

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

**GIULIANE DE MELLO CASTANHO**

**Comportamento ambiental do polietilenoglicol  
em solos brasileiros**

Piracicaba

2009

**GIULIANE DE MELLO CASTANHO**

**Comportamento ambiental do polietilenoglicol  
em solos brasileiros**

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo

PIRACICABA

2009

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
**Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP**

Castanho, Giuliane de Mello

Comportamento ambiental do polietilenoglicol em solos brasileiros / Giuliane de Mello Castanho; orientador Valdemar Luiz Tornisielo. - - Piracicaba, 2009.

91 p. : fig.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. PEG 2. Polímeros sintéticos 3. Poluição ambiental 4. Poluição do solo  
5. Radiometria I. Título

CDU 677.021.122.6:502.175

De tudo, ficaram três coisas:  
a certeza de que estamos sempre começando...  
a certeza de que precisamos continuar...  
a certeza de que seremos interrompidos antes de terminar...  
Portanto devemos fazer da interrupção,  
um caminho novo ...  
da queda, um passo de dança...  
do medo, uma escada...  
do sonho, uma ponte...  
da procura, um encontro..."

Fernando Sabino

## ***AGRADECIMENTOS***

À Dra. Jussara Borges Regitano, pela orientação dos trabalhos, por todos os ensinamentos, pela confiança, oportunidade e amizade durante esses cinco anos de convivência.

Ao Dr. Valdemar Luiz Tornisielo, pela oportunidade, confiança e amizade.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, em especial o Laboratório de Ecotoxicologia por conceder-me a oportunidade em realizar meus estudos.

A CAPES pela concessão da bolsa de Doutorado.

Aos funcionários Rosângela de Gaspari, Carlos Dorelli e Rodrigo do Laboratório de Ecotoxicologia pela colaboração no trabalho e amizade.

Ao Prof. Adibe Abdalla, do Laboratório de Nutrição Animal pela oportunidade de desenvolver parte do trabalho em conjunto.

Ao Prof. Cássio Abreu Junior do Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas pela oportunidade de desenvolver parte do trabalho em conjunto.

À Funcionária Henriqueta do Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas pela ajuda dada nas análises.

À Funcionária Sheila do Laboratório de Química Analítica pela disponibilidade em ajudar em algumas análises desenvolvidas no laboratório.

À Bibliotecária Marília pelo pronto atendimento e ajuda necessária na finalização da tese.

Aos Alunos que convivi no Laboratório de Ecotoxicologia durante os anos em que realizei meu projeto: Aderbal, Cidinha, Graziela, Guilherme, Luciana, Nádia, Neide, Nélio, Paulo e Sady.

Ao meu futuro marido, pelo incentivo e confiança no meu trabalho, além de muitos finais de semana tendo a paciência de ficar ao meu lado me incentivando na escrita da tese.

## *DEDICATÓRIA*

Aos meus Pais ,  
que dedicaram toda vida aos filhos,  
meu reconhecimento e gratidão  
pela paciência, compreensão e apoio constante  
nesta jornada da vida.

## RESUMO

CASTANHO, G. M. **Comportamento ambiental do polietilenoglicol em solos brasileiros**. 2009. 91 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

Os polietilenoglicóis (PEGs) são polímeros sintéticos não iônicos, solúveis em água, que possuem diferentes propriedades físico-químicas devido ao efeito de sua cadeia longa, conferindo assim uma vasta disposição na aplicação industrial do PEG. Como exemplos de aplicação destacam-se o uso como lubrificante solúvel em água para moldes de borracha, fibras têxteis e operações de formação de metais, sendo também usado em tintas à base de água, revestimento de papéis, polimento, na indústria cerâmica, na confecção de fases estacionárias para cromatografia, entre inúmeras outras. O PEG também pode ser adicionado às dietas de ruminantes baseadas em forragem com alto teor de taninos, onde ele se insere como um agente complexante do tanino. Contudo, devido à ampla aplicação do PEG, mostra-se uma maior preocupação com seu uso e disposição no meio ambiente, uma vez que sua concentração, seja no solo ou água, possa ser grande. No entanto, pouco se sabe acerca do seu destino no ambiente, principalmente em condições tropicais, sendo que não foram encontrados na literatura estudos de monitoramento de águas subterrâneas e superficiais, e nem mesmo estudos de impacto ambiental. Neste contexto, este projeto se insere na busca sobre o destino do PEG-4000 no ambiente, buscando informações sobre sua mobilidade, degradação e sorção em solos, utilizando técnicas radiométricas ( $^{14}\text{C}$ -PEG). Complementando o estudo do PEG, foi avaliado o transporte de pesticidas na presença do PEG, uma vez que ele possui uma alta solubilidade, podendo atuar como co-solvente, avaliando assim o papel do PEG na presença de contaminantes.

*Palavras-chave: PEG; sorção; mobilidade; biodegradabilidade; pesticidas.*

## ABSTRACT

CASTANHO, G. M. **Comportamento ambiental do polietilenoglicol em solos brasileiros**. 2009. 91 f. Thesis (Doctoral) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

Polyethylene glycols (PEGs) are non-ionic synthetic polymer, soluble in water, which have different physical and chemical properties because of its long chain, thereby providing a broad industrial application of PEG. Examples of application are the use as water-soluble lubricant for rubber molds, textile fibers and metallurgy, also used in water-based paints, paper coating, polishing, ceramic industry, in construction of stationary phases for chromatography, and numerous others. PEG can also be added to the diets of ruminants based on forage with a high content of tannins, where it comes as a complexing agent of tannin. However, due to the wide application of PEG, it is a greater concern about its use and disposal in the environment, since their concentration, either in soil or water, can be large. However, little is known about their fate in the environment, especially in tropical conditions, which were not found in the literature studies for monitoring underground and surface water, and even environmental impact studies. In this context, this project falls in the search on the fate of PEG-4000 in the environment, seeking information on their mobility, degradation and sorption in soils, using radiometric techniques ( $^{14}\text{C}$ -PEG). Complementing the study of PEG, was evaluated the pesticides transport in the presence of PEG, since it has a high solubility and can act as co-solvent, thereby assessing the role of PEG in the presence of contaminants.

*Keywords: PEG; sorption; mobility; biodegradability; pesticides.*

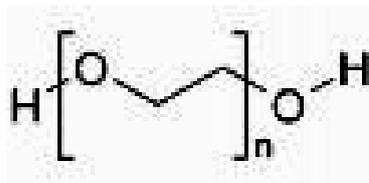
## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	10
2.	REVISÃO DE LITERATURA .....	14
2.1.	Estudos analisados .....	14
2.1.1.	Sorção.....	14
2.1.2.	Mobilidade .....	16
2.1.3.	Biodegradação .....	17
2.2.	Técnicas utilizadas .....	18
2.2.1.	Espectrometria de Cintilação Líquida - Uso do radioisótopo carbono-14.....	18
2.2.2.	Cromatografia de Camada Delgada (CCD).....	19
2.3.	Pesticidas utilizados .....	20
2.3.1.	Ametrina.....	21
2.3.2.	Atrazina .....	22
3.	SORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO POLIETILENOGLICOL (PEG) EM SOLOS BRASILEIROS .....	23
3.1.	Introdução .....	25
3.2.	Materiais e Métodos .....	27
3.2.1.	Solos .....	27
3.2.2.	Sorção.....	28
3.2.3.	Mobilidade ( <sup>14</sup> C-PEG) .....	29
3.2.4.	Mobilidade ( <sup>14</sup> C-PEG-bioensaio) .....	31
3.3.	Resultados e Discussão.....	32
3.3.1.	Sorção.....	32
3.3.2.	Mobilidade ( <sup>14</sup> C-PEG) .....	34
3.3.3.	Mobilidade ( <sup>14</sup> C-PEG do resíduo do bioensaio) .....	37
3.4.	Conclusões .....	38
4.	DESTINO DO POLIETILENOGLICOL (PEG-4000) EM SOLOS AGRÍCOLAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL .....	40
4.1.	Introdução .....	42
4.2.	Material e Métodos.....	45
4.2.1.	Solos .....	45
4.2.2.	Biodegradabilidade.....	46

4.3.	Resultados e Discussão.....	47
4.4.	Conclusões .....	54
5.	INFLUÊNCIA DO POLIETILENOGLICOL (PEG) NO TRANSPORTE DE HERBICIDAS EM SOLO DO ESTADO DE SÃO PAULO .....	55
5.1.	Introdução .....	57
5.2.	Materiais e Métodos.....	59
5.2.1.	Solos .....	59
5.2.2.	Pesticidas.....	60
5.2.3.	Delineamento Experimental .....	61
5.2.4.	Modelo de transporte de solutos baseado na equação de convecção-dispersão (ECD) para solutos que apresentam equilíbrio de sorção .....	63
5.2.5.	Modelo de transporte de solutos baseado na equação de convecção-dispersão (ECD) para solutos que apresentam não-equilíbrio de sorção – Modelo “two-site/two-region” .....	64
5.3.	Resultados e Discussão.....	67
5.3.1.	Influência do PEG na lixiviação dos herbicidas.....	67
5.3.2.	Deslocamento miscível .....	73
5.4.	Conclusões .....	80
6.	CONCLUSÕES GERAIS.....	81
	REFERÊNCIAS.....	83

## 1. INTRODUÇÃO

Polietilenoglicol (PEG) é um polímero sintético não nutritivo e não tóxico aprovado pela U.S. Food and Drug Administration (FDA) para consumo interno (HARRIS, 1992; CHENG, CAI & WANG, 2003), composto de subunidades repetidas de estrutura idêntica, chamada monômeros, sendo um dos poliestirenos mais importantes comercialmente (Figura 1). PEGs são manufacturados pela polimerização do óxido etileno com água, monoetilenoglicol ou dietilenoglicol, sob condições alcalinas (FRUIJTIER-PÖLLOTH, 2005).



n: número de unidades de óxido de etileno

**Figura 1.** Fórmula estrutural do polietilenoglicol

O termo polietilenoglicol é normalmente usado para indicar a influência significativa do grupo hidroxila nas propriedades físico-químicas dessas moléculas, como apresentado na Tabela 1, para o PEG-4000. A característica hidrofílica da cadeia de polioxietileno permite obter um polímero higroscópico altamente solúvel em água, que variando o peso molecular, pode-se obter produtos líquidos ou sólidos que abrangem uma ampla faixa de viscosidade e consistência. Seu peso molecular pode variar de 200 até 10.000, sendo que PEGs de peso molecular até 400 são líquidos claros viscosos à temperatura ambiente, e PEGs de pesos moleculares maiores são flocos brancos, sendo todos prontamente miscíveis em água (FRUIJTIER-PÖLLOTH, 2005).

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas do PEG-4000.

Peso molecular	3500 – 4500 g mol <sup>-1</sup>
Solubilidade em H <sub>2</sub> O	500 g L <sup>-1</sup> (20°C)
Densidade	1,2 g cm <sup>-3</sup> (20°C)
Ponto de fusão	53 - 58°C
Pressão de vapor	Muito baixa
pH	5-7 (100g L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O, 20°C)

Fonte: Merck Chemicals – 807490 Polietilenoglicol 4000

Estas características, aliadas a sua baixa volatilidade e toxicidade, são determinantes na ampla aplicação industrial (farmacêutica, cosmética, têxtil, de papel e celulose, cerâmica, borracha, entre outros diferentes campos, Tabela 2), sendo que após seu uso, dependendo da aplicação, são descartados no ambiente como soluções aquosas diluídas, podendo alcançar sistemas convencionais de esgoto. Esse esgoto, após passar por tratamento, gera o lodo de esgoto, o qual pode ser aplicado na agricultura levantando interesses a respeito do seu uso e dissipação no ambiente (HUANG et. al., 2005). Além disso, o PEG tem a propriedade de ligar-se a moléculas hidrofóbicas para produzir surfactantes não iônicos (WATSON & JONES, 1977), sendo relatado que 20 a 25 % de todos os surfactantes podem conter alguma forma de PEG (HAINES & ALEXANDER, 1975), enfatizando o acúmulo deste polímero no ambiente.

Impurezas encontradas em PEGs e derivados de PEGs incluem óxido etileno residual, 1,4-dioxano, compostos aromáticos policíclicos e metais pesados (FRUIJTIER-PÖLLOTH, 2005).

**Tabela 2.** Alguns exemplos do uso do PEG de diferentes pesos moleculares.

PEG de baixo peso molecular (< 1000)	PEG de alto peso molecular (> 1000)
Produtos auxiliares têxteis	Embalagem para alimentos
Laxantes	Agente floculante e coagulante em processos de minério
Cremes de pele	Agente aglutinante e espessante para látex e tintas
Dispersante nas pastas de dente	Fase estacionária polar em cromatografia gasosa
Aglomerante em comprimidos	Processos industriais para diminuir a resistência hidrodinâmica
Detergentes não-iônicos	Medicamentos

O PEG também pode ser aplicado em forragens com altos teores de taninos, que são usados na dieta de ruminantes que utilizam resíduos e subprodutos agroindustriais como fontes alternativas de nutrientes (ABDALLA et al., 2005; MAKKAR & BECKER, 1998). Taninos são comumente componentes anti-nutricionais da dieta de ruminantes (SINGH, BHAT & SHARMA, 2001), sendo que o PEG trabalha como um agente complexante do tanino, capaz de expulsá-lo do trato gastrointestinal diretamente pelas fezes. PEGs de pesos moleculares 4000 e 6000 são muito efetivos em se ligar aos taninos em valores de pH próximo à neutralidade (MAKKAR, 2003).

Apesar de muitos artigos apresentarem a ampla aplicação do PEG, muito pouco se discute sobre o comportamento do PEG em águas residuárias e em solos agriculturáveis. Com isso, dentro da importância e vasta utilidade do PEG, o objetivo deste trabalho foi analisar o comportamento do PEG-4000 em solos do estado de São Paulo, Brasil. Para tanto, resume-se:

### Objetivo principal

- Compreender a dinâmica/comportamento do PEG-4000, em diferentes solos brasileiros, através de análises de seus processos de sorção, biodegradação e mobilidade em solos.

- Compreender as características dos solos, tais como textura, pH, argila e matéria orgânica que diretamente influenciam o comportamento do PEG no ambiente.

### Objetivo complementar

- Compreender o comportamento do PEG-tanino em solos brasileiros através do processo de lixiviação.

- Analisar a influência do PEG na lixiviação de dois herbicidas da classe das triazinas, ametrina e atrazina, em solo brasileiro.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. Estudos analisados**

Quando uma molécula orgânica atinge o solo, pode seguir diferentes rumos, sendo transformada em metabólitos, retida no solo pelos colóides minerais e orgânicos ou transportada para diferentes compartimentos no ambiente (LAVORENTI et al., 2003). Sendo assim, os estudos de sorção, lixiviação e biodegradação do PEG-4000 em solos brasileiros fornece uma descrição dos principais processos que interferem no destino da molécula.

#### **2.1.1. Sorção**

Estudo de sorção de qualquer substância química refere-se ao processo de retenção da substância pelo solo, sendo fundamental para avaliar a capacidade de transferência de massa e sua biodisponibilidade no ambiente, para tanto, é necessário o conhecimento de parâmetros físico-químicos do solo (teor de matéria orgânica, pH, teor de argila) e da molécula a ser analisada (solubilidade em água,  $pK_a$ , polaridade, tamanho da molécula) (AHMAD, KOOKANA & ALSTON, 2001; QUEIRÓZ & LANÇAS, 1997).

Os resultados deste estudo auxiliam diretamente no transporte dessas substâncias no solo e, indiretamente, nas taxas de degradação em decorrência da redução da disponibilidade dessas moléculas na solução do solo (HUANG et al., 2004). Os principais mecanismos que contribuem com a sorção de moléculas orgânicas são as forças físicas como as forças eletrostáticas, forças de Van der Waals, pontes de hidrogênio, ligações covalentes e interações hidrofóbicas (MARCHESE, 2007).

O teste de sorção baseia-se em estudos de isotermas de sorção, que se caracterizam por determinar a quantidade de um determinado soluto sorvido por uma superfície sorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto (BOHN, McNEAL & O'CONNOR, 1979). A equação de sorção mais comumente utilizada é o modelo de Freundlich, que fornece coeficientes que quantificam a fase sorvida da substância analisada, assim como o grau de linearidade desta reação (PIGNATELLO, 2000), sendo:

$$S = K_f C_e^N \quad (1)$$

em que:  $S$  = concentração sorvida da substância,  $K_f$  = constante de equilíbrio de Freundlich,  $C_e$  = concentração da substância na solução em equilíbrio e  $N$  = parâmetro de ajuste exponencial. O valor de  $S$  ( $\text{g g}^{-1}$ ) é analisado pela diferença entre a concentração inicial ( $C_i$ ,  $\text{g mL}^{-1}$ ) e a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ,  $\text{g mL}^{-1}$ ) da substância:

$$S = (C_i - C_e) (V/M) \quad (2)$$

em que  $V$  é o volume da solução (mL) e  $M$  a massa de solo (g).

A equação de Freundlich sugere que a energia de sorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto (ALLEONI, CAMARGO & CASAGRANDE, 1998). Quando assume-se linearidade ( $N = 1$ ), tem-se o coeficiente de sorção  $K_d$  sendo estimado pela construção de uma regressão linear através dos dados e do ponto de origem (0,0).

### 2.1.2. Mobilidade

A lixiviação de substâncias orgânicas no solo afeta a distribuição e a transformação dessas substâncias no ambiente, sendo a principal forma de transporte no solo de moléculas não-voláteis e solúveis em água (ENFIELD & YATES, 1990). Se a molécula é fortemente sorvida nas partículas do solo, tende a ser pouco lixiviada, permanecendo na superfície, ao contrário, se a molécula for fracamente adsorvida, poderá lixiviar através do perfil do solo e, eventualmente, atingir águas subterrâneas e águas superficiais. De forma geral, os principais fatores determinantes da lixiviação de moléculas orgânicas no solo são a solubilidade da molécula, a textura e estrutura do solo e o índice pluviométrico da região em questão (LAVORENTI, PRATA & REGITANO, 2003).

O método de estimativa da mobilidade utilizado neste trabalho baseia-se na capacidade de arraste de uma substância no solo, eluído em água, sendo realizado em colunas de solo (OECD Test Guideline 312), freqüentemente utilizado para obter dados do potencial de lixiviação de compostos químicos para avaliar o potencial de acumulação dessas substâncias no solo ou ainda a poluição das águas subterrâneas (CORNEJO, et al., 2000). Neste método, uma solução com uma concentração conhecida da molécula é introduzida no topo da coluna, sendo percolada através da mesma até a saída na base da coluna (BARIZON et al., 2006), podendo ser descrita por uma curva de eluição (“*breakthrough curve*”).

As curvas de eluição produzidas nem sempre são simétricas, sendo que existem muitos modelos matemáticos propostos a explicar a assimetria dessas curvas, relacionando algumas propriedades do solo, da molécula a ser analisada e do fluxo de água com o potencial de lixiviação da molécula (GUSTAFSON, 1989; VERECKEN et al., 2001), auxiliando no entendimento de interações químicas e físicas envolvidas no movimento de moléculas orgânicas (BASKARAN et al., 1996). Os primeiros trabalhos com transporte de solutos iniciaram na década de sessenta (NIELSEN & BIGGAR, 1961) e desde então, o número de pesquisas tem crescido

consideravelmente sobre as quais a modelagem matemática é aplicada (CUNHA et al., 1996; SCHINDWEIN, 1998; OLIVEIRA, CARVALHO & FERREIRA, 1999; PRATA, 2002).

A assimetria das curvas de eluição devido ao prolongamento posterior ao pico da curva tem sido atribuída a processos limitados por taxa de reação ao longo do tempo, relacionados ao transporte e à sorção (GARMERDINGER, LEMLEY & WAGENET, 1991; BRUSSEAU & RAO, 1989). O modelo de VAN GENUCHTEN & WAGENET (1989) tem sido um dos mais empregados no estudo de lixiviação de moléculas orgânicas em colunas de solo, sendo o mesmo empregado neste trabalho, descrito posteriormente nos estudos.

### **2.1.3. Biodegradação**

A degradabilidade de uma substância no solo reflete seu tempo de vida ativa no solo, sendo menor o efeito residual da substância quanto mais rápida a degradação, conseqüentemente, menores as chances de efeitos adversos no ambiente. O processo de degradação pode ser mediado por microorganismos capazes de converter estas substâncias químicas em metabólitos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Uma vez que a substância de interesse encontra-se no solo, dentro ou fora das células dos microorganismos, participam de uma série de reações, podendo ser metabolizada por esses microorganismos (LAVORENTI, PRATA & REGITANO, 2003).

A adaptação dos microorganismos ao PEG tem sido verificada em alguns estudos sendo que a grande maioria foram desenvolvidos *in vitro* (CORTI et al., 1998; HUANG et al., 2005; OBRADORS & AGUILAR, 1991). No entanto, pouca atenção tem sido dada à remoção do PEG de águas residuais por métodos biológicos *in situ* ou ainda à degradação do PEG em solos agrícolas. Desta forma, foi realizado o estudo

de biodegradabilidade do PEG em três solos agrícolas do estado de São Paulo, estabelecendo-se assim o grau de persistência da molécula para o entendimento de sua eficiência e destino no ambiente, permitindo estimar a taxa de transformação da substância e a taxa de formação de possíveis metabólitos.

A biodegradação desses polímeros sintéticos tais como o PEG é de importância considerável por causa das vastas quantidades utilizadas e, portanto, têm recebido alguma atenção (WATSON & JONES, 1977; PATTERSON, SCOTT & TUCKER, 1970; STURM, 1973; PITTER, 1973). De forma geral, esses autores concluíram que a taxa de biodegradação do PEG diminui com o aumento da cadeia, ou seja, quanto maior o peso molecular do PEG, mais resistente a molécula se torna ao processo de biodegradação.

## **2.2. Técnicas utilizadas**

### **2.2.1. Espectrometria de Cintilação Líquida - Uso do radioisótopo carbono-14**

A energia nuclear tem provado ser extremamente valiosa em diversas áreas, sendo na área ambiental aplicada para analisar a composição física e química de solos; datar superfícies e sítios arqueológicos; avaliar a distribuição e renovação de recursos hídricos; detectar a presença de metais pesados em amostras de solos e sedimentos e acompanhar o trajeto de poluentes no ar, nas águas ou no solo. Esta vasta aplicação é possível devido aos radioisótopos apresentarem as mesmas propriedades químicas que as espécies não radioativas, servindo como indicadores ou

traçadores do caminho percorrido pelas moléculas no ambiente (QUEIRÓZ, NASCIMENTO FILHO & SPESSOTO, 2004).

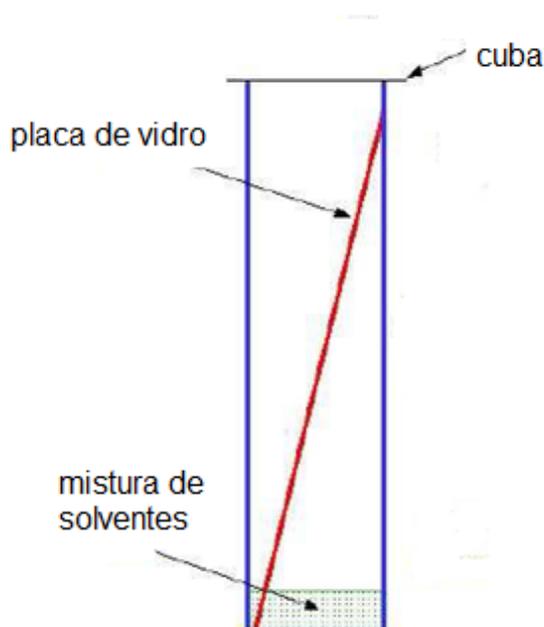
A utilização de radiotraçadores vem se mostrando uma ferramenta útil, particularmente o emprego de carbono-14 ( $^{14}\text{C}$ ) em estudos de comportamento de compostos orgânicos no ambiente, empregando compostos de interesse sintetizado com  $^{14}\text{C}$  em pontos definidos da molécula (QUEIRÓZ, NASCIMENTO FILHO & SPESSOTO, 2004). Neste trabalho foi utilizado em todos os estudos posteriormente descritos, o uso do radioisótopo carbono-14, sendo que o mesmo apresenta uma meia-vida de 5.730 anos e na sua desintegração ocorre a emissão de partículas beta negativa, com energia máxima de 156 keV. Sua detecção foi feita em espectrômetro de cintilação líquida. A contagem por cintilação líquida refere-se a incorporação de material radiomarcado uniformemente distribuído a um líquido capaz de converter a energia cinética de uma emissão (partícula beta) em energia luminosa, através de uma solução contendo solventes orgânicos e solutos fluorescentes, e posterior transformação em pulso eletrônico, através de uma célula fotomultiplicadora (EWING, 1972).

### **2.2.2. Cromatografia de Camada Delgada (CCD)**

Todos os experimentos apresentados neste trabalho envolvendo o composto de interesse foram analisados em diferentes solos, sendo que levam dias, semanas ou até meses para finalização dos estudos. Com isto, foi importante monitorar a molécula de interesse para uma eventual degradação da mesma. Esse controle foi possível utilizando a Cromatografia de Camada Delgada (CCD), onde a análise é imediata.

Na CCD, a fase estacionária utilizada foi sílica depositada sobre uma placa de vidro. Pequenas gotas de solução das amostras a serem analisadas foram aplicadas

em um ponto próximo ao extremo inferior da placa. Deixou-se a placa secar e, então colocou a mesma em um recipiente contendo a fase móvel (Figura 2). Como somente a base da placa fica submersa, o solvente começa a molhar a fase estacionária e sobe por capilaridade. Deixa-se secar a placa após o deslocamento da fase móvel sobre ela (PEREZ, 2002). A revelação da placa foi feita através de um analisador linear do cromatógrafo de camada delgada, onde foi obtida a radioatividade de cada mancha.



**Figura 2.** Ilustração do processo de CCD.

### 2.3. Pesticidas utilizados

Analisado o comportamento do PEG em diferentes solos brasileiros, foi de interesse complementar o estudo avaliando o comportamento de dois herbicidas, da

classe das triazinas, ametrina e atrazina, na presença do PEG-4000, para possível influência da mobilidade desses pesticidas em contato com o PEG. O uso destes herbicidas é bastante difundido no Brasil para o controle de gramíneas e ervas daninhas de folhas largas em diversas culturas (TOMLIN, 1997).

### 2.3.1. Ametrina

A ametrina (2-etilamino-4-isopropilamino-6-metil-tio-s-triazina) é um herbicida seletivo sistêmico, absorvido pelas folhas e raízes. É usado para controle pré e pós-emergente de gramíneas e ervas daninhas de folhas largas em diversas culturas, principalmente em cana-de-açúcar (TOMLIN, 1997). Algumas características deste herbicida estão descritos na Tabela 3.

**Tabela 3.** Características do herbicida ametrina.

Massa molecular	227,3
pK <sub>ow</sub>	2,6
S <sub>w</sub>	200 mg L <sup>-1</sup>
DT <sub>50</sub> em solos	11 a 120 dias
pK <sub>a</sub>	4,1
K <sub>oc</sub>	300 mL g <sup>-1</sup>

Fonte: TOMLIN, 1997.

### 2.3.2. Atrazina

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um herbicida seletivo sistêmico, absorvido principalmente pelas raízes, mas também pelas folhas. É usado para controle pré e pós-emergente de gramíneas e ervas daninhas de folhas largas em diversas culturas, principalmente em milho (TOMLIN, 1997). Suas características estão descritas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Características do herbicida ametrina.

Massa molecular	215,7
$pK_{ow}$	2,5
$S_w$	33 mg L <sup>-1</sup>
DT <sub>50</sub> em solos	10 a 105 dias
$pK_a$	1,7
$K_{oc}$	39-173 mL g <sup>-1</sup>

Fonte: TOMLIN, 1997.

### 3. SORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO POLIETILENOGLICOL (PEG) EM SOLOS BRASILEIROS

#### Resumo

Milhões de toneladas de polietilenoglicóis (PEGs) são manufaturados mundialmente e a maioria deles pode alcançar sistemas convencionais de canalização após a utilização industrial levantando interesses ambientais, mas pouco se sabe sobre o destino ambiental desses polímeros. Os objetivos principais desta pesquisa eram avaliar a sorção e a mobilidade do PEG em solos representativos do estado de São Paulo, Brasil. O PEG-4000 foi aplicado ao solo livremente na solução ou como resíduo de bioensaio simulado. O resíduo do bioensaio foi preparado para simular o PEG como encontrado nas fezes animais. Isto permitiu comparar a mobilidade do PEG para ambas as formas de disposição no ambiente. O PEG apresentou sorção muito baixa (< 22% do PEG aplicado) e mobilidade elevada (> 43% da quantidade aplicada de PEG na forma livre e > 24% na forma de resíduo do bioensaio) nos solos estudados. Quando o PEG foi simulado na dieta animal, aproximadamente 30% do PEG aplicado ficaram retidos no resíduo do bioensaio, reduzindo seu potencial de lixiviação, visto que a quantidade restante (em torno de 70%) ficou prontamente disponível na solução e poderia ser diretamente liberado no ambiente.

*Palavras-chave:* <sup>14</sup>C-PEG; lixiviação; complexo PEG-tanino; bioensaio

## Summary

Millions of tons of polyethylene glycols (PEGs) are manufactured worldwide and most of them will reach conventional sewage disposal systems after industrial utilization and it raises environmental concerns, but not much is known about the environmental fate of these polymers. The main goals of this research were to evaluate sorption and mobility of PEG in sandier soils of Brazil. PEG 4000 was applied to the soils either freely in solution or as a simulated bioassay residue. The bioassay was prepared to simulate PEG as it is present in the animal faeces. It allowed compare PEG mobility for both forms of environment disposal. PEG showed very low sorption (< 22 % of the applied PEG) and high mobility potential (> 43 % of the applied amount in the free-PEG and > 24 % of the applied amount in the bioassay-PEG experiment) in the studied soils. When PEG was applied simulating its supply to animal diets, about 30% of its applied amount was retained into the bioassay residues and reduced its leaching potential, whereas the remaining amount (about 70 %) was readily available in solution and could be directly released into the environment.

*Keywords: <sup>14</sup>C-PEG; leaching; PEG-tannin complexes; bioassay*

### 3.1. Introdução

Polietilenoglicóis (PEGs) se referem aos oligômeros ou polímeros de óxido de etileno [HO-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-H], o qual pode ser encontrado na forma de líquido viscoso ou sólido branco dependendo de seu peso molecular. Suas diferentes propriedades físico-químicas (por exemplo, viscosidade), devido ao efeito de sua cadeia longa, conferem uma vasta disposição na aplicação industrial do PEG, sendo de fato os poliéteres mais importantes comercialmente. PEGs são compostos químicos não nutritivos e de baixa toxicidade aprovado pela U.S. Food and Drug Administration para o consumo interno (CHENG, CAI & WANG, 2003). A entrada diária aceitável de PEGs (ADI) nos gêneros alimentícios é de 10 mg kg<sup>-1</sup> por massa corpórea (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1980). É usado atualmente em cosméticos (FRUIJTIER-PÖLLOTH, 2005), farmacêuticos, tabaco, cerveja, como lubrificante solúvel em água para radiadores do automóvel, indústrias têxteis, e possui uma parte hidrofílica para manufatura de surfactantes não iônicos tal como álcool etoxilato, o qual são extensamente usados na formulação de detergentes e xampus (HAINES & ALEXANDER, 1975; HAN, KIM & KWON, 1997; HUANG et al., 2005), sendo também usado em tintas à base de água, revestimento de papéis, polimento e na indústria cerâmica (HAN, KIM & KWON, 1997). O PEG tem uma excelente solubilidade em água ( $S_w = 550 \text{ g L}^{-1}$  de PEG-4000).

Milhões de toneladas de PEGs são manufaturados mundialmente todo ano e a maioria deles pode alcançar sistemas convencionais de canalização após a utilização industrial e com isso levanta interesses ambientais (HUANG et al., 2005). Os PEGs podem ser liberados no ambiente diretamente dos produtos que os contêm e também como um produto secundário da biodegradação de seus copolímeros e derivados de alquila (STAPLES & DAVIS, 2002; ZGOTA-GRZESKOWIAK et al., 2006). Além disso, impurezas encontradas em vários PEGs e seus derivados podem incluir o óxido etileno residual, o 1,4-dioxano, compostos policíclicos aromáticos, e metais pesados (FRUITIJTIER-PÖLLOTH, 2005).

Além disso, o PEG transformou-se numa ferramenta útil para melhorar os aspectos nutricionais da dieta dos ruminantes que têm que ingerir resíduos agroindustriais e espécies de folhas tropicais contendo quantidades significativas de compostos fenólicos, principalmente taninos, para satisfazer sua energia vital (MAKKAR & BECKER, 1998). Neste caso, o PEG trabalha como um agente complexante ao tanino capaz de liberá-los do trato gastrointestinal do ruminante, nas fezes. Taninos são comumente componentes não nutritivos na dieta de ruminantes (SINGH, BATH & SHARMA, 2001), afetando negativamente a entrada do alimento ao animal, a digestibilidade, e o desempenho da produção (HENNING, 2002). Entretanto, PEG tem sido usado para minimizar os efeitos adversos dos taninos na fermentação do rúmen, melhorando o desempenho dos animais que tem em sua dieta altos teores de taninos. PEG contém um grande número de átomos de oxigênio capazes de formar ligações com o hidrogênio dos grupos fenólicos do tanino, precipitando-os (SILANIKOVE, PEREVOLOTSKY & PROVENZA, 2001) e assim impedindo a formação de complexo tanino-proteína que são potencialmente indigestos (ABDALLA et al., 2005). Em geral, PEG de massa molecular 6000 (PEG 6000) é bem efetivo na ligação com taninos em valores de pH próximo ao neutro (MAKKAR, 2003), sendo o PEG 4000 também efetivo.

Está claro na literatura que a incorporação do PEG em dietas contendo altos níveis de taninos é benéfica aos ruminantes. Com isso, muitos estudos sugeriram que quase 100 % do PEG aplicado é excretado nas fezes, demonstrando que tanto o PEG na forma livre, como em outras formas, como o complexo PEG-tanino, pode finalizar no solo (RAMAZIN, BAILONI & BITTANTE, 1990; MANBRINI & PEYRAUD, 1991; LANDAU et al., 2003). Além disto, do conhecimento precedente temos que: i) o PEG tem uma solubilidade elevada em água, sugerindo potencial de mobilidade; ii) na biodegradação de surfactantes não iônicos os PEGs podem ser produzidos como intermediários podendo persistir após a biodegradação, especialmente quando a cadeia etoxilato é longa (WATSON & JONES, 1977); iii) a maioria deles pode alcançar sistemas convencionais de canalização depois da utilização industrial e, esse lodo, pode ser aplicado na agricultura levantando interesses a respeito de seu uso e eliminação. Em outras palavras, PEGs são mundialmente usados em muitas aplicações industriais/agricultura o qual pode conduzir a sua descarga ao ambiente, mas pouco se sabe sobre o destino no ambiente desses polímeros. Embora alguns

estudos foram executados em torno de sua biodegradabilidade para finalidades de remediação (HAINES & ALEXANDER, 1975; HUANG et al., 2005; WATSON & JONES, 1977; KAWAI et al., 1978; DWYER & TIEDJE, 1983), basicamente nada foi publicado sobre sua sorção e mobilidade em solos.

Conseqüentemente, esta pesquisa avaliou o potencial de sorção e mobilidade do PEG em solos tropicais do Brasil. PEG foi aplicado aos solos livremente na solução (PEG-livre) ou como resíduo do bioensaio simulado (PEG-bioensaio). Bioensaio foi preparado para similar o PEG nas fezes do animal. Isto permitiu comparar ambas as formas que podem ser encontradas na eliminação do mesmo no ambiente. Para este estudo, um traçador radiomarcado,  $^{14}\text{C}$ -PEG 4000, foi utilizado.

## **3.2. Materiais e Métodos**

### **3.2.1. Solos**

Três solos representativos da região de cana-de-açúcar do estado de São Paulo, Brasil, foram coletados, sendo classificados como sandy Typic Quartzipsamment, loamy sandy Typic Hapludox e sandy clay Rhodic Hapludox, de acordo com a classificação americana, e como Quartzarênico Órtico Típico (RQ), Latossolo Vermelho Distrófico Típico (LVd) e Latossolo Vermelho distroférico Típico (LVdf), de acordo com a classificação brasileira, respectivamente. Foram selecionados a fim de representar solos com índices elevados de areia, tendo uma variedade de propriedades físico-químicas do solo. As amostras de solo foram coletadas na camada de 0-20 cm do perfil do solo, secas ao ar, passadas por

peneiras de 2 mm e estocadas nas condições do laboratório. As propriedades dos solos (matéria orgânica (MO), pH, saturação de bases (SB%), CTC, e teores de argila, silte e areia) foram determinadas de acordo com RAIJ & QUAGGIO (1983) e CAMARGO et al. (1986) (Tabela 1).

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas dos solos estudados.

Solos	pH CaCl <sub>2</sub>	MO <sup>4</sup> g dm <sup>-3</sup>	Areia ..... %	Silte ..... %	Argila ..... %	CTC <sup>5</sup> mmol dm <sup>-3</sup>	SB <sup>6</sup> %	Densidade de empacotamento g cm <sup>-3</sup>	Volume de poros %
RQ <sup>1</sup>	4,1	19	90	2	8	33,9	26	1,70	35,1
LVd <sup>2</sup>	3,8	20	84	4	12	40,6	6	1,55	41,1
LVdf <sup>3</sup>	4,4	42	49	10	41	84,8	45	1,36	48,3

<sup>1</sup>Quartzarênico Órtico Típico; <sup>2</sup>Latossolo Vermelho Distrófico Típico; <sup>3</sup>Latossolo Vermelho distroférico Típico; <sup>4</sup>Matéria orgânica; <sup>5</sup>Capacidade de troca catiônica; <sup>6</sup>Saturação de bases.

### 3.2.2. Sorção

A sorção do PEG-4000 foi avaliada em duas faixas de concentração. Conseqüentemente, soluções de PEG nas concentrações de 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; e 1,6 mg mL<sup>-1</sup> (faixa de baixa concentração) e de 3; 6; 12; 24 e 48 mg mL<sup>-1</sup> (faixa de alta concentração) foram preparadas em 0,005 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>, pela mistura do produto técnico e do produto radiomarcado <sup>14</sup>C-PEG-4000 (atividade específica de 562 MBq g<sup>-1</sup>, pureza de 99,4 % e concentração radioativa de 170,6 Bq mL<sup>-1</sup>). Com isso, alíquotas de 5 mL de solução de cada concentração foram adicionadas a 5 g de solo (peso de solo seco ao ar) em tubos de centrifuga, em duplicata, sendo agitados por 24 h (140 rev min<sup>-1</sup>, à 25 ± 2 °C). Em paralelo, padrões (tubos sem amostra de solos) foram incluídos para correção de fundo. Depois de agitadas, as amostras foram

centrifugadas a 12.100 g por 10 min, e então alíquotas de 0,5 mL do sobrenadante, em duplicata, foram adicionadas a 10 mL de solução cintiladora, e a concentração radioativa foi medida pela contagem no cintilador líquido (Packard, modelo Tri-carb 1600 TR).

A sorção do PEG nos solos foi avaliada pela equação de Freundlich:  $S = K_f C_e^N$ , em que  $S$  é a concentração do PEG sorvida ao solo ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de equilíbrio do PEG na solução do solo ( $\text{mg mL}^{-1}$ ),  $N$  é um parâmetro de ajuste exponencial e  $K_f$  o coeficiente de sorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-N} \text{g}^{-1} \text{mL}^N$ ). O valor de  $S$  foi calculado pela diferença entre a concentração inicial ( $C_i$ ) e a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ), sendo  $S = (C_i - C_e) (V/M)$ , em que  $V$  é o volume de solução aplicado e  $M$  a massa de solo (peso seco). O coeficiente de partição de sorção (valor de  $K_d$ ) foi calculado como o valor médio aparente de  $K_d$  obtido para cada concentração ( $K_d = S/C_e$ ), individualmente.

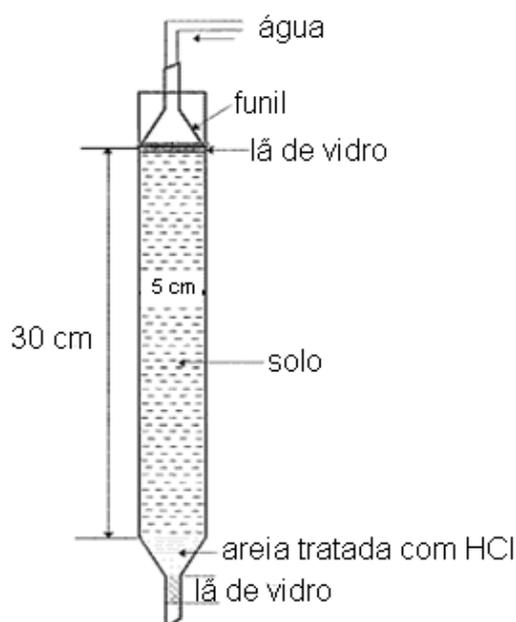
### 3.2.3. Mobilidade ( $^{14}\text{C}$ -PEG)

Colunas de vidro (40 cm de altura e 5 cm de diâmetro) com uma extremidade cônica no fundo foram usadas para empacotar os solos (Figura 1). Lã de vidro e areia esterilizada (tratada com HCl) foram usadas como um suporte, na parte cônica da coluna e então as amostras de solo secas ao ar foram adicionadas uniformemente nas colunas até atingir a altura de 30 cm. Triplicatas foram executadas para cada solo.

As colunas de solo empacotadas foram saturadas com  $\text{CaCl}_2$  0,01M por capilaridade e o excesso de  $\text{CaCl}_2$  foi percolado por 2 h. A solução de  $^{14}\text{C}$ -PEG foi aplicada na taxa de 80 mg de PEG  $\text{coluna}^{-1}$  (ou 407 kg PEG  $\text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ , assumindo

que 22,3 g de PEG alimenta um animal por dia e que existe uma média de 50 animais por hectare), com uma concentração radioativa de 15,1 kBq coluna<sup>-1</sup>.

A simulação de água da chuva foi realizada com auxílio de bomba peristáltica, totalizando 200 mm uniformemente distribuídos em 48 h. A água percolada pelas colunas foi coletada em intervalos de 12 horas e duas replicatas (0,5 mL) foram retiradas para medir a concentração de <sup>14</sup>C-PEG por espectrometria de cintilação líquida. Em seqüência, para determinar a identidade da radioatividade medida, cromatografia por camada delgada (CCD) foi feita após concentrar o lixiviado em um rotoevaporador à 40°C, usando água/metanol (50:50 v/v) como sistema de eluição. Um analisador linear automático de CCD (Berthold) foi usado para determinar a identidade da radioatividade nas placas (Al, Silicagel F<sub>254</sub>). Apenas o composto <sup>14</sup>C-PEG foi encontrado (dados não mostrados).



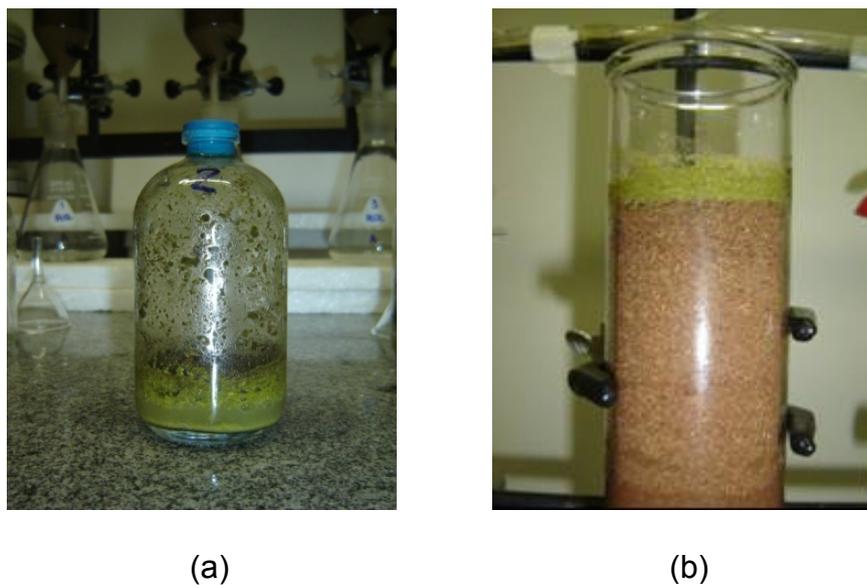
**Figura 1.** Desenho esquemático de uma coluna de vidro usada para o experimento de lixiviação.

Após a lixiviação, ar pressurizado foi usado para remover as amostras de solo das colunas, sendo seccionados em camadas de 5 cm. Essas amostras de solo

foram secas ao ar e sub-amostras (0,4 g, em triplicatas) foram levados à combustão em um oxidador biológico (Harvey Instruments, model OX 500) para determinar a quantidade de resíduos de  $^{14}\text{C}$ -PEG nas diferentes profundidades do solo.

#### 3.2.4. Mobilidade ( $^{14}\text{C}$ -PEG-bioensaio)

Os bioensaios foram preparados para obter o  $^{14}\text{C}$ -PEG como encontrado nas fezes do animal (MAKKAR & BECKER, 1998). Alíquotas de 15 mL de solução tampão, 5 mL do líquido ruminal (inóculo), 2 mL de solução de  $^{14}\text{C}$ -PEG ( $160 \text{ mg mL}^{-1}$ ) e 2 g de folhas de planta taninífera Sansão do Campo (*Mimosa caesalpineaeifolia*) foram adicionadas em frascos de vidro e incubadas por 24 h à 39 °C (Figura 2a). Após a incubação, os frascos foram colocados em gelo, por aproximadamente 4 h sendo que o teor total do bioensaio foi adicionado ao topo de cada coluna empacotada com solo (Figura 2b), como descrito anteriormente. A taxa de aplicação foi de  $320 \text{ mg de PEG coluna}^{-1}$ , com uma concentração radioativa de  $17,0 \text{ kBq coluna}^{-1}$ . Esta taxa foi quatro vezes maior que a taxa de aplicação anterior, mas correspondeu ao máximo da incorporação do PEG em dietas animais, isto é, aproximadamente  $100 \text{ g PEG animal}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ . O restante do experimento de mobilidade foi feito exatamente como no experimento anterior para o  $^{14}\text{C}$ -PEG na forma livre.



**Figura 2.** (a) Frascos com simulação das fezes do animal (bioensaio) e (b) coluna empacotada com solo após a adição do bioensaio.

### 3.3. Resultados e Discussão

#### 3.3.1. Sorção

A sorção do PEG foi muito baixa em todos os solos estudados e faixas de concentração ( $K_d < 0.31 \text{ mL g}^{-1}$  e  $K_f < 0,12 \text{ mg}^{1-N} \text{ g}^{-1} \text{ mL}^N$ ), embora a sorção tenha sido ligeiramente maior nas concentrações mais baixas (Tabela 2). É importante ressaltar que as quantidades de PEG sorvida ao solo LVdf foram ligeiramente negativas nas concentrações mais altas, provavelmente devido a erros analíticos

envolvidos, sugerindo uma sorção nula e tornado impossível o uso da equação de Freundlich neste solo.

**Tabela 2.** Parâmetros de sorção (isotermas linear e Freundlich) do PEG nos solos estudados, para ambas as faixas de concentração.

Solos	Baixa Concentração (0,1 a 1,6 mg mL <sup>-1</sup> )					Alta Concentração (3 a 48 mg mL <sup>-1</sup> )				
	Regressão Linear		Isoterma de Freundlich			Isoterma de Freundlich				
	$K_d$ ml g <sup>-1</sup>	Sorvido %	$K_f$ mg <sup>1-N</sup> g <sup>-1</sup> ml <sup>N</sup>	$N$	$r^2$	Sorvido %	$K_f$ mg <sup>1-N</sup> g <sup>-1</sup> ml <sup>N</sup>	$N$	$r^2$	
RQ	0,1	8,7 ± 5,0	0,05	0,4	0,84	2,4 ± 0,9	0,03	0,9	0,98	
LVd	0,3	21,1 ± 12,3	0,12	0,4	0,94	2,7 ± 1,2	0,03	0,9	0,98	
LVdf	0,9	6,6 ± 4,1	0,03	0,3	0,76	0	--	--	--	

De forma geral, menos que 22% do PEG aplicado ficou sorvido aos colóides do solo nas baixas concentrações e menos que 3% ficou sorvido nas concentrações mais altas (Tabela 2). Isto pode ser devido a menor competição de sítios de sorção disponíveis em baixas concentrações. O fato de  $N \ll 1$  para a faixa de baixas concentrações reforça os resultados acima, sugerindo que com o aumento da concentração do produto ocorra saturação dos sítios de troca do solo. Com isso, praticamente elimina a partição hidrofóbica à matéria orgânica do solo como o principal mecanismo de sorção do PEG, desde que esta não é uma reação de sítio específico e, implica conseqüentemente em isotermas lineares ( $N \sim 1$ ).

Em resumo, o PEG ficou fracamente sorvido ao solo independente de suas propriedades físico-químicas. A baixa afinidade do PEG aos colóides do solo deve estar relacionada à sua alta solubilidade em água. PEG pode formar ligações H com moléculas de água, impossibilitando sua partição aos colóides do solo devido à alta energia desta força intermolecular, sugerindo que o PEG pode lixiviar abundantemente através dos solos.

### 3.3.2. Mobilidade ( $^{14}\text{C}$ -PEG)

Para elucidar o potencial de lixiviação do PEG, o experimento de mobilidade em colunas empacotadas de solo (Figura 3), foi executado, sendo que 94 a 97% do  $^{14}\text{C}$ -PEG aplicado foram recuperados (Tabela 3). A quantidade de PEG lixiviado foi alta em todos os solos estudados ( $> 43\%$  da quantidade aplicada, Tabela 3). Estes resultados estão coerentes com os resultados de sorção, que mostraram baixa afinidade entre as moléculas de PEG e os colóides do solo.



**Figura 3.** Colunas empacotadas de solo.

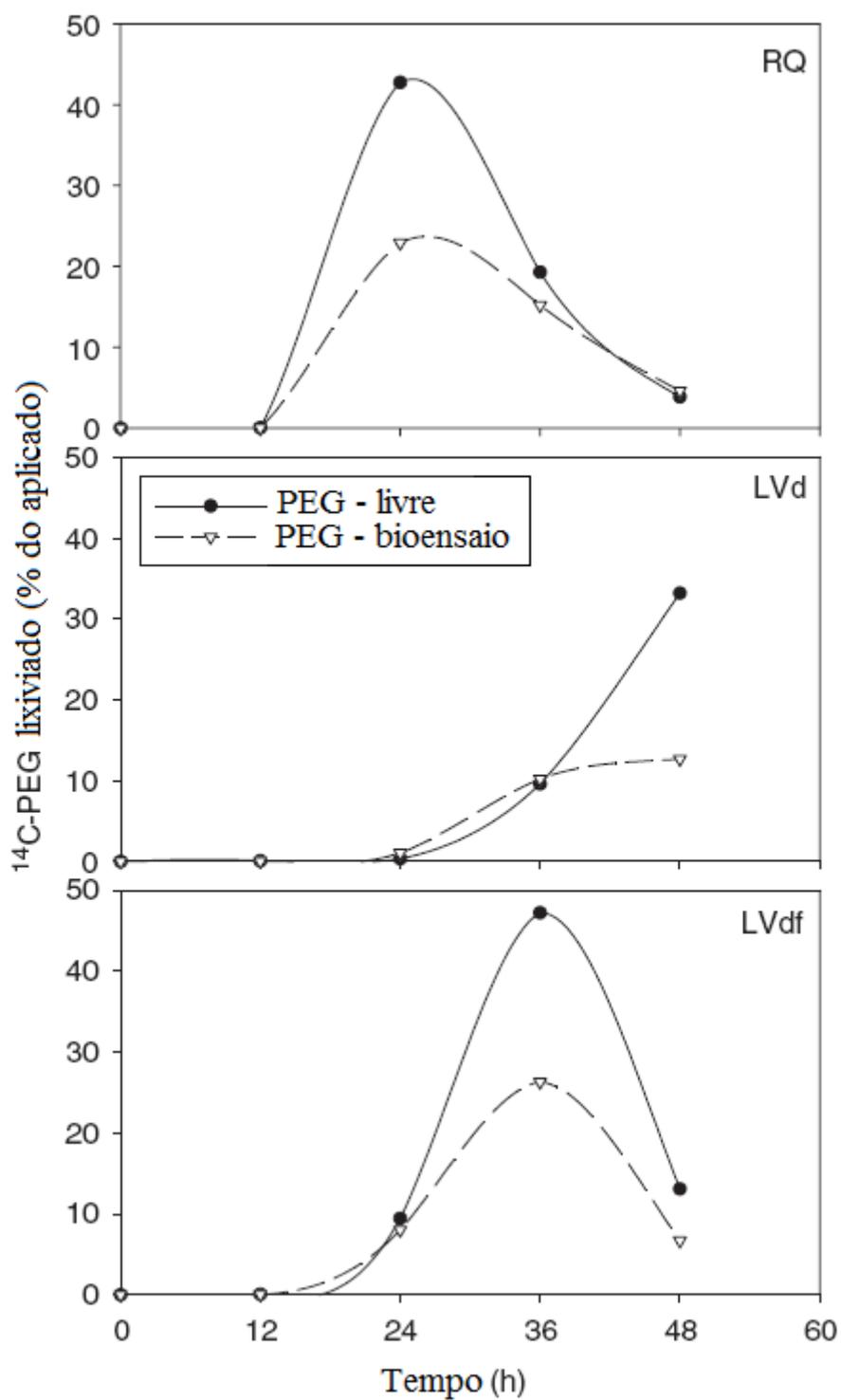
A quantidade de PEG lixiviada para o solo LVd foi menor e ocorreu mais lentamente que para os solos RQ e LVdf (Tabela 3, Figura 4). Diante dessas circunstâncias, a sorção foi maior para o solo LVd (Tabela 2), o que explicaria a menor e mais lenta eluição do PEG para este solo (Figura 4).

**Tabela 3.** Resíduos de  $^{14}\text{C}$ -PEG distribuídos no lixiviado, no solo, e sua recuperação.

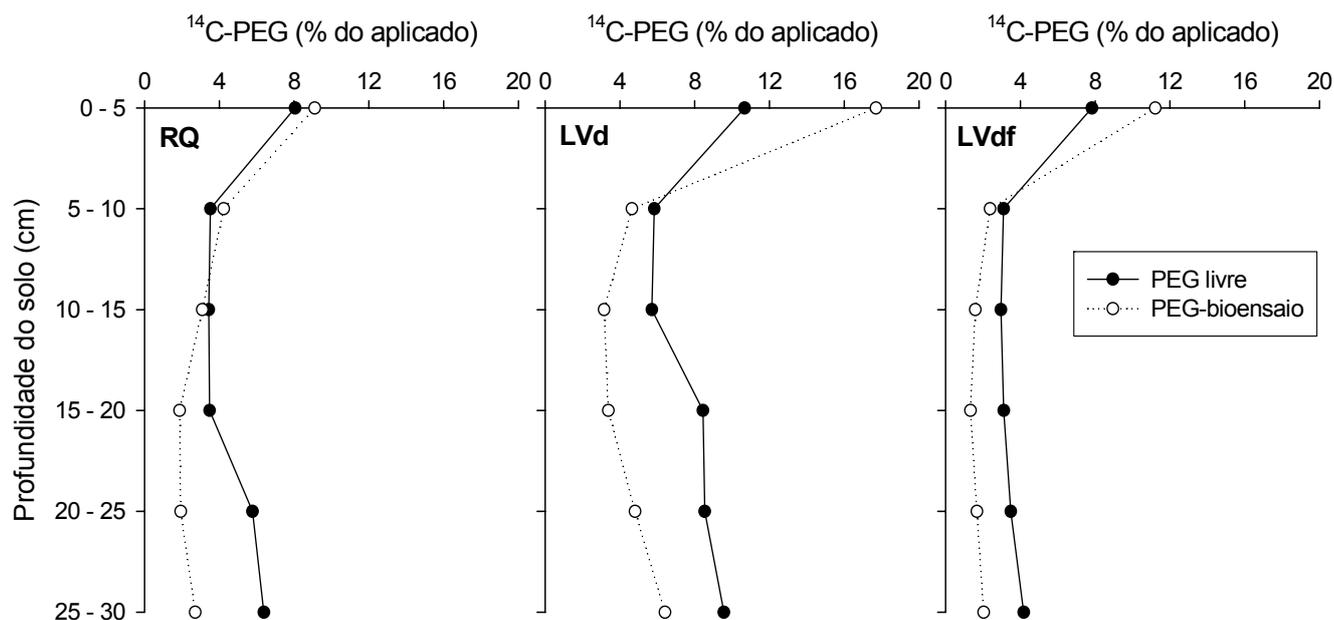
Solos	$^{14}\text{C}$ -PEG			Bioensaio - $^{14}\text{C}$ -PEG			
	Lixiviado	Solo	Recuperação	Lixiviado	Solo	Bioensaio	Recuperação
..... % do aplicado.....							
RQ	66,0±8,3	30,7±6,5	96,6±1,9	42,8±5,6	23,0±2,6	29,8±2,8	95,5±1,9
LVd	43,2±4,0	48,8±4,5	91,9±0,9	23,9±11,9	40,1±11,2	28,6±1,2	92,7±0,8
LVdf	69,8±4,3	24,7±4,3	94,5±1,3	41,1±2,1	20,2±4,3	32,9±4,2	94,2±2,5

Quanto à interação química, pode ser especulado que a menor densidade de empacotamento da coluna, conferindo uma maior macroporosidade, para o solo LVdf (Tabela 1), pode ter contribuído para o maior potencial de lixiviação, uma vez que pode diretamente ter afetado o fluxo da água na coluna do solo. Isto diminuiria o contato entre as moléculas de PEG e a matriz do solo, reduzindo sua sorção e aumentando sua mobilidade (BARIZON, 2004). Esta macroporosidade pode ser atribuída à forte micro-agregação deste solo, em função de seus altos teores de óxidos de ferro (EMBRAPA, 1999). Estes microagregados freqüentemente contribuem para formar poros largos (macroporos) durante a configuração da estrutura do solo.

A maioria dos resíduos de  $^{14}\text{C}$ -PEG ficou na camada de 0-5 cm do perfil do solo (Figura 5). Isto corresponde a aproximadamente 8 % da quantidade aplicada nos solos RQ e LVdf e aproximadamente a 11 % no solo LVd. Após, a concentração de resíduos de PEG diminui até a profundidade de 15-20 cm, e aumenta outra vez até a profundidade de 30 cm, principalmente no RQ e no LVd. Isto sugere a existência de PEG disponível em profundidades mais baixas do solo, a qual poderia ser lixiviada se a simulação de chuva fosse continuada.



**Figura 4.** Lixiviação do  $^{14}\text{C}$ -PEG em colunas de solo empacotado após uma chuva de 200 mm, uniformemente distribuída em 48 h.



**Figura 5.** Distribuição do resíduo de  $^{14}\text{C}$ -PEG (livre e no bioensaio) no perfil do solo.

### 3.3.3. Mobilidade ( $^{14}\text{C}$ -PEG do resíduo do bioensaio)

Neste experimento, a recuperação de resíduos aplicados de  $^{14}\text{C}$ -PEG variou de 94 a 96 % (Tabela 3). É importante notar que em torno de 30 % do PEG aplicado ficou retido nas partículas do resíduo do bioensaio (Tabela 3). Parte desta fração deve ser responsável pela complexação com o tanino (MAKKAR, 2003).

A quantidade de PEG lixiviada com a aplicação do resíduo do bioensaio foi menor (24 a 43% da quantidade aplicada) que com o PEG na forma livre (43 a 70% da quantidade aplicada) (Tabela 3). A lixiviação do PEG mostrado por suas curvas de lixiviação, não mudou com a aplicação simulada do bioensaio (Figura 4), apenas menor quantidade foi lixiviada em todos os solos. Isto sugere que a fração não

sorvida do PEG ao bioensaio, correspondendo a aproximadamente 70% da quantidade aplicada, está prontamente disponível na solução que se comporta similarmente ao PEG aplicado livremente na solução. Além disso, a quantidade lixiviada reduziu-se correspondendo essencialmente àquela do PEG retido no bioensaio. Ou seja, indicou que aproximadamente 30% do PEG simulado na dieta animal ficou retido nas fezes, reduzindo seu potencial de lixiviação em uma quantidade equivalente.

Neste experimento, as porcentagens de resíduos de  $^{14}\text{C}$ -PEG remanescentes na camada de 0-5 cm do perfil do solo foram ainda maiores que no experimento anterior, com aplicação do PEG na forma livre (Figura 5). Correspondeu a cerca de 9, 11 e 18 % do PEG aplicado nos solos RQ, LVd e LVdf, respectivamente. Entretanto, as quantidades de PEG nas maiores profundidades foram consideravelmente menores, sugerindo que a maioria do PEG disponível nos solos já havia lixiviado.

### **3.4. Conclusões**

O PEG-4000 apresentou sorção muito baixa e mobilidade elevada nos solos estudados, os quais apresentaram elevados teores de areia (> 49 %). E embora o PEG seja considerado toxicologicamente seguro, é importante ter um melhor conhecimento no uso e na eliminação desta molécula uma vez que é muito provável que o PEG possa alcançar recursos d'água após ser liberado no ambiente.

Quando o PEG foi aplicado simulando sua fonte à dieta animal, cerca de 30 % do PEG aplicado ficou retido no resíduo do bioensaio, limitando seu potencial de lixiviação. Entretanto, 70 % restante de suas moléculas, estão prontamente disponíveis na solução, podendo ser diretamente liberadas no ambiente. Para os

solos apresentados, a sorção química, provavelmente devido às forças de interação não específicas, parece exercer relevante papel no comportamento e nas quantidades lixiviadas do PEG.

Os problemas de transporte do PEG podem tornar-se mais sérios se for considerado que ele pode complexar outros poluentes, tais como metais pesados, e/ou atuar como co-solvente de outras moléculas orgânicas (tais como pesticidas), realçando sua solubilidade e potencial de transporte. É importante enfatizar que os PEGs de cadeia longa tendem a persistir mais no ambiente (WATSON & JONES, 1977; PATTERSON, SCOTT & TUCKER, 1967).

#### 4. DESTINO DO POLIETILENOGLICOL (PEG-4000) EM SOLOS AGRÍCOLAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL

##### Resumo

Poli(etil)enoglicóis (PEGs) são polímeros sintéticos, não-iônicos, solúveis em água, amplamente utilizados (milhões de toneladas por ano em todo o mundo) em cosméticos, produtos farmacêuticos, têxteis, preservação da madeira, fabrico de tensoativos não-iônicos, entre outros, devido à sua vasta gama de propriedades físicas. A maioria dos trabalhos que envolvem a biodegradação de PEGs foram desenvolvidas em meio aquoso, utilizando variedades de bactérias adaptadas, ignorando a sua disposição em solos agrícolas devido à utilização de lodo de esgoto, adubo e água residuária como fertilizantes. Portanto, o presente trabalho procurou informações sobre a biodegradabilidade e taxa de dissipação do PEG-4000, bem como os efeitos do tempo de residência no seu potencial de sorção em três solos agrícolas do Estado de São Paulo, Brasil, utilizando  $^{14}\text{C}$  como traçador. O PEG-4000 mostrou lentas taxas de mineralização ( $< 4,4\%$  da quantidade aplicada) e dissipação ( $\text{DT}_{50} > 306$  dias) nos solos estudados. Embora o potencial de sorção aumente com o tempo de residência, o PEG-4000 mostrou baixo potencial de sorção no solo, mesmo após 90 dias de incubação ( $K_d^{\text{app}} < 0,58 \text{ L kg}^{-1}$  para todos os solos, após o período de incubação). Estes resultados sugerem que o PEG-4000 é uma molécula recalcitrante em solos e tem potencial para atingir águas subterrâneas, uma importante fonte de água potável para o homem.

*Palavras-chave:*  $^{14}\text{C}$ -PEG; biodegradação; solos

## Summary

Polyethylene glycols (PEGs) are nonionic synthetic water-soluble polymers widely used (several million of tons per year worldwide) in cosmetics, pharmaceuticals, textiles, wood preservation, manufacture of nonionic surfactants, among others, due to their advantageous wide range of physical properties. Most of the works involving PEGs biodegradation were developed in aqueous media, using adapted strains of bacteria, ignoring its disposal in agricultural soils due to the use of sewage sludge, manure, and wastewater as fertilizers. Therefore, the present paper searched for information about the biodegradability and rate of dissipation of PEG-4000, as well as the effects of the residence time on its sorption potential in three agricultural soils from São Paulo state, Brazil, using a  $^{14}\text{C}$ -labeled tracer. The PEG-4000 showed very slow mineralization ( $< 4.4\%$  of the applied amount) and dissipation ( $\text{DT}_{50} > 306$  days) rates in the studied soils. Although sorption potential tended to increase with its residence time, the PEG-4000 showed very low sorption potential in the soils, even after 90 days of incubation ( $K_d^{\text{app}} < 0.58 \text{ L kg}^{-1}$  for all soils, apart from the period of incubation). These results suggest that PEG-4000 is a recalcitrant molecule in these soil environments and has the potential to reach groundwater, an important source of drinking water to humans.

*Keywords:*  $^{14}\text{C}$ -PEG; biodegradation; soils

#### 4.1. Introdução

Poli(etileno)glicóis (PEGs) referem-se a oligômeros ou polímeros de óxido etileno  $[\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}]$ , sendo comercialmente o tipo de poliéter mais importante. PEGs estão disponíveis em uma ampla gama de peso molecular (300 a 10.000.000  $\text{g mol}^{-1}$ ), e devido aos efeitos do comprimento da cadeia, têm diferentes propriedades físicas (por exemplo, viscosidade) e aplicações, embora as suas propriedades químicas sejam quase idênticas. Além disso, eles são líquidos ou sólidos de ponto de fusão baixo, dependendo do seu peso molecular.

PEGs são polímeros não tóxicos aprovados para o consumo interno pela U.S. Food and Drug Administration (FDA) (HARRIS, 1992). Eles são atualmente utilizados na produção de inúmeros produtos farmacêuticos, cosméticos, lubrificantes e anticongelante para radiadores de automóvel, na indústria cerâmica, bem como para as fases estacionárias cromatográficas (HUANG et al., 2005, HAN, KIM & KWON, 1997). Eles também estão atrelados a moléculas hidrofóbicas para produzir surfactantes não-iônicos, e dependendo da natureza dessas moléculas, esses surfactantes são divididos em duas classes principais: alquil polietoxilatos (AEs) e alquilfenol polietoxilatos (APEs) (CORTI et al., 1998). Com isso, os surfactantes não-iônicos contêm duas principais regiões: (1) a região oligo ou poliéter, geralmente originadas a partir da associação com o PEG, que corresponde a cadeia hidrofílica; e (2) a região alquila ou alquil-fenil, a qual é hidrofóbica.

APEs têm sido usados em uma variedade de aplicações desde meados de 1940, tais como processos industriais, tecnológicos, agentes dispersantes na produção de papel e celulose, agentes emulsificantes em tintas de látex e formulações de pesticidas, agentes de flotação, limpeza industrial e doméstica. No entanto, AEs estão substituindo a sua utilização na indústria, principalmente, em aplicações domésticas (detergentes, limpeza doméstica e produtos de higiene pessoal, tais como xampus), devido aos efeitos potencialmente tóxicos de alguns APEs e seus produtos de degradação, tais como nonilfenol e éteres nonilfenol que

tendem a acumularem-se como metabólitos recalcitrantes (CORTI et al., 1998). As AES são geralmente consideradas totalmente biodegradáveis. Se grupos hidrófobos-hidrofilicos é um possível caminho de biodegradação de surfactantes não-iônicos, tal como proposto por diversos autores (STEBER & WIERICH, 1985; BALSON & FELIX, 1995; SHARVELLE, GARLAND & BANKS, 2008), com isso, o PEG pode resultar como um subproduto e ser libertado no ambiente em grandes quantidades.

Além disso, PEG pode ser adicionado em dietas de ruminantes baseada em forrageiras ricas em taninos (ABDALLA et al., 2005; MAKKAR & BECKER, 1998). Tanino é um componente anti-nutricional comum da dieta dos ruminantes (SINGH, BHAT & SHARMA, 2001). PEG de peso molecular 4000 a 6000 g mol<sup>-1</sup> funciona como um agente complexante ao tanino capaz de impedir ou interromper a formação de complexos tanino-proteína potencialmente indigesto (MAKKAR, 2003). Cerca de 100% do PEG em dietas fornecidas aos animais são excretados nas fezes (MAMBRINI & PEYRAUD, 1991; LANDAU et al., 2003).

Milhões de toneladas de PEGs são fabricados anualmente em todo o mundo e muitos deles podem chegar aos sistemas convencionais de escoamento de esgoto industrial e doméstico após utilização (HUANG et al., 2005). Embora importantes opções de descarte, o uso de lodo de esgoto, seus efluentes e adubo como fertilizante, poderiam introduzir quantidades significativas de PEGs em "solos agrícolas" devido as suas elevadas quantidades presentes, principalmente em águas residuárias, apesar do seu caráter biodegradável, e sua incompleta degradação durante o processo de tratamento de efluentes (PETROVIC & BARCELÓ, 2000). Portanto, PEGs podem ser liberados no ambiente diretamente a partir de produtos que os contenham e/ou também de produtos de biodegradação dos seus copolímeros e alquil e alquil-fenil derivados, tais como surfactantes não-iônicos (ZGOTA-GRZESKOWIAK et al., 2006).

A biodegradabilidade de PEGs tem sido estudada por muitos pesquisadores (WATSON & JONES, 1976; PATTERSON, SCOTT & TUCKER, 1970; STURM, 1973; PITTER, 1973; HUANG et al, 2005). É importante ressaltar que as ligações éter são comparativamente estáveis, e sua dissociação representa um desafio também para micróbios e suas enzimas (SPERANZA et al., 2002). No entanto,

PEGs foram encontrados sendo degradados por várias bactérias, quer na presença ou ausência de oxigênio molecular (OTAL & LEBRATO, 2003, HUANG et al., 2005). Degradação de PEGs por bactérias ambientais dependem do comprimento da cadeia (ou grau de polimerização do poliéter da molécula) e sobre a conformação estrutural de suas moléculas. Em geral, se aceita que PEGs com peso molecular inferior a  $4000 \text{ g mol}^{-1}$  são biodegradados por muitas espécies enquanto que moléculas grandes ( $> 4.000 \text{ g mol}^{-1}$ ) foram significativamente mais recalcitrantes no ambiente (MARCHAL et al., 2008). Por exemplo, PEGs com maior peso molecular foram detectadas em rios e amostras de lodo de esgoto (PATTERSON, SCOTT & TUCKER, 1967).

WATSON & JONES (1977) verificaram que o PEG-4000 não era biodegradável, apenas PEGs com menor peso molecular. CORTI et al. (1998) também constatou que PEGs com peso molecular superior a 10.000 não foram degradados por um microrganismo, apresentando alta especificidade para estes substratos. No entanto, HAINES & ALEXANDER (1975) constataram que PEGs com peso molecular até 20.000 foram degradados por microorganismos do solo, que foram isolados e identificados como *Pseudomonas aeruginosa*. Verificou-se que o PEG de maior peso molecular é demasiado grande para penetrar na célula bacteriana e, conseqüentemente, a degradação foi iniciada por uma enzima extracelular. Assim, as principais dificuldades na utilização do PEG de alto peso molecular é a incorporação do substrato no interior da célula, exigindo fragmentação prévia de suas moléculas para que o processo de degradação possa ser iniciado (OTAL & LEBRATO, 2003).

A grande maioria dos estudos relatados na literatura foram desenvolvidos *in vitro*, até mesmo para uma variedade específica de bactérias selecionadas de áreas com alta concentração de PEG, principalmente áreas de tratamento de lodo de esgoto. No entanto, pouca atenção tem sido dada à remoção do PEG de águas residuais por métodos biológicos *in situ*. Ainda menos atenção foi dada à degradação do PEG em solos agrícolas, uma vez que não é esperado em tais ambientes. É necessária uma revisão dos estudos uma vez que a aplicação de lodo de esgoto, efluentes de esgoto, e de adubo como fertilizante em áreas agrícolas estão aumentando continuamente. Portanto, o principal objetivo desta pesquisa foi

avaliar o destino, principalmente o potencial de sorção e degradação, de PEG-4000, em três solos agrícolas do Estado de São Paulo, Brasil.

## **4.2. Material e Métodos**

### **4.2.1. Solos**

Três solos foram coletados de regiões canavieiras do Estado de São Paulo, Brasil. Eles foram classificados como Sandy Typic Quartzipsamment, Loamy Sandy Typic Hapludox e Sandy Clay Rhodic Hapludox, de acordo com a classificação americana, e como Neossolo Quartzarênico Órtico típico (RQ), Latossolo Vermelho Distrófico típico (LVd) e Latossolo Vermelho Distroférico típico (LVdf) de acordo com a classificação brasileira, respectivamente. Eles foram selecionados devido à sua ampla representação dos solos agrícolas na região e à sua variedade de propriedades físico-químicas do solo (Tabela 1). As amostras de solo foram coletadas a partir da superfície do solo (0,0 a 0,2 m), passaram por uma peneira de 2 mm e armazenados úmidos em condições de laboratório. Propriedades do solo, matéria orgânica (MO), pH, saturação por bases (SB), CTC, teores de argila, silte e areia, foram determinados de acordo com RAIJ & QUAGGIO (1983) e CAMARGO et al. (1986).

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas dos solos estudados.

Solos <sup>17</sup>	pH	MO <sup>12</sup>	areia	silte	argila	CTC <sup>3</sup>	SB <sup>14</sup>
	CaCl <sub>2</sub>	g dm <sup>-3</sup>	..... %	..... %	..... %	mmol dm <sup>-3</sup>	%
RQ	4,1	19	90	2	8	33,9	26
LVd	3,8	20	84	4	12	40,6	6
LVdf	4,4	42	49	10	41	84,8	45

<sup>1</sup>RQ = Neossolo Quartzarênico Órtico típico, LVd = Latossolo Vermelho Distrófico típico, LVdf = Latossolo Vermelho Distroférico típico

<sup>2</sup>MO = material orgânica, <sup>3</sup>CTC = capacidade de troca catiônica, <sup>4</sup>SB = saturação por bases

#### 4.2.2. Biodegradabilidade

Este experimento foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a mineralização, a biodegradação e a taxa de dissipação de PEG-4000, bem como a influência do tempo de residência no potencial de sorção, utilizando uma molécula radiomarcada (<sup>14</sup>C).

Para todos os tratamentos (3 solos x 8 períodos de incubação), uma amostra de 25 g de solo (base seca) foi colocada em frascos Bartha de 250 mL e, em seguida, uma alíquota de 200 mL da solução de <sup>14</sup>C-PEG-4000 foi adicionada para atingir a concentração final de 6,7 mg g<sup>-1</sup> de solo (concentração radioativa = 295 Bq g<sup>-1</sup> de solo), em duplicatas. Depois disso, amostras de solo foram umedecidas até 75% da capacidade de campo, homogeneizadas, e colocadas em uma sala semi-escura, a 25 ± 2,0 ° C e deixado incubado por 90 dias.

As taxas de mineralização de <sup>14</sup>C-PEG-4000, ou seja, a quantidade de <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> evoluído da aplicação do <sup>14</sup>C-PEG-4000 foram avaliadas semanalmente, através da sua captura, em 10 mL de solução de NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, alíquotas de 1 mL da solução de NaOH foram adicionadas a 10 mL da solução de cintilação e

concentrações radioativas foram analisadas por Espectrometria de Cintilação Líquida (ECL).

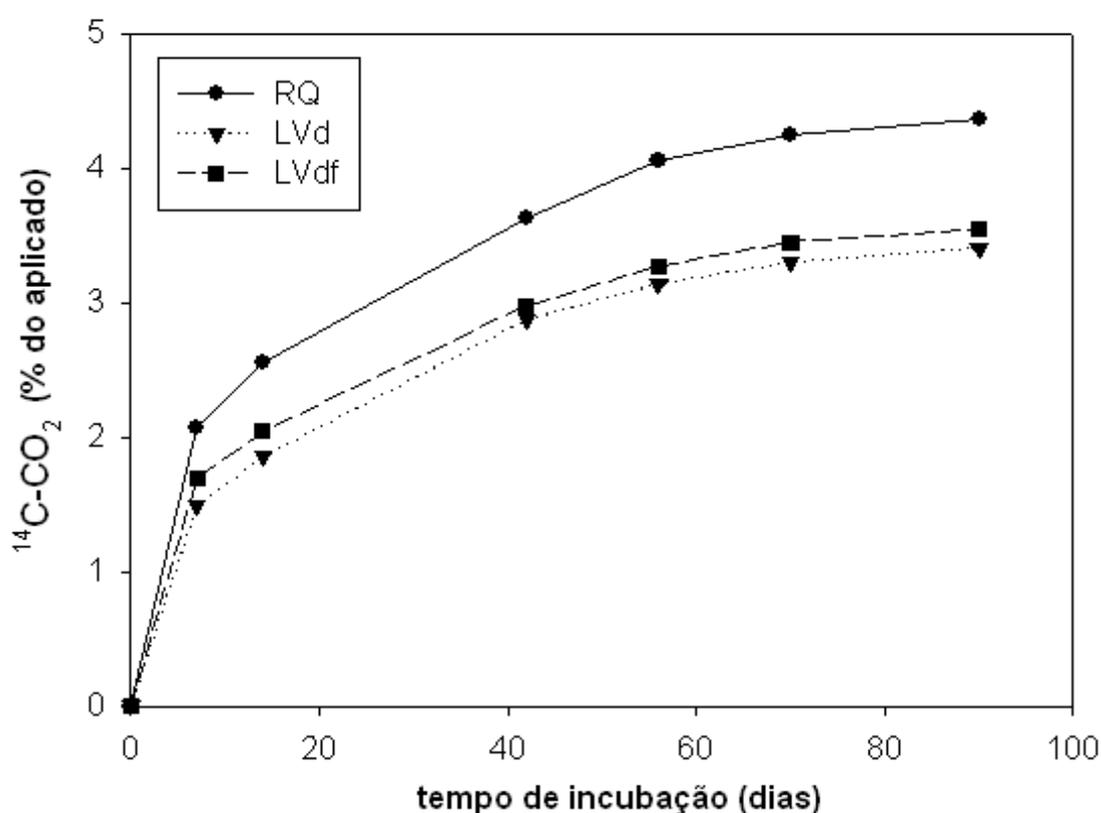
Em diferentes períodos de incubação (0, 7, 14, 28, 42, 56, 70, e 90 dias), amostras de 25 g de solo foram extraídas duas vezes utilizando 50 mL de  $\text{CaCl}_2$   $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  a fim de avaliar as taxas de degradação e dissipação do PEG-4000. As amostras foram agitadas a  $140 \text{ rev min}^{-1}$  em um agitador por 2 h e centrifugadas a  $12.100 \text{ g}$  por 15 min. Posteriormente, duplicatas de 0,5 mL dos sobrenadantes foram retiradas para medir as concentrações radioativas por ECL, como mencionado anteriormente. Além disso, os sobrenadantes foram concentrados em um rotoevaporador a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , a fim de verificar a identidade da radioatividade extraída por Cromatografia de Camada Delgada (CCD). As placas de sílica em gel foram eluídos em água/metanol (50:50 v/v) e os cromatogramas foram analisados por um analisador linear automático de CCD (Berthold) para compostos radiomarcados com  $^{14}\text{C}$ .

Após a extração, as concentrações de resíduo de PEG-4000 ligados ao solo (ou as frações não-extraíveis) foram medidos por combustão de sub-amostras de 0,4 g (seco ao ar) através do uso de um Oxidador Biológico (Harvey Instruments, modelo OX 500).

### **4.3. Resultados e Discussão**

Para todos os tratamentos (3 solos e 8 períodos de incubação) a recuperação variou de 95,8 a 103,0 % (média =  $99,9 \pm 1,7$  %) da radioatividade aplicada, exceto para os solos LVd e RQ em 28 dias de incubação onde a recuperação foi inferior a 85% da quantidade aplicada (estes dados não serão apresentados).

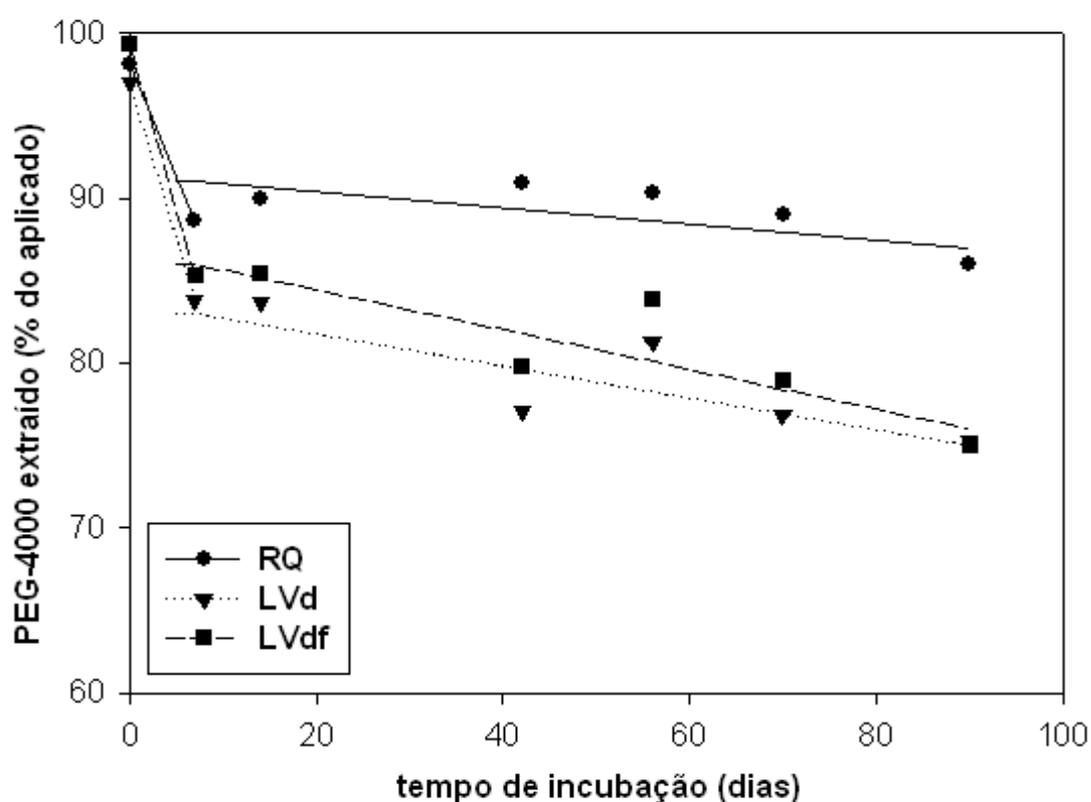
A mineralização do PEG-4000, que se refere à completa desagregação do  $^{14}\text{C}$ -PEG ao  $^{14}\text{CO}_2$ , foi muito lenta em todos os solos estudados. Após 90 dias, apenas 4,4, 3,4 e 3,5 % do PEG aplicado nos solos RQ, LVd e LVdf, respectivamente, foi mineralizado (Figura 1). Estes resultados foram muito semelhantes aos nossos trabalhos anteriores, em que menos de 9,3 % do PEG aplicado em solos tropicais foi mineralizado (ABDALLA et al., 2005). Além disso, a taxa de mineralização do PEG-4000 foi ligeiramente mais rápida no solo RQ, onde possui maior teor de areia e menor teor de matéria orgânica.



**Figura 1.** Porcentagem de  $\text{CO}_2$  evoluído da aplicação de PEG-4000 em três solos do estado de São Paulo, Brasil.

Após 90 dias de incubação, elevadas quantidades de resíduos de  $^{14}\text{C}$ -PEG-4000 ainda foram extraídos dos solos (90,4, 82,1 e 84,0 % dos solos RQ, LVd e

LVdf, respectivamente, Figura 2). Para todos os períodos de incubação, apenas um único pico foi encontrado, igualmente a molécula original após eluição em CCD. Estes resultados sugerem que o PEG-4000 não é biodegradável e, portanto, é uma molécula recalcitrante nestes solos agrícolas. A fim de calcular o tempo necessário para a dissipação de 50 % da quantidade aplicada ( $DT_{50}$ ), após perceber que os dados não se enquadraram devidamente na primeira porção da equação cinética, presumiu-se que a dissipação do PEG-4000 aconteceu em duas fases: uma fase relativamente mais rápida aconteceu nos primeiros 7 dias de incubação seguido por uma segunda fase mais lenta (Figura 2). Após a linearização, os valores da  $DT_{50}$  corresponderam a 842, 345, e 306 dias para os solos RQ, LVd e LVdf, respectivamente, re-enfatizando a sua alta persistência nestes solos agrícolas.



**Figura 2.** Porcentagem de PEG-4000 extraído dos três solos do estado de São Paulo, Brasil.

Vários trabalhos na literatura, a maioria *in vitro*, já mostraram que o PEG com alto peso molecular (> 2000) não sofre degradação microbiana sob condições naturais (WATSON & JONES, 1977; PATTERSON, SCOTT & TUCKER, 1970; HAINES & ALEXANDER, 1975; CORTI et al., 1998), embora possam biodegradar rapidamente, quer na presença de uma variedade específica de bactéria (HAINES & ALEXANDER, 1975; DWYER & TIEDJE, 1986; OBRADORS & AGUILAR, 1991) ou na presença de duas ou mais variedades de organismos com ações sinérgicas (KAWAI, 1987; MARCHAL et al., 2008), que normalmente são isoladas a partir de zonas poluídas, tais como tratamento de lodo de esgoto e águas residuais.

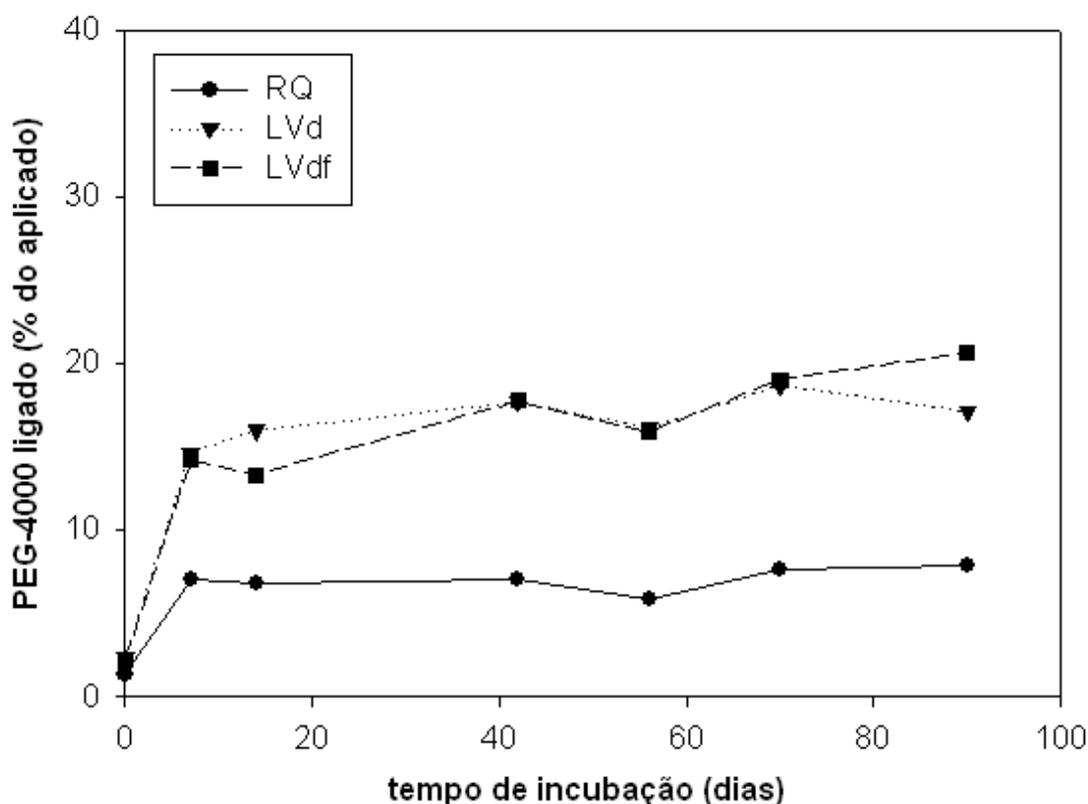
CORTI et al. (1998) observou que a degradação primária de certos PEGs e surfactantes não-iônicos foi fortemente afetada pela fonte microbiana utilizada e sendo estas fontes microbianas recolhidas a partir de ambientes não poluídos exibindo pouca, ou nenhuma, atividade de degradação. Eles mostraram que, mesmo a colônia selecionada a partir de área poluída, que foi adaptada para a degradação do PEG, só foi capaz de degradar o PEG com peso molecular até 2000, e que a presença de um grupo hidroxila livre na cadeia terminal na molécula de PEG foi uma condição fundamental para obter o início da degradação pela variedade selecionada e resultou na redução das cadeias de poli(oxietileno). Portanto, nossos resultados suportam conclusões anteriores que o alto peso molecular do PEG é provavelmente demasiado grande para penetrar em células bacterianas e que a sua degradação deve ser iniciada por uma enzima extracelular (HAINES & ALEXANDER, 1975; OTAL et al., 1997), embora o mecanismo de clivagem endolítica também tem sido relatada (OTAL et al., 2001; OTAL & LEBRATO, 2002), e que a biodegradação do PEG é fortemente afetada tanto pela presença de microorganismos degradantes adaptados quanto pelo tamanho e conformação estrutural da molécula (CORTI et al., 1998).

É provável que as diferentes bactérias naturalmente presentes nos solos estudados ou não possuem (extracelular) sistemas enzimáticos capazes de degradar o PEG-4000 livre ou não têm tempo suficiente para se adaptar a ele. É bem conhecido que um período de aclimação é requerido por microorganismos para degradação de PEG e surfactantes não iônicos (CORTI et al., 1998; KAWAI, 2002; SHARVELLE, GARLAND & BANKS, 2008). Embora a primeira suposição

(ausência de sistemas enzimáticos) pareça mais provável, devido à literatura de apoio (HAINES & ALEXANDER, 1975; OTAL & LEBRATO, 2003), o período de incubação (90 dias) pode não ter sido suficiente para a aclimação dos microorganismos do solo (OTAL et al., 1997).

Esses autores mostraram que o PEG-10000 apresenta problemas de degradação, mesmo que a cultura seja previamente adaptada por mais de 2 anos. A literatura postula que a degradação dos PEGs envolve diversas enzimas e inicia-se com a oxidação do álcool-primário no correspondente aldeído, então o aldeído é oxidado no correspondente ácido carboxílico e, em seguida, procede na divisão das ligações do éter, resultando em um fragmento glioxilato e uma molécula residual de PEG reduzido em uma unidade glicol (KAWAI, 1978 e 2002, WHITE, RUSSEL & TIDSWELL, 1996; MARCHAL et al., 2008; SHARVELLE, GARLAND & BANKS, 2008). Convém não esquecer que o alto peso molecular de PEGs é grande demais para entrar na célula e, portanto, exigem uma fragmentação anterior fornecida por enzimas hidrolíticas extracelulares para quebrar as ligações do éter (WHITE et al., 1996; OTAL & LEBRATO, 2003). Além disso, a clivagem das ligações de éter exige um considerável investimento de energia por parte dos micróbios, uma vez que a energia das ligações C-O é elevada ( $360 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (WHITE, RUSSEL & TIDSWELL, 1996; MARCHAL et al., 2008).

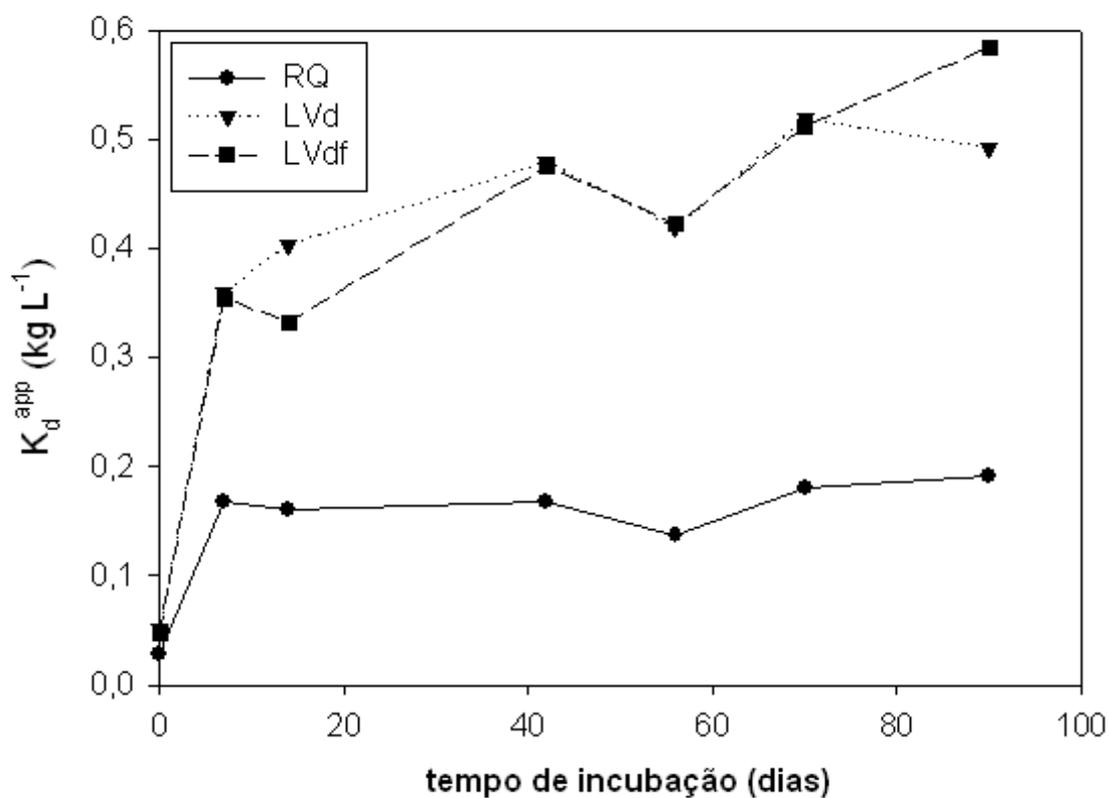
As porcentagens de resíduos de  $^{14}\text{C}$ -PEG-4000 ligados (não-extraível) aos solos tendem a aumentar com o período de incubação, atingindo 6,2%, 14,6% e 14,7% das quantidades aplicadas nos solos RQ, LVd e LVdf, respectivamente (Figura 3). Essa fração foi relativamente baixa em todos os solos, mas foi ainda mais baixa no solo RQ, que apresenta os menores teores de matéria orgânica e argila. Sugere-se que os resíduos do PEG-4000 não tendem a sorver as partículas coloidais do solo, estando disponíveis para serem transportados para outros locais do ambiente, tais como recursos hídricos.



**Figura 3.** Porcentagem de resíduo ligado de PEG-4000 em três solos do estado de São Paulo, Brasil.

Para estimar a sorção do PEG-4000 no solo e os efeitos do tempo de residência (envelhecimento) sobre seu potencial de sorção, pode-se supor que as quantidades extraídas (Figura 2) representam as concentrações da solução ( $C_e'$ ), enquanto que as quantidades ligadas ao solo (Figura 3) representam as concentrações sorvidas ( $S'$ ) em equilíbrio. Isso permite estimar o valor do coeficiente de adsorção aparente ( $K_d^{app}$ ) para o PEG-4000 para os diferentes períodos de incubação, sendo  $K_d^{app} = S'/C_e'$ , sendo que a razão solo/solução utilizada para executar a extração deve-se levar em conta nos cálculos. A sorção de PEG-4000 tende a aumentar com o tempo de incubação (de 0,03 a 0,19, de 0,05 a 0,40 e de 0,05 a 0,58  $L\ kg^{-1}$  nos solos RQ, LVd e LVdf, respectivamente), mas, principalmente, nos primeiros 7 dias de incubação (Figura 4). No entanto, o potencial de sorção do PEG-4000 foi muito baixo em todos os tratamentos ( $K_d^{app} < 0,58\ L\ kg^{-1}$ ), ratificando o seu alto potencial de mobilidade nos solos estudados, mesmo após 90 dias de incubação, considerando

que a sua molécula é não degradável. De fato, os nossos trabalhos anteriores, já demonstraram a baixa sorção e o elevado potencial de lixiviação do PEG-4000 sobre estes solos.



**Figura 4.** Efeito do tempo de residência (envelhecimento) nos coeficientes de sorção aparente ( $K_d^{app}$ ) de PEG-4000 em três solos do estado de São Paulo, Brasil.

#### 4.4. Conclusões

Três principais conclusões podem ser tiradas com base nessa experiência: PEG-4000 apresenta lenta taxa de mineralização (< 4,4% da quantidade aplicada evoluiu como  $^{14}\text{C-CO}_2$  após 90 dias de incubação); PEG-4000 não é biodegradável e apresenta taxa de dissipação muito baixa ( $\text{DT}_{50} > 306$  dias em todos os solos) e PEG-4000 tem baixa sorção e, portanto, alto potencial de mobilidade nestes solos agrícolas tropicais com alto teor de areia (> 49%). Os resultados reforçam que PEG-4000 é um composto recalcitrante nos solos. Mas grande parte do PEG-4000 introduzido no solo (via gotejamento de linhas de esgoto, presença de tanques sépticos, aplicação de lodo de esgoto e adubo como fertilizantes em terras aráveis e a utilização de efluentes de esgoto como água de irrigação) deve provavelmente, por lixiviação, chegar às águas subterrâneas, que é uma importante fonte de água potável. Portanto, para compreender a biodegradação e o potencial de sorção de quaisquer compostos novos ou já existentes é fundamental avaliar seu destino ambiental e os riscos associados à sua utilização, uma vez que eles são importantes mecanismos de remoção, principalmente de solos.

## 5. INFLUÊNCIA DO POLIETILENOGLICOL (PEG) NO TRANSPORTE DE HERBICIDAS EM SOLO DO ESTADO DE SÃO PAULO

### Resumo

Os polietilenoglicóis (PEGs) são polímeros sintéticos não iônicos, solúveis em água ( $S_w = 550 \text{ g L}^{-1}$ ), que possuem diferentes propriedades físico-químicas, conferindo uma vasta disposição na aplicação industrial do PEG. Estudos realizados anteriormente mostraram que o PEG-4000 apresentou elevado potencial de mobilidade e baixa taxa de dissipação no ambiente. Além disso, especula-se que o PEG pode atuar como co-solvente de outras moléculas orgânicas, tais como pesticidas, realçando a sua solubilidade e o seu potencial de transporte em solos. Portanto, este trabalho teve por objetivos avaliar a influência do PEG-4000 no potencial de lixiviação dos herbicidas ametrina e atrazina, além de utilizar modelos matemáticos para explicar as interações entre o herbicida e o solo. O PEG-4000 não influenciou a lixiviação da ametrina, que foi sempre baixa independente do tratamento ( $< 1,5 \%$  da quantidade aplicada após 200 mm de chuva). No entanto, o papel do PEG-4000 foi relevante para o aumento do potencial de lixiviação da atrazina, sendo que a sua quantidade lixiviada aumentou de 4,1 para 24,0 % da quantidade aplicada na presença do PEG-4000, em sua maior concentração, após 200 mm de chuva. O modelo “ECD/*two-sites*” ajustou-se adequadamente ao transporte da atrazina, sugerindo que as suas reações de sorção ocorreram sob condições de não-equilíbrio químico, em duas fases distintas: aquela cujos sítios contemplam reações de sorção/dessorção rápidas (praticamente reversíveis), seguida daquela cujos sítios apresentam reações de dessorção mais lentas (histerese). Finalizando, não se pode descartar a possibilidade do PEG-4000 aumentar o potencial de lixiviação de pesticidas, principalmente daqueles que apresentam mobilidade em solos. Portanto, a presença de PEG-4000 em concentrações mais elevadas poderá acarretar em problemas de contaminação ambiental.

*Palavras-chave: polietilenoglicol; lixiviação; atrazina; ametrina*

## Abstract

Polyethylene glycols (PEGs) are non-ionic synthetic polymer, soluble in water ( $S_w = 550 \text{ g L}^{-1}$ ), which have different physical-chemical properties, with a broad industrial application of PEG. Previous studies showed that PEG-4000 possesses high mobility potential and low dissipation rate in the environment. In addition, speculation PEG can act as co-solvent with other organic molecules, such as pesticides, enhancing the solubility and the transport potential of pesticides in soils. Therefore, this study aimed to evaluate the influence of PEG-4000 on the leaching potential of the herbicides atrazine and ametryn, and used mathematical models to explain the interactions between the herbicides and soil. PEG-4000 did not affect the leaching of ametryn, which was always low regardless of treatment ( $< 1.5 \%$  of the applied after 200 mm of rain). However, the role of PEG-4000 was relevant to the increased leaching potential of atrazine, while the quantity leached increased from 4.1 to 24.0 % of the amount applied in the presence of PEG-4000, for the higher concentration, after 200 mm of rain. The model "ECD / two-sites" set up appropriately for the transport of atrazine, suggesting that the reactions of sorption occurred under conditions of chemical non-equilibrium in two distinct phases: one whose sites include reactions of sorption/desorption fast (almost reversible), followed by those whose sites have slower reactions of desorption (hysteresis). Finally, we can not discard the possibility of PEG-4000 increased the leaching potential of pesticides, especially those with mobility in soils. Therefore, the presence of PEG-4000 in higher concentrations can lead to problems of environmental contamination.

*Keywords: polyethylene glycol; leaching, atrazine; ametryn*

## 5.1. Introdução

Os polietilenoglicóis (PEGs) são polímeros sintéticos, não-iônicos e com moléculas de diferentes pesos moleculares, capazes de solubilizar substâncias tanto hidrofílicas quanto hidrofóbicas (RUDDY & HADZIJA, 1994). Estes compostos possuem grupos terminais hidroxilas, que permitem sua solubilização em água ( $S_w = 550 \text{ g L}^{-1}$ ), além da cadeia alquila, que permite a solubilização de vários compostos orgânicos (CAMPBELL, et al., 2000). Esta ampla diversidade confere ao PEG várias aplicações nas indústrias de cosméticos, alimentos, têxteis e cerâmicas, além do uso agrícola e na síntese de surfactantes, entre outros, o que resultou na manufatura de milhões de toneladas de PEG por ano, em todo o mundo. Desta maneira, altas concentrações de PEGs podem ser liberadas no ambiente através do descarte direto de produtos que os contém ou, até mesmo, através da biodegradação de seus copolímeros e derivados de alquila (STAPLES & DAVIS, 2002; ZGOTA-GRZESKOWIAK et al., 2006), podendo assim alcançar as estações de tratamento de lodo de esgoto (HUANG et al., 2005), o que nos leva a questionar sobre os efeitos da sua presença no ambiente. Este questionamento torna-se ainda mais acentuado se considerarmos o uso agrícola de algumas fontes de lodo de esgoto, como fertilizantes.

Estudos prévios mostraram que o PEG-4000 apresentou baixo potencial de sorção (< 22 % do PEG aplicado foi sorvido) e, conseqüentemente, elevado potencial de lixiviação (> 43 % do PEG aplicado foi lixiviado) em três solos brasileiros distintos (item 2 da tese), além de sua elevada persistência no ambiente ( $DT_{50} > 306$  dias; item 3 da tese). Portanto, os problemas de transporte dos PEGs podem tornar-se ainda mais sérios, principalmente se for considerado que ele pode atuar como co-solvente de outras moléculas orgânicas mais tóxicas, tais como os pesticidas, realçando a solubilidade e o potencial de transporte destes produtos.

Os surfactantes são substâncias extensivamente utilizadas na formulação de pesticidas para melhorar a atividade biológica e a eficácia dos ingredientes ativos,

como também utilizados em detergentes domésticos. Vários surfactantes não-iônicos contêm cadeias de polietilenoglicol como componente hidrofílico (SWISHER, 1970) e são amplamente utilizados em processos industriais devido a sua resistência a altas temperaturas (CORTI, et al., 1998), além de serem os mais empregados nas formulações de pesticidas (KROGH et al., 2003). No entanto, esses surfactantes também apresentam a habilidade de realçar a mobilidade de outros poluentes (KROGH et al. 2003), além do fato que sua degradação pode resultar na formação de PEG. A maioria desses resíduos atinge os sistemas de tratamentos de lodos urbanos, sendo que os efluentes domésticos são coletados para o tratamento de águas residuais, mas mesmo após o tratamento secundário pode ainda apresentar elevadas concentrações de PEGs (CORNEJO et al., 2000).

A mobilidade de pesticidas no solo, resultando no transporte tanto da superfície para as camadas mais profundas do solo, bem como a sua transferência para compartimentos adjacentes, ou para as plantas, é um fenômeno indesejável, pois pode levar à concentração de seus resíduos em vários compartimentos ambientais, tais como ar, água ou alimentos (CORNEJO et al., 2000). Normalmente, faz-se uso de modelos matemáticos para estudar qualitativamente o transporte de pesticidas em solos. Numerosos trabalhos na literatura têm confirmado a ocorrência de sorção sob condições de não-equilíbrio durante o transporte de pesticidas através do solo, tanto em experimentos de laboratório (NKEDI-KIZZA et al., 1984; SELIM, SCHULIN & FLUHLER, 1987) quanto em condições de campo (RAO et al., 1974; JURY, EBAD & RESKETO, 1986). O prolongamento da curva de eluição em experimentos de deslocamento miscível serve como evidência definitiva da ocorrência de não-equilíbrio durante a reação de sorção do pesticida às partículas de solo (ALEXANDER, 1995).

Vários modelos vêm sendo propostos (VAN GENUCHEN & WAGENET, 1989; BEIGEL & De PIETRO, 1999; PRATA et al., 2003) e, dentre tantos, o modelo baseado na equação de convecção-dispersão (ECD) (COATS & SMITH, 1964) vem sendo bastante utilizado para descrever a falta de equilíbrio encontrada no transporte e na sorção de solutos, tanto em condições controladas de laboratório como no campo (MILFONT et al., 2006). Este modelo permite a modelagem adequada para as curvas de lixiviação ("*breakthrough curves*") de vários pesticidas

(MA & SELIM, 1996), permitindo até mesmo prever a distribuição da fração remanescente do soluto nas colunas de solo (PIGNATELLO, FRANCIS & HUANG, 1993).

Dentro deste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência do PEG-4000 no potencial de lixiviação dos herbicidas ametrina e atrazina em um solo arenoso, bastante comum no Brasil. Os pesticidas utilizados foram radiomarcados com  $^{14}\text{C}$  para posterior análise em espectrômetro de cintilação líquida (ECL).

Portanto, este trabalho teve como objetivos avaliar o efeito do PEG-4000 no potencial de lixiviação dos herbicidas atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) e ametrina (2-etilamino-4-isopropilamino-6-metil-tio-s-triazina), além de avaliar a sua influência no equilíbrio das reações de sorção desses herbicidas durante o transporte, usando a técnica de deslocamento miscível e o modelo bicontínuo de convecção e dispersão. No Brasil, o uso destes herbicidas é bastante difundido para o controle de gramíneas e/ou ervas daninhas de folhas largas, sendo a ametrina mais direcionada para cultura de cana-de-açúcar e a atrazina para a cultura de milho (TOMLIN, 1997). Aqui, o íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) foi usado como traçador, permitindo a caracterização dos parâmetros hidrodinâmicos do solo.

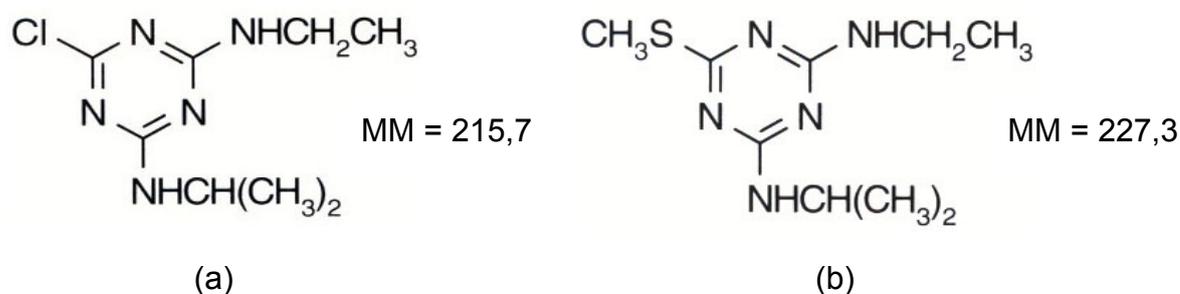
## **5.2. Materiais e Métodos**

### **5.2.1. Solos**

Nesse experimento, amostra de um Latossolo Vermelho Distrófico Típico (LVd) foi coletada na camada superficial (0 - 20 cm), em São Paulo, Brasil. Essa amostra de solo foi seca ao ar, passada em peneira de 2 mm e estocada em condições de laboratório. As propriedades do solo foram: matéria orgânica (MO) = 20 g dm<sup>-3</sup>, pH (CaCl<sub>2</sub>) = 3,8; capacidade de troca catiônica (CTC) = 40,6 mmol dm<sup>-3</sup>; saturação de bases (V) = 6 %; areia = 84 %, silte = 4 % e argila = 12 % (CAMARGO et al., 1986).

### 5.2.2. Pesticidas

Os herbicidas atrazina ( $pK_{ow} = 2,5$ ;  $S_w = 33 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $DT_{50} = 10 \text{ a } 105 \text{ dias}$ ;  $pK_a = 1,7$ ) e ametrina ( $pK_{ow} = 2,6$ ;  $S_w = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $DT_{50} = 11 \text{ a } 120 \text{ dias}$ ;  $pK_a = 4,1$ ) (TOMLIN, 1997), nas doses respectivas de 4,0 e 3,0 kg i.a. ha<sup>-1</sup>, foram utilizados neste experimento (Figura 1). Para tal, fez-se uso de moléculas de grau técnico (pureza > 95 %) e seus respectivos isótopos radioativos: <sup>14</sup>C-atrazina (atividade específica = 1,79 MBq mg<sup>-1</sup> e pureza radioquímica > 97%) e <sup>14</sup>C-ametrina (atividade específica = 1,35 MBq mg<sup>-1</sup> e pureza radioquímica = 99%).



**Figura 1.** Fórmula estrutural dos herbicidas atrazina (a) e ametrina (b).

### 5.2.3. Delineamento Experimental

Inicialmente, colunas de vidro (5 cm de diâmetro, 20 cm de profundidade e extremidade cônica) foram empacotadas com amostras do solo, até a profundidade de 15 cm, sendo posteriormente saturadas com água, por capilaridade. Para estabelecer a curva do traçador ( $\text{Cl}^-$ ), alíquotas de 1,0 mL de solução de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  foram aplicadas ao topo de cada uma das colunas. Iniciou-se assim a simulação de chuva com vazão aproximada de  $4 \text{ mm h}^{-1}$  (água destilada), com auxílio de bomba peristáltica. O percolado foi coletado em intervalos de 2 horas, durante 72 h (288 mm de chuva), quando praticamente toda a concentração de  $\text{Cl}^-$  foi recuperada. O  $\text{Cl}^-$  foi quantificado por espectrofotometria, conduzido em sistema FIA (RUZICKA, STEWART & ZAGATTO, 1976), sendo as análises realizadas no Departamento de Química do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP.

A aplicação dos pesticidas, em alíquotas de 0,5 mL totalizando  $785 \text{ } \mu\text{g i.a. coluna}^{-1}$  (ou  $4,0 \text{ kg ha}^{-1}$ , com concentração radioativa de  $8,2 \text{ kBq coluna}^{-1}$ ) e  $589 \text{ } \mu\text{g i.a. coluna}^{-1}$  (ou  $3,0 \text{ kg ha}^{-1}$ , com concentração radioativa de  $7,3 \text{ kBq coluna}^{-1}$ ) para a atrazina e a ametrina, respectivamente, foi realizada imediatamente após a lixiviação do traçador, sem interrupção do fluxo. Triplicatas foram executadas para os três tratamentos: i) aplicação do pesticida na ausência do PEG (Sem PEG); ii) aplicação de 1 mL da solução de  $0,39 \text{ g mL}^{-1}$  de PEG-4000 (PEG –  $\text{C}_1$ ) e iii) aplicação de 4 mL da solução de  $0,39 \text{ g mL}^{-1}$  de PEG-4000 (PEG –  $\text{C}_2$ ), num total de nove colunas para cada pesticida analisado.

A simulação da água da chuva foi realizada com a mesma vazão do experimento com o traçador  $\text{Cl}^-$ , totalizando um volume de chuva de cerca de 480 mm em 120 h para a ametrina e de cerca de 912 mm em 228 h para a atrazina. A água percolada pelas colunas foi coletada em intervalos de 12 horas, sendo duas replicatas (0,5 mL) retiradas para determinar as concentrações dos pesticidas ( $^{14}\text{C}$ -atrazina e  $^{14}\text{C}$ -ametrina) por espectrometria de cintilação líquida (ECL). Para

determinar a identidade da radioatividade medida, cromatografia por camada delgada (CCD) foi feita após concentrar o lixiviado em um rotoevaporador à 40°C, usando água/metanol (50:50 v/v) como sistema de eluição, utilizando um analisador linear automático de CCD (Berthold) para determinar a identidade da radioatividade nas placas (Al, Silicagel F<sub>254</sub>).

Após a lixiviação, as amostras de solo das colunas foram seccionadas em camadas de 5 cm, secas ao ar, e sub-amostras (0,4 g, em triplicatas) foram levadas à combustão em um oxidador biológico (Harvey Instruments, modelo OX 500) para posterior determinação da radioatividade remanescente de <sup>14</sup>C-atrazina e <sup>14</sup>C-ametrina nas diferentes profundidades do solo e nos diferentes tratamentos por ECL.

A Tabela 1 apresenta o resumo das condições experimentais utilizadas para o estabelecimento das curvas de lixiviação para o traçador (Cl<sup>-</sup>) e para os herbicidas analisados.

**Tabela 1.** Condições experimentais para o estudo de deslocamento miscível do Cl<sup>-</sup> e dos herbicidas atrazina e ametrina, em colunas preenchidas com amostras de solo LVd.

Profundidade das colunas	0,15 m
Diâmetro das colunas	0,05 m
Massa de solo por coluna <sup>1</sup>	453,2 g (atrazina); 439,1 g (ametrina)
Densidade do solo <sup>1</sup>	1,5 g cm <sup>-3</sup>
Volume dos poros	42,6 % (v/v)
Vazão da simulação da chuva	4 mm h <sup>-1</sup>
Quantidade aplicada de Cl <sup>-</sup>	5,6 g coluna <sup>-1</sup>
Quantidade aplicada de PEG	390 mg coluna <sup>-1</sup>
Dose aplicada de atrazina	4,0 kg i.a. ha <sup>-1</sup> (radioatividade = 8,15 kBq coluna <sup>-1</sup> )
Dose aplicada de ametrina	3,0 kg i.a. ha <sup>-1</sup> (radioatividade = 7,28 kBq coluna <sup>-1</sup> )

<sup>1</sup>Média de nove colunas

Os experimentos de deslocamento miscível produzem, como principal resultado, as curvas de eluição (*breakthrough curves*). A essas curvas podem ser ajustados modelos matemáticos, para explicar o transporte e a sorção do soluto no solo. De acordo com a literatura (GARMENDINGER, LEMLEY & WAGENET, 1991; FORTIN, et al. 1997; PRATA, 2002), a assimetria das curvas de eluição do traçador e do pesticida, expressa pelo prolongamento da parte posterior da curva, está relacionada à falta de equilíbrio no processo de transporte e sorção de pesticidas. O não-equilíbrio físico, relacionado ao transporte, resulta de um domínio heterogêneo (duas regiões de água: móvel e imóvel), e pode existir tanto para solutos reativos como não-reativos. Portanto, o uso de um traçador não-reativo às partículas de solo permite a identificação da existência de equilíbrio físico (MILFONT et al., 2008). Já a falta de equilíbrio químico está relacionada aos processos de sorção e deve-se às reações químicas de ligação ou à transferência de massa com taxa limitada pela difusão (MILFONT et al., 2008).

#### **5.2.4. Modelo de transporte de solutos baseado na equação de convecção-dispersão (ECD) para solutos que apresentam equilíbrio de sorção**

O transporte de solutos em meio poroso pode ser conceitualizado mediante o modelo ECD (COATS & SMITH, 1964). A equação apresenta-se como:

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

em que  $C$  é a concentração de soluto expressa em massa de soluto por volume de solução;  $D$  é o coeficiente aparente de dispersão;  $v$  é a velocidade de água nos

poros derivado do fluxo de Darcy;  $z$  é a coordenada vertical de posição;  $t$  é o tempo; e  $R$  é o fator de retardo para equilíbrio de sorção linear dado por:

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

sendo  $K_d$  o coeficiente de partição em equilíbrio;  $\theta$  o conteúdo de água no solo; e  $\rho_d$  a massa específica do solo seco.

#### 5.2.5. Modelo de transporte de solutos baseado na equação de convecção-dispersão (ECD) para solutos que apresentam não-equilíbrio de sorção – Modelo “two-site/two-region”

Para as curvas de eluição dos herbicidas foi utilizado o modelo bicontínuo “two-site-two-region”. Nesse modelo, “two-site” refere-se ao efeito dos processos químicos sobre o não-equilíbrio de sorção e “two-region” diz respeito ao efeito dos processos físicos (van GENUCHTEN & WAGENET, 1989). Ambos os modelos, podem ser agrupados na mesma equação matemática.

Considerando o processo químico, a sorção nos dois tipos de sítio (equilíbrio e não-equilíbrio) pode ser descrita:

$$S_1 = fKC \quad (3)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = k_1 S_1 - k_2 S_2 \quad (4)$$

em que  $S_1$  e  $S_2$  são as concentrações sorvidas aos sítios em equilíbrio e não-equilíbrio, respectivamente;  $f$  é a fração total de sítios em equilíbrio em relação a de

não-equilíbrio;  $k_1$  e  $k_2$  são as respectivas constantes de sorção para os dois diferentes sítios de sorção.

Do processo físico, a sorção nas regiões dinâmica e estagnada, é assumida ser linear e reversível:

$$S_m = KC_m \quad (5)$$

$$S_{im} = KC_{im} \quad (6)$$

em que os subscritos  $m$  e  $im$  representam as fases dinâmica e estagnada, respectivamente.

Agrupando as equações na mesma equação matemática, obtêm-se duas equações empregadas para simulação do transporte de solutos no solo:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial t} + (1 - \beta) R \frac{\partial S_2}{\partial y} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 C_1}{\partial X^2} - \frac{\partial C_1}{\partial X} - \mu_1 C_1 \quad (7)$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial S_2}{\partial t} = \omega(C_1 - S_2) \quad (8)$$

O modelo considera as seguintes variáveis dimensionais para os processos físicos e químicos:

Processos físicos:

$$P = \frac{\theta_m L}{D_m}$$

$$X = \frac{x}{L}$$

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

Processos químicos:

$$P = \frac{\theta L}{D} \quad (9)$$

$$X = \frac{x}{L} \quad (10)$$

$$C_1 = \frac{C}{C_0} \quad (11)$$

$$S_2 = \frac{C_{tm}}{C_0} \quad S = \frac{S_2}{(1-f)K_d C_0} \quad (12)$$

$$R = 1 + \frac{\partial K_d}{\theta} \quad R = 1 + \frac{\partial K_d}{\theta} \quad (13)$$

$$\beta = \frac{Q_m + f \partial K_d}{\theta + \rho K_d} \quad \beta = \frac{(1 + f (\partial/\theta) K_d)}{R} \quad (14)$$

$$\omega = \frac{\alpha L}{\theta_m \vartheta_m} \quad \omega = \frac{K_2 (1 - \beta) R L}{\vartheta} \quad (15)$$

$$\mu_1 = \frac{L(\theta_m \mu_{2,m} + f \rho K_d \mu_{s,m})}{\theta \vartheta} \quad \mu_1 = \frac{L(\theta \mu_2 + f \rho K_d \mu_s)}{\theta \vartheta} \quad (16)$$

em que:  $P$  é a relação entre o transporte convectivo e dispersivo;  $L$  é o fator de profundidade para a coluna;  $C_0$  é a concentração aplicada do soluto;  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de massas;  $\beta$  a fração de retardação instantânea;  $\omega$  o coeficiente de Damköler (relação do tempo de residência hidrodinâmica com as características de tempo de sorção);  $\mu_1$  a constante de primeira ordem de transferência de massa;  $\mu_2$  a constante de velocidade de dissipação;  $\mu_s$  a constante de transferência de massa para a fase sorvida.

As equações de ambos os modelos foram ajustadas pelas curvas determinadas experimentalmente, utilizando o programa CXTFIT 2.0 (TORIDE, LEIJ & van GENUCHTEN, 1995) e os parâmetros de entrada da lixiviação do traçador e dos herbicidas encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2.** Parâmetros de entrada para a simulação de curvas de lixiviação para o Cl<sup>-</sup> e a atrazina em colunas empacotadas com amostras de solo LVd.

Condições experimentais	ECD		ECD	
	(equilíbrio)	("two-site"/ não-equilíbrio químico)		
		Cl <sup>-</sup>	Atrazina <sup>1</sup>	Ametrina
$v$ (mm h <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	15,5	12,7	-	
$D$ (mm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup> ) <sup>3</sup>	100,0	95,6	-	
$R$ <sup>4</sup>	1,0	5,5	-	
$\beta$ <sup>5</sup>	-	0,5	-	
$\omega$ <sup>6</sup>	-	0,010	-	
$\mu_1$ <sup>7</sup> (dia <sup>-1</sup> )	-	0,012	-	

<sup>1</sup>Média de nove colunas. <sup>2</sup>Velocidade da água nos poros. <sup>3</sup>Coefficiente de dispersão hidrodinâmica. <sup>4</sup>Fator de retardo (calculado com base em valores de  $K_d$  obtidos na literatura). <sup>5</sup>Fração de retardação instantânea (parâmetro assumido). <sup>6</sup>Parâmetro de Damköhler. <sup>7</sup>Constante de primeira ordem de transferência de massa (parâmetro assumido com base na meia-vida observada na literatura).

### 5.3. Resultados e Discussão

#### 5.3.1. Influência do PEG na lixiviação dos herbicidas

Para ambos os pesticidas, em todos os tratamentos, a recuperação variou entre 88,7 e 106,9 % da radioatividade aplicada, ratificando a confiabilidade nos dados experimentais obtidos (Tabelas 3 e 4).

Para construir as curvas (“*breakthrough curves*”), com seus respectivos picos de lixiviação, de forma a permitir a modelagem dos dados, foram simuladas chuvas de 480 e 912 mm, uniformemente distribuídas em 120 e 228 horas para os herbicidas ametrina e atrazina, respectivamente. Para este cenário, independentemente do tratamento considerado, nota-se que as quantidades lixiviadas de ametrina (< 2,4 % do aplicado) foram sempre muito menores que as quantidades lixiviadas de atrazina (< 81,4 % do aplicado). Nestas condições, o efeito do PEG-4000 na lixiviação da atrazina pode ter ficado mascarado pelo excesso de chuva, pois se sabe que eventos chuvosos dessa magnitude são irreais.

**Tabela 3.** Porcentagens de ametrina no lixiviado, no solo e total recuperado.

Tratamentos	Ametrina		
	Lixiviado <sup>1</sup>	Solo	Recuperação
	..... % do aplicado .....		
Sem PEG	2,2 ± 1,1	104,7 ± 10,9	106,9 ± 10,3
PEG – C <sub>1</sub>	1,7 ± 0,3	97,3 ± 17,0	99,0 ± 17,1
PEG – C <sub>2</sub>	2,4 ± 0,3	99,7 ± 7,1	102,0 ± 7,0

<sup>1</sup>Após simulação de chuva de 480 mm em 120 horas.

**Tabela 4.** Porcentagens de atrazina no lixiviado, no solo e total recuperado.

Tratamentos	Atrazina		
	Lixiviado <sup>1</sup>	Solo	Recuperação
	..... % do aplicado .....		
Sem PEG	68,6 ± 8,8 (77,3)	20,1 ± 2,2	88,7 ± 10,4
PEG – C <sub>1</sub>	79,4 ± 4,6 (80,2)	19,6 ± 4,0	99,0 ± 0,9
PEG – C <sub>2</sub>	81,4 ± 2,7 (80,8)	19,4 ± 2,8	100,8 ± 0,9

<sup>1</sup>Após simulação de chuva de 912 mm em 228 horas. Valores entre parênteses correspondem aos dados corrigidos para 100 % de recuperação da radioatividade aplicada.

Algumas normas estabelecem que a simulação de 200 mm de chuva (alta pluviosidade), uniformemente distribuída durante 48 horas em solos arenosos, é recomendada para representar o pior cenário capaz de ditar o potencial de lixiviação dos pesticidas (OECD Test Guideline 312). Esses resultados podem ser encontrados na Tabela 5. Para fins de comparação, também foram adicionados os resultados simulando uma precipitação de 100 mm.

**Tabela 5.** Efeito do PEG-4000 nas porcentagens de ametrina e atrazina lixiviadas após simulação de eventos chuvosos de 100 e 200 mm.

Tratamentos	Ametrina lixiviada		Atrazina lixiviada	
	100 mm	200 mm	100 mm	200 mm
	..... % do aplicado .....			
Sem PEG	0,6	1,2	0,2	4,1
PEG – C <sub>1</sub>	0,3	0,9	0,8	12,4
PEG – C <sub>2</sub>	0,5	1,5	1,5	24,0

A ametrina apresentou baixo potencial de lixiviação (< 1,5 % da quantidade aplicada) em todos os tratamentos estudados (Tabela 5), apesar de sua relativamente alta solubilidade em água (200 mg L<sup>-1</sup>), principalmente quando comparada à solubilidade da atrazina (33 mg L<sup>-1</sup>). Isto indica que a ametrina é capaz de formar interações mais específicas com as partículas do solo, não sendo sua sorção restrita a mecanismos de partição hidrofóbica. Sabe-se que quanto maior o teor de carbono orgânico, mais reativa a fração argila e menor o pH do solo, maior é a sorção da ametrina (GRABER et al., 2001; MARCHESE, 2007). Esse resultado corrobora com observações obtidas em outros estudos, os quais também relatam o baixo potencial de lixiviação da ametrina (ANDRADE, 2008; TAVARES et al., 2005; MARCHESE, 2007). TAVARES et al. (2005) encontrou que cerca de 80 % da

quantidade aplicada permanecia extraível do solo 24 h após a uma simulação de chuva de 60 mm em 10 dias. ANDRADE (2008) constatou que a lixiviação da ametrina foi influenciada pela intensidade de chuva, teor de MO e pH dos solos, sendo que a concentração máxima em amostras de solo coletadas na profundidade de 0-5 cm da coluna foi de  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  após 80 mm de simulação de chuva (total aplicado de  $2,5 \text{ kg ha}^{-1}$ ). MARCHESE (2007) simulou uma chuva de 200 mm em 48 h, sendo que menos de 1 % da quantidade aplicada foi encontrada na água percolada.

Em paralelo, também foi observado que a presença do PEG-4000 não influenciou o potencial de lixiviação da ametrina, mesmo após simulação de 200 mm de chuva (Tabela 5). Neste caso, o efeito co-solvente do PEG-4000 pode ter sido sobreposto pelas interações mais específicas da ametrina com as partículas do solo.

O cenário torna-se bastante distinto para a atrazina. Primeiramente, observa-se o seu alto potencial de lixiviação em todos os tratamentos ( $> 4,1 \%$  do aplicado para 200 mm de chuva) (Tabela 5), conforme seria esperado pelos relatos na literatura. LUDOVICE, ROSTON & FILHO (2003) mostraram que a atrazina pode ser detectada em águas superficiais e subterrâneas, sendo que em solos arenosos pode sofrer lixiviação relativamente rápida. BARRIUSO et al. (1992) mostraram que a atrazina apresentou baixo potencial de sorção ( $K_d = 1,3 \text{ L kg}^{-1}$ , valor médio para diferentes solos), reforçando seu grande potencial de translocação no solo. FAVA et al. (2007) mostraram que a água percolada continha 53 % da quantidade aplicada de atrazina após simulação de 300 mm de chuva, sendo esta quantidade bastante superior ao encontrado neste estudo. Talvez, isto se deva principalmente ao maior valor de pH (pH do solo = 8,0) do solo usado naquele estudo, pois é sabido que o valor de pH da solução do solo influencia diretamente o potencial de sorção de pesticidas básicos, como é o caso das triazinas. Quanto maior o valor do pH, menor a protonação à forma catiônica das moléculas de atrazina e, portanto, menor o potencial de sorção à fração coloidal do solo, que normalmente apresenta balanço de cargas negativo (KROVAC JUNIOR, 1986; PEIXOTO et al., 2000).

Já o efeito do PEG-4000 na mobilidade da atrazina foi bastante pronunciado, sendo sua influência melhor percebida para 200 mm de chuva (Tabela 5). Neste

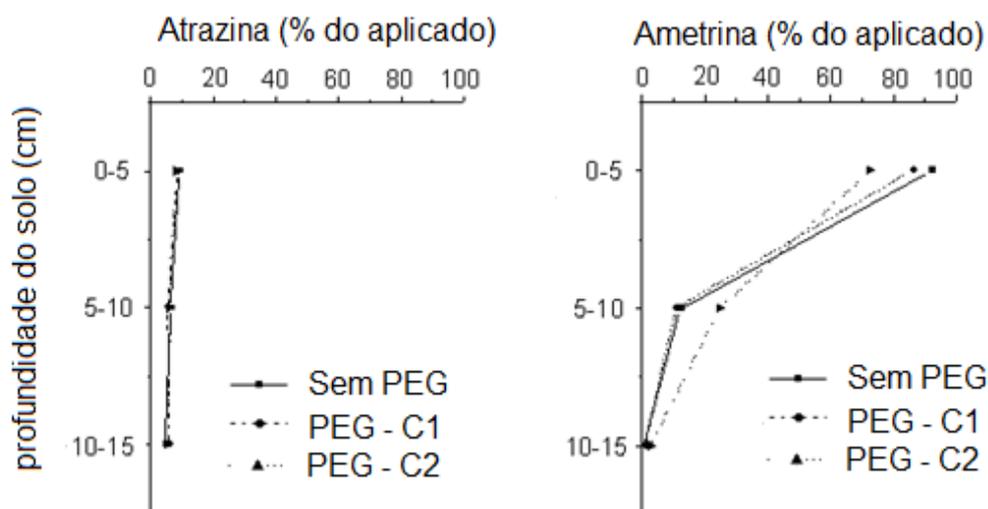
caso, a presença do PEG-4000 na concentração  $C_1$  (0,39 g i.a. coluna<sup>-1</sup> ou 0,87 g i.a. kg<sup>-1</sup> de solo) aumentou cerca de três vezes a quantidade lixiviada de atrazina (de 4,1 a 12,4 % do aplicado), sendo que a sua presença na concentração  $C_2$  (1,56 g i.a. coluna<sup>-1</sup> ou 3,48 g i.a. kg<sup>-1</sup> de solo) aumentou esta quantidade em cerca de seis vezes (de 4,1 a 24,0 % do aplicado). Isto permite inferir que o PEG-4000 pode atuar como co-solvente para a atrazina, aumentando a sua solubilidade na solução no solo e, conseqüentemente, aumentando seu potencial de transporte. Este comportamento diferencial em relação a ametrina (PEG-4000 não influenciou a mobilidade da ametrina), deve-se provavelmente ao fato da atrazina apresentar um caráter mais hidrofóbico (menor solubilidade em água) e a menor especificidade das interações de suas moléculas com as partículas do solo, pois co-solventes orgânicos normalmente melhoram a solubilidade de compostos mais hidrofóbicos (JAIN & YALKOWSKY, 2007). Por exemplo, sabe-se que o PEG-400 é mundialmente usado como co-solvente para a solubilização de drogas farmacêuticas, sendo que certo estudo mostrou que o aumento na concentração do PEG aumentou exponencialmente a solubilidade valdecoxib (LIU, et al. 2005). Assim sendo, pode-se inferir comportamento semelhante para ambas as formas de PEGs (PEG-400 e PEG-4000), uma vez que elas apresentam propriedades químicas similares, diferenciando-se apenas pelo tamanho da cadeia (artigo 2 da tese).

Convém salientar que as concentrações de PEG-4000 aqui utilizadas foram calculadas pela simulação de uso em dietas animais, para evitar problemas com dietas ricas em taninos. PETROVIC e BARCELÓ (2000) analisaram níveis de PEG em alguns lodos de esgoto da região da Espanha, Alemanha e Portugal, obtendo uma concentração de PEG entre 1,0 e 30 mg kg<sup>-1</sup>. Essa concentração está bem acima da utilizada para este estudo (0,8 a 3,5 g kg<sup>-1</sup>), mesmo assim não se pode eliminar um cenário mais drástico, uma vez que PEG é utilizado em diversas aplicações, como mencionado anteriormente.

Apesar da menor solubilidade em água da atrazina, esta apresentou muito maior potencial de lixiviação. Isto poderia ser explicado pela menor especificidade das reações de sorção de suas moléculas com as superfícies reativas dos solos, o que pode ser traduzido pelo seu menor valor de  $pK_a$  (1,7 e 4,1 para atrazina e ametrina, respectivamente). Portanto, para condições naturais de pH de solos

tropicais (variando de 3,5 a 6,5), a grande maioria (> 99 %) das moléculas de atrazina estaria na forma neutra, eliminando a possibilidade da atrazina interagir eletrostaticamente com as partículas de solo, ficando sua sorção restrita principalmente aos mecanismos de partição hidrofóbica e/ou ligação de hidrogênio. Para a ametrina, observa-se que 67 % de suas moléculas encontram-se protonadas à forma catiônica, podendo assim interagir eletrostaticamente com as partículas do solo. A fração catiônica de ametrina pode chegar a 99 % se considerarmos que o valor de pH da superfície do solo é cerca de 2 unidades inferior ao pH da solução do solo (LAVORENTI, PRATA & REGITANO, 2003). O pH do solo é um dos fatores que pode influenciar o comportamento dos pesticidas, uma vez que afeta a distribuição de cargas dos minerais de argila, a capacidade de troca catiônica do solo e da sorção dos pesticidas (SHENG et al, 2005).

A distribuição das porcentagens de ametrina e atrazina no perfil das colunas de solo ratifica os resultados acima encontrados, mesmo considerando que estes dados foram obtidos após simulação de chuva de 500 e 900 mm, respectivamente (Figura 2). A maioria dos herbicidas ficou retido na camada superficial da coluna de solo (0 a 5 cm), sendo que estas quantidades variaram de 7 a 9 % para a atrazina e de 72 a 92 % para a ametrina (Figura 2), independentemente do tratamento. No caso da ametrina, pode-se observar maior mobilidade na maior concentração do PEG-4000.

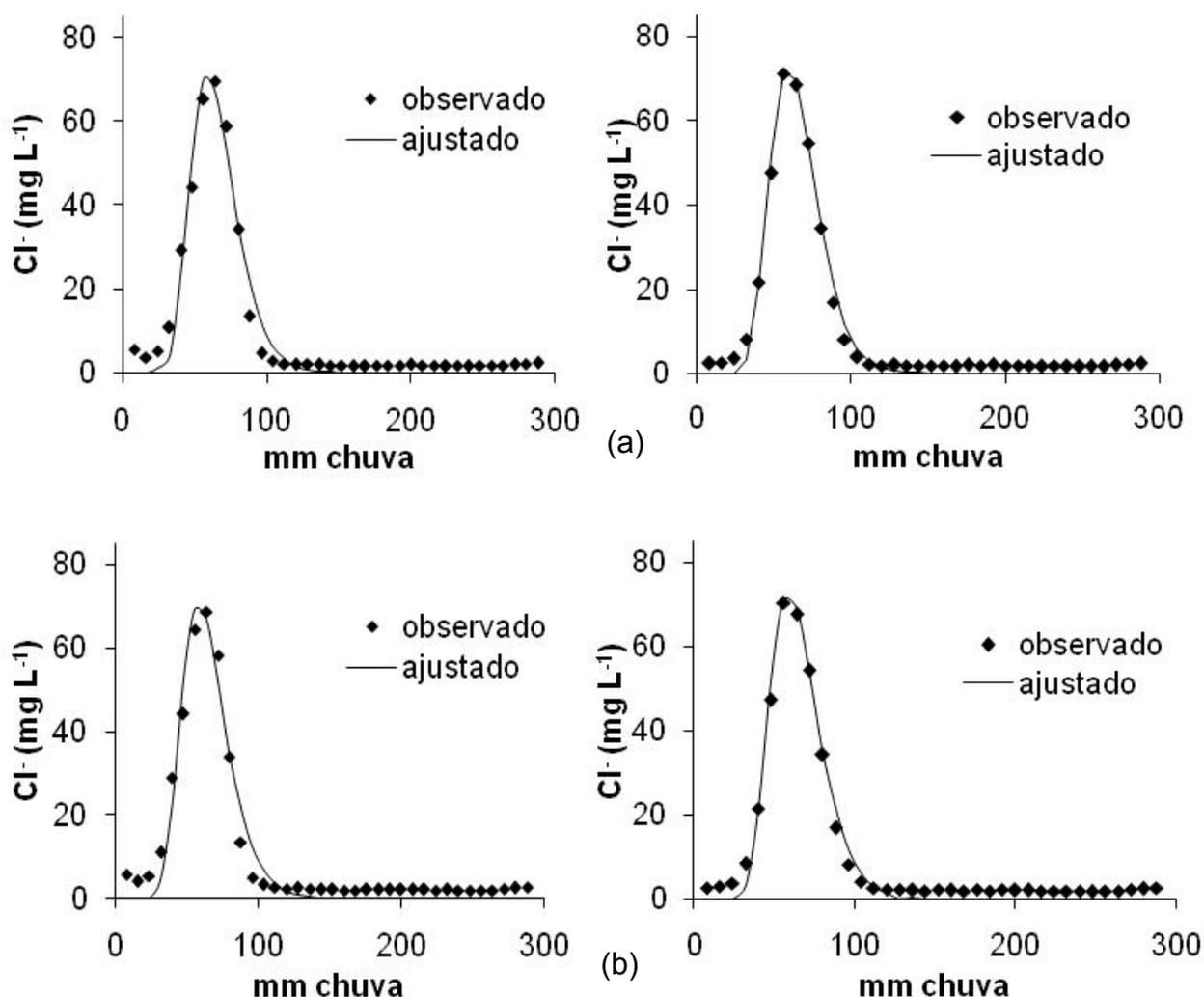


**Figura 2.** Influência do PEG na distribuição de resíduos de atrazina (a) e ametrina (b) no perfil de colunas empacotadas com amostras de solo LVd.

### 5.3.2. Deslocamento miscível

O uso de uma substância de referência polar, não degradável e não reativa às partículas de solo (por exemplos: trítio, brometo ou cloreto) pode servir para rastrear o movimento da água e, assim, ser útil para confirmar as propriedades hidrodinâmicas da coluna de solo (OECD Test Guideline 312), conforme apresentado na Tabela 6. Para tal, neste estudo fez-se uso do íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) como traçador ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ ), sendo que suas curvas de eluição foram bastante semelhantes, o que demonstra a homogeneidade obtida durante o processo de empacotamento das colunas de solo (Figura 3).

Além disso, pode-se observar que as curvas de eluição do  $\text{Cl}^-$  apresentaram formato sigmoidal e foram relativamente simétricas, com picos de eluição muito próximos ao valor de 1 poro volume, o que corresponde à lâmina de 64 mm (16 horas de chuva na vazão de  $4 \text{ mm h}^{-1}$ ) ou ao volume de  $125 \text{ cm}^3$  de água (Figura 3), o que permite assumir que o transporte de  $\text{Cl}^-$  nas colunas ocorre sob condições de equilíbrio físico. Os solos naturais possuem estruturas definidas, heterogêneas e porosas, que podem incluir macroporos, microporos, capilares e fissuras, sendo que esta estrutura desaparece quando os solos são peneirados e homogeneizados (CORNEJO, et al., 2000). Em outras palavras, a manipulação e o peneiramento do solo, conforme adotado neste estudo, promovem a quebra da heterogeneidade física natural dos solos (BARIZON et al., 2006). O ajuste adequado da curva de eluição do cloreto à equação de convecção-dispersão ( $r^2 > 0,96$ ) (Tabela 6), assumindo valor do fator de retardo igual a unidade ( $R = 1$ ), também ratifica a baixa interação química deste íon com os sítios de sorção do solo e a existência de equilíbrio físico. Contudo, se fosse observada assimetria na curva de eluição do  $\text{Cl}^-$ , esta falta de equilíbrio só poderia estar relacionada à heterogeneidade na estrutura física do solo, uma vez que o cloreto não reage quimicamente com o solo.



**Figura 3.** Exemplos de curvas de eluição para o transporte de  $\text{Cl}^-$  em colunas empacotadas com amostras de solo LVd.

O modelo bicontínuo denominado “dois-sítios/duas-regiões” (“*two-sites/two-regions*”), inicialmente considerado para o ajuste das curvas de lixiviação para a atrazina, foi logo simplificado uma vez que envolve a inexistência de equilíbrio tanto químico (relacionado ao processo de sorção, denominado de “*two-sites*”) como físico (relacionado ao processo de transporte, denominado “*two-region*”), durante o processo de transporte. O fato de o traçador ter evidenciado a existência de

equilíbrio físico permitiu que o modelo fosse simplificado de forma a considerar apenas a falta de equilíbrio químico (“two-sites”) para explicar a assimetria da curva de lixiviação da atrazina, ou seja, o prolongamento da parte posterior da curva de lixiviação. O ajuste dos dados ao modelo ( $r^2 > 0,94$ , Tabela 6) reforça a hipótese de que a atrazina interage quimicamente com as partículas de solo, sendo que essas reações não acontecem em condições de equilíbrio (Figura 4). Portanto, o uso do valor do coeficiente de sorção ( $K_d$ ) obtido pelo método “batch”, que assume equilíbrio após agitação de 24 h, pode estar superestimando o real potencial de lixiviação da atrazina em condições reais, uma vez que as reações de sorção não ocorrem sob condições de equilíbrio químico.

O formato assimétrico da curva e o ajuste ao modelo sugerem que as reações de sorção da atrazina ocorrem em dois sítios e fases distintas: aquela cujos sítios contemplam reações de sorção/dessorção rápidas (praticamente reversíveis), seguida daquela cujos sítios apresentam reações de dessorção mais lentas em relação à sorção (histerese), sendo assim dependente do tempo (PRATA et al., 2003; BARIZON et al., 2006). Isto pode ser ratificado pela observação de que 53 a 65 % dos sítios se encontram em condições de equilíbrio nos diversos tratamentos ( $f$ , Tabela 6), ou seja, na fase rápida e reversível da reação. O fato de 7 a 9 % da atrazina ainda mostrar-se presente na camada superficial da coluna (0 – 5 cm) em todos os tratamentos, mesmo após a percolação de 900 mm de água, sugere que parte do prolongamento da parte posterior da curva deve-se à formação de frações resistentes à dessorção, devido à sua difusão para o interior da fração orgânica do solo e/ou à ocorrência de ligações mais específicas, tais como as covalentes, embora estas ocorram em menor proporção para a atrazina (MARTIN-NETO, VIEIRA, SPOSITO, 1994). Devido a sua baixa solubilidade em água e a sua não ionização em condições naturais de pH, a atrazina é sorvida ao solo principalmente por mecanismos de partição hidrofóbica (depende do teor de carbono orgânico do solo) e ligação de hidrogênio, sendo que as interações eletrostáticas podem assumir papel mais proeminente dependendo do pH da solução do solo, (VASCONCELOS WASSER, 2008). No entanto, se parte da atrazina for degradada a hidroxiatrazina, então existiria a possibilidade desta fração estar se ligando à fração húmica do solo por transferência de cargas (tipo de ligação covalente) (MARTIN-NETO, 2001).

Pelos resultados da literatura, parece mais lógico assumir a difusão para o interior da fração orgânica do solo como mecanismo dominante. Neste caso, assume-se que a fração de sítios com sorção instantânea (em equilíbrio) estaria associada à superfície externa, enquanto que a fração mais resistente (em não-equilíbrio devido à taxa de dessorção mais lenta) estaria associada à difusão do soluto para o interior da matéria orgânica, uma vez que esta apresenta estrutura tridimensional.

O fator de retardação ( $R$ ) é um parâmetro que indica o efeito da sorção no potencial de lixiviação de uma molécula (PRATA, 2002). Para solutos não reativos, como o íon  $\text{Cl}^-$ , esse fator tem valor muito próximo a um ( $R \sim 1$ ). No entanto, quanto maior o valor de  $R$ , maior será a sorção do produto. Para o solo aqui estudado (LVd), o valor de  $R$  não variou significativamente na presença do PEG-4000, independente de sua concentração (8,9 a 9,1) (Tabela 6), mas foi sempre maior que 1. Isto indica que houve interação entre as moléculas da atrazina e as partículas do solo. A partir dos valores de  $R$ , foi possível calcular os valores dos coeficientes de sorção ( $K_d$ ) para as colunas de solo, nos diferentes tratamentos, sendo que os valores obtidos (2,2 a 2,3  $\text{L kg}^{-1}$ ) estão de acordo com os resultados na literatura, em que foram encontrados valores médios de  $K_d$  iguais a 1,3  $\text{L kg}^{-1}$  (BARRIUSO, FELLER & CALVET, 1992); 0,68  $\text{L kg}^{-1}$  (IGLESIAS-JIMÉNEZ, SÁNCHEZ-MARTÍN & SÁNCHEZ-CAMAZANO, 1996) e 2,65  $\text{L kg}^{-1}$  (WEBER, 1970). Estes valores sugerem que a atrazina apresenta potencial de lixiviação em solos ( $K_d < 3,0 \text{ L kg}^{-1}$ ), de forma geral.

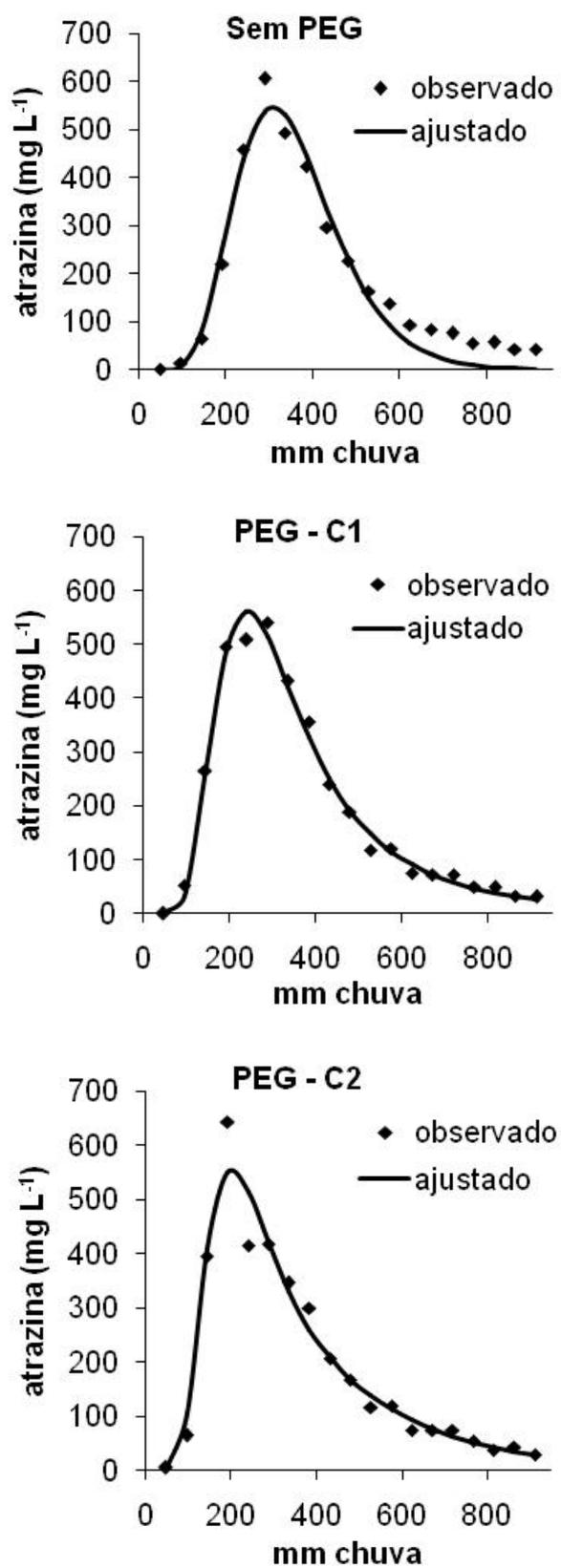
Para os diferentes tratamentos, os picos das curvas de eluição da atrazina foram antecipados com o aumento na concentração do PEG-4000 (Figura 4). Os picos passaram de 75 horas (ou 4,7 poros volume) sem o PEG-4000, para 60 horas (ou 3,8 poros volume) com o PEG na concentração menor ( $C_1$ ) e para 48 horas (ou 3,0 poros volume) com o PEG na concentração maior ( $C_2$ ). Portanto, o PEG-4000 atua como co-solvente, sendo capaz de acelerar o transporte da atrazina, apesar das quantidades totais percoladas de atrazina mostrarem-se semelhantes no final do experimento (após 900 mm de chuva), em todos os tratamentos (correspondem à lixiviação de cerca de 80 % corrigindo-se os dados para 100 % de recuperação da radioatividade aplicada) (Tabela 4). Isto, por sua vez, reforça o fato de que o PEG-

4000 apenas acelera a velocidade de transporte da atrazina, pois aumenta sua solubilidade em meio aquoso, mas não altera a especificidade de suas reações com as partículas do solo. A maior fração de sítios em equilíbrio ( $f = 65\%$ ), ou seja, na fase rápida da reação para o tratamento com PEG-4000 na maior concentração ( $C_2$ ) ratificam esses resultados.

**Tabela 6.** Parâmetros de transporte previstos para o Cl<sup>-</sup> e para os herbicidas atrazina e ametrina em colunas com amostras de solo Latossolo Vermelho Distrófico Típico (LVd).

Parâmetros	ECD (Equilíbrio <sup>1</sup> )											
	Cl <sup>-</sup> (atrazina)						Cl <sup>-</sup> (ametrina)					
	Sem PEG		PEG – C <sub>1</sub>		PEG – C <sub>2</sub>		Sem PEG		PEG – C <sub>1</sub>		PEG – C <sub>2</sub>	
$D (mm^2 h^{-1})^{3*}$	96,2	10,4	144,9	25,4	177,4	20,5	98,7	11,4	147,9	26,9	180,3	20,7
$v (mm h^{-1})^{4*}$	12,8	0,1	12,2	1,8	13,1	0,4	12,8	0,1	12,2	1,8	13,0	0,4
$r^{21*}$	0,96		0,96		0,97		0,96		0,96		0,97	
Parâmetros	ECD (“two-site” - Não-equilíbrio <sup>12</sup> )											
	atrazina						ametrina					
	Sem PEG		PEG – C <sub>1</sub>		PEG – C <sub>2</sub>		Sem PEG		PEG – C <sub>1</sub>		PEG – C <sub>2</sub>	
$R^{15*}$	8,9	0,8	8,8	1,1	9,1	0,4	-	-	-	-	-	-
$K_d^{6*}$	2,3 ± 0,2		2,2 ± 0,3		2,3 ± 0,1		-	-	-	-	-	-
$f^{7*}$	0,53 ± 0,2		0,54 ± 0,4		0,65 ± 0,03		-	-	-	-	-	-
$r^{21*}$	0,94 ± 0,02		0,97 ± 0,02		0,97 ± 0,01		-	-	-	-	-	-

<sup>1</sup>Modelo de transporte baseado na equação de convecção-dispersão (ECD) para solutos que apresentam equilíbrio de transporte (Cl<sup>-</sup>). <sup>2</sup>Modelo de transporte baseado na equação de convecção-dispersão (ECD) para solutos que apresentam não-equilíbrio químico (“two-site”) no deslocamento da atrazina e ametrina. <sup>3</sup>Velocidade da água nos poros. <sup>4</sup>Coefficiente de dispersão hidrodinâmica. <sup>5</sup>Fator de retardo. <sup>6</sup>Coefficiente de partição. <sup>7</sup>Fração total de sítios em equilíbrio em relação a de não-equilíbrio \* os valores apresentados se referem a média de 3 colunas.



**Figura 4.** Curvas de lixiviação observada e modelada para a atrazina, em amostras de solo LVd.

#### 5.4. Conclusões

A atrazina apresentou mobilidade no solo estudado (valores de  $K_d = 2,2$  a  $2,3$  L  $\text{kg}^{-1}$ ), sendo que o seu potencial de lixiviação aumentou com o aumento da concentração de PEG-4000, passando de 4,1 a 24 % da quantidade aplicada após 200 mm de chuva. Portanto, o PEG-4000 pode atuar como co-solvente, sendo capaz de acelerar o transporte da atrazina. Já a ametrina apresentou baixo potencial de lixiviação (< 1,2 % da quantidade aplicada após 200 mm de chuva), independente da presença ou não de PEG-4000.

O transporte dos herbicidas nas colunas ocorreu sob condições de equilíbrio físico. O modelo “ECD/*two-sites*” ajustou-se adequadamente ao transporte da atrazina, sugerindo que as suas reações de sorção ocorreram sob condições de não-equilíbrio químico, em duas fases distintas: aquela cujos sítios contemplam reações de sorção/dessorção rápidas (praticamente reversíveis), seguida daquela cujos sítios apresentam reações de dessorção mais lentas (histerese). O PEG-4000 acelerou a velocidade de transporte da atrazina, aumentando a porcentagem de sítios em condições de equilíbrio.

Apesar das concentrações de PEG utilizadas neste estudo (0,8 a 3,5 g i.a.  $\text{kg}^{-1}$ ) serem superiores às encontradas em amostras naturais de lodo de esgoto (1,0 a 30 mg  $\text{kg}^{-1}$ ), não se pode descartar um cenário mais drástico, uma vez que o uso do PEG é extremamente alto em todo o mundo. Além disso, a concentração de PEG no efluente do lodo pode ser muito maior do que no lodo, sendo que o mesmo também pode ser usado como água de irrigação, além de possíveis problemas de vazamento na rede condutora do esgoto. Este trabalho comprova que o PEG-4000 pode atuar como co-solvente para alguns herbicidas, podendo acarretar em maior contaminação destes no ambiente.

## 6. CONCLUSÕES GERAIS

O estudo de sorção e mobilidade do PEG-4000 em três solos brasileiros de elevados teores de argila (> 49 %) apresentou sorção muito baixa e mobilidade elevada nos solos estudados (> 43% da quantidade aplicada). Quando o PEG foi aplicado simulando sua fonte à dieta animal, cerca de 30 % do PEG aplicado ficou retido no resíduo do bioensaio, limitando seu potencial de lixiviação. E analisando sua biodegradabilidade, o PEG-4000 apresentou lenta taxa de mineralização (< 4,4% da quantidade aplicada evoluiu como  $^{14}\text{C-CO}_2$  após 90 dias de incubação), não sendo biodegradável e ainda, apresentou baixíssima taxa de dissipação ( $\text{DT}_{50} > 306$  dias em todos os solos). Os resultados reforçam que PEG-4000 é um composto recalcitrante nos solos, no entanto, grande parte do PEG-4000 introduzido no solo deve provavelmente, por lixiviação, chegar às águas subterrâneas, que é uma importante fonte de água potável.

Este trabalho também avaliou o potencial de mobilidade dos pesticidas, atrazina e ametrina, na presença do PEG. Foi verificado que o papel do PEG no potencial de mobilidade dos pesticidas analisados obteve respostas distintas para ambos os pesticidas. Para a atrazina que apresentou um potencial de mobilidade (4,1 % da quantidade aplicada em 200 mm de chuva distribuídos em 48 h), a presença do PEG foi relevante no aumento da mobilidade da mesma, chegando a lixiviar 24 % do total aplicado, no entanto, para a ametrina que apresentou uma mobilidade baixa (1,2 % da quantidade aplicada em 200 mm de chuva distribuídos em 48 h), nada foi visto em relação à adição do PEG. Os resultados obtidos implicam que o comportamento de pesticidas no sistema solo-água depende não somente do grau de hidrofobicidade do pesticida, mas também da concentração utilizada do PEG. Neste estudo também foram utilizados os conceitos de modelos matemáticos para uma representação da percolação dos pesticidas nas colunas de solo, possibilitando avaliar de forma adequada os coeficientes de transporte. Com os dados obtidos do traçador cloreto, foi verificada a baixa interação química deste íon com os sítios de sorção do solo e a existência de equilíbrio físico em virtude da destruição da estrutura do solo pelo

destorreamento e peneiramento do solo. Já os dados obtidos do herbicida atrazina indica que a atrazina interage quimicamente com as partículas de solo, sendo que essas reações não acontecem em condições de equilíbrio químico.

Pela vasta aplicação e utilização de PEG, podendo ser liberado no ambiente diretamente dos produtos que o contêm, alcançando sistemas de lodo de esgoto, foi relevante compreender o comportamento do PEG-4000 em solos agrícolas, sendo importante enfatizar que os PEGs de cadeia longa tendem a persistir mais no ambiente. Portanto, embora o PEG seja considerado toxicologicamente seguro, é importante ter um melhor conhecimento no uso e na eliminação desta molécula uma vez que é muito provável que o PEG possa alcançar recursos d'águas após ser liberado no ambiente.

## REFERÊNCIAS<sup>1</sup>

- AHMAD, R.; KOOKANA, R.S.; ALSTON, A.M. Sorption of ametryn and imazethapyr in twenty-five soils from Pakistan and Australia. **Journal of Environmental Science and Health. Part B**, New York, v. 36, n. 2, p. 143-160, 2001.
- ABDALLA, A.L. et al. Biodegradation of polyethylene glycol (PEG) in three tropical soils using radio labeled PEG. **Animal Feed Science and Technology**, Amsterdam, v. 122, p. 187-193, 2005.
- ALEXANDER, M. How toxic are toxic chemicals in soil? **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 29, p. 2713-2717, 1995.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 55, n. 3, p.379-387, 1998.
- ANDRADE, S.R.B. **Avaliação da sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do ametryn em argiloso vermelho-amarelo e latossolo vermelho-amarelo**. 2008. 83p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- BALSON, T.; FELIX, M.S.B. Biodegradability of nonionic surfactants. In: KARSA, D.R. (Ed.). **Biodegradability of surfactants**. New York: Blackie Academic and Professional, 1995. p. 204-229.
- BARIZON, R.R.M. **Sorção e transporte de pesticidas sob condições de não-equilíbrio**. 2004. 107f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- BARIZON, R.R.M. et al. Simulação do transporte e da sorção de imazaquin em colunas de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 615-623, 2006.
- BARRIUSO, E.; FELLER, C.; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian Oxisols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 53, p. 155-167, 1992.
- BASKARAN, S. et al. Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. **Pesticides Science**, v. 46, p. 333-343, 1996.
- BEIGEL, D.; De PIETRO, L. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: Influence of nonequilibrium sorption. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, p. 1077-1086, 1999.
- BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil Chemistry**. New York: John Wiley, 1979, 329p.

---

<sup>1</sup> De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

BRUSSEAU, M.L.; RAO, P.S.C. The influence of sorbate-organicmatter interactions on sorption nonequilibrium. **Chemosphere**, v. 17, p. 1691-1706, 1989.

CAMARGO, O.A. et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94 p. (Boletim Técnico, 106).

CAMPBELL, J.L. et al. Comparison of solvents for removing pesticides from skin using an *in vitro* porcine model. **American Industrial Hygiene Association Journal**, Chicago, v. 61, n. 1, p. 82-88, 2000.

CHENG, G.; CAI, Z.; WANG, L. Biocompatibility and biodegradation of poly(hydroxybutyrate)/poly(ethylene glycol) blend films. **Journal of Material Science: Materials in Medicine**, London, v. 14, p. 1073-1078, 2003.

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

CORTI, A. et al. Degradation of poly(ethylene glycol)-based nonionic surfactants by different bacterial isolates from River water. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, New York, v. 6, p. 121-131, 1998.

CUNHA, R.C.A.; CAMARGO, O.A.; KINJO, T. Eluição de duas fontes de zinco aplicadas em horizontes superficiais de um podzólico e de um latossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, p. 371-378, 1996.

DWYER, D.F.; TIEDJE, J.M. Degradation of ethylene glycol and polyethylene glycols by methanogenic consortia. **Applied and Environmental Microbiology**, Baltimore, v. 46, p. 185-190, 1983.

DWYER, D.F.; TIEDJE, J.M. Metabolism of polyethylene glycol by two anaerobic bacteria, *Desulfovibrio desulfuricans* and a *Bacteroides* sp. **Applied and Environmental Microbiology**, Baltimore, v. 52, p. 852-856, 1986.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

ENFIELD, C.G.; YATES, S.R. Organic chemical transport to groundwater. In: CHENG, H.H. ed. **Pesticides in the soil environmental: Processes, impacts and modeling**. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1990. p. 271-302.

EWING, G.W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blücher, 1972. v. 2.

FAVA, L. et al. Leaching potential of carbamates and their metabolites and comparison with triazines. **Microchemical Journal**, New York, v. 86, p. 204-208, 2007.

FORTIN, J.; FLURY, M.; JURY, W.; STRECK, T. Rate-limited sorption of simazine in saturated soil columns. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 25, p. 219-234, 1997.

FRUIJTIER-PÖLLOTH, C. Safety assessment on polyethylene glycols (PEGs) and their derivatives as used in cosmetic products. **Toxicology**, Amsterdam, v. 214, p. 1-38, 2005.

GARMERDINGER, A.P.; LEMLEY, A.T.; WAGENET, R.J. Nonequilibrium sorption and degradation of three 2-chloro-s-triazine herbicides in soil-water systems. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 20, p. 815-822, 1991.

GRABER, E.R.; DROR, I.; BERCOVICH, F.C.; ROSNER, M. Enhanced transport of pesticides in a field trial with treated sewage sludge. **Chemosphere**, Oxford, v. 44, p. 805-811, 2001.

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

HAINES, J.R.; ALEXANDER, M. Microbial Degradation of Polyethylene Glycols. **Applied Microbiology**, Baltimore, v. 29, p. 621-625, 1975.

HAN, S.; KIM, C.; KWON, D. Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol. **Polymer**, Oxford, v. 38, p. 317-323, 1997.

HARRIS, J.M. (Ed.). **Poly(ethylene glycol) chemistry: biotechnical and biomedical applications**. New York: Plenum Press, 1992.

HENNING, T. Polyethylene glycols (PEGs) and the pharmaceutical industry. **Fine, Specialty and Performance Chemicals**, p. 57-59, 2002.

HUANG, X, et al. Herbicide runoff along highways. 2. Sorption control. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 8, n. 12, p. 3272-3278, 2004.

HUANG, Y., et al. Aerobic and anaerobic biodegradation of polyethylene glycols using sludge microbes. **Process Biochemistry**, Oxford, v. 40, p. 207-211, 2005.

IGLESIAS-JIMÉNEZ, E.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J.; SÁNCHEZ-CAMAZANO, M. Pesticide adsorption in a soil-water system in the presence of surfactants. **Chemosphere**, Oxford, v. 32, n.9, p. 1771-1782, 1996.

JAIN, P.; YALKOWSKY, S.H. Solubilization of poorly soluble compounds using 2-pyrrolidone. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 342, p. 1-5, 2007.

JURY, W.A.; EBAD, H.; RESKETO, M. Field study of napropamide movement through unsaturated soil. **Water Resources Research**, Washington, v. 22, p. 749-755, 1986.

KAWAI, F. et al. Bacterial oxidation of polyethylene glycols. **Applied and Environmental Microbiology**, Baltimore, v. 35, p. 679-684, 1978.

KAWAI, F. The biochemistry of degradation of polyethers. **Critical Reviews in Biotechnology**, Boca Raton, v. 6, n. 3, p. 273-307, 1987.

KAWAI, F. Microbial degradation of polyethers. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 58, p. 30-38, 2002.

KROGH, K.A. et al. Environmental properties and effects of nonionic surfactant adjuvants in pesticides: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 50, p. 871-901, 2003.

KROVAC JUNIOR, M.F. Regulatory aspects of bound residues (chemistry). **Residue Reviews**, New York, v. 97, p. 1-17, 1986.

LANDAU, S. et al. Polyethylene glycol, used to alleviate the negative effects of dietary tannins, can also serve as a marker of fecal output in goats. **Small Ruminant Research**, Amsterdam, v. 48, p. 37-43, 2003.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B. Comportamento de pesticidas em solos – Fundamentos. **Tópicos da Ciência do Solo**, Viçosa, v. 3, p. 335-400, 2003.

LIU, et al. Solubility of valdecoxib in the presence of glycerol, propylene glycol, and poly(ethylene glycol) 400 at (298.15, 303.15, and 308.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, Washington, v. 50, p. 1736-1739, 2005.

LUDOVICE, M.T.F.; ROSTON, D.M.; FILHO, J.T. Efeito da faixa-filtro na retenção de atrazine em escoamento superficial. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 7, n. 2, p. 323-328, 2003.

MA, L.; SELIM, H.M. Solute transport in soils under conditions of variable flow velocities. **Water Resources Research**, Washington, v. 32, p. 3277-3283, 1996.

MAKKAR, H.P.S.; BECKER, K. Do tannins in leave of trees and shrubs from Africa and Himalayan regions differ in level and activity? **Agroforestry Systems**, Dordrecht, v. 40, p. 59-68, 1998.

MAKKAR, H.P.S. Effects and fate of tannins in ruminant animals, adaptation to tannins, and strategies to overcome detrimental effects of feeding tannin-rich feeds. **Small Ruminant Research**, Amsterdam, v. 49, p. 241-256, 2003.

MAMBRINI, M.; PEYRAUD, J.L. Fluid dynamics and particle transit in the digestive tract of dairy cows fed maize silage. **Reproduction, Nutrition, Development**, Paris, v. 31, p. 300-308, 1991.

MARCHAL, R. et al. Biodegradability of polyethylene glycol 400 by complex microfloras. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Amsterdam, v. 62, p. 384-390, 2008.

MARCHESE, L. **Sorção/dessorção e lixiviação do herbicida ametrina em solos canavieiros tratados com lodo de esgoto**. 2007. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E. N.; SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopy study. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 28, p. 1867-1873, 1994.

MARTIN-NETO, L. et al. On the Interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 520-525, 2001.

MILFONT, M.L. et al. Caracterização hidrodispersiva de dois solos do Vale do Rio São Francisco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 1, p. 81-87, 2006.

MILFONT, M.L. et al. Paclobutrazol transport in soil columns. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2165-2175, 2008.

NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W. Miscible displacement in soil: I. Experimental information. **Soil Science Society of America Proceeding**, Madison, v. 25, p. 1-5, 1961.

NKEDI-KIZZA, P. et al. On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated Oxisol. **Water Resources Research**, Washington, v. 20, p. 1123-1130, 1984.

OBRADORS, N.; AGUILAR, J. Efficient biodegradation of high-molecular-weight polyethylene glycols by pure cultures of *Pseudomonas stutzeri*. **Applied and Environmental Microbiology**, Baltimore, v. 57, p. 2383-2388, 1991.

OLIVEIRA, L.F.C.; CARVALHO, D.F.; FERREIRA, P.A. Comparação de metodologias de determinação do coeficiente de dispersão para o cloreto de cálcio em um latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 3, p. 7-10, 1999.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Guidelines for the testing of chemicals** - Test Guidelines 312: Leaching in soil columns (Original adoption April 13<sup>th</sup> 2004). Paris: OECD, 2004.

OTAL, E.; LEBRATO, J. Anaerobic degradation of polyethylene glycol mixtures. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 78, p. 1075-1081, 2003.

OTAL, E.; LEBRATO, J. Anaerobic treatment of polyethylene glycol of different molecular weight. **Environmental Technology**, Oxford, v. 23, p. 1405-1414, 2002.

OTAL, E.; LEBRATO, J.; LIVINGSTON, A.G. Biodegradabilidad aerobia del polietilenglicol. **Tecnologia del Agua**, Madrid, v. 209, p. 33-40, 2001.

OTAL, E. et al. Integrated wet air oxidation and biological treatment of polyethylene glycol-containing wastewaters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 70, p. 147-156, 1997.

PATTERSON, S.J.; SCOTT, C.C.; TUCKER, K.B.E. Nonionic detergent degradation I. TLC and foaming properties of alcohol ethoxylates. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 44, p. 407-412, 1967.

PATTERSON, S.J.; SCOTT, C.C.; TUCKER, K.B.E. Nonionic detergent degradation III. Initial mechanism of the degradation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 47, p. 37-41, 1970.

PEIXOTO, M.F.S.P. et al. Degradação e formação de resíduos ligados de 14C-atrazina em Latossolo Vermelho Escuro e Glei Húmico. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 57, n. 1, p. 147-151, 2000.

PERES, T.B. Noções básicas de cromatografia. **O Biológico**, Campinas, v. 64, n. 2, p. 227-229, 2002.

PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 72, n. 19, p. 4560-4567, 2000.

PIGNATELLO, J.J.; FRANCIS, J.F.; HUANG, L.Q. Elution of aged and freshly added herbicides from a soil. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 27, p. 1563-1571, 1993.

PIGNATELLO, J.J. The measurement and interpretation of sorption and desorption for organic compounds in soil media. **Advances in Agronomy**, New York, v. 69, p. 1-73, 2000.

PITTER, P. The biodegradability of polyethylene oxides. Colln Czech. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 38, p. 2665-2669, 1973.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 161f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

PRATA, F. et al. Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a Brazilian Oxisoll. **Vadoze Zone Journal**, Madison, v. 2, p. 728-738, 2003.

QUEIROZ, B.P.V.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; SPESSOTO, A.M. Uso do radioisótopo 14C em estudos de comportamento e destino de agrotóxico no ambiente. In: SILVA, C.M.M.S.; FAY, E.F. (Ed.). **Agrotóxicos e ambiente**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p. 319-364.

QUEIRÓZ, M.E.C.; LANÇAS, F.M. HRGC Study of sorption and desorption of atrazine, ametryn and metolachlor on Brazilian soils. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 1-6, 1997.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1983. 31 p. (Boletim Técnico, 81).

RAMANZIN, M.; BAILONI, L.; BITTANTE, G. Gastrointestinal liquid flow in ruminants: comparison between two markers and two estimation techniques. **Zootecnica e Nutrizione Animale**, Bologna, v. 16, p. 49-57, 1990.

RAO, P.S.C. et al. Field study of solute movement in a highly aggregated oxisol with intermittent flooding. II Picloram. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 3, p. 197-202, 1974.

RUDDY, S.B.; HADZIJA, B.W. High-performance liquid chromatographic method for the simultaneous determination of low-molecular-mass oligomers of polyethylene glycol in aqueous skin extracts. **Journal of Chromatography B. Biomedical Applications**, Amsterdam, v. 657, n. 1, p. 83-92, 1994.

RUZICKA, J.; STEWART, J.W.B.; ZAGATTO, E.A. Flow injection analysis. 4. Stream sample splitting and its application to continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 81, n. 2, p. 387-396, 1976.

SCHINDWEIN, S.L. Parametrização do transporte dispersivo de solutes em solos estruturados: heterogeneidade do meio, percurso de transporte e modelagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 173-179, 1998.

SELIM, H.M.; SCHULIN, R.; FLUHLER, H. Transport and ion exchange of calcium and magnesium in an aggregated soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 51, p. 876-884, 1987.

SHARVELLE, S.E.; GARLAND, J.; BANKS, M.K. Biodegradation of polyalcohol ethoxylate by a wastewater microbial consortium. **Biodegradation**, Dordrecht, v. 19, p. 215-221, 2008

SHENG, G. et al. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. **Environmental Pollution**, London, v. 134, p. 457-463, 2005.

SILANIKOVE, N.; PEREVOLOTSKY, A.; PROVENZA, F.D. Use of tannin-binding chemicals to assay for tannins and their negative postingestive effects in ruminants. **Animal Feed Science and Technology**, Amsterdam, v. 91, p. 69-81, 2001.

SINGH, B.; BHAT, T.K.; SHARMA, O.P. Biodegradation of tannic acid in an vitro ruminal system. **Livestock Production Science**, Amsterdam, v. 68, p. 259-262, 2001.

SPERANZA, G. et al. Mechanism of anaerobic ether cleavage. **Journal of Biological Chemistry**, Baltimore, v. 227, n. 14, p. 11684-11690, 2002.

STAPLES, C.A.; DAVIS, J.W. An examination of the physical properties, fate, ecotoxicity and potential environmental risks for a series of propylene glycol ethers. **Chemosphere**, Oxford, v. 49, p. 61-73, 2002.

STEBER, J.; WIERICH, P. Metabolites and biodegradation pathways of fatty alcohol ethoxylates in microbial biocenoses of sewage treatment plants. **Applied and Environmental Microbiology**, Baltimore, v. 49, n. 3, p. 530-537, 1985.

STURM, R.N. Biodegradability of nonionic surfactants: screening test for predicting rate and ultimate biodegradation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 50, p. 159-167, 1973.

SWISHER, R.D. **Surfactant biodegradation**. New York: Marcel Dekker, 1970.

TAVARES, A. et al. Determination of ametryn in soils via microwave-assisted solvent extraction coupled to anodic stripping voltammetry with a gold ultramicroelectrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 384, p. 477-484, 2005.

TOMLIN, C.D.S. (Ed.). **The pesticide manual – A world compendium**. 12. ed. London: British Crop Protection Council, 1997.

TORIDE, N.; LEIJ, F.J.; van GENUCHTEN, M.Th. **The CXTIFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments**. Version 2.0. Riverside: USDA-ARS, U.S. Salinity Laboratory Riverside, 1995. (Research Report, 137).

VAN GENUCHTEN, M.Th.; WAGENET, R.J. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, p. 1303-1310, 1989.

VASCONCELOS WASSER, F.C. et al. Mobilidade do herbicida atrazina em amostras de latossolos vermelhos sob calagem e adubação fosfatada. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 18, p. 133-146, 2008.

VEREecken, H.; NITZSCHE, O.; SCHULZE, M. Analysis of the transport of hydrophobic organic xenobiotics in the presence of dissolved organic carbon using soil column experiments. In: CLAPP, C.E.; HAYES, M.H.B.; SENESI, N.; BLOON, P.R.; JARDINE, P.M. **Humic substances and chemical contaminants**. Madison, Soil Science Society of America, 2001. p. 449-470.

WATSON, G.K.; JONES, N. The biodegradation of polyethylene glycols by sewage bacteria. **Water Research**, New York, v. 11, p. 95-100, 1977.

WEBER, J.B. Adsorption of s-triazines by montmorillonite as a function of pH and molecular structure. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 34, p. 401-404, 1970.

WHITE, G.F.; RUSSEL, N.J.; TIDSWELL, E.C. Bacterial scission of ether bonds. **Microbiology**, Reading, v. 54, p. 561-565, 1996.

WHO. **Evaluation of certain food additives**. Geneva, 1980. p. 17-18. (Technical Report Series and Corrigenda, 648).

ZGOTA-GRZESKOWIAK, A. et al. Comparison of biodegradation of poly(ethylene glycol)s and poly(propylene glycol)s. **Chemosphere**, Oxford, v. 64, p. 803-809, 2006.