

**INFLUÊNCIA DO TEMPO SOBRE A SORÇÃO
DE PESTICIDAS NÃO-IÔNICOS EM UM
ARGISSOLO**

MARCOS ANTÔNIO LIMA

2007

MARCOS ANTÔNIO LIMA

**INFLUÊNCIA DO TEMPO SOBRE A SORÇÃO DE PESTICIDAS NÃO -
IÔNICOS EM UM ARGISSOLO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Renê Luís de Oliveira Rigitano

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
2007

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Lima, Marcos Antônio

Influência do tempo sobre a sorção de pesticidas não-iônicos em um argissolo/
Marcos Antônio Lima. – Lavras : UFLA, 2007.

34 p. : il.

Orientador: Renê Luís de Oliveira Rigitano

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Solos. 2. Pesticidas. 3. Sorção. 4. Incubação. 5. Lixiviação. 6. Constante de
distribuição. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-632.95

MARCOS ANTÔNIO LIMA

**INFLUÊNCIA DO TEMPO SOBRE A SORÇÃO DE PESTICIDAS NÃO-
IÔNICOS EM UM ARGISSOLO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 23 de maio de 2007.

Prof. Ruy Carvalho

UFLA

Prof. José Maria de Lima

UFLA

Prof. Renê Luís de Oliveira Rigitano
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

À minha mãe, Maria Isabel, sem a qual TUDO não seria possível,

DEDICO

Ao meu pai, Mário, aos meus irmãos, em especial à Maísa, um grande apoio
nesta minha conquista,

AGRADEÇO

À minha filha, Yolanda, meu amor, à qual espero servir de exemplo e inspiração
em sua vida,

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas pessoas que colocou em meu caminho e que compartilharam comigo momentos que jamais esquecerei.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), pela oportunidade de realização do curso.

Ao professor Renê Luis de Oliveira Rigitano, a quem muito estimo, pela valiosa colaboração prestada à minha formação, por todos os ensinamentos, que vão muito além dos ensinamentos ligados à vida acadêmica.

Aos professores do Departamento de Química (DQI) da UFLA, pela cordialidade e pelos ensinamentos que contribuíram para minha formação, em especial ao Mário César Guerreiro, a quem muito admiro.

Aos membros da banca, pelas críticas e sugestões, que contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Ao pesquisador Rômulo Penna Scorza Júnior, do Centro de Pesquisa Agropecuária do Oeste (CPAO)/EMBRAPA - Dourados (MS), pela contribuição dada a este trabalho.

Aos colegas do Departamento de Entomologia (DEN) – Setor de Toxicologia dos Inseticidas, Anderson, Nélio, Lenin e Fabrícia, pela amizade, colaboração e os bons momentos que tivemos.

Ao amigo e professor José Francisco “Lobinho” (UNILAVRAS), por ser uma pessoa tão prestativa.

A todos os colegas de trabalho (COPASA), em especial Álvaro, José Maria Dias e Paulinho, pelo apoio em todos os momentos.

Às estagiárias Livinha e Lílian, com as quais o convívio foi somente alegria.

A todos os colegas da pós-graduação, em especial a Rachele, Sarah, Alexandre, Cristhian, Gustavo, Diana Quintão, Vanézia e Maráisa, que foram

parceiros nos estudos e no dia-a-dia, sem me esquecer da Miriam, secretária da Pós-graduação, a quem também sou muito grato.

Aos amigos de hoje e sempre, Isabel de Oliveira, Armando Tartucci, Sassá e Laura, Claudinha, Prof. Fátima, Augustinho, Aline, Rejane, Taís, Gracinha, Rose, Carminha e Lílian, Jorge, Zé Luiz e Bidão, os quais sabem integralmente tudo sobre amizade.

*“É preciso manter a mente aberta, a espinha ereta,
e o coração tranqüilo”*

Walter Franco

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Transporte de pesticidas em solos.....	3
2.2 Fatores que influenciam o processo de lixiviação.....	3
2.3 Sorção de pesticidas em solos.....	5
2.4 Influência do tempo de incubação na sorção de pesticidas.....	7
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
3.1 Coleta e preparo do solo.....	10
3.2 Pesticidas utilizados.....	10
3.3 Preparo das soluções aquosas dos pesticidas.....	14
3.4 Cinética de sorção pelo método de incubação.....	15
3.5 Cinética de sorção pelo método de agitação em frasco.....	16
3.6 Quantificação dos compostos	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
4.1 Cinética de sorção dos compostos pelo método de agitação	18
4.2 Cinética de sorção dos compostos pelo método de incubação	22
4.3 Comparação dos coeficientes de sorção obtidos pelos diferentes métodos.....	27
5 CONCLUSÕES.....	29
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

RESUMO

LIMA, Marcos Antônio. **Influência do tempo sobre a sorção de pesticidas não-iônicos em um Argissolo**. 2007. 34 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

Investigou-se em laboratório a influência do tempo sobre a sorção de pesticidas não-iônicos em material do horizonte A de um solo da classe Argissolo Vermelho - Amarelo Distrófico típico (PVA). Foram estudados cinco pesticidas, abrangendo uma ampla faixa de polaridade, expressa na forma do coeficiente de partição do composto entre n-octanol e água (K_{ow}). Foram determinados os coeficientes de distribuição (K_d) dos pesticidas nesse solo, utilizando-se os métodos de incubação e agitação. As determinações quantitativas dos pesticidas foram feitas por meio de cromatografia líquida de alta eficiência. Pelos resultados, verificou-se que a sorção dos compostos no solo estudado, medida pelo método de incubação, é um processo relativamente lento, com tendência ao equilíbrio de sorção sendo verificado somente após três dias, com exceção do composto menos polar estudado, cujo equilíbrio de sorção foi observado a partir de um dia de incubação. Pelo método de agitação, a tendência ao equilíbrio de sorção foi verificada após as primeiras horas de agitação para todos os compostos, sendo que seus valores de K_d , determinados por esse método, revelaram-se menores do que aqueles obtidos pelo método da incubação.

*Orientador: René Luís de Oliveira Rigitano - Universidade Federal de Lavras

ABSTRACT

LIMA, Marcos Antonio. **Influence of time on the sorption of non-ionic pesticides in an Argisol**. 2007. 34 p. Dissertation (Master in Agrochemistry) - Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

The influence of time on the sorption of non-ionic pesticides on soil material from the A horizon of an Argisol was investigated. Five pesticides, with different polarities, as expressed by their octanol-water partition coefficients, were studied. The distribution coefficients (K_d) of the compounds in the soil were determined using the incubation and agitation methods. Quantifications of the pesticides were performed by high performance liquid chromatography. The results showed that sorption of the compounds in the studied soil, as measured by the incubation method, is a relatively slow process, with tendency to equilibrium being observed only after three days, with the exception of the least polar compound studied, whose sorption equilibrium was observed after one day of incubation. Using the agitation method, the tendency of sorption equilibrium was verified following the first hours for all pesticides, with their K_d values, as determined by this method, being lower than those obtained by the incubation method.

*Adviser: Renê Luís de Oliveira Rigitano - Federal University of Lavras.

1 INTRODUÇÃO

A agricultura mundial é altamente dependente de insumos químicos, dentre os quais se encontram os pesticidas. Essa dependência se deve à necessidade de reduzir a incidência de pragas, doenças e plantas daninhas, buscando altas produtividades para sustentar a competitividade no mercado interno e externo do ramo de agronegócios.

No entanto, estudos têm demonstrado que esses compostos podem ser muito nocivos a organismos não-alvo e que eles podem movimentar-se no ambiente, seja pelo ar ou pelo solo, onde os compostos são transportados principalmente junto com a água de enxurrada (escoamento superficial) e junto com água que percola o solo (lixiviação), podendo alcançar reservatórios de água. Domagalski & Dubrovsky (1992) encontraram resíduos de aldicarbe acima do limite permitido pela Organização Mundial de Saúde ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de água de algumas regiões agrícolas dos Estados Unidos. No Brasil, Rigitano & Gouveia (1995) detectaram a presença do mesmo composto (em níveis de até $5 \mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de água de um manancial hídrico na região de Maria da Fé, MG. Diante desses fatos e da periculosidade que os pesticidas apresentam à saúde humana e a outros organismos não-alvo, há uma grande demanda de estudos sobre o comportamento desses compostos em solos.

Várias são as linhas de pesquisa voltadas para o comportamento e o destino de pesticidas em solos, dentre as quais destacam-se: sorção desses compostos nos colóides do solo, sua cinética de degradação, seu escoamento superficial e sua lixiviação. Sabe-se que a sorção é um dos principais fatores que influenciam a movimentação dos pesticidas no perfil do solo e que ela ocorre por meio de mecanismos específicos. Quanto menor a sorção de um pesticida nos colóides do solo, maior a sua suscetibilidade à lixiviação e, conseqüentemente, maior o risco de contaminação de águas subterrâneas.

A maioria dos estudos sobre sorção de pesticidas em solos envolve a agitação de amostras do solo com solução aquosa do pesticida, por um tempo determinado, seguida da determinação da concentração do composto nos colóides do solo e na fase aquosa. Tem sido generalizadamente assumido que os coeficientes de distribuição dos compostos entre os colóides do solo e a solução aquosa, assim determinados, refletem a distribuição dos compostos em condições de campo. No entanto, em alguns trabalhos que envolveram a incubação de solos com pesticidas demonstrou-se que o grau de sorção dos compostos estudados aumentou com o tempo de incubação, indicando que o método de agitação de amostras de solo com a solução aquosa de pesticidas pode não ser um bom representante do grau de sorção de pesticidas em solos.

Objetivou-se neste trabalho: a) investigar a influência do tempo de incubação sobre a sorção de alguns pesticidas não-iônicos, abrangendo uma ampla faixa de polaridade, em material do horizonte A de um solo da classe Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico. b) comparar os coeficientes de sorção dos compostos nesse solo, determinados pelos métodos de incubação e agitação.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Transporte de pesticidas em solos

O movimento dos pesticidas em solos ocorre principalmente por escoamento superficial “run-off” e lixiviação. O escoamento superficial ocorre em razão do excesso de água pluvial que não é absorvida, que escorre pela superfície, carreando resíduos de pesticidas para regiões mais baixas, podendo resultar na contaminação de rios e lagos. Essa forma de contaminação pode ser relativamente rápida dependendo dos fatores que influenciam o escoamento superficial, tais como: relevo e tipo de cobertura vegetal, quantidade de precipitação *versus* taxa de infiltração da água no solo, propriedades físico-químicas do solo e do pesticida e taxa de aplicação (Hartley & Graham-Bryce, 1980; Cheng, 1990).

Lixiviação é o processo que consiste na movimentação dos pesticidas ao longo do perfil do solo, de tal forma que suas moléculas presentes na solução do solo percolam em direção ao lençol freático (Cheng, 1990). A lixiviação dos pesticidas nos solos ocorre principalmente por fluxo de massa, juntamente com a água de chuva que percola o solo (Castro, 2005).

2.2 Fatores que influenciam o processo de lixiviação

Entre os fatores que influenciam o processo de lixiviação, Hartley & Graham Bryce (1980), Leistra et al. (1980), Nicholls et al. (1982) e Jones (1987) citam como principais: o grau sorção do pesticida no solo, a condutividade hidráulica do solo, as condições ambientais e as práticas de manejo do solo e de aplicação do pesticida.

O grau de sorção depende das características físico-químicas da molécula do pesticida e das propriedades sorventes dos constituintes do solo. O

arranjo estrutural, os átomos constituintes e grupos funcionais caracterizam a molécula do pesticida com propriedades físico-químicas específicas, o que influencia o seu grau de sorção pelo solo (Lavorenti et al., 1997). A polaridade do pesticida é uma das propriedades determinantes de sua sorção em solos. Compostos apolares tendem a ser adsorvidos pela matéria orgânica presente nos solos e compostos polares tendem à solução do solo, possuindo assim uma maior mobilidade (Briggs, 1973; Hornsby & Davidson, 1973; Guo et al., 1993).

A condutividade hidráulica se define pela taxa de movimento da água no solo, que, por sua vez, depende da estrutura, da porosidade do solo e também da quantidade de precipitação pluviométrica ou irrigação (Leistra et al., 1980). Solos arenosos possuem maior permeabilidade se comparados a solos argilosos; isso ocorre devido à maior presença de macroporos em sua estrutura.

As condições ambientais que influenciam a lixiviação referem-se ao clima da região, relevo local, profundidade do lençol freático e camadas sub-superficiais rochosas que impedem a percolação (Cohen et al., 1995; Saeed et al., 1996; Waldron, 1992).

Em geral, sistemas de manejo de solo que contribuem para aumentar e/ou preservar a matéria orgânica no solo têm reduzido a lixiviação de pesticidas apolares. Nesse sentido, práticas agronômicas que aumentam o conteúdo de matéria orgânica no solo, a exemplo do plantio direto e cultivo mínimo, podem contribuir para redução do movimento de pesticidas no solo (Guo et al., 1993; Davis-Carter & Burgoa, 1993; Barriuso et al., 1997). No entanto, em outros trabalhos pode-se verificar que, devido ao aumento na permeabilidade do solo nos sistemas de manejo conservacionistas, consequência de alteração na estrutura desses solos, ocorrem fluxos preferenciais de água nos macroporos formados, podendo elevar a lixiviação de pesticidas (Isensee & Sadeghi, 1994; Langenbach, 1997). Sob condições de campo, Jarvis et al. (1995) comentam que

o fluxo preferencial de pesticidas deve ser considerado uma regra e não uma exceção.

No que diz respeito às práticas de manejo de pesticidas, tem sido observado que a forma de aplicação, formulação, dose aplicada, frequência e/ou intensidade de aplicação do produto afetam a lixiviação e o escoamento superficial dos compostos (Waldron, 1992; Wauchope et al., 1992; Zheng et al., 1993; Cohen et al., 1995; Flury, 1996).

2.3 Sorção de pesticidas em solos

A retenção de um determinado pesticida em solos depende da intensidade da sua adsorção à fase sólida do solo, de processos de absorção (feita por microorganismos, plantas e a própria matriz do solo) e precipitação do composto no solo (Koskinen & Harper, 1990). Os mesmos autores utilizam-se do termo sorção como um termo geral que abrange todos os processos de retenção; isso se justifica pelo fato de ser muito difícil estabelecer a distinção entre processos de adsorção, absorção e precipitação, dadas as variedades de solo e sua heterogeneidade. Todavia, a adsorção é considerada a principal forma de retenção e sua intensidade depende do tipo de interação existente entre o adsorvato e o adsorvente.

A adsorção pode ser classificada em fisiossorção ou quimiossorção (Shriver & Atkins, 2003). Fisiossorção caracteriza-se pela formação de várias camadas de adsorvato e sua energia é por volta de 80 KJ mol^{-1} . As interações intermoleculares nesse mecanismo são as forças de van der Waals, forças dipolares e interações de hidrogênio, entre outras (Koskinen & Harper, 1990). A quimiossorção envolve ligações fortes, com energias entre 209 e 460 KJ mol^{-1} , e ocorre por meio de ligações covalentes e interações por transferência de cargas (Atkins, 1999; Lavorenti et al., 2003).

Em muitos trabalhos tem sido demonstrado que a sorção de compostos orgânicos não iônicos se dá principalmente na matéria orgânica do solo. Felsot & Dahm (1979) constataram uma estreita relação entre sorção e teor de matéria orgânica para aldicarbe, forato, paration, terbufós e clorpirifós. Briggs (1981) mediu a sorção de dezenas de outros compostos não ionizáveis, em diferentes solos da Inglaterra, chegando à mesma conclusão. Para o triadimenol, Carvalho et al. (2002) observaram que quanto maior o teor de matéria orgânica do solo, maior a sorção do composto.

O processo de adsorção/dessorção é dinâmico, de tal forma que as moléculas envolvidas atingem o equilíbrio na interface de duas fases distintas, dadas as condições de temperatura e pressão. A sorção de pesticidas em solos normalmente é expressa por meio de um coeficiente de distribuição (K_d), que tem unidade em volume/massa e representa a partição do composto entre a fase sólida do solo e a solução do solo: $K_d = C_s/C_e$, em que C_s (mol Kg^{-1}) é a sua concentração no equilíbrio na fase sólida do solo e C_e (mol L^{-1}) é a sua concentração no equilíbrio na solução do solo (Schwarzenbach et al., 1993). Quanto menor o valor de K_d , maior a proporção do composto disponível na solução do solo e, portanto, maior a sua lixiviação potencial.

Sabe-se que as moléculas dos pesticidas variam quanto à polaridade, dependendo essa variação do tamanho da cadeia carbônica e dos grupos funcionais presentes. O coeficiente de partição de um pesticida entre octanol e água (K_{ow}) tem sido amplamente utilizado para expressar a polaridade dos compostos. Briggs (1981), estudando a sorção de compostos não-iônicos em solos da Inglaterra, observou uma alta correlação entre K_{ow} , K_d e teor de matéria orgânica no solo, conforme a equação: $K_d = 0,045 K_{ow}^{0,52} \text{ MO}\%$. Por essa equação, é possível inferir sobre a mobilidade potencial de um composto em determinado tipo solo, sabendo-se apenas o valor de K_{ow} e o percentual de matéria orgânica desse solo. Porém, Piasarolo (2006) verificou que a referida

equação não é adequada para uma boa previsão dos valores de K_d de vários compostos não-iônicos em um Latossolo da região de Lavras - MG e que aspectos qualitativos da matéria orgânica podem influenciar o grau de sorção.

Outra forma de se medir a sorção de pesticidas em solos refere-se à determinação de isotermas de sorção. Em comparação ao K_d , que fornece valores de sorção para apenas um valor de concentração, as isotermas possibilitam inferir sobre o efeito da variação da concentração do composto sobre sua sorção. As isotermas representam a variação na sorção em função da variação da concentração do pesticida, a uma temperatura constante.

A isoterma de Freundlich, dada pela equação: $C_s = K_f C_e^{1/n}$, tem sido o principal modelo utilizado na quantificação de sorção para pesticidas em solos, em que C_s (mol Kg^{-1}) é a concentração de equilíbrio na fase sólida; C_e (mol L^{-1}) é a concentração de equilíbrio na solução; K_f é a constante de Freundlich e $1/n$ é o grau de interação entre adsorvato e adsorvente (Green & Karickhoff, 1990). Quando $1/n < 1$, interpreta-se que variações crescentes na concentração do pesticida levam a variações decrescentes na sorção do mesmo. Por outro lado, quando $1/n > 1$, variações crescentes na concentração do pesticida levam a variações crescentes na sua sorção. Quando $1/n = 1$, variações na concentração do pesticida levam a variações de mesma proporção na sua sorção. Nesse caso, tem-se uma isoterma linear e $K_d = K_f$, condição essa representativa de situações em que a concentração do pesticida é baixa em relação à capacidade de sorção do solo.

2.4 Influência do tempo de incubação na sorção de pesticidas

Os estudos sobre a sorção de pesticidas em solos, utilizando-se a técnica de agitação de amostra do solo com solução aquosa do pesticida, têm demonstrado que em poucas horas o sistema atinge o equilíbrio, o que tem sido denominado equilíbrio rápido de sorção. Tanto para o triadimenol (Carvalho et

al. 2002) como para o tiametoxan (Urzedo, 2004), em solos da região de Lavras, o equilíbrio rápido de sorção foi atingido em aproximadamente 1 hora. Tem-se assumido que essa técnica reflete as condições reais de sorção em campo. Entretanto, em alguns estudos de sorção de pesticidas em solos, os quais envolveram a incubação de amostras dos solos com os compostos, verificou-se um aumento na sorção desses à medida que o tempo de residência aumenta, com o equilíbrio de sorção sendo atingido somente após alguns dias de incubação.

Em estudo da sorção do imidaclopride e pyrimethanil em vários solos da Europa meridional, Capri et al. (2001) observaram um aumento nos valores de K_d dos compostos em função do tempo de incubação, com o equilíbrio de sorção sendo verificado somente após 10 dias de incubação. Esses autores observaram também que os valores de K_d dos compostos, após 14 dias de incubação, foram 2 e 4 vezes maiores do que os seus valores de K_d obtidos pelo método de agitação, respectivamente para o imidaclopride e pyrimethanil. Os autores alertaram que modelos de predição da lixiviação de pesticidas em solos, como PRZM ou VARLEACH, são bastante sensíveis a pequenas variações nos valores de K_d dos compostos.

Cox et al. (1998) estudaram a sorção do imidaclopride em amostras de solos dos E.U.A. incubadas com o composto, tendo verificado um aumento na sorção em função do tempo de incubação. Mc Call & Agin (1985), citados por Walker (1987), estudaram a cinética de dessorção do picloram em um solo europeu e verificaram significantes aumentos nos coeficientes de dessorção com o aumento do tempo de residência, tendo proposto um modelo em que a sorção ocorre em sítios externos, que atingem o equilíbrio mais rapidamente, e internos, em que a sorção ocorre mais lentamente, assim como a dessorção.

Walker (1987) estudou a sorção e a dessorção de alguns pesticidas em um solo da Inglaterra, tendo observado um aumento no valor do K_d de dessorção com o aumento no tempo de incubação dos compostos no solo. Ao

testar um modelo matemático para previsão da lixiviação dos compostos, em condições de campo, esse autor observou que o modelo foi mais eficiente quando a variação nos valores de K_d em função do tempo foi considerada, em comparação com a utilização de valores de K_d constantes. Esse autor sugeriu que a superestimação da lixiviação de pesticidas em solos pelo modelo matemático por ele testado pode ter sido, pelo menos em parte, devido a uma descrição incorreta da sorção dos compostos nos solos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta e preparo do solo

O solo utilizado no presente trabalho foi um solo da classe Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA), localizado no Campus da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras-MG, em uma área de vegetação natural, nas seguintes coordenadas geográficas: S = 21°13'48" e W = 44° 58' 45". Piffer & Rigitano (1991) estudaram a lixiviação do aldicarbe em parcela experimental localizada à cerca de 10 m do ponto de coleta da amostra de solo utilizada no presente trabalho.

Após a retirada da serrapilheira, coletaram-se cerca de 15 Kg de material do horizonte A desse solo, da camada de 0 a 15 cm de profundidade. O solo foi triturado, seco ao ar por quatro dias, passado em peneira de malha 2mm e acondicionado em saco plástico aberto para manter a aeração.

Uma amostra desse solo foi separada para a determinação do grau de umidade (estufa a 105°C) e outra foi encaminhada ao Departamento de Ciência do Solo da UFLA, para determinação do teor de matéria orgânica, a qual foi feita pelo método Colorimétrico (Van Raij et al., 1987), tendo revelado o teor de 3,7%.

3.2 Pesticidas utilizados

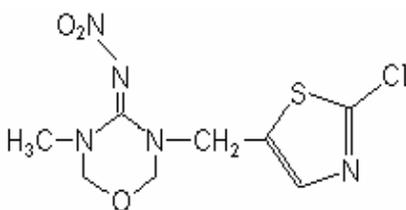
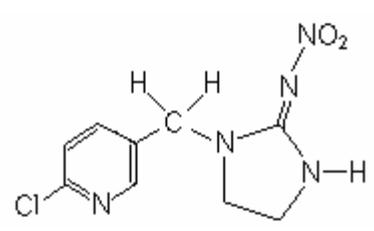
Os pesticidas utilizados no presente trabalho (Tabela 1) foram escolhidos de forma a abranger uma ampla faixa de polaridade, expressa na forma do logaritmo do coeficiente de partição do composto entre octanol e água (Log K_{ow}). A escolha desses compostos foi também em função da viabilidade de determinação por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com detector de UV, que foi o sistema utilizado para a quantificação dos compostos.

A ordem decrescente de polaridade dos compostos, representada pelos valores crescentes de $\text{Log } K_{ow}$, reflete dois parâmetros químicos: eletronegatividade e ressonância, combinados com diferenças de impedimento estérico entre as estruturas estudadas. A de maior polaridade (tiametoxam) possui 10 átomos bastante eletronegativos (5 N, 3 O, 1 S e 1 Cl) e uma estrutura de alta ressonância no grupamento NO_2 . Raciocínio análogo vale para o imidaclopride, mas com 8 átomos de elevada eletronegatividade. O aldicarbe, com 5 átomos muito eletronegativos, possui uma estrutura de baixa ressonância (grupamento $\text{C}=\text{O}$), quando comparado ao NO_2 , além do impedimento estérico representado pelo grupo metila à esquerda; por outro lado, os três radicais metila rodeando o átomo de enxofre praticamente inviabilizam a contribuição desse à polaridade da molécula. O triadimenol, embora com 6 átomos muito eletronegativos, é menos polar que o aldicarbe devido ao impedimento estérico mais evidente: um grupo terc-butila à direita, um derivado do benzeno à esquerda e um radical trinitrogenado cíclico abaixo, impedindo o acesso tanto ao oxigênio da hidroxila quanto àquele do grupo éter. Quanto ao fipronil, pesticida menos polar de todos, trata-se de uma estrutura de baixa ressonância (apenas no benzeno) e com 6 átomos de flúor distribuídos em extremidades opostas da estrutura com fluxo eletrônico nessas direções, originando vetores em sentidos opostos com resultante dipolar (μ) praticamente igual a zero (Carvalho, 2007)¹.

Foram utilizados padrões analíticos dos compostos obtidos nas empresas fabricantes e, no caso do aldicarbe, na Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US - EPA). Todos os padrões apresentavam pureza acima de 97%.

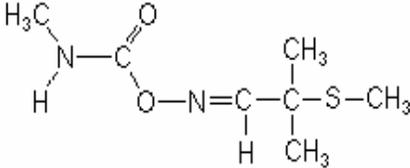
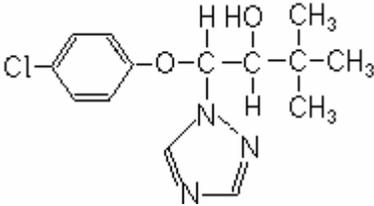
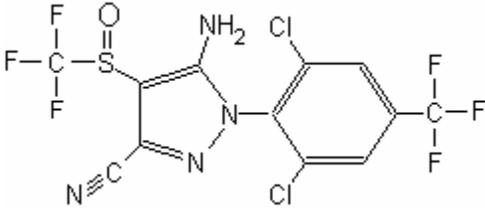
¹Comunicação pessoal. CARVALHO, Ruy. Lavras, MG. UFLA/Departamento de Química, 2007.

TABELA 1. Nomes comuns, nomes químicos, Classes, valores de Log K_{ow} e fórmulas estruturais dos pesticidas utilizados.

Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Tiametoxam	3-(2-cloro-tiazol-1,3-tiazol-5-ilmetil)-5-metil-1,3,5-oxadiazinan- 4-ilideno (nitro)amina
<p>Classe: inseticida neo-nicotinóide log Kow = -0,13 (Tomlin, 2000) Fórmula estrutural:</p> 	
Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Imidaclopride	1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidim-2-ilidenoamina
<p>Classe: inseticida neo-nicotinóide log Kow = 0,57 (Tomlin, 2000) Fórmula estrutural:</p> 	

...continua...

“Tabela 1, Cont.”

Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Aldicarbe	2-metil-2-(metiltio) propionaldeido O-metilcarbamoiloxima
<p>Classe: inseticida-nematicida carbamato log Kow = 1,57 (Briggs, 1981). Fórmula estrutural:</p> 	
Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Triadimenol	1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol
<p>Classe: fungicida triazol. log Kow = 3,17 (Tomlin, 2000). Fórmula estrutural:</p> 	
Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Fipronil	5-amino-1-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-toluil)-4-trifluormetilsulfonil pirazol-3-carbonitrilo
<p>Classe: inseticida fenilpirazol log Kow = 4,00 (Tomlin, 2000) Fórmula estrutural:</p> 	

3.3 Preparo das soluções aquosas dos pesticidas

As concentrações dos compostos nas soluções aquosas utilizadas nos experimentos (Tabela 2) foram definidas com base nas recomendações feitas pelos seus fabricantes para aplicação via solo na cultura do cafeeiro e, no caso do fipronil, na cultura da cana-de-açúcar. Foram consideradas as doses de ingrediente ativo recomendadas por hectare, a aplicação dos compostos em 5% da área (simulando-se a aplicação em sulcos) e a distribuição dos compostos na camada de 0 a 10 cm de profundidade. A quantidade de ingrediente ativo por grama de solo foi, então, calculada e utilizada para preparação das soluções aquosas dos compostos. No caso do aldicarbe, utilizou-se uma concentração cinco vezes maior do que aquela calculada, em razão da esperada alta taxa de degradação do composto no solo, com base na literatura. Para efeito de padronização da força iônica da fase aquosa, conforme preconizado para estudos de sorção de pesticidas em solos, os compostos foram dissolvidos em água destilada contendo $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 (Felsot & Dahm, 1979).

TABELA 2 - Concentrações dos pesticidas na fase aquosa utilizadas nos estudos de sorção dos compostos em material de um solo da classe Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico.

Composto	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Imidaclopride	2
Tiametoxam	2
Triadimenol	8
Fipronil	1
Aldicarbe	100

3.4 Cinética de sorção pelo método de incubação

Para a implantação do experimento, amostras de 10g de solo foram transferidas para frascos de vidro cilíndricos de 2 cm de diâmetro e 7 cm de altura. A cada amostra aplicaram-se 5,5 mL de solução aquosa do composto utilizando-se de uma seringa com agulha longa o suficiente para atingir o fundo do frasco, injetando-se a solução à medida que a agulha era retirada do solo. Tal volume de solução, que não resultou em fase aquosa sobrenadante na massa de solo, foi utilizado para garantir uma alíquota de aproximadamente 1,5 mL de sobrenadante após a centrifugação, para posterior determinação da concentração do pesticida na fase aquosa.

Para cada pesticida, foram preparadas 12 amostras de solo, correspondentes a 6 intervalos de tempo (4 e 16 horas, 1, 3, 6 e 9 dias) após a aplicação do composto e uma repetição para cada intervalo. Os frascos foram tampados com papel-alumínio, no qual foram feitas pequenas perfurações a fim de permitir a troca de gases com o ambiente. Em seguida, foram mantidos em repouso, em câmara climatizada a $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e com ausência de luz. A umidade do solo foi corrigida diariamente com água destilada, por meio da reposição da diferença de massa com o auxílio de uma seringa.

Após cumprir o tempo de incubação determinado, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 2500 g no próprio frasco onde estavam acondicionadas. O sobrenadante foi retirado com pipeta Pasteur, filtrado em filtros Millipore com membrana PTFE (0,45 μm) e congelado para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Para o composto fipronil, anteriormente à filtragem, a fase aquosa sobrenadante foi misturada a acetonitrila na proporção 3:7 (água: acetonitrila), uma vez que testes preliminares revelaram que esse composto é parcialmente retido no filtro utilizado, quando dissolvido somente em água.

Para a determinação da quantidade de pesticida sorvida pela amostra de solo, essa foi transferida para um frasco erlenmeyer de 250 mL, ao qual adicionaram-se 50 mL de acetona; em seguida, esse frasco foi mantido em mesa agitadora por 1 hora e, posteriormente, deixado em repouso por 15 minutos. Pipetou-se uma alíquota de 2 mL do sobrenadante, a qual foi transferida para um balão de fundo redondo, que foi acoplado a um rotavapor para eliminação da acetona. Os resíduos foram dissolvidos em 2 mL de uma mistura de acetonitrila e água, na mesma proporção utilizada para a corrida cromatográfica para cada pesticida estudado (Tabela 3), filtrados e congelados para posterior análise. Para uma melhor aproximação da quantidade de pesticida sorvida pela massa de solo, deduziu-se da massa total de pesticida extraída com acetona a massa de pesticida encontrada na solução aquosa presente no solo após a centrifugação.

Uma vez que as quantidades recuperadas dos compostos no primeiro tempo de incubação (4h) foram muito próximas às aquelas aplicadas, assumiu-se uma eficiência de 100% para o método utilizado nas determinações dos compostos nas amostras de solo.

Para todos os pesticidas, foram conduzidas 2 amostras adicionais, com 9 dias de incubação. Nessas, determinou-se a concentração do pesticida no solo nas suas partes inferior e superior, conforme sua distribuição no frasco, para confirmação de que o pesticida estava realmente distribuído de maneira uniforme no solo e de que sua sorção e degradação ocorreram também de maneira uniforme.

3.5 Cinética de sorção pelo método de agitação em frasco

A cinética de sorção dos compostos pelo método de agitação em frasco foi investigada para efeitos comparativos com o método de incubação. Amostras de 2 g de solo foram transferidas para frascos erlenmeyers de 50 mL, nos quais adicionaram-se 10 mL de solução aquosa dos pesticidas. As concentrações dos

compostos na fase aquosa foram as mesmas utilizadas no experimento de incubação (Tabela 2), com a fase aquosa contendo $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 .

Os frascos foram hermeticamente fechados e levados à mesa agitadora a 140 ciclos por minuto, nos seguintes tempos de contato: 1/2, 1, 2, 4, 8, 16 e 24 horas. Para cada tempo conduziu-se uma repetição.

Após cumprir o tempo previsto, os frascos foram mantidos em repouso por meia hora, sendo uma alíquota do sobrenadante coletada e centrifugada a 2500 g por 10 minutos. Com o auxílio de uma seringa, a fase aquosa foi filtrada em filtro Millipore com membrana PTFE ($0,45 \mu\text{m}$) e congelada para posterior análise da concentração do composto na solução aquosa do solo (C_e).

A concentração do composto na fase sólida (C_s) foi calculada pela diferença de massa entre a quantidade inicialmente aplicada e a quantidade encontrada na solução do solo após o período de agitação.

Uma vez que os métodos de agitação em frasco e incubação envolveram diferentes proporções de solo e solução aquosa, conduziu-se um experimento adicional cuja finalidade foi verificar quais os efeitos dessa variação sobre os valores K_d dos compostos. Nesse experimento, conduzido pelo método de agitação, fixou-se o período de agitação em 24 horas e o volume utilizado para cada solução de pesticida foi fixado em 10 mL, porém, as massas de solo utilizadas variaram de 0,5; 1,0; 2,0; e 5,0 g.

3.6 Quantificação dos compostos

As determinações quantitativas dos compostos foram feitas em um sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência modelo Agilent série 1100, com bomba isocrática e com detector ultravioleta. O volume de injeção foi de 40 μL e a coluna utilizada foi uma LiChroCART preenchida com $5 \mu\text{m}$ de LiChrospher RP-18, de 25 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno. O fluxo da fase móvel foi de $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ para todos os compostos, porém, o

comprimento de onda para a detecção e a proporção de acetonitrila e água utilizada como fase móvel variaram (Tabela 3).

TABELA 3. Condições cromatográficas e tempos de retenção dos pesticidas em sistema de cromatografia líquida de alta eficiência com detector de UV.

Pesticidas	Fase móvel acetonitrila:água	Comprimento de onda (nm)	Tempo de retenção (min.)
Imidaclopride	40:60	270	7,75
Tiametoxam	40:60	255	6,20
Triadimenol	70:30	235	8,60
Fipronil	70:30	225	10,80
Aldicarbe	50:50	250	8,62

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cinética de sorção dos compostos pelo método de agitação

A evolução dos valores de K_d dos compostos em função do tempo de agitação é mostrada na Figura 1.

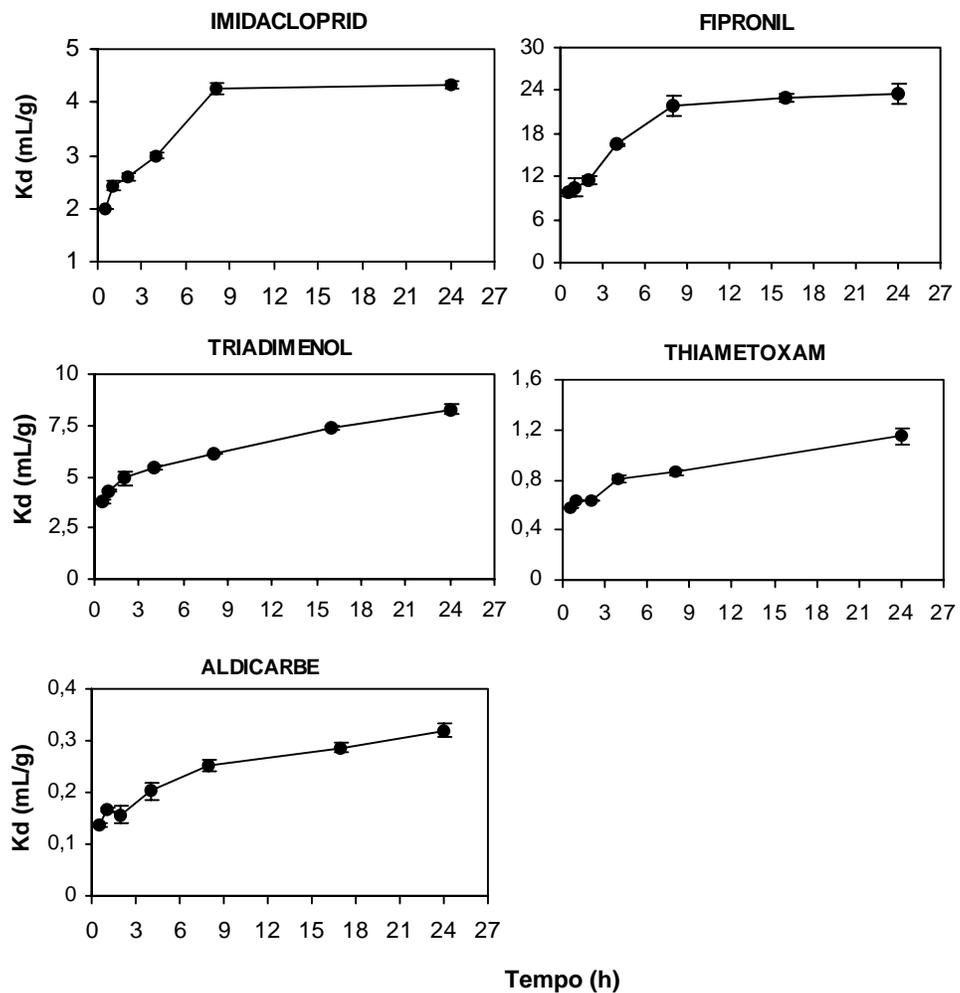


FIGURA 1. Evolução dos valores de Kd de diferentes pesticidas obtidos pelo método de agitação em um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico. Pontos representam a média de duas amostras e as barras verticais, a variação entre elas.

Os coeficientes de sorção no tempo de 16 horas não foram plotados para os pesticidas imidaclopride e tiametoxam devido à perda das amostras.

Para todos os pesticidas, foi constatada uma sorção inicial relativamente rápida, com tendência ao equilíbrio após 8 horas de agitação. Em outros trabalhos envolvendo uma variedade de pesticidas não-iônicos e diferentes solos (Felsot & Dahm, 1979; Capri et al., 2001) também se verificou uma rápida sorção inicial dos compostos, com o equilíbrio sendo atingido com menos de 4 horas de agitação. Constatou-se um aumento apreciável no valor de K_d do tiametoxam, do triadimenol e do aldicarbe após 24 horas de agitação em relação ao valor obtido após 8 horas. As razões desse aumento não são claras e podem ter sido reflexo de variação experimental, uma vez que Urzedo (2004) constatou que o equilíbrio de sorção desse pesticida em um solo da classe Latossolo Vermelho – Amarelo Distroférico foi atingido após 4 horas de agitação. Da mesma forma, Carvalho et al. (2002) verificaram que o equilíbrio de sorção do triadimenol em amostras de um solo da classe Podzólico Vermelho – Amarelo também foi atingido em 4 horas.

Comparando-se os valores de K_d dos compostos após 24 horas de agitação, com seus respectivos valores de $\text{Log } K_{ow}$ (Tabela 4), observa-se, com exceção do aldicarbe, uma tendência ao aumento no valor de K_d com o aumento no valor de $\text{Log } K_{ow}$. Tal tendência era de fato esperada com base no trabalho de Briggs (1981), o qual observou uma estreita correlação entre os valores de K_d de pesticidas não-iônicos e seus valores de $\text{Log } K_{ow}$.

TABELA 4. Valores de Kd dos pesticidas determinados pelo método de agitação em amostras de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico e seus respectivos valores de Log K_{ow}.

Pesticidas	*Kd	Log K_{ow}
Tiametoxam	1,16	-0,13
Imidaclopride	4,32	0,57
Aldicarbe	0,33	1,57
Triadimenol	8,3	3,17
Fipronil	23,58	4

*Valores obtidos com 24 horas de agitação (média de duas amostras)

No caso do aldicarbe, embora tenha seu valor de Log K_{ow} maior do que do imidaclopride e do tiametoxam, o seu valor de Kd foi menor do que desses últimos. Tais resultados são consistentes com os resultados obtidos por Piasarolo (2006), que revelaram um valor de Kd do imidaclopride cerca de cinco vezes maior do que o do aldicarbe em um solo da classe Latossolo Vermelho Acriférico típico.

A variação na proporção de solo: solução aquosa (g mL⁻¹), na faixa de 0,5 : 10 a 5 : 10, não resultou em expressiva variação nos valores de Kd dos compostos (Tabela 5). Para a maioria dos compostos, os valores de Kd aumentaram com o aumento na proporção solo : solução, porém, esse aumento foi inferior a 20%. Celis et al. (1999) observaram um aumento no valor de Kd do fungicida triadimefon inferior a 25%, quando a proporção de solo : solução variou de 1 : 10 a 4 : 10 (g mL⁻¹).

TABELA 5. Valores de Kd de diferentes pesticidas determinados pelo método de agitação (24 h), utilizando-se diferentes proporções de solo e solução aquosa dos compostos. Volume da solução fixado em 10 mL. Valores representam a média de duas amostras.

Pesticida	Massa de solo (g)			
	0,5	1	2	5
Imidaclopride	3,53	3,43	3,52	3,75
Tiametoxam	0,97	1,3	1,15	1,18
Triadimenol	6,64	6,59	7,39	7,78
Fipronil	22,3	22,94	23,58	23,45
Aldicarbe	0,36	0,37	0,36	0,32

4.2 Cinética de sorção dos compostos pelo método de incubação

A evolução dos coeficientes de sorção dos pesticidas (Kd), obtidos pelo método de incubação, é mostrada na Figura 2. Os valores de Kd do aldicarbe aos 6 e 9 dias de incubação não foram plotados em função da baixa quantidade remanescente do composto e elevada variação entre os valores de concentração quantificados nas repetições. Pelos resultados verificou-se uma tendência ao equilíbrio somente após 3 dias de incubação para todos os compostos, com exceção do fipronil, composto menos polar entre os pesticidas estudados, cuja tendência ao equilíbrio de sorção foi observada logo após 1 dia de incubação.

Usando metodologia semelhante à metodologia empregada no presente trabalho, Capri et al. (2001) constataram que o equilíbrio de sorção dos compostos imidaclopride e pyrimethanil foi atingido somente após cerca de 5 dias de incubação.

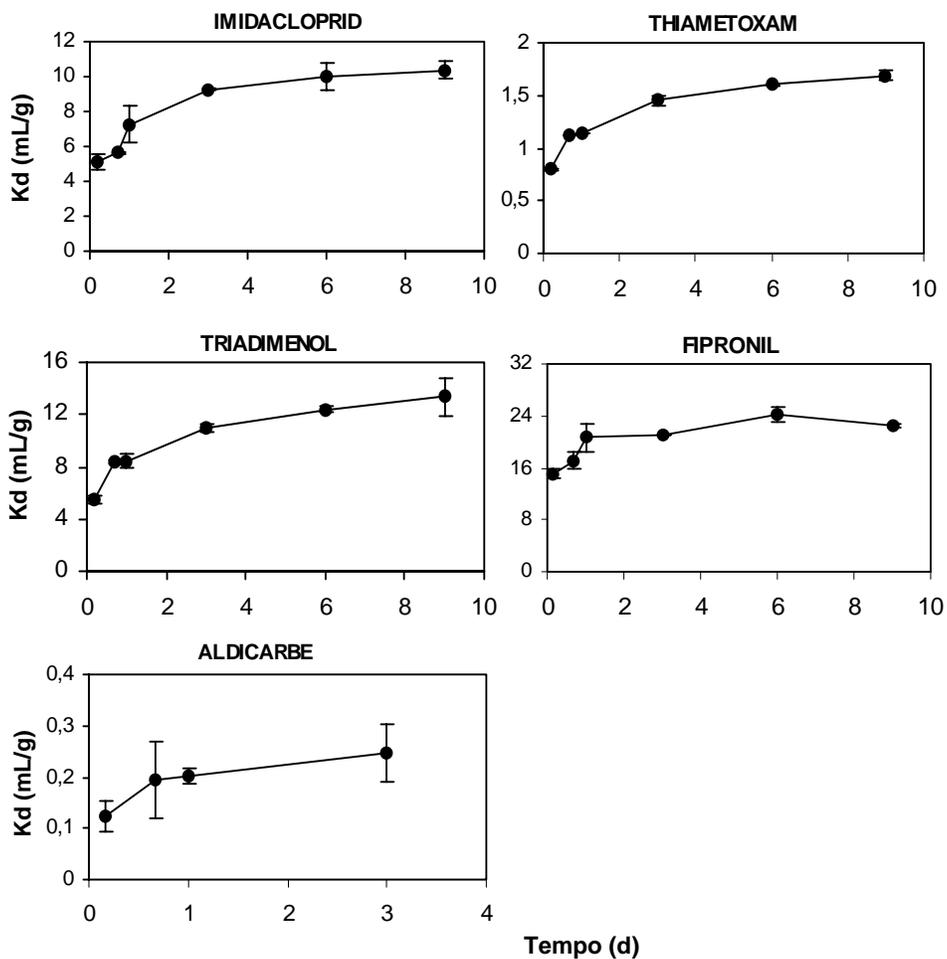


FIGURA 2. Evolução dos valores de Kd de diferentes pesticidas obtidos pelo método de incubação em um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico. Pontos representam a média de duas amostras e as barras verticais, a variação entre elas.

As quantidades totais dos compostos encontradas nos frascos, nos diferentes períodos de incubação, expressas em porcentagens da quantidade aplicada, são apresentadas na Figura 3. Como pode ser observado, à exceção do aldicarbe, os compostos revelaram-se bastante estáveis. Examinando-se a correlação linear entre o logaritmo da quantidade remanescente dos compostos e o tempo de incubação, encontraram-se, com exceção do triadimenol, valores de R^2 maiores do que 0,7, indicando que a degradação desses compostos seguiu uma cinética de primeira ordem. Os valores de meia-vida obtidos foram 141, 165, 433 e 5 dias, respectivamente, para os compostos imidaclopride, tiametoxam, fipronil e aldicarbe. No caso do triadimenol, o valor de R^2 foi muito baixo, o que é atribuído ao fato de que, para esse composto, a variação ou o erro experimental foi maior do que a variação na porcentagem do composto efetivamente degradada ao longo do período de incubação.

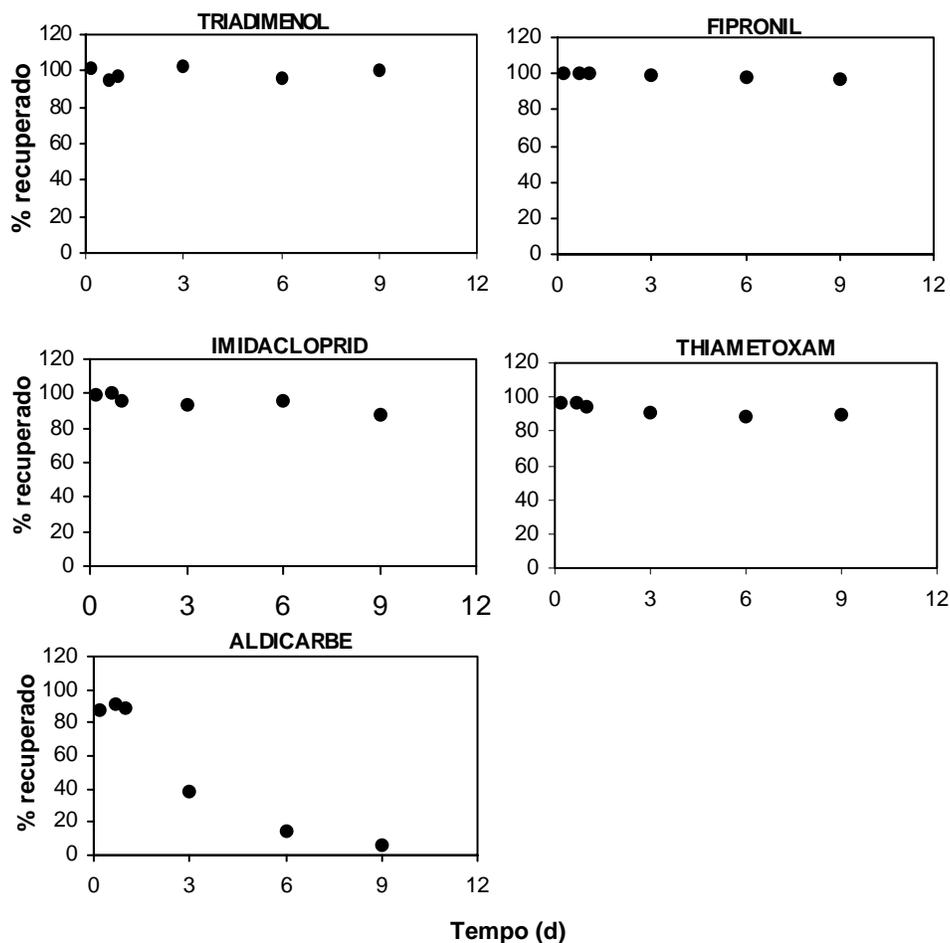


FIGURA 3. Degradação dos pesticidas em amostras de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico horizonte A. Valores representam a média de duas amostras.

Pelos resultados das análises das metades superior e inferior das amostras incubadas por 9 dias, expressos em concentração do pesticida/massa de solo ($\mu\text{g/g}$) (Figura 4), constatou-se que a distribuição dos pesticidas no perfil do solo foi em geral uniforme. Diferença maior foi observada para o aldicarbe. Como a metodologia de aplicação do pesticida no solo foi a mesma para todos

os compostos, pelos resultados obtidos para o aldicarbe, verifica-se que a taxa de degradação desse composto na metade inferior foi maior do que na metade superior, provavelmente devido à presença de maior quantidade de água no fundo do frasco. Bromilow et al. (1986) observaram que a degradação do aldicarbe foi muito mais rápida em condições anaeróbias, tendo postulado que nessas condições o aldicarbe é reduzido, sendo essa reação catalizada por íons Fe^{2+} .

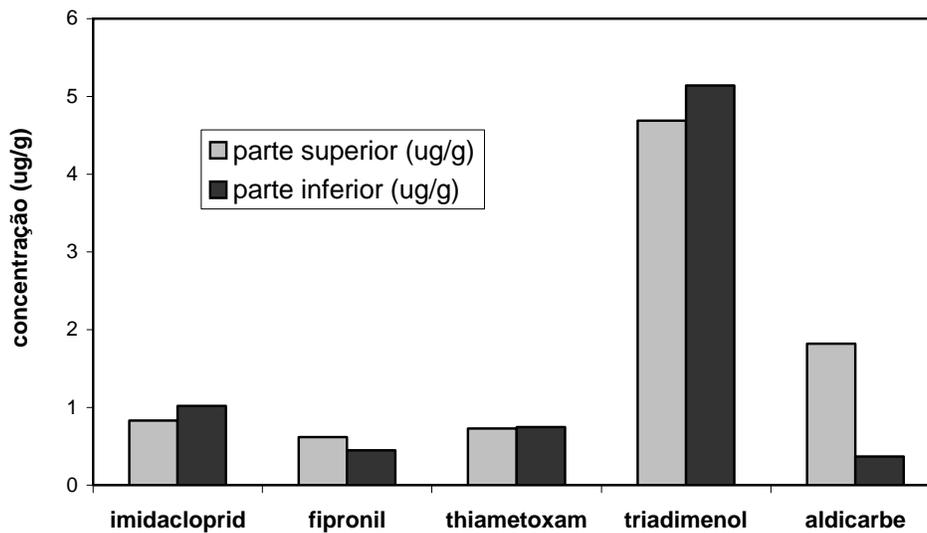


FIGURA 4. Concentração dos pesticidas nas metades superior e inferior das amostras de solo incubadas com os compostos por 9 dias.

4.3 Comparação dos coeficientes de sorção obtidos pelos diferentes métodos

Quando se comparam os valores de K_d dos compostos pelo método de agitação (24 horas) e pelo método de incubação (9 dias) (Tabela 6), observa-se que, à exceção do fipronil, os valores obtidos pelo método de incubação foram maiores do que aqueles obtidos pelo método de agitação. À primeira vista, infere-se, com esses resultados, que a agitação por 24 horas não foi suficiente para que o equilíbrio de sorção nos sítios menos acessíveis tenha sido alcançado. Alternativamente, os maiores valores de K_d podem ter sido decorrentes da proporção muito maior de solo : solução aquosa no método de incubação em relação ao método de agitação.

Embora os valores de K_d dos compostos determinados pelo método de agitação tenham mostrado pequena variação quando a proporção de solo : solução (g mL^{-1}) variou de 0,5 : 10 até 5 : 10, no método de incubação a proporção utilizada foi bastante diferente ($\approx 20 : 10$), o que pode ter alterado o comportamento sortivo dos compostos. Capri et al. (2001) também constataram valores de K_d do imidaclopride e pyrimethanil, determinados pelo método de incubação, superiores aos valores obtidos pelo método de agitação. Esses autores atribuíram o aumento no valor de K_d dos compostos, em função do tempo de incubação, a dois fatores: presença de sítios de sorção internos e menos acessíveis na massa de solo, onde a situação de equilíbrio é atingida mais lentamente; e degradação dos compostos no solo, tendo assumido que a degradação dos compostos na fase aquosa teria sido mais rápida do que sua dessorção. No presente trabalho, à exceção do aldicarbe, os compostos revelaram-se muito estáveis, de maneira que o aumento observado nos valores de K_d não pode ser atribuído à degradação.

TABELA 6. Valores de Kd dos pesticidas obtidos pelos métodos de agitação (24h) e incubação (9d), em amostras de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico.

Pesticidas	Kd de agitação	Kd de incubação
Tiametoxam	1,16	1,7
Imidaclopride	4,32	10,36
Triadimenol	8,3	13,6
Fipronil	23,58	22,38

Uma das conseqüências das diferenças nos valores de Kd dos compostos determinados pelos métodos de incubação e de agitação é que a previsão da lixiviação de pesticidas em solos é fortemente influenciada pelo valor de Kf ou Kd do composto. Em geral, os modelos matemáticos e programas computacionais desenvolvidos para a simulação da lixiviação de pesticidas em solos requerem informações sobre o valor de Kd ou Kf dos compostos, os quais são normalmente determinados pelo método de agitação por 24 horas. Pelos resultados obtidos no presente trabalho, concluiu-se que os valores de Kd dos compostos, determinados pelo método de incubação, aumentaram apreciavelmente até o 3º dia de incubação. Como tal método é mais próximo das condições de campo, infere-se que a utilização de parâmetros de sorção dos compostos obtidos pelo método de incubação pelos simuladores da lixiviação de pesticidas em solos, tornaria esses modelos mais eficientes na análise de risco de contaminação de águas subterrâneas com resíduos de pesticidas.

5 CONCLUSÕES

A sorção dos pesticidas imidaclopride, tiametoxam e tridimenol, em material do horizonte A de um solo da classe Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico, revelou-se um processo lento, com tendência ao equilíbrio de sorção, sendo verificado somente após três dias de incubação de amostras desse solo com os compostos. No caso do inseticida fipronil, um composto menos polar do que os demais estudados, a tendência ao equilíbrio de sorção foi observada a partir de um dia de incubação.

Os valores dos coeficientes de sorção (K_d) dos compostos, obtidos pelo método de incubação, foram maiores do que aqueles obtidos pelo método de agitação, com exceção do fipronil, cujos valores obtidos pelos dois métodos foram semelhantes.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 1999. v. 3, 159 p.

BARRIUSO, E.; HOUOT, S.; SERRA-WITTLING, H. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. **Pesticide Science**, Oxford, v. 49, p. 65-75, 1997.

BRIGGS, G.G. A simple relationship between soil adsorption of organic chemicals and their octanol/water partition coefficients. In: BRITISH INSECTICIDE AND FUNGICIDE CONFERENCE, 7., 1973, Brighton. **Proceedings...** Brighton: Britain Crop Protection Council, 1973. p. 83-86.

BRIGGS, G.G. Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 29, p. 1050-1059, 1981.

BROMILOW, R.H.; BRIGGS, G.G.; WILLIAMS, J.H.; SMELT, J.H.; TUINSTRAN, L.G.M.T.; TRAAG, W.A. The role of ferrous ions in the rapid degradation of oxamil, methomyl and aldicarb in anoxic soils. **Pesticide Science**, England, v. 17, p. 535-547, 1986.

CAPRI, E.; CAMISA, M.G.; FLORES-CÉSPEDES, F.; GLASS, C.R.; GONZALEZ-PRADAS, E.; TREVISAN, M. Imidacloprid and pyrimethanil soil sorption. **Agronomie**, Ulis Cedexa, v. 21, n. 1, p. 57-64, 2001.

CARVALHO, R.F. de; RIGITANO, R.L. de O.; LIMA, J.M. de. Sorção e degradação do fungicida triadimenol em solos representativos do Município de Lavras - MG. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 26, p. 332-341, 2002.

CASTRO, N. R. A. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida tiametoxam em duas classes de solo**. 2005. 175 p. Tese (Doutorado em Entomologia)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

CELIS, R.; KOSKINEN, W.C.; HERMOSIN, M.C.; CORNEJO, J. Sorption and desorption of triadimenol by soils and model soil colloids. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 47, n. 2, p. 776-781, Feb. 1999.

CHENG, H.H. Pesticide in soil environment: an overview. In: CHENG, H.H. et al. (Ed.). **Pesticide in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: SSAA, 1990. p. 1-5.

COHEN, S.Z. et al. Offsite transport of pesticide in water: mathematical models of pesticide leaching and runoff. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995.

COX, L.; KOSKINEN, W.C.; YEN, P.Y. Changes in sorption of imidacloprid with incubation time. **Soil Science Society of America Journal**, v. 62, p. 342-347, Mar./Apr. 1998.

DAVIS-CARTER, J.G.; BURGOA, B. Atrazine runoff and leaching losses from soil in tilted beds as influenced by three rates of lagoon effluent. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v. 28, p. 1-18, 1993.

DOMAGALSKI, J. L.; DUBROVSKY, N. M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 130, n.1/4, p. 299-338, Jan. 1992.

FELSOT, A.; DAHM, P.A. Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 27, n. 3, p. 557-563, 1979.

FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils – a review. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 25-45, 1996.

GREEN, R.E.; KARICKHOFF, S.W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H. H. et al. (Eds.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: SSSA, 1990. p. 79-101.

GUO, L. et al. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich waster. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 22, p. 186-194, 1993.

HARTLEY G.S.; GRAHAM-BRYCE, I.J. **Physical principles of pesticide behaviour**. London: Academic, 1980. v. 1, 518 p.

HORNSBY, A.G.; DAVIDSON, J.M. Solution and adsorbed fluometuron concentration distribution in a water-saturated soil: experimental and predict evaluation. **Soil Science Society of America Proceeding**, Madison, v. 37, p. 823-828, 1973.

ISENSEE, A.; SADEGHI, A.M. Effect of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil. **Weed Science**, Champaign, v. 42, p. 462-467, 1994.

JARVIS, N.J.; BERGSTRÖM, L.F.; BROWN, C.D. Pesticide leaching models and their use for management purposes. In: ROBERTS, T.R.; KEARNEY, P.C. (Ed.). **Environmental behaviour of agrochemicals**, New York: J. Willey, 1995. p. 185-220.

JONES, R.L. **The aldicarb experience**: 2. Results of monitoring and research programs. Triagle Park, NC: Union Carbide Agricultural Products Company International, 1987. 46 p.

KOSKINEN, W.C.; HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H. H. et al. (Ed.). **Pesticides in the soil environment**: processes, impacts and modeling. Madison: SSSA, 1990. p. 51-78.

LANGENBACH, T. Os destinos dos agrotóxicos no ambiente – o caso das triazinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 1997. 1 CD-ROM.

LAVORENTI, A. et al. Comparação entre hidróxido de sódio e pirofosfato de sódio na extração e distribuição do resíduo ligado de ¹⁴C-atrazina nas frações húmicas de dois solos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 7, p. 77-88, 1997.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B. Comportamento de pesticidas em solos - fundamentos. In: CURI, N. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**, Piracicaba: ESALQ, 2003. v. 3, p. 335-400.

LEISTRA, M.; BROMILOW, R.H.; BOESTEN, J.T.I. Measured and simulated behaviour of oxamyl in fallow soils. **Pesticide Science**, Oxford, v. 11, p. 379-388, 1980.

McCALL, P.J.; AGIN, G.L. Desorption kinetics of picloram as affected by residence time in the soil. **Environmental Science and Technology**, v. 4, p. 37-44, 1985.

NICHOLLS, P.H.; BROMILOW, R.H.; ADDISCOTT, T.M. Measured and simulated behaviour of fluometuron, aldoxycarb and chloride ion in a fallow structured soil. **Pesticide Science**, Oxford, v. 13, n. 5, p. 475-483, 1982.

PIASAROLO, L. **Influência da polaridade de pesticidas não-iônicos sobre sua sorção em um latossolo**. 2006. 41 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

PIFFER, R.; RIGITANO, R.L.O. Lixiviação e degradação do inseticida aldicarbe em dois diferentes solos. **Ciência e Prática**, Lavras, v. 15,n. 4, p. 355-363, out/dez 1991.

RIGITANO, R.L.O.; GOUVÊA, A. V. Contaminação de manancial hídrico com resíduos de inseticidas em Maria da Fé - MG - MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 15., 1995, Caxambú. **Resumos...** Lavras: SEB/UFLA, 1995. 485p.

SAEED, I.A.M.; HARKIN, J.M.; ROUSE, D.I. Leaching of methyl isothiocyanate in plainfield sand chemigated with metan-sodium. **Pesticide Science**, Oxford, v. 46, p. 375-380, 1996.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. **Environmental organic chemistry**. New York: J. Wiley & Sons, 1993. 681 p.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P.W. **Química inorgânica**. 3.ed. Tradução de Maria Aparecida Gomes. Porto Alegre: Bookman, 2003. 816 p. Tradução de: Inorganic chemistry.

TOMLIN, C.D.S. (Ed.). **The pesticide manual**. 12. ed. Bath, UK: British Crop Protection Council, 2000. 1250p.

URZEDO, A. P. F. M. de. **Sorção e degradação do inseticida tiametoxam em amostras de solos da região de Lavras - MG**. 2004. 50 ps. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.

VAN RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Fundação Cargill, 170 p. 1987.

WALDRON, A.C. **Pesticides and groundwater contamination**. Ohio: Ohio State University, 1992. (Extension Bulletin, 820).

WALKER, A. Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. **Weed Research**, v. 27, p. 143-152, 1987.

WAUCHOPE, R.D. et al. The SCS/ARS/CES pesticides properties database for environmental decision-making. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 123, p. 1-35, 1992.

ZHENG, S.Q. et al. Distribution and dissipation of metolachlor in soil column. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v. 6, p. 641-653, 1993.