

SEÇÃO IX - POLUIÇÃO DO SOLO E QUALIDADE AMBIENTAL

TRANSPORTE DO PACLOBUTRAZOL EM COLUNAS DE SOLOS⁽¹⁾

Mônica Lúcia Milfont⁽²⁾, Antonio Celso Dantas Antonino⁽³⁾,
Jean Manuel Fonseca Martins⁽⁴⁾, André Maciel Netto⁽⁵⁾, Ester
Ribeiro Gouveia⁽⁶⁾ & Marcus Metri Correa⁽⁷⁾

RESUMO

O paclobutrazol (PBZ) é um regulador de crescimento utilizado em sistemas agrícolas com o propósito de controlar o crescimento vegetativo, estimulando a capacidade reprodutiva das plantas. Esse regulador de crescimento permanece ativo no solo por muito tempo, e sua meia-vida varia com o tipo de solo e as condições climáticas, podendo afetar severamente o desenvolvimento dos cultivos subsequentes e, por lixiviação, contaminar os aquíferos. Este trabalho teve como objetivo estudar os mecanismos envolvidos no transporte e na sorção do PBZ em colunas, utilizando amostras de um Argissolo Amarelo eutrófico e de um Vertissolo Háplico órtico, ambos da região do Vale do Rio São Francisco. Os ensaios de deslocamento miscível do traçador (solução de KBr) e do paclobutrazol foram realizados considerando duas vazões (0,4 e 1,6 cm³ min⁻¹) para ambos os solos. As variáveis hidrodispersivas foram obtidas pelo ajuste do modelo convecção dispersão (CDE) às curvas de eluição experimentais do KBr, e as variáveis do modelo CDE-2 sítios de sorção, às curvas de eluição experimentais do PBZ por intermédio do programa CXTFIT 2.0. O paclobutrazol foi mais facilmente transportado no Vertissolo Háplico que no Argissolo Amarelo. A taxa de recuperação foi menor para a menor vazão para ambos os solos. A quantidade de PBZ não recuperada pode ser atribuída, sobretudo, à histerese no processo de sorção irreversível. O modelo CDE a dois sítios de sorção representa adequadamente os dados experimentais das curvas de eluição do paclobutrazol. Os resultados obtidos evidenciam que o paclobutrazol, utilizado em pomares com manga irrigada cujos solos são o Argissolo Amarelo e o Vertissolo Háplico, oferece risco real de contaminação das águas subterrâneas da região.

Termos de indexação: parâmetros hidrodispersivos, curva de eluição, modelo CDE, contaminação ambiental.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, para obtenção do título de Doutora em Física do Solo. Bolsista do CNPq. Recebido para publicação em janeiro de 2007 e aprovado em maio de 2008.

⁽²⁾ Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, PROTEN-UFPE.

⁽³⁾ Professor Associado, Departamento de Energia Nuclear, DEN-CTG-UFPE. Av. Prof. Luiz Freire 1000 - Cid. Universitária, CEP 50740-540 Recife (PE). Bolsista do CNPq. E-mail: acda@ufpe.br

⁽⁴⁾ Pesquisador CNRS, Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, LTHE-INPG, Grenoble I, Cedex 09, França. E-mail: jean.martins@hmg.inpg.fr

⁽⁵⁾ Professor Adjunto, Departamento de Energia Nuclear, DEN-CTG-UFPE. Bolsista do CNPq. E-mail: amnetto@ufpe.br

⁽⁶⁾ Professor Adjunto, Departamento de Antibióticos, DA-UFPE. E-mail: ester.gouveia@ufpe.br

⁽⁷⁾ Professor Adjunto, Departamento de Tecnologia Rural, DTR-UFRPE, Rua Dom Manoel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos, CEP 52171-900 Recife (PE). E-mail: metri@ufrpe.br

SUMMARY: PACLOBUTRAZOL TRANSPORT IN SOIL COLUMNS

Paclobutrazol (PBZ) is a post-emergence plant growth regulator used in agricultural systems with the objective of vegetative control growth, thereby increasing the reproductive capacity of the plant. This growth regulator remains active in the soil for several years being detrimental to subsequent tillage and contamination of groundwater through leaching. The objective of this work was to study the mechanisms involved in the transport and sorption of PBZ in an Ultisol and a Vertisol, both of the São Francisco Valley, Brazil. Column breakthrough experiments were performed with a water tracer (Bromide) and with PBZ at 0.4 e 1.6 cm³.min⁻¹ in the two soils. Hydrodispersive parameters of both soils were obtained by fitting the tracer breakthrough curves (BTC) with the convection-dispersion (CDE) model, whereas the parameters of PBZ reactive transport were obtained with the CDE-2 sorption sites model, through the CXTFIT code. PBZ presents a lower retardation factor in the Vertisol than in the Ultisol. The water flow was found to strongly affect PBZ mass balance, mainly because of sorption/desorption hysteresis, suggesting partial irreversible sorption of the chemical. The two sites model fitted well the tracer and PBZ breakthrough curves. The results showed that PBZ transport is strongly influenced by its interactions with the soil matrix through rate-limited sorption. The determined transport parameters indicate that PBZ applied to the two tropical soils cultivated with Mango presents an important leaching potential and contamination risk of the groundwater of the São Francisco Valley.

Index terms: hydrodispersive parameters, breakthrough curve, CDE model, environmental contamination.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, estudiosos de diversas áreas desenvolveram pesquisas na tentativa de compreender cada vez mais a dinâmica de xenobióticos nos solos, de forma a remediar sítios contaminados. Para tanto, experimentos com colunas de solos em escala de laboratório vêm sendo realizados para a compreensão dos fenômenos de transporte e das interações de agroquímicos nos solos por meio das curvas de eluição (van Genuchten & Wagenet, 1989; Beigel & Di Pietro, 1999; Prata et al., 2003). Vários modelos vêm sendo propostos para explicar a assimetria das curvas de eluição, e o prolongamento posterior ao pico da curva tem sido atribuído a processos limitados por taxa de reação ao longo do tempo (Garmerdinger et al., 1991; Prata et al., 2003). Os processos limitados por taxa têm sido agrupados em duas classes gerais, relacionados ao transporte e à sorção (Brusseau & Rao, 1989a,b).

O não-equilíbrio relacionado ao transporte é geralmente conhecido como não-equilíbrio físico, resultado de um domínio heterogêneo (duas regiões de água, móvel e imóvel). A influência macroscópica heterogênea (e.g., agregados, macroporos, meio estratificado) no transporte de solutos é muito bem documentada por Brusseau & Rao (1989b, 1990) e Brusseau et al. (1991, 1997). O não-equilíbrio devido ao transporte atua tanto solutos reativos como não-reativos. Por essa razão, é possível identificá-lo por meio de experimentos com traçadores não-reativos, sem a influência de compostos reativos. Contudo, quando o não-equilíbrio devido ao transporte ocorre simultaneamente ao da sorção, fica difícil a separação de ambos.

O não-equilíbrio relacionado à sorção pode ser devido: (a) ao não-equilíbrio químico (sorção química), causado por reações entre a molécula e a superfície sorvente normalmente ocorre em compostos como pesticidas (Brusseau & Rao, 1989b), que geralmente possuem em sua estrutura um ou mais grupos funcionais polares, como é o caso de compostos da categoria do grupo das triazinas, que possuem afinidade com a fração inorgânica igual ou até mesmo superior à participação da fração orgânica no processo de sorção (Ituarte, 2005); e (b) à transferência de massa por difusão limitada por taxa, podendo envolver três processos diferentes: difusão em filme, difusão intrapartícula e difusão intra-orgânica. A difusão em filme geralmente é desconsiderada, uma vez que pesquisas têm mostrado que esse mecanismo tem participação insignificante comparada à de outros (Brusseau & Rao, 1989a,b).

A difusão intrapartícula corresponde à difusão do soluto dentro dos poros de agregados de solo. Ball & Roberts (1991) constataram que há difusão lenta dentro dos microporos dos minerais. Para compostos orgânicos hidrofóbicos, cuja sorção é geralmente controlada pela matéria orgânica, a difusão intrapartícula pode ser facilitada caso a matéria orgânica encontre-se dentro das partículas. O tamanho e a distribuição dos poros podem contribuir para o aprisionamento da molécula dentro das partículas (Ball, 1989). A estrutura molecular dos pesticidas, o tamanho da molécula, sua natureza e a presença de grupos funcionais reativos parecem ter impacto significativo no processo de não-equilíbrio devido à sorção (Brusseau & Rao, 1989b; Brusseau et al., 1991b;

Brusseau & Rao, 1991). Segundo Pignatello & Xing (1996), moléculas muito grandes podem interagir simultaneamente com pontos múltiplos, podendo vir a dessorver muito lentamente. Na difusão intra-orgânica, a primeira hipótese é que a matéria orgânica funciona como um polímero flexível de grande afinidade por compostos hidrofóbicos. Nesse caso, a fração inorgânica possui pequena participação no processo de sorção (Brusseau et al., 1991b; Barriuso et al., 1992).

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

O transporte de xenobióticos é influenciado simultaneamente pela sorção e degradação. A degradação biológica e, ou, química geralmente dificultam a avaliação da sorção no solo, principalmente quando esta é dependente do tempo. Estudos evidenciam a sorção irreversível e dependente do tempo para a maioria desses compostos em solos devido à formação de resíduos ligados⁽⁸⁾ (Lehmann et al., 1990; Scribner et al., 1992; Barriuso et al., 1992; Metzger et al., 1996).

No Brasil, o paclobutrazol (PBZ), uma molécula xenobiótica do grupo dos triazóis, vem sendo utilizada como indutor floral, reduzindo o crescimento vegetativo e promovendo aumento na produção de frutos (Ferrari & Sergent, 1996). Estudos em laboratório vêm demonstrando que o PBZ é parcialmente degradado por bactéria (*Pseudomonas* e *Alcaligenes*), tendo o anel de clorobenzeno facilmente catabolizado, porém com o anel 1,2,4-triazol resistente ao ataque, permanecendo ativo no solo por muitos anos (Hampton, 1988; Silva & Fay, 2003). Um dos fatores preocupantes é o acúmulo de PBZ no solo, tornando a região vulnerável à contaminação.

Nos últimos anos, alguns trabalhos vêm sendo realizados visando apenas diagnosticar o impacto ambiental da aplicação do PBZ, porém nenhuma pesquisa até agora estudou os processos e mecanismos envolvidos no destino e no transporte desse composto no solo. Considerando sua persistência no solo, aliada à falta de informação sobre o comportamento desta molécula no sistema solo-aquífero, este trabalho teve como objetivo estudar a dinâmica do PBZ em colunas de solo para identificar os mecanismos envolvidos no

transporte e na sorção do PBZ em dois solos cultivados com manga irrigada, provenientes da região do Vale do São Francisco.

MATERIAL E MÉTODOS

Paclobutrazol

O paclobutrazol, (PBZ) [(2RS, 3RS) -1- (4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl) pentan-3-ol], é um regulador de crescimento utilizado em sistemas agrícolas com o propósito de controlar o crescimento vegetativo, aumentando a capacidade reprodutiva das plantas. O modo de ação é a inibição da síntese da giberelina. As características químicas do PBZ são: grupo químico azol, massa molecular de 293,8, fórmula molecular $C_{15}H_{20}ClN_3O$, ponto de fusão 165–166 °C, densidade de 1,22 g mL⁻¹ e solubilidade em água de 35 mg L⁻¹. O PBZ é uma molécula hidrofóbica e ligeiramente polar, com partes hidrofílicas, principalmente o ciclo insaturado com o nitrogênio (N) e a hidroxila (OH) (Figura 1).

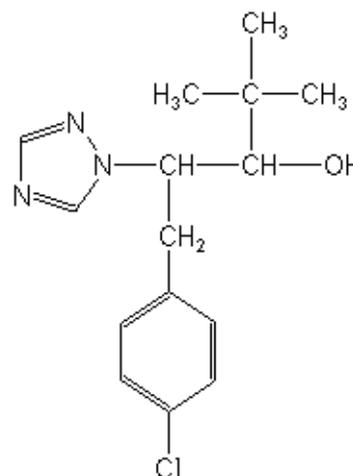


Figura 1. Estrutura química do paclobutrazol (PBZ).

Quantificação do paclobutrazol (PBZ)

O PBZ, oriundo da solução efluente, foi quantificado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, 1100 Agilent). As amostras foram centrifugadas a 10.000 g; cada 0,7 mL de amostra centrifugada foi acrescido de 0,3 mL de Metanol (MeOH), obedecendo às condições cromatográficas de fase móvel metanol:água, v:v (70:30), estando, dessa forma, a amostra pronta para injeção no cromatógrafo. As demais condições cromatográficas foram: fluxo de 0,4 mL min⁻¹; detector de absorvância UV-VIS operando a 225 nm e coluna cromatográfica C18.

Solos

Os solos foram coletados em áreas com plantio de manga (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins), irrigadas

⁽⁸⁾ Uma forma bastante comum de dissipação de pesticidas no ambiente refere-se à formação de resíduos não-extraíveis ou ligados, que podem resultar em menor biodisponibilidade e menor lixiviação do pesticida, não passíveis de extração por métodos que não alterem substancialmente a natureza do resíduo e da matriz do solo (Burauel et al., 1998).

nas estações experimentais de Bebedouro (PE) e Mandacaru (BA), ambas pertencentes à Embrapa Semi-Árido, localizadas no Vale do São Francisco, no Nordeste do Brasil. O clima da região é, de acordo com Köppen, BSw, muito quente e semi-árido, com temperatura média do ar de 26,2 °C ($\pm 0,9$) e uma precipitação pluvial anual de 535,8 mm ($\pm 180,3$) (Azevedo et al., 2003), concentrada em uma estação chuvosa entre janeiro e abril.

Os solos foram classificados como Argissolo Amarelo eutrófico e Vertissolo Háptico órtico (Embrapa, 1997). As amostras de solo foram coletadas na camada superficial (0–20 cm). Após a coleta, os solos foram secos ao ar, destorroados e passados em peneira de 2 mm; e em seguida foram armazenados em temperatura ambiente. A análise granulométrica foi realizada utilizando-se o método da pipeta. As frações de argila e de silte foram determinadas por sedimentação, após dispersão com hexametáfosfato de sódio por agitação mecânica; a fração areia foi obtida por peneiramento (Loveland & Whalley, 1991) (Quadro 1).

As análises químicas dos solos foram realizadas de acordo com o método da Embrapa (Embrapa, 1997). A capacidade de troca de cátions (CTC) foi determinada utilizando o método do acetato de sódio/acetato de amônio (Chapman, 1965).

Os solos apresentaram a seguinte classificação textural: o Argissolo Amarelo, areia franca, e o Vertissolo Háptico argiloso.

Procedimento experimental

Os dispositivos experimentais e as realizações dos ensaios foram amplamente utilizados em trabalhos anteriores (Gaudet et al., 1977; Seyfried & Rao, 1987; Martins, 1993; Martins & Mermoud, 1999). O dispositivo experimental utilizado para o estudo de transferência de solutos sob condição de saturação foi composto por colunas de solo em acrílico com 20 cm de comprimento e 5,05 cm de diâmetro interno; uma bomba peristáltica com 12 canais de marca Ismatec; um barrilete de 20 L de solução iônica; recipiente contendo o traçador KBr 0,1 mol L⁻¹; três válvulas de três vias; um coletor de frações de marca ISCO RETRIEVER com capacidade para 116 tubos, para trabalhar com quatro colunas de solo simultaneamente; um

condutivímetro digital de marca Digimed DM-31, para leitura das medidas de condutividade elétrica das soluções efluentes; capilares de borracha flexíveis com 2,38 mm de diâmetro interno; e balanças digitais, para determinar a massa de solução deslocadora aplicado nas colunas de solo.

O condicionamento do solo na coluna foi feito em camadas de aproximadamente 2 cm levemente compactadas. As colunas com o Argissolo Amarelo e o Vertissolo Háptico foram montadas, respectivamente, com uma massa específica aparente de 1,63 e 1,30 g cm⁻³, valores próximos ao encontrados no campo, de acordo com dados fornecidos pela Embrapa Semi-Árido. Após a montagem, as colunas foram saturadas com solução iônica de CaCl₂ 3 mmol L⁻¹, próxima à da solução do solo, para que os colóides do solo não sofressem desestabilização, comprometendo a permeabilidade devido à diminuição da força iônica (Ryan & Geschwend, 1994a,b).

A alimentação das colunas de cada solo com a solução deslocadora foi realizada utilizando-se a bomba peristáltica conectada na parte superior da coluna, sendo os efluentes das soluções coletados na base de cada coluna, através de um coletor de frações. A solução deslocadora consistiu em aplicar um pulso de 1 volume de poro contendo 25 mg de PBZ (Syngenta) diluídos em 1 L de solução traçadora composta de KBr 0,1 mol L⁻¹ misturados à solução iônica de CaCl₂ 3 mmol L⁻¹. Nas amostras de Argissolo Amarelo e Vertissolo Háptico não se efetuou nenhum pré-tratamento para a eliminação de sais, matéria orgânica ou Fe. A determinação da condutividade elétrica da solução traçadora efluente (KBr) foi feita com um condutivímetro Digimed DM-31.

A alimentação das colunas de solo com a solução salina contendo PBZ foi efetuada em regime estacionário e de fluxo constante descendente. Os ensaios consistiram basicamente em deslocar um volume conhecido de líquido V_0 na coluna de solo, por meio de uma solução contendo o traçador de concentração C_0 , em uma velocidade aparente média v . O soluto se difunde ao mesmo tempo em que se infiltra em velocidades variáveis através dos poros do solo. Segue-se a progressão do avanço do soluto, medindo-se a concentração C do efluente ao longo do tempo. A evolução da razão C/C_0 em função do número

Quadro 1. Caracterização física e química das amostras do Argissolo Amarelo e Vertissolo utilizados nos experimentos, tomadas na profundidade de 0 a 20 cm

Solo	Argila	Silte	Areia	C orgânico	Nitrogênio	CTC	pH H ₂ O (pH KCl)
	g kg ⁻¹					cmol _c kg ⁻¹	
Argissolo Amarelo	70	94	836	6,9 ± 0,1	0,6	3,38	6,75 (6,85)
Vertissolo Háptico	481	223	296	6,4 ± 0,1	0,8	19,86	7,30 (6,85)

CTC: capacidade de troca catiônica.

de volumes de poros (V/V_0) do efluente coletado fornece a curva de eluição.

Equação da convecção-dispersão (CDE)

O transporte de solutos em um meio poroso pode ser conceitualizado mediante o modelo convecção-dispersão (CDE) (Coats & Smith, 1964). Na sua forma adimensional, esta equação apresenta-se como:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1)$$

no qual C é a concentração de soluto expressa em massa de soluto por volume de solução [$M L^{-3}$]; D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$L^2 T^{-1}$]; v é a velocidade média da água nos poros ($v = q/\theta$, q é a densidade de fluxo de Darcy); z é a coordenada espacial [L]; t é o tempo [T]; e R é o fator de retardo dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (2)$$

sendo K_d [$M L^{-3}$] o coeficiente de distribuição linear ($K_d = S/C$), representando as concentrações distribuídas entre a fase líquida (C) e a fase adsorvida (S); θ é a umidade volumétrica [$L^3 L^{-3}$]; e ρ_d é a massa específica do solo seco [$M L^{-3}$].

Modelo de não-equilíbrio em dois sítios de sorção

O modelo de não-equilíbrio químico considera a sorção instantânea em alguns sítios, enquanto a sorção nos sítios restantes é governada por cinética de primeira ordem (Selim et al., 1976; Cameron & Klute, 1977). Na forma adimensional, o modelo que representa o não-equilíbrio químico em dois sítios de sorção é dado por:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + (1-\beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} + \mu_1 C_1 = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (3)$$

$$(1-\beta) R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega (C_1 - C_2) \quad (4)$$

sendo C_1 e C_2 as concentrações no sítio em equilíbrio e não-equilíbrio, respectivamente; $T = vt/L$, o tempo; $Z = x/L$, a coordenada espacial adimensionalizada; o número de Péclet, $P = vL/D$; μ_1 , o coeficiente de decaimento de primeira ordem; β , o coeficiente de partição entre os dois sítios; ω , o número de Damköhler, representando o coeficiente de transferência de massa adimensionalizado, para o modelo de dois sítios e β e ω são definidos como:

$$\beta = \frac{\theta + \rho_d f K_d}{\theta + \rho_d K_d} \quad (5)$$

$$\omega = \frac{\alpha(1-\beta)RL}{v} \quad (6)$$

sendo f a fração de sítios em equilíbrio; α (T^{-1}), a taxa de cinética de primeira ordem para sítios em não-

equilíbrio; L , o comprimento da coluna [L]; θ , umidade volumétrica [$L^3 L^{-3}$]; e v , a velocidade na fase móvel [$L T^{-1}$].

As condições de contorno para (1), (3) e (4) são:

Condição inicial:

$$C_1(Z, 0) = C_2(Z, 0) = 0 \quad (7)$$

Condições de fronteira superior e inferior, respectivamente:

$$-\frac{1}{P} \frac{\partial C_1}{\partial Z} + C_1 = \begin{cases} 1 & \text{para } 0 < T \leq T_0 \\ 0 & \text{para } T > T_0 \end{cases} \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial Z}(\infty, T) = \frac{\partial C_2}{\partial Z}(\infty, T) = 0 \quad (9)$$

Estimativa das variáveis

Os valores do tempo de aplicação do pulso (t_0) e da densidade de fluxo de Darcy (q) foram estimados durante a realização dos ensaios. A velocidade média da água nos poros (v_{exp}) foi calculada usando a relação $v_{exp} = q/\theta_s$. Os parâmetros hidrodispersivos, R e D , foram obtidos pelo ajuste do modelo CDE às curvas de eluição experimentais do traçador KBr, enquanto os parâmetros R , D , β e ω do modelo a dois sítios de sorção, às curvas de eluição experimentais do PBZ por intermédio do programa CXTFIT, desenvolvido por Parker & van Genuchten (1984).

O valor do fator de retardo, R , foi inicialmente determinado utilizando o método dos momentos. O momento de ordem zero, $m_0 = \int_0^{\infty} f(t)dt$, corresponde à área sob a curva experimental, representando a massa de soluto recuperada quando da eluição na coluna de solo. É possível calcular o balanço de massa, fazendo-se a relação entre o momento de ordem zero e o tempo de aplicação do pulso. O momento de ordem 1, $m_1 = \int_0^{\infty} t f(t)dt$, corresponde à posição do centro de gravidade da curva de eluição. A relação entre o momento de ordem 1, m_1 , e o momento de ordem zero, m_0 , permite calcular o tempo de permanência do soluto (t_p). O fator de retardo, R , é calculado a partir da seguinte expressão: $R = m_1 - 1/2t_0$, sendo t_0 o tempo de aplicação do pulso.

O valor do fator de retardo, R , determinado pelo método dos momentos, serviu como estimativa inicial para a entrada no CXTFIT 2.0 (Toride et al., 1995).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das variáveis definidas e determinadas experimentalmente para os ensaios de deslocamento miscível do traçador (solução de KBr) e do paclobutrazol são apresentados do quadro 2.

Os valores das variáveis hidrodispersivas obtidas a partir dos dados experimentais dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr nas vazões de 0,4 e 1,6 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, do modelo CDE, são apresentados no quadro 3. As curvas de eluição do KBr se adequaram ao modelo CDE, com coeficientes de determinação que variaram de 0,964 a 0,985.

Os valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D (Quadro 3), como esperado, foram maiores para os ensaios com a maior vazão em ambos os solos. Pelos valores do número de Péclet, verifica-se que o processo predominante em todos os ensaios foi a convecção ($p > 10$) (Novy Quadri, 1993).

No Vertissolo Háplico, os valores do fator de retardo foram praticamente os mesmos para ambas as vazões e da ordem de 0,9 (Quadro 3). Isso pode ser explicado pelo fato de ter ocorrido exclusão aniônica, fazendo com que o brometo aparecesse mais cedo na saída da coluna de solo. Para o Argissolo Amarelo, o valor do fator de retardo foi ligeiramente superior à unidade (Quadro 3), indicando que os íons do brometo estão

sujeitos a uma ligeira adsorção nos minerais do solo. Contrariamente ao Vertissolo Háplico, o Argissolo Amarelo contém óxidos de Fe (carga positiva), explicando assim a ligeira retenção do brometo.

O ajuste dos dados da curva de eluição do PBZ foi realizado inicialmente tomando-se o valor do coeficiente de dispersão hidrodinâmica obtido com o ajuste das curvas de eluição do KBr, procedimento também utilizado por Martins & Mermoud (1999). No entanto, o ajuste não foi satisfatório, razão pela qual o coeficiente de dispersão hidrodinâmica também foi ajustado para o PBZ (Figura 2). Vanderborght et al. (2002) observaram que o resultado de simulações das curvas de eluição de traçadores fluorescentes poderia ser melhorado significativamente quando se consideram valores diferentes para as dispersividades dos dois traçadores. A dispersividade para o KBr foi de $0,17 \pm 0,03 \text{ cm}$ e de $0,25 \pm 0,02 \text{ cm}$, e para o PBZ foi de $0,53 \pm 0,09 \text{ cm}$ e de $0,36 \pm 0,03 \text{ cm}$ respectivamente para Argissolo Amarelo e Vertissolo Háplico. Esses resultados estão em acordo com os obtidos por vários

Quadro 2. Valores das variáveis definidas e determinadas experimentalmente para os ensaios de deslocamento miscível de solutos no Argissolo Amarelo e no Vertissolo Háplico nas vazões de 0,4 e 1,6 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$

Solo	ρ_s	Vp	θ_s	q	v_{exp}	t_0
	g cm^{-3}	cm^3	$\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$	cm h^{-1}	cm h^{-1}	h
$Q = 0,4 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$						
Argissolo Amarelo	$1,62 \pm 0,005$	$154,48 \pm 1,0$	$0,38 \pm 0,003$	$1,21 \pm 0,022$	$3,15 \pm 0,073$	$6,41 \pm 0,143$
Vertissolo Háplico	$1,27 \pm 0,044$	$205,04 \pm 1,5$	$0,51 \pm 0,004$	$1,19 \pm 0,032$	$2,33 \pm 0,076$	$8,67 \pm 0,282$
$Q = 1,6 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$						
Argissolo Amarelo	$1,63 \pm 0,026$	$153,64 \pm 4,0$	$0,38 \pm 0,011$	$4,85 \pm 0,059$	$12,80 \pm 0,203$	$1,58 \pm 0,025$
Vertissolo Háplico	$1,28 \pm 0,005$	$205,75 \pm 0,7$	$0,51 \pm 0,002$	$4,76 \pm 0,078$	$9,33 \pm 0,169$	$2,17 \pm 0,039$

($\chi \pm \sigma$): média \pm desvio-padrão, em quatro repetições. ρ_s : massa específica do solo Vp: volume de poro; θ_s : umidade volumétrica na saturação; q: densidade de fluxo de Darcy; v_{exp} : velocidade média da água nos poros obtida experimentalmente; t_0 : tempo de aplicação do pulso.

Quadro 3. Parâmetros hidrodispersivos obtidos pelo ajuste CDE a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de KBr na vazão de 0,4 e 1,6 mL min^{-1}

Solo	D	R	R^2	P
	$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$		%	
$Q = 0,4 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$				
Argissolo Amarelo	$0,513 \pm 0,049$	$1,019 \pm 0,004$	0,978	122,81
Vertissolo Háplico	$0,696 \pm 0,092$	$0,892 \pm 0,007$	0,965	66,95
$Q = 1,6 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$				
Argissolo Amarelo	$2,143 \pm 0,298$	$1,084 \pm 0,006$	0,964	119,46
Vertissolo Háplico	$1,939 \pm 0,183$	$0,870 \pm 0,004$	0,985	96,24

D: coeficiente de dispersão; R: fator de retardo; R^2 : coeficiente de determinação; P: número de Péclet.

autores, evidenciando aumento na dispersividade de substâncias químicas adsorvidas quando comparadas

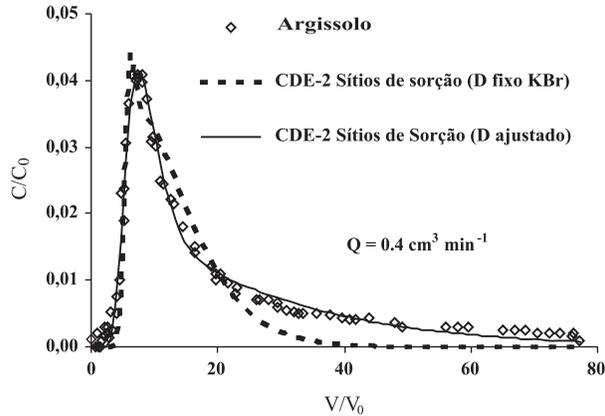


Figura 2. Curvas de eluição do paclobutrazol (PBZ) medidas e simuladas com o modelo CDE a dois sítios de sorção considerando o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) obtido com o KBr e ajustado para o Argissolo Amarelo em $Q = 0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

com as conservativas (Martins & Mermoud 1999; Vanderborght et al., 2002; Pot et al., 2005).

As curvas de eluição do PBZ obtidas experimentalmente e ajustadas com o modelo CDE a dois sítios de sorção (Equações 3 a 6) para o Argissolo Amarelo e o Vertissolo Háplico nas vazões de $0,4$ e $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ são apresentadas na figura 3. A forma assimétrica das curvas de eluição indica não-equilíbrio. Como nos ensaios realizados com o KBr como traçador foi constatada a ausência do não-equilíbrio físico, pode-se, nesse caso, descartar sua influência nas curvas de eluição do PBZ, sendo, portanto, o solo influenciado apenas pelo não-equilíbrio devido à sorção. Comportamento similar ao do PBZ foi observado para outras moléculas em colunas homogêneas de solo (Lee et al., 1988; Gaber et al., 1995; Fortin et al., 1997; Beigel & Di Pietro, 1999; Martins & Mermoud, 1999). O não-equilíbrio químico foi constatado, isto é, uma cinética de sorção no transporte do PBZ, por meio da técnica de interrupção de fluxo (Martins, 1993; Brusseau et al., 1997). O fluxo foi interrompido para a coluna com Argissolo Amarelo, na vazão de $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, durante um mês, e, logo em seguida, foi retomado. O aumento na concentração de PBZ no efluente (Figura 4) mostra

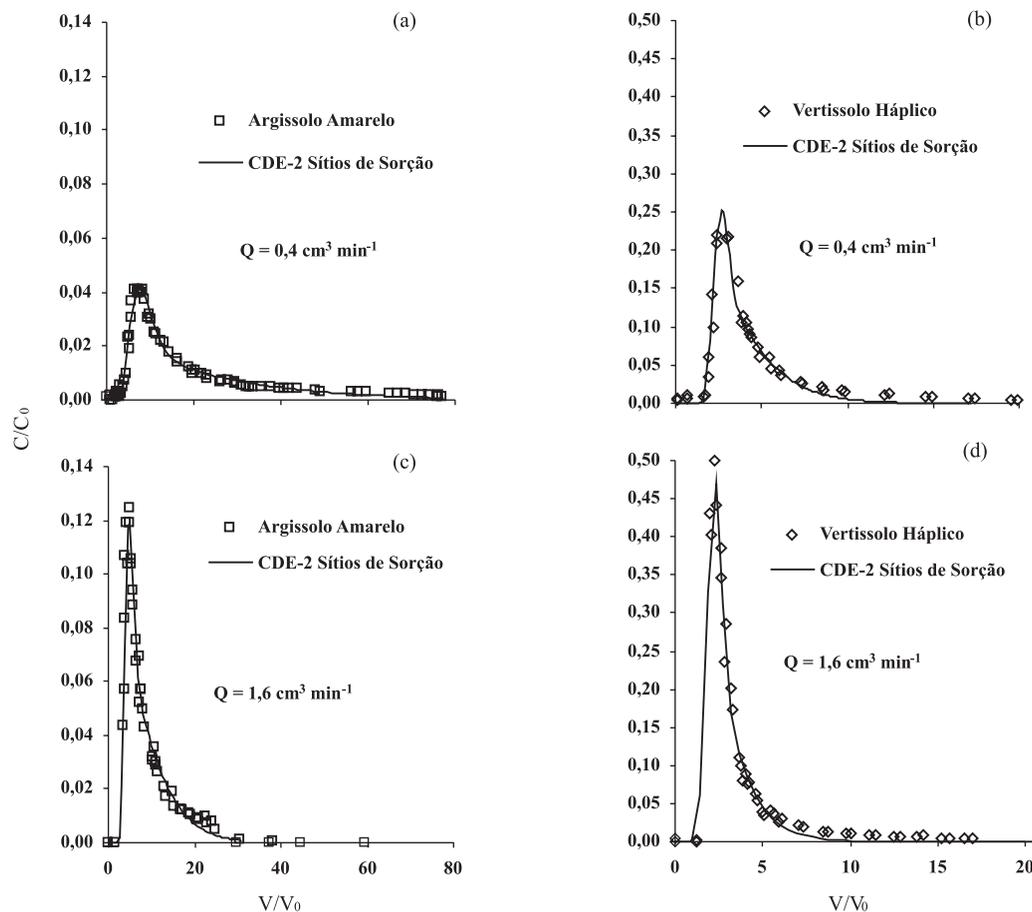


Figura 3. Curvas de eluição do paclobutrazol (PBZ) medidas e simuladas com o modelo CDE em dois sítios de sorção para o Argissolo Amarelo e o Vertissolo Háplico. (a) e (b) $Q = 0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; (c) e (d) $Q = 1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

que houve dessorção do PBZ para a solução e, portanto, que o processo de sorção do PBZ é cinético. Provavelmente, o processo de sorção/dessorção ocorre de forma diferenciada, causado por uma histerese, sendo a dessorção mais lenta que a sorção.

As curvas de eluição do PBZ apresentaram comportamento semelhante, independentemente do solo e da vazão considerados, sendo as curvas assimétricas devidas ao prolongamento da parte descendente da curva. Esse prolongamento pode ser atribuído: (a) à não-linearidade da isoterma de sorção a processos limitados por taxa de reação ao longo do tempo ou não; ou (b) à isoterma linear e ao processo de sorção cinético (Novy Quadri, 1993).

No caso da menor vazão, $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, o pico de concentração relativa (C/C_0) para o Vertissolo Háplico ($\approx 0,25 C/C_0$) foi de aproximadamente seis vezes do encontrado para o Argissolo Amarelo ($\approx 0,04 C/C_0$) (Figura 3). No Argissolo Amarelo, a posição do pico (≈ 8 volumes de poros) é de aproximadamente o triplo do Vertissolo Háplico ($\approx 2,7$ volume de poros). No caso da maior vazão, $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, o pico de concentração relativa (C/C_0) para o Vertissolo Háplico ($\approx 0,47 C/C_0$) foi de aproximadamente quatro vezes o encontrado no Argissolo Amarelo ($\approx 0,12 C/C_0$) (Figura 3). Além disso, o pico das curvas de eluição está deslocado para a direita, em relação ao pico do traçador (brometo). No caso do Argissolo Amarelo, a posição do pico (≈ 5 volumes de poros) foi aproximadamente o dobro do Vertissolo Háplico ($\approx 2,3$ volume de poros). O maior retardo no aparecimento do PBZ nas curvas de eluição (Figura 3) indica maior interação do PBZ com o Argissolo Amarelo, e essa interação é maior quanto menor for a velocidade na qual o PBZ é transportado. A maior interação do PBZ com o Argissolo Amarelo indica que não existe praticamente interação dos argilominerais com o PBZ, como foi mostrado por Milfont (2006). Esperava-se que o paclobutrazol apresentasse maior interação com o Vertissolo Háplico, devido a sua fração de argila (48,1 %) ser bem maior que a do Argissolo Amarelo (7,0 %).

A composição mineralógica difere entre os dois solos, encontrando-se óxidos no Argissolo Amarelo. Em

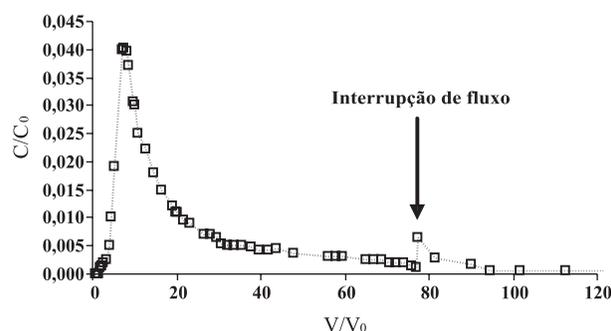


Figura 4. Curva de eluição do paclobutrazol (PBZ) com a interrupção de fluxo para o Argissolo Amarelo em $Q = 0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

ambos os solos, a interação do PBZ é preponderantemente com a matéria orgânica, embora alguma interação possa ter ocorrido com α goethita ($\alpha\text{-FeO OH}$) presente no Argissolo Amarelo. Isso é consistente com a característica química da molécula de PBZ, anfífila, pois apresenta tanto um caráter hidrofílico devido aos grupos polares, o grupo OH e o grupo triazol, quanto um caráter hidrofóbico, devido aos grupos orgânicos apolares, especialmente o grupo *t*-butila. Assim, o PBZ pode interagir com a matéria orgânica do solo por meio de interações hidrofílicas e hidrofóbicas, pois a matéria orgânica também apresenta altas densidades de cargas (grupos ionizados, como carboxilatos), e ainda, grupos apolares (hidrofóbicos) relacionados às cadeias longas de C em suas frações (Milfont, 2006).

A interação hidrofóbica entre o PBZ e a MO, chamada adsorção física, caracteriza-se por ser fraca e reversível, em que o equilíbrio da forma adsorvida e não-adsorvida se estabelece rapidamente. Interações hidrofílicas do PBZ com a MO podem ocorrer por meio de ligações de H. Esse tipo de interação intermolecular é mais forte que a hidrofóbica, mas continua sendo reversível; entretanto, o equilíbrio é estabelecido mais lentamente. Devido aos vários pontos possíveis de formação de ligação de H na molécula do PBZ, esse tipo de interação torna-se predominante com a MO quando esta apresentar carboxilas e, ou, grupos ionizados.

Além disso, podem ocorrer reações ácido-base entre os ácidos orgânicos da MO e o grupo triazol do PBZ, formando pares iônicos não-covalentes, mas cujas interações são muito fortes, podendo inclusive caracterizar um resíduo ligado. Ainda, os átomos de N doadores de elétrons do grupo triazol do paclobutrazol, como de outros xenobióticos (Martins, 1993), podem se coordenar aos íons de Fe na superfície das partículas de óxido de Fe, a goethita ($\alpha\text{-FeO OH}$), tanto pela troca de ligante (geralmente, com a hidroxila) quanto pela ligação aos íons da superfície com coordenação insaturada. Esses compostos de coordenação formados são muito estáveis, pois a ligação coordenada é forte, causando uma adsorção química praticamente irreversível, mas cuja cinética de adsorção deve ser lenta devido à energia de ativação do processo de troca de ligantes.

O valor do fator de retardo, R , do PBZ no Argissolo Amarelo, na menor vazão ($0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), foi cinco vezes maior que o Vertissolo Háplico, e na maior vazão foi aproximadamente 3,5 vezes (Quadro 4). O valor do coeficiente de adsorção, K_d , do Argissolo Amarelo, na menor vazão ($0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), foi quatro vezes maior que o do Vertissolo Háplico, e na maior vazão foi cerca de três vezes (Quadro 5). Sabendo-se que a interação do PBZ é preponderantemente com a MO e que os solos possuem praticamente o mesmo teor de MO, os baixos valores de K_d obtidos para o Vertissolo Háplico podem ser devido à dificuldade de acesso do PBZ à matéria orgânica, pois esta encontra-se formando

Quadro 4. Variáveis hidrodispersivas obtidas pelo ajuste do modelo CDE a dois sítios de sorção a partir dos ensaios de deslocamento miscível da solução de PBZ nas vazões de 0,4 e 1,6 cm³ min⁻¹

Solo	D	R	β	ω	μ_1	R ²
	cm ² h ⁻¹				h ⁻¹	%
			Q = 0,4 cm ³ min ⁻¹			
Argissolo Amarelo	5,504 ± 0,517	24,010 ± 2,045	0,417 ± 0,031	1,104 ± 0,064	0,506 ± 0,049	0,975
Vertissolo Háplico	2,314 ± 0,299	4,689 ± 0,591	0,573 ± 0,063	0,684 ± 0,078	0,401 ± 0,066	0,981
			Q = 1,6 cm ³ min ⁻¹			
Argissolo Amarelo	5,875 ± 0,819	8,834 ± 0,381	0,520 ± 0,020	1,247 ± 0,071	0,354 ± 0,035	0,983
Vertissolo Háplico	2,993 ± 0,736	2,497 ± 0,075	0,703 ± 0,017	0,761 ± 0,088	0,218 ± 0,025	0,992

β : coeficiente de partição entre os dois sítios; ω : número de Damköler; μ_1 : taxa de decaimento na fase líquida.

microagregados nesse solo (Milfont, 2006). A não-recuperação total do PBZ fez com que fosse adotada no modelo CDE a dois sítios de sorção uma taxa de desaparecimento do PBZ, por intermédio do termo μ_1 (taxa de degradação) (Beigel & Di Pietro, 1999; Martins & Mermoud, 1999). O modelo CDE a dois sítios de sorção descreveu adequadamente as curvas de eluição do PBZ, com coeficientes de determinação acima de 0,97 independentemente do solo e da vazão considerada (Quadro 4). A recuperação do PBZ foi de 61,6 ± 1,6 % e 74,0 ± 1,0 % para o Argissolo Amarelo e de 74,0 ± 1,0 % e 86,9 ± 2,6 % para o Vertissolo Háplico nas vazões de 0,4 e 1,6 cm³ min⁻¹, respectivamente. Para ambos os solos, a taxa de recuperação do PBZ foi menor com a diminuição da velocidade, ou seja, para a vazão de 0,4 cm³ min⁻¹.

Esses resultados foram esperados, pois o tempo de residência de compostos orgânicos aumenta quando a velocidade diminui e, portanto, mais tempo é necessário para que ocorra sorção e, ou, degradação na coluna de solo (Pot et al., 2005). A quantidade de PBZ não recuperada pode ser atribuída à degradação biótica, à histerese no processo de sorção (a taxa de dessorção é bem mais lenta que a de sorção) e à sorção irreversível. A degradação biótica não pode ser descartada, pois o solo utilizado não foi esterilizado, porém a duração e as condições dos ensaios (anaeróbicas) indicam que a contribuição deste fator deve ser pequena em razão do longo tempo de meia-vida do PBZ, aproximadamente 200 dias (Jackson et al., 1996; Silva & Fay, 2003). A quantidade de PBZ recuperada na interrupção do fluxo devido à dessorção lenta foi cerca de 8 %, elevando a quantidade no Argissolo Amarelo, na menor vazão, para cerca de 70 %.

A variável f , que corresponde aos sítios de sorção em equilíbrio, indica o grau de não-equilíbrio químico na sorção; quanto maior a vazão de ensaio, menor é a participação dos sítios cinéticos (Quadro 5) devido à redução do tempo de contato solo-solução. O coeficiente de transferência de massa α sofre influência da

Quadro 5. Variáveis hidrodispersivas calculadas a partir dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo CDE a dois sítios de sorção aos dados dos ensaios de deslocamento miscível da solução de PBZ nas vazões de 0,4 e 1,6 cm³ min⁻¹ para o Argissolo Amarelo e o Vertissolo

Solo	λ	α	f	P	K _d
	cm	h ⁻¹			L kg ⁻¹
			Q = 0,4 cm ³ min ⁻¹		
Argissolo Amarelo	1,75	0,012	0,392	11,45	5,45
Vertissolo Háplico	0,99	0,040	0,457	20,16	1,48
			Q = 1,6 cm ³ min ⁻¹		
Argissolo Amarelo	0,46	0,188	0,459	43,57	1,82
Vertissolo Háplico	0,32	0,478	0,505	62,32	0,60

λ : dispersividade; α : coeficiente de transferência de massa; f : fração de sítios de sorção para a qual o equilíbrio é instantâneo; P: número de Péclet e K_d: coeficiente de partição solo-solução.

velocidade de fluxo (Brusseu et al., 1991; Garmerdinger et al., 1991; Gaber et al., 1995; Martins & Mermoud, 1999). Na menor vazão de ensaio, 0,4 cm³ min⁻¹, o parâmetro α foi cerca de 10 vezes menor em relação aos resultados referentes à vazão de ensaio de 1,6 mL min⁻¹ (Quadro 5). O coeficiente de troca de massa α diminui com o aumento do grau de não-equilíbrio químico na sorção (1- f). Valores baixos de α indicam a presença de uma cinética lenta de sorção. A variável α foi maior no Vertissolo Háplico.

A constante de desaparecimento μ_1 aumenta com o grau de não-equilíbrio químico da sorção, ou seja, quando o valor de f diminui, para que as altas taxas de desaparecimento estimadas possam apenas refletir a sorção química irreversível ou a sorção histerética (Pot et al., 2005).

CONCLUSÕES

1. O paclobutrazol é mais facilmente transportado no Vertissolo Háplico que no Argissolo Amarelo.

2. O modelo CDE a dois sítios de sorção representa adequadamente os dados experimentais das curvas de eluição do PBZ.

3. O PBZ, utilizado em pomares com manga irrigada cujos solos são o Argissolo Amarelo e o Vertissolo Háplico, oferece risco real de contaminação das águas subterrâneas da região, sobretudo no caso do Vertissolo Háplico.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Processos N^{os}: 550160/02-7, Edital do CT-HIDRO N^o 01/2001, 303790/02-4, 140968/2002-4 e 505452/03-0), pela concessão de bolsas e dos recursos necessários ao desenvolvimento deste trabalho, e aos técnicos Antonio Marques da Silva e Ricardo Paixão da Silva, pelas valiosas colaborações nos ensaios em laboratório.

LITERATURA CITADA

- AZEVEDO, P.V.; SILVA, B.S. & SILVA, V.P.R. Water requirements of irrigated mango orchards in Northeast Brazil. *Agric. Water Manag.*, 58:241-254, 2003.
- BALL, W.P. Equilibrium sorption and diffusion rate studies with halogenated organic chemicals and sandy aquifer material. Stanford, Universidade de Stanford, 1989. (Tese de Doutorado)
- BALL, W.P. & ROBERTS, P.V. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer materials - Part 2. Intraparticle diffusion. *Environ. Sci. Technol.*, 25:1237-1249, 1991.
- BARRIUSO, E.; BAER, U. & CALVET, R. Dissolved organic matter and adsorption-desorption of Dimefuron, Atrazine, and Carbetamide by soils. *J. Environ. Qual.*, 21:359-367, 1992.
- BEIGEL, D. & DI PIETRO, L. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: Influence of nonequilibrium sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63:1077-1086, 1999.
- BRUSSEAU, M.L.; WOOD, A.L. & RAO, P.S.C. Influence of organic cosolvents on the sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 25:903-910, 1991b.
- BRUSSEAU, M.L. & RAO, P.S. Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 25:1501-1506, 1991.
- BRUSSEAU, M.L. & RAO, P.S.C. Modeling solute transport in structured soils: A review. *Geoderma*, 46:169-192, 1990.
- BRUSSEAU, M.L. & RAO, P.S.C. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *CRC Environ. Control*, 19:33-99, 1989b.
- BRUSSEAU, M.L. & RAO, P.S.C. The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption nonequilibrium. *Chemosphere*, 18:1691-1706, 1989a.
- BRUSSEAU, M.L.; HU, Q. & SRIVASTAVA, R. Using flow interruption to identify factors causing nonideal contaminant transport. *J. Contam. Hydrol.*, 24:205-219, 1997.
- BRUSSEAU, M.L.; JESSUP, R.E. & RAO, P.S.C. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate-limiting processes. *Environ. Sci. Technol.*, 25:134-142, 1991.
- BURAUDEL, P.; WAIS, A. & FÜHR, F. Soil-bound residues. In: FÜHR, F.; HANCE, R.J.; PLIMMER, J.R. & NELSON, J.O., eds. *The Lysimeter Concept*. Washington, American Chemical Society, 1998. p.177-188. (ACS Symposium Series, 699)
- CAMERON, D.A. & KLUTE, A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Res. Res.*, 19:718-724, 1977.
- CHAPMAN, H.D. Cation-exchange capacity. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. (Agronomy, 9)
- COATS, K.H. & SMITH, B.D. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.*, 4:73-84, 1964.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FERRARI, D.F. & SERGENT, E.A. Control químico del crecimiento vegetativo del mango (*Mangifera indica* L.) cv. Harden, mediante aplicaciones de paclobutrazol. *R. Fac. Agron.*, 50:81-88, 1996.
- FORTIN, J.; FLURY, M.; JURY, W. & STRECK, T. Rate-limited sorption of simazine in saturated soil columns. *J. Contam. Hydrol.*, 25:219-234, 1997.
- GABER, H.M.; INSKEEP, W.P.; COMFORT, S.D. & WRAITH, J.M. Nonequilibrium transport of atrazine through intact soil cores. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59:60-67, 1995.
- GARMERDINGER, A.P.; LEMLEY, A.T. & WAGENET, R.J. Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-chloro-s-atrazine herbicides in soil-water systems. *J. Environ. Qual.*, 20:815-822, 1991.
- GAUDET, J.P.; JEGAT, H.; VACHAUD, G. & WIERENGA, P.J. Solute transfer with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:665-671, 1977.
- HAMPTON, J.G. Effect of growth retardant soil residues on succeeding agricultural crops. *N.Z. J. Exper. Agric.*, 16:167-172, 1988.
- ITUARTE, N.N.C. Atrazine adsorption at the air/silica interface. Ohio, Universidade de Ohio, 2005. 99p. (Tese de Mestrado)

- JACKSON, M. J.; LINE, M. A. & HASAN, O. Microbial degradation of a recalcitrant plant growth retardant-paclobutrazol (PP333). *Soil Biol. Biochem.*, 28:1265-1267, 1996.
- LEE, L.S.; RAO, P.S.C.; BRUSSEAU, M.L. & OGWADA, R.A. Non-equilibrium sorption of organic contaminants during flow through radiochemical analyses were performed at Laboratory of Soil columns of aquifer materials. *Environ. Toxicol. Chem.*, 7:779-793, 1988.
- LEHMANN, R.G.; MILLER, J.R. & LASKOWSKI, D.A. Fate of flurothorxypyr in soil: II. Desorption as a function of incubation time. *Weed Res.*, 30:383-388, 1990.
- LOVELAND, P.J. & WHALLEY, R.W. Particle size analysis. In: SMITH, K.A & MULLINS, C.E., eds. *Soil analysis - Physical methods*. New York, Marcel Dekker, 1991. p.271-328.
- MARTINS, J.M.F. Les aspects hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques du devenir des pesticides dans les sols: Application au transfert du pentachlorophenol en colonnes. Grenoble, Université Joseph Fourier, 1993. 305p. (Tese de Doutorado)
- MARTINS, J.M.F. & MERMOUD, A. Transport of rimsulfuron and its metabolites in alluvial soil columns. *Chemosphere*, 38:601-616, 1999.
- METZGER, L.O.Y.; MUNIER-LAMY, C.; CHONÉ, T.; BELGY, M.-J.; ANDREUX, F. & VÉDY, J.C. Fate of a sulfonylurea herbicide in an alluvial soil, as shown by experimental degradation of Pyrimidine-2-¹⁴C-labeled rimsulfuron. *Chemosphere*, 33:625-633, 1996.
- MILFONT, M.L. Transporte e sorção do agroquímico paclobutrazol em solos irrigados cultivados com manga. Recife, Universidade Federal de Pernambuco, 2006. 110p. (Tese de Doutorado)
- NKEDI-KIZZA, P.; BRUSSEAU, M.L.; RAO, P.S. & HORNSBY, A. Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals an ⁴⁵Ca through soil column with aqueous and mixed solvents. *Environ. Sci. Technol.*, 23:814-820, 1989.
- NOVY QUADRI, M.G. Transferts de solutés dans les sols saturés et non saturés. Application au pentachloropénol. Grenoble, Université Joseph Fourier, 1993. 175p. (Tese de Doutorado)
- O'DELL, J.D.; WOLT, J.D. & JARDINE, P.M. Transport of imazethapyr in undisturbed soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:1711-1715, 1992.
- PARKER, J.C. & van GENUCHTEN, M.Th. Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. Virginia, Agricultural Experimental Station, Blacks-Burg, 1984. 59p.
- PIGNATELLO, J.J. & XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30:1-11, 1996.
- POT, V.; SIMUNEK, J.; BENOIT, P.; COQUET Y.; YRA, A. & MARTÍNEZ-CORDÓN, M.J. Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores: Evaluation of equilibrium and non-equilibrium transport models. *J. Cont. Hydrol.*, 81:63-68, 2005.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; VANDERBORGHT, J.; BURAUDEL, P. & VERRECKEN, H. Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a Brazilian Oxisoll. *Vadoze Zone J.*, 2:728-738, 2003.
- RYAN, J.N. & GESCHWEND, P.M. Effects of ionic strength and flow rate on colloid release: Relating kinetics to intersurface potential energy. *J. Colloid Inter. Sci.*, 164:21-34, 1994a.
- RYAN, J.N. & GESCHWEND, P.M. Effects of solution chemistry on clay from an iron-coated aquifer sand. *Environ. Sci. Technol.*, 28:1717-1726, 1994b.
- SCRIBNER, S.L.; BENZING, T.R.; SUN, S. & BOYD, S.A. Desorption and bioavailability of aged simazine residues in soil from a continuous corn field. *J. Environ. Qual.*, 21:115-120, 1992.
- SELIM, H.M.; DAVIDSON, J.M. & MANSELL, R.S. Evaluation of a two-site adsorption-desorption model for describing solute transport in soils. In: SUMMER COMPUTER SIMULATION CONFERENCE, Washington, 1976. Proceedings... La Jolla, 1976. p.444-448.
- SEYFRIED, M.S. & RAO, P.S.C. Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil: Preferential flow effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:1434-1444, 1987.
- SILVA, C.M.M.S. & FAY, E.F. Impacto ambiental do regulador de crescimento vegetal paclobutrazol. Brasília, Embrapa, 2003. (Documentos, 30)
- TORIDE, N.; LEIJ, F.J. & van GENUCHTEN, M.Th. The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory of field tracer experiments: Version 2.0. Riverside, U.S. Salinity Laboratory of Agricultural Research Service, USDA, 1995. 121p. (Research Report, n. 137)
- van GENUCHTEN, M.Th. & WAGENET, R.J. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:1303-1310, 1989.
- VANDERBORGHT, J.; GÄHWILLER, P. & FLÜHLER, H. Identification of transport processes in soil cores using fluorescent tracers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66:774-787, 2002.