



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA RURAL

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

**TRANSPORTE E SORÇÃO DO IMAZAPIC EM SOLOS CULTIVADOS  
COM CANA-DE-AÇÚCAR**

**FERNANDO XAVIER DE ASSIS**

**Orientador:** Prof. Dr. André Maciel Netto

**Co-orientador:** Dr. Bruno Toríbio de Lima Xavier

Recife, PE

Agosto de 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA RURAL**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental**

**FERNANDO XAVIER DE ASSIS**

**TRANSPORTE E SORÇÃO DO IMAZAPIC EM SOLOS CULTIVADOS  
COM CANA-DE-AÇÚCAR**

**Orientador:** Prof. Dr. André Maciel Netto

**Co-orientador:** Dr. Bruno Toríbio de Lima Xavier

Recife, PE  
Agosto de 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**  
**DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA RURAL**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental**

TRANSPORTE E SORÇÃO DO IMAZAPIC EM SOLOS CULTIVADOS COM CANA-DE-  
AÇÚCAR

*FERNANDO XAVIER DE ASSIS*

APROVADO EM: DIA DE MÊS DE 2016

---

**Dr. Alex Souza Moraes**

---

**Dr. João Paulo Siqueira da Silva**

---

**Dr. André Maciel Netto**

---

**Coordenador do PPEAMB**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE  
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

A848t Assis, Fernando Xavier de  
Transporte e sorção do imazapic em solos cultivados com cana-  
de-açúcar / Fernando Xavier de Assis. – 2016.  
66 f. : il.

Orientador: André Maciel Netto.  
Coorientador: Bruno Toríbio de Lima Xavier.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de  
Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Ambiental, Recife, BR-PE, 2016.  
Inclui referências.

1. Colunas de solo 2. Contaminação 3. Lixiviação I. Maciel  
Netto, André, orient. II. Xavier, Bruno Toríbio de Lima, coorient.  
III. Título

CDD 628

**“Que a sua felicidade esteja no Senhor! Ele lhe dará  
o que o seu coração deseja.”**

Salmos 37:4

A vovó Benedita Maria (*in memorian*) pelo seu amor, carinho e exemplo de vida. Agradeço a Deus por sua história ter completado a minha. A minha mãe, Maria, pelo seu amor incalculável e sua dedicação incansável a minha vida .

**DEDICO**

A minha esposa Deyse Xavier, por completar minha vida e colorir meus dias.

**OFEREÇO**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a meu Deus, por fazer o impossível virar realidade, por guiar meus passos e por ser fiel na minha vida, sem sua misericórdia e amor, jamais chegaria a algum lugar.

Agradeço a minha mãe, Zeza, por se doar em todos os momentos, sempre vislumbrando algo maior na minha vida. Agradeço a minha esposa, Deyse Xavier, pela paciência e sabedoria, por me ajudar a crescer e me motivar sempre, e por estar comigo nas horas boas e difíceis. Ao meu pai, José Xavier, o grande homem, o exemplo que tento copiar todos os dias.

Agradeço ao meu orientador, prof. Dr. André Maciel Netto, que me encorajou nesse desafio, e se debruçou a essa pesquisa com muita dedicação e paciência, sem sua participação direta e indireta nesse trabalho, certamente não teria conseguido finalizar. Agradeço também pelos seus conselhos, e pela sede de ensinar, sempre com paciência. Minha carreira acadêmica deve muito ao seu esforço e competência.

Agradeço ao meu coorientador, Dr. Bruno Toríbio, o amigo que apoiou esse projeto e com muito esforço e dedicação trabalhou para que essa pesquisa gerasse bons resultados.

A todos meus tios pelo apoio e estímulo.

A minha tia Lu, em especial, por me ensinar a não desistir, pelo abraço caloroso e os conselhos sábios.

Aos meus primos Amauri, Clemilda, Sérgio, Lindalva e Cícera, os irmãos que adotei ou que me adotaram, não sei... mas sei que são importantes na minha vida e são protagonistas na minha história.

A Giovanna Weyne, uma mulher honrada, uma amiga fiel e um coração generoso, não há como retribuir a altura.

Ao professor e amigo Marcelo Metri, pelo apoio e por ter dedicado seu tempo a contribuir com este trabalho.

A Unidade Acadêmica de Garanhuns (UAG) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) pelo apoio técnico para algumas atividades de laboratório.

Ao professor Valmir, por ter dedicado seu tempo a ensinar tudo que foi possível e preciso, por ter tido paciência capaz de deixar tudo para me conduzir ao raciocínio, não vou esquecer.

Ao professor Alexandre Schuller, que mesmo sem conhecer, bati sua porta, fui bem recebido e na mesma hora me ofereceu a solução, eternamente grato.

Ao professor Airton Bernardo pelo incentivo, pelos conselhos e orientações imprescindíveis que fizeram diferença e por acreditar que eu poderia chegar mais longe.

Aos amigos do grupo de Física de Solo do Departamento de Energia Nuclear (DEN).



A Joycyely por compartilhar seus conhecimentos acadêmicos e ter contribuído para meu crescimento pessoal e profissional.

A Maurício pelo apoio e conhecimentos técnico-científicos imprescindíveis a esta obra, por sempre estar por perto para socorrer o amigo.

A Fernando Cunha pelas palavras “cirúrgicas”, que ajudou a me reconduzir.

A todos os meus amigos, pelo apoio direto e indireto, pela troca científica, não fazemos nada sozinhos, obrigado.

A Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), pela oportunidade de concluir o curso de graduação e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pelo privilégio de ter concluído o mestrado.

## RESUMO

Os herbicidas compõem uma parte importante dos agrotóxicos, englobando em torno de 45% de todos os pesticidas usados na agricultura. Os herbicidas podem ser usados em pré ou pós-emergência no controle de plantas invasoras em diversas culturas agrícolas, sobretudo nas monoculturas como soja, milho e cana-de-açúcar. A cultura da cana-de-açúcar é produzida em sua maior parte no sudeste do país, englobando cerca de 85% da produção, enquanto o Nordeste compreende em torno de 13% da produção do país. Em Pernambuco, as regiões da mata sul e norte são as produtoras de cana no estado, as características climáticas (clima quente e úmido) favorecem seu cultivo. O herbicida Imazapic é usado em contato direto com o solo como pré-emergente. O trabalho teve o objetivo de avaliar a interação do herbicida Imazapic no solo, através de ensaios de deslocamentos miscíveis em colunas de solo, uma vez que a contaminação do solo e água com agrotóxicos é recorrente devido à alta mobilidade, gerando grande preocupação ambiental. Foram realizados estudos em colunas de solo com um ARGISSOLO AMARELO Distrófico (AAd) e um LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico (LVAd) da mata norte do estado de Pernambuco cultivado com cana-de-açúcar. A avaliação da mobilidade do solo foi baseada nas diferentes características físicas, químicas e mineralógicas do AAd e do LVAd. A concentração de Imazapic foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A avaliação dos mecanismos envolvidos no transporte e a determinação dos parâmetros hidrodispersivos da curva de eluição do Brometo de Potássio (KBr) se ajustou bem ao modelo CDE (Convecção – Dispersão). As curvas de eluição para o Imazapic foram ajustadas utilizando o modelo CDE a 2 Sítios de Sorção por intermédio do programa CXTFIT 2.0. O coeficiente de partição  $K_d$  para o LVAd apresentou valor médio de  $0,18 \text{ L kg}^{-1}$  enquanto para o AAd apresentou valor médio de  $0,084 \text{ L kg}^{-1}$  com valores médios do índice GUS de 6,2 e 6,8 respectivamente, confirmando o alto potencial de lixiviação da molécula do Imazapic nos solos estudados. A maior interação da molécula de Imazapic se deu com o LVAd devido a fatores físico-químicos do solo como maior teor de argila (30%) e maiores concentrações de  $\text{Fe}_a$  e  $\text{Fe}_o$ , retardando assim o potencial de lixiviação do herbicida nessa classe de solo e conseqüentemente as implicações de contaminação dos recursos hídricos.

**Palavras-chave:** Colunas de solo, contaminação, lixiviação.

## ABSTRACT

Herbicides compose an important part of pesticides, comprising around 45% of all pesticides used in agriculture. Herbicides can be used pre or post-emergence in the control of weeds in various crops, particularly in crops like soybean, corn and sugarcane. The culture of sugarcane is produced mostly in the Southeast of Brazil, covering about 85% of production, while the Northeast comprises around 13% of production in the country. In Pernambuco, the regions of the south and north woods are the cane producers in the state, the climatic conditions (hot and humid) favor its cultivation. The Imazapic herbicide is used in direct contact with the ground as a pre-emergent. The work was to evaluate the interaction of Imazapic herbicide in soil using miscible displacement tests in soil columns, since the soil and water with pesticides recurs due to high mobility, creating major environmental concern. Studies were carried out in soil columns with a YELLOW ultisol Dystrophic (AAd) and Oxisol dystrophic (LVAd) of the north woods of Pernambuco state cultivated with sugarcane. The evaluation of soil mobility was based on different physical, chemical and mineralogical for AAd and LVAd. Imazapic concentration was determined by high-performance liquid chromatography (HPLC). A review of the mechanisms involved in the transport and determination of hydrodispersive parameters of Bromide Potassium breakthrough curves (KBr) fitted well the CDE model (Convection - Dispersion). The breakthrough curves for the Imazapic were adjusted using the two sites nonequilibrium model (CDE-2S) through the CXTFIT 2.0 program. The partition coefficient  $K_d$  for LVAd averaged  $0.18 \text{ kg L}^{-1}$  while for the AAd averaged  $0.084 \text{ kg L}^{-1}$ , with average values of GUS index 6.2 and 6.8 respectively, confirming high leaching potential of the Imazapic molecule in the soils. The greater interaction of Imazapic molecule occurred with the LVAd due to soil physicochemical factors as higher clay content (30%) and higher concentrations of  $\text{Fe}_d$  and  $\text{Fe}_o$ , thus slowing the potential leaching of the herbicide in this class of soil and consequently the contamination of water resources implications.

**Keywords:** soil columns, contamination, leaching.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADE
<i>S</i>	Solubilidade	$M L^{-3}$
<i>S<sub>w</sub></i>	Solubilidade em água	$M L^{-3}$
<i>C</i>	Concentração na solução	$M L^{-3}$
<i>C<sub>0</sub></i>	Concentração inicial	$M L^{-3}$
<i>C<sub>r</sub></i>	Concentração residente ou ambiente	$M L^{-3}$
<i>CTC</i>	Capacidade de troca de cátions	$cmol_c kg^{-1}$
<i>CTA</i>	Capacidade de troca de ânions	$cmol_c kg^{-1}$
<i>K<sub>d</sub></i>	Coefficiente de partição	$L^3 M^{-1}$
<i>MO</i>	Matéria Orgânica	$L M^{-1}$
<i>λ</i>	Dispersividade.	L
<i>D</i>	Coefficiente de dispersão hidrodinâmica	$L^2 T^{-1}$
<i>D<sub>h</sub></i>	Coefficiente de dispersão mecânica	$L^2 T^{-1}$
<i>J<sub>m</sub></i>	Fluxo convectivo de solutos	$L T^{-1}$
<i>J<sub>s</sub></i>	Fluxo de massa convectivo	$L T^{-1}$
<i>J<sub>D</sub></i>	Fluxo de solutos decorrente da difusão	$L T^{-1}$
<i>M<sub>s</sub></i>	Massa de solo seca	M
<i>f</i>	Parâmetro de interação	-
<i>f<sub>oc</sub></i>	Teor de carbono orgânico no solo	$M M^{-1}$
<i>V<sub>0</sub></i>	Volume Inicial de água na coluna	$L^3$
<i>V<sub>ℓ</sub></i>	Volume da parte líquida nos poros	$L^3$
<i>V<sub>α</sub></i>	Volume da parte gasosa nos poros	$L^3$
<i>v</i>	Velocidade média de avanço	$L T^{-1}$
<i>V<sub>p</sub></i>	Volume de poros	$L^3$
<i>K<sub>d</sub></i>	Coefficiente de adsorção	$L M^{-1}$
<i>K<sub>oc</sub></i>	Coefficiente de adsorção normalizado para o teor de matéria orgânica	$L M^{-1}$
<i>R</i>	Fator de retardo	-
<i>x</i>	Coordenada espacial	L
<i>X</i>	Distância	L

$\theta$	Umidade volumétrica	$L^3 L^{-3}$
$T$	Fator de tortuosidade	
$t_{pulso}$	Tempo de aplicação do pulso	T
$\rho_s$	Densidade do solo	$ML^{-3}$
$\rho_p$	Densidade da partícula	$ML^{-3}$
$t_p$	Tempo de permanência do soluto	T
$\omega$	Coefficiente de Damkhöler	-
$\varepsilon$	Porosidade	%
$\beta$	Coefficiente de partição entre os dois sítios de sorção (CDE-02 sítios)	-
$\alpha$	Coefficiente de transferência de massa	$T^{-1}$
<b>CDE</b>	Modelo de convecção dispersão	
<b>DRX</b>	Difratômetro de raios-X	
<b>RMR</b>	Região Metropolitana de Recife	
<b>CXTFIT</b>	Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory	
<b>GUS</b>	Groundwater Ubiquity Score	
<b>FAO</b>	Food and Agriculture Organization	
<b>CONAB</b>	Companhia Nacional de Abastecimento	
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística	
<b>MO</b>	Matéria orgânica	
<b>PROALCOOL</b>	Programa Nacional do Álcool	
<b>CESTEB</b>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental	
<b>KBr</b>	Brometo de Potássio	
<b>TFSA</b>	Terra Fina Seca ao Ar	
<b>LACS</b>	Laboratório de Avaliação da Contaminação do Solo	
<b>EMBRAPA</b>	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária	

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização das áreas onde foram amostrados os solos (AAd - 7°47'59,02"S e 35°0'18,45"O e LVAd - 7°49'28,61"S e 35°1'31,10"O).....	37
Figura 2. Difratometro de raios-X (DRX).....	41
Figura 3. Ensaio experimental do transporte de solutos em colunas de solo saturadas. ....	43
Figura 4. Curva analítica preparada a partir da solução estoque de 250 (mg L <sup>-1</sup> ) e diluídas em concentrações que variaram de 10 a 200 (mg L <sup>-1</sup> ) de Imazapic com 99,5% de grau de pureza. ....	50
Figura 5. Difrátogramas de raios X da fração argila do AAd da camada 0-20 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Dm-dolomita; Gt-goethita).....	57
Figura 6. Difrátogramas de raios X da fração argila do LVAd da camada 0-20 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Gt-goethita).....	57
Figura 7. Extração de resíduo de Imazapic no AAd e LVAd.....	58
Figura 8. Curvas de eluição do KBr experimentais e ajustadas com o modelo CDE para o A) Argissolo Amarelo distrófico (AAd) e B) Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVAd)...	61
Figura 9. Curvas de eluição (experimentais e ajustadas) do Imazapic para o: A) Argissolo Amarelo distrófico (AAd) e B) Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd). ....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas dos pesticidas que influenciam seu destino no ambiente.....	23
Tabela 2. Estrutura molecular, propriedades físico-químicas e classificação GUS sobre a probabilidade de contaminação da água de superfície pelo Imazapic.....	25
Tabela 3. Princípios ativos de agroquímicos na água. ....	28
Tabela 4. Equações de transporte adimensionais (modelos CDE e CDE-2 Sítios de Sorção):	47
Tabela 5. Padrão Imazapic. ....	49
Tabela 6. Atributos físicos dos solos estudados, mata norte de Pernambuco. ....	51
Tabela 7. Atributos químicos dos solos estudados da mata norte de Pernambuco.....	54
Tabela 8. Teores de óxido de Fe extraídos por DCB e Oxalato Ácido de Amônia. ....	55
Tabela 10. Parâmetros determinados experimentalmente para os ensaios de deslocamento miscível do KBr no LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico (LVAd) e ARGISSOLO AMARELO Distrófico (AAd). ....	59
Tabela 11. Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr. ....	60
Tabela 12. Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE – dois sítios de sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução do Imazapic na vazão de 0,324 e 0,245 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .....	61
Tabela 13. Parâmetros hidrodispersivos calculados a partir dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo CDE-2 sítios de sorção aos dados dos ensaios de deslocamento miscível do Imazapic para o LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico e o ARGISSOLO AMARELO Distrófico.....	63
Tabela 14. Valores dos coeficientes de partição ( $K_d$ e $K_{OC}$ ) e índice <i>GUS</i> .....	64

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Mata norte do estado de Pernambuco .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Cultivo da cana-de-açúcar .....</b>	<b>21</b>
<b>2.3 O Imazapic .....</b>	<b>22</b>
2.3.1 Efeitos biológicos do Imazapic.....	23
2.3.2 Características ambientais do Imazapic quando aplicado na forma comercial (Plateau).....	24
2.3.3 Características químicas da Molécula .....	26
2.3.4. Efeito dos agrotóxicos na saúde animal e humana .....	26
2.3.5 Risco de contaminação das águas subterrâneas pelo Imazapic .....	27
<b>2.4 Groundwater Ubiquity Score – GUS .....</b>	<b>29</b>
<b>2.5 Fatores que influenciam o transporte e o destino de agroquímicos no solo .....</b>	<b>30</b>
<b>2.6 Mecanismos de sorção de agroquímicos .....</b>	<b>31</b>
<b>2.7 O transporte de solutos no solo .....</b>	<b>32</b>
2.7.1 Mecanismos de Transferência no Meio Poroso.....	32
2.7.2 Modelo de convecção-dispersão (CDE).....	32
<b>2.8 Avaliação da contaminação através de colunas de solo.....</b>	<b>33</b>
<b>2.9 Processos físicos de transporte .....</b>	<b>34</b>
2.9.1 Transporte convectivo ou fluxo de massa .....	34
2.9.2 Transporte difusivo .....	35
2.9.3 Transporte dispersivo.....	35
2.9.4 Processos químicos de transporte .....	36
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Área de estudo.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Coleta e preparo das amostras .....</b>	<b>38</b>
<b>3.3 Análises físicas.....</b>	<b>38</b>
3.3.1 Granulometria.....	38
3.3.2 Densidade do solo ( $\rho_s$ ) .....	38



3.3.3 Densidade da partícula ( $\rho_p$ ) .....	39
3.3.4 Porosidade total ( $\epsilon$ ) .....	39
<b>3.4 Análises químicas.....</b>	<b>39</b>
3.4.1 pH em água e em KCl .....	39
3.4.2 Carbono Orgânico.....	40
3.4.3 Fósforo Disponível .....	40
3.4.4 Complexo Sortivo.....	40
3.4.5 Ferro e Alumínio extraídos por DCB e Oxalato ácido de amônio.....	40
<b>3.5 Análises mineralógicas .....</b>	<b>41</b>
<b>3.6 Uso de herbicidas nas áreas de cultivo de cana-de-açúcar .....</b>	<b>42</b>
<b>3.7 Ensaio experimental em colunas de solo .....</b>	<b>42</b>
<b>3.8 Modelos de transferência no meio poroso .....</b>	<b>44</b>
3.8.1 Modelo convecção dispersão (CDE) .....	44
3.8.2 Estimativa de sorção: Coeficiente de partição ( $K_d$ ) .....	45
3.8.3 Coeficiente de adsorção normalizado para o teor de carbono orgânico ( $K_{oc}$ ) .....	45
3.8.4 Modelo CDE-2 Sítios de Sorção .....	45
<b>3.9 Parâmetros de transporte .....</b>	<b>48</b>
3.9.1 Estimativa de lixiviação através do índice GUS .....	48
3.9.2 Desenvolvimento experimental .....	48
3.9.2.1. Determinação do teor de herbicida Imazapic residual no solo sob cultivo de cana-de-açúcar. ....	48
3.9.2.2. Padrão Analítico do herbicida Imazapic.....	49
3.9.2.3 Curva analítica e linearidade .....	49
3.9.2.4 Fase móvel, vazão e comprimento de onda.....	50
3.9.2.5 Análise cromatográfica por cromatografia líquida de alta precisão com detector Diodo Array (HPLC-DAD) .....	50
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
<b>4.1 Atributos físicos .....</b>	<b>51</b>
<b>4.2 Atributos químicos.....</b>	<b>52</b>
4.2.1 Interação do Imazapic com óxidos de $Fe_d$ e $Fe_o$ .....	55
<b>4.3 Atributos Mineralógicos dos solos.....</b>	<b>56</b>
<b>4.4 Determinação do teor de imazapic no solo.....</b>	<b>58</b>
<b>4.5 Transporte de solutos em colunas de solo.....</b>	<b>59</b>

4.5.1 Traçador (KBr) .....	59
4.5.2 Herbicida Imazapic .....	61
4.5.3 Mobilidade e potencial de lixiviação do Imazapic .....	64
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>66</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>67</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é um dos principais produtos agrícolas do Brasil, sendo este, o maior produtor mundial, principalmente na produção de biocombustível como alternativa energética (MAPA, 2015). No entanto, perde em produtividade quando comparado com países como Colômbia, Austrália e China. Devido à demanda de consumo interno do etanol, as usinas sucroalcoleiras dividem em diferentes proporções a matéria prima da cana, sendo a maior parte destinada a produção de etanol. Neste sentido, o planejamento energético brasileiro de médio prazo indica que haverá uma diminuição das hidrelétricas na produção de energia, o mesmo pode acontecer com a lenha e o carvão, ao mesmo tempo, em que aumentará a participação dos derivados da cana-de-açúcar na matriz energética, em especial o etanol (TOLMASQUIN, 2012).

Com o aumento da produção de cana-de-açúcar, aumenta-se a preocupação sobre a integridade dos recursos naturais envolvidos na produção da cana, como a água e o solo, por exemplo, uma vez que esta cultura demanda grande quantidade de insumos agrícolas, entre eles se destacam os agrotóxicos. Assim como em qualquer outra cultura, quando se faz uso indiscriminado de pesticidas, pode-se trazer uma série de consequências para o meio-ambiente e também para a população. O uso frequente e incorreto pode causar contaminação de solos, da atmosfera, das águas superficiais e subterrâneas, dos alimentos, levando a efeitos negativos em organismos terrestres e aquáticos, intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados e intoxicação ocupacional de trabalhadores e produtores rurais (SPADOTTO, 2006).

No Brasil, o consumo de agrotóxicos na cultura da cana-de-açúcar corresponde a aproximadamente 13% do total comercializado. Algumas categorias de agrotóxicos são mais usadas do que outras, os herbicidas, por exemplo, perfazem 45% do total de agrotóxicos comercializados, seguido pelos fungicidas (14%), inseticidas (12%) e as demais categorias (29%) (ANVISA, 2012). Com base nesses dados, a investigação do comportamento de pesticidas no meio-ambiente se faz necessário, destacando o herbicida Imazapic, avaliado no presente trabalho através de estudos de mobilidade através de colunas de solo.

As recomendações para o uso de agrotóxicos nos solos devem ser precedidas por estudos detalhados dos fatores que afetam a precipitação, a adsorção e o transporte desses resíduos. Um mesmo solo pode adsorver diferentes substâncias/moléculas em diferentes sítios de adsorção.

Se essa capacidade for ultrapassada, o resíduo fica potencialmente disponível para ser lixiviado. Alguns fatores são condicionantes e/ou determinantes no destino final dos herbicidas, tornando as águas superficiais e subterrâneas mais ou menos vulneráveis aos agentes químicos usados na agricultura. Podemos citar como características relevantes neste processo a quantidade de moléculas biocidas depositadas no solo, bem como sua concentração, clima do local e a capacidade do solo em reter água e sais minerais que por sua vez está fortemente ligado a granulometria do solo.

Os mecanismos que determinam a distribuição dos agrotóxicos no ambiente são: a lixiviação, escoamento superficial, volatilização, sorção e degradação. A lixiviação corresponde ao transporte vertical dos agrotóxicos no perfil do solo com a água da chuva ou irrigação que percola pelos poros. É importante mencionar que diversos fatores relacionados ao solo, ao clima e a molécula do agrotóxico influenciam seu transporte no perfil do solo. As duas propriedades mais importantes no que diz respeito ao processo de lixiviação são a sorção ( $K_d$ ,  $K_{oc}$ ) e a meia-vida ( $t_{1/2}$ ) do produto. A sorção dita a disponibilidade de um pesticida na solução do solo e a meia-vida reflete a persistência no solo e, portanto, ambos regulam o potencial de lixiviação do pesticida. Todos os parâmetros inerentes ao comportamento do herbicida no solo irão nos informar se as características da molécula biocida, quantidade usada na cultura, aliado aos atributos químicos, físicos e biológicos do solo são suficientes para impedir a lixiviação ou percolação do produto aos lençóis freáticos e mananciais, respectivamente.

A utilização do conjunto de conhecimentos em hidrologia, física e química do solo, microbiologia e geoquímica, associados à modelagem matemática, é necessária no estudo do destino de poluentes em solos. O conhecimento sobre o comportamento do herbicida Imazapic poderá fornecer informações importantes sobre os potenciais riscos da molécula ao ambiente, em relação ao solo e aos cursos d'água superficiais e subterrâneos. Para a avaliação da mobilidade do Imazapic no solo, adotou-se ensaios em colunas de solo pela sua fundamental importância na avaliação da adsorção e mobilidade dos herbicidas as partículas do solo. O estudo em colunas de solo, aliado as características do solo, pode trazer respostas sobre a retenção da molécula biocida no solo assegurando a qualidade ambiental dos recursos hídricos.

O presente trabalho objetivou avaliar a adsorção e o potencial de mobilidade do Imazapic em um Argissolo Amarelo Distrófico (AAd) e um Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (LVAd) por meio da interação com os atributos físicos, químicos, biológicos e mineralógicos dos solos estudados, cultivados com cana-de-açúcar na zona Norte do Estado de Pernambuco.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Mata norte do estado de Pernambuco

A Zona da Mata é uma estreita faixa litorânea que vai do Rio Grande do Norte a Bahia, a região concentra as maiores densidades demográficas da região Nordeste. A Zona da Mata de Pernambuco é uma mesorregião que possui um volume de chuvas 2,5 vezes maior do que os sertões mais bem chuvosos do nordeste brasileiro. Apresenta precipitação pluviométrica com médias anuais de 1.000 a 2.200 mm ano<sup>-1</sup>, além de predominância de colinas formada nos terrenos cristalinos do oriente de Pernambuco (MELO et al., 2011). Ocupa uma área de 8.432,40 km<sup>2</sup>, equivalente a 8,6% do território estadual (MACHADO et al., 2010). A Zona da Mata de Pernambuco é dividida em mata norte e mata sul, as duas regiões têm suas economias baseada no turismo, comércio, complexo industrial portuário de Suape e produção de cana-de-açúcar e seus derivados, respondendo a 60% da produção de todo o açúcar e etanol produzido no estado (SANTOS et al., 2011).

O setor sucroalcooleiro responde por 12% do PIB do Estado de Pernambuco, o que ressalta a importante participação deste setor. A microrregião da Zona da Mata Norte é formada por dezessete municípios e abrange uma área de 3.200 km<sup>2</sup> equivalente a 3,2% do território estadual (IBGE, 2013).

### 2.2 Cultivo da cana-de-açúcar

As espécies da cana-de-açúcar surgiram na Oceania e na Ásia. É uma planta de metabolismo C4, está inserida no gênero *Saccharum L.* e as espécies pertencentes a esse gênero são designadas de *Saccharum spp.* (TOPPA, 2010), pertence à família poácea, compondo mais de 500 espécies (CRUZ, 2011). A cana-de-açúcar pertence à divisão *Embryophyta siphonogama*; Subdivisão *Angiospermae*; Classe *Monocotyledoneae*; Ordem *Glumiflorae*; Família *Poaceae*; Tribo *Andropogoneae*; Subtribo *Sacchareae*; Gênero *Saccharum* (CESNIK E MIOCQUE, 2004; CRUZ, 2011). A espécie *Saccharum officinarum* é constituída pelas variedades de melhor qualidade, apresentam teor de açúcar elevado e baixo teor de fibra. A cana foi trazida por Cristóvão Colombo em 1493 onde foi desenvolvido inicialmente no nordeste brasileiro sendo expandida a posteriori, estabelecidas principalmente nas regiões sudeste e nordeste. Em 1532 iniciava o primeiro ciclo econômico da cultura da cana a partir de mudas trazidas pelos portugueses da ilha da Madeira, para três engenhos localizados onde são os atuais

estados de São Paulo e Pernambuco (KYOTOKU, 2011). Sua matéria prima foi conduzida para a fabricação de açúcar e posteriormente aprimorada para fabricação do etanol.

A agricultura sempre se constituiu como um dos pilares da economia brasileira e passou por grandes transformações ao longo do século XX, sobretudo com o advento da revolução verde iniciada após a segunda guerra mundial. A revolução verde favoreceu o cenário da agricultura tecnificada, beneficiando também a cana-de-açúcar, que acompanhou o crescimento da agricultura moderna. Mais tarde, na década de 1990, marcada pela globalização econômica e pela constituição de grandes empresas, agroindustriais e varejistas, que controlavam o mercado mundial, notadamente afetou a agricultura brasileira (NUNES, 2007). Dessa forma, aumentando a produção e produtividade de diversas matérias prima, entre elas, o cultivo da cana. Além da produção de açúcar e álcool, principais produtos da cana, a cultura também é muito utilizada para alimentação bovina e fabricação de produtos alternativos tais como: cachaça, açúcar mascavo, rapadura, melado e caldo.

A cana-de-açúcar é explorada no Brasil em aproximadamente seis milhões de hectares, ocupando atualmente o primeiro lugar na produção mundial com cerca de 457 milhões de toneladas/ano (VIANA, 2013), seguido de Índia, China, México e Tailândia (FAO, 2008). No ano de 2013 o Brasil produziu 653 milhões de toneladas de cana, sendo a região centro Sul do país a maior produtora, detentora de 91% da produção, enquanto a região Norte/Nordeste é responsável por cerca de 9% da produção, só o estado de São Paulo é responsável por mais de 50% da produção (CONAB, 2014).

A produção de cana-de-açúcar no nordeste está centrada na zona da mata, principalmente nos estados de Alagoas e Pernambuco, maiores produtores da cultura na região.

### **2.3 O Imazapic**

O comportamento do agroquímico no solo depende da característica da molécula e do ambiente a que foi exposta, e por sua vez, a combinação desses fatores são responsáveis pela concentração do biocida na solução do solo, persistência e local de depósito no ambiente. A Tabela 1 apresenta as principais características físico-químicas dos biocidas que influenciam diretamente no comportamento no solo.

**Tabela 1. Propriedades físicas e químicas dos pesticidas que influenciam seu destino no ambiente.**

Coefficiente de partição ar-água ou constante da Lei de Henry ( $K_H$ )
Coefficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ )
Coefficiente de partição no solo ou coeficiente de sorção ( $K_d$ , $K_{oc}$ )
Dissociação ácido/base (pKa/pKb)
Degradação no ambiente (meia-vida, $t_{1/2}$ )
Metabolismo em plantas e animais
Potencial de bioacumulação
Pressão de vapor (PV)
Solubilidade em água ( $S_w$ )

Fonte: Oliveira & Regitano (2009)

### 2.3.1 Efeitos biológicos do Imazapic

O Imazapic ( $C_{14}H_{17}N_3O_3$ ) é um herbicida pertencente ao grupo químico das imidazolinonas, classe toxicológica II, de controle seletivo aplicado em pré e/ou pós-emergência das plantas em culturas de: Amendoim (*Arachis hypogaea* L), Arroz (*Oryza sativa*), Milho (*Zea mays*), Soja (*Glycine max*) e Cana-de-açúcar (*Sacharum officinarum*) (ANVISA, 2013). O intervalo de segurança para a cultura da cana é de 150 dias quando usado em pré ou pós-emergência. Sua ação na planta se baseia na inibição da produção de aminoácidos de cadeia ramificada que atuam na síntese de proteínas e no crescimento da célula (MARTINS et al., 2010). Apresenta toxicidade relativa para mamíferos, pássaros e anfíbios. O Imazapic tem alta solubilidade em água, e quando dissolvido, apresenta alto poder de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, tanto se avaliado pelos critérios do EPA como pelo método de GUS (GONÇALVES et al., 2013). O Imazapic é um herbicida do tipo granulado dispersível, caráter ácido (pKa = 3,9), usado no controle de plantas infestantes de folha estreita (liliopsidas) e de folha larga (magnoliopsida), controla até as espécies de difícil controle, como a tiririca (*Cyperus rotundus*) e *Cynodon* sp. (MONQUERO et al., 2010). Sua ação é resultado dos níveis de três aminoácidos alifáticos de cadeia ramificada valina, leucina e isoleucina, através da inibição do ácido hidroxiaacéticosintetase, também conhecido como enzima acetolactatosintase (AHAS), uma enzima comum na via biosintética desses aminoácidos (BASF, 2006).

Segundo a BASF (2006), a 25 °C, a solubilidade do Imazapic pode variar entre 2150, 36000, 479000 e 518000 ppm em água deionizada, estável a reações hidrolíticas em pH 5, 7, 9 e tampões. Sua degradação ocorre principalmente com a ação dos microrganismos (VENCIL, 2002); se o solo estiver seco, essa degradação parece não ocorrer, devido à baixa velocidade do processo (VENCIL, 2002), visto que a atuação e proliferação dependem da umidade e outras condições de ambiente, tais como: pH, riqueza mineral do solo, espécie de matéria orgânica e

temperatura (PRIMAVESI, 2002). Sob condições anaeróbicas, o Imazapic é estável a degradação, com meia-vida calculada acima de 6 anos. A adsorção do Imazapic no solo, bem como outros pesticidas (fungicidas e inseticidas, por exemplo), pode afetar diretamente a persistência, degradação, movimentação no perfil e volatilização desse produto (MEURER, 2010), além da própria textura do solo e da CTC da argila. A adsorção do Imazapic aumenta em condições ácidas, e quando o solo apresenta elevados teores de matéria orgânica e argila (NOVO et al., 2008).

O grupo químico das imidazolinonas, o qual pertence o herbicida Imazapic, apresenta degradação lenta, molécula bastante influenciada pela ação microbiana e decomposição fotolítica (ALISTER & KOGAN, 2005), além de apresentar translocação aposimplástica (MONQUERO et al., 2010).

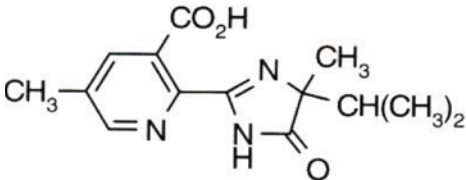
### **2.3.2 Características ambientais do Imazapic quando aplicado na forma comercial (Plateau)**

O produto Plateau, cujo princípio ativo é o Imazapic, é fabricado pela empresa BASF, sendo o mesmo registrado pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). Segundo o fabricante, não ocorre volatilização no solo e mobilidade na planta, enquanto sua mobilidade no solo apresenta níveis intermediários. A tabela 2 mostra mais de um valor de pKa, que está relacionado com a presença de grupos químicos passíveis de ionização dentro da molécula, de formas químicas disponíveis em relação ao princípio ativo.

O Imazapic tem uma forte relação com o pH, uma característica dos pesticidas ácidos, que determinam a força iônica predominante na solução do solo. Quanto menor o pH, maior a sorção da molécula biocida, quando o pH da solução  $> pK_a + 1$  ( $K_a$  = constante de dissociação ácida do produto), mais de 90% das moléculas do produto encontra-se na forma aniônica (dissociada), repelidas pelas cargas negativas que predominam no solo. O pKa do Imazapic apresenta valores médios de 3,9 no radical carboxílico, sendo diretamente influenciado pelo pH do meio (SENSEMAN, 2007). O Imazapic pertence ao grupo químico das imidazolinonas, apresentando caráter anfótero, possuindo um grupo carboxílico e um grupo amino, ambos de caráter ácido e básico respectivamente, podendo apresentar comportamento distinto no solo como ácido ou base fraca (KRAEMER et al., 2009). A solubilidade desta molécula é de 2200 mg L<sup>-1</sup>, o que implica numa alta solubilidade, persistentes em solos ácidos e apresenta meia-vida de 120 a 150 dias (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005; VALENTE, 2012).



**Tabela 2. Estrutura molecular, propriedades físico-químicas e classificação GUS sobre a probabilidade de contaminação da água de superfície pelo Imazapic.**

<b>Imazapic</b>	
Grupo químico: Imidazolinonas	Estrutura molecular
Tipo de dissociação: Ácido fraco	
Peso molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )	275,3
Solubilidade na água ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2200
$K_{ow}^b$	0,16 (pH 5); 0,01 (pH 7); 0,002 (pH 9)
$K_{oc}^c$ ( $\text{mL g}^{-1}$ )	206
$pK_a^d$	2,0; 3,9-11,1
$PV^e$ (mPa)	<0.013
Tempo de meia-vida (dias)	120
GUS <sup>f</sup>	High potencial

Legenda: <sup>b</sup> coeficiente de partição entre n-octanol e água indica a forma do lipófilo ou hidrófilo no composto (HARPER, 1994).

<sup>c</sup> Coeficiente de partição entre a matéria orgânica do solo e solução do solo. Tendência do composto a ser ligado ao solo (reação de sorção da molécula) (HARPER, 1994).

<sup>d</sup> Indica o valor de pH que 50% das moléculas totais estão associados de uma forma neutra e 50% das moléculas totais são dissociados na forma iônica (HARPER, 1994).

<sup>e</sup> Composto de volatilidade média pelo vapor de pressão (GAVRILESCU, 2005).

<sup>f</sup> Método de classificação de potencial de contaminação das águas de superfície (alta, média e baixa, meia vida no solo, coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo e solubilidade em água.

Fonte: Martini et al. (2013) - Adaptado

Há estudos inerentes a lixiviação e volatilização do Imazapic em solos tropicais do Brasil, não obstante, os estudos já realizados ainda não são suficientes, dada a grande diversidade de solos, diversidade climática, geográfica e geológica. A tabela 2 mostra algumas características físico-químicas da molécula do Imazapic, indicando seu potencial de contaminação.

Todas as informações citadas na tabela 2, quanto a solubilidade em água, coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo ( $K_{oc}$ ), meia-vida em solo ( $t_{1/2}$ ), coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) e índice GUS (Groundwater Ubiquity Score), indica que o Imazapic tem elevado potencial para ser lixiviado e contaminar lençóis freáticos tendo como base a meia-vida da molécula no solo. Quando o índice GUS < 1,8, dificilmente o biocida irá se deslocar no perfil do solo, mas quando variar de  $1,8 < \text{GUS} < 2,8$ , encontra-se no limite de transição e quando o composto apresentar GUS > 2,8, o herbicida ou qualquer outro composto é passível de lixiviação, com grandes riscos de contaminação. Segundo Santos et al. (2011), o Imazapic tem

potencial para contaminar águas subterrâneas através da lixiviação segundo critérios da GUS = 3,50, contribuindo, para isso, a meia-vida em solo de cerca de 120 dias.

### **2.3.3 Características químicas da Molécula**

O Imazapic tem baixo potencial de volatilização e baixa susceptibilidade à degradação fotoquímica, uma vez que esta molécula faz parte de um grupo de princípios ativos que são usados como herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura da cana. A degradação fotoquímica ocorre com o processo de absorção de luz pelo herbicida, especialmente ultravioleta que é mais destrutivo (RADOSEVICH et al., 1997).

O período de aplicação do produto coincide com a época seca, o que, em conjunto com as características anteriormente citadas, confere uma boa eficiência nessas condições no combate as plantas invasoras (CHRISTOFFOLETI & LÓPEZ-OVEJERO, 2004). A suscetibilidade de lixiviação do Imazapic para as camadas mais profundas tem consequência direta na sua persistência no solo, em função da menor atividade microbiana e decomposição fotolítica, principais vias de degradação da molécula (WANG et al., 2005; ESPY et al., 2011; NETO, 2014).

### **2.3.4. Efeito dos agrotóxicos na saúde animal e humana**

A percepção sobre os efeitos nocivos dos agrotóxicos a saúde animal e humano se deu a partir de 1962 com a obra “Primavera Silenciosa”, de Rachel Carson, que denunciava os danos causados a saúde de pesticidas e inseticidas sintéticos, especialmente o DDT. Com o passar dos anos, foi ficando mais evidente a associação entre o uso de agrotóxicos e os danos ambientais e a saúde humana (SOARES, 2010).

O uso de agrotóxicos como os chamados de Persistent Organic Pollutants (POPs), inclui uma lista de substâncias altamente persistente e tóxicos: Aldrin, Clordano, DDT, Dieldrin, Dioxinas, Eldrin, Furanos, Heptacloro, Hexaclorobenzeno (HCB), Mirex, Bifenilas policloradas (PCBs) e Toxafeno (SOARES, 2010). Segundo Cerqueira (2010), milhões de agricultores morrem anualmente vítima de intoxicação por agrotóxico e mais de 20 mil morrem em consequência da exposição a agrotóxicos, a maior parte em países em desenvolvimento.

Compete ao Ministério da Saúde, Pecuária e Abastecimento (MAPA) avaliar a eficácia agrônômica do pesticida, e a instituição responsável pela avaliação toxicológica e periculosidade ambiental é do Ministério da Saúde (MOREIRA, 2003; RIBAS &

MATSUMURA, 2009). Na maioria dos casos, os fatores responsáveis pela contaminação humana e ambiental por agrotóxicos são: falta de informação pelo agricultor/manipulador quanto a manipulação adequada dos produtos e equipamentos de segurança como os EPI's (Equipamentos de Proteção Individual - botas, máscaras, luvas e vestimenta adequada). A contaminação pelos agentes agrotóxicos indiretamente através da contaminação da biota de áreas próximas a plantações agrícolas, trazendo injúrias aos ecossistemas locais, desequilibrando os ecossistemas locais (PERES et al. 2009).

### **2.3.5 Risco de contaminação das águas subterrâneas pelo Imazapic**

Os atributos físico-químicos do solo influenciam diretamente a solubilidade e a troca de íons por reações químicas de adsorção-dessorção, essas propriedades são fortemente condicionadas pela concentração de matéria orgânica existente, composição dos argilominerais e predominância de óxidos no solo. Por definição, água subterrânea pode ser entendida como sendo um processo de movimento da água para dentro da interface solo – ar, neste intercâmbio de massas, a água se movimenta de uma região não saturada para uma zona saturada, a água se infiltra até atingir o aquífero subterrâneo (CARAS, 2004). Neste contexto, pode-se entender a íntima relação existente entre o solo e a água e, por sua vez, o lençol freático. Os solos arenosos permitem um processo de infiltração mais eficiente, não obstante, solos argilosos bem estruturados ou agregados de melhor estabilidade, possuem uma boa taxa de infiltração (SOUZA, 2014). A taxa de infiltração de água no solo, processo responsável pela recarga do lençol freático, reflete, sobretudo os atributos físicos do solo (CABEDA, 1984).

As moléculas dos agrotóxicos, a exemplo do Imazapic, podem ser adsorvidas pelas partículas ativas do solo, representadas pelos coloides mineral e/ou orgânico, absorvidos pelas plantas e/ou lixiviados para as camadas subsuperficiais do solo, atingindo muitas vezes cursos subterrâneos de água (TONI et al., 2006). Segundo Silva et al. (2011), o Imazapic e o Imazethpyr foram detectados em águas subterrâneas, bem como outros agrotóxicos como o Clomazone e o Quinclorac.

O risco dos agrotóxicos atingirem os aquíferos subterrâneos pode ser determinado pelo transporte descendente, o qual depende de alguns fatores inerentes ao clima, propriedades do solo, práticas de manejo agrícola nas lavouras, profundidade do manancial e de características físico-químicas dos agrotóxicos. Para assegurar a qualidade das águas subterrâneas e superficiais, o Ministério da Saúde propôs o padrão de potabilidade para substâncias que

representam riscos à saúde, entretanto, não faz menção ao Valor Máximo Permitido (VMP) para o Imazapic (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011), como mostra a tabela 3:

**Tabela 3. Princípios ativos de agroquímicos na água.**

Parâmetro	CAS	VMP ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
2,4 D + 2,4,5 T	94-75-7 (2,4 D)	30
	93-76-5 (2,4,5 T)	
Alaclor	15972-60-8	20
Aldicarbe + Aldicarbesulfona +Aldicarbesulfóxido	116-06-3 (aldicarbe)	10
	1646-88-4 (aldicarbesulfona)	
	1646-87-3 (aldicarbe sulfóxido)	
Aldrin + Dieldrin	309-00-2 (aldrin)	0,03
	60-57-1 (dieldrin)	
Atrazina	1912-24-9	2
Carbendazim + benomil	10605-21-7 (carbendazim)	120
	17804-35-2 (benomil)	
Carbofurano	1563-66-2	7
Clordano	5103-74-2	0,2
Clorpirifós + clorpirifósoxon	2921-88-2 (clorpirifós)	30
	5598-15-2 (clorpirifósoxon)	
DDT+DDD+DDE	p,p'-DDT (50-29-3)	1
	p,p'-DDD (72-54-8)	
	p,p'-DDE (72-55-9)	
Diuron	330-54-1	90
Endossulfan( $\alpha$ $\beta$ e sais) (3)	115-29-7; I (959-98-8); II (33213-65-9); sulfato (1031-07-8)	20
Endrin	72-20-8	0,6
Glifosato + AMPA	72-20-8	500
	1066-51-9 (AMPA)	
Lindano (gama HCH) (4)	58-89-9	2
Mancozebe	8018-01-7	180
Metamidofós	10265-92-6	12
Metolacoloro	51218-45-2	10
Molinato	2212-67-1	6
Parationa Metílica	298-00-0	9
Pendimentalina	40487-42-1	20
Permetrina	52645-53-1	20
Profenofós	41198-08-7	60
Simazina	122-34-9	2
Tebuconazol	107534-96-3	180
Terbufós	13071-79-9	1,2
Trifluralina	1582-09-8	20

Imazapic

104098-48-8

-

(VMP) – Valor Máximo Permitido; (CAS) – Número de referência de compostos e substâncias químicas pelo Chemical Abstract Service.

Fonte: Resolução CONAMA, (2008); MINISTÉRIO DA SAÚDE, (2011) - Adaptado.

Pouquíssimos herbicidas são mencionados na resolução do CONAMA nº 396/2008 e a Portaria do MS nº 518/2004 sobre padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano, sendo eles: Alachlor ( $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Atrazine ( $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), 2,4-D ( $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Glyphosate ( $65,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Simazine ( $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e Trifluralin ( $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) etc. Esses herbicidas aparecem inclusive na lista de pesticidas avaliados pelo Ministério da Saúde. O Imazapic não está relacionado no grupo de substâncias orgânicas do Drinking Water Standards and Health Advisories Tables (USEPA, 2013), no entanto, o documento Imazapic – Human health and ecological risk assessment: Final report, da agência americana Forest Service, do Departamento de Agricultura (USDA, 2004), cita um Ingresso Diário Tolerável/IDT de  $0,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$  (CETESB, 2007). A comunidade europeia estabeleceu limites para a soma de todos os agrotóxicos encontrados na água, podendo variar de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , esses limites estão dentro do padrão de potabilidade da água para consumo humano (SILVA et al., 2011).

## 2.4 Groundwater Ubiquity Score – GUS

O comportamento de poluentes no solo depende em grande parte das características químicas do íon ou molécula e das propriedades físico-químicas do solo. Os processos de sorção ( $K_d$ ,  $K_{oc}$ ,  $K_F$ ) são as propriedades mais importantes para predizer o potencial de lixiviação de uma molécula herbicida (OLIVEIRA & REGITANO, 2009). O critério mais adotado para avaliar o potencial de contaminação de pesticidas é o adotado por Gustafson (1989), índice GUS ou índice de vulnerabilidade das águas subterrâneas (Groundwater Ubiquity Score – GUS) calculado a partir da correlação abaixo:

$$GUS = \log t_{1/2} (4 - \log K_{oc}) \quad (1)$$

Em que GUS representa um índice adimensional,  $t_{1/2}$  representa o tempo de meia-vida do herbicida no solo (dias) e  $K_{oc}$  representa o coeficiente de adsorção normalizado para o teor de matéria orgânica no solo ( $\text{L kg}^{-1}$ ).

De acordo com o índice GUS, a molécula de herbicida é potencialmente lixivante quando  $GUS > 2,8$ ; valores entre  $1,8 \leq GUS \leq 2,8$  são de potencial intermediário e, a molécula é não lixivante quando o composto apresenta  $GUS \leq 1,8$ . Outros critérios foram propostos com o

mesmo objetivo, como o critério de Cohen (COHEN et al., 1984), California Department of Food and Agriculture – CDFA (WIDERSON & KIM, 1986), contudo, o índice GUS é o critério mais adotado (OLIVEIRA & REGITANO, 2009). O índice GUS infere sobre o risco ambiental que determinados agrotóxicos impõe sobre a qualidade das águas subterrâneas e dessa forma prioriza o monitoramento de certos produtos químicos usados na agricultura. O Imazaquin e o Imazetapir, mesmo grupo químico do Imazapic, apresentaram índice GUS de 3,91 e 5,33 respectivamente, sendo inseridos no grupo de herbicidas com alto potencial de lixiviação (INOUE, 2007). De acordo com os critérios de GUS, o Imazapic possui potencial para contaminar águas subterrâneas (SILVA et al., 2011).

O Imazapic é um herbicida cujo tempo de meia-vida é de cerca de 120 dias (HARPER, 1994), no entanto, dependendo das condições ambientais, seu tempo de meia-vida pode ser acima de 180 dias (INOUE, 2003). Aliado ao seu potencial altamente tóxico (classe toxicológica II) a alta solubilidade, quando lixiviado para camadas mais profundas do solo, o Imazapic apresenta conseqüentemente alta persistência no ambiente.

## **2.5 Fatores que influenciam o transporte e o destino de agroquímicos no solo**

As moléculas dos herbicidas estão sujeitas a reações físico-químicas que define todos os processos inerentes a retenção, lixiviação, volatilização, fotodegradação, decomposição química e microbiológica, escoamento superficial e absorção pelas plantas (BAILEY & WHITE, 1970). As propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (teor de matéria orgânica, tipo de argilominerais, textura, estrutura, relevo, pH, CTC, CTA, umidade, comunidade microbiana) e condições ambientais (temperatura, pluviosidade, luminosidade, umidade relativa do ar, intensidade dos ventos) são fatores decisivos no que diz respeito ao destino das moléculas biocidas. Segundo Silva et al. (2011), sob cultivo de arroz inundado, o Imazapic não sofre degradação microbiana e torna-se mais disponível na solução do solo com o aumento do pH, deixando a molécula livre para outros processos de transporte para águas subterrâneas ou processos de transformação.

A dinâmica das moléculas biocidas é avaliada no ambiente de acordo com processos relacionados com: a retenção, a transformação e o transporte. Os atributos microbiológicos do solo são fundamentais no processo de degradação da molécula, principal meio de dissipação do Imazapic no solo.

## 2.6 Mecanismos de sorção de agroquímicos

Os agroquímicos são importantes para a produção agrícola, contribuindo para aumentar a produtividade das culturas. No entanto, entender o seu comportamento no solo é fundamental para prevenir danos ambientais especialmente o solo e a água. Entender a relação agroquímicos-solo é importante para definir, inclusive, agroecossistemas que podem ou não serem submetidos a aplicação de agrotóxicos e adequar concentrações de aplicação. Agrotóxicos como herbicidas pré-emergentes são aplicados diretamente no solo, sendo este responsável pelo destino dos agrotóxicos no meio-ambiente (OLIVEIRA & REGITANO, 2009).

A sorção é um processo interfacial e refere-se à atração de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares para a superfície, que pode ser a fase mineral e/ou orgânica do solo. O processo de sorção dos herbicidas é muito mais complexo do que a dos íons, como aqueles essenciais ao crescimento das plantas e muito usado na adubação mineral ou até mesmo metais pesados como Chumbo (Pb) e Cádmiio (Cd). O mecanismo de sorção é fundamental na dinâmica do transporte advectivo-dispersivo, persistência, transformação e bioacumulação de pesticidas (SILVA et al., 2011). Vários são os mecanismos e as forças de atração que podem estar envolvidas na adsorção de agrotóxicos às frações coloidais minerais e orgânicas do solo. Os principais mecanismos que podem contribuir para a atração de herbicidas são devidos a forças intermoleculares, que podem ser interações específicas (ligação covalente, ligação iônica, ligação de H, troca de ligantes) ou não específicas (London-van der Waals, dipolo-dipolo, transferência de cargas) (BAILEY & WHITE, 1970; HASSETT & BANWART, 1989; OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011).

Herbicidas ionizáveis à forma catiônica envolvem em sua maior parte interações específicas (ligações covalentes, iônica e de H) e partição hidrofóbica, enquanto a adsorção de pesticidas apolares (neutros, hidrofóbicos) envolve principalmente interações não-específicas, partição hidrofóbica e ligação de H (OLIVEIRA & REGITANO, 2009). Segundo Barison et al. (2006), pesquisando a adsorção do Imazaquim, herbicida do mesmo grupo do Imazapic, concluíram que as energias envolvidas na adsorção e dessorção é resultante da influência mútua de forças eletrostáticas, repulsivas ou atrativas, e de interações hidrofóbicas com a fase sólida do solo.

## 2.7 O transporte de solutos no solo

### 2.7.1 Mecanismos de Transferência no Meio Poroso

Os solutos se movimentam no solo por meio do movimento da água ou através do fluxo de massa. Em contato com o solo, o agrotóxico pode interagir com as três fases que constituem o meio poroso, frações sólidas, líquidas e gasosas. Segundo Meurer (2010), a fase sólida do solo ocupa cerca de 50% do volume do solo, sendo constituída por minerais e matéria orgânica, enquanto os outros 50% são constituídos por água e ar, ocupando 30 a 35% e 15 a 20% respectivamente.

Uma vez em contato com o solo, o soluto pode ser absorvido pelas plantas ou adsorvido pelo solo ou até mesmo sofrer precipitação numa sucessão cíclica de processos físicos e químicos simultâneos. As frações sólidas, líquidas e gasosas são passíveis de diversos mecanismos de troca, envolvendo escalas macroscópicas e microscópica (MILFONT, 2008). Processos como convecção, advecção, difusão molecular e a dispersão hidrodinâmica controlam o deslocamento de solutos e/ou substâncias químicas.

### 2.7.2 Modelo de convecção-dispersão (CDE)

Em nível macroscópico em um volume representativo, sem a existência de fontes ou sumidouros, o balanço de massa é dado pela equação abaixo:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = - \frac{\partial J_s}{\partial z} \quad (2)$$

onde  $\theta$  é a umidade volumétrica,  $C$  é a concentração do soluto,  $t$  é o tempo,  $J_s$  é o fluxo de massa convectivo-dispersivo e  $z$  é a profundidade.

Para a condição particular de um meio poroso indeformável com deslocamento de água em regime permanente, a equação (2) torna-se:

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

(1)      (2)      (3)      (4)

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. Para um traçador não-reativo o termo (1) da equação (3) é nulo e o comportamento da curva de eluição é gaussiano (COATS & SMITH, 1964; GERSHON & NIR, 1969).

## **2.8 Avaliação da contaminação através de colunas de solo**

Muitos fenômenos podem influenciar o transporte de poluente ou soluto em meios porosos, em que o contaminante move-se com algum fluido (solvente) nos vazios do solo (poros), esteja ele saturado ou não (NOBRE, 1987; NASCENTES, 2006), ou seja, o soluto adere as superfícies dos sólidos influenciadas pela força de atração no meio. Pelo menos 3 processos regem o transporte de poluentes em regimes hidrogeológicos (GILLHAM 1981; NASCENTES, 2006):

- (1) Físico: convecção, dispersão, difusão molecular, retenção fluida e transporte coloidal;
- (2) Químico: sorção, decaimento radioativo, precipitação, co-precipitação e oxirredução;
- (3) Bioquímico: biodegradação e biotransformação;

O transporte de contaminantes no solo se dá através de seu movimento em uma ou mais camadas do solo em condições de saturação ou não (THOMÉ, 2005). O transporte de solutos está vinculado ao fluxo de água no solo, a água no perfil do solo escoar, interage com os íons e carrega-os em um transporte convectivo, podendo o deslocamento de soluto se desenvolver por meio de difusão ou dispersão. O uso de colunas de solo para o estudo do transporte de soluto na matriz do solo é fundamental para avaliação e monitoramento do deslocamento de solutos, esse estudo é imprescindível na otimização de fatores econômicos e prevenção de impactos ambientais (da SILVA et al., 2012). Esse estudo será útil para estimar o potencial de lixiviação do Imazapic para as camadas mais profundas do solo.

O potencial de poluição do Imazapic pode ser potencializado com algumas características físicas, químicas e biológicas do solo, para isso é indispensável entender a dinâmica da substância no solo e como se comportam em termos de lixiviação, adsorção, dessorção, complexação entre outros processos. Segundo INOUE (2007), o entendimento da dinâmica dos

herbicidas no solo pode ajudar em recomendações de doses mais precisas de acordo com as características do solo que controlam sua movimentação e persistência no solo.

A avaliação do comportamento sortivo do Imazapic constitui numa técnica bastante útil na prevenção de danos ao ambiente. O processo de transporte de solutos, utilizando colunas de solo é capaz de proporcionar a obtenção de dados em laboratório com grande aplicabilidade em campo uma vez que as colunas são preenchidas com as camadas de solo o mais próximo possível da condição original em campo (mesmas densidade e umidade), propiciando a lixiviação dos íons (BOEIRA, 2004).

Com o uso de ensaios de deslocamento miscíveis em colunas de solo é possível avaliar processo de adsorção-dessorção da molécula do Imazapic em solos de diferentes classes. Segundo Novo et al. (2008), a interação entre o Imazapic e a fase sólida do solo depende de características físico-químicas do solo como o teor de carbono orgânico do solo, teor de argila e pH. Através de estudos com colunas de solo foi possível avaliar o potencial de lixiviação do Imazapic em Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (LVAd) a partir da aplicação de lâmina de irrigação  $\geq 40$  mm, promovendo a lixiviação da molécula para as camadas mais profundas do solo, constatando o maior potencial de lixiviação para o Imazapic quando comparado com o Isoxaflutole (INOUE, 2007).

## 2.9 Processos físicos de transporte

### 2.9.1 Transporte convectivo ou fluxo de massa

Esse mecanismo de transporte representa o deslocamento passivo do soluto-solução, representado pela equação:

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

Em que:

$J_m$  = Fluxo convectivo de solutos [ $L T^{-1}$ ]

$q$  = Fluxo convectivo de solutos [ $L T^{-1}$ ]

$C_r$  = Concentração residente ou ambiente [ $M L^{-3}$ ]

### 2.9.2 Transporte difusivo

A difusão é o mecanismo pelo qual a energia termo-cinética induz a movimentação dos íons ou moléculas e esse movimento se dá na direção do gradiente de concentração, sendo capaz de ocorrer até em situações onde o fluxo é inexistente e o deslocamento do soluto deixa de atuar apenas em gradientes de concentrações nulas (ZANON, 2014). Esse tipo de transporte ocorre em resposta a um gradiente de concentração e pode ser descrita em analogia com a lei de Fick:

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

onde  $J_D$  é o fluxo de solutos decorrente da difusão [ $L^3 T^{-1}$ ];  $\theta$  é o teor de água do solo [ $L^3 L^{-3}$ ];  $D_m$  é o coeficiente de difusão iônica ou molecular no meio poroso [ $L^2 T^{-1}$ ] e  $x$  a distância [ $L$ ].

Em função da heterogeneidade e irregularidade dos poros do solo, o coeficiente de difusão do solo,  $D_m$ , é menor do que o coeficiente de difusão na água pura,  $D_0$ :

$$D_m = D_0 \tau \quad (6)$$

Em que  $\tau$  é o fator de tortuosidade, onde os valores variam de 0,3 e 0,7 para a maioria dos solos.

### 2.9.3 Transporte dispersivo

Esse tipo de transporte ocorre em razão de diferenças de velocidades de escoamento dos fluidos dentro de poros individuais e entre os poros de diferentes formas tamanhos e direções. A equação do transporte dispersivo se assemelha a equação de difusão:

$$J_h = -\theta D_h \frac{\partial C_r}{\partial x} \quad (7)$$

$J_h$  = fluxo de solutos decorrentes da dispersão mecânica ou hidrodinâmica [ $L T^{-1}$ ].

$D_h$  = coeficiente de dispersão mecânica [ $L^2 T^{-1}$ ]. Geralmente, considera-se que esse coeficiente resulta da velocidade do fluido (GENUCHTEN & WIERENGA, 1986; OR & WRAITH, 1997), ou seja:

$$D = D_h = \lambda v^n \quad (8)$$

em que:

$\lambda$  [ $L$ ] = dispersividade.

$v = q/\theta$  = velocidade média de água nos poros.

$n$  = uma constante empírica de valor aproximadamente 1,0.

Sob o ponto de vista macroscópico,  $D_m$  e  $D_h$  são similares, podendo ser considerados aditivos:

$$D = D_m + D_h \quad (9)$$

em que  $D$  é o coeficiente dispersivo-difusivo (HILLEL, 1980), ou coeficiente de dispersão (VAN GENUCHTEN & WIERENGA, 1986).

#### **2.9.4 Processos químicos de transporte**

A interface sólido-solução está sujeita à diversos fenômenos químicos que podem ocorrer com maior ou menor intensidade a depender dos atributos químicos da fase sólida do solo, causando retardamento do transporte de poluentes em solos. Os processos químicos passíveis de ocorrer no sistema solo são reações adsorção-dessorção, precipitação-dissolução, oxido-redução, complexação e quelação. O fenômeno de adsorção tem influência direta na geodisponibilidade de um elemento por exercer controle na concentração de íons e moléculas entre o solo e a solução adjacente e a força de retenção é determinada pela interação envolvida (MOUTA, 2007). Processos de precipitação-dissolução tem influência sobre diferentes íons e moléculas no solo e, portanto, podem causar uma transferência de poluente da fase líquida para a fase sólida. Processos de óxido-redução, complexão e quelação podem afetar a disponibilidade do poluente alterando a forma da substância e assim aumentando ou diminuindo seus efeitos (NOBRE,1987; MOUTA, 2007).

Reações de complexação são formadas em sua maioria por cátions metálicos ligados a formas orgânicas formando um complexo, uma vez que existe de 100 a 200 espécies de complexos solúveis, reações de oxirredução pode se originar de diferentes espécies de elementos (MEURER, 2010).

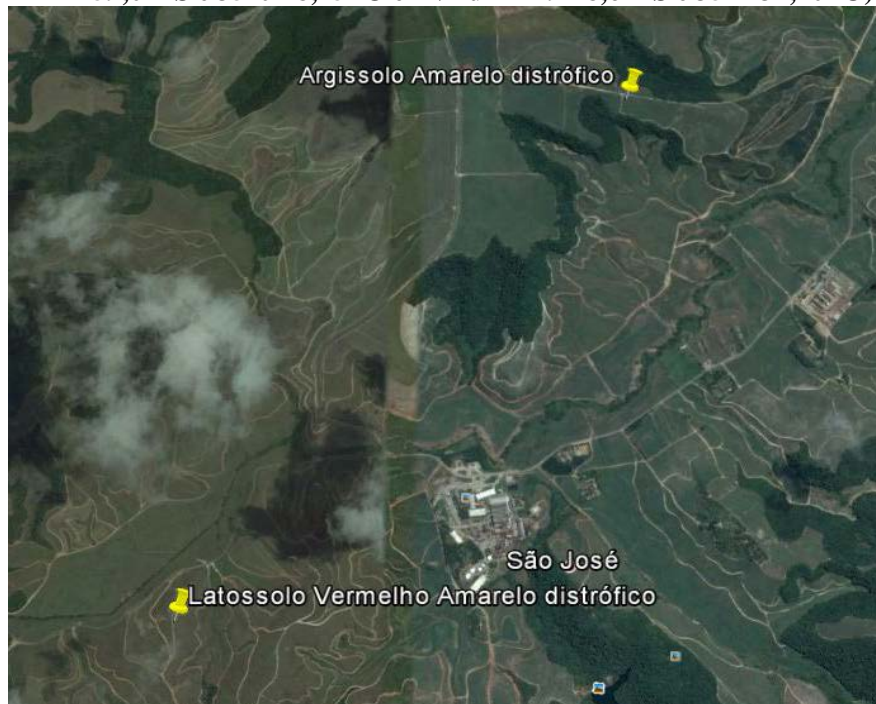
### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Área de estudo

Neste trabalho foram estudados dois tipos de solos, um Argissolo Amarelo Distrófico – meia encosta - (AAd, 7° 47' 59,02" S e 35° 0' 18,45" W) e um Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico – topo - (LVAd, 7° 49' 28,61" S e 35° 1' 31,10" W). Os solos estudados são de textura média (AAd) e argilosa (LVAd), cuja atividade agrícola é a cana-de-açúcar, cultivada na área há vários anos. Foram realizadas análises físicas, químicas, mineralógicas e determinação do teor residual do herbicida Imazapic na camada de 0-20 cm e, em seguida, procederam-se aos ensaios de deslocamento miscível em colunas de solos saturadas. A figura 1 mostra as duas áreas de estudo.

Sobre os solos da região estudada, pode-se afirmar que são profundos, bem drenados e com diminuição da fertilidade natural devido ao intemperismo, clima quente e úmido, formando solos bastante evoluídos. O clima é denominado Tropical chuvoso com verão seco, com média anual de precipitação de 1.867 mm. A vegetação é composta por Floresta Subperenifólia de Restinga (CPRM, 2005).

**Figura 1. Localização das áreas onde foram amostrados os solos (AAd - 7°47'59,02"S e 35°0'18,45"O e LVAd - 7°49'28,61"S e 35°1'31,10"O).**



Google Earth Pro 7.1.5.1557.

### 3.2 Coleta e preparo das amostras

As amostras foram coletadas aleatoriamente em ziguezague na área com 10 amostras compostas na camada de 0-20 cm e em seguida levadas para o Laboratório de Avaliação de Contaminação do Solo (LACS) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) para a realização das análises necessárias.

As amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm para a obtenção de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Após a obtenção da TFSA, foram armazenadas em sacos plásticos, sendo outros preparos realizados nas amostras de acordo com a metodologia de cada análise.

### 3.3 Análises físicas

As análises físicas foram realizadas no Laboratório de Física do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Os atributos analisados foram: Granulometria, relação silte/argila, Densidade do solo ( $D_s$ ), Densidade das partículas ( $D_p$ ), Porosidade Total, Argila total e argila dispersa em água (ADA). Todas as análises foram realizadas conforme o manual de análises químicas de solo (EMBRAPA, 1997).

#### 3.3.1 Granulometria

As análises granulométricas foram realizadas com TFSA (Terra Fina Seca ao Ar) e dispersante hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L<sup>-1</sup>, agitando por 16 h em agitador tipo Wagner. O fracionamento da areia foi feito com peneira 0,053 mm (80 mash) e as frações de silte e argila foram recolhidas em provetas de 1000 mL e o volume completado até 960 mL. A fração argila foi determinada com densímetro e a fração silte determinada por diferença entre a massa total de areia e argila (EMBRAPA, 1997).

#### 3.3.2 Densidade do solo ( $\rho_s$ )

O solo foi coletado em estruturas indeformadas em anel de volume com o amostrador de Uhland e posteriormente seco em estufa a 105°C e pesado após 24 h. A densidade foi calculada através da fórmula:

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (10)$$

Onde  $\rho_s$  é a densidade do solo (kg dm<sup>-3</sup>),  $M_s$  é a massa de solo seco em estufa a 105°C (kg) e  $V_s$  é o volume do solo no cilindro (dm<sup>3</sup>).

### 3.3.3 Densidade da partícula ( $\rho_p$ )

A densidade da partícula foi calculada pelo método do balão volumétrico contendo solo seco em estufa a 105°C. Amostra de 20 g de solo foi posta em balão de 50 mL e o volume completado com álcool a 70%. O cálculo para a determinação da densidade da partícula foi realizado através da fórmula a seguir:

$$\rho_p = \frac{a}{50-b} \quad (11)$$

onde  $\rho_p$  é a densidade da partícula ( $\text{g cm}^{-3}$ ),  $a$  é o solo seco em estufa;  $b$  igual ao volume (mL) de álcool etílico.

### 3.3.4 Porosidade total ( $\varepsilon$ )

A porosidade total foi calculada usando valores de densidade da partícula e da densidade do solo, conforme a expressão:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_p}\right) 100 \quad (12)$$

onde  $\varepsilon$  é a porosidade total (%),  $\rho_p$  a densidade da partícula e  $\rho_s$  é a densidade do solo.

## 3.4 Análises químicas

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Fertilidade do Solo e no Laboratório de Avaliação da Contaminação do Solo – LACS, ambos do Departamento de Energia Nuclear – DEN da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e consistiram na determinação do pH,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , P,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{+3}$ , ( $\text{H}^+ + \text{Al}^{+3}$ ), carbono orgânico, Capacidades de Trocas Catiônicas Efetiva e Potencial (CTC-ef, CTC-pot), saturação por bases, alumínio, sódio. Todas as análises foram realizadas conforme o manual de análises químicas de solo (EMBRAPA, 2009).

### 3.4.1 pH em água e em KCl

As determinações do pH em água e KCl 1 mol L<sup>-1</sup> foram realizadas através do potencial eletrônico por meio de eletrodo imerso em suspensão no solo na proporção de 1:2,5.

### 3.4.2 Carbono Orgânico

O Carbono Orgânico foi determinado pelo método de Walkley & Black modificado que se baseia na oxidação da matéria orgânica via úmida usando o Dicromato de Potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) seco em estufa a  $105^\circ C$  e dissolvido em meio sulfúrico, empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do aquecimento em chapa quente. Após a oxidação, todo o excesso de dicromato foi titulado com sulfato ferroso amoniacal ( $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.4.3 Fósforo Disponível

O Fósforo disponível foi determinado em solução Mehlich-1 a partir de leituras em curva padrão e extrato do solo em fotocolorímetro no comprimento de onda de 660 nm.

### 3.4.4 Complexo Sortivo

As análises de Cálcio, Magnésio e Alumínio trocáveis extraível foram realizadas através de extração com solução de Cloreto de Potássio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), na proporção de 1:10 entre o solo e o extrator. A determinação do Cálcio e do Magnésio forma realizados por espectrofotometria de absorção atômica e o Alumínio extraível por titulação, na presença do indicador azul de bromotimol, com NaOH ( $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ) como titulador.

O Potássio e o Sódio trocáveis foram determinados diretamente no extrato do solo obtido com a mistura de HCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $H_2SO_4$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  (Mehlich-1), por fotometria de chama.

### 3.4.5 Ferro e Alumínio extraídos por DCB e Oxalato ácido de amônio

Amostras de argila do LVAd e AAd foram maceradas em almofariz de ágata e realização das extrações químicas. Para a extração de Fe e Al relativo aos óxidos de ferro pedogênicos ( $Fe_d$ ), utilizou-se o método do Ditionito-Citrato-Bicarbonato de sódio (DCB) a  $70^\circ C$ . Foram realizadas 3 extrações sucessivas, empregando o método descrito por Mehra & Jackson (1960) e modificações realizadas por Inda Junior & Kämpf (2003).

Para extração de Fe relativo aos óxidos de ferro de baixa cristalinidade ( $Fe_o$ ) a extração foi realizada com solução de oxalato ácido de amônio ( $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ )  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  a pH 3 no escuro e numa única extração (Schwertmann, 1964).



### 3.5 Análises mineralógicas

A análise mineralógica consistiu na determinação por difração de raios-X os minerais predominantes nos solos.

As análises foram realizadas por difratometria de raios-X (DRX) em amostras de argila montadas na forma de pó não orientado (suporte de metal) e orientadas (suporte de vidro), em equipamento XRD 6100 da Shimadzu do Laboratório de Cristalografia e Micromorfologia da Unidade Acadêmica de Garanhuns (UAG/UFRPE) (figura 2).

**Figura 2. Difratormetro de raios-X (DRX)**



Fonte: Silva, 2016

A argila foi previamente macerada em almofariz de ágata e os espectros de DRX foram obtidos na seguinte configuração: Velocidade de  $1^\circ \text{ min}^{-1} (2\theta)$ ; amplitude de  $5$  a  $50^\circ (2\theta)$ ; radiação de  $\text{Cu K}\alpha$  a  $30 \text{ kV}$  e  $30 \text{ mA}$  e com monocromador de grafite. As amostras montadas em suporte de vidro foram submetidas aos pré-tratamentos de eliminação de óxidos de ferro por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (MEHRA & JACKSON, 1960) e saturação com K, para posterior aquisição dos espectros nas temperaturas de  $25$ ,  $350$  e  $500^\circ\text{C}$  (JACKSON, 1975).

Os critérios empregados para a interpretação dos difratogramas foram baseados no espaçamento interplanar ( $d$ ) e no comportamento dos picos de difração frente aos tratamentos de saturação, conforme apresentado por Jackson (1975), Brown & Brindley (1980) e Moore & Reynolds (1989).

### 3.6 Uso de herbicidas nas áreas de cultivo de cana-de-açúcar

O herbicida Imazapic (princípio ativo no produto comercial Plateau da BASF) é geralmente aplicado ao solo como pré-emergente no cultivo da cana na mata norte do estado e também usado associado a outros herbicidas como: o isoxaflutole, imazapyr, amicarbazone, diuron, hexazinone, sulfentrazone, entre outros, ou de aplicações isoladas do Imazapic, no controle de plantas daninhas.

No Latossolo Vermelho Amarelo distrófico - LVAd são aplicados 150 g ha<sup>-1</sup> do herbicida Provence (i.a. isoxaflutole 75%) mais 160 g ha<sup>-1</sup> do herbicida Plateau (i.a. Imazapic 70%) em um volume de calda (água mais produtos diluídos) de 180 L ha<sup>-1</sup>, ou seja, em cada 180 litros de calda de pulverização tem-se 0,15 kg de Provence e 0,16 kg de Plateau.

No Argissolo Amarelo distrófico - AAd, as dosagens utilizadas são de 150 g ha<sup>-1</sup> de Plateau mais 150 g ha<sup>-1</sup> de Dinamic (i.a. Amicarbazone 70%), sendo utilizados 150 L ha<sup>-1</sup> de volume de aplicação. As últimas aplicações nas duas áreas de estudo foram realizadas em janeiro de 2015.

### 3.7 Ensaio experimental em colunas de solo

A montagem dos experimentos em colunas de solo, consistiu em: colunas de solos deformadas, uma balança eletrônica de precisão, reservatório contendo os solutos (traçador – KBr e Imazapic), reservatório de água desmineralizada, bomba peristáltica, composta de 12 vias, célula de detecção, coletor de frações e condutivímetro.

Os ensaios em condições de saturação constituem basicamente em deslocar certo volume de líquido  $V_0$  que ocupa o espaço poroso contido em uma coluna de solo, por meio de uma solução contendo o soluto (traçador ou soluto interativo) de concentração  $C_0$ , a uma velocidade aparente média  $v$ . O soluto se difunde ao mesmo tempo em que infiltra, a velocidades variáveis, através dos poros do solo, originando a formação de uma zona de mistura característica do estado de dispersão do soluto. Segue-se a progressão do avanço do soluto, medindo-se a concentração  $C$  do efluente no curso do tempo. A evolução da razão  $C/C_0$  em função do número de volumes de poros ( $V/V_0$ ) do efluente coletado fornece a curva de avanço do soluto (comumente chamado de BTC – Breakthrough curve).

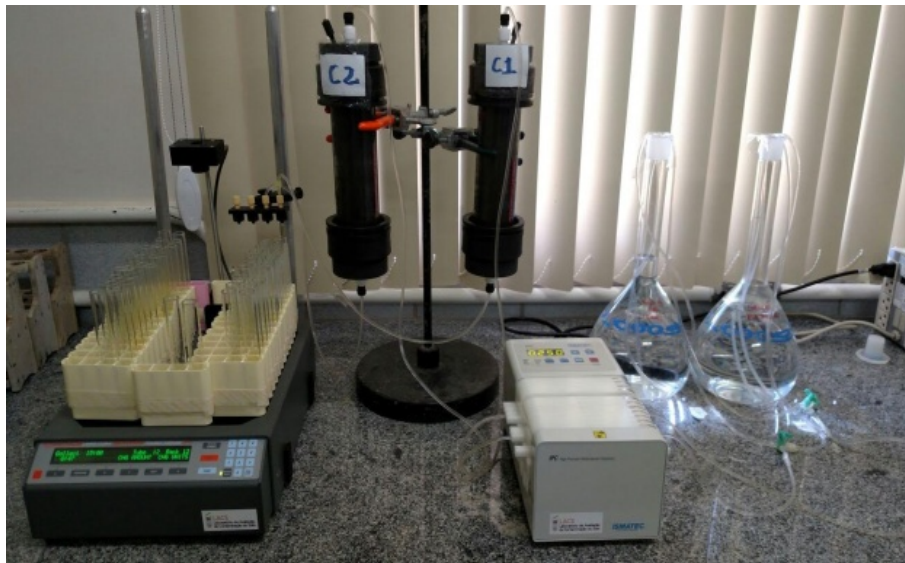
Os ensaios para a caracterização das propriedades hidrodinâmicas e hidrodispersivas foram realizados um único fluxo para cada solo, definido a partir do valor da condutividade

hidráulica saturada. A determinação dos parâmetros hidrodispersivos foi realizada a partir do modelo de convecção dispersão (CDE), utilizando-se o programa CXTFIT 2.0 (Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field tracer Experiments) desenvolvido por Parker & van Genuchten (1984).

A matriz sólida foi considerada indeformável, homogênea e isotrópica, com a fase líquida contínua, isotérmica e incompressível. O escoamento foi considerado unidirecional. O Brometo de Potássio (KBr) foi o traçador usado na caracterização hidrodispersiva dos solos. O brometo ( $\text{Br}^-$ ) é um soluto não reativo, indicado por não ser adsorvido pela maioria dos solos, característica desejada para um traçador. A molécula usada (soluto reativo) nos ensaios de colunas de solo foi o Imazapic comercial da marca Plateau (BASF).

Utilizou-se colunas de vidro com as dimensões de 20,5 cm de altura e 5 cm de diâmetro; bomba peristáltica; 2 mmol  $\text{L}^{-1}$  de solução eletrolítica de  $\text{CaCl}_2$ ; traçador KBr a 1 mol  $\text{L}^{-1}$ ; um coletor de frações de marca SPECTRUM CF-2 com capacidade para 87 tubos (figura 3). O acondicionamento do solo nas colunas foi feito em camadas de aproximadamente 5 cm levemente compactadas, em seguida, as colunas foram saturadas utilizando uma solução eletrolítica a 2 mmol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ , próxima à da solução do solo, para que os colóides do solo não sofressem desestabilização, comprometendo a permeabilidade devido à diminuição da força iônica (ROY & DZOMBAK, 1995).

**Figura 3. Ensaio experimental do transporte de solutos em colunas de solo saturadas.**



Fonte: o próprio autor.

A alimentação da coluna de solo foi realizada através da bomba peristáltica e o efluente da coluna coletados com um coletor de frações. Após a saturação completa da coluna, foram passados dois volumes de poro da solução eletrolítica (CaCl<sub>2</sub>) e um volume de poro do KBr em regime de fluxo constante descendente. As vazões, definidas a partir dos valores da condutividade hidráulica saturada para cada ensaio, foram calculadas a partir da média dos 10 (dez) primeiros volumes coletados quando da passagem da solução eletrolítica.

As soluções efluentes de KBr foram determinadas em condutivímetro e as do Imazapic foram determinadas por meio de High Performance Liquid Chromatography (HPLC) - cromatografia líquida de alta eficiência.

### 3.8 Modelos de transferência no meio poroso

As curvas de eluição do KBr foram ajustadas ao modelo de convecção-dispersão (CDE) e as curvas do Imazapic foram ajustadas pelo modelo de não-equilíbrio químico (CDE-2 Sítios de Sorção), ambas utilizando o programa CXTFIT 2.0 (*Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field tracer Experiments*) (TORIDE et al., 1995).

#### 3.8.1 Modelo convecção dispersão (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:

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta \cdot v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1}^n \phi_j (C, S, \dots) \quad (13)$$

sendo  $C$  a concentração do soluto na solução [ $M L^{-3}$ ];  $S$  a fração adsorvida [ $M M^{-1}$ ];  $\rho_d$  a densidade do solo [ $M L^{-3}$ ];  $D$  o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [ $L^2 T^{-1}$ ];  $t$  o tempo [ $T$ ];  $x$  a coordenada espacial [ $L$ ];  $\phi_j$  os termos de fonte e sumidouro [ $M L^{-3} T^{-1}$ ];  $v$  é a velocidade média da solução [ $L T^{-1}$ ] e  $\theta$  é a umidade volumétrica [ $L^3 L^{-3}$ ]. Admitindo que a massa injetada é igual a massa recuperada, o termo  $\phi_j$  é nulo.

### 3.8.2 Estimativa de sorção: Coeficiente de partição ( $K_d$ )

A sorção foi avaliada por meio da estimativa do coeficiente de partição ( $K_D$ ) calculado através da relação entre a concentração do herbicida em solução e aquela sorvida ao solo. O  $K_D$  é estimado pela equação a seguir:

$$K_D = \frac{S}{C_{eq}} \quad (14)$$

onde  $K_D$  é o coeficiente partição e  $S$  e  $C_{eq}$  representam a espécie química adsorvida e a concentração que permanece na solução de equilíbrio respectivamente.

### 3.8.3 Coeficiente de adsorção normalizado para o teor de carbono orgânico ( $K_{oc}$ )

O teor de carbono orgânico do solo é um importante atributo para prever a intensidade de adsorção, o coeficiente de adsorção uma vez normalizado pelo teor de matéria orgânica, passa a ter valores independentes do tipo de solo (WAGENET & RAO, 1990; OLIVEIRA & REGITANO, 2009). A normalização de  $K_D$  para o teor de C orgânico foi calculada conforme a relação:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} 100 \quad (15)$$

onde  $f_{oc}$  indica o teor ( $\text{dag kg}^{-1}$ ) de C orgânico do solo.

### 3.8.4 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 interação entre soluto e matriz sólida do solo e indica os sítios de sorção para o qual o equilíbrio é instantâneo com a fase móvel líquida e  $(1-f)$  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 ocorre conceitualmente em dos tipos de sítios de sorção  $S_1$  e  $S_2$  sendo:

$$S_1 = fK_D C \quad (16)$$

$$S_2 = (1 - f)K_D C \quad (17)$$

$$S = S_1 + S_2 = K_D C \quad (18)$$

onde  $C$  é a concentração do soluto na solução [ $M L^{-3}$ ];  $S$  é a concentração do soluto 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:

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = f K_D \frac{\partial C}{\partial t} \quad (19)$$

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

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \alpha[(1-f)K_D C - S_2] \quad (20)$$

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 (13) é dada por:

$$\rho_d \frac{\partial S_1}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial S_2}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1} \phi_j \quad (21)$$

Substituindo a equação (19) na equação (21), o modelo CDE-2 Sítios de Sorção é representado por:

$$\left(1 + \frac{f \rho_d K_D}{\theta}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{\partial S_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} + \sum_{j=1} \phi_j \quad (22)$$

As equações (13) e (22) na forma adimensionalizada ficam:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1-f)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (23)$$

e as equações envolvendo cinética de troca (equação 18):

$$(1-\beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2) \quad (24)$$

sendo  $\beta$  o coeficiente de partição,  $T$  o tempo adimensionalizado;  $Z$  coordenada espacial adimensionalizada;  $C_1$  e  $C_2$  concentração adimensionalizada nos dois sítios de sorção (instantâneo ou cinético) respectivamente,  $R$  o fator de retardo;  $\omega$  o coeficiente de Damköler;  $Pe$  o número de Péclet.

**Tabela 4. Equações de transporte adimensionais (modelos CDE e CDE-2 Sítios de Sorção):**

Parâmetro	Modelo	
	Um sítio	Dois sítios
<b>T</b>	$\frac{vt}{\ell}$	$\frac{vt}{\ell}$
<b>Z</b>	$\frac{x}{\ell}$	$\frac{x}{\ell}$
<b>Pe</b>	$\frac{vt}{D}$	$\frac{vt}{D}$
<b>R</b>	$1 + \frac{\rho_d K_D}{\theta}$	$1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta}$
<b><math>\beta</math></b>	$\frac{1}{R}$	$\frac{\theta + \rho_d f K_D}{\theta + \rho_d K_D}$
<b><math>\omega</math></b>	$\frac{\alpha(R - 1)L}{v}$	$\frac{\alpha(1 - \beta)RL}{v}$
<b><math>C_1</math></b>	$\frac{C}{C_o}$	$\frac{C}{C_o}$
<b><math>C_2</math></b>	$\frac{S_2}{K_d C_o}$	$\frac{S_2}{(1 - f) K_d C_o}$

sendo  $x$  o comprimento da coluna;  $C_0$  a concentração inicial aplicada e  $\alpha$  é a taxa de decaimento de primeira ordem.

As condições de contorno para a solução da equação (21) são:

Condição inicial:

$$C_1(Z, 0) = C_2(Z, 0) = 0 \quad (25)$$

Condição de contorno:

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial C_1}{\partial Z} + C_1 = \begin{cases} 1 & \text{para } 0 < T \leq T_0 \\ 0 & \text{para } T > T_0 \end{cases} \quad (26)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial Z} \Big|_{L, T \rightarrow \infty} = \frac{\partial C_2}{\partial Z} \Big|_{L, T \rightarrow \infty} = 0 \quad (27)$$

### 3.9 Parâmetros de transporte

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 ( $q/\theta_s$ ) e mantida fixa nos ajustes, sendo  $\theta_s$  a umidade volumétrica na saturação. O valor do fator de retardo,  $R$ , foi estimado observando-se as curvas experimentais de eluição, sendo utilizado como valor de entrada no programa CXTFIT (TORIDE et al., 1995) para a identificação dos demais parâmetros ( $D$ ,  $R$ ,  $\beta$  e  $\omega$ ) (CDE-02 Sítios de Sorção).

#### 3.9.1 Estimativa de lixiviação através do índice GUS

Para estimar a lixiviação do Imazapic, foi usado o índice GUS proposto por Gustafson (1989). O índice GUS representa um índice empírico adimensional baseado no valor de  $K_{oc}$  ( $L \text{ kg}^{-1}$ ) e do tempo de meia-vida  $t_{1/2}$  (dias). Quando o índice GUS  $< 1,8$  o herbicida é considerado não lixiviável enquanto que índices superiores a 2,8 são considerados lixiviáveis e, valores entre 1,8 e 2,8 são de comportamento intermediário. O índice GUS foi calculado pela a equação seguinte:

$$GUS = \log t_{1/2} (4 - \log K_{oc}) \quad (28)$$

#### 3.9.2 Desenvolvimento experimental

##### 3.9.2.1. Determinação do teor de herbicida Imazapic residual no solo sob cultivo de cana-de-açúcar.

A extração de resíduo de Imazapic no Argissolo Amarelo distrófico (AAd) e no Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) foi realizado pesando-se 5g de TFSA em tubos Falcon. Foi utilizado 10 mL de acetonitrila (9:1, v/v) como solvente para extração do herbicida Imazapic.

O ajuste do pH é um fator importante no processo de extração de herbicida, o pH do solvente foi reduzido para 2,0 com solução aquosa de ácido fosfórico (1:1, v/v). Esse ajuste é indicado para herbicidas do grupo das imidazolinonas (FURLONG, 2000; VIGNA et al., 2006;



GONÇALVES, 2007). Após 20 minutos de agitação horizontal os tubos foram centrifugados a rotação de 3600 rpm por 10 minutos, o sobrenadante foi removido e transferido para recipiente de vidro. Em seguida, o teor de Imazapic no solo foi determinado em HPLC.

### 3.9.2.2 Padrão Analítico do herbicida Imazapic

A tabela abaixo apresenta o tipo de herbicida, fornecedor, grau de pureza e o CAS (Chemical Abstracts Services) do padrão analítico e o fornecedor:

**Tabela 5. Padrão Imazapic.**

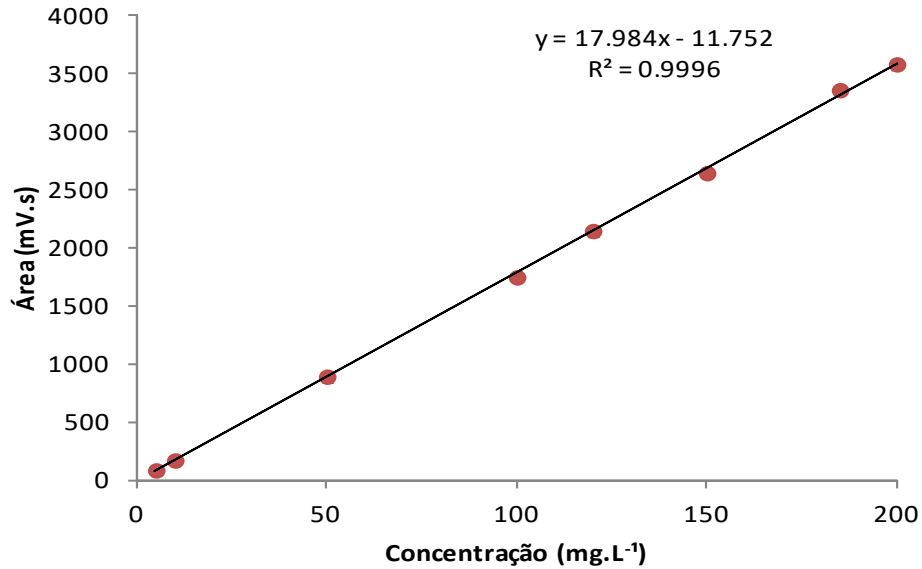
<b>Padrão analítico sólido</b>	
Herbicida	Imazapic
Fornecedor	Accustandard, Inc
Grau de pureza	99,5%
CAS	104098-48-8

A concentração analítica estoque de 250 mg foi preparada através de dissolução em acetonitrila e armazenada em fracos âmbar a temperatura de -18 °C.

### 3.9.2.3 Curva analítica e linearidade

A quantificação da solução de equilíbrio ( $C_{eq}$ ) do produto comercial ( $\text{mg L}^{-1}$ ) foi realizado pelo método do padrão interno. Sendo assim, a partir da solução estoque de 250 ( $\text{mg L}^{-1}$ ) foram preparadas soluções de trabalho em acetonitrila utilizadas para a construção das curvas analíticas para o HPLC. A partir das diluições com água deionizada da solução estoque foram preparadas soluções do herbicida Plateau (Imazapic) nas concentrações de 10, 50, 100, 150 e 200 ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Com a curva foi possível relacionar as áreas dos picos em concentração em ( $\text{mg L}^{-1}$ ), bem como pode-se observar a sensibilidade do detector e a capacidade de fornecer dados diretamente proporcionais a concentração da molécula usada no experimento dentro de níveis conhecidos de aplicação como coeficiente de determinação ( $r^2$ ) a linearidade do HPLC. O  $r^2$  da curva de linearidade foi igual a 0,991 indicando uma excelente qualidade da curva ajustada aos pontos experimentais conforme a figura 4.

**Figura 4. Curva analítica preparada a partir da solução estoque de 250 (mg L<sup>-1</sup>) e diluídas em concentrações que variaram de 10 a 200 (mg L<sup>-1</sup>) de Imazapic com 99,5% de grau de pureza.**



#### **3.9.2.4 Fase móvel, vazão e comprimento de onda.**

A fase móvel utilizada consistiu em uma mistura de acetonitrila:água (60:40, v/v), acidificada a pH 3,0 com ácido fosfórico (1:1, v/v), vazão de cerca de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. O comprimento de onda máximo para a detecção foi de 212 nm.

#### **3.9.2.5 Análise cromatográfica por cromatografia líquida de alta precisão com detector Diodo Array (HPLC-DAD)**

As análises cromatográficas por HPLC-DAD foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Atributos físicos

Os atributos físicos estão expostos na tabela 6. De acordo com os valores dos atributos físicos, há predomínio da fração areia na TFSA na camada superficial (0-20 cm) do LVAd e do AAd, apresentando 486 e 854 g kg<sup>-1</sup> respectivamente, sendo a areia grossa superior aos teores de areia fina principalmente no AAd. O predomínio da areia total sobre as demais frações e da relação entre areia total e a areia fina infere sobre a resistência do material de origem aos agentes de intemperismo físicos e químicos, mesmo em condições climáticas que favorecem esse fenômeno. Os baixos teores de argila e os elevados teores de areia, na camada superficial de 0-20 cm no AAd, denota um desenvolvimento mais incipiente do solo, o que pode estar relacionado com a composição mineralógica do material de origem, com predomínio de minerais mais resistentes como o quartzo.

A relação silte/argila (S/A) apresenta valor mais baixo no AAd (0,42) comparado com o LVAd (0,71). A relação S/A é um índice importante na avaliação dos estágios de intemperismo dos solos, onde valores de S/A > 1 faz referência a um indicativo de solos jovens (JACOMINE, 2005; CAMPOS et al. 2012). Quanto menor a relação S/A maior a concentração de argila. Esta fração, devido a sua característica coloidal, tem uma área superficial específica bem maior, providas de cargas elétricas que participa da adsorção de substâncias como íons e/ou moléculas.

A textura do solo é fundamental no potencial de adsorção de pesticidas, sobretudo herbicidas de pré-emergência que são aplicados diretamente sobre a superfície do solo. Segundo Neto (2014), solos com textura arenosa favoreceu a maior lixiviação do Imazapic no solo, os minerais de argila e a matéria orgânica afetaram a adsorção da molécula. Fermino (2008) observou maior lixiviação do Imazapyr em solos de textura arenosa em relação a solo argiloso.

**Tabela 6. Atributos físicos dos solos estudados, mata norte de Pernambuco.**

0-20 ---cm---	Granulometria da TFSA					$\rho_p$ g cm <sup>-3</sup>
	Areia			Silte	Argila	
	Grossa	Fina	Total			
-----g kg <sup>-1</sup> -----						
<b>LVAd</b>	268	218	486	214	300	1,49
<b>AAd</b>	618	236	854	43	103	1,58

## 4.2 Atributos químicos

Os resultados da caracterização química dos solos são apresentados na Tabela 7. De acordo com os valores de pH em água, a camada superficial de 0-20 cm do LVAd e do AAd apresenta reações neutras (pH = 7,0) e ácidas (pH = 5,1) (FIGUEIREDO, 2013). A diferença nos valores de pH teve influência direta no processo de adsorção dos solos. Segundo Monquero (2010), solo argiloso com pH 6,0 apresentou maior potencial de lixiviação quando usado o mesmo solo com pH 4,7, sendo essa diferença mais evidente com o herbicida Imazapic. Também foi observado aumento de dessorção de Imazaquim com o aumento de pH (ROCHA et al., 2002; BARIZON, 2004). Essa característica, própria dos herbicidas do grupo químico das Imidazolinonas, ocorre devido a repulsão da molécula com as cargas negativas do solo, cargas elétricas predominantes em solos com pH próximos a neutralidade. Apenas para efeito de comparação, a faixa de pH que apresenta maior disponibilidade de nutrientes para a maioria das culturas se encontra entre 5,8 e 6,5, e para a cultura da cana-de-açúcar, a faixa de pH ideal encontra-se a níveis levemente ácidos em torno de 6,5 (IPA, 2015). Solo com pH muito baixo pode proporcionar toxidez do  $\text{Al}^{3+}$  e/ou deficiência de alguns minerais como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^{+}$  (CARVALHO et al., 2013). O pH 7,0 na camada superficial do AAd deve-se aos efeitos da adubação orgânica por meio de fertirrigação com vinhaça e prática de calagem. Os valores do pH em Cloreto de Potássio (KCl) foram inferiores aos valores de pH em água, resultando em  $\Delta\text{pH}$  negativos em todas as camadas, indicando predominância de cargas negativas no solo.

Nas duas áreas de estudo, as bases trocáveis tiveram valores de  $\text{Mg}^{2+}$  (LVAd) e  $\text{K}^{+}$  (AAd) de 1,46 e 2,02  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  respectivamente. Entre as bases, o  $\text{K}^{+}$  apresentou a maior concentração no AAd com 2,02  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ . O destaque observado para o  $\text{K}^{+}$  está relacionado com o acréscimo deste nutriente via vinhaça por fertirrigação, subproduto bastante rico em íons  $\text{K}^{+}$  e também disponibilizado através de adubação química. A soma de bases (SB) apresentou baixos valores variando entre 2,0 e 2,75  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  no LVAd e no AAd, respectivamente.

Os baixos valores de bases trocáveis conferem ao solo caráter eutrófico na camada superficial do AAd, com 64% de saturação por bases (V) e LVAd apresentando 28%, conferindo caráter distrófico. Os solos estudados apresentaram valores de saturação por bases baixa no LVAd (28%) e alta em AAd (64%).

Os teores de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Na}^{+}$  foram baixos, as concentrações de  $\text{Na}^{+}$  apresentaram baixos valores na camada estudada, o que pode estar associado a elevada precipitação que auxilia a lavagem de bases para as camadas subjacentes.

As concentrações de  $\text{Al}^{3+}$  foram de 0,2 e 0  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de solo no LVAd e no AAd, respectivamente. A Capacidade de Troca de Cátions efetiva (T) apresentou valores baixos, de 1,2 e 2,4  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  no LVAd e no AAd, respectivamente. O T elevado é um importante atributo do solo que pode influenciar a adsorção, no entanto, mesmo com maior valor de T, o AAd foi o solo com menos potencial de adsorção. A atividade de argila (T arg) foi menor que 27  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  para o LVAd e maior que 27  $\text{cmol}_c$  para o AAd, conferindo a este último argila de atividade alta (Ta). O tipo de argila determina a superfície específica dos coloides e tem influência direta na disponibilidade de sítios de sorção do solo. A concentração de Carbono Orgânico Total (COT) foi de 16,0  $\text{g kg}^{-1}$  de solo nas camadas superficiais para ambos os solos do LVAd e AAd. O Imazapic tem grande afinidade com a fração orgânica dos solos, bem como todos os demais herbicidas do grupo das imidazolinonas. O elevado teor de matéria orgânica nos dois solos favorece mais as interações hidrofóbicas do que mesmo as interações eletrostáticas entre os coloides do solo (BARIZON, 2004). Neste estudo, os teores de COT são iguais, portanto, não é um fator que pode ser utilizado para justificar as diferenças de comportamento da molécula no estudo de adsorção em colunas de solo.

**Tabela 7. Atributos químicos dos solos estudados da mata norte de Pernambuco.**

0-20 --cm--	pH		$\Delta$ pH	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H + Al	SB	T	T arg	PST	V	m	P	COT
	H <sub>2</sub> O	KCl															
								-----cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----					-----%-----		mg kg <sup>-1</sup> g kg <sup>-1</sup>		
<b>LVAd</b>	5,1	4,2	-0,9	0,37	1,46	0,07	0,11	0,2	5,2	2,0	7,2	24	3	28	9	20,3	16
<b>AAd</b>	7,0	5,7	-1,3	0,41	0,18	2,02	0,13	0	1,6	2,75	4,3	43	3	64	0	40,5	16

COT: carbono orgânico total; SB: Soma de bases; T: Capacidade de Troca de Cátions efetiva; T arg: Atividade de argila; Tb: Argila de atividade alta; V%: Saturação por Bases; m: Saturação por Alumínio; P: Fósforo. Fonte: O autor, 2016

#### 4.2.1 Interação do Imazpic com óxidos de Fe<sub>d</sub> e Fe<sub>o</sub>

Foram observados teores de óxidos de Fe (Fe<sub>d</sub> e Fe<sub>o</sub>) maiores para o LVAd, com valores de Fe<sub>d</sub> três vezes maior em relação ao Fe<sub>d</sub> do AAd (tabela 8). O maior potencial de adsorção do LVAd teve relação direta com os teores de óxidos. Neto (2014) encontrou alta correlação positiva entre teores de óxidos de Fe e o herbicida Imazpic, com teores de óxidos de Fe diretamente proporcionais a relação de adsorção de Plintossolo Háplico, Gleissolo Háplico e Latossolo Vermelho Amarelo.

Segundo Meurer (2010), os óxidos de Fe podem alterar a capacidade química do solo, apresentam carga variável, podem adsorver ânions e cátions, participa na retenção de poluentes. Regitano et al. (1997) estudando o Imazaquim, mesmo grupo químico do Imazapic, observaram expressiva relação entre a adsorção do Imazaquim e cargas positivas de superfícies de óxidos de Fe e Al devido a mecanismos de troca de ligantes e/ou formação de ligantes. Pusino et al. (1997) e Monquero et al. (2010) observaram que a presença de óxidos de Fe amorfo e matéria orgânica a pH < 5 são fortemente efetivos na retenção do Imazapyr, mesmo grupo químico do Imazapic.

**Tabela 8. Teores de óxido de Fe extraídos por DCB e Oxalato Ácido de Amônia.**

0-20 cm	DCB	Oxalato	Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	-----g kg <sup>-1</sup> -----		
LVAd	17,414	7,521	0,432
AAd	5,056	4,703	0,930

A Caulinita (Ct) e óxidos têm uma área superficial em torno de 8 e 4 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> respectivamente (BRADY & WEIL, 1999). Superfícies dos óxidos de Fe também influenciam na adsorção do Imazapic, ocorrendo principalmente por meio de troca aniônica e/ou formação de ligantes (KRAEMER et al., 2009). A diferença quantitativa de óxidos entre os solos estudados contribui para a formação de maior área superficial para o LVAd quando comparado com os óxidos de Ferro do AAd e, dessa forma, contribuindo para uma maior adsorção, permitindo a formação de forças de atração de maior intensidade da molécula de Imazapic no LVAd.

Em condições de pH elevado, os herbicidas do grupo das imidazolinonas podem ser repelidas pelas cargas negativas predominantes no solo, devido o predomínio de formas dissociadas de caráter aniônico (EL MADANI et al., 2003) e com isso aumentar a mobilidade do herbicida no pedoambiente. Não obstante, em solos muito intemperizados, há também formação de maiores teores de óxidos (MEURER, 2010), e o Imazapic pode interagir com cargas positivas da matéria orgânica (MO) e os óxidos de Fe (FIRMINO et al., 2008). Mesmo em pH elevado, o Imazapic pode ter uma adsorção elevada quando ocorre a combinação de fatores como teores elevados de MO e óxidos de Fe, que interage com argilominerais e altera as cargas superficiais, diminuindo as cargas positivas.

Os argilominerais como a caulinita (do tipo 1:1, não expansivo) pode não exercer grande influência na adsorção do Imazapic, já que têm cargas de atração que podem ser geradas em suas bordas pela dissociação de prótons  $H^+$ , facilitando a adsorção de herbicidas catiônicos (WEBER, 1980; LOUX et al., 1989; SILVA et al., 2007; OLIVEIRA JR & REGITANO, 2009; OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011; MATOS, 2014), que não é o caso do Plateau (com 70% de Imazapic) que é um herbicida ácido.

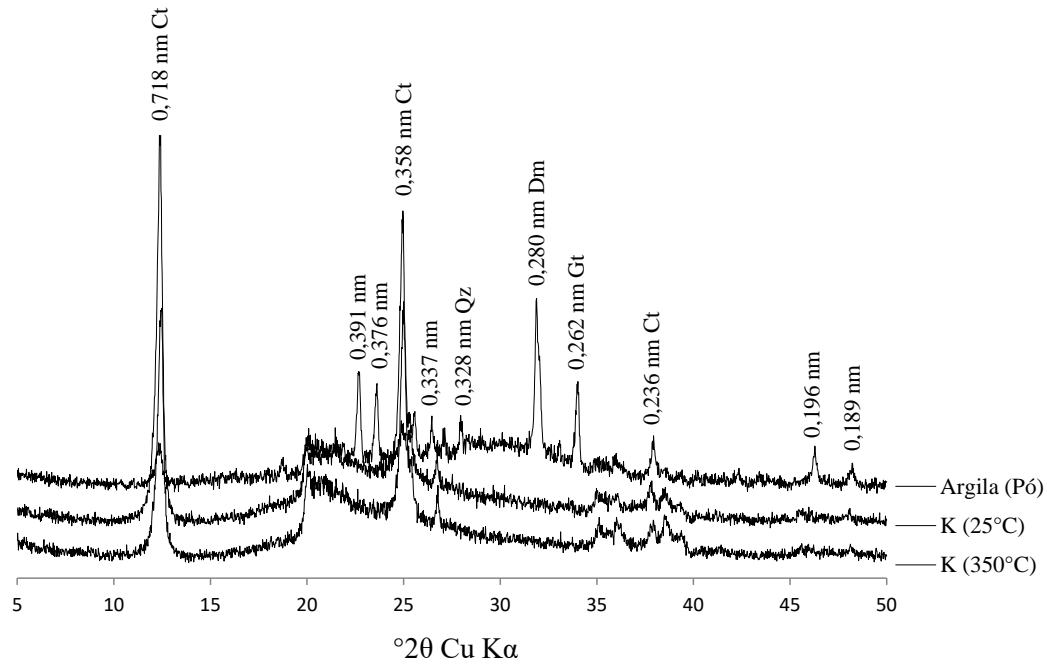
### **4.3 Atributos Mineralógicos dos solos**

De acordo com os resultados da análise por Difractometria de Raios-X (DRX) da fração argila, os solos apresentam uniformidade mineralógica, (Figuras 5 e 6). A fração argila do AAd e do LVAd são constituídas principalmente por caulinita, quartzo, goethita e hematita. Esses minerais são comuns em solos bem drenados e localizados em clima quente e úmido, que favorecem a formação de solos bastante intemperizados (processos de monossilicização). A identificação da caulinita (Ct) se deu por meio dos picos de difração relativos aos espaçamentos basais dos planos (001) e (002), que colapsaram após aquecimento a 550°C.

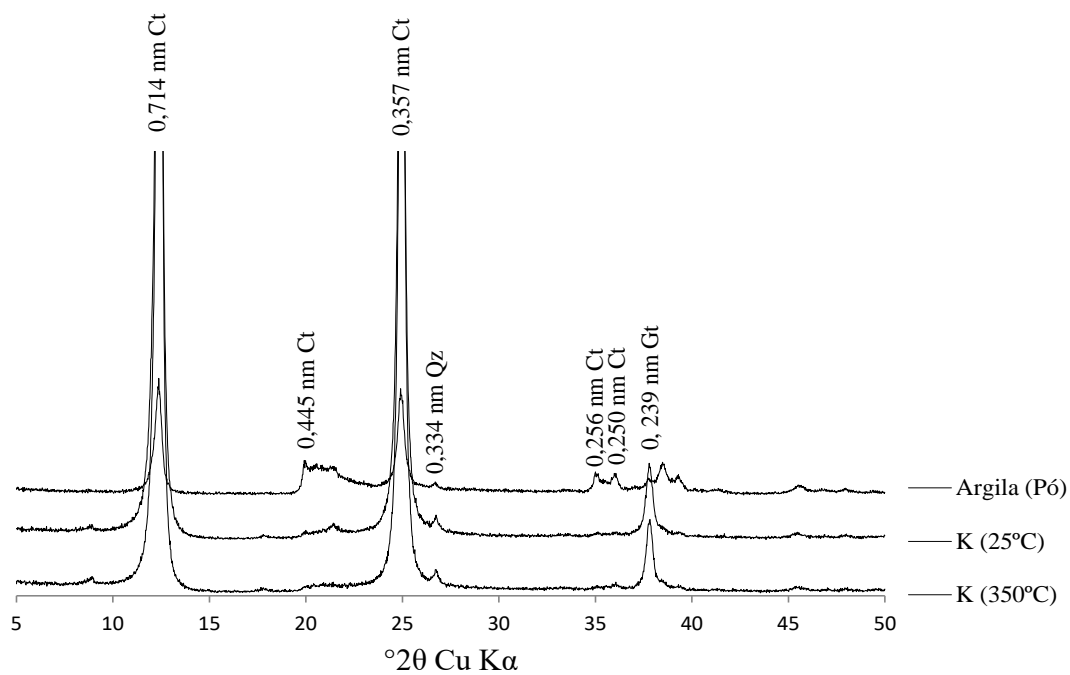
No AAd, a fração argila apresentou dolomita (Dm) na camada de 0-20 cm, provavelmente devido a aplicação de corretivos de pH para o cultivo da cana-de-açúcar. Picos não comuns em solos foram observados na argila em pó nas amostras das camadas de 0-20 cm do AAd. A ausência desses picos nos espectros de DRX após o tratamento das argilas (eliminação de carbonatos e desferrificação) pode ser resíduo de adubação mineral e/ou calcário, dissolvidos facilmente com o processo de tratamento da argila.



**Figura 5. Difratogramas de raios X da fração argila do AAd da camada 0-20 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Dm-dolomita; Gt-goethita).**



**Figura 6. Difratogramas de raios X da fração argila do LVAd da camada 0-20 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Gt-goethita).**

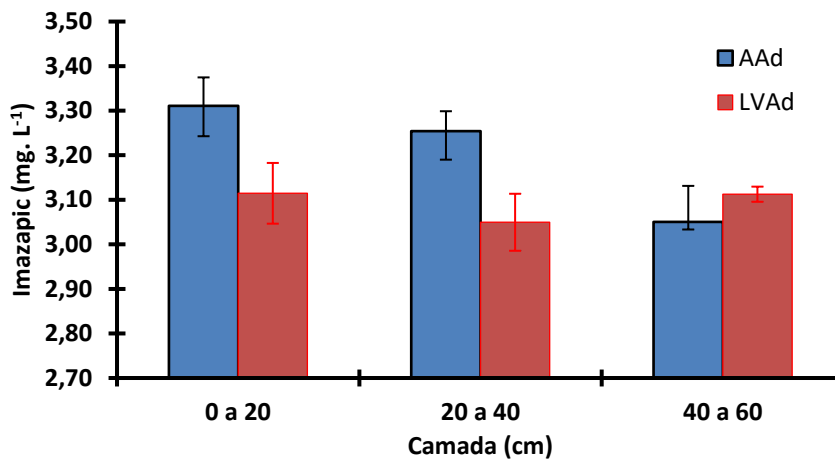


#### 4.4 Determinação do teor de Imazapic no solo

As concentrações encontradas foram semelhantes entre camadas, variando de 3,31 a 3,1 e 3,20 a 2,41 mg L<sup>-1</sup> no AAd e no LVAd, respectivamente (figura 7). De acordo com Silva (2016), foram encontrados presença do Imazapic nas profundidades de 0-20, 20-40 e 40-60 cm tanto no LVAd como no AAd, indicando lixiviação da molécula para as camadas mais profundas, como mostra a figura 10.

A molécula presente nos solos apresentou uma tendência de comportamento distinto nos dois solos estudados, enquanto que no AAd a concentração do Imazapic assume comportamento decrescente, diminuindo em profundidade, no LVAd a concentração é ligeiramente maior na camada superficial se mostrando praticamente constantes nas camadas de 20-40 e 40-60 cm.

**Figura 7. Extração de resíduo de Imazapic no AAd e LVAd.**



Fonte: Silva (2016)

A menor concentração de Imazapic nas camadas mais profundas do AAd pode estar relacionada com a compactação do solo, impedindo que o mesmo se desloque para camadas mais profundas.

A presença da molécula de Imazapic em todas as camadas do solo, inclusive nas camadas mais profundas, infere sobre a baixa adsorção a fase mineral do solo, seu potencial de lixiviação e sua disponibilidade no ambiente. Segundo Correia et al. (2007), a maior capacidade de adsorção do solo representa um fator decisivo na ocorrência de compostos químicos no ambiente, pois a capacidade de adsorção da molécula ao solo define seus efeitos ecotoxicológicos, toxicológicos e sua capacidade de biodegradação. Uma das características químicas que potencializa a persistência do Imazapic no solo são os valores de  $K_d$  e seu tempo

de meia-vida. Segundo Monquero (2010), o tempo de meia-vida do Imazapic é maior que 180 dias.

## 4.5 Transporte de solutos em colunas de solo

Os ensaios de deslocamento miscível do KBr e do Imazapic foram realizados com duas repetições (R1 e R2) para cada ensaio e colunas do AAd e LVAd.

### 4.5.1 Traçador (KBr)

Os parâmetros definidos e determinados utilizados nos ensaios de deslocamento miscível em colunas de solo para a caracterização hidrodispersiva dos solos utilizando o traçador KBr estão expostos na tabela 9. Os ensaios foram realizados nas vazões de 0,324 e 0,245 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> para o LAVd e o AAd respectivamente.

**Tabela 9. Parâmetros determinados experimentalmente para os ensaios de deslocamento miscível do KBr no LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico (LVAd) e ARGISSOLO AMARELO Distrófico (AAd).**

0-20 cm	$\rho_s$ (g cm <sup>-3</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> )	$\theta_s$ (cm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )	$q$ (cm h <sup>-1</sup> )	$v$ (cm h <sup>-1</sup> )	$T_{pulso}$ (h)
<b>Argissolo Amarelo distrófico</b>						
R1	1,58	151,15	0,375	0,764	2,03	10,08
R2	1,58	146,36	0,364	0,772	2,12	9,88
<b>Latossolo Vermelho Amarelo distrófico</b>						
R1	1,49	163,42	0,411	0,805	1,96	8,40
R2	1,46	168,25	0,423	1,011	2,39	8,65

$\rho_s$  – densidade do solo,  $V_p$  – volume de poros,  $\theta_s$  - umidade volumétrica saturada,  $q$  – densidade de fluxo,  $v=q/\theta_s$  – velocidade média da água nos poros e  $T_{pulso}$ - tempo de aplicação de pulso.

Os valores dos parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE a partir dos ensaios com KBr (traçador) para o AAd e o LVAd estão expostos na tabela 10.

**Tabela 10. Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr.**

0-20 cm	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ )	$R$ -	$r^2$ -	$\lambda$ (cm)	$Pe$ -	$K_d$ ( $\text{g kg}^{-1}$ )
<b>Argissolo Amarelo distrófico</b>						
<b>R1</b>	1,365±0,030	0,85±0,002	0,998	0,672	30,5	0,000
<b>R2</b>	0,831±0,060	1,07±0,005	0,981	0,392	52,3	0,016
<b>Latossolo Vermelho Amarelo distrófico</b>						
<b>R1</b>	0,417±0,032	1,04±0,004	0,981	0,213	96,2	0,011
<b>R2</b>	0,970±0,060	1,02±0,004	0,989	0,406	50,5	0,005

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

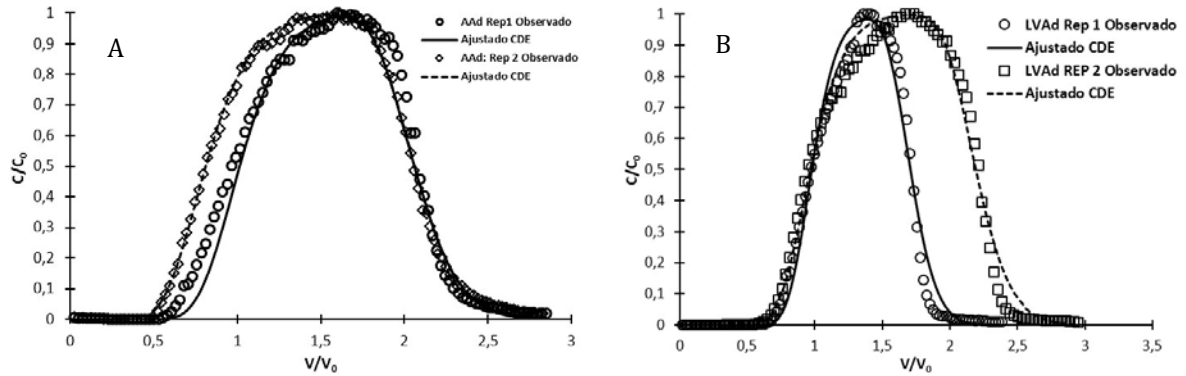
Para estudos de colunas em meio saturado, onde toda a água é considerada móvel, a curva de eluição de um traçador ideal passa pelo ponto 0,5 C/C<sub>0</sub>; 1,0 V/V<sub>0</sub>, isto é,  $R = 1$ . Os valores de  $R$  para o traçador utilizado (KBr) estiveram próximos a unidade (1) para as duas repetições do LVAd e para a repetição 2 (R2) do AAd. No entanto, o valor de  $R$  para a repetição 1 do AAd foi de 0,85. 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; SCHULIN 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 (SCHULIN 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). É provável que tanto as regiões de água-imóvel como a exclusão aniônica tenham contribuído para o aparecimento mais cedo do brometo na saída da coluna de solo, com  $R = 0,85$ .

O modelo CDE descreveu adequadamente as curvas de eluições dos ensaios com o KBr, com coeficientes de determinação acima de 0,98. Nkedi-Kizza et al. (1989) afirmaram que 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. 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 do comportamento de duas regiões de água móvel e imóvel (não-equilíbrio físico) para ambos os solos; neste caso, os parâmetros obtidos com o modelo CDE são suficientes para descrever o comportamento hidrodispersivo dos solos estudados.

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica ( $D$ ) variou de 0,42 a 1,36 nos dois solos estudados, sendo a média maior para o AAd (1,098  $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ ) do que para o LVAd (0,694  $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ ).

1). O número de Péclet mostra que o processo predominante em todos os ensaios foi a convecção ( $Pe > 10$ , Novy-Quadri, (1993) com valores superiores a 30.

**Figura 8.** Curvas de eluição do KBr experimentais e ajustadas com o modelo CDE para o A) Argissolo Amarelo distrófico (AAd) e B) Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVAd).



Os valores calculados do coeficiente de partição ( $K_d$ ) foram próximos a zero para o KBr, indicando uma interação quase nula, essa baixa interação é o que se espera de um bom traçador.

#### 4.5.2 Herbicida Imazapic

Os parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo modelo CDE – dois sítios de sorção nas para o LVAd e o AAd estão expostos na tabela 11.

**Tabela 11.** Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE – dois sítios de sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução do Imazapic.

0-20 cm	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$ )	$R$ -	$\beta$ -	$\omega$ -	$r^2$ -	$\lambda$ (cm)	$Pe$ -
<b>Argissolo Amarelo distrófico</b>							
<b>R1</b>	1,15±0,11	1,35±0,23	0,75±0,01	0,0212±0,0018	0,996	0,566	36,2
<b>R2</b>	2,33±0,11	1,23±0,72	0,99±0,58	0,00002±0,0009	0,996	1,099	18,7
<b>Latossolo Vermelho Amarelo distrófico</b>							
<b>R1</b>	12,49±8,99	1,56±0,20	0,65±0,20	0,030±0,025	0,954	6,37	3,22
<b>R2</b>	11,65±9,14	1,77±0,14	0,57±0,20	0,093±0,025	0,953	4,87	4,21

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

Os valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica ( $D$ ) foram maiores para os ensaios de deslocamento miscível da solução do Imazapic para o LVAd.

A dispersividade ( $\lambda$ ) foi menor para a camada franco-arenosa do AAd e maior para a camada fraco-areno-argilosa do LVAd. O valor médio da dispersividade para o LVAd chega a ser 4 vezes superior do que o calculado para o AAd.

Os valores do fator de retardo para o AAd e o LVAd variaram de 1,23 a 1,35 e 1,56 a 1,77 respectivamente, indicando que o AAd teve uma interação ligeiramente menor que o LVAd. Além do fator de retardo, as formas das curvas assimétricas evidenciam o não-equilíbrio químico devido a dois sítios de sorção (um a equilíbrio instantâneo e outro seguindo uma cinética de dessorção de primeira ordem).

O número de  $Pe$ , maior no AAd, indica o predomínio do processo convectivo ( $Pe > 10$ ) enquanto no LVAd, o processo predominante foi o difusivo ( $Pe < 10$ ), onde houve cinética lenta e maior interação do Imazapic com o solo.

O fator de retardo foi, em média, 29% maior com o Imazapic para o LVAd comparado ao AAd. O comportamento da curva de eluição para o AAd (Figura 14 A) foi quase o de um traçador, não apresentando um comportamento de cinética no processo de dessorção dependente do tempo. Já para o LVAd, este comportamento é bem nítido, sendo bem representado por uma cinética de dessorção de 1ª ordem.

O parâmetro  $\beta$  representa o coeficiente de partição, ou seja, a fração de soluto que participa do processo de adsorção em equilíbrio instantâneo. Neste caso, a participação do Imazapic na interação em equilíbrio instantâneo foi maior, em valores médios, no AAd do que no LVAd. Esse comportamento está associado ao menor teor de Argila e óxidos de  $Fe_d$  e  $Fe_o$  e maior valor de pH (7,0) no AAd, fatores químicos determinantes na interação molécula/solo. Mesmo tendo maior atividade de argila ( $43 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ), quase o dobro do valor comparado com LVAd, o AAd apresentou maior equilíbrio instantâneo e menor reação com a molécula de Imazapic.

Os valores de  $K_d$  teve variação de 0,083 a 0,086 e 0,15 a 0,21  $\text{L kg}^{-1}$  no AAd e LVAd respectivamente, conforme apresentado na tabela 13. O coeficiente de transferência de massa  $\alpha$  aumentou com o aumento do grau de não-equilíbrio químico na sorção ( $1-f$ ) (Tabela 12). Segundo Gaber et al. (1995), valores altos de  $\alpha$  indicam a presença de uma cinética lenta de sorção. O coeficiente de transferência de massa ( $\alpha$ ) foi maior para LVAd, onde houve aumento nas condições de não-equilíbrio químico da sorção.

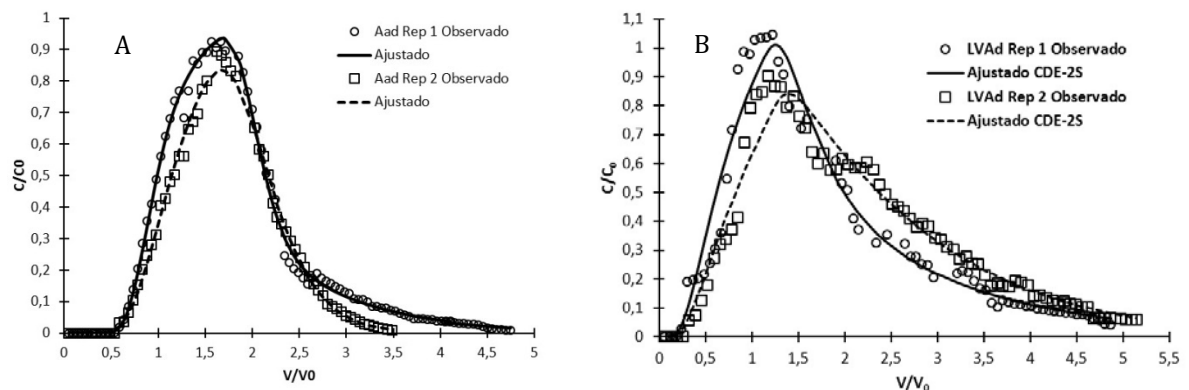
O parâmetro  $f$  corresponde aos sítios de sorção em equilíbrio, indica o grau de não-equilíbrio químico na sorção. A exceção da repetição 2 (R2) do AAd, os valores calculados de  $f$  foram próximos.

**Tabela 12. Parâmetros hidrodispersivos calculados a partir dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo CDE-2 sítios de sorção aos dados dos ensaios de deslocamento miscível do Imazapic para o LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico e o ARGISSOLO AMARELO Distrófico.**

0-20 cm	$\alpha$ (h <sup>-1</sup> )	K <sub>d</sub> (L kg <sup>-1</sup> )	f -	(1-f) -
<b>Argissolo Amarelo distrófico</b>				
<b>R1</b>	4,73	0,083	0,027	0,973
<b>R2</b>	0,005	0,086	0,607	0,393
<b>Latossolo Vermelho Amarelo distrófico</b>				
<b>R1</b>	7,0	0,15	0,032	0,968
<b>R2</b>	20,3	0,21	0,012	0,988

As curvas de eluição com o modelo CDE – 2 sítios de sorção são apresentadas nas figuras 14A para o AAd e 14B para o LVAd. O nível de interação entre a molécula de Imazapic e o solo é avaliado de acordo com o valor do fator de retardo, quanto maior o fator de retardo maior será a interação. A forma assimétrica das curvas de eluição, devido ao prolongamento da parte descendente das curvas, pode ser atribuída aos processos de isoterma linear (SILVA, 2016) na fase de adsorção e ao processo de dessorção cinético. O comportamento assimétrico foi mais evidente no LVAd do que no AAd.

**Figura 9. Curvas de eluição (experimentais e ajustadas) do Imazapic para o: A) Argissolo Amarelo distrófico (AAd) e B) Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd).**



A parte inicial da curva de eluição se deve principalmente com a interação com a matéria orgânica dos solos, que é fraca e reversível, onde o equilíbrio se estabelece rapidamente. A fase descendente da curva corresponde à dessorção muito lenta devido às interações com o óxido de ferro, cuja ligação é mais forte e o equilíbrio é estabelecido mais lentamente. Foi observado maior interação do Imazapic com o LVAd. O Imazapic apresenta maior interação com a matéria

orgânica, no entanto, os valores de Carbono orgânico Total (COT) são os mesmos para as camadas 0-20 cm para ambos os solos, dessa forma, os principais atributos físico-químicos do solo avaliados no processo de adsorção do Imazapic foram os teores de óxidos de Ferro ( $Fe_d$  e  $Fe_o$ ) e o teor de argila, maiores no LVAd.

#### 4.5.3 Mobilidade e potencial de lixiviação do Imazapic

Conforme observado na tabela 13, os valores calculados de  $K_{oc}$  para o AAd variaram de 5,2 a 5,4 ( $L\ kg^{-1}$ ), já para o LVAd a variação foi de 9,1 a 12,9 ( $L\ kg^{-1}$ ). Essa diferença nos valores de  $K_{oc}$  está associado ao elevado teor de argila e óxidos de ferro no LVAd, principais fatores que influenciaram na diferença de adsorção entre os solos, uma vez que o teor de COT e as características mineralógicas foram idênticos nos dois solos estudados.

Alguns parâmetros são usados como indicadores de potencialidade de lixiviação de moléculas de agroquímicos como o  $K_d$ ,  $K_{oc}$  e o índice GUS. O índice GUS calculado a partir dos valores de  $K_{oc}$  (equação 28) e do tempo de meia-vida estão apresentados na tabela 14.

O índice GUS para o Imazapic foi superior a 2,8, sendo inserido na categoria de produtos lixiviáveis de acordo com os critérios proposto por Gustafson. Os índices obtidos para o AAd são ligeiramente maiores, indicando uma maior potencialidade de lixiviação do Imazapic, no entanto, os dois solos apresentaram valores elevados do índice GUS, reforçando a preocupação do uso desses produtos.

**Tabela 13. Valores dos coeficientes de partição ( $K_d$  e  $K_{oc}$ ) e índice GUS.**

Camada cm	Textura --	$K_D$ $L\ kg^{-1}$	$K_{oc}$ $L\ kg^{-1}$	GUS --
<b>Argissolo Amarelo distrófico</b>				
R1	AF	0,083	5,2	6,8
R2	AF	0,086	5,4	6,8
<b>Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico</b>				
R1	FA	0,15	9,1	6,3
R2	FA	0,21	12,9	6,0

A maior presença da fração argila nas camadas no LVAd contribuiu para a maior influência sobre os valores de  $K_D$ , onde a variação foi de 0,15 a 0,21( $L\ kg^{-1}$ ), valores cerca de duas vezes maiores quando comparados com os do AAd, ocasionando assim uma contribuição maior no potencial de adsorção do Imazapic no solo.



Houve diferença na média dos valores de  $K_D$  do ensaio em colunas quando comparado ao método em lotes de equilíbrio (batch) em estudo realizado por Silva, (2016) com o mesmo solo. No método em lotes de equilíbrio, o valor médio de  $K_d$  encontrado foi de 0,90 para o AAd e 1,35 para o LVAd (SILVA, 2016) enquanto que o método em colunas de solo, os valores foram bem menores, com médias de 0,084 a 0,18 para o AAd e o LVAd respectivamente. A superestimativa dos valores de  $K_D$  pelo método em lotes de equilíbrio 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). O tempo de contato entre a matriz do solo e o soluto bem como o método de deslocamento miscível, pode influenciar consideravelmente nos valores de  $K_D$ , afirma Barizon, (2004).

O tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) de 120 dias pode ser maior dependendo das condições ambientais (INOUE, 2003) e aliado aos valores do índice GUS  $> 4,0$  (batch) e  $> 6,0$  (colunas) se constitui como um herbicida de alto risco ambiental devido a potencialidade de contaminação de águas subterrâneas e lençóis freáticos. Foi observado lixiviação do Imazapyr, (mesmo grupo químico das imidazolinonas) após simulação de chuva de  $40 \text{ mm h}^{-1}$  (SOUZA, 1998), e quando usado em colunas de solo (OLIVEIRA, 2002).

O emprego do herbicida Imazapic predominantemente na cultura da cana-de-açúcar no estado de Pernambuco reforça a atenção que se deve ter quanto a aplicação do produto. A elevada precipitação pluviométrica na região da mata sul e norte do estado ( $> 1500 \text{ mm}$ ) aliado ao sistema de irrigação por micro aspersão e aspersão no período de estiagem, eleva os cuidados sobre a concentração usada desse produto como pré-emergente. O Imazapic é um herbicida que pode causar ecotoxicidade a organismos aquáticos, invertebrados, plantas aquáticas, organismos vivos no solo e outros animais terrestres (não mamíferos) (BASF, 2009). O uso inadequado do Imazapic com concentrações acima do recomendado e uso em áreas de várzea pode colocar em risco a qualidade ambiental.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudados as interações físico-químicas e os mecanismos envolvidos no transporte da molécula do Imazapic na sua forma comercial o Plateau® (BASF), em dois solos distintos: um Argissolo Amarelo distrófico (AAd) e um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd); ambos situados na zona da mata norte de Pernambuco.

Como conclusões, podem-se destacar:

A adsorção do Imazapic no formulado (Plateau®) é relativamente baixo em ambos os solos, sendo maior no Latossolo Vermelho Amarelo distrófico do que no Argissolo Amarelo distrófico.

Uma vez que os teores de COT são exatamente iguais para ambos os solos na camada de 0-20 cm, o maior potencial de adsorção do LVAd está associado ao maior teor de argila e maiores concentrações de  $Fe_d$  e  $Fe_o$ . O baixo valor de pH do LVAd (5,1) também favoreceu a maior adsorção em relação ao AAd de pH neutro.

O modelo CDE aplicado ao transporte do KBr (traçador) descartou a possibilidade do não-equilíbrio físico (duas regiões d'água), possibilitando assim a análise do transporte do Imazapic pelo modelo CDE à dois sítios de sorção para ambos os solos.

O modelo CDE à dois sítios de sorção representou adequadamente os dados experimentais das curvas de eluição do Imazapic para ambos os solos.

O não-equilíbrio químico no transporte do Imazapic, isto é, a existência de uma cinética de sorção, ocorre em ambos os solos, sendo bem mais evidente no LVAd no processo de dessorção do Imazapic.

E, finalmente, os resultados obtidos no presente trabalho mostram que o Imazapic, utilizado na cultura de cana-de-açúcar em ambos os solos estudados (AAd e LVAd), oferece risco potencial de contaminação das águas subterrâneas da região, e, portanto, deve-se reforçar a atenção que se deve ter quanto a aplicação deste herbicida.

## 6. REFERÊNCIAS

- ALISTER, C.; KOGAN, M. Efficacy of imidazolinone herbicides applied to imidazolinone-resistant maize and their carryover effect on rotational crops. **Crop Protection**, v. 24, n. 4, p. 375-379, 2005.
- ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduo de Agrotóxico em Alimentos (PARA), dados da coleta e análise de alimentos de 2010**. Brasília: ANVISA, 2012. Disponível em: Acesso em: 21 de dez. 2012.
- ANVISA; UFPR. **Seminário de mercado de agrotóxico e regulação**. Brasília: ANVISA. Acesso em: 11 abr. 2013.
- BAILEY, G.W.; WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption and movement of pesticides in soils. In: GUNTHER, F.A. & GUNTHER, J.D. (Ed.) **Residues Reviews**. New York: Spriger-Verlag. p.29-92, 1970.
- BARIZON, R.R.M. Tese de doutorado: **Sorção e transporte de pesticidas sob condições de não-equilíbrio**, Piracicaba, estado de São Paulo – Brasil, agosto, 2004.
- BARIZON, R.R.M.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; PRATA, F.; TORNISIELO, V.L. Simulação do transporte e da sorção de Imazaquin em coluna de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 30:615-623, 2006.
- BASF/AS. **Ficha de Segurança**. 688 00 H (30232523/SDS\_CPA\_BR/PT). São Paulo – SP, BRASIL, p. 1-9. 2009.
- BOEIRA, R.C. Sorção de diuron em solos com diferentes texturas. São Paulo: EMBRAPA, ISBN p.1516-4683. **Circular técnica**, 5p, 2004.
- BRADY, N.C.; WEIL, R.R. The nature and properties of soils. n.12, ed. **New Jersey: Prentice Hall**. p. 152-200, 1999.
- BROWN, G.; BRINDLEY, G.W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: BRINDLEY, G.W.; BROWN, G., eds. **Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification**. London: **Mineralogical Society**, p.305-360, 1980.
- CABEDA, M.S. **Degradação física e erosão do solo**. In: Simpósio de manejo do solo e plantio direto no sul do Brasil, simpósio de conservação do solo do planalto, 3., 1., Passo Fundo. Anais, Passo Fundo: PIVCS e UPF - Faculdade de Agronomia, p.28-33, 1984.
- CAMPOS, M.C.C.; RIBEIRO, M.R.; JÚNIOR, V.S.S.; FILHO, M.R.R.; ALMEIDA, M.C. Relações solo-superfície geomorfológica em uma topossequência várzea-terra firme na região de Humaitá (AM). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Solo, 36: p.325-336, 2012.
- CARVALHO, J.M.; ANDREOTTI, M.; BUZETTI, S.; CARVALHO, M.P. Produtividade de cana soca sem queima em função do uso de gesso e vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 43, n. 1, p. 1-9, 2013.
- CERQUEIRA, G.S.; ARRUDA, V.R.; FREITAS, A.P.F. OLIVEIRA, T.L. Dados da exposição ocupacional aos agrotóxicos em um grupo assistido por uma unidade básica de saúde na cidade

de cajazeiras, PB. **Revista Intertox de Toxicologia**, Risco Ambiental e Sociedade ISSN 1984-3577 - Vol.3, N.1 NOV/FEV, 2010.

CESNIK, R.; MIOCQUE J. **Melhoramento da cana-de-açúcar**. Brasília, Embrapa Informação Tecnológica, 307 p. 2004.

CETESB – **Companhia de tecnologia de saneamento ambiental**. Disponível em <<http://www.cetesb.gov.br>. Acesso em agosto de 2007.

CHRISTOFFOLETI, P.J.; LÓPEZ-OVEJERO, R.F. Definições e situação da resistência de plantas daninhas aos herbicidas no Brasil e no Mundo. In: CHRISTOFFOLETI, P.J. (Coord.) Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas. 2.ed. Campinas: **Associação Brasileira de Ação a Resistência de Plantas aos Herbicidas (HRAC-BR)**, p. 3-22, 2004.

COATS, K.H. E SMITH, B.D. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.4, p.73-84, 1964.

COHEN, S.Z.; CREEGER, S.M.; CARSEL, R.F.; ENFIELD, C.G. **Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural uses**. In: Treatment and disposal of pesticide wastes, KRUEGAR, R.F.; SEIBER, J.N. Washington: American Chemical Society, 1984.

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 Applied Chemistry**, v. 67, p. 2109-2148, 1995.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relatório de qualidade das águas subterrâneas no estado de São Paulo – 2007-2009**. São Paulo, 2010. P. 260 (Série relatórios). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em 22 abr.2013.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/>, 2014.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, segundo levantamento, **Companhia Nacional de Abastecimento**. – Brasília: Conab, Agosto, 2014.

CORREIA, F.V.; MERCANTE, F.M.; FABRÍCIO, A.C.; CAMPOS, T.M.P.; VARGAS, E.; LANGENBACH, T. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. **Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 17, p. 37-46, jan./dez. 2007.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. **Diagnóstico do município de São Vicente Ferrer**, Estado de Pernambuco. Recife: CPRM/PRODEEM, 2005.

Critical Aquifer Recharge Areas (CARAS). Chapter 6. **Critical aquifer recharge areas**. Executive report-Best available Science, volume I, february, 2004.

CRUZ, C.; DOMÍNGUEZ-VALDIVIA, M.D.; APARICIO-TEJO, P.M.; LAMSFUS, C.; BIO, A.; MARTINS-LOUÇÃO, M.A.; MORAN, J.F. Intra-specific variation in pea responses to

ammonium nutrition leads to different degrees of tolerance. **Environmental and Experimental Botany**, Amsterdam, v. 70, n. 3, p. 233–243. 2011.

DA SILVA, L.J.; ALVES, F.C.; FRANÇA, F.P. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. **Waste Management & Research**, v. 30, n. 10, p. 1016-1030, 2012.

DOS SANTOS, V.C.G.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 457 – 465, 2010.

EL MADANI, M.; EL AZZOUZI, M.; ZRINEH, A.; MARTENS, D.; KETTRUP, A. pH effect and kinetic studies of the binding behaviour of imazethapyr herbicide on some Moroccan soils. **Fresenius Environmental Bulletin**, v.12, p.1114-1119, 2003.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2 ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Embrapa. Embrapa Informação Tecnológica. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Embrapa Informação Tecnológica. 627p. 2.ed. Brasília, DF. 2009.

ESPY, R.; PELTON, E.; OPSETH, A.; KASPRISIN, J.; NIENOW, A. N. Photodegradation of the herbicide imazethapyr in aqueous solution: effects of wavelength, ph, and natural organic matter (NOM) and analysis of photoproducts. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 7277-7285, 2011.

FAO. FAOSTAT. 2009. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 5 set. 2009.

FIGUEIREDO, M.V.B.; GOMES, E.W.F.; GALDINO A.A.S. Secretaria de Agricultura e Reforma Agrária. **Guia prático para controle de amostras laboratoriais** – Instituto Agrônômico de Pernambuco (IPA), Recife, p.90, 2013.

FIRMINO, L.E.; TUFFI SANTOS, L.D.; FERREIRA, F.A.; FERREIRA, L.R.; TIBURCIO, R.A.S. Sorção do imazapyr em solos com diferentes texturas. **Planta Daninha**, v. 26, n. 2, p. 395-402, 2008.

FURLONG, E.T. Routine determination of sulfonylurea imidazolinone, and sulfonamide herbicides et nanogram-per-liter concentrations by solid-phase extraction and liquid chromatography mass spectrometry. **The Science of the Total Environmental**, v. 248, p. 135-146, 2000.

GAUDET, J.P.; JEGAT, H.; VACHAUD, G.; WIERENGA, P. Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. **Soil Science Society of America Journal**. 41: n. 4, 1977.

GAVRILESCU, M., Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. **Engineering in Life Sciences**, v. 5 (6), p. 497–526. 2005.

GERSHON, N.D.; NIR, A. Effects of boundary conditions of models on tracer distribution in flow through porous mediums, **Water Resources Research**, v. 5(4), p. 830-839, 1969.

GONÇALVES, FÁBIO FERREIRA. **Estudo de métodos empregando HPLC-DAD e LC-MS/MS para determinação de resíduos de herbicidas em água e solo do cultivo de arroz irrigado.** Tese (doutorado química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil, p.127, 2007.

GONÇALVES, M.S.; BETTIN, J.P.; JUNIOR, L.C.S.S.; SAMPAIO, S.C.; BOSCO, T.C. Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich a adsorção de cobre e solo argissolo do sul do Brasil. **Holos**, ano 29, vol. 4, p.37-42, 2013.

GUSTAFSON, D.I. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.8, p. 339-357, 1989.

HARPER, S. Sorption–desorption and herbicide behavior in soil. **Weed Science**, v. 42, p. 207–225, 1994.

HASSETT, J.J. & BANWART, W.L., The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. In: Sawhney, B.L. & Brown, K. (Eds), Reactions and movement of organic chemicals in soils. Madison, EUA: **Soil Science Society of America Journal**, v. 22 de Special Publication, p. 31-44, 1989.

INOUE, M.H.; MARCHIORI, JR.O.; OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; TORMENA, C.A. Calagem e o potencial de lixiviação de imazaquin em colunas de solo. **Planta Daninha**, v. 20, n. 1, p. 125-132, 2003.

INOUE, M.H., OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D.G. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 25, n.3, p. 547-555, 2007.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Estatística da produção agrícola**, janeiro de 2013.

JACKSON, M.L. Soil chemical analysis: advanced course. **Madison, American Society of Agronomy**, p.894, 1969.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis: advance Course**. 29. ed. Madison, 895p. 1975.

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

KOOKANA, R.S.; AYLMOORE, L.A.G. & GERRITSE, R.G. Time dependent sorption of pesticides during transport in soils. **Soil Science**, 154:214-225, 1992.

KRAEMER, A.F.; MARCHESAN, E.; AVILA, L.A.; MACHADO, S.L.O.; GROHS, M.; MASSONI, P.F.S.; SARTORI, G.M.S. Persistência dos herbicidas imazethapyr e imazapic em solo de várzea sob diferentes sistemas de manejo. **Planta Daninha**, v. 27, n. 3, p. 581-588, 2009.

KYOTOKU, A.C. DE B. **Aplicação do vinhoto em processos de fertirrigação da cultura da cana-de-açúcar**: uma descrição de uso. Monografia. Universidade Federal da Paraíba, 2011.

LEIJ, F.J.; J.H. DANE. The effect of transverse dispersion on solute transport. **Journal of Hydrology**, 122: 407-422. 1991.

LENNARTZ, B.; MEYER-WINDEL, S. The role of immobile water in unsaturated substrates. **Hydrogeology**, Heidelberg, v.4, p.75-83, 1995.

LOUX, M.M.; LIEBL, R.A.; SLIFE, F.W. Adsorption of Clomazone on Soils, Sediments, and Clays. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.37, n.3, p.440-444, 1989.

MACHADO, M.R.I.; JÚNIOR, J.P.S.; **A mesorregião da mata pernambucana e os impactos socioambientais gerados em função do monocultivo da cana-de-açúcar**. UFPE / USP, Pernambuco, Recife, 2010.

MADANI, M.E. pH effect and kinetic studies of the binding behavior of imazethapyr herbicide on some Moroccan soils. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 12, p. 1114-1119, 2003.

MAPA. Portaria nº 2914 dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 12 de dezembro de 2011. Disponível em [www.sabesp.com.br](http://www.sabesp.com.br) acessado em 10 de setembro de 2015.

MARTINS, D.; COSTA, N.V.; CARDOSO, L.A.; RODRIGUES, A.C.P.; SILVA, J.I.C. Seletividade de herbicidas em variedades de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, Número especial p.1125-1134, 2010.

MATOS, A.K.A.; **Influência da vinhaça e da palhada de cana-de-açúcar na sorção de herbicidas aplicados em diferentes solos**. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Faculdade de ciências Agrônômicas da UNESP – Campus de Botucatu, p. 61, 2014.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils clay by dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: SWINEFORD, A. Ed. **Clay and clay minerals proceeding conference**. Elmsdorf, NY: Pergamon Press. p. 317-342, 1960.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: **NATIONAL CONFERENCE CLAYS & CLAY MINERALS**, 7., Ottawa, 1960. Proceedings. S. 1. S. ed., p. 317-27. 1960.

MELO, E.C.S.; MELO, A.S.; MELO, E.G.S.; SILVA, T.L.V. Estudo da variabilidade da precipitação no estado de Pernambuco, Brasil. **Revista de Geografia** (UFPE), Recife, v. 28, nº 1, 2011.

MEURER, JOSÉ. **Fundamentos de química do solo**. 4. ed. Porto Alegre: Evangraf LTDA, 2010.

MILFONT, M.L.; ANTONINO, A.C.D.; MARTINS, J.M.F.; NETTO, A.M.; CORRÊA, M.M. Caracterização hidrodispersiva de dois solos do Vale do Rio São Francisco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v.1, p.81-87, 2006.

MILFONT, M.L.; ANTONINO, A.C.D.; MARTINS, J.M.F.; NETTO, A.M.; GOUVEIA, E.R. & CORREA, M.M. Transporte do paclobutrazol em colunas de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2165-2175, 2008.

- MONQUERO, P.A.; SILVA, P.V.; SILVA HIRATA, A.C.; TABLAS, D.C.; e ORZARI, I. Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfetrazone e Imazapic. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 1, p. 185-195, 2010.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS, R.C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. New York, Oxford University Press, p.332, 1989.
- MOREIRA, FÁTIMA MARIA DE SOUZA. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2º edi. Atual. e ampl. – Lavras: Editora UFLA, 2006.
- MOUTA, E.R.; SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C. Copper adsorption as a function of solution parameters of variable charge soils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 996-1009, 2008.
- NASCENTES, R. **Study of heavy metal mobility in a compacted residual soil**. 2006. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 174p. 2006.
- NETO, M.D.C. Tese de doutorado: **Sorção, lixiviação e persistência de imidazolinonas em solos utilizados no sistema clearfield de cultivo de arroz**. Viçosa Minas Gerais-Brasil, p. 65, 2014.
- NEVES, M.F.; CONEJERO, M.A. Sistema agroindustrial da cana: cenários e agenda estratégica. **Economia Aplicada**, São Paulo, v. 11, n.4, p. 587-604, out./dez. 2007.
- NOBRE, M.M.M. **Estudo Experimental do Transporte de Poluentes em Solos Argilosos Compactados. Dissertação de mestrado**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado- Departamento de Engenharia Civil. p. 214, 1987.
- NOVO, M.C.S.S.; VICTORIA FILHO, R.; LANGBECK, F.M.; LAGO, A.A.; DEUBER, R.; e ROLIM, G.S. Interação de Imazapic no sistema integrado palha de cana-de-açúcar, herbicida e vinhaça no crescimento inicial da tiririca. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 26, n. 2, p. 439-449, 2008.
- NOVY QUADRI, M.G. **Transferts des Solutés dans les Sols Saturés et non Saturés: Application au Pentachlorophenol**. 1993. 204p. (Doutorado em Génie Mécanique) Laboratoire d'étude des transferts en Hydrologie et Environnement, Université de Grenoble, France, 1993.
- NOVY QUADRI, M.B. Tese de doutorado: **L'infiltrométrie multidisques pour la caractérisation hydro-dispersive des sols non saturés: modélisation des transferts et applications**. Université Joseph Fourier. Grenoble, 1993.
- OLIVEIRA JR, R.S.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa, p.187-248, 2009.
- OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E.; MARCIANO, C.R.; ABREU JUNIOR, C.H. Alterações em atributos químicos de um Latossolo pela aplicação de composto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 4, p. 529-538, 2002.



OLIVEIRA, M.F.; BRIGHENTI, A.M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax. cap. 11, p. 263-304, 2011.

OR, D.; WRAITH, J.M. **Agricultural and environmental soil physics**. Logan: USU. p. 218, 1997.

PERES, F.; SILVA, J.J.O.; ROSA, H.V.D.; LUCCA, S.R. Desafios ao estudo da contaminação humana e ambiental por agrotóxicos. ISSN 1413-8123. **Ciência & Saúde Coletiva**. v.10 supl.0 Rio de Janeiro set./dez. 2005.

Plateau – BASF. **Registrado no Ministério da Agricultura** (MAPA). n. 02298, 2006.

RADOSEVICH, S.; HOLT, J., GHERSA, C. **Weed Ecology: Implications for management**. 2° edição. New York, EUA: John Wiley & Sons, p. 589, 1997.

PRIMAVESI, ANA. **Manejo ecológico do solo: Agricultura em regiões tropicais**. São Paulo, NOBEL. p.537, 2002.

PUSINO, A.; PETRETTO, S.; GESSA, C. Adsorption and desorption of imazapyr by soil. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 1012-1016, 1997.

REGITANO, J. B. et al. Retention of imazaquin in soil. **Environ. Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 397-404, 1997.

RIBAS, P.P.; MATSUMURA, A.T.S.; A química dos agrotóxicos: Impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 10, n. 14, p. 149-158, 2009.

ROCHA. W.S.D.; REGITANO, J.B.; ALLEONI, L.R.F.; TORNISIELO, V.L. Sorption of imizaquin in soils with positive balance of changes. **Chemosphere**, v. 49, n.3, p. 263-270, 2002.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. Londrina: Edição dos Autores, n. 5, 591 p. 2005.

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.

SANTOS, C.W.P.; MENDONÇA, E.R.; ALENCAR, M.M.; GEHLEN, V.R.F.; RAIMUNDO, V.J.; Desenvolvimento econômico: Conversão do uso da terra no município do Cabo de Santo Agostinho, Pernambuco – Brasil. **V Jornada Internacional de Políticas Públicas, São Luiz – Maranhão**, 2011.

SCHULIN, R.; WIERENGA, P.J.; FLUHLER, H.; LEUENBERGER, J. Solute transport through a stony soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.51, p.36-42, 1987.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraction mit ammoniumoxalat-lösung.Z. Pflanzenernähr. **Düng. Bodenk**, 105:p.194-202, 1964.

SENSEMAN, S. A. **Herbicide handbook**. 9.ed. Lawrence: Weed Science Society of America, p. 458, 2007.

SEYFRIED, M.S.; RAO, P.S.C. Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil: preferential flow effects. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 51, p.1434-1444, 1987.

SILVA, A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR, R.S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.; SILVA, J.F. (Eds.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, cap. 5, p. 189-248, 2007.

SILVA, D.R.O.; AVILA, L.A.; AGOSTINHO, D.; BUNDT A.D.C. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Química Nova**, Vol. 34, No. 5, p.748-752, 2011.

SILVA, FERNANDO XAVIER DA. **Interação físico-química do herbicida imazapic em solos cultivados com cana de açúcar na mata norte de Pernambuco**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, p. 78 2016.

SOARES, M. R. & CASAGRANDE, J. C. In: RIBEIRO, M. R.; NASCIMENTO, C. W.; RIBEIRO FILHO, M. R. & CANTALICE, J. R. B. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 71-184, 2009.

SOUZA, A.P.; FERREIRA, F.A.; SILVA, A.A.; RUIZ, H.A. PRATES, H.T. Lixiviação de glyphosate e imazapyr em solos com diferentes texturas e composição química. II. Método analítico. **Planta Daninha**, v. 17, p. 245-262, 1999.

SOUZA, F.A.; RODRIGUES, S.C. Estimativa de recarga do lençol freático em solos sobre granito e gabros alcalinos na alta bacia do rio dos Bois em Iporá-GO. **Ambiência Guarapuava** (PR) v.10 n.2 p. 449 - 463 Maio/Ago. 2014 ISSN 1808 – 0251. DOI:10.5935/ambiência, 2014.

SPADOTTO, C.A. Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos. **Revista Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar, São Manuel**. <http://www.fmr.edu.br/npi> 2.phd. p.9 mai. 2006.

SPARKS, D.L. Kinetics of soil chemical processes. **San Diego: Academic Press**, 1989. 210p. THOMÉ, A.; KNOP, A. **Movimento de contaminantes no solo**. Disponível: <http://www.upf.br/coaju/download/contaminantesII.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2010.

TOLMASQUIN, M.T. **Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil**. **Estudos Avançados**. 26 p. 74, 2012.

TONI, L.R.M.; SANTANA, H.; ZAIA, D.A.M. Adsorção de glyphosate sobre solos e minerais. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.4, p.829-833. 2006.

TOPPA, E.V.B.; JADOSKI, C.J.; JULIANETTI, A.; HULSHOF, T.; ONO, E.O.; RODRIGUES, J.D. Aspectos da fisiologia da cana de açúcar (*Saccharum officinarum* L.). **Pesquisa Aplicada & Agrotecnologia** v3 n3, Print-ISSN 1983-6325 (On line) e-ISSN p.1984-7548, 2010.

TORIDE, N., LEIJ, F.J., VAN GENUCHTEN, M.TH. Flux-averaged concentrations for transport in soils having nonuniform initial solute distributions. **Soil Science Society of America Journal**, p. 1406–1409. 1993.

TORIDE, N., LEIJ, F.J. Stochastic stream tube model for field-scale solute transport: II. Applications, **Soil Science Society of America Journal**, (Submitted), 1995.

**USDA Forest Service.** Monitoring and evaluation report. USDA Forest Service, Black Hills National Forest. Custer, South Dakota, 2004.

**USEPA. United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System.** Disponível em: <http://www.epa.gov/iris/index.html>. Acesso em: 15 de dezembro de 2013.

VALENTE, N.I.P. **Análise de pesticidas organofosforados em toxicologia forense.** Universidade de Aveiro. Dissertação de Mestrado. Departamento de química, 2012.

VAN GENUCHTEN, M. TH.; PARKER, J.C. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. **Soil Science Society of America Journal**, v.48, p. 703-708, 1984.

VAN GENUCHTEN, M. TH.; WIERENGA, P.J. **Solute dispersion coefficients and retardation factors. In methods of soil analysis. I.** Physical and Mineralogical methods. 2<sup>a</sup> Ed., Agronomy monography, Soil Science Society of America, Madison, Wi, p.1025-1054, 1986.

VEEH, R.H.; INSKEEP, W.P.; ROE, F.L.; FERGUSON, A.H. Transport of chlorsulfuron through soil columns. **Journal of Environmental Quality**, Madson, v.23, p.542-549, 1994.

VENCILL, W.L. (Ed.) **Herbicide handbook.** 8.ed. Lawrence:Weed Science Society of America, 493 p. 2002.

VIANA, KARINA ROGÉRIO DE OLIVEIRA. Dissertação: **Sustentabilidade no setor sucroenergético.** Viçosa, Minas Gerais, 2013.

VIGNA, C.R.M. Poly (methyloctylsiloxane) immobilized on sílica as a sorbent for solid-phase extration of some pesticides. **Journal of Chromatography A.** v. 1114, p. 211-215, 2006.

WAGENET, R.J.; RAO, P.S.C. Modeling pesticide fate in soils, in: Cheng, H.H., Ed. Pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modelling. Madson, **Soil Science Society of America**, (Book series, 2) p. 351-399, 1990.

WANG, X.; ZHOU, S.M.; FAN, D. Biodegradation of imazapyr in typical soils in Zhejiang Province, China. **Journal Environmental Science**, v. 17, n. 4, p. 593-597, 2005.

WEBER, J.B. Adsorption of buthidazole, VEL 3510, tebuthiuron, and fluridone by organic matter, montmorillonite clay, exchange resins, and a sandy loam soil. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.28, n.5, p.478-483, 1980.

WIDERSON, M.R.; KIM, K.D. The pesticide contamination prevention act: setting numerical values. Sacramento: California Department Food and Agriculture, **Environmental Monitoring and Pesticide Management**, 287p. 1986.

ZANON, THIAGO VILLAS BÔAS. **Avaliação da contaminação de um solo laterítico por lixiviado de aterros sanitários através de ensaios de laboratório e análise de dados de campo.** Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Estruturas e Geotécnica. 101p. 2014.