



**SORÇÃO E DEGRADAÇÃO DO INSETICIDA
THIAMETHOXAM EM AMOSTRAS DE SOLOS DA
REGIÃO DE LAVRAS-MG**

ANA PAULA FONSECA MAIA DE URZEDO

2004

58459

049924

ANA PAULA FONSECA MAIA DE URZEDO

**SORÇÃO E DEGRADAÇÃO DO INSETICIDA THIAMETHOXAM EM
AMOSTRAS DE SOLOS DA REGIÃO DE LAVRAS-MG**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de "Mestre".

Orientador

Prof. Renê Luís de Oliveira Rigitano

LAVRAS
MINAS GERAIS-BRASIL

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

Urzedo, Ana Paula Fonseca Maia de

Sorção e degradação do inseticida thiamethoxam em amostras de solos da região de Lavras-MG / Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo. -- Lavras : UFLA, 2004.

50 p. : il.

Orientador: Renê Luis de Oliveira Rigitano.

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Solo. 2. Inseticida. 3. Degradação. 4. Calagem. 5. Fosfatagem. 6. Atividade microbiana. 7. Umidade do solo. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-632.951

ANA PAULA FONSECA MAIA DE URZEDO

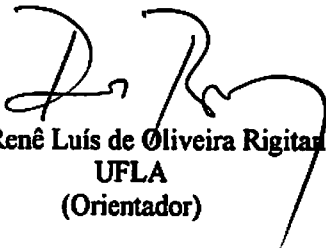
**SORÇÃO E DEGRADAÇÃO DO INSETICIDA THIAMETHOXAM EM
AMOSTRAS DE SOLOS DA REGIÃO DE LAVRAS-MG**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de "Mestre".

APROVADA em 26 de julho de 2004

Prof. Ruy Carvalho UFLA

Prof. José Maria de Lima UFLA


Prof. René Luis de Oliveira Rigitano
UFLA
(Orientador)

**LAVRAS
MINAS GERAIS-BRASIL**

Aos meus pais,

Darcy de Souza Maia e Adilson da Fonseca Urzedo

e a minha irmã,

Flávia Fonseca Maia de Urzedo,

pelo amor, apoio, carinho e dedicação sempre constantes.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade de realização do curso e à Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Professor Dr. Renê Luís de Oliveira Rigitano, pela valiosa orientação, ensinamentos, dedicação e amizade em todo o decorrer do curso.

Ao Professor Mário César Guerreiro, pela amizade, ensinamentos e sugestões ao trabalho.

Aos membros da banca examinadora, professores Dr. José Maria de Lima e Dr. Ruy Carvalho, pela disponibilidade, críticas e sugestões apresentadas para o melhoramento deste trabalho.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química, pelos ensinamentos, amizade e apoio.

Ao professor Dr. Augusto Ramalho de Morais, do Departamento de Ciências Exatas, pela boa vontade em nos ajudar na execução dos testes estatísticos.

Ao professor Dr. Carlos Alberto, pela colaboração e ensinamentos.

Ao técnico de Departamento de Entomologia, Anderson Vítor Gouveia, pela amizade e auxílio durante o tempo de convivência.

Ao Fábio e à Lisiane, que me acolheram como se eu fosse aluna do Departamento de Entomologia.

Ao Júlio de Nóbrega, que gentilmente cedeu algumas amostras de solos para a realização deste trabalho.

A Deus, por ter me guiado sempre para bons caminhos e me ajudado a vencer mais esta etapa de minha vida.

A meus pais, Adilson e Darcy e a minha irmã, Flávia, pelo amor e carinho que sempre me dedicaram e pelo apoio que sempre me deram em tudo,

inclusive na realização deste curso. Vocês são a força e o estímulo que tenho para tentar ser alguém melhor.

Ao Luiz Augusto, pelo carinho, compreensão e incentivo em todos estes anos de convivência.

À tia Dina, por suas orações sempre constantes.

Ao Nélio, pela amizade e apoio durante a realização deste trabalho.

À Da. Nely, que me acolheu com todo carinho em sua casa.

Aos amigos Luiz Carlos, Valéria, Lucília, Daniela, João, Priscila, Josimar, Paulo, Pedro, Mariana, Gilberto, Alexandre Anastácio, Tarcisinho, Daniele, Gal, Almir, Maraísa, Camila, Noeli, Gustavo, Flaviana, Mário, Nina, Débora, Fabiane, Leandro, Ana Elisa, Adriana, Débora, Kátia, Ricardo, Mauro, Robson, Cristiano, Alexandre Moura, Eveline, Flávio, Marcinho, Rodrigo, Vinícius, Nízio, Marcos, Ricardo (Entomologia), Rupert, Alan e Rita, pela agradável convivência, apoio nos momentos necessários e conhecimentos compartilhados durante o decorrer do curso.

Às demais pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram na realização deste trabalho. A todos, muito obrigada!

SUMÁRIO

	RESUMO	i
	ABSTRACT	ii
1	INTRODUÇÃO	01
2	REFERENCIAL TEÓRICO	02
2.1	Sorção de pesticidas em solos.....	02
2.2	Degradação de pesticidas em solos.....	06
2.2.1	Transformações abióticas.....	07
2.2.2	Transformações bióticas.....	08
2.2.3	Cinética de degradação.....	10
2.2.4	Fatores que influenciam na degradação de pesticidas em solos.....	12
2.3	Dissipação de pesticidas em solos.....	13
2.4	Calagem e fosfatagem do solo.....	16
2.5	O inseticida thiamethoxam.....	17
3	MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1	Sorção do thiamethoxam nos solos.....	20
3.1.1	Solos utilizados.....	20
3.1.2	Cinética de sorção do thiamethoxam.....	21
3.1.3	Isotermas de sorção/dessorção do thiamethoxam.....	21
3.1.4	Sorção do thiamethoxam em diferentes solos.....	22
3.2	Degradação do thiamethoxam nos solos.....	22
3.2.1	Solos utilizados.....	22
3.2.2	Implantação do experimento.....	23
3.2.3	Aplicação do thiamethoxam.....	24
3.2.4	Procedimento analítico.....	25
3.3	Condições operacionais do cromatógrafo.....	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	Sorção do thiamethoxam nos solos.....	26
4.1.1	Cinética de sorção.....	26
4.1.2	Isotermas de sorção e dessorção.....	27
4.1.3	Coefficientes de sorção do thiamethoxam em diferentes solos.....	30
4.2	Degradação do thiamethoxam.....	36
5	CONCLUSÕES	43
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

RESUMO

URZEDO, Ana Paula Fonseca Maia. Sorção e degradação do inseticida thiamethoxam em amostras de solos da região de Lavras-MG. Lavras: UFLA, 2004. 50 p. (Dissertação - Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)*

O inseticida thiamethoxam foi recentemente introduzido no Brasil para uso em várias culturas, incluindo o cafeeiro, onde o composto é recomendado para aplicação no solo. Como não há relatos de estudos sobre o destino do thiamethoxam em solos brasileiros, o presente trabalho foi conduzido com o objetivo de investigar a sorção e degradação desse inseticida em solos da região de Lavras, MG, de forma a permitir uma avaliação do potencial de lixiviação do composto nesses solos, em condições de campo. Os coeficientes de distribuição do thiamethoxam entre as fases sólida e aquosa dos solos foram determinados por meio de agitação de subamostras dos solos com soluções aquosas do composto. A degradação do thiamethoxam foi investigada em solos selecionados, por meio de incubações de subamostras desses solos, às quais aplicou-se o inseticida. A determinação quantitativa do thiamethoxam em amostras de água ou solo foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência, após extração dos resíduos com acetona, no caso de amostras de solo. Os resultados mostraram baixa sorção do thiamethoxam nos solos estudados e uma alta correlação do grau de sorção com os teores de matéria orgânica dos solos. Isotermas de sorção/dessorção do composto revelaram-se bem ajustadas ao modelo de Freundlich, com valores de $1/n$ em torno de 0,9. A sorção do thiamethoxam em hematita e goethita sintéticas e caulinita foi negligível. A dissipação do thiamethoxam nos solos estudados seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, com valores de meia-vida entre 117 e 301 dias, revelando uma alta estabilidade do composto nesses solos. A taxa de dissipação do thiamethoxam foi sensivelmente diminuída em subamostras de um Latossolo previamente submetidas à autoclavagem, mostrando que a atividade microbiana desempenha importante papel na degradação do composto. Os efeitos da calagem e ou fosfatagem do solo sobre a sorção e degradação do thiamethoxam em dois Latossolos são também descritos e discutidos. A baixa sorção e a alta estabilidade do thiamethoxam nos solos estudados mostraram um alto potencial de lixiviação do composto nesses solos, implicando em apreciáveis riscos de contaminação da água do lençol freático e minas d'água, com resíduos desse inseticida, em áreas em que o mesmo venha a ser utilizado.

* Comitê Orientador: René Luis de Oliveira Rigitano - UFLA (Orientador) e Mário César Guerreiro - UFLA (Co-orientador).

RESUMO

URZEDO, Ana Paula Fonseca Maia. Sorção e degradação do inseticida thiamethoxam em amostras de solos da região de Lavras-MG. Lavras: UFLA, 2004. 50 p. (Dissertação - Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)*

O inseticida thiamethoxam foi recentemente introduzido no Brasil para uso em várias culturas, incluindo o cafeeiro, onde o composto é recomendado para aplicação no solo. Como não há relatos de estudos sobre o destino do thiamethoxam em solos brasileiros, o presente trabalho foi conduzido com o objetivo de investigar a sorção e degradação desse inseticida em solos da região de Lavras, MG, de forma a permitir uma avaliação do potencial de lixiviação do composto nesses solos, em condições de campo. Os coeficientes de distribuição do thiamethoxam entre as fases sólida e aquosa dos solos foram determinados por meio de agitação de subamostras dos solos com soluções aquosas do composto. A degradação do thiamethoxam foi investigada em solos selecionados, por meio de incubações de subamostras desses solos, às quais aplicou-se o inseticida. A determinação quantitativa do thiamethoxam em amostras de água ou solo foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência, após extração dos resíduos com acetona, no caso de amostras de solo. Os resultados mostraram baixa sorção do thiamethoxam nos solos estudados e uma alta correlação do grau de sorção com os teores de matéria orgânica dos solos. Isotermas de sorção/dessorção do composto revelaram-se bem ajustadas ao modelo de Freundlich, com valores de $1/n$ em torno de 0,9. A sorção do thiamethoxam em hematita e goethita sintéticas e caulinita foi negligível. A dissipação do thiamethoxam nos solos estudados seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, com valores de meia-vida entre 117 e 301 dias, revelando uma alta estabilidade do composto nesses solos. A taxa de dissipação do thiamethoxam foi sensivelmente diminuída em subamostras de um Latossolo previamente submetidas à autoclavagem, mostrando que a atividade microbiana desempenha importante papel na degradação do composto. Os efeitos da calagem e ou fosfatagem do solo sobre a sorção e degradação do thiamethoxam em dois Latossolos são também descritos e discutidos. A baixa sorção e a alta estabilidade do thiamethoxam nos solos estudados mostraram um alto potencial de lixiviação do composto nesses solos, implicando em apreciáveis riscos de contaminação da água do lençol freático e minas d'água, com resíduos desse inseticida, em áreas em que o mesmo venha a ser utilizado.

* Comitê Orientador: Renê Luís de Oliveira Rigitano - UFLA (Orientador) e Mário César Guerreiro - UFLA (Co-orientador).

ABSTRACT

URZEDO, Ana Paula Fonseca Maia. Sorption and degradation of the insecticide thiamethoxam in soils samples from Lavras-MG, Brazil. Lavras: UFLA, 2004. 50 p. (M. Sc. Dissertation Agrochemistry and Agrobiochemistry)*

The insecticide thiamethoxam was recently introduced in Brazil for use on several crops. In coffee crops, this insecticide is applied in the soil, mainly to control the coffee leaf miner. Due to lack of studies on the fate of thiamethoxam in Brazilian soils, this work was carried out to assess the sorption and degradation of this insecticide in samples of soils from Lavras, MG, so that to allow an evaluation of its leaching potential in field conditions. The distribution coefficients (K_d) of thiamethoxam between the soil solids and aqueous phase were determined for each soil, using the batch method. The degradation of the insecticide was investigated in selected soils, through incubations of soil subsamples to which the compound was applied. The determinations of thiamethoxam in soil subsamples and in aqueous solutions were performed by HPLC, after extraction and purification. The results showed a linear correlation between K_d values and soil organic matter contents, with K_d values lower than 1.0 for the most representative soils of the region. Sorption/desorption isotherms were shown to be well fitted to Freundlich model, with $1/n$ values of about 0.9. Sorption of thiamethoxam on synthetic hematite and goethite, and on caulinite, was negligible. Dissipation of thiamethoxam in the studied soils closely followed first-order kinetics, with half-life values varying from 117 to 301 days, showing a slow rate of dissipation of the chemical in those soils. Dissipation rate was lower in sterilized soil subsamples, showing that microbial activity in the soil is an important factor affecting degradation of thiamethoxam in soils. The effects of liming and phosphate fertilization of the soil on the sorption and degradation of thiamethoxam are described and discussed. The observed high half-life and low K_d values of thiamethoxam in the soils indicate a high leaching potential of this insecticide in the soils, under field conditions.

* Adviser committee: René Luís de Oliveira Rigitano - UFLA (Adviser) and Mário César Guerreiro - UFLA (Co-adviser).

1 INTRODUÇÃO

Com o objetivo de aumentar a produção de alimentos e reduzir a ocorrência de pragas e doenças, o uso de pesticidas aumenta anualmente e as preocupações com seu destino no ambiente, bem como seus efeitos sobre os organismos não alvo, vêm se acentuando.

Apesar do conhecimento acumulado nas últimas décadas sobre o destino de pesticidas em solos, pouco ainda se sabe sobre seu comportamento em solos tropicais, quando comparado à vasta literatura a respeito do tema para solos de regiões temperadas. Esse fato deve ser o ponto-chave no momento da liberação desses produtos para a comercialização em países como o Brasil, que está entre os cinco principais consumidores de pesticidas do mundo (Correia, 2000). Outro motivo de alerta é o fato de já terem sido encontrados resíduos de muitos pesticidas em águas subsuperficiais de diferentes países (Riparbelli et al., 1996, Kolpin et al., 1998). Resíduos do inseticida/nematicida aldicarbe, extremamente tóxicos ao homem, foram encontrados em quantidades relativamente altas em poços e minas de água em algumas áreas agrícolas dos Estados Unidos (Domagalski & Dubrovsky, 1992). No Brasil, detectou-se a presença de resíduos de aldicarbe em manancial hídrico na região de Maria da Fé, MG (Rigitano & Gouvêa, 1995). Portanto, estudos sobre o destino de pesticidas em solos são essenciais para assegurar a qualidade de recursos hídricos.

O inseticida thiamethoxam, um composto químico da classe dos neonicotinóides, foi recentemente registrado no Brasil para o controle de pragas de várias culturas, especialmente do cafeeiro, onde o composto é aplicado via solo. O uso desse inseticida em regiões cafeeiras vem aumentando rapidamente, muito embora estudos sobre o seu destino em solos brasileiros sejam incipientes e ainda não tenham sido publicados. As propriedades físico-químicas do thiamethoxam indicam uma baixa sorção do composto nos colóides do solo e,

portanto, um alto potencial de lixiviação em solos. Dessa forma, fazem-se necessárias pesquisas acerca do comportamento do thiamethoxam em nossos solos para que se possa avaliar o risco de contaminação da água do subsolo e, eventualmente, de poços e minas d'água, com resíduos desse inseticida.

Em face do exposto, este trabalho foi conduzido com os seguintes objetivos:

- investigar a sorção do thiamethoxam em amostras de solos representativos do Brasil, coletados no município de Lavras, MG, bem como em hematita e goethita sintéticas e caulinita;
- investigar a influência da calagem, fosfatagem, atividade microbiana e umidade do solo sobre a degradação do inseticida thiamethoxam em amostras de Latossolos do município de Lavras, MG.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Sorção de pesticidas em solos

A mobilidade de pesticidas em solos está intimamente ligada à sorção dos mesmos nos colóides do solo. O termo sorção de pesticidas em solos refere-se a um processo geral de retenção dos compostos na fase sólida, sem distinção entre os processos específicos de adsorção, absorção e precipitação (Koskinen & Harper, 1990). A adsorção refere-se à atração das moléculas à superfície das partículas do solo; a absorção está relacionada à penetração das moléculas nos organismos do solo, enquanto que a precipitação refere-se à formação de uma fase sólida do composto no solo, resultante do acúmulo em camadas do mesmo na superfície das partículas. O processo de dessorção é aquele em que as moléculas do adsorbato são liberadas da fase sólida para a fase aquosa do solo.

A extensão da adsorção depende do tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente, podendo ser classificada em adsorção física ou química. A adsorção física caracteriza-se por envolver baixa energia ($83,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ou menos) e pela formação de múltiplas camadas adsorvidas. As interações intermoleculares ou mecanismos envolvidos neste tipo de adsorção são as forças de Van der Waals, forças dipolares, ligação de hidrogênio, trocas iônicas e de ligantes. Os processos químicos caracterizam-se por envolver ligações fortes, com energias variando de 209 a 460 kJ mol^{-1} , dependendo dos elementos e radicais envolvidos (Koskinen & Harper, 1990). Os mecanismos dominantes para adsorção química são as ligações covalentes e interações por transferência de cargas (Atkins, 1999; Lavorenti et al., 2003).

Tem sido demonstrado que a sorção de compostos não iônicos em solos ocorre principalmente na matéria orgânica presente nos mesmos (Briggs, 1981; Chiou, 1990; Canellas et al., 1999). Tal sorção é descrita como um fenômeno de partição. O termo partição refere-se à interação de moléculas orgânicas com a matéria orgânica, que é considerada um solvente orgânico no solo, com as moléculas orgânicas sendo distribuídas de forma homogênea na matéria orgânica do solo.

A sorção de pesticidas em solos tem sido frequentemente expressa por meio do coeficiente de distribuição (K_d) do composto entre as fases sólida e aquosa do solo: $K_d = C_s/C_e$, em que C_s é a concentração do composto na fase sólida do solo (mol/kg) e C_e sua concentração na solução de equilíbrio (mol/L) (Schwarzenbach, 1993). Quanto menor o valor de K_d , maior a proporção do composto disponível na solução do solo e, portanto, maior a sua mobilidade potencial. Esse coeficiente pode ser determinado em laboratório, a partir de misturas solo/solução aquosa do pesticida, submetidas à agitação por tempo determinado e subsequente centrifugação. A concentração do composto na fase sólida é calculada com base nas determinações de sua concentração na fase

aquosa antes e após a agitação. A normalização do coeficiente de distribuição (Kd) em função do teor de carbono orgânico do solo é dada por $K_{oc} = K_d \times 100/C_{orgânico}$, em que K_{oc} é o coeficiente de distribuição de uma dada substância por unidade percentual de carbono orgânico.

A quase totalidade dos inseticidas e fungicidas não tem caráter iônico ou ionizável. Briggs (1981) mediu a sorção de dezenas de compostos não ionizáveis, em diferentes solos da Inglaterra, tendo observado uma estreita correlação entre os valores de Kd dos compostos, o seu coeficiente de partição entre o octanol e a água (Kow) e o teor de matéria orgânica do solo: $K_d = 0,045 Kow^{0,52} MO (\%)$. Tal correlação implica que a sorção desses compostos em solos ocorre principalmente devido à partição hidrofóbica dos mesmos na matéria orgânica do solo. A vantagem dessa correlação é que se pode ter boa indicação da mobilidade potencial de um pesticida no solo, conhecendo-se apenas o seu valor de Kow e o teor de matéria orgânica do solo.

Outros trabalhos têm confirmado que a sorção de pesticidas se correlaciona com o teor de matéria orgânica do solo, como verificado para os pesticidas desetilatrizona, atrazina, triadimenol, demetoxianilazina, terbutilazina, bifeno e fluroxipir (Gao et al., 1998), para o 2,4-diclorofenoxiacético (Vieira et al., 1998), para o triadimenol (Carvalho et al., 2002), para o carbofuran (Worral et al., 2001). Felsot et al. (1979) estudaram a sorção e dessorção dos pesticidas aldicarbe, forato, paration, terbufós e clorpirifós em solos com diferentes conteúdos de matéria orgânica. Estes autores observaram que todos os inseticidas foram sorvidos em maior extensão à medida que o conteúdo de matéria orgânica dos solos aumentava. Além disso, no tratamento em que destruíram parcialmente a matéria orgânica dos solos utilizando-se H_2O_2 , houve acentuada redução da sorção.

Torrentes et al. (1997), ao estudarem a sorção do herbicida metolaclor em quatro materiais orgânicos de diferentes natureza e polaridade, lignina e

colágeno (menos polares), quitina e celulose (mais polares), verificaram que o pesticida pode ser sorvido aos materiais orgânicos por meio de diversas forças intermoleculares, que podem agir simultaneamente ou não, dependendo apenas das características do composto e do solvente. Para a ligação do composto com quitina ou celulose, as ligações presentes podem ser pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals ou transferência de carga. No caso da interação do metolaclor com lignina ou colágeno, a partição hidrofóbica do composto foi o principal mecanismo responsável pela sua sorção.

Diferentemente dos inseticidas e fungicidas, muitos herbicidas são compostos iônicos ou ionizáveis (ácidos ou bases fracas). No caso desses compostos, a presença de cargas, tanto na matéria orgânica como na fração mineral do solo, afeta a sua sorção em solos (Stevenson, 1994). Na fração mineral do solo, a sorção desses compostos é esperada ocorrer principalmente nas argilas, em função do menor tamanho das partículas e grande superfície específica.

A sorção de pesticidas nos solos tem sido mensurada, também, a partir de isotermas. Estas representam a variação da quantidade de adsorbato retido no adsorvente, em função da concentração de equilíbrio a uma temperatura constante (McBride, 1994). A isoterma de Freundlich é um dos modelos utilizados para quantificar a sorção, sendo sua equação dada por: $C_s = K_f C_e^{1/n}$, em que C_s é a concentração de equilíbrio na fase sólida do solo, K_f é a constante de Freundlich, C_e a concentração de equilíbrio em solução e $1/n$ é a medida do grau de interação adsorbato/adsorvente (Green & Karickhoff, 1990). Quando $1/n < 1$, tem-se a situação em que quanto maiores as concentrações do adsorbato, mais difícil se torna a sorção de moléculas adicionais. Isso pode ocorrer nos casos em que sítios específicos de ligação se tornam cheios ou em que os sítios restantes são menos atrativos às moléculas do adsorbato. Por outro lado, quando $1/n > 1$, moléculas previamente sorvidas levam a uma modificação na superfície,

favorecendo a sorção posterior. E quando $1/n$ é igual a 1, tem-se a situação em que a atratividade das moléculas do adsorbato às moléculas adsorventes permanece a mesma para qualquer nível de Cs, resultando em uma isoterma linear.

Vários trabalhos utilizaram a isoterma de Freundlich para estudar a sorção de pesticidas em solos. Singh (2002) investigou a sorção dos fungicidas hexaconazole, triadimefon e penconazole, tendo verificado que o coeficiente $1/n$ foi um pouco menor que 1 na maioria dos casos. Carvalho et al. (2002) observaram que as isotermas de Freundlich para sorção e dessorção do triadimenol em material de um solo Podzólico Vermelho-Amarelo foram praticamente coincidentes, indicando que os processos de sorção e dessorção são governados pelos mesmos mecanismos, pois as soluções apresentaram praticamente as mesmas relações no equilíbrio. Berglof et al. (2002) investigaram a sorção e dessorção de carbendazim e constataram que os valores de $1/n_{des}$ foram menores que os valores de $1/n_{ads}$, indicando a presença de histerese, ou seja, que diferentes forças estão envolvidas nos processos de sorção e dessorção desse pesticida no solo.

2.2 Degradação de pesticidas em solos

Uma vez no ambiente do solo, os pesticidas poderão passar por transformações em sua estrutura, sendo convertidos a um ou mais produtos por meio de reações de quebra ou formação de ligações. A transformação de um pesticida pode ser parcial, dando origem a subprodutos ativos ou não, ou pode ser total, dando origem a CO_2 , H_2O e íons. Esse último caso é referido como mineralização (Cox, 1997).

As transformações dos compostos no solo podem envolver processos abióticos (sem mediação de microrganismos) e bióticos (que são biologicamente mediados). Geralmente, esses processos ocorrem concomitantemente.

2.2.1 Transformações abióticas

A degradação não biológica é bastante importante na transformação de compostos orgânicos, apesar de seu papel muitas vezes não ser reconhecido devido à dificuldade de se distinguir experimentalmente os processos abióticos dos processos biológicos (McBride, 1994).

A transformação abiótica de um pesticida no solo ocorre quando a molécula é transformada pela ação de componentes físicos ou químicos do ambiente. Reações abióticas compreendem todas aquelas reações que não são enzimáticas, mas sim iniciadas por espécies químicas ou funções moleculares reativas do solo, ou por catálise de constituintes não-vivos do solo, tais como superfícies orgânicas ou minerais. Os grupos COOH , OH ou C=O , como exemplos, são radicais nucleofílicos de moléculas orgânicas do solo, os quais podem reagir com os pesticidas. Os radicais livres presentes no solo também podem reagir quimicamente com os pesticidas (Lavorenti et al., 2003).

Este tipo de transformação de pesticidas geralmente ocorre tanto na fase líquida como na interface das fases sólida/líquida do solo (Wolfe et al., 1990), uma vez que grande parte das reações é mediada pela água, que participa como o meio da reação, como reagente ou ambos (Khan, 1980).

Os pesticidas também podem ser susceptíveis à fotodecomposição. Moléculas orgânicas que absorvem energia luminosa com comprimento de onda abaixo de 285 nm podem sofrer transformações, pois a energia absorvida pode quebrar as ligações químicas dentro das moléculas (McBride, 1994). A extensão da fotodegradação depende do tempo de exposição, da intensidade, do

comprimento de onda da luz, do estado físico de pesticida, do pH da solução e da presença de água e de fotossensibilizadores (Khan, 1980). Apesar da fotodecomposição de pesticidas no ar ou na água ser de ocorrência comum, esse processo possui caráter menos significativo no solo, uma vez que os minerais e a matéria orgânica do solo absorvem fortemente a luz, bloqueando sua penetração além de uma camada muito fina da superfície (McBride, 1994).

A hidrólise, a oxidação, a redução e a isomerização são os processos mais comuns presentes na degradação abiótica. Tais reações podem ser catalisadas por diferentes caminhos, como por superfícies minerais, óxidos metálicos, íons metálicos, matéria orgânica e luz (Khan, 1980).

2.2.2 Transformações bióticas

A degradação biológica é reconhecida como o fator mais importante na degradação de pesticidas no solo. Assim, o termo biodegradação refere-se à transformação microbiológica de um composto orgânico, em função da produção de enzimas por microrganismos, as quais, em contato com as moléculas de pesticidas, dentro ou fora das células dos microrganismos, participam de uma série de reações, como oxidação, redução, hidrólise, desalquilação, descarboxilação, hidroxilação, metilação, desalcoilação, etc. A função dos microrganismos do solo na transformação de pesticidas tem sido demonstrada em vários trabalhos (Campbell et al., 1991; Hafez & Thiemann, 2003; Awasthi et al., 2000).

A atividade microbiana é influenciada pelas condições do solo, tais como pH, teor de água, temperatura, sistema de manejo, aeração e fertilidade do solo, como demonstrado pelo trabalho de Awasthi et al. (2000) para os isômeros do endossulfan. Basicamente, cinco processos estão envolvidos na transformação microbiana de pesticidas (Bollag & Liu, 1990):

- biodegradação (mineralização) – em que o pesticida serve como substrato para o desenvolvimento do microrganismo, sendo metabolizado a CO_2 e ou outros componentes inorgânicos;
- cometabolismo – os microrganismos, enquanto encontram-se desenvolvendo às custas de um outro substrato, são capazes de transformar o composto sem a produção de nutrientes ou energia desse processo. O cometabolismo pode levar a uma acumulação de produtos intermediários de toxidez menor ou maior que o composto original;
- polimerização ou conjugação – reações nas quais moléculas de pesticidas ligam-se a outros pesticidas, sendo mediadas por microrganismos;
- acumulação – os pesticidas são incorporados ao interior dos microrganismos;
- efeitos secundários da atividade microbiana – os pesticidas são transformados devido a mudanças no pH, condições de redox e formação de produtos reativos no meio terrestre e aquático, pela ação dos microrganismos.

A transformação microbiana de um pesticida pode envolver mais de um mecanismo. Vários produtos podem ser derivados de um composto inicial, dependendo dos parâmetros ambientais. Os processos de transformação podem ser mediados por um organismo ou pode resultar da ação de vários organismos (Bollag & Liu, 1990).

A adaptação dos microrganismos a determinados pesticidas é um processo comum no solo e tem sido verificada em muitos estudos. Nesse caso, em áreas com aplicações prévias de determinadas moléculas, a persistência dessas pode ser consideravelmente reduzida, devido a uma biodegradação acelerada do pesticida. Pelo fato da biodegradação decorrer, provavelmente, de processos catabólicos, a atividade e a biomassa de microrganismos

degradadores podem ser aumentadas em solos com sucessivas aplicações de um determinado pesticida (Cullimore, 1981; Racke, 1990).

2.2.3 Cinética de degradação

Uma das ferramentas utilizadas em estudos de degradação dos pesticidas em solos é a cinética química. A velocidade de uma reação química pode ser expressa com base nas concentrações dos reagentes do sistema: $r = k[A]^n \cdot [B]^m$, em que r é a velocidade da reação, k é a constante de velocidade e as letras n e m são números inteiros ou semi-inteiros, denominados ordens da reação. Esses números podem ser determinados apenas experimentalmente e a soma deles é denominada ordem global da reação. A constante de velocidade da reação, k , é influenciada pela natureza dos reagentes e é dependente da temperatura. Uma reação com constante de velocidade grande tem uma meia-vida curta. A meia-vida, $t_{1/2}$, de uma substância é o tempo necessário para sua concentração cair à metade do valor inicial.

A maior parte das reações segue geralmente os modelos matemáticos de primeira e segunda ordem (Atkins & Jones, 2001). A meia-vida de uma reação de primeira ordem é característica da reação e independe da concentração inicial dos reagentes. Dessa forma, o tempo de meia-vida para este tipo de reação é dado por: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (Atkins & Jones, 2001). Para testar se uma reação é de primeira ordem, plota-se em gráfico o logaritmo natural da concentração do reagente versus o tempo. O gráfico será linear se a reação for de primeira ordem e a inclinação da reta será igual ao negativo da constante de velocidade. Vários trabalhos relatam que a degradação de pesticidas seguiu uma cinética de primeira ordem, como aquelas de Bowman (1988) para o metolaclor, de Hafez

[REDACTED]

& Thiemann (2003) para diazinon e imidacloprid, e de Bromilow et al. (1999) para os fungicidas triadimenol, flutriafol, epoxiconazole e propiconazole.

O modelo de primeira ordem é o mais utilizado pelos pesquisadores na cinética de degradação dos pesticidas, graças à simplicidade da equação do tempo de meia-vida. Em outros modelos, como no decaimento de segunda ordem, o tempo de meia-vida já é dependente da concentração inicial e é dado

$$\text{por } t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}.$$

Os pesquisadores encontraram um modo de simplificar o problema de determinar e analisar leis de velocidade que dependam de mais de uma substância. Por exemplo, consideremos a reação $R_1 + R_2 \rightarrow P$, em que R_1 possui concentração cem vezes maior que R_2 e que P é o produto desta reação. Quando R_2 tiver reagido totalmente, a concentração de R_1 é quase a mesma do início da reação. Então, como a $[R_1]$ é praticamente constante, pode-se escrever a lei de velocidade para a reação da seguinte forma: $r = k[R_1][R_2] = k'[R_2]$, em que $k' = k[R_1]$ é uma outra constante.

A lei de velocidade é então efetivamente de primeira ordem, ou seja, pôde-se transformar a reação real de segunda ordem em uma reação de pseudo-primeira ordem. Uma reação de pseudo-primeira ordem é muito mais fácil de ser interpretada, pois sua velocidade depende apenas de uma substância (Atkins & Jones, 2001). De acordo com Bacci et al. (1989), a degradação de atrazine em solos segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, com $t_{1/2}$ de aproximadamente 50 dias.

Geralmente, as constantes de velocidade variam como uma função exponencial da temperatura, podendo ser expressa por meio da equação de Arrhenius: $k = A.e^{-E_a/RT}$, em que A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R a constante dos gases ideais e T a temperatura. Em muitas reações, quando a temperatura é aumentada, suas velocidades também aumentam. Um

acréscimo de 10°C acima da temperatura ambiente tipicamente dobra a velocidade de reação de espécies orgânicas em solução (Atkins & Jones, 2001).

2.2.4 Fatores que influenciam na degradação de pesticidas em solos

Entre os principais fatores que influenciam a degradação de pesticidas em solos estão a temperatura e a umidade. Além do efeito direto da temperatura sobre as reações químicas, o aumento da temperatura pode resultar em maior degradação de pesticidas, em decorrência do aumento da atividade dos microrganismos dos solos. Além disso, o aumento da temperatura pode diminuir a taxa de sorção de pesticidas, deixando-os mais disponíveis para a degradação na solução do solo. Diminuindo-se a umidade do solo, a taxa de degradação também é reduzida, seja pela redução da atividade microbiana ou pela dependência da água nos processos abióticos (Bromilow, 1980; Campbell et al., 1991; Diaz Diaz et al., 1995; Racke et al., 1997; Hafez & Thiemann, 2003; Awasthi et al., 2000).

Bromilow et al. (1999), por meio de ensaios de laboratório, estudaram a degradação dos fungicidas flutriafol, epoxiconazole, triadimefon e propiconazole em dois solos da Inglaterra, durante 720 dias, em diferentes condições de temperatura e umidade. Verificaram que as taxas de degradação desses pesticidas seguiram uma cinética de primeira ordem, em que seus tempos de meia-vida variaram de maneira discreta em função da umidade, mas mostraram um típico aumento na taxa de degradação com a variação da temperatura de 5°C para 18°C. Por exemplo, os valores de meia-vida do propiconazole para o solo argiloso foram iguais a 408 e 113 dias a 5°C e 18°C, respectivamente. A 10°C e a diferentes percentuais de umidade, os valores de meia-vida foram de 336, 195, 175 dias para 60%, 80% e 100% da capacidade de campo.

Em outro estudo, avaliando a degradação dos pesticidas aldicarbe e oxamil em solos de diferentes conteúdos de umidade e temperatura, Bromilow et al. (1980) observaram também que as taxas de degradação desses produtos foram menores em baixo conteúdo de umidade e decresceram marcavelmente quando a temperatura reduziu de 10°C para 5°C. O oxamil apresentou valores de meia-vida de 24,6 e 21,2 dias a 15°C para os teores de umidade de 5% e 10% da capacidade de campo, respectivamente. A 10% da capacidade de campo, nas temperaturas de 5°C e 10°C, os valores de meia-vida foram de 58,2 e 31,1 dias, respectivamente. O aldicarbe foi rapidamente oxidado em sulfóxido e sulfona de aldicarbe. Este composto também apresentou um aumento na taxa de degradação quando a temperatura foi elevada de 5°C para 10°C e as menores porcentagens da oxidação de aldicarbe em sulfóxido ocorreram nos percentuais de 5% de umidade.

Outros fatores, como o pH, matéria orgânica e o tipo de população microbiana do solo também podem interferir na degradação de pesticidas. Awasthi et al. (2000) verificaram que a degradação do endosulfam aumenta à medida em que o pH do solo se eleva. Campbell et al. (1991) verificaram que, mesmo em subsolos parcialmente esterilizados, a atividade microbiana ainda tem papel relevante na degradação de pesticidas. Hafez & Thiemann (2003) verificaram que os microrganismos do solo tiveram um alto efeito na taxa de degradação dos pesticidas diazinon e imidacloprid, tendo observado valores de meia-vida de 28 e 7 semanas para imidacloprid e 22 e 3 semanas para diazinon, em solos esterilizados e não esterilizados, respectivamente.

2.3 Dissipação de pesticidas em solos

O termo dissipação é bastante utilizado no estudo do comportamento de pesticidas em solos. Este termo refere-se à diminuição na quantidade do

muito voláteis; $10^{-2} \leq P \leq 10^{-1}$ Pa são medianamente voláteis; $10^{-5} \leq P \leq 10^{-3}$ Pa são pouco voláteis e $p < 10^{-6}$ não voláteis (Regitano, 2002).

2.4 Calagem e fosfatagem do solo

Para o uso agrícola de solos tropicais bastante intemperizados, faz-se necessário o uso de algumas práticas de manejo da fertilidade dos mesmos, como a calagem e a adubação fosfatada, objetivando, entre outros aspectos, a redução das condições de acidez e o aumento na disponibilização de nutrientes no solo. Tais práticas, por exercerem influências sobre alguns atributos do solo, podem ter relação direta ou indireta com as suas condições de permeabilidade, capacidade de sorção e atividade microbiana. Dessa forma, torna-se importante o estudo do efeito da calagem e fosfatagem no comportamento dos pesticidas, principalmente no que diz respeito à capacidade de sorção dessas moléculas, à taxa de degradação e ao potencial de lixiviação no solo.

Segundo Józefaciuk et al. (1996), após a aplicação de calcário, o processo primário que ocorre na matéria orgânica é a liberação do carbono orgânico para a solução do solo, devido a mudanças na sua composição iônica e aumento de cargas com o aumento do pH. Isto ocorre devido à dependência de ligações com o pH do solo. Por exemplo, ligações covalentes que ocorrem a pH neutro ou baixo mudam para ligação iônica com o seu aumento. Assim, o íon H^+ , que em pH ácido está covalentemente ligado a grupos fenólicos e carboxílicos, torna-se mais facilmente substituível com o aumento do pH. O aumento da quantidade de carbono orgânico dissolvido com o aumento do pH contribui para alterar os parâmetros de sorção na superfície das partículas, reduzindo a área superficial e a perda de sítios com alta energia de sorção, provavelmente devido à sucessiva lixiviação da matéria orgânica de natureza mais húmica (Józefaciuk et al., 1996). Diante disso, pode-se esperar que a

quantidade de moléculas de pesticida adsorvidas a essa fração também aumente em solução, sendo mais facilmente transportadas pela água no perfil do solo, elevando o risco de contaminação de águas subsuperficiais.

Da mesma forma, tem sido verificado que a calagem e a fosfatagem aumentam a atividade microbiana do solo, aumentando também a taxa de degradação de pesticidas, uma vez que a microbiota do solo (fungos, bactérias e outros microrganismos) tem sido considerada o principal fator a determinar a persistência de pesticidas nele (Roth & Pavan, 1991; Myers & Thien, 1991; Campbell et al., 1991; Hafez & Thiemann, 2003; Awasthi et al., 2000).

Aplicações de calcário e fosfato ao solo também influenciam em sua permeabilidade (Roth & Pavan, 1991; Myers & Thien, 1991). A permeabilidade do solo é um atributo físico que regula a facilidade de movimento de ar e água através de seu perfil. Silva et al. (2001) avaliaram as alterações de algumas propriedades físicas e hídricas de um Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito da adsorção de fósforo. Segundo os autores, a adsorção de P elevou os teores de argila dispersa em água e baixou o índice de floculação com conseqüente redução e aumento da macro e microporosidade, respectivamente. Além disso, a adsorção influenciou a retenção de água nas tensões correspondentes à capacidade de campo e ponto de murcha permanente, elevando os teores de água disponível.

* 2.5 O inseticida thiamethoxam

O thiamethoxam é um inseticida sistêmico capaz de penetrar nas raízes das plantas e ser translocado até as folhas, junto à corrente transpiratória, através dos vasos do xilema. É comercializado sob os nomes de Actara®, para aplicação no solo e pulverização foliar e Cruiser®, para o tratamento de sementes.

A fórmula estrutural da molécula do thiamethoxam (3-(2-cloro-tiazol-5-ilmetil-(1,3,5)oxadiazinan-4-ilideno-N-nitroamina), pode ser vista na Figura 1:

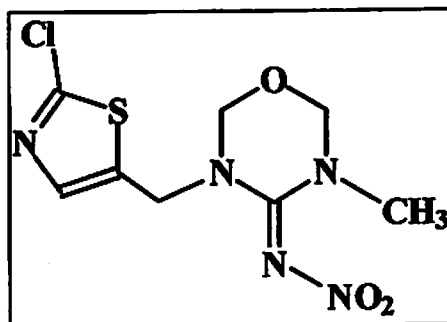


FIGURA 1. Estrutura química do thiamethoxam.

Algumas propriedades físicas e químicas do thiamethoxam podem ser vistas na Tabela 1 (Maienfisch et al., 2001b; Novartis, 1998).

TABELA 1. Propriedades físicas e químicas do thiamethoxam.

Propriedades	Thiamethoxam
Massa molar	291,7 g/mole
Estado físico	Cristalino
Ponto de fusão	139,1°C
Solubilidade em água a 25°C	4,1 g/L
Log Kow	-0,13

O controle de uma grande variedade de pragas, baixa taxa de aplicação no campo, excelente translocação na planta, flexibilidade quanto ao método de

aplicação e bom efeito residual sobre as culturas são algumas características do thiamethoxam (Maienfisch et al., 2001a; Maienfisch et al., 2001b).

O thiamethoxam é altamente tóxico a insetos e pouco tóxico a mamíferos, apresentando DL₅₀ para ratos (dose letal a 50% dos indivíduos tratados) em torno de 1500 mg/kg de peso corporal. Entretanto, o thiamethoxam é muito tóxico para certos invertebrados aquáticos (Novartis, [1998?])

Segundo Maienfisch et al. (2001b), o thiamethoxam é muito estável à hidrólise a pH 5,0 (meia-vida maior que um ano) e estável a pH 7,0 (meia-vida estimada de 200 a 300 dias), sendo mais instável a pH 9,0 (meia-vida de poucos dias). O thiamethoxam é moderadamente persistente no solo sob condições de fotodegradação, com meia-vida de 47 dias; já em condições de solo aeróbicas, na ausência de luz, o composto é persistente, com meia-vida de, pelo menos, 385 dias (Antunes-Kenyon & Kennedy, 2001).

De acordo com Robinson (2001), o tempo de meia-vida do thiamethoxam em material de um solo não especificado, em condições de laboratório e aeróbico, foi de aproximadamente 300 dias. Segundo esse mesmo autor, em condições de campo, o produto apresenta meia-vida entre 7 a 109 dias. Em amostras de um Latossolo da região de Lavras, MG, mantidas a 25°C e umidade a 80% da capacidade de campo, o thiamethoxam apresentou degradação muito lenta, com valores de meia-vida entre 173 e 533 dias (Amaral-Castro & Rigitano*)

Segundo Antunes-Kenyon & Kennedy (2001), o thiamethoxam possui propriedades e características associadas com os compostos químicos detectados em águas subterrâneas, pois um baixo valor do coeficiente de partição entre octanol e água ($\log K_{ow} = -0,13$) e persistência moderada a alta em solos são características de pesticidas com grande mobilidade potencial em solos.

* Amaral-Castro & Rigitano. Comunicação pessoal, 2004 (Universidade Federal de Lavras, Departamento de Entomologia, 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brasil).

Portanto, em função da esperada baixa sorção do thiamethoxam em solos, da indicação de sua elevada estabilidade e de sua grande utilização na atividade cafeeira, fazem-se necessárias pesquisas mais detalhadas sobre a degradação e sorção deste pesticida em nossos solos, de forma a permitir melhor avaliação dos riscos de contaminação de recursos hídricos e impactos ambientais que possa causar.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Sorção do thiamethoxam nos solos

3.1.1 Solos utilizados

Investigou-se a sorção do thiamethoxam em material de solo das classes Latossolo Vermelho Amarelo Distroférico-LVA_{df} (anteriormente chamado Latossolo Variação Una), Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico-LVA_d, Latossolo Vermelho Amarelo Húmico-LVA_h, Latossolo Vermelho Acriférico-LV_{wf} (anteriormente chamado Latossolo Roxo), Latossolo Vermelho Distrófico-LV_d (anteriormente chamado Latossolo Vermelho Escuro), Argissolo Vermelho Amarelo-PVA (anteriormente chamado Podzólico Vermelho Amarelo), Neossolo Quartzarênico-RQ (anteriormente chamado Areia Quartzosa), Cambissolo Háplico-CX (anteriormente chamado Cambissolo), Neossolo Flúvico-RU (anteriormente chamado Solo Aluvial), Gleissolo Háplico-GX (anteriormente chamado Glei pouco Húmico), Organossolo Mésico-OY (anteriormente chamado Turfa), Gleissolo Melânico-GM (anteriormente chamado Glei Húmico), coletados na região de Lavras, MG, bem como em hematita e goethita sintéticas e caulinita.

3.1.2 Cinética de sorção do thiamethoxam

A cinética de sorção do thiamethoxam em material do horizonte A do Latossolo Vermelho Amarelo Distroférico foi investigada medindo-se a concentração do composto em solução aquosa, mantida em agitação com subamostras desse solo, por 0, 1, 2, 4, 8 e 24 horas. Para cada tempo, 2 tubos de centrífuga de policarbono de 85 mL receberam 2 gramas de material de solo. Em seguida, foram adicionados aos tubos 5 mL de uma solução aquosa de thiamethoxam a 1 µg/mL, em 0,01 M de CaCl₂, para manutenção da força iônica do solo.

Os tubos foram colocados em uma mesa agitadora, sendo retiradas as duas repetições para cada um dos tempos especificados. Logo após, foram centrifugados a 11.000 g por 10 minutos a 25°C, retirando-se 2 a 3 mL da fase aquosa, que foi filtrada em filtro Millipore (filtro com membrana PTFE modificada para filtração de solventes orgânicos e aquosos, 0,45µm, 13 mm, não estéril), com auxílio de uma seringa de vidro e armazenada em freezer para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A concentração no solo foi calculada pela diferença entre a quantidade adicionada e aquela recuperada na suspensão.

3.1.3 Isotermas de sorção/dessorção do thiamethoxam

Para análise do efeito da concentração do thiamethoxam sobre sua sorção/dessorção em solos, foi utilizado material do horizonte A dos solos Latossolo Vermelho Amarelo Distroférico e Latossolo Vermelho Acriférico. Foram colocados 2 gramas destes solos secos ao ar em tubos de centrífuga e a cada um deles acrescentados 5 mL da solução de CaCl₂ 0,01 M, contendo

thiamethoxam nas concentrações 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 ug/mL. Cada concentração foi feita em duplicata.

A sorção do thiamethoxam foi medida seguindo-se o procedimento descrito no item anterior. Para o estudo de dessorção, após a realização da centrifugação e retirada da fase aquosa com auxílio de uma pipeta, foram adicionados 5 mL da solução 0,01 M de CaCl_2 aos tubos, que novamente foram mantidos sob agitação por mais 4 horas. Após esse tempo, as amostras foram novamente centrifugadas, retirando-se aproximadamente 3 mL da fase aquosa, que foi filtrada para posterior injeção em sistema de cromatografia líquida de alta resolução.

3.1.4 Sorção do thiamethoxam em diferentes solos

Foram pesados 2 gramas de cada solo (seco ao ar), os quais foram colocados em tubos de centrífuga de policarbono de 85 mL. A cada tubo adicionaram-se 5 mL de solução aquosa de thiamethoxam, a 1 ug/mL, em 0,01M de CaCl_2 . Este procedimento foi realizado em duplicata para cada solo estudado.

Os tubos foram tampados e mantidos em mesa agitadora por 4 horas em temperatura ambiente. Após, as amostras foram centrifugadas a 11.000 g por 10 minutos a 25°C. Recolheu-se a fase aquosa, a qual foi filtrada em filtro Millipore, com auxílio de uma seringa de vidro, e armazenada em freezer para posterior análise por CLAE.

3.2 Degradação do thiamethoxam nos solos

3.2.1 Solos utilizados

Foram coletadas amostras de solos das classes Latossolo Vermelho Amarelo Distroférico-LVA_{df} (anteriormente chamado Latossolo Variação Una), Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (LVA_d) e Latossolo Vermelho Distrófico-LV_d (anteriormente chamado Latossolo Vermelho Escuro), sob vegetação natural, localizados na região do Campo das Vertentes, MG. Amostras desses solos, correspondentes à profundidade de 0 a 20 cm, foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas em malha de 2 mm.

3.2.2 Implantação do experimento

Tendo conhecimento do grau de umidade das amostras, o qual foi determinado deixando-se o solo em estufa a 105°C durante 24 horas, uma quantidade correspondente a 50 g de solo seco foi acondicionada em copos de vidro do tipo americano. Para cada solo/tratamento foram preparadas 12 subamostras, correspondentes a 2 repetições e 6 datas de amostragem (0, 30, 60, 90, 120 e 210 dias após a aplicação do composto).

As amostras que continham LVA_{df}, LVA_d e LV_d tiveram sua umidade acertada para 19,4%, 27,3% e 27,3%, respectivamente, valores que correspondem à média entre o grau de umidade equivalente à capacidade de campo e ao ponto de murcha para cada solo, os quais foram determinados por métodos convencionais, no Departamento de Ciência do Solo da UFLA. No caso do solo LVA_{df}, conduziu-se um tratamento adicional, ajustando-se o grau de umidade a 30%, a fim de verificar a influência do aumento da umidade do solo sobre a degradação do thiamethoxam.

Para a investigação da influência da calagem e fosfatagem do solo sobre a sorção do thiamethoxam, foram utilizadas amostras do horizonte A de solos das classes LVA_d e LV_d. Parte das amostras destes solos foram incubadas com carbonato de cálcio (CaCO₃) durante um mês, com umidade mantida em torno

de 60% do volume total de poros. A dose de calcário aplicada foi determinada por meio da curva de incubação para estimativa da quantidade necessária para se elevar o pH a 6,5. Após esse período, metade das amostras que receberam calcário e parte das amostras que não receberam este tratamento, foram incubadas por mais um mês com fosfato ácido de potássio (KH_2PO_4), na dose estabelecida como sendo metade do valor da capacidade máxima de adsorção de fósforo, ou seja, a dose aplicada foi 550 e 1000 mg kg^{-1} , para o LVA_d e LV_b , respectivamente. Anteriormente à instalação do experimento, procedeu-se a leitura do pH de subamostras dos solos, após a agitação em solução de CaCl_2 0,01 M, na proporção solo/solução de 1:2,5. Tais tratamentos do solo foram feitos por Júlio César Azevedo Nóbrega, doutorando do Departamento de Ciência do Solo da UFLA, que gentilmente forneceu os materiais, os quais foram utilizados pelo mesmo em seu trabalho de tese (Nóbrega, 2004).

A fim de verificar a influência da atividade microbiana na degradação, doze subamostras de solo da classe LVA_{gr} tiveram sua umidade acertada previamente e foram colocadas em erlenmeyers, que foram devidamente tampados e autoclavados a 120°C por dois períodos de 30 minutos, com um intervalo de 8 horas entre os dois períodos, anteriormente à aplicação do composto.

3.2.3 Aplicação do thiamethoxam

As subamostras foram fortificadas com 0,25 mg de thiamethoxam por meio da aplicação de 1 mL de solução aquosa preparada com padrão analítico do mesmo. O composto foi uniformizado nas amostras com auxílio de um bastão de vidro e os copos foram tampados com papel alumínio perfurado para permitir a aeração e mantidos em câmaras climáticas a 25°C, com fotoperíodo de 12 horas. A concentração do thiamethoxam nas subamostras de solo, ou seja, 5 mg/kg, foi

estabelecida com base na dose de aplicação recomendada para o composto. As subamostras tiveram sua umidade controlada pela adição de água a cada 2 ou 3 dias, em quantidade calculada com base na pesagem dos copos.

3.2.4 Procedimento analítico

As amostras de solo foram acondicionadas em erlenmeyers de 500 mL, aos quais adicionaram-se 150 mL de acetona P.A. Os erlenmeyers foram mantidos em agitação durante 1 hora numa mesa agitadora e, em seguida, deixados em repouso por 2 horas para a decantação das partículas do solo.

Após a decantação, coletou-se uma alíquota de 1 mL do sobrenadante de cada amostra utilizando-se uma pipeta. A alíquota foi colocada em balão de fundo chato de 50 mL, no qual foi seca por meio de uma bomba de vácuo. Os resíduos foram dissolvidos em 5 mL da mistura água:acetonitrila (65:35), filtrados em filtro Millipore com o auxílio de uma seringa, para posterior injeção em sistema de cromatografia líquida de alta eficiência.

3.3 Condições operacionais do cromatógrafo

Para a determinação quantitativa do thiamethoxam foi utilizado um cromatógrafo líquido, modelo Agilent – série 1100, operando com detector de ultravioleta (255 nm). Utilizou-se uma coluna LiChroCART (25 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno), preenchida com LiChrospher RP-18, 5 µm. O fluxo da fase móvel (H₂O milli-Q/acetonitrila – 65/35) foi de 0,3 mL/min e o volume de injeção igual a 20 µL. Nestas condições, o tempo de retenção do thiamethoxam foi em torno de 7 minutos. A quantificação do produto foi realizada por meio da comparação das áreas dos picos nas amostras e

a área dos picos nos padrões. O padrão analítico utilizado foi obtido junto à Syngenta, tendo especificação de pureza acima de 99%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sorção do thiamethoxam nos solos

4.1.1 Cinética de sorção

O estudo da cinética de sorção do thiamethoxam em material do horizonte A do Latossolo Vermelho Amarelo Distroférico revelou que, após 1 hora, o conjunto solo-solução já havia alcançado o equilíbrio de sorção (Figura 2). Tal comportamento evidencia que o processo de sorção do thiamethoxam é relativamente rápido. Entretanto, por motivo de segurança, o tempo utilizado nos experimentos de sorção foi de 4 horas.

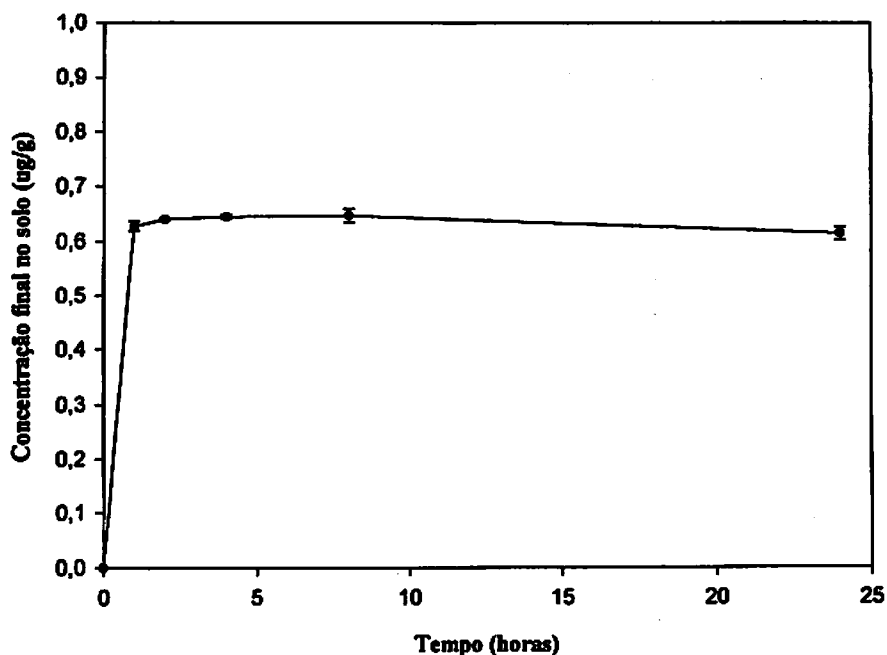


FIGURA 2. Efeito do tempo sobre a sorção do thiamethoxam em material do horizonte A de um Latossolo Vermelho Amarelo Distroférico.

4.1.2 Isotermas de sorção e dessorção

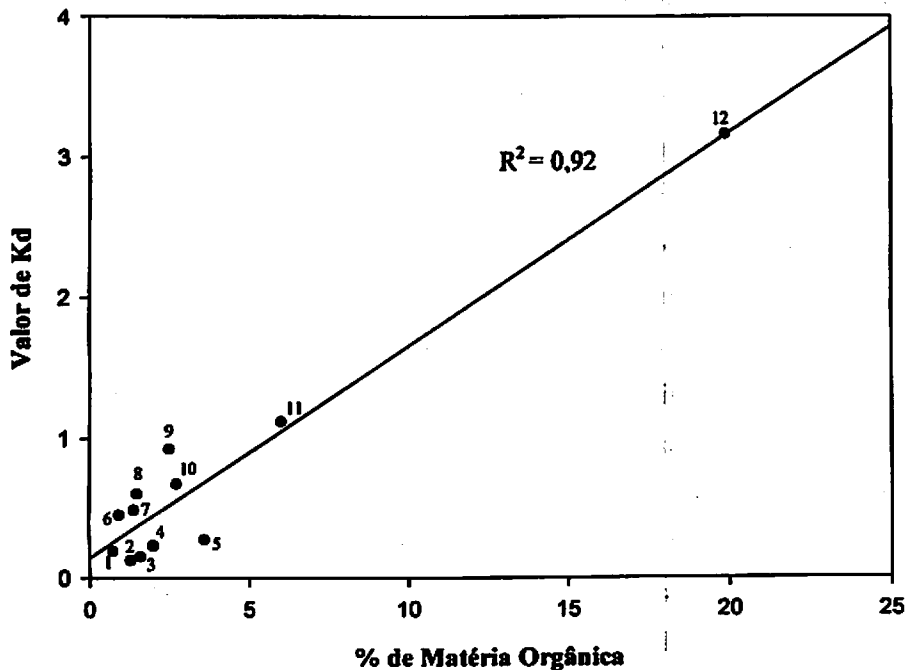
As isotermas de sorção e dessorção do thiamethoxam em amostras do horizonte A dos solos Latossolo Vermelho Amarelo Distroférico e Latossolo Vermelho Acriférico são apresentadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

Os resultados se ajustaram à equação empírica da isoterma de Freundlich: $\log x/m = \log K_f + 1/n \log C_e$, com valores de $1/n$ obtidos para a sorção do thiamethoxam de 0,89 e 0,86 para o LVA_{df} e LV_{wf}, respectivamente, indicando uma pequena variação no valor de K_d do composto, em função de sua concentração na solução. Segundo Hamaker & Thompson (1972) e Rao & Davidson (1980), o valor de $1/n$ para muitos compostos está comumente entre

4.1.3 Coeficientes de sorção do thiamethoxam em diferentes solos

Os resultados evidenciaram uma boa correlação linear entre os valores de K_d e o teor de matéria orgânica dos solos (Figura 5), mostrando que a interação do composto na matéria orgânica do solo é o principal mecanismo de sorção do mesmo nos solos estudados. Observa-se, no entanto, que os pontos correspondentes a 6,0% e 19,9% de matéria orgânica tiveram forte influência no ajuste linear e que houve uma apreciável variação nos valores de K_d , para solos com teores de matéria orgânica próximos. Dessa forma, os resultados mostraram que a natureza da matéria orgânica e ou outros atributos do solo afetam a sorção do thiamethoxam em solos.

Para solos com teores semelhantes de matéria orgânica, foram constatados valores de K_d maiores para os Latossolos e Argissolo Vermelho Amarelo, em relação aos outros solos. Os primeiros são reconhecidamente mais ricos em óxidos de ferro e alumínio (oxídicos), os quais, ligados à matéria orgânica do solo, neutralizam cargas negativas da mesma. Especula-se que a matéria orgânica nesses solos teria, então, menor tendência à solvatação pelas moléculas de água, permitindo maior interação com as moléculas do thiamethoxam, o que explicaria os maiores valores de K_d do composto nesses solos. Por outro lado, as diferenças nos valores de K_d entre os solos com teores semelhantes de matéria orgânica podem ser decorrentes de diferenças na natureza da matéria orgânica entre os solos. Nesse caso, uma maior polaridade da matéria orgânica nos Latossolos e Argissolo Vermelho Amarelo explicaria os maiores valores de K_d do thiamethoxam observados nesses solos, dada a natureza relativamente polar do composto ($K_{ow} = 0,76$).



- | | |
|--|---|
| 1-Argissolo Vermelho Amarelo Distroférico - Horizonte B | 2-Neossolo Quartzarênico - Horizonte A |
| 3-Cambissolo Háplico - Horizonte A | 4-Neossolo Flúvico - Horizonte A |
| 5-Gleissolo Háplico - Horizonte A | 6-Argissolo Vermelho Amarelo - Horizonte A |
| 6-Argissolo Vermelho Amarelo - Horizonte A | 7-Latossolo Vermelho Amarelo Húmico - Horizonte B |
| 8-Latossolo Vermelho Acriférico - Horizonte B | 9-Latossolo Vermelho Acriférico - Horizonte A |
| 10-Latossolo Vermelho Amarelo Distroférico - Horizonte A | 11-Organossolo Mésico - Horizonte A |
| 12-Gleissolo Melânico - Horizonte A | |

FIGURA 5. Relação entre os valores de Kd do thiamethoxam e o teor de matéria orgânica dos solos.

Uma alta correlação entre a sorção de compostos não iônicos e o teor de matéria orgânica do solo também foi observada por vários autores. Felsot et al. (1979) estudaram a sorção e dessorção de aldicarbe, forato, paration, terbufós e clorpirifós em cinco solos com diferentes conteúdos de matéria orgânica. Observaram que todos os inseticidas foram sorvidos em maior extensão à

medida que o conteúdo de matéria orgânica dos solos aumentava. Além disso, no tratamento em que destruíram parcialmente a matéria orgânica dos solos, utilizando-se H₂O₂, houve acentuada redução da sorção. Valores menores de k_f do fungicida triadimenol foram observados por Gao et al. (1998) quando a matéria orgânica foi removida do solo. Carvalho et al. (2002) observaram variação nos valores de K_d do triadimenol entre 0,8 a 3,5, em solos com teores de matéria orgânica variando entre 1,1% a 3,8%.

Com relação à sorção do thiamethoxam em componentes da fração mineral do solo, verificou-se que a sorção do composto nos minerais goethita, hematita e caulinita mostrou-se negligível, como pode ser visto pela Tabela 2. Dessa forma, ficou evidenciado que a sorção do thiamethoxam trata-se, principalmente, de um processo de partição do composto entre a solução aquosa e a matéria orgânica do solo. Anastácio (2003) observou que o triadimenol foi adsorvido em óxido de ferro, hematita e goethita, com isotermas do tipo “S” tendo sido observadas. Esse autor observou valores de 1/n acima de um, tendo atribuído os resultados à sorção cooperativa entre as moléculas. Diferentemente do thiamethoxam, o triadimenol é um composto lipofílico (log K_{ow} ≅ 3) e, portanto, tal fenômeno parece ser mais importante para compostos lipofílicos.

TABELA 2. Valores de K_d nos minerais.

Minerais	Valor de K _d
Goethita	-0,0123
Caulinita	-0,0047
Óxido de ferro	0,0319

Os coeficientes de distribuição do thiamethoxam por unidade de carbono orgânico (K_{oc}), nos diferentes solos estudados no presente trabalho, variaram de



12,8 a 80,8. Estes valores estão de acordo com os encontrados por Antunes-Kenyon & Kennedy (2001), de Koc de aproximadamente 70 para este produto em solo não especificado.

Os valores de Kd do thiamethoxam nos diferentes materiais de solo, bem como as estimativas desses valores, utilizando-se a equação $Kd = 0,045 Kow^{0,52} MO(\%)$ (Briggs, 1981), estão listadas na Tabela 3.

TABELA 3. Comparação entre os valores de Kd obtidos e os valores da equação de Briggs (1981).

Classes de solo/ Horizonte	Teor de MO (%)	Valores de Koc	Valores de Kd obtidos experimentalmente	Valores de Kd calculados pela equação de Briggs
GM-A	19,9	27,37	3,160	0,766
OY-A	6,0	32,04	1,115	0,231
GX-A	3,6	12,88	0,269	0,139
LVA-A	2,72	42,53	0,671	0,105
LV-A	2,5	63,64	0,922	0,096
RU-A	2,0	19,26	0,224	0,077
CX-A	1,6	15,89	0,148	0,062
LV-B	1,51	68,46	0,599	0,058
LVA-B	1,4	59,44	0,483	0,054
RQ-A	1,3	16,02	0,121	0,050
PVA-A	0,95	80,80	0,445	0,037
PVA-B	0,75	43,71	0,190	0,029

Observa-se que os valores de Kd encontrados foram superiores aos calculados usando-se a equação de Briggs (1981). Tal diferença indica que a referida equação não se ajusta bem no caso do thiamethoxam. É possível que tal diferença esteja relacionada a alguma característica peculiar do thiamethoxam, embora essa não seja clara. Alternativamente, é possível que a equação proposta por Briggs (1981) não apresente uma boa predição para o valor de Kd de

compostos muito polares como o thiamethoxam. Em suporte a essa segunda possibilidade, tem-se o fato da maioria dos compostos estudados por Briggs (1981) apresentar $\log K_{ow} > 0$, com apenas os compostos com $\log K_{ow} < 0$, aldicarbe sulfona e oxamil, terem sido estudados.

Bromilow et al. (1980) observaram valores de K_d do aldicarbe sulfona e do oxamil, em um solo da Inglaterra, cerca de 50% e 150% maiores do que os valores previstos pela equação de Briggs (1981). Baker et al. (2000) observaram que, para compostos mais lipofílicos, não há uma relação satisfatória entre K_{ow} e K_{oc} . Plotando-se $\log K_{ow}$ x $\log K_{oc}$ em gráfico, estes autores notaram uma mudança na inclinação da reta à medida que a hidrofobicidade aumenta. Portanto, segundo os autores, o coeficiente de partição octanol-água pode não levar a um bom prognóstico para o comportamento de pesticidas em solos, sobretudo para aqueles mais hidrofóbicos, com $\log K_{ow} > 5$.

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que o \log de K_{ow} pode não ser um bom indicador da sorção em solos, também no caso de compostos mais polares, assim como verificado por Baker et al. (2000), embora os autores não tenham estudado moléculas polares. Outra explicação para a diferença entre os valores de K_d previstos e observados estaria relacionada aos solos estudados neste trabalho, que são solos tropicais, diferentes daqueles estudados por Briggs (1981). Dessa forma, torna-se importante o aprofundamento desse assunto, bem como investigar melhor o comportamento de outros produtos com valor de K_{ow} semelhante ao do thiamethoxam, para verificar se os mesmos também não se adequam a equação de Briggs.

Sobre a influência da calagem na sorção do thiamethoxam, foi verificado que a calagem aumentou apreciavelmente a sorção do produto no LVA_0 ; no caso do LVA_6 , a calagem teve pouco efeito na sorção do composto (Tabela 4). A calagem provoca dispersão da matéria orgânica do solo e, conseqüentemente, mais sítios de interação dessa com o composto. Além disso,

o íon bivalente Ca^{2+} pode ligar-se aos sítios negativos da matéria orgânica, tornando-a menos sujeita à solvatação com a água (Prof. Dr. Mário César Guerreiro*) e, portanto, mais disponível para a interação com o thiamethoxam. O efeito mais expressivo da calagem no LV_d em relação ao LVA_d é atribuído, ao menos em parte, ao fato do primeiro apresentar maior teor de matéria orgânica, além de ser mais oxidico e, portanto, mais sujeito ao efeito dispersivo da calagem sobre a matéria orgânica.

TABELA 4. Efeito da calagem e fosfatagem sobre a sorção do thiamethoxam em solos das classes Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (LVA_d) e Latossolo Vermelho Distrófico (LV_d).

Classes de solo/ Tratamentos	Teor de MO (%)	Valores de Kd obtidos experimentalmente
$\text{LV}_d\text{-A /C0P0}$	4,0	0,492
$\text{LV}_d\text{-A /C1P0}$	4,2	0,756
$\text{LV}_d\text{-A /C0P1}$	4,3	0,274
$\text{LV}_d\text{-A /C1P1}$	4,2	0,353
$\text{LVA}_d\text{-A /C0P0}$	2,7	0,251
$\text{LVA}_d\text{-A /C1P0}$	2,4	0,232
$\text{LVA}_d\text{-A /C0P1}$	2,4	0,188
$\text{LVA}_d\text{-A /C1P1}$	2,3	0,174

C0 e P0 indicam sem calagem e fosfatagem, respectivamente.

Em relação ao efeito da fosfatagem sobre a sorção do thiamethoxam, pode-se observar que esta reduziu a retenção do composto em ambos os solos. Além disso, os resultados indicam que o efeito da calagem foi reduzido quando esta foi acompanhada da fosfatagem. O íon fosfato compete com a matéria orgânica do solo pelos sítios positivos dos óxidos de ferro e alumínio. Como o fosfato é um potente ligante para esses óxidos, aumenta-se o número de sítios

* Prof. Dr. Mário César Guerreiro. Comunicação pessoal, 2004 (UFLA- MG).

negativos disponíveis da matéria orgânica, aumentando sua solvatação com a água e tornando-a menos disponível para interação com o thiamethoxam.

Nóbrega (2004), ao estudar o efeito da calagem e fosfatagem na retenção do triadimenol em microcolunas de dois Latossolos, verificou que tanto a calagem quanto a fosfatagem tiveram pouco efeito na retenção do composto no LVA_b, ao passo que, no LV_b, esses tratamentos reduziram a retenção do composto. Tais efeitos diferentes da calagem e fosfatagem sobre a retenção do triadimenol, em relação àqueles aqui observados para a sorção do thiamethoxam nesses solos, especialmente no caso do LV_b, podem estar associados a um efeito polarizante da calagem e fosfatagem na matéria orgânica do solo, como, por exemplo, a transformação de ácidos húmicos a ácidos fúlvicos. Assim, a matéria orgânica mais polarizada tornar-se-ia mais receptiva de compostos polares e menos receptiva de compostos apolares, como o triadimenol ($\log K_{ow} \approx 3,0$).

4.2 Degradação do thiamethoxam

Os testes de recuperação do thiamethoxam em amostras de solo fortificadas revelaram uma eficiência média de $97 \pm 3\%$, mostrando a adequabilidade do método analítico utilizado. Os resultados obtidos nas análises das amostras de solo incubados com o composto foram corrigidos de acordo com tal porcentagem de recuperação. As curvas de degradação do thiamethoxam nos dois solos estudados, submetidos aos diferentes tratamentos, são apresentadas nas Figuras 6, 7 e 8, a seguir:

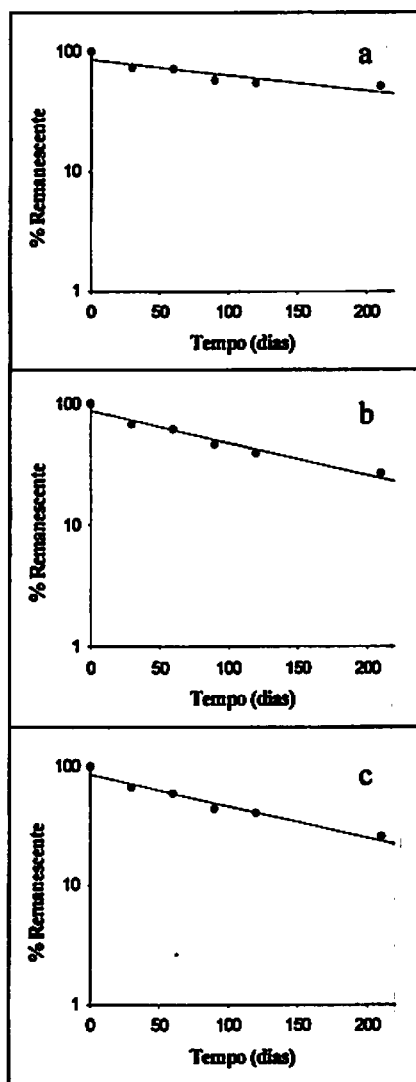


FIGURA 6. Degradação do thiamethoxam em amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo Distroférrico submetidas a diferentes tratamentos: a) solo esterilizado, com 19,4% de umidade; b) solo não esterilizado, com 19,4% de umidade; c) solo não esterilizado, com 30% de umidade.

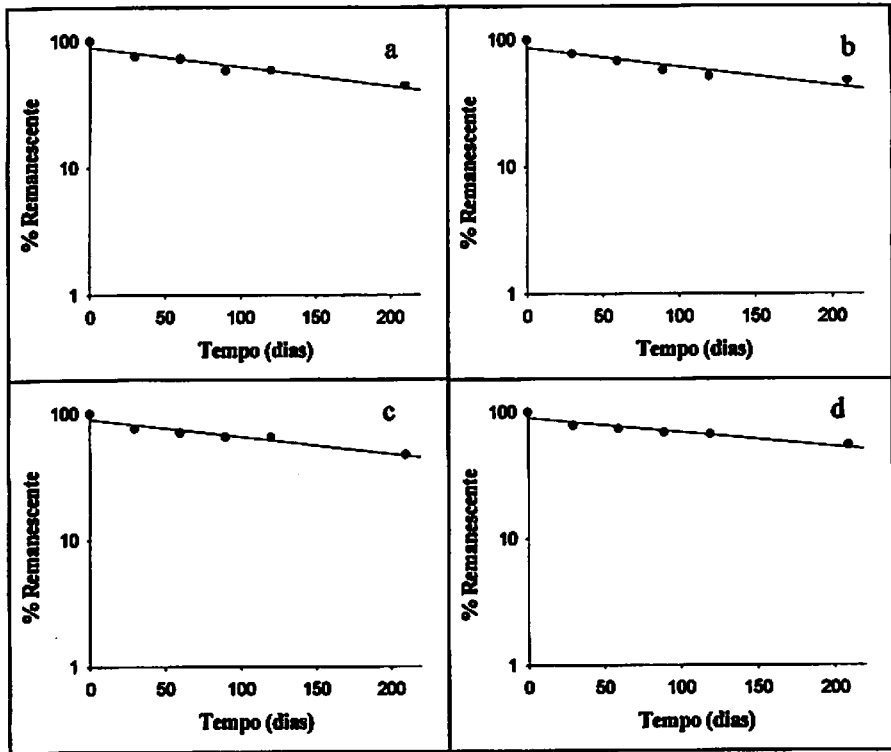


FIGURA 7. Degradação do thiamethoxam em amostras de um Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico submetidas a diferentes tratamentos: a) sem calagem e fosfatagem; b) sem calagem e com fosfatagem; c) com calagem e fosfatagem; d) com calagem e sem fosfatagem.

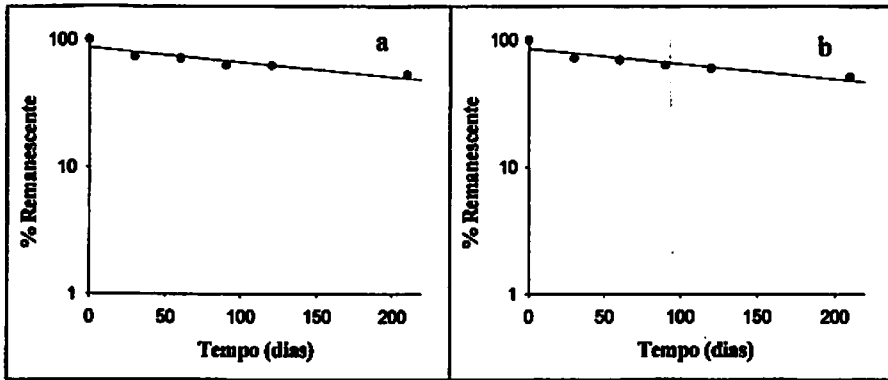


FIGURA 8. Degradação do thiamethoxam em amostras de um Latossolo Vermelho Distrófico submetidos à calagem (a) ou não (b).

Observando-se as Figuras de 6 a 8, verifica-se que a degradação do thiamethoxam mostrou-se logarítmica em função do tempo, indicando ter seguido uma cinética de pseudo-primeira ordem. Sendo a meia-vida dada pela equação $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ e de posse dos valores de k , dados pela equação de regressão $\ln C = -kt + \ln C_0$, têm-se os valores de meia-vida nos diferentes solos/tratamentos (Tabelas 5 e 6).

TABELA 5. Efeito da atividade microbiana e umidade do solo sobre a degradação do thiamethoxam em solo da classe Latossolo Vermelho Amarelo Distroférico.

Tratamento	Equação de regressão linear	R ²	Tempo de meia-vida (dias)
Solo esterilizado (19,4% de umidade)	$y = -0,0027x + 4,4101$	0,8227	257
Solo não esterilizado (19,4% de umidade)	$y = -0,0058x + 4,4261$	0,9686	120
Solo não esterilizado (30% de umidade)	$y = -0,0059x + 4,4215$	0,9698	117

TABELA 6. Efeito da calagem e fosfatagem sobre a degradação do thiamethoxam em solos das classes Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (LVA_d) e Latossolo Vermelho Distrófico (LV_d).

Solo/Tratamento	PH	Equação de regressão linear	R ²	Tempo de meia-vida (dias)
LVA _d / C0P0	4,1	$y = -0,0033x + 4,4555$	0,9461	210
LVA _d / C0P1	4,6	$y = -0,0032x + 4,4266$	0,8417	217
LVA _d / C1P1	5,6	$y = -0,0029x + 4,4667$	0,9595	239
LVA _d / C1P0	5,4	$y = -0,0023x + 4,4642$	0,9656	301
LV _d / C0P0	4,6	$y = -0,0025x + 4,4106$	0,8792	277
LV _d / C1P0	5,4	$y = -0,0023x + 4,4166$	0,8796	301

C0 e P0 indicam sem calagem e fosfatagem, respectivamente.

A análise estatística dos resultados, usando-se o programa BIOESTAT para teste de homogeneidade de equações de regressão, revelou não haver diferenças nas curvas de degradação do produto, quando comparados os dois níveis de umidade do solo ($p=0,9018$). Por outro lado, a degradação do composto em material de solo esterilizado foi bem mais lenta do que em material não esterilizado ($p=0,0001$), mostrando que a atividade microbiana é o mais importante fator a determinar a taxa de degradação do thiamethoxam em solos. Muitos trabalhos têm demonstrado ser a atividade microbiana o fator mais importante na degradação de pesticidas, como é o caso do diazinon e imidacloprid (Hafez & Thiemann, 2003) e o endosulfan (Awasthi et al., 2000).

Com relação aos efeitos da calagem e/ou fosfatagem, o teste de homogeneidade de equações de regressão revelou um valor de $p=0,7303$ para o efeito da calagem na degradação do composto no LVA_b, indicando que a calagem não afeta a degradação do thiamethoxam nesse solo. Por outro lado, os resultados obtidos para o solo LVA_d, analisados estatisticamente para efeito da calagem e ou fosfatagem, revelaram $p = 0,0031$ e $p = 0,8493$ para esses tratamentos, respectivamente, indicando que para este solo, a calagem teve efeito sobre a degradação do thiamethoxam e que o efeito da fosfatagem foi desprezível. Os valores mostrados na Tabela 6 também indicam que o efeito da calagem foi reduzido quando esta foi acompanhada da fosfatagem.

Como visto anteriormente, a calagem teve pouco efeito na sorção do thiamethoxam no LVA_b, de maneira que o efeito da calagem sobre a degradação do composto nesse solo não pode ser atribuído à maior disponibilização do mesmo na fase aquosa do solo. De acordo com a literatura, o thiamethoxam é hidrolisado mais facilmente a maiores valores de pH (Maienfisch et al., 2001b). No entanto, a análise da Tabela 6 mostra que, aumentando-se o pH do solo, houve um aumento nos valores de meia-vida. Assim, especula-se que a calagem

pode ter influenciado a atividade microbiana de ambos os solos, beneficiando microrganismos que não são bons degradadores do thiamethoxam.

Em relação à fosfatagem, evidenciou-se que, no tratamento em que essa foi feita isoladamente, seu efeito foi negligível. Entretanto, no tratamento em que foram feitas a calagem e a fosfatagem, verificou-se que a fosfatagem reduziu o efeito da calagem. Neste tratamento, pode ter havido a formação de fosfato de cálcio, que tem baixa solubilidade em água. Isso explicaria, ao menos em parte, o efeito antagônico da fosfatagem sobre o efeito da calagem na degradação do thiamethoxam no LVA_d .

Em todos os tratamentos aos quais o solo foi submetido, o thiamethoxam apresentou alta estabilidade. A elevada meia-vida do thiamethoxam também é atribuída à estabilidade estrutural do produto. Como se observa na Figura 1, há duplas ligações carbono-nitrogênio, além de enlaces nitrogênio-nitrogênio, os quais são de difícil rompimento (Shriver, 2003).

Observou-se que o tempo de meia-vida do produto no LVA_{dr} foi bem menor que para o LVA_d e LV_d . Tal diferença pode estar relacionada ao fato dos LVA_d e LV_d terem sido utilizados após os mesmos terem sido armazenados por alguns meses, enquanto que o LVA_{dr} foi utilizado logo após sua coleta em campo. Nesse caso, provavelmente, a microbiota dos solos armazenados teria sido afetada, diminuindo a taxa de degradação do composto.

De qualquer forma, a alta estabilidade do inseticida thiamethoxam nos solos aqui estudados, associada aos baixos valores de K_d do composto nos mesmos solos, indicam um alto potencial de lixiviação do thiamethoxam nesses solos. Apesar do composto apresentar baixa toxicidade a mamíferos, a contaminação de recursos hídricos com resíduos desse inseticida pode afetar organismos aquáticos, principalmente insetos e outros artrópodes. Assim, estudos sobre a lixiviação do thiamethoxam em solos brasileiros fazem-se

necessários para que se possa melhor avaliar os riscos de impactos ambientais que o mesmo possa causar.

5 CONCLUSÕES

O thiamethoxam revelou-se um inseticida com baixa sorção e alta estabilidade nos solos estudados, indicando tratar-se de um composto com alto potencial de lixiviação nesses solos, em condições de campo.

A sorção do thiamethoxam nos solos revelou-se dependente do teor e da natureza da matéria orgânica presente nos mesmos.

A interação do thiamethoxam com os minerais hematita e goethita sintéticos e caulinita foi negligível.

O efeito da calagem do solo sobre a sorção e degradação do thiamethoxam variou em função do tipo de solo.

A variação no grau de umidade do solo, na faixa de 20% a 30%, não teve efeito significativo sobre a degradação do composto.

A atividade microbiana revelou-se um importante fator a determinar a taxa de degradação do thiamethoxam em solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANASTÁCIO, A.S. **Interação de triadimenol com Latossolo Vermelho Distrófico típico e com minerais de argila.** 2003. 65 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

ANDRÉA, M.M.; WIENDL, F.M. Formation and biorelease of bound residues of pesticides in two Brazilian soils. I. ¹⁴C-Paration. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 30, n. 5, p. 687-694, maio 1995a.

ANDRÉA, M.M.; WIENDL, F.M. Formation and biorelease of bound residues of pesticides in two Brazilian soils. II. ¹⁴C-lindane. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 30, n. 5, p. 695-700, maio 1995b.

ANTUNES-KENYON, S.E.; KENNEDY, G. **Thiamethoxam: a new active ingredient review.** Massachusetts Pesticide Bureau, 2001.

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

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Porto Alegre: Bookman, 2001. 914 p.

AWASTHI, N.; AHUJA, R.; KUMAR, A. Factors influencing the degradation of soil applied endosulfan isomers. *Soil Biology & Biochemistry*, Índia, v. 32, n. 11/12, p. 1697-1705, oct. 2000.

BACCI, E.; RENZONI, A.; GAGGI, C.; CALAMARI, D.; FRANCHI, A.; VIGHI, M.; SEVERI, A. Models, field studies, laboratory experiments: an integrated approach to evaluate the environmental fate of atrazine (s-triazine herbicide). *Agriculture, Ecosystems and Environment*, Amsterdam, v. 27, n. 1/4, p. 513-522, nov. 1989.

BAKER, J.M.; MIHELICIC, J.R.; SHEA, E. Estimating Koc for persistent organic pollutants: limitations of correlations with Kow. *Chemosphere*, London, v. 41, p. 813-817, 2000.

BERGLÖF, T.; DUNG, T.V.; KYLIN, H.; NILSSON, I. Carbendazim sorption-desorption in Vietnamese soils. *Chemosphere*, London, v. 48, n. 3, p. 267-273, july 2002.

BOLLAG, J.M.; LIU, S.Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H.H. **Pesticide in soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: SSSA, 1990. p. 169-212.

BOWMAN, B.T. Mobility and persistence of metolachlor and aldicarb in field lysimeters. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 17, n. 4, p. 689-694, oct./dec. 1988.

BRIGGS, G.G. Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 29, n. 6, p. 1050-1059, june 1981.

BROMILOW, R.H. Factors affecting the application and use of nematicides in W. Europe. (A manual prepared for the Workshop sponsored by the Nematology Group of the Association of Applied Biologists held at Rothamsted Experimental Station. **Association of Applied Biologists: Nematicides**, Harpenden, p. 87-116, june 1980.

BROMILOW, R.H.; BAKER, J.J.; FREEMAN, M.A.; GOROG, K. The degradation of aldicarb and oxamyl in soil. **Pesticide Science**, Oxford, v. 11, n. 4, p. 371-378, 1980.

BROMILOW, R.H.; EVANS, A.A.; NICHOLLS, P.H. Factors affecting degradation rates of five triazole fungicides in two soil types: 1. Laboratory incubations. **Pesticide Science**, Oxford, v. 55, n. 12, p. 1129-1134, dec. 1999.

CAMPBELL, A.T.; NICHOLLS, P.H.; BROMILOW, R.H. Factors influencing rates of degradation of an arylamide in subsoils. **Pesticides in soils and water**, n. 47, 1991.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; SOBRINHO, N.M.B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo**. Porto Alegre: Genesis, 1999. 508 p.

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

CHIOU, C.T. Roles of organic matter, minerals, and moisture in sorption nonionic compounds and pesticides by soil. In: MACCARTHY, P. et al. **Humic**

substances in soil and crop sciences: selected readings. Madison: ASA/SSSA, 1990. p. 111-149.

CONNOLLY, R.D.; KENNEDY, I.R.; SILBURN, D.M.; SIMPSON, B.W.; FREEBAIM, D.M. Simulating endosulfan transport in runoff from cotton fields in Australia with the GLEAMS model. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 30, n. 3, p. 702-703, may/july 2001.

CORREIA, F.V. Distribuição e degradação do herbicida atrazina em solo Podzólico Vermelho-Amarelo sob condições de clima tropical úmido. 2000. 83 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

COX, C. Chlorothalonyl. *Journal of Pesticide Reform*, Eugene, v. 17, p. 14-20, 1997

CULLIMORE, D.R. The enumeration of 2,4-D degraders in Saskatchewan soils. *Weed Science*, Champaign, v. 29, n. 4, p. 440-443, 1981.

DIAZ DIAZ, R.; GAGGI, C.; SANCHEZ-HERNANDEZ, J.C.; BACCI, E. The role of soil and active ingredient properties in degradation of pesticides: a preliminary assessment. *Chemosphere*, Oxford, v. 30, n. 12, p. 2375-2386, june 1995.

DING, G.W.; NOVAK, J.M.; HERBERT, S.; XING, B. Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. *Chemosphere*, Oxford, v. 48, n. 9, p. 897-904, sept. 2002.

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

ENFIELD, C.G.; YATES, S.R. Organic chemical transport to groundwater. In: CHENG, H.H. *Pesticides in soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison: SSSA, 1990. cap. 8, p. 271-302.

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.

FURH, F.; OPHOFF, H.; BURAUER, P.; WANNER, U.; HAIDER, K. Modification of the definition of bound residues. In: FURH, F.; OPHOFF, H. *Bound residue in soil*. Weinheim: Wiley-VHC, 1998. p. 175-176.

GAO, J.P.; MAGUHN, J.; SPITZAUER, P.; KETRUP, A. Sorption in the sediment of the teufelsweisher pond (Southern Germany). I: equilibrium assessments, effects of organic carbon content and pH. *Water Research*, London, v. 32, n. 5, p. 1622-1672, may 1998.

GREEN, R.E.; KARICKHOFF, S.W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H.H. *Pesticides in soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison: SSSA, 1990. cap. 4, p. 79-101.

HAFEZ, H.F.H.; THIEMANN, W.H.P. Persistence and biodegradation of diazinon and imidacloprid in soil. Disponível em: <<http://www.pesticidechemistry12.org/proceeding12/035-042%20Hafez-35.pdf>> acesso em: dez. 2003.

HAMAKER, J.W.; THOMPSON, J.M. Adsorption. In: GORING, C.A.I.; HAMAKER, J.W. *Organic chemicals in the soil environment*, New York, v. 1, p. 49-143, 1972.

HERWIG, U.; KLUMPP, E.; NARRES, H.; SCHWUGER, M.J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science*, Amsterdam, v. 18, n. 5/6, p. 211-222, nov. 2001.

JÓZEFACIUK, G.; SOKOLOWSKA, Z.; HAJNOS, M.; HOFFMANN, C.; RENGER, M. Large effect of leaching of doc on water adsorption properties of a sandy soil. *Geoderma*, Amsterdam, v. 74, n. 1/2, p. 125-137, nov. 1996.

KHAN, S.U. *Pesticide in the soil environment*. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1980. 240 p.

KOLPIN, D.W.; BARBASH, J.E.; GILLION, R.J. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from the National Water-Quality Assessment Program. *Environmental Science and Technology*, Washington, v. 32, n. 5, p. 558-556, mar. 1998.

KONDA, L.N.; PASTOR, Z. Environmental distribution of acetochlor, atrazine, chlorpyrifos, and propirochlor under field conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 49, n. 8, p. 3859-3863, aug. 2001.

KOSKINEN, W.C.; HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H.H. *Pesticide in soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison: SSSA, 1990. p. 51-78.

LAVORENTI, A. Remobilização e transporte de resíduos ligados de pesticidas ao solo. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO-ASPECTOS PRÁTICOS E AMBIENTAIS, 1, 2002, São Paulo. Resumos... São Paulo: ESALQ, 2002. 96 p.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B. Tópicos em ciência do solo. Piracicaba, ESALQ, v. 3, 2003.

MAIENFISCH, P.; ANGST, M.; BRANDL, F.; FISCHER, W.; HOFER, D.; KAYSER, H.; KOBEL, W.; RINDLISBACHER, A.; SENN, R.; STEINEMANN, A.; WIDMER, H. Chemistry and biology of thiamethoxam: a second generation neonicotinoid. *Pest Management Science*, Sussex, v. 57, n. 10, p. 906-913, oct. 2001b.

MAIENFISCH, P.; HUERLIMANN, H.; RINDLISBACHER, A.; GSELL, L.; DETTWILER, H.; HAETTENSCHWILER, J.; SIEGER, E.; WALTI, M. The discovery of thiamethoxam: a second-generation neonicotinoid. *Pest Management Science*, Sussex, v. 57, p. 165-176, 2001a.

McBRIDE, M.B. *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

MYERS, R.; THIEN, S.J. Soil permeability in an ammonium and phosphorus application zone. *Soil Science Society of American Journal*, Madison, v. 55, n. 3, p. 866-871, may/june 1991.

NICHOLLS, P.; EVANS, A.A. Adsorption and movement in soil of chorsulfuron and other weak acids. In: BRITISH CROP PROTECTION CONFERENCE - WEEDS, 1985, v. 3, p. 333-339.

NÓBREGA, J.C.A. Calagem e fosfatagem na retenção e mobilidade do fungicida triadimenol em amostras de Latossolos. 2004. 96 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

NOVARTIS, Thiamethoxam 250 WG, São Paulo, [1998].

PASQUARELL, G.C.; BOYER, D.G. Herbicides in Karst groundwater in southeast West Virginia. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 25, n. 4, p. 755-765, july/aug. 1996.

RACKE, K.D. Pesticide in the soil microbial ecosystem. In: RACKE, K.D.; COATS, J.R. **Enhanced biodegradation of pesticides in the environment**. Washington: ACS, 1990. p. 1-12.

RACKE, K.D.; SKIDMORE, M.; HAMILTON, D.; UNSWORTH, J.B.; MIYAMOTO, J.; COHEN, S.Z. Pesticide fate in tropical soils. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 69, n. 6, p. 1349-1371, June 1997.

RAO, P.S.C.; DAVIDSON, J.M. Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in non-point source and adsorbed phase. In: VERCASH, M.R.; DAVIDSON, J.M. **Environmental impact of nonpoint source pollution**. An Arbor: Science Publications, 1980. p. 23-67.

REGITANO, J.B. Propriedades físico-químicas dos defensivos e seu destino no ambiente. In: SIMPÓSIO SOBRE DINÂMICA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NO SOLO-ASPECTOS PRÁTICOS E AMBIENTAIS, 1, 2002, São Paulo. Resumos... São Paulo: ESALQ, 2002. 96 p.

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

RIPARBELLI, C.; SCALVINI, C.; BERSANI, M.; AUTERI, D.; AZIMONTI, G.; MARONI, M.; SALAMANA, M. Groundwater contamination from herbicides in the region of Lombardy Italy. Period 1986-1993. In: THE ENVIRONMENTAL FATE OF XENOBIOTICS, 10, 1996, Piacenza, Italy. **Proceedings...** Symposium Pesticide Chemistry, Castelnuovo Fogliani, Piacenza, Italy, 1996. p. 559-566.

ROBINSON, P. Evaluation of the new active thiamethoxam in the product Cruiser 350 fs insecticide seed treatment. Australia: National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, 2001.

ROTH, C.H.; PAVAN, M.A. Effects of lime and gypsum on clay dispersion and infiltration in samples of a Brazilian oxisol. **Geoderma**, Amsterdam, v. 48, n. 3/4, p. 351-361, May 1991.

SCHUZ, R. Comparison of spray drift and runoff related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens river, South African. **Chemosphere**, Oxford, v. 45, p. 543-551, 2001.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. **Environmental Organic Chemistry**. New York: J. Wiley, 1993. 681 p.

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

SILVA, R.B.; LIMA, J.M.; DIAS JUNIOR, M.S.; SILVA, F.A.M. Alterações de propriedades físicas e hídricas de um Latossolo Vermelho Distrófico pela adsorção de fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 4, p. 791-798, 2001.

SINGH, N. Sorption behavior of triazole fungicides in Indian soils and its correlation with soil properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 50, n. 22, p. 6434-6439, oct. 2002.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: John Wiley & Sons, 1994.

TORRENTS, A.; JAYASUNDRA, S.; SCHMIDT, W.J. Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticides. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 45, n. 8, p. 3320-3325, aug. 1997.

VIEIRA, E.M.; PRADO, A.L.G.S.; LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M.O.O.R. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, Brasília, v. 22, n. 3, p. 305-308, nov. 1998.

WOLFE, N.L.; MINGELGRIN, U.; MILLER, G.C. Abiotic transformations in water, sediments and soil. In: Cheng, H.H. (Ed.). **Pesticide in soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: SSSA, 1990. p. 103-168.

WORRALL, F.; FERNANDEZ-PEREZ, M.; JOHNSON, A.C.; FLORES-CESPEREDES, F.; GONZALEZ-PRADAS, E. Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. **Journal of Contaminant Hidrology**, Amsterdam, v. 49, n. 3/4, p. 241-262, june 2001.