

# SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

## SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE E DA SORÇÃO DE IMAZAQUIN EM COLUNAS DE SOLO<sup>(1)</sup>

Robson Rolland Monticelli Barizon<sup>(2)</sup>, Arquimedes Lavorenti<sup>(3)</sup>,  
Jussara Borges Regitano<sup>(4)</sup>, Fábio Prata<sup>(5)</sup> & Valdemar  
Luiz Tornisielo<sup>(4)</sup>

### RESUMO

Dentre os métodos disponíveis para avaliar o comportamento de agrotóxicos no solo, destacam-se o método “batch” (análise em batelada) e o deslocamento miscível. O objetivo deste estudo foi avaliar a sorção e a mobilidade do imazaquin em solos com diferentes características químicas, físicas e mineralógicas, utilizando as técnicas de deslocamento miscível e “batch”. Os ensaios foram realizados no laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP), Piracicaba, São Paulo. Os solos utilizados, classificados como Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), foram secos ao ar e peneirados em malha 2 mm, sendo então procedida a caracterização química, física e mineralógica das amostras. Foi selecionada para o estudo a molécula do Imazaquin. No ensaio do deslocamento miscível, foi aplicada uma solução de  $\text{CaCl}_2$ , obtendo-se uma curva de eluição do  $\text{Cl}^-$ , utilizado como traçador. As curvas de eluição do  $\text{Cl}^-$  foram ajustadas a um modelo baseado na equação de convecção-dispersão para transporte ideal. Após a eluição do  $\text{Cl}^-$ , aplicou-se a solução que continha  $^{14}\text{C}$ -imazaquin que gerou as curvas de eluição para esta molécula. A curva foi ajustada a um modelo bicontínuo que considera o não-equilíbrio durante o transporte. No ensaio de sorção com o método “batch”, foram utilizadas soluções de imazaquin radiomarcado variando de 0,67 a 10,72 mmol  $\text{L}^{-1}$  para obtenção das isotermas ajustadas pela equação de Freundlich. A taxa de lixiviação foi alta para todos os solos, sendo maior para o RQ. As

---

<sup>(1)</sup> Parte da Tese de Doutorado em Agronomia do primeiro autor. Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura – ESALQ/USP. Trabalho financiado pela CAPES e FAPESP. Recebido para publicação em agosto de 2004 e aprovado em julho de 2006.

<sup>(2)</sup> Pesquisador da Bioagri Laboratórios Ltda. Caixa Postal 573, CEP 13412-000 Piracicaba (SP). E-mail: r.barizon@bioagri.com.br

<sup>(3)</sup> Professor Titular do Departamento de Ciências Exatas, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP. Av. Pádua Dias 11, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: alavoren@esalq.usp.br

<sup>(4)</sup> Pesquisador do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP. Caixa Postal 96, CEP 13400-970 Piracicaba (SP). E-mail: vltornis@cena.usp.br; regitano@cena.usp.br

<sup>(5)</sup> Engenheiro-Agrônomo da Bayer Cropscience. R. Verbo Divino 1207, CEP 04719-002 São Paulo (SP). E-mail: fabio.prata@bayercropscience

curvas de eluição do  $\text{Cl}^-$  foram simétricas para todos os solos e apresentaram um bom ajuste ao modelo que considera o transporte ideal, indicando que não houve não-equilíbrio relacionado com o transporte. Para o imazaquin, as curvas de eluição foram assimétricas, com prolongamento da parte posterior da curva, e apresentaram bom ajuste ao modelo bicontínuo, evidenciando que ocorreu não-equilíbrio no processo de sorção. A comparação dos dois métodos empregados mostrou que o coeficiente de sorção determinado no método “batch” foi maior. Tal resultado evidencia que a sorção, durante o processo de lixiviação, pode ser superestimada por métodos que consideram a sorção sob condições de equilíbrio químico.

**Termos de indexação:** herbicida, não-equilíbrio, lixiviação, batch

#### SUMMARY: SIMULATION OF IMAZAQUIN TRANSPORT AND SORPTION IN SOIL COLUMNS

*This experiment aimed at the evaluation of imazaquin sorption and transport in soils with different chemical, physical and mineralogical characteristics using batch and miscible-displacement techniques. The experiment was carried out with Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) and Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) soils which were air-dried, passed through a 2 mm sieve and followed by chemical, physical and mineralogical characterization. A  $\text{CaCl}_2$  solution was applied in the miscible displacement experiment for the establishment of a  $\text{Cl}^-$  elution curve that was used as tracer. The curves were adjusted to a model based on the convection-dispersion equation for ideal transport. Then a  $^{14}\text{C}$ -imazaquin solution was applied and the elution curves for this molecule obtained. The curve was adjusted to a bicontinuum model that considers non-equilibrium during the transport. In order to obtain the isotherms adjusted by Freundlich equation in the sorption experiment through the batch method, a radiolabel imazaquin solution was used with concentrations varying from 0.67 to 10.72  $\text{mmol L}^{-1}$ . The leaching was high for all soils and highest for the RQ soil. The  $\text{Cl}^-$  elution curves were symmetric for all soils and adjusted well to the model that considers the ideal transport, showing that there was non-equilibrium related to the transport. The imazaquin elution curves were asymmetric with extension of the posterior part of the curve and well adjusted to the bicontinuum model, evidencing the occurrence of non-equilibrium in the sorption process. The sorption coefficient determined by the batch method was higher than the miscible displacement method. This result demonstrates that sorption in the leaching process can be overestimated by methods that assume chemical equilibrium during the sorption process.*

*Index terms:* herbicide, non-equilibrium, leaching, batch.

## INTRODUÇÃO

O atual sistema de produção agrícola, com cultivo de grandes áreas, exige a utilização intensiva de insumos agrícolas. Dentre estes, os agrotóxicos figuram entre os mais importantes para a obtenção dos altos índices de produtividade atuais. Por outro lado, o uso inadequado destas moléculas organossintéticas pode acarretar sérias conseqüências para o meio ambiente (Oki & Giambelluca, 1987; Legrand et al., 1992).

O imazaquin, ácido 2-[4,5-diidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolino-carboxílico, é um herbicida pré-emergente registrado para a cultura da soja no controle de várias espécies dicotiledôneas, cujo uso é bastante difundido entre

os produtores rurais. Com a expansão do cultivo da soja, é importante o estudo do impacto destas moléculas no ambiente, principalmente na contaminação de recursos hídricos.

A sorção e a dessorção dos agrotóxicos no solo estão entre os principais mecanismos envolvidos na lixiviação de agroquímicos porque esses processos influem na concentração destas moléculas na solução de solo e, conseqüentemente, na dissipação das mesmas no solo. Por esta razão, os processos relacionados com estes fenômenos devem ser detalhadamente estudados para melhor entender como ocorre o transporte destas moléculas através do solo.

O método “batch” tem sido bastante empregado em estudos que visam determinar a sorção de

agrotóxicos em solos. Este método consiste na determinação da quantidade sorvida por meio da diferença entre a concentração de uma solução inicial do agrotóxico e a concentração da mesma solução após um período de equilíbrio desta solução com o solo. O ajuste dos dados por modelos matemáticos empíricos relativamente simples, como Freundlich e Langmuir, fornece coeficientes que quantificam a fase sorvida do pesticida, assim como o grau de linearidade desta reação (Pignatello, 2000). Porém, por considerar a sorção um fenômeno instantâneo, reversível e que ocorre sob condições de equilíbrio, este método tem sido bastante questionado (Fortin et al., 1997; Chen & Wagenet, 1997; Gonzalez & Ukrainczyk, 1999).

Outro método utilizado para determinar a capacidade de sorção dos solos é o método do fluxo em colunas de vidro preenchidas com solo, também conhecido como deslocamento miscível. Neste método, uma solução com uma concentração conhecida do pesticida é percolada através da coluna. O movimento da molécula do ponto onde foi introduzida (topo da coluna) até à saída na base da coluna, que, normalmente, mede 0,2 m, pode ser descrito por uma “breakthrough curve” (BTC) (Brusseau, 1998). Esta técnica tem sido bastante utilizada para avaliar a lixiviação e redistribuição de agrotóxicos no solo, auxiliando no entendimento de interações químicas e físicas envolvidas no movimento de agrotóxicos, como, por exemplo, o não-equilíbrio químico/físico (Baskaran et al., 1996).

Numerosos trabalhos têm confirmado a ocorrência de sorção sob condições de não-equilíbrio durante o transporte de agrotóxicos através do solo, tanto em experimentos de laboratório (Nkedi-Kizza et al., 1984; Selim et al., 1987) quanto em condições de campo (Rao et al., 1974; Jury et al., 1986). Algumas das evidências da ocorrência de não-equilíbrio no processo de sorção de agrotóxicos são: formação de fração resistente à dessorção/extração em experimentos “batch”; prolongamento da curva de eluição em experimentos de deslocamento miscível e persistência, além do esperado, de agrotóxicos no solo (Alexander, 1995).

O não-equilíbrio observado nos experimentos em colunas pode estar relacionado com os processos de transporte e sorção. Na tentativa de descrever os processos relacionados com o não-equilíbrio na sorção de compostos químicos orgânicos, vários modelos matemáticos têm sido formulados nas últimas décadas. Dentre estes, destaca-se o modelo que considera dois sítios de sorção. A relação entre a fase móvel e a sorvida é dependente do tempo, enquanto a taxa de transferência de massa é proporcional ao desvio do equilíbrio (Van Genuchten et al., 1974). Os termos “two-site” e bicontínuo têm sido utilizados para modelos em que a sorção ocorre em dois tipos de sítios. A sorção poderia ocorrer em série ou paralelo, com um sítio de sorção em

equilíbrio com a fração na solução do solo. Outro sítio seria o componente relacionado com a cinética de sorção, representando o processo difusivo de transferência de massa (Fortin et al., 1997).

O objetivo deste estudo foi avaliar a sorção e a mobilidade do imazaquin por meio da técnica de deslocamento miscível e do uso de um modelo matemático bicontínuo que considera a sorção dependente do tempo.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Solo

Foram utilizadas amostras deformadas de três solos: Latossolo Vermelho distroférrico, Latossolo Vermelho-Amarelo e Neossolo Quartzarênico. As amostras foram coletadas na camada superficial (0–0,2 m de profundidade), secas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm. As características químicas, mineralógicas e granulométricas dos solos são descritas no quadro 1. As características químicas foram determinadas de acordo com Raij & Quaggio (1983). A análise granulométrica foi realizada de acordo com Camargo et al. (1986). O Fe total ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e Al total ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foram extraídos com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  18 mol  $\text{L}^{-1}$  (Vettori, 1969), enquanto os minerais de argila predominantes foram identificados por difração de raio-X (Jackson, 1969).

### Pesticida

Foi utilizado o herbicida imazaquin: ácido 2-[4,5-diidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolino-carboxílico. A molécula de imazaquin pertence ao grupo dos imidazolinonas, com baixa solubilidade em água ( $S_w = 60 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 °C em pH 3,0). Produtos com grau técnico (pureza = 98,2 %) e respectivo isótopo radioativo ( $^{14}\text{C}$ -imazaquin, com marcação no grupo carboxílico, atividade específica = 0,80 MBq  $\text{mg}^{-1}$ ; pureza radioquímica > 98 %) foram usados. Tanto o produto com grau técnico quanto o  $^{14}\text{C}$ -imazaquin foram dissolvidos em acetoneitrila, resultando numa solução com concentração de imazaquin de 164 mg  $\text{L}^{-1}$  e atividade de 0,13 MBq  $\text{mL}^{-1}$ .

### Experimento de deslocamento miscível

O experimento foi realizado em triplicata, sendo os tratamentos constituídos de amostras deformadas de três solos com diferentes características. As curvas de eluição foram obtidas nos três solos, utilizando-se colunas de vidro com 30 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro. Triplicatas das colunas foram preenchidas com as amostras de solo até 20 cm de altura em uma densidade uniforme, por meio de vibração constante. Sob condição “steady-state”, ou seja, não-saturada, 10 mL de uma

solução de  $\text{CaCl}_2$  5 mmol  $\text{L}^{-1}$  foram aplicados em cada coluna. Imediatamente após a aplicação do cloreto, iniciou-se a lixiviação utilizando água destilada. O lixiviado foi coletado em frascos de vidro em intervalos de 2 h até que a concentração do Cl na solução lixiviada atingisse o limite de detecção do método empregado ( $3,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ). O Cl foi determinado pelo método de espectrofotometria realizado em sistema FIA (Ruzicka et al., 1976).

Após a recuperação do Cl na solução lixiviada, foram aplicados 200 mL de uma solução aquosa de  $^{14}\text{C}$ -imazaquin. O intervalo de coleta do volume lixiviado foi de 3 h. A coleta foi realizada até que a concentração do lixiviado fosse de aproximadamente 10 % da concentração inicialmente aplicada. Aliquotas de 10 mL da solução lixiviada foram adicionadas a 10 mL de solução cintiladora. A radioatividade foi determinada por espectrometria de cintilação líquida (ECL) em cintilador Packard TR 2500. Os detalhes experimentais da lixiviação do traçador e do herbicida encontram-se no quadro 2.

### Isotermas de sorção

O ensaio de sorção foi realizado para os três solos, em triplicata, seguindo o método "batch". No estudo de isotermas de sorção, foram utilizadas cinco

concentrações do imazaquin: 0,67; 1,34; 2,68; 5,36;  $10,72 \mu\text{mol L}^{-1}$ . A atividade média do  $^{14}\text{C}$ -imazaquin em cada concentração foi de  $8,7 \text{ kBq L}^{-1}$ .

As cinco soluções de trabalho preparadas com  $\text{CaCl}_2$  5 mmol  $\text{L}^{-1}$  foram adicionadas (10 mL) às amostras de solo (2 g de solo seco). Após o tempo de equilíbrio (24 h) sob agitação constante (140 rpm) e centrifugação (10.000 rpm), foi coletada uma alíquota do sobrenadante (1,0 mL), sendo a radioatividade determinada por ELC, para o cálculo da concentração do pesticida sorvido.

Os resultados de sorção foram ajustados à equação linearizada de Freundlich:

$$\log S = \log K_f + N \log C_e \quad (1)$$

na qual S = quantidade de imazaquin sorvida por unidade de massa de solo ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ),  $K_f$  = constante de sorção de Freundlich ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) ( $\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$ )<sup>N</sup>,  $C_e$  = concentração de imazaquin na solução ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e N = grau de linearidade da isoterma.

### Modelo matemático

As curvas de eluição geradas no experimento de deslocamento miscível foram ajustadas utilizando um modelo baseado na equação de convecção-

**Quadro 1. Características químicas e granulométricas de um Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).**

Solo	pH		C.O.	Areia	Silte	Argila	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Minerais de argila
	$\text{H}_2\text{O}$	KCl							
	g $\text{kg}^{-1}$								
RQ	5,9	4,9	5	900	20	80	22,9	3,4	Q <sup>(1)</sup>
LVA	6,1	5,3	11	700	100	200	52,2	28,8	C <sup>(2)</sup> ; Q
LVdf	5,5	4,5	15	180	120	700	219,0	215,6	C; Q; Gb <sup>(3)</sup> ; M <sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup> Quartzo. <sup>(2)</sup> Caulinita. <sup>(3)</sup> Gibsita. <sup>(4)</sup> Muscovita.

**Quadro 2. Condições experimentais empregadas no experimento de lixiviação em colunas preenchidas com amostras de um Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)**

Parâmetro	RQ	LVA	LVdf
Densidade do solo ( $\text{kg dm}^{-3}$ )	1,65	1,51	1,22
Massa do solo (g)	646,60	591,91	479,20
Fluxo de Darcy ( $\text{mm h}^{-1}$ )	4,17	4,17	4,17
Velocidade de água nos poros ( $\text{mm h}^{-1}$ )	16,78	15,22	10,32
Massa de imazaquin aplicado ( $\text{mg m}^{-2}$ )	16,73	16,73	16,73

dispersão. No caso do íon traçador (Cl<sup>-</sup>), considerou-se que seu deslocamento ocorreu com a sorção sob condição de equilíbrio químico. Assim, a equação pode ser expressa da seguinte forma:

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

Este modelo assume equilíbrio químico para sorção do soluto e descreve a sorção por meio de uma isoterma linear simples,  $S_e = K_d \cdot C_e$ , em que  $S_e$  e  $C_e$  são as concentrações em equilíbrio na fase sorvida e solução, respectivamente, e  $K_d$  é o coeficiente de partição em equilíbrio (L kg<sup>-1</sup>).

A equação (2) foi ajustada pela curva determinada experimentalmente, utilizando um programa de otimização de parâmetros por meio dos quadrados mínimos, CXTFIT 2.0 (Toride et al., 1995).

Para o imazaquin, foi utilizado um modelo bicontínuo “two-site-two-region”, referindo-se o termo “two site” ao não-equilíbrio relacionado com o processo de sorção e o termo “two-region” ao não-equilíbrio relacionado com o processo de transporte. Como o estudo foi realizado com solo deformado, foi considerado apenas o modelo baseado no não-equilíbrio químico:

$$\left(1 + \frac{f\rho K_d}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\alpha\rho}{\theta} [(1-f)K_d C - S_2] - \mu_r C \quad (3)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha [(1-f)K_d C - S_2] \quad (4)$$

Para os processos químicos, o modelo considera as variáveis dimensionáveis:

$$C_1 = \frac{C}{C_0}$$

$$P = \frac{vL}{D}$$

$$S^* = \frac{S_2}{(1-f)K_d C_0}$$

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta}$$

$$\beta = \frac{[1 + f(\frac{\rho}{\theta})K_d]}{R}$$

$$\omega = \frac{k_2(1-\beta)RL}{v}$$

em que os símbolos não definidos previamente são: C = concentração do soluto na fase líquida; t = tempo; z = coordenada vertical de posição; R = fator de retardação do soluto para equilíbrio de sorção linear;

$\rho$  = densidade do solo;  $\theta$  = conteúdo de água no solo;  $K_d$  = coeficiente de sorção linear; D = coeficiente aparente de dispersão; v = velocidade de água nos poros derivado do fluxo de Darcy;  $S_2$  = quantidade sorvida aos sítios em não-equilíbrio; f = fração total de sítios em equilíbrio em relação a de não-equilíbrio;  $k_2$  = constante de taxa de dessorção; P = relação entre o transporte convectivo e dispersivo; L = fator de profundidade para a coluna;  $C_0$  = concentração aplicada do soluto;  $\alpha$  = coeficiente de transferência de massa;  $\beta$  = fração de retardação instantânea,  $\omega$  = coeficiente de Damköhler.

Para proposição das soluções analíticas no CXTFIT 2.0, as condições iniciais relacionadas com curvas de lixiviação, associadas às equações (3) e (4), foram:

$$C(z=0, t) = C_0; \text{ para } 0 < t < t_0$$

$$C(z=0, t) = 0; \text{ para } t > t_0$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Deslocamento miscível

As curvas de eluição do Cl<sup>-</sup> (traçador) foram simétricas para os três solos, sem ocorrência de retardação pronunciada (Figura 1), o que indica que o Cl<sup>-</sup> funcionou realmente como um íon não-reativo com a matriz do solo. Caso contrário, as curvas de eluição apresentariam tempos de retenção bastante diferentes para cada solo, haja vista que estes apresentam diferenças quanto à mineralogia, teor de argila e de CO. A simetria das curvas de eluição, sem constatação de prolongamento da parte posterior da curva, também demonstra que o transporte do Cl<sup>-</sup> não ocorreu sob condições de não-equilíbrio físico, relacionado com o transporte.

Já as curvas de eluição do imazaquin apresentaram formato assimétrico, com prolongamento da parte posterior ao pico da curva (Figura 1). Desta maneira, a porção posterior da curva mostrou-se bifásica, com uma rápida dessorção logo após o pico da curva, seguida por uma fase mais lenta. Esta característica bifásica na dessorção de agrotóxicos também foi observada em outros trabalhos (Beigel & Pietro, 1999; Prata et al., 2003). De acordo com Pignatello (2000), este prolongamento da curva é característico de fenômenos onde ocorre sorção sob condições de não-equilíbrio químico (sorção lenta, dependente do tempo) ou quando ocorre não-equilíbrio físico (relacionado com o transporte e heterogeneidade dos poros no solo).

Como foi demonstrado pelas curvas de eluição do Cl<sup>-</sup>, não ocorreu não-equilíbrio físico durante o deslocamento do traçador através da coluna (curvas simétricas com bom ajuste ao modelo que assume transporte ideal), razão pela qual se pode atribuir o prolongamento da curva apenas ao não-equilíbrio químico, relacionado com o processo de sorção. Além

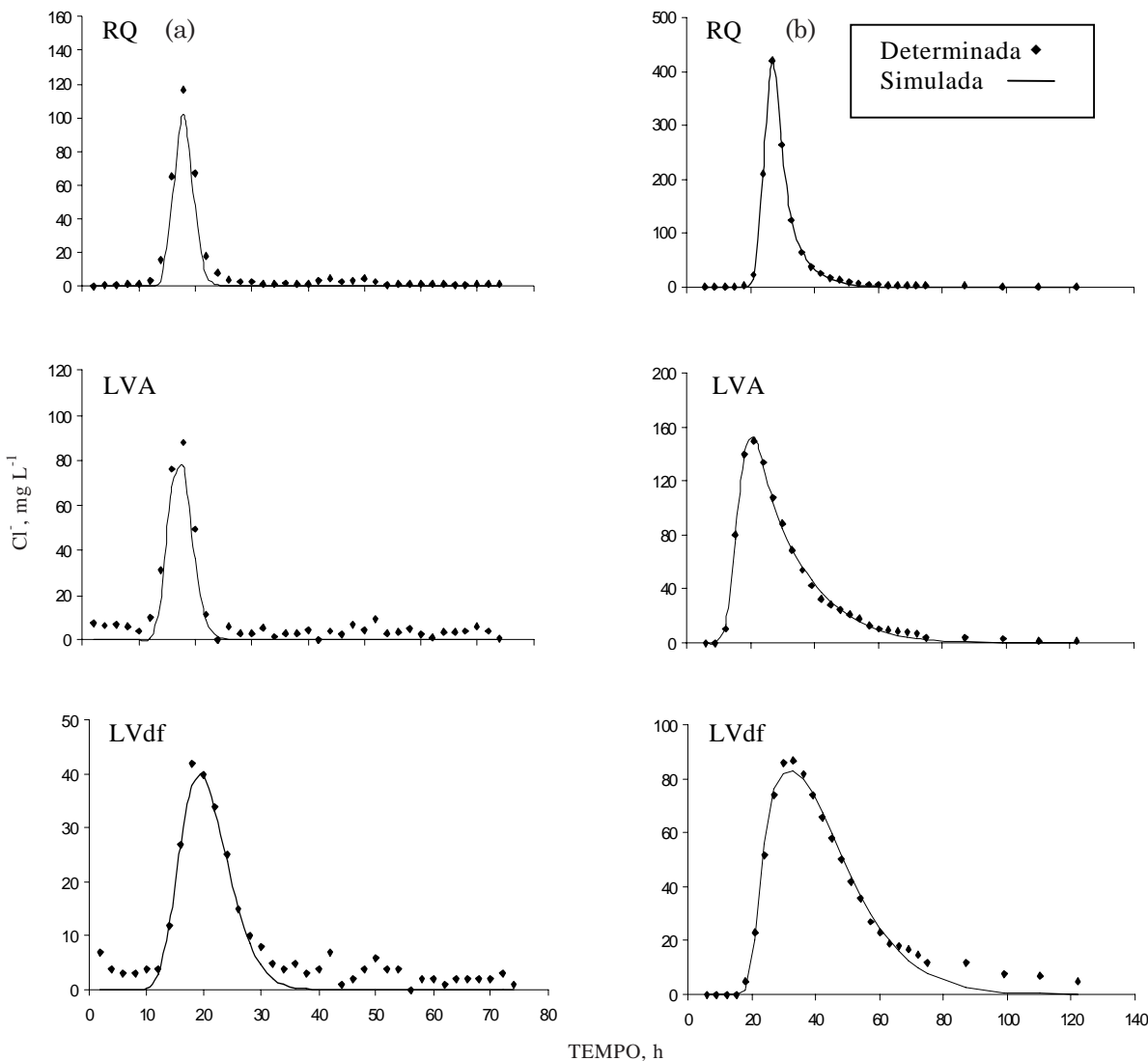


Figura 1. Curvas de eluição (determinada e simulada) geradas pelo deslocamento do íon  $\text{Cl}^-$  (a) e do imazaquin (b) em colunas preenchidas com amostras de um Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho.

deste prolongamento da curva, a sorção sob condição de não-equilíbrio químico também estaria relacionada com a formação de frações resistentes à dessorção em experimentos “batch” e com a persistência não esperada de algumas moléculas de pesticida no ambiente (Alexander, 1995).

O modelo “two-site”, que considera dois tipos de sítios de sorção, ajustou, satisfatoriamente, os dados de lixiviação do imazaquin (Quadro 3). Com isso, demonstra-se que o transporte de imazaquin através da coluna ocorreu sob condições de não-equilíbrio. No caso do LVA, o modelo superestimou a dessorção do imazaquin na parte final da curva (Figura 1). O modelo calculou que o imazaquin não seria mais recuperado no lixiviado aproximadamente 100 h após o início da lixiviação, porém, como pode ser observado na figura 1, após 120 h, o imazaquin ainda

foi detectado no efluente. Beigel & Pietro (1999) também observaram uma superestimativa da dessorção de triticonazole calculada pelo modelo “two-site” no final do prolongamento da curva. Além disso, também foram observadas duas fases no prolongamento da curva. Segundo os autores, o modelo “two-site” não apresenta bom ajuste quando empregadas velocidades muito altas de água nos poros.

De forma geral, este modelo tem ajustado adequadamente o transporte de diversos compostos orgânicos hidrofóbicos (Nkedi-Kizza et al., 1989; Gonzalez & Ukrainczyk, 1999). Esse resultado evidencia que a sorção, na lixiviação de agrotóxicos no solo, ocorre normalmente sob condições de não-equilíbrio e pode ser superestimada quando se assume que ocorre sob condições de equilíbrio, como no método “batch”.

**Quadro 3. Parâmetros de sorção e transporte do imazaquin determinados e ajustados pelo modelo “two site” no Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf)**

Solo	$f$	$\beta$	$\omega$	$k_2$	$R^2$	$K_{d(\text{coluna})}$	$K_{d(\text{batch})}$
				$\text{h}^{-1}$		$\text{L kg}^{-1}$	$\text{L kg}^{-1}$
RQ	0,7252	0,90	0,0039	0,278	0,99	0,13	0,33
LVA	0,3103	0,61	0,0150	0,198	0,99	0,31	0,58
LVdf	0,1086	0,68	0,0059	0,104	0,99	0,23	1,63

$f$  = fração total de sítios em equilíbrio em relação a de não-equilíbrio;  $\beta$  = fração de retardação instantânea;  $\omega$  = coeficiente de Damköhler;  $k_2$  = constante de taxa de dessorção;  $R^2$  = coeficiente de determinação;  $K_d$  = coeficiente de sorção linear.

### Parâmetros de transporte

Embora os três solos tenham apresentado prolongamento da parte posterior da curva, o prolongamento do RQ foi menor, aproximando-se da forma esperada da curva para condição de equilíbrio químico (simétrica). O valor de  $f$ , fração de sítios de sorção em equilíbrio (Quadro 3), confirma a reduzida influência da sorção sob condições de não-equilíbrio no RQ. Comparado aos outros solos, o RQ apresentou o maior valor de  $f$ . Desta forma, a maior parte dos sítios de sorção estava em equilíbrio com a solução do solo, enquanto a dessorção do pesticida ocorreu sem que houvesse caracterização de histerese neste processo.

O LVdf apresentou os menores valores de  $f$ , possivelmente em razão de seu maior teor de carbono orgânico. Observando o quadro 3, nota-se que os valores de  $f$  dos solos diminuiu com o aumento do teor de carbono orgânico. Estes resultados são coerentes com os dados obtidos por Brusseau & Rao (1991), que encontraram correlação positiva entre o valor de  $f$  e o log do coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ). Como o  $K_{ow}$  de uma substância é diretamente relacionado com o seu tamanho molecular, infere-se que o  $f$ , neste caso, variou com o tamanho molecular do soluto, sendo este comportamento consistente com a difusão de solutos no interior da matéria orgânica. De acordo com o conceito inerente à difusão no interior de substâncias húmicas, a fração de sítios de sorção instantânea (equilíbrio) localiza-se próxima à superfície da matéria orgânica, enquanto a fração limitada por taxa está situada na região interna. A estrutura tridimensional da matéria orgânica pode atuar como uma peneira molecular, em que moléculas maiores são excluídas das regiões mais internas desta malha de polímeros (Pignatello & Xing, 1996). Como resultado, a magnitude da fração de sítios em não-equilíbrio pode variar com o tamanho do soluto. Assim, um aumento no tamanho molecular do soluto aumentaria o valor de  $f$ , assumindo que os sítios em equilíbrio permaneceriam constantes ou variariam muito lentamente com o tamanho do soluto.

A hipótese de a sorção dependente do tempo estar relacionada com o processo de difusão dos agrotóxicos na matéria orgânica do solo é reforçada pela relação entre a constante de taxa de dessorção ( $k_2$ ) e a constante de sorção linear ( $K_d$ ). Alguns pesquisadores têm encontrado uma correlação negativa entre o log  $k_2$  e o log  $K_d$  (Karickhoff & Morris, 1985; Nkedi-Kizza et al., 1989; Brusseau & Rao, 1989; Brusseau & Rao, 1991; Brusseau et al., 1991;). Quanto maior a molécula, menor sua solubilidade em água e maior sua hidrofobicidade. Desta forma, o valor de  $K_{oc}$  será maior com o aumento do tamanho da molécula. Por outro lado, com o aumento do tamanho da molécula, a sua difusão nos espaços vazios do interior da matéria orgânica é dificultada (Brusseau & Rao, 1989).

Analisando os valores de  $k_2$  e  $K_{d(\text{batch})}$  do imazaquin (Quadro 3), nota-se que, com o aumento do valor do  $K_d$ , houve uma tendência de redução dos valores de  $k_2$ , evidenciando que a causa da sorção em não-equilíbrio observada durante o transporte do imazaquin foi a difusão na matéria orgânica. Para o  $K_{d(\text{batch})}$ , esta relação inversa ficou mais bem definida do que para o  $K_{d(\text{coluna})}$ . Desta forma, seria necessário utilizar uma quantidade maior de solos para confirmar a validade desta relação inversa de  $k_2$  e  $K_d$  para o imazaquin, haja vista que, para alguns compostos iônicos ou polares, esta relação não é observada (Gonzalez & Ukrainczyk, 1999).

Outra explicação para o não-equilíbrio é a difusão da molécula em partículas minerais do solo. Porém, como a maior parte dos agrotóxicos apresenta comportamento hidrofóbico, esta hipótese é menos viável que a difusão em substâncias húmicas. No caso do imazaquin, a sua difusão em partículas minerais do solo não pode ser completamente descartada. A molécula apresenta dois grupos funcionais ionizáveis: um grupo carboxílico (ácido,  $pK_a = 3,8$ ) e um grupo quinolina (básico,  $pK_a = 2,0$ ) (Stougaard et al., 1990). Nos valores de pH dos solos utilizados neste experimento (Quadro 1), o imazaquin estava predominantemente dissociado na forma aniônica. Com isso, a solubilidade do imazaquin em água

aumenta e reduz a partição nas fases octanol-água (Mangels, 1991), e, conseqüentemente, a interação hidrofóbica com as frações orgânicas do solo.

### Comparação do $K_d$ determinado pelo método “batch” e deslocamento miscível

Os valores de  $K_d$  foram baixos para todos os solos (Quadro 3), evidenciando o alto potencial de mobilidade do imazaquin. Comparando os valores de  $K_d$  obtidos por meio dos dois métodos, observa-se que o método “batch” apresentou os maiores valores de  $K_d$  (Quadro 3). Resultados semelhantes também foram obtidos em outros trabalhos (Gonzalez & Ukrainczyk, 1999; Maraqa, 2001). Esta discrepância tem sido atribuída a diversos fatores: (a) no deslocamento miscível, o contato entre o soluto e o sorvente é menor, quando comparado ao método “batch”; (b) o tempo para promover o equilíbrio químico geralmente é menor no deslocamento miscível. Neste caso, foram necessárias aproximadamente três horas para que a solução equivalente a um poro volume fosse transportada através da coluna, enquanto, no método “batch”, o tempo de equilíbrio foi de 24 h; (c) a coluna é um sistema aberto, espécies desorvidas são removidas e reações reversas não ocorrem, enquanto, no método “batch”, espécies desorvidas podem ser sorvidas pela matriz novamente; (d) no método “batch”, a superfície específica do sorvente pode ser aumentada pela abrasão provocada pela agitação constante (Gonzalez & Ukrainczyk, 1999); e (e) a relação solo/solução varia de 1/5–20 no método “batch”, muito diferente das condições de campo, não sendo, portanto, representativa das reais condições de transporte através do solo (Kookana et al., 1992).

O tempo de contato entre a matriz do solo e o soluto parece influenciar consideravelmente o valor de  $K_d$  no método de deslocamento miscível. Valores diferentes de  $K_d$  têm sido obtidos, quando se mantêm as condições experimentais, variando, apenas, a velocidade da água nos poros (Gaber et al., 1992; Chen & Wagenet, 1997; Beigel & Pietro, 1999).

A diferença observada nos valores de  $K_d$  do imazaquin obtidos pelo uso das duas técnicas é provavelmente conseqüência da velocidade de fluxo adotada no experimento de deslocamento miscível (4,17 mm h<sup>-1</sup>). Nesta condição experimental, o fluxo adotado não permitiu um completo equilíbrio do soluto com a matriz do solo.

### CONCLUSÕES

1. O imazaquin apresentou baixa sorção e alta mobilidade em coluna para todos os solos estudados, principalmente o mais arenoso.

2. A curva de eluição do imazaquin ajustou-se ao modelo matemático que considera a sorção ocorrendo sob condição de não-equilíbrio.

3. O método do deslocamento miscível apresentou os menores valores de  $K_d$  para o imazaquin, comparado ao método “batch”, sendo atribuída esta diferença ao não-equilíbrio no processo de sorção durante o transporte do imazaquin na coluna.

4. A sorção de agrotóxicos, durante o processo de lixiviação, pode ser superestimada por métodos de determinação que consideram a sorção sob condições de equilíbrio químico.

### LITERATURA CITADA

- ALEXANDER, M. How toxic are toxic chemicals in soil? *Environ.Sci. Technol.*, 29:2713-2717, 1995.
- BASKARAN, S.; BOLAN, N.S.; RAHMAN A. & TILLMAN, W. Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. *Pest. Sci.*, 46:333-43, 1996.
- BEIGEL, C. & PIETRO, L.D. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: influence of nonequilibrium sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*63:1077-1086, 1999.
- BRUSSEAU, M.L. Impact of chemical and biochemical reactions on transport of environmental pollutants in porous media. In: HUANG, P.M., ed. *Soil chemistry and ecosystem health*. Madison, Soil Science Society of America, 1998. p.173-189.
- BRUSSEAU, M.L. & RAO, P.S.C. Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds. *Environ. Sci.Technol.*, 25:1501-1506, 1991.
- BRUSSEAU, M.L. & RAO, P.S.C. The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption nonequilibrium. *Chemosphere*, 17:1691-1706, 1989.
- BRUSSEAU, M.L.; JESSUP R.E. & RAO, P.S.C. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes. *Environ. Sci. Technol.*, 25:134-142, 1991.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônômico. Campinas, Instituto Agrônômico, 1986. 94p. (IAC Boletim Técnico, 106)
- CHEN, W. & WAGENET, R.J. Description of atrazine transport in soil with heterogeneous nonequilibrium sorption. *Soil Sc. Soc. Am. J.*, 61:360-371, 1997.
- FORTIN, J.; FLURY, M.; JURY, W. & STRECK T. Rate-limited sorption of simazine in saturated soil columns. *J. Cont. Hidrol.*, 25:219-234, 1997.
- GABER, H.M.; COMFORT, S.D.; INSKEEP, P. & EL-ATTAR, A. A test of the local equilibrium assumption for adsorption and transport of picloram. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:1392-1400, 1992.
- GONZALEZ, J. & UKRAINCZYK, L. Transport of nicosulfuron in soil columns. *J. Environ. Quality*, 28:101-107, 1999.
- JACKSON, M.L. *Soil chemical analysis: advanced course*. Madison, American Society of Agronomy, 1969. 894p.



- JURY, W.A.; EBAD, H. & RESKETO, M. Field study of napropamide movement through unsaturated soil. *Water Res. Res.*, 22:749-755, 1986.
- KARICKJOFF, S.W. & MORRIS, K.R. Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 7:246-252, 1985.
- KOOKANA, R.S.; AYLMOORE, L.A.G. & GERRITSE, R.G. Time-dependent sorption of pesticides during transport in soils. *Soil Sci.*, 154:214-225, 1992.
- LEGRAND, M.F.; COSTENTIN, E. & BRUCHET, A. Occurrence of 38 pesticides in various French surface and ground waters. *Environ. Technol.*, 12:985-996, 1992.
- MANGELS, G. Behavior of the imidazolinone herbicides in soil – a review of the literature. In: SHANER, D.L. & O'CONNOR, S.L., eds. *The imidazolinone herbicides*. Boca Raton, CRC, 1991. p.191-209.
- MARAQA, M.A. Effects of fundamental differences between batch and miscible displacement techniques on sorption distribution coefficient. *Environ. Geol.*, 41:219-228, 2001.
- NKEDI-KIZZA, P.; BIGGAR, J.M.; SELIM, H.M.; van GENUCHTEN, M.T.; WIERENGA, P.J. DAVIDSON, J.M. & NIELSEN, D.R. On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated Oxisol. *Water Res. Res.*, 20:1123-1130, 1984.
- NKEDI-KIZZA, P.; BRUSSEAU, M.L.; SURESH, P.; RAO, C. & HORNSBY, G. Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and <sup>45</sup>Ca through soil columns with aqueous and mixed solvents. *Geoderma*, 46:169-192, 1989.
- OKI, D.S. & GIAMBELLUCA, T.W. DBCP, EDB, and TCP contamination of ground water in Hawaii. *Ground Water*, 25:693-702, 1987.
- PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Adv. Agron.*, 69:1-73, 2000.
- PIGNATELLO, J.J. & XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30:1-11, 1996.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; VANDERBORGHT, J.; BURAUDEL, P. & VEREECKEN, H. Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a Brazilian oxisol. *Vadose Zone J.*, 2:728-738, 2003.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solos para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 1983. 31p. (IAC Boletim Técnico, 81)
- RAO, P.S.C.; GREEN, R.E.; BALASUBRAMANIAM, V. & KANECHIRO, Y. Field study of solute movement in a highly aggregated oxisol with intermittent flooding. II *Picloram. J. Environ. Quality*, 3:197-202, 1974.
- RUZICKA, J.; STEWART, J.W.B. & ZAGATTO, E.A.G. Flow injection analysis. Stream sample splitting and its application to continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters. *Anal. Chim. Acta*, 81:387-396, 1976.
- SELIM, H.M.; SCHULIN, R. & FLUHLER, H. Transport and ion exchange of calcium and magnesium in an aggregated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:876-884, 1987.
- STOUGAARD, R.N.; SHEA, P.J. & MARTIN, A.R. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility, and efficacy of imazaquin and imazethapyr. *Weed Sci.*, 38:67-73, 1990.
- TORIDE, N.; LEIJ, F.J. & van GENUCHTEN, M.T. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments; Version 2.0 USDA-ARS, U.S. Riverside, Salinity Laboratory Riverside, 1995. Research Report 137.
- van GENUCHTEN, M.T.; DAVIDSON, J.M. & WIERENGA, P.J. An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 38:29-34, 1974.
- VETTORI, L. Métodos de análise do solo. Brasília, Ministério da Agricultura, Divisão. Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7)