

AGRÁRIA

Revista Brasileira de Ciências Agrárias
v.2, n.4, p.285-291, out.-dez., 2007
Recife, PE, UFRPE. www.agrariaufrpe.com
Protocolo 211 - 28/8/2007

Mônica L. Milfont¹

Antonio C. D. Antonino¹

Jean M. F. Martins²

André M. Netto¹

Ester R. Gouveia³

Maria B. G. dos S. Freire⁴

Sorção do Paclobutrazol em dois solos cultivados com manga irrigada

RESUMO

A cinética e a isoterma de sorção do Paclobutrazol (PBZ) foram determinadas em dois solos com plantio de manga (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins) irrigada, sem histórico de aplicação deste produto, ou seja, um Argissolo Amarelo da estação experimental de Bebedouro, Petrolina, PE, e outro Vertissolo da estação experimental de Mandacaru, Juazeiro, BA, ambas pertencentes à EMBRAPA Semi-Árido. Os ensaios foram realizados em laboratório a 25°C e a concentração de paclobutrazol determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Para esses solos, a cinética de sorção do PBZ foi mais bem descrita com um modelo de segunda ordem e as isotermas de sorção foram lineares. Os valores de K_D e K_{OC} foram 8,8 e 7,4 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ e 1275 ($\log(K_{OC}) = 3,11$) e 1156 ($\log(K_{OC}) = 3,06$) $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, para o Argissolo Amarelo e Vertissolo. Para dois solos, a interação do PBZ é preponderantemente com a matéria orgânica embora alguma interação com o óxido de ferro (goethita) ocorra no Argissolo Amarelo.

Palavras-chave: regulador de crescimento vegetal, isoterma de adsorção, cinética de adsorção

Sorption of Paclobutrazol in two soils of irrigated mango orchards

ABSTRACT

The sorption kinetics and isotherm of Paclobutrazol (PBZ) were determined in two soils from irrigated mango (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins) orchards with no recorded use of PBZ. An Argisol and a Vertisol respectively from Bebedouro and Mandacaru Experimental Stations of the Brazilian Organization for Agriculture and Animal Research (EMBRAPA Semi-Arid) collected in the Municipalities of Petrolina, PE, and Juazeiro, BA were used. The experiments were carried out in laboratory conditions at 25°C and PBZ concentration was determined by high performance liquid chromatography (HPLC). For both soils, the PBZ kinetic sorption was fast and best described by a second order model and the isotherms sorption were linear. The values of K_D and K_{OC} were 8.8 and 7.4 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ and 1275 ($\log(K_{OC}) = 3.11$) and 1156 ($\log(K_{OC}) = 3.06$) $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, for the Argisol and the Vertisol, respectively. These results show that for both soils, the reactivity of PBZ with organic matter is predominant in determining the sorption, although some interaction of PBZ with iron oxides (goethite) can take place in the Argisol.

Key words: plant growth regulator, isotherm adsorption, kinetic adsorption

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Energia Nuclear, Av. Prof. Luiz Freire 1000, Cid. Universitária, CEP 54740-540, Recife, PE. mmilfont@click21.com.br, acda@ufpe.br, amnetto@ufpe.br;

² Laboratoire d'étude de Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE), BP 53, 38041, Grenoble Cedex 09, França. jean.martins@hmg.inpg.fr;

³ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Antibióticos, Av. Prof. Arthur de Sá, Cid. Universitária, Recife, PE. ester.gouveia@ufpe.br;

⁴ Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Agronomia, Rua Dom Manoel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos, CEP 52171-900, Recife, PE. betania@ufrpe.br

INTRODUÇÃO

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

O Brasil é o terceiro maior exportador mundial de manga, após o México e a Índia, com cerca de 138 mil toneladas (FAO Statistics, 2005). A manga produzida em pomares irrigados no vale do rio São Francisco, situado no semi-árido do Nordeste do Brasil, tem contribuído muito para o País ocupar, hoje esta posição privilegiada, devido principalmente às ótimas condições ambientais, associadas às modernas tecnologias de produção, como o uso de reguladores de crescimento de plantas. O principal grupo de reguladores de crescimento atua inibindo a síntese da giberelina, hormônio responsável pelo crescimento da planta (Fletcher et al., 2000). Nos perímetros irrigados no vale do São Francisco o regulador mais usado é o paclobutrazol (PBZ). Este composto é utilizado na cultura da manga para o controle do crescimento, redução da poda e manipulação do cultivo para expansão da produção (Silva et al., 2003). O PBZ é, em geral, aplicado anualmente no solo, na zona das raízes ou no dossel arbóreo, porém a aplicação no solo tem apresentado melhor eficiência (Singh, 2000). O aumento nas áreas cultivadas com manga, no mundo e no Brasil, conduziu a um aumento no uso de reguladores de crescimento, como o PBZ.

Em estudo recente sobre a análise de risco de contaminação das águas superficiais e subterrâneas da região do sub-médio São Francisco, constatou-se a presença do paclobutrazol em águas subterrâneas, substância que se destaca como contaminante em potencial para a região (Ferracini et al., 2001; EMBRAPA-Meio Ambiente, 2004). Apesar da grande quantidade de PBZ aplicada às culturas e ao risco de contaminação dos aquíferos associados a esta molécula, seu destino no solo ainda não está claro e é pobremente documentado. Ressalta-se, de forma particular, que o conhecimento da capacidade deste produto de interagir com a fase sólida e a sua mobilidade em solos em condições naturais, sobretudo nos solos tropicais, é incipiente, embora ambos os mecanismos sejam necessários para prever o seu destino no ambiente. No que concerne à persistência, algumas informações sobre o PBZ em solos tropicais são disponíveis; Silva et al. (2003) demonstraram que o paclobutrazol é lentamente degradado e apresenta meia-vida de 95 dias.

Ante o exposto e da carência de trabalhos no País, este estudo visou avaliar a interação solo-PBZ, cinética e sorção, em solos cultivados com manga irrigada no vale do São Francisco, no semi-árido do Nordeste brasileiro.

MATERIAL E MÉTODOS

Substância química

O paclobutrazol, PBZ (Figura 1), ([2RS, 3RS]-1-(4-chlorophenyl)-4-dimethyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)pentan-3-ol, CASRN 76738-62-0) consiste de um cristal branco com massa molecular de 293,8 g mol⁻¹, ponto de fusão de 165-166°C, massa específica de 1,22 g·cm⁻³, pressão de vapor a 20°C de 1x10⁻⁶ Pa. Fotólisis estável > 10 D (pH 7,0). Estabilidade térmica a 50°C > 6 mol L⁻¹. Solubilidade a 20°C: água 35 mg·L⁻¹, metanol 150 g·L⁻¹, acetona 110 mg·L⁻¹, ciclohexanona 180 mg·L⁻¹, diclorometano 100 mg L⁻¹, xileno 60 mg L⁻¹, hexano 10 mg·L⁻¹, propileno glicol 50 mg·L⁻¹ (Magnitskiy, 2004). O Paclobutrazol utilizado foi obtido da Sigma Aldrich (França) com 99,4% de pureza.

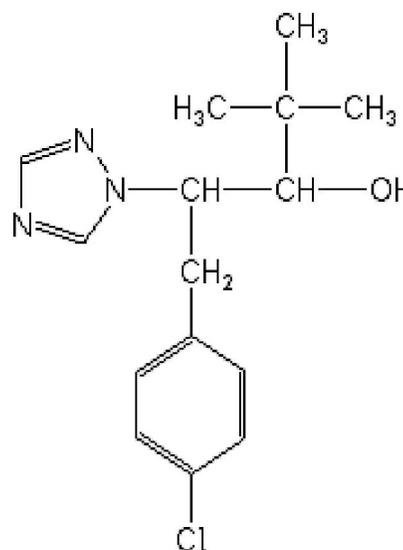


Figura 1. Estrutura química do Paclobutrazol (PBZ)

Figure 1. Paclobutrazol (PBZ) chemical structure

Solos

Os solos foram coletados de regiões com plantio de manga (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins) irrigada, sem histórico de aplicação de paclobutrazol, na estação experimental 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, BSwH, muito quente e semi-árido, com temperatura média do ar de 26,2 °C (± 0,9) e precipitação pluviométrica anual de 535,8 mm (± 180,3) (Azevedo et al., 2003), concentrada em uma estação chuvosa entre janeiro e abril. Os solos foram classificados como Argissolo Amarelo e Vertissolo. As amostras de solo foram coletadas na camada superficial (0 - 0,20 m). Após a coleta, os solos foram secos ao ar, destorroados e passados em peneira de 2 mm e, em seguida, armazenados a temperatura ambiente. A análise granulométrica foi realizada através do método da pipeta, as frações de argila e silte foram determinadas por sedimentação, após dispersão

com hexametáfosfato de sódio, e a fração areia foi obtida por peneiramento (Loveland & Whalley, 1991). Realizaram-se as análises químicas dos solos de acordo com EMBRAPA (1997). A capacidade de troca de cátions (CTC) foi determinada utilizando-se o método do acetato de sódio/acetato de amônio com dosagem por fotometria de chama (Chapman, 1965).

A análise mineralógica para identificação das fases cristalinas presentes no Argissolo Amarelo e no Vertissolo, foi realizada por difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó, usando-se um difratômetro Bruker D5000 equipado com detector de estado sólido Si(Li) Keveex.

As amostras utilizadas no experimento apresentaram a seguinte classificação textural (Lemos & Santos, 2002): areia franca para o Argissolo Amarelo e franco-argilosa para o Vertissolo. As principais características físicas e químicas desses solos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização física e química das amostras do Argissolo Amarelo e Vertissolo (profundidade de 0 a 20 cm), utilizados, nos experimentos

Table 1. Physical and chemical characterization of Yellow Ultisol and Vertisol samples (0 to 20 cm soil layer) used in experiments

Solos	Argila Silte		Areia	Carbono Orgânico	N	CTC	pH _{H2O} (pH _{KCl})
	(g kg ⁻¹)						
Argissolo Amarelo	70	94	836	6,9 ± 0,1	0,6	3,38	6,75 (6,85)
Vertissolo	481	223	296	6,4 ± 0,1	0,8	19,86	7,30 (6,85)

Cinética de sorção

A cinética de sorção foi realizada a 25°C, em recipientes de 100 mL, usando-se o procedimento descrito por Martins & Mermoud (1998), com uma concentração de 25 mg L⁻¹ de PBZ. A relação solo-solução foi de 1:10 (5 g de solo para 50 mL de solução de PBZ). Os recipientes foram colocados em mesa agitadora e em intervalos de tempo preestabelecidos (0; 0,08; 0,17; 0,33; 0,75; 0,83; 1,2, 4, 8, 15, 25, 31, 37, 49, 55, 62 e 72 h) e coletadas alíquotas de 1 mL. Após centrifugação a 9000 rpm e filtração em membranas de 0,2 mm, a concentração de paclbutrazol foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A cada 0,7 mL da amostra foi acrescido 0,3 mL de MeOH obedecendo às condições cromatográficas de fase móvel metanol:água (70:30) estando, desta forma, a amostra pronta para injeção no cromatógrafo. As demais condições cromatográficas, foram: fluxo 0,75 mL min⁻¹; detecção a 225 nm e coluna C18 (250 x 46 mm) de 5 mm.

Isoterma de sorção

A isoterma de adsorção foi obtida pelo procedimento descrito por Martins & Mermoud (1998). A relação solo solução foi de 1:10, isto é, 3 g de solo e 30 mL de solução contendo PBZ nas seguintes concentrações (C₀): 0,1; 0,25; 1,0; 2,5; 10,0 e 25,0 mg L⁻¹. As amostras foram agitadas a 200 rpm, em mesa agitadora, durante 24 horas, para atingir o equilíbrio na temperatura de 25 °C. Após centrifugar a 9000 rpm durante 15

minutos e filtração em membranas de 0,2 mm, procedeu-se à análise por CLAE, utilizando as mesmas condições já descritas para a cinética de sorção. Obtiveram-se as concentrações de PBZ sorvidas ao solo S, utilizando-se a expressão:

$$S = (C_0 - C_e)FD \quad (1)$$

na qual S é a quantidade de PBZ sorvida pelo solo (mg kg⁻¹); C₀ é a concentração de PBZ da solução colocada em contato com o solo (mg L⁻¹); C_e é a concentração de PBZ na solução após o equilíbrio (mg L⁻¹) e FD é o fator de diluição, considerando-se a relação solução/solo (no caso, FD = 30/3 = 10), conforme Alcântara e Camargo (2001).

Modelagem da Sorção

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

$$S = K_D C \quad (2)$$

sendo S a concentração da substância química sorvida (M M⁻¹), C a concentração da substância química na fase líquida (L³ M⁻¹) e K_D é o coeficiente de distribuição (L³ M⁻¹).

Como a maior fase sorvente em solos naturais para substâncias orgânicas é a matéria orgânica, um parâmetro mais global que pode ser usado para descrever a capacidade de sorção dos solos é a K_{OC}, ou seja, o coeficiente de partição do contaminante na fração orgânica do solo, calculada como:

$$K_{OC} = \frac{K_D}{CO\%} \quad (3)$$

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

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

$$\frac{dS_t}{dt} = k_1 (S_{e1} - S_t) \quad (4)$$

sendo S_{e1} e S_t as capacidades de sorção em equilíbrio e no tempo t respectivamente (mg kg⁻¹) e k₁ a taxa constante de sorção de primeira ordem (h⁻¹). Após integração de aplicando-se os limites t = 0 a t = t e S_t = 0 a S_t = S_t, a forma integrada da Eq. (4) se torna:

$$\log(S_{e1} - S_t) = \log S_{e1} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

k₁ é obtida por meio da regressão linear entre log(S_{e1} - S_t) e t.

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

$$\frac{dS_t}{dt} = k_2 (S_{e2} - S_t)^2 \quad (6)$$

em que S_{e2} e S_t são as capacidades de sorção em equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg kg^{-1}) e k_2 a taxa constante de sorção de segunda ordem ($\text{kg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$). Após integração e aplicando-se os limites $t = 0$ a $t = t$ e $S_t = 0$ a $S_t = S_t$, a forma integrada da Eq. (6) se torna:

$$\frac{1}{S_{e2} - S_t} = \frac{1}{S_{e2}} + k_2 t \quad (7)$$

A Eq. (7) pode ser rearranjada numa forma linear, como:

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{S_{e2}} t \quad \text{com } k_2 = k_2 S_{e2}^2 \quad (8)$$

k_2 pode ser considerado a taxa inicial de sorção quando $S_t/t \rightarrow 0$.

A taxa de difusão intra-partícula pode ser definida como (Yaneva & Koumanova, 2006):

$$S_t = k_i t^{0.5} \quad (9)$$

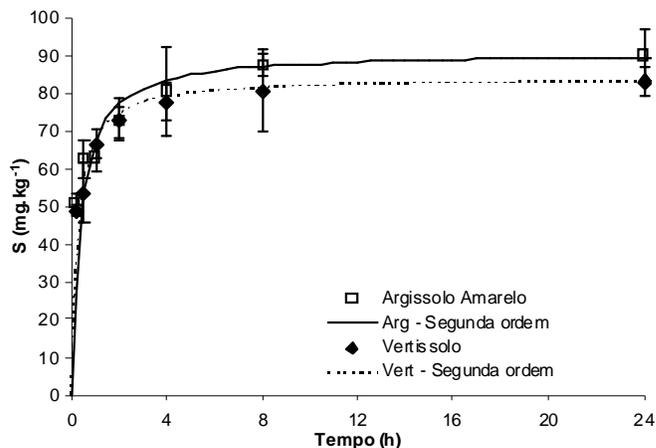
isto é, k_i a taxa constante de difusão intra-partícula ($\text{mg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

A cinética de sorção do Paclobutrazol (PBZ) para o Argissolo Amarelo e para o Vertissolo, é apresentada na Figura 2. Observa-se que o equilíbrio entre o PBZ em solução e o adsorvido no solo, foi alcançado após 8 horas de contato entre o solo e a solução, tendo o Argissolo Amarelo adsorvido uma quantidade maior de PBZ, da ordem de 90 mg kg^{-1} , enquanto para o Vertissolo foi da ordem de 80 mg kg^{-1} .

O modelo cinético de primeira ordem mostrou-se inadequado para descrever a cinética de sorção para ambos os solos, como se verifica pelos valores subestimados da capacidade



Barras de erros = desvio padrão de três repetições

Figura 2. Cinética de sorção do Paclobutrazol (PBZ) para o Argissolo Amarelo e para o Vertissolo

Figure 2. Paclobutrazol (PBZ) sorption kinetics for the Yellow Ultisol and Vertisol

de sorção em equilíbrio, S_{e1} (Tabela 2); entretanto, os gráficos lineares de t/S_t versus t indicam a aplicabilidade do modelo de segunda ordem (Figura 3). A Figura 4 apresenta a aplicação do modelo de difusão intra-partícula aos dados das cinéticas de sorção para o Argissolo Amarelo e para o Vertissolo.

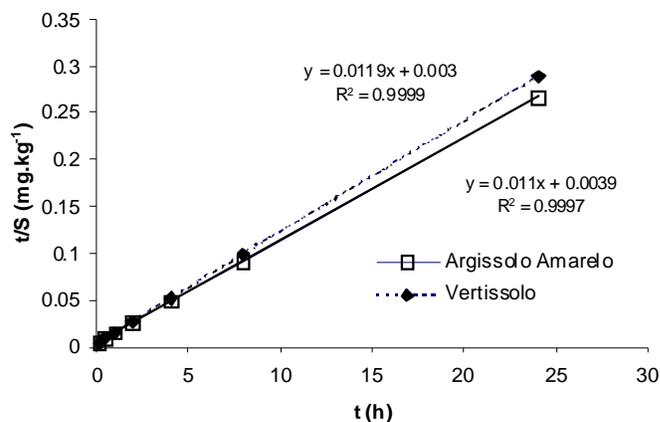


Figura 3. Cinética de sorção de segunda ordem do Paclobutrazol (PBZ) para o Argissolo Amarelo e para o Vertissolo

Figure 3. Second-order sorption kinetics of the Paclobutrazol (PBZ) for the Yellow Ultisol and Vertisol

Os resultados da aplicação dos modelos cinéticos de primeira e de segunda ordem e o de difusão intra-partícula aos dados das cinéticas de sorção (os valores do coeficiente de determinação, R^2 ; das taxas constante de sorção, k_1 , k_2 e k_i ; e das capacidades de sorção em equilíbrio, S_{e1} e S_{e2}) para o Argissolo Amarelo e para o Vertissolo, são apresentados na Tabela 2. Os valores da taxa inicial de sorção, k_2 , foram de 256,4 e de $333,3 \text{ mg kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ para o Argissolo Amarelo e para o Vertissolo, respectivamente.

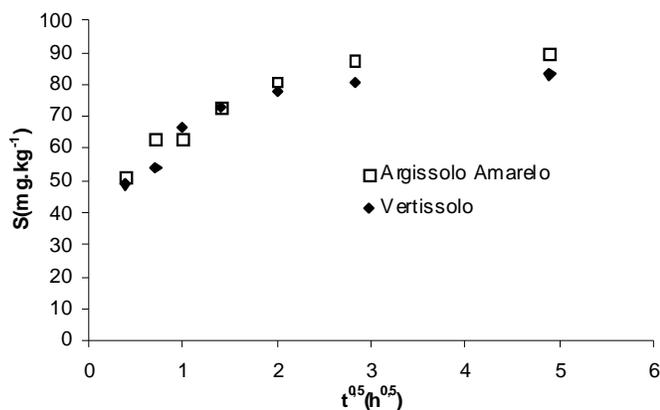


Figura 4. Aplicação do modelo de difusão intra-partícula aos dados das cinéticas de sorção para o Argissolo Amarelo e para o Vertissolo

Figure 4. Application of the intra-particle diffusion model to the sorption kinetic data of the Yellow Ultisol and Vertisol

Tabela 2. Valores das capacidades de sorção em equilíbrio, S_{e1} e S_{e2} ; das taxas constantes de sorção, k_1 , k_2 e k_i ; e dos coeficientes de determinação, R^2 , para os três modelos e ambos os solos

Table 2. Values of the sorption capacities at equilibrium, S_{e1} and S_{e2} ; the constants of sorption rates, k_1 , k_2 and k_i ; and the determination coefficients, R^2 , for the three models and both soil types

Solos	Capacidade de sorção	Taxa de sorção	Coefficiente de determinação
Cinética de primeira ordem			
	S_{e1} (mg kg ⁻¹)	k_1 (h ⁻¹)	R^2
Argissolo Amarelo	25,6	0,16	0,8992
Vertissolo	26,7	0,33	0,9206
Cinética de segunda ordem			
	S_{e2} (g kg ⁻¹)	k_2 (kg mg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2
Argissolo Amarelo	90,9	0,031	0,9998
Vertissolo	84,0	0,047	0,9997
Difusão intra-partícula			
	-	k_i (mg kg ⁻¹ h ⁻¹)	R^2
Argissolo Amarelo	-	17,5	0,9538
Vertissolo	-	18,5	0,9149

Verifica-se, na Tabela 2, que os resultados satisfatórios para os dois solos foram obtidos com a aplicação do modelo de cinética de segunda ordem. Esses solos apresentam cinéticas semelhantes, não têm diferença significativa entre elas, indicando que a estrutura dos solos (o Vertissolo é bem estruturado em agregados, contrariamente ao Argissolo Amarelo, que é um solo arenoso) não controla a cinética de adsorção e, portanto, os mecanismos de sorção.

A estrutura de um solo consiste em macroporos, poros de transição e microporos. A difusão nesses poros é graficamente representada pela relação funcional entre a capacidade de sorção e a raiz quadrada do tempo, isto é, o gráfico de S_t

versus $t^{0,5}$ (Yaneva & Koumanova, 2006); entretanto, as curvas na Figura 4 consistem de dois segmentos lineares, indicando que a difusão ocorre apenas nos macroporos e nos poros de transição sendo que cada difusão é caracterizada por uma taxa definida k_{i1} e k_{i2} , respectivamente. Observa-se que, para os macroporos, a taxa é significativamente maior que a dos poros de transição, devido à diminuição do caminho livre disponível para a difusão ou pelo entupimento de poros. Os valores dos coeficientes de determinação para o modelo de difusão intra-partícula, foram elevados, indicando a dificuldade na discriminação dos processos que estão ocorrendo inicialmente. Apesar da difusão intra-partícula contribuir no início do processo de sorção, globalmente a taxa de sorção é controlada por processos químicos, em acordo com os mecanismos de reação de segunda ordem.

Os argilominerais e a matéria orgânica do solo (adsorventes) podem adsorver moléculas orgânicas fraca ou fortemente, dependendo do mecanismo de sorção e das forças de interação adsorvente-adsorbato. Estudos em solos têm confirmado que o PBZ é adsorvido pela matéria orgânica e pelos minerais da fração argila, porém não pela areia e por pedregulhos componentes do solo. O valor do coeficiente de adsorção em solos tem variado de 1,5 a 22,5, respectivamente, para areia grossa e franco-siltoso (Jacyna & Dodds, 1995). Adriansen & Ogaard (1997) encontraram, para dois substratos à base de turfa e argila, valores de K_D , em torno de 140 cm³ g⁻¹, porém foram menores em concentrações mais baixas do produto. Os valores de K_D , determinados neste estudo, de 8,8 e 7,4 cm³ g⁻¹, respectivamente, para o Argissolo Amarelo e Vertissolo, estão de acordo com os apresentados na literatura (Jacyna & Dodds, 1995; Dy, 2003).

O Argissolo Amarelo indicou maior sorção de PBZ que o Vertissolo (Figura 5). Esperava-se que o PBZ apresentasse uma interação maior com o Vertissolo, em virtude de sua fração de argila (48,1%) ser bem maior que a do Argissolo Amarelo (7,0%), indicando que, praticamente, não existe interação dos argilominerais com o PBZ, sobretudo hidrofóbica, que poderia ocorrer com os micro-sítios neutros de qualquer mineral como, por exemplo, a caulinita. A composição mineralógica dos dois solos difere, encontrando-se óxidos no Argissolo Amarelo; portanto, em ambos os solos a interação do PBZ é preponderantemente com a matéria orgânica, embora alguma interação tenha ocorrido com o óxido de ferro, a goethita (α -FeO.OH), no Argissolo Amarelo.

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

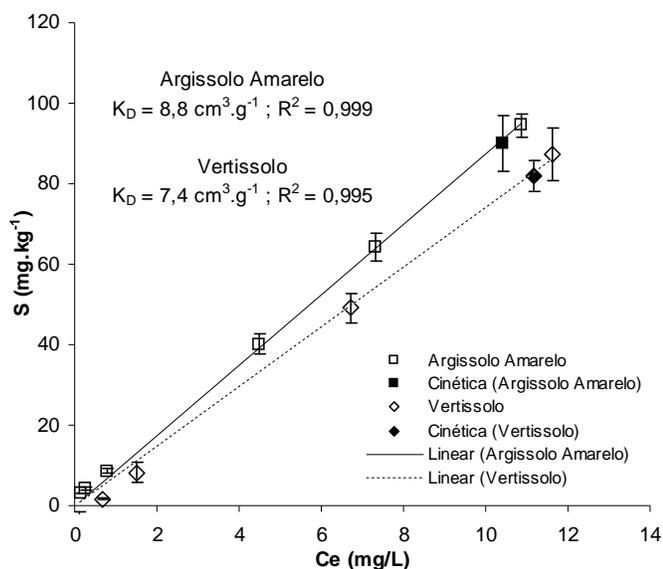


Figura 5. Isotermas de sorção do Paclo Butrazol (PBZ) para os Argissolo Amarelo e o Vertissolo

Figure 5. Sorption isotherms of the Paclo Butrazol (PBZ) for the Yellow Ultisol and Vertisol

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

Como já mencionado, a interação hidrofóbica entre o PBZ e a MO ocorre, predominantemente, entre a parte hidrofóbica do PBZ associada ao grupo *t*-butila e a parte hidrofóbica da MO associada às longas alquílicas apolares. Este tipo de interação leva à chamada adsorção física, caracterizando-se por ser fraca e reversível, em que o equilíbrio da forma adsorvida e não-adsorvida se estabelece rapidamente. As possíveis interações hidrofílicas do PBZ com a matéria orgânica ocorrem por meio de ligações de hidrogênio entre os grupos OH (hidroxila) e os átomos de nitrogênio doadores do grupo triazol do PBZ com os grupos carboxila e/ou carboxilatos da MO. Este tipo de interação intermolecular é mais forte que a hidrofóbica mas continua sendo reversível; entretanto, o equilíbrio é estabelecido mais lentamente. Devido aos vários pontos possíveis de formação de ligação de hidrogênio na molécula de PBZ, este tipo de interação se torna predominante com a MO quando esta apresentar carboxilas e/ou grupos ionizados. Além disso, podem ocorrer reações ácido-base entre os ácidos orgânicos da MO com o grupo triazol do PBZ, formando pares iônicos não covalentes mas cujas interações são muito fortes podendo, inclusive, caracterizar um resíduo ligado; ainda, os átomos de nitrogênio doadores de elétrons do grupo triazol do PBZ podem coordenar-se aos íons de ferro na superfície das partículas de óxido de ferro, a goethita ($\alpha\text{-FeO.OH}$), tanto pela troca de ligante (geralmente, água), 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 PBZ apresenta duas constantes de ionização pKa de 2,57 e pKa de 13,92 (SciFinder Scholar, 2006 : valores calculados com o programa “Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) V8.14 for Solaris (1994-2006 ACD/LABS)”); a primeira relativa ao grupo triazol, em que a protonação dos átomos de nitrogênio deve ocorrer para valores de pH abaixo de 2,57; para valores de pH acima de 13,92, começa a ocorrer a desprotonação da hidroxila do grupo álcool; portanto, o coeficiente de partição entre o PBZ e o carbono orgânico, K_{oc} , diminui bastante para valores de pH abaixo de 5 e permanecem constantes para valores acima disto, o que se deve ao fato do PBZ se tornar mais hidrofílico e, portanto, em maior quantidade na solução aquosa.

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

CONCLUSÕES

Em ambos os solos, a cinética de sorção do PBZ é mais bem descrita com um modelo de segunda ordem e as isotermas de sorção são lineares.

A sorção do PBZ é elevada nos dois solos, sendo maior no Argissolo Amarelo que no Vertissolo.

Para esses solos, a interação do PBZ é preponderantemente com a matéria orgânica e, no caso do Argissolo Amarelo, alguma interação ocorre com o óxido de ferro, a goethita ($\alpha\text{-FeO.OH}$).

LITERATURA CITADA

- Adriansen E.; Ogaard, P. Residues of paclobutrazol and uniconazole in nutrient solutions from ebb and flood irrigation of pot plants. *Scientia Horticulturae*, v. 69, n. 1-2, p. 73-83, 1997.
- Alcântara, A.M.K.; Camargo, A.O. Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em Latossolos. *Scientia Agrícola*, v.58, n.3, p.567-572, 2001.
- Azevedo, P.V.; Bernardo, Silva, B. S.; Silva, V.P.R. Water requirements of irrigated mango orchards in northeast Brazil. *Agricultural Water Management*, v.58, p.241-254, 2003.
- Chapman, H.D. Cation exchange capacity. In:BLACK, C.A.; Evans, D.D.; White, J.L.; ENSMINGER, L.E.; Clark, F.E. *Methods of soil analysis, Part 2, Chemical and microbiological properties*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. p. 891-901.

- EMBRAPA - Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de métodos de análise de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMBRAPA - Meio-Ambiente. Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas pelas características dos agrotóxicos aplicados em manga e uva. Disponível em: http://www.cnpma.embrapa.br/projetos/prod_int/result9.html. Acesso em: outubro de 2004.
- Dy, W. Sorption of a triazol derivative by soils: importance of surface acidity. *Journal of Environmental Sciences*. v.15, p.383-387. 2003.
- FAO - Statistics. <http://faostat.fao.org/faostat/collections-?subset=agriculture> "last updated February 2005". Acesso em: novembro de 2005.
- Ferracini, V.L.; Pessoa, M. C. Y. P.; Silva, A.S.; Spadotto, C.A. Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v.11, p.1-16, 2001.
- Fletcher, A.; Gilley, A.; Sankhla, N.; Davies, T. Triazoles as plant growth regulators and stress protectants. *Horticultural Reviews*, v.24, p.55-138, 2000.
- Hornsby, A.G.; Wauchope, R.D.; Herner, A.E. *Pesticide Properties in the Environment*. Springer-Verlag, New York, NY. 1995. 227p.
- Jacynta, T.; Dodds, K.G. Some effects of soil applied paclobutrazol on performance of 'Sundrop' apricot (*Prunus armeniaca* L.) trees and on residue in the soil, *New Zealand Journal of Horticultural Science*, v. 23, p.323-329. 1995
- Jedele, S.; Hau, A. M.; von Oppen, M. An Analysis of the World Market for Mangos and its Importance for Developing Countries. *Proc. International Agricultural Research for Development*, Göttingen, October 8-10, 2003.
- Lemos, R.C.; Santos, R.D. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 4. ed. Viçosa: SBCS/CNPS, 2002. 83p.
- Loveland, P.J.; Whalley, W.R. Particle size analysis. In: Smith, K.A. Mullis C.H.E. (ed.). *Soil analysis: physical methods*, New York : Marcel Dekker, 1991, p. 271-328.
- Magnitskiy, S.V. Controlling seedling height by treating seeds with plant growth regulators. Ohio State University, Ohio (USA). 2004. 158p. Tese de Doutorado.
- Martins, J.M.F.; Mermud, A. Sorption and degradation of four nitroaromatic herbicides in mono and multi-solute saturated/unsaturated soil batch systems. *Journal of Contaminant Hydrology*. v.33, p.187-210. 1998.
- Moraes, S.L.; Rezende, M.O.O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. *Química Nova*, v.27, n.5, p.701-705, 2004.
- Silva, C.M.M.S.; Fay, E.F.; Vieira, R.F. Degradação do paclobutrazol em solos tropicais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.38, p.1223-1227. 2003.
- Singh, Z. Effect of (2RS, 3RS) paclobutrazol on tree vigour, flowering, fruit set and yield in mango, *Acta Horticulturae*, v.525, p.459-462, 2000.
- Volkweiss, S.J. Química da acidez dos solos. In: Kaminski, J.; Volkweiss, S.J.; Becker, F.C. (coord.) *Corretivos da acidez do solo*. Santa Maria: Imprensa Universitária - UFSM, 1989. p.7-38.
- Yaneva Z.; Koumanova, B. Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.293, p.303-311, 2006.