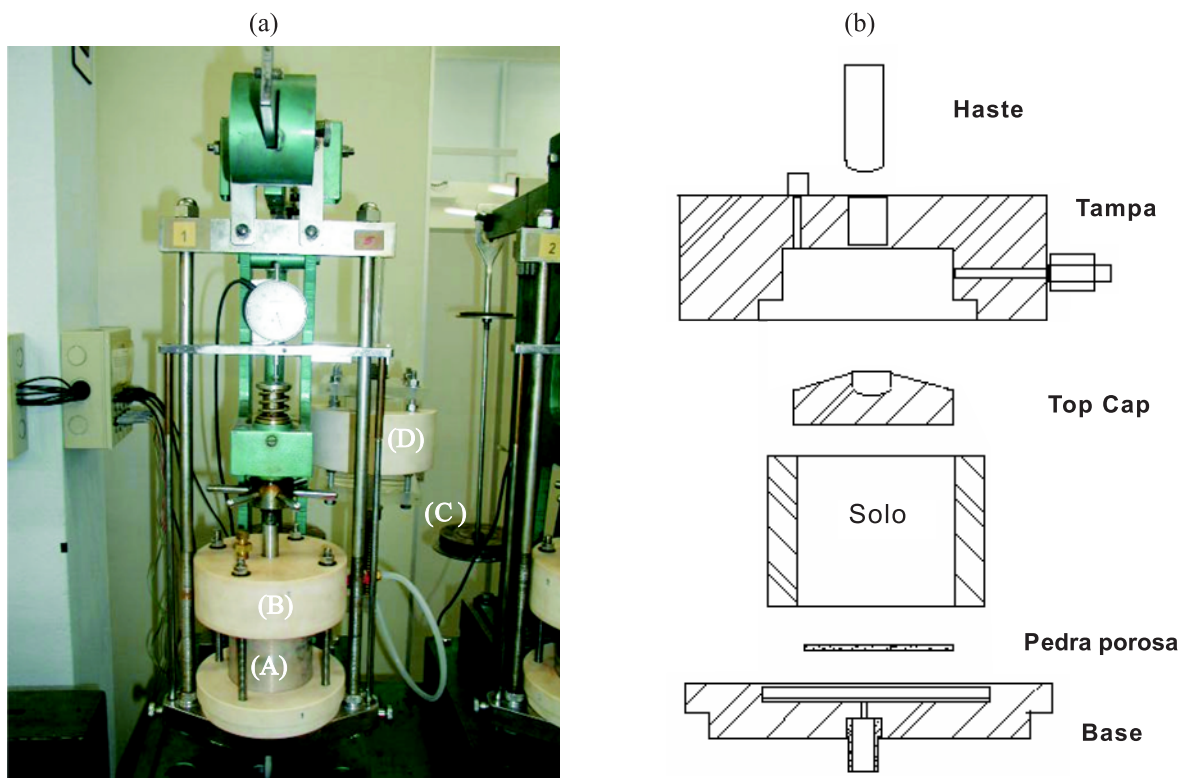


Figura 1. (a) Célula de adensamento montada; (b) seção transversal da célula de adensamento.

250 x 4 mm, LiChrospher 100, Merck) antecedida por coluna-guarda (10 x 3 mm). A absorção foi medida com detector de ultravioleta (UV) em 254 nm. Efetuou-se a corrida em fase móvel de metanol + água ultrapura em duas concentrações (65:35/v:v, 50:50/v:v), para evitar falsos resultados decorrentes de impurezas. A coluna foi mantida em temperatura ambiente (21 °C), com o fluxo da fase móvel de 0,5 mL min⁻¹. Todas as amostras foram analisadas sob essas condições com o volume de injeção de 20 µL. A concentração de atrazina nas amostras também foi confirmada pela análise do padrão analítico, apresentando linearidade do método com curvas de coeficiente de regressão de 0,999 e limite de detecção de 0,2 µg L⁻¹ (Correia et al., 2007).

Execução do ensaio

Após a operação de montagem, descrita no item anterior, foi iniciado o processo de saturação do corpo de provas por percolação com água destilada sob gradiente hidráulico de 0,5 L L⁻¹. As leituras de volume percolado foram registradas em intervalos de tempo predeterminados, sendo esses dados imediatamente plotados. O solo foi considerado saturado quando a relação volume percolado *versus* tempo se estabilizava. Em seguida, o líquido do Mariotte (água destilada) foi trocado pela solução de atrazina (Gesaprim 500) na concentração de 3 µg L⁻¹. A partir daí começaram a ser realizadas as medições de volume de solução percolada e deslocamento vertical do corpo de provas.

Foram coletadas amostras de efluente a volumes regulares, em geral um volume de vazios, para medir a condutividade do efluente e, consequentemente, a concentração da solução, a fim de obter as curvas de *break-through* (BTCs) do contaminante. O ensaio era finalizado quando se obtinha uma concentração do efluente igual à concentração da solução no Mariotte. Foram realizadas quatro repetições para cada tratamento, e o ensaio foi executado duas vezes em cada coluna montada.

Determinação dos parâmetros da equação de transporte

Velocidade de percolação (v_p)

A velocidade (cm s⁻¹) com que o fluido percola pelos poros é dada pela razão entre a vazão, Q (cm³ s⁻¹), e o produto entre a área A (cm²) da amostra e sua porosidade, n (cm³ cm⁻³).

Condutividade hidráulica (K)

A condutividade (K) é uma propriedade, advinda da lei de Darcy, que mede a facilidade com a qual a água passa pelo solo. Quanto maior o valor de K (cm s⁻¹), menor será a resistência, ou seja, maior a facilidade com que a água se move no solo.

Coefficiente de Dispersão (Dh)

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica propicia uma medida da difusão do contaminante pelo solo. Para situação de transporte advectivo, o valor de Dh pode ser obtido da curva característica de transporte, se a tangente b, da curva experimental C/Co (concentração do contaminante/concentração inicial) *vs* V/Vv (volume percolado/volume de vazios), no ponto C/Co = 0,5 for conhecida.

Fator de Retardamento (R)

O fator de retardamento (R) está diretamente relacionado à capacidade de adsorção/retenção do produto estudado às partículas de solo. Ele está associado ao coeficiente de adsorção K_d pela seguinte expressão:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{n}$$

em que n é a porosidade e ρ_d a densidade de massa específica seca.

O uso de ensaios de coluna para obtenção do valor R apresenta vantagens em relação à determinação do parâmetro K_d em ensaios de equilíbrio em batelada, por permitir a avaliação desse parâmetro sob condições de densidade e porosidade do solo equivalentes às de campo, bem como sob velocidades de percolação simulando condições de campo.

O procedimento para obtenção do valor R varia de acordo com o tipo de transporte predominante. Segundo Shackelford (1994), o parâmetro número de Peclet (Pe) ajuda a determinar o tipo de transporte. O número de Peclet baseia-se na relação entre a velocidade do percolado pela distância percorrida pelo percolado (L) e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica desse percolado.

$$Pe = \frac{v L}{D_h}$$

v = velocidade média do percolado; e L = altura da coluna do solo.

Para números de Peclet maiores ou iguais a 50, ou seja, fluxo advectivo, o fator de retardamento é dado pela seguinte equação:

$$R = \frac{V(C - 0,5C_0)}{V_v}$$

ou seja, igual ao valor de V/Vv quando a concentração relativa é igual a 0,5 (Figura 2a).

Com fluxos baixos (domínio de transporte por difusão), R é igual à área sobre a curva característica de transporte, entre C/Co = 0 e C/Co = 1 (Figura 2b).

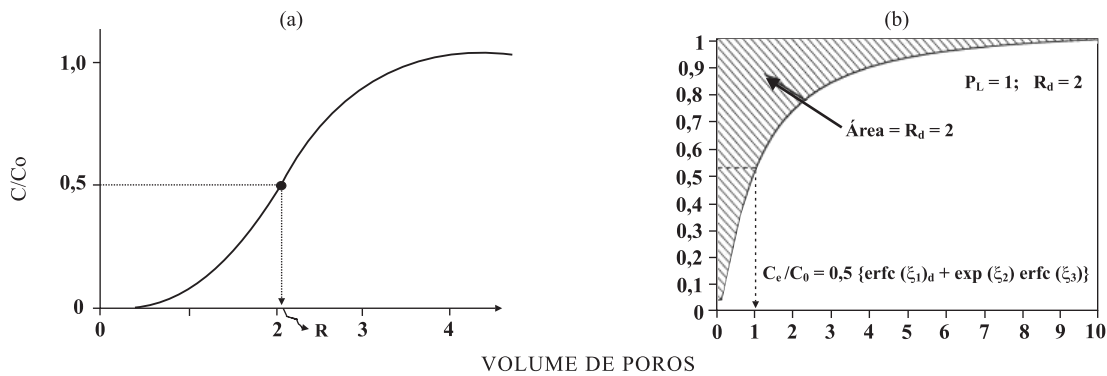


Figura 2. Determinação do fator de retardamento (R), para $Pe > 50$ (a) e $Pe < 50$ (b) (Shackelford, 1994).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades físicas e químicas calculadas das colunas contendo os solos sob diferentes sistemas de manejo são apresentadas no quadro 1. Os valores de massa total do solo (M_T), densidade do solo (D_s), massa do solo seco (M_S) e volume de sólidos (V_S) indicam que o solo sob PD é mais denso em relação aos solos SUB, SC e SN, podendo diagnosticar um nível de compactação que mostra a necessidade de preparo do solo dentro desse agroecossistema. Várias pesquisas mostram a tendência de o solo sob PD apresentar maiores valores de densidade e microporosidade. Como consequência, há diminuição nos volumes de poros totais e macroporos até 15 cm de profundidade; abaixo desta, os valores são semelhantes aos do solo sob SC (Vieira, 1985; Derpsch et al., 1991; Franzluebbbers et al., 1994). O baixo valor da densidade de solo no SC deve ocorrer em função de recente preparo de solo. Por isso que, apesar de menor densidade e maior porosidade total e volume de vazio, a condutividade hidráulica é menor. O solo, desestruturado pela movimentação de máquinas, favorece o entupimento dos poros. Já o PD, apesar de maior densidade e menores valores de porosidade e volume de vazio, apresenta grau de agregação maior, facilitando a circulação de água do solo.

Os índices físicos do solo SUB podem ser considerados normais, pois existe tendência natural de a densidade aumentar com a profundidade, devido à diminuição do teor de matéria orgânica, à maior agregação e ao efeito do peso da camada do solo sobrejacente (Buckman & Brady, 1989). Como a densidade do solo é inversamente proporcional ao conteúdo de matéria orgânica, a palha ou serrapilheira depositada sobre a superfície do solo SN pode ter promovido a redução nos valores de densidade neste solo.

Os valores de densidade – que representam o grau de densificação dos solos estudados – podem ser confirmados pelos valores de volume de vazios (V_v), índice de vazios (e_0) e porosidade (n), que se apresentam inversamente proporcionais aos valores de massa e

volume dos solos PD, SUB, SC e SN, respectivamente. Correlações negativas entre espaços porosos e densidade do solo demonstram que solos mais compactos têm sua densidade aumentada (Buckman & Brady, 1989).

Os valores de volume de água (V_w) indicam o maior potencial de retenção de umidade do SN em relação ao PD, SUB e SC (Quadro 1). O potencial de retenção de umidade, principalmente nos solos sob SN e PD, está relacionado ao efeito conservador e protetor da palha depositada na cobertura do solo, característica conhecidamente apresentada por diversos pesquisadores (Canellas et al., 1999; Baldock & Nelson, 2000).

Os valores de condutividade hidráulica (K) dos solos SN e PD foram 10 vezes maiores que os dos solos SC e SUB (Quadro 2). Esses dados indicam que em condições saturadas o potencial de perda de pesticidas por lixiviação nos solos sob SN e PD, para esse tipo de solo, pode ser bem maior que nos mesmos tipos de solos sob SC e SUB. A força de arraste da água que se movimenta nesses solos pode promover o deslocamento de pesticidas para camadas mais profundas.

Apesar da diferença na sequência dos valores do fator de retardamento (R) de PD e SN (Quadro 2), comparados aos do coeficiente de adsorção (K_d) obtidos nessa mesma área (Correia et al., 2007), a equação demonstra que o processo de retenção do pesticida está diretamente ligado à característica estrutural do solo intacto. O processo é dinâmico e, com isso, se aproxima mais da realidade do campo do que os ensaios estáticos. Os baixos valores de R calculados para os solos sob SC e SUB confirmam o potencial deslocamento de atrazina mesmo em solos de baixa infiltração.

Devido à irregularidade das curvas características de transporte (BTCs) nos solos SN e PD (Figura 3), não foi possível determinar o coeficiente de dispersão (D_h) para esses sistemas. Nos sistemas SC e SUB, o reduzido valor de D_h indica um transporte predominante por advecção. Esse tipo de transporte é confirmado pelos valores de número de Peclet (Pe) (Quadro 2).

A curva de BTC da atrazina no solo sob SC (Figura 3) mostra que o primeiro resíduo do herbicida foi detectado na passagem do volume de 0,2 V/Vv do lixiviado. Desse ponto de coleta até 0,3 V/Vv, a relação C/Co do contaminante saltou de 0,1 para 0,9, atingindo logo em seguida a estabilização da curva de eluição. A curva de BTC no solo SUB apresentou o mesmo comportamento da curva anterior, porém de forma mais branda que no solo SC (Figura 3). A primeira concentração de atrazina (0,008 C/Co) foi observada com a eluição de 0,1 V/Vv, seguida de 0,1 C/Co em 0,2 V/Vv, onde ocorreu rápida eluição para 0,7 C/Co em 0,4 V/Vv, a partir de onde se iniciou um leve processo de estabilização da curva BTC.

O transporte de atrazina no SN foi totalmente irregular ao longo de todo o experimento, como observado na Figura 3 (SN). O herbicida foi detectado no ponto 0,8 V/Vv numa concentração alta (0,9 C/Co), que representa praticamente a da solução inicial aplicada. Antes desse ponto não foi possível detectar resíduos de atrazina no lixiviado. A curva BTC para o solo sob PD apresentou comportamento inicial

semelhante ao anterior, com a concentração de atrazina (0,8 C/Co) sendo detectada em 0,6 V/Vv (Figura 3). Após o brusco transporte, houve redução na concentração e crescente deslocamento de atrazina, sem atingir a estabilidade, ao longo do tempo.

A análise dos parâmetros de transporte (Quadro 2), junto aos valores da relação V/Vv nas curvas BTCs dos solos estudados, revela que a atrazina foi rapidamente translocada no lixiviado do solo sob PD, seguido do SN e, mais lentamente, do SC e SUB (Figura 3).

Os valores da relação V/Vv para os solos sob PD e SN foram alcançados aproximadamente aos 20 min, e em SC e SUB, acima dos 70 min do início do experimento (Quadro 3). Esses resultados mostram a maior permeabilidade dos solos PD e SN e, conseqüentemente, o rápido deslocamento da atrazina para camadas mais profundas nesses sistemas sob condições saturadas.

Embora os solos SC e SUB tenham apresentado menores valores da relação V/Vv em comparação aos

Quadro 2. Parâmetros de transporte da atrazina: velocidade nos poros (v_p), condutividade hidráulica (K), fator de retardamento (R), coeficiente de dispersão (Dh) e número de Peclet (Pe)

Solo	Parâmetros de transporte da atrazina				
	v_p	K	R	Dh	Pe
	cm ³ s ⁻¹	cm s ⁻¹		cm ² s ⁻¹	
SN	0,366 ± 1,29E-02	0,0193 ± 4,0E-04	0,5300 ± 1,5E-02	-	-
PD	0,435 ± 1,26E-02	0,0235 ± 3,0E-04	0,4480 ± 8,0E-04	-	-
SC	0,0246 ± 1,7E-03	0,0013 ± 2,0E-04	0,2895 ± 5,8E-03	1,9 x 10 ⁻⁵ ± 1,0E-06	502 ± 1,5
SUB	0,0235 ± 1,9E-03	0,0012 ± 1,0E-4	0,3333 ± 1,57E-02	1,9 x 10 ⁻⁵ ± 1,0E-06	500 ± 1,201

Valores representam médias (n = 4) ± DPM (desvio-padrão da média).

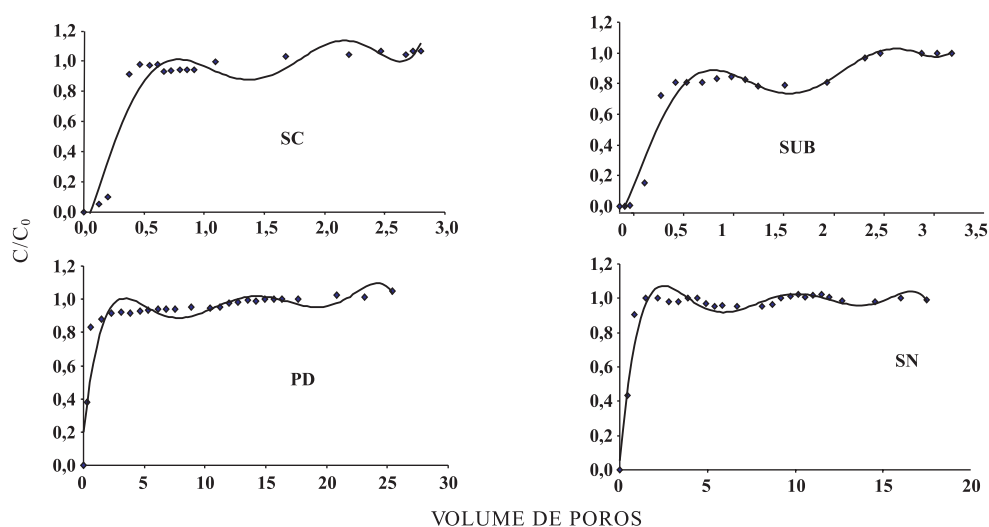


Figura 3. Curva de break-trough (BTC) relativa à eluição obtida para os solos SC, SUB, SN e PD.

Quadro 3. Valores de volume coletado (VC) e infiltração acumulada (IA) por tempo de amostragem

T	SUB		SC		T	SN		PD	
	VC ⁽¹⁾	IA	VC ⁽¹⁾	IA		VC ⁽¹⁾	IA	VC ⁽¹⁾	IA
min.	mL		mL		min.	mL		mL	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	52 ± 1,414	52	22 ± 1,109	22	30	220 ± 12,152	220	130 ± 12,583	130
20	46 ± 1,291	98	30 ± 2,449	52	60	160 ± 6,752	380	180 ± 14,697	310
30	22 ± 1,707	120	34 ± 2,062	86	90	180 ± 14,151	560	160 ± 9,500	470
40	21 ± 1,732	141	31 ± 0,500	117	120	160 ± 6,994	720	175 ± 13,077	645
50	17 ± 0,816	158	22 ± 1,500	139	150	150 ± 9,500	870	160 ± 5,242	805
60	15 ± 1,291	173	32 ± 1,500	171	180	140 ± 4,899	1.010	160 ± 10,677	965
70	15 ± 1,567	188	31 ± 0,500	202	210	132 ± 6,652	1.142	150 ± 11,087	1.115

⁽¹⁾Valores representam médias (n = 4) ± DPM (desvio-padrão da média).

medidos nos solos PD e SN, fica claro que para promover o deslocamento da mesma concentração de atrazina foi necessária a passagem de um volume maior de água em PD e SN em comparação aos volumes coletados em SC e SUB (Quadro 3). Isso indica que nestes dois últimos sistemas, embora a infiltração tenha sido mais lenta em virtude da menor permeabilidade deles, permanecem os riscos de contaminação do subsolo.

Os valores da concentração de atrazina no efluente dos solos sob SN e PD indicam a ausência de impedimento na lixiviação do herbicida nesses sistemas de manejo.

O fator que pode ter facilitado o transporte do herbicida, principalmente no solo sob SN, é a porosidade. Como o valor da porosidade do solo PD não foi maior em relação ao dos solos SC e SUB, acredita-se que o transporte de atrazina tenha sido influenciado sobretudo pela presença contínua de canais com fluxo preferencial nesse sistema. O comportamento também pode ser explicado pelo fato de não haver uma correlação diretamente proporcional nos valores de porosidade e permeabilidade no presente estudo. Esse comportamento foi observado no estudo do deslocamento de pesticidas em um Latossolo (Oxisol) na cidade de Cuiabá (MT), em que o principal determinante na lixiviação foi o fluxo preferencial e não o efeito da porosidade ou da estrutura dos agregados (Reichenberger et al., 2002).

A assimetria nas BTCs dos solos sob SN e PD, tanto em estudos de coluna em laboratório como em experimentos de campo, tem sido atribuída qualitativamente à ocorrência de fluxo preferencial. O movimento de metolachlor e terbuthylazina em colunas de solo foi maior em solos sob PD devido à presença desses canais (Singh et al., 2002). Neste trabalho, as observações de campo no instante das coletas das amostras revelaram a presença desses canais nos solos sob PD e SN.

Devido à melhor condição estrutural, as perdas por fluxo preferencial vinham sendo estudadas apenas em solos com elevado teor de argila, como os Latossolos (Oxisols); entretanto, sabe-se hoje que esses tipos de solo representam o pior dos casos, mostrando grande dificuldade na determinação desse comportamento. Kung (1990a,b), Ghodrati & Jury (1990) e Flury et al. (1994) observaram que o fluxo também pode ocorrer em solos arenosos desestruturados em razão de variações estruturais entre horizontes. Esses autores afirmaram que a predição de tais canais de fluxo é muito difícil devido à grande heterogeneidade das áreas de cultivo.

A grande irregularidade no transporte da atrazina nas colunas de solo PD e SN pode demonstrar características típicas de fluxo preferencial. Essa variabilidade, mesmo que presente, foi pouco pronunciada nos solos SC e SUB. Em estudos de deslocamento de brometo em colunas de solo, Lennartz et al. (1997) classificaram as BTCs em duas categorias distintas: tipo 1 não preferencial; e tipo 2 preferencial. As curvas do tipo 1 incluíam as BTCs que apresentavam a concentração máxima do soluto entre 0,4 e 0,8 volume de poros, seguida por estabilização. As curvas do tipo 2 foram características de fluxo preferencial, com concentração do soluto em máxima em aproximadamente 0,2 volume de poros, seguida por decréscimo e não estabilização das BTCs. As curvas irregulares também foram agrupadas como do tipo 2, segundo essa classificação. Obedecendo a essa categoria de classificação, todos os sistemas estudados neste trabalho apresentaram curvas do tipo 2, evidenciando a presença de fluxo preferencial.

A irregularidade nas curvas BTCs também pode ser resultado de processos físicos e, ou, químicos que ocorrem no sistema solo-contaminante ao longo do tempo. A queda na concentração de atrazina no lixiviado nos solos PD e SN poderia sugerir que o fluxo foi interrompido durante o experimento. Diversos

trabalhos revelaram que algumas reações são tempo-dependentes (Karickhoff, 1980; Karickhoff & Morris, 1985; Pignatello, 1989), e a ausência de equilíbrio seria causada por diferentes processos de adsorção e difusão da molécula com a fase sólida do solo. O processo de difusão tem sido classificado como: filme difusão, retardamento por difusão intrapartícula e difusão intraorgânica (Brusseau et al., 1991). Estudando a adsorção de simazina em colunas de solo saturado, Fortin et al. (1997) observaram que o decaimento na curva BTC após interrupção da lixiviação foi atribuído à difusão intraorgânica.

A aparente redução da substância na solução do solo não diminui o risco de contaminação do lençol d'água. Embora esse tipo de comportamento não tenha sido objeto de estudo neste trabalho, esse tipo de dinâmica precisa ser averiguado, pois tem sido considerado por muitos autores como principal meio de transporte de pesticidas em condições de laboratório (Dunnivant et al., 1992; Kim et al., 1994a,b; Saiers & Hornberger, 1996), como em situações de campo (van Gunten, et al., 1988; Buddemeier & Hunt, 1988).

CONCLUSÕES

1. Entre os fatores estruturais que definem a maior condutividade de água nos solos SN e PD e a maior capacidade de retenção do herbicida nesses solos em relação ao SC e SUB, nas condições de fluxo contínuo máximo predominam propriedades de estrutura físico-química do solo na lixiviação do herbicida.

2. Porosidade, densidade e volume de vazios não apresentaram correlação direta com os dados de permeabilidade nos diferentes solos. O deslocamento do herbicida e o comportamento das curvas características indicam que o movimento de água e contaminante ocorre predominantemente por canais de macroporos que constituem o fluxo preferencial, tornando o transporte por advecção predominante.

LITERATURA CITADA

BALDOCK, J.A. & NELSON, P.N. Soil organic matter. In: SOMNER, M.E., ed. Handbook of soil science. Boca Raton, CRC Press, 2000. p.361-386.

BEVEN, K.J. & GERMANN, P.F. Macroporous and water flows in soils. *Water Res. Res.*, 18:1344-1325, 1982.

BRUSSEAU, M.L.; JESSUP, R.E. & RAO, P.S.C. Non-equilibrium sorption of organic chemicals elucidation of rate-limiting processes. *Environ. Sci. Technol.*, 25:134-142, 1991.

BUCKMAN, H.O. & BRADY, N.C. Natureza e propriedades do solo. 4.ed. São Paulo, Freitas Bastos, 1989. 594p.

BUDDEMEIER, R.W. & HUNT, J.R. Transport of colloidal contaminants in groundwater: Radionuclide migration at the Nevada Test Site. *Appl. Geochem.*, 3, 535-548, 1988.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. & AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Genesis, 1999. p.243-272.

CORREIA, F.; MERCANTE, F.; FABRÍCIO, A.; CAMPOS, T.; VARGAS JR., E. & LANGENBACH, T. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. Meio Amb.*, 17:37-46, 2007.

DERPSCH, R.; ROTH, C. H.; SIDIRAS, N. & KOPKE, U. Controle da erosão no Paraná, Brasil: Sistemas de cobertura do solo, plantio direto e preparo conservacionista do solo. Eschborn, Deutsche Gesellschaft fur Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, 1991. 268p.

DUNNIVANT, F.M.; JARDINE, P.M.; TAYLOR, D.L. & MCCARTHY, J.F. Cotransport of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns containing aquifer material. *Environ. Sci. Technol.*, 26:360-368, 1992.

FLURY, M.; FLUHLER, H.; JURY, W.A. & LEUENBERGER, J. Susceptibility of soils to preferential flow of water: A field study. *Water Res. Res.*, 30:1945-1954, 1994.

FORTIN, J.; FLURY, M.; JURY, W.A. & STRECK, T. Rate-limited sorption of simazine in saturated soil columns. *J. Contam. Hydrol.*, 25:219-234, 1997.

FRANZLUEBBERS, A.J.; HONS, F.M. & ZUBERER, D.A. Seasonal changes in soil microbial biomass and mineralizable C and N in wheat management. *Soil Biol. Biochem.*, 26:1469-1475, 1994.

GHODRATI, M. & JURY, W.A. A field study using dyes to characterize preferential flow of water. *Soli Sci. Soc. Am. J.*, 54:1558-1563, 1990.

KAMRA, S.K.; LENNARTZ, B.; van GENUCHTEN, M.Th. & WIDMOSER, P. Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. *J. Contam. Hydrol.*, 48:189-212, 2001.

KARICKHOFF, S.W. & MORRIS, K.R. Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediments suspensions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 4:469-479, 1985.

KARICKHOFF, S.W. Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. In: BAKER, R.A., ed. Contaminants and sediments: Analysis, chemistry, biology. Ann Arbor, 1980. v.2. p.193-205.

KIM, J.I.; DELAKOWITZ, B.; ZCH, P.; KLOTZ, D. & LAZIK, D. A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems. *Radiochim. Acta*, 66-67:165-171, 1994b.

KIM, J.I.; DELAKOWITZ, B.; ZCH, P.; PROBST, T.; LIN, X.; EHRLICHER, U. & SCHAUER, C. Appendix I. In: Colloid migration in groundwaters: Geochemical interactions of radionuclides with natural colloids, RCM 00394. Munchen, Institut fur Radiochemie, Technische Universitat Munchen, 1994a. p.16-61.

- KISSEL, D.E.; RITCHIE, J.T. & BURNETT, E. Chloride movement in undisturbed clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37:21-24, 1973.
- KNIGHT, S.S.; COOPER, C.M. & CASH, B. Effects of agricultural systems on Mississippi Delta Management Systems Evaluation Areas project, 1995-1999. *Mississippi Agric. For. Exp. Station Inf. B.*, 377:128-138, 2001.
- KUNG, K.J.S. Preferential flow in a sandy vadose zone: 1. Field observations. *Geoderma*, 46:51-58, 1990a.
- KUNG, K.J.S. Preferential flow in a sandy vadose zone: 2. Mechanisms and implications. *Geoderma*, 46:59-71, 1990b.
- LENNARTZ, B.; KAMRA, S.K. & MEYER-WINDEL, S. Field scale variability of transport parameters and related soil properties. *J. Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 1:801-811, 1997.
- LEVANON, D.; CODLING, E.E.; MEISINGER, J.J. & STARR, J.L. Mobility of agrochemicals through soil from two tillage systems. *J. Environ. Qual.*, 22:155-161, 1993.
- LOCKE, M.A.; ZABLOTOWICZ, R.M.; STEINRIEDE, R.W. & DABNEY, S.M. Conservation management practices in Mississippi Delta Agriculture: Implications for crop production and environmental quality. In: VAN SANTEN, E. ed. Making conservation tillage conventional: Building a future on 25 years of research. In: ANNUAL SOUTHERN CONSERVATION TILLAGE CONFERENCE FOR SUSTAINABLE AGRICULTURE, 25., Auburn, 2002. Proceedings. Auburn, Alabama Agric. Expt. Stn and Auburn University, AL 36849, 2002. (Special Report, 1)
- MONCADA, M.P.H. Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de solutos associados à infiltração de licor cáustico em um Solo Laterítico. Rio de Janeiro, Pontifícia Universidade Católica, 2004. 219p. (Tese de Mestrado)
- PIGNATELLO, J.J. Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. In: SAWHNEY, B.L. & BROWN, K., eds. Reactions and movement of organic chemicals in soil. Madison, SSSA and ASA, 1989. p.45-80. (Publication, 22)
- REICHENBERGER, S.; AMELUNG, W.; LAABS, V.; PINTO, A.; TOTSCHE, K.U. & ZECH, W. Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxisol. *Geoderma*, 110:63-86, 2002.
- REICHERT, J.M.; VEIGA, M. & CABEDA, M.S.V. Índices de estabilidade de agregados e suas relações com características e parâmetros de solo. *R. Bras. Ci. Solo*, 17:283-290, 1993.
- ROTH, C.H.; CASTRO FILHO, C. & MEDEIROS, G.B. Análise de fatores físicos e químicos relacionados com a agregação de um Latossolo roxo distrófico. *R. Bras. Ci. Solo*, 15:241-248, 1991.
- ROTH, C.H.; PAVAN, M.A.; CHAVES, J.C.D.; MEYER, B. & FREDE, H.G. Efeito das aplicações de calcário e gesso sobre a estabilidade de agregados e infiltrabilidade de água em um Latossolo roxo cultivado com cafeeiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 10:163-166, 1986.
- SAIERS, J.E. & HORNBERGER, G.M. The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns. *Water Res. Res.*, 32:33-41, 1996.
- SHACKELFORD, C.D. Critical concepts for column testing. *J. Geotechn. Eng.*, 120:1804-1828, 1994.
- SILVA, R.F.; AQUINO, A.M.; MERCANTE, F.M. & GUIMARÃES, M.F. Macrofauna invertebrada do solo sob diferentes sistemas de produção em Latossolo da região do Cerrado. *Pesq. Agropec. Bras.*, 41:697-704, 2006.
- SINGH, N.; KLOEPPPEL, H. & KLEIN, W. Movement of metolachlor and terbuthylazine in core and packed soil columns. *Chemosphere*, 48:75-82, 2002.
- van DE WEERD, H.; LEIJNSE, A. & van RIEMSDIJK, W.H. Transport of reactive colloids and contaminants in groundwater: Effect of nonlinear kinetic interactions. *J. Contam. Hydrol.*, 32:313-331, 1998.
- van GUNTEN, H.R.; WABER, U.E. & KRAHENBUHL, U. The reactor accident at Chernobyl: A possibility to test colloid-controlled transport of radionuclide in a shallow aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, 2:237-247, 1998.
- VIEIRA, M.J. Comportamento físico do solo em plantio direto. In: FANCELLI, A.L.; TONADO, P.V. & MACHADO, J., Coords. Atualização em plantio direto. Campinas, Fundação Cargil, 1985. p.163-178.