

ALEXANDRE LEITE E LOPES

**MOBILIDADE DO DISSULFOTON, DE SEUS PRODUTOS DE
DEGRADAÇÃO E DO TRIADIMENOL EM LATOSSOLO VERMELHO-
AMARELO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de "Magister Scientiae".

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
OUTUBRO - 2000

ALEXANDRE LEITE E LOPES

**MOBILIDADE DO DISSULFOTON, DE SEUS PRODUTOS DE
DEGRADAÇÃO E DO TRIADIMENOL EM LATOSSOLO VERMELHO-
AMARELO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de "Magister Scientiae".

APROVADA: 11 de agosto de 2000.

Prof. José Humberto de Queiroz
(Conselheiro)

Prof. Waldir José Pinheiro Reis

Prof. Per Christian Braathen

Prof^ª. Elita Duarte Costa

Prof^ª Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
(Orientadora)

A Deus.

Aos meus pais José Lopes e Arlinda.

Aos meus irmãos José Milton, Geraldo Eustáquio, Cristina,

Emílio, Vânia e Carlos Eduardo.

À minha avó Conceição.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

À professora Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, pela orientação e, muito mais, por ter demonstrado confiança e acreditado em minha capacidade, pela amizade, pelo carinho e pela disponibilidade durante toda a execução deste trabalho.

Ao professor Antônio Augusto Neves, que esteve sempre disponível para solucionar dúvidas, pelas idéias, críticas e opiniões sobre o trabalho e, muito mais, pela amizade.

Ao professor José Humberto de Queiroz, pelas sugestões e alterações feitas nesta tese.

Aos professores Waldir José Pinheiro Reis, Per Christian Braathen e Elita Duarte Costa, pela participação na banca examinadora e pelas sugestões e críticas para a melhoria deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial a Lucinha, Dona Onezina e José Luiz, pela colaboração e pelos momentos de descontração.

A todos os amigos do Laboratório de Química Analítica (LAQUA) Eduarda, Paulo, Ana Maria, Nilva, Raquel, Araceli, Leonardo Hamacher, Anízio, Karine, Elenice, Fábio e Simone, pela convivência, ajuda e amizade.

Aos colegas Marta, Carla, Márcia, Madson e Lourdes, pela atenção e amizade.

Aos amigos conquistados durante esta etapa, Eduarda, Luciana, Cristina Rocha, Renilton e Eduardo, pela força e, sobretudo, pela grande amizade.

A toda a minha família, em especial aos meus pais José Lopes e Arlinda, pelo apoio e incentivo.

A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a execução deste trabalho.

BIOGRAFIA

ALEXANDRE LEITE E LOPES, filho de José Lopes Filho e Arlinda de Souza Leite e Lopes, nasceu no dia 6 de março de 1975, na cidade de Virgolândia, Minas Gerais.

Em 1993, ingressou no Curso de Química Industrial da Universidade Vale do Rio Doce, diplomando-se em abril de 1997, com o título de Bacharel em Química Industrial.

No primeiro semestre de 1998, ingressou no Programa de Pós-Graduação, em nível de Mestrado, em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em 11 de agosto de 2000.

CONTEÚDO

	Página
EXTRATO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Utilização de agrotóxicos na agricultura.....	4
2.2. Controle de pragas e doenças na agricultura.....	6
2.3. Comportamento dos agrotóxicos no solo.....	9
2.3.1. Persistência e degradação.....	10
2.3.2. Movimento e lixiviação	15
2.4. Limites permissíveis de resíduos	21
2.5. Avaliação dos resíduos de agrotóxicos	21
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.1. Coleta e identificação das amostras.....	23
3.2. Estabelecimento das condições de análise.....	24
3.3. Preparo de soluções-padrão.....	24
3.4. Eficiência do método analítico.....	25
3.4.1. Determinação dos limites de detecção do dissulfoton e de seus produtos de degradação e do triadimenol.....	25

3.4.2. Determinação da linearidade de resposta do detector.....	25
3.4.3. Otimização das técnicas de extração dos princípios ativos e de seus metabólitos nas amostras.....	26
3.4.3.1. Amostras de solo.....	26
3.4.3.1.1. Escolha do solvente extrator.....	26
3.4.3.1.2. Determinação do tempo de extração	27
3.4.3.2. Escolha do solvente extrator para amostras de água.....	27
3.4.4. Eficiência da extração.....	28
3.4.4.1. Amostras de solo.....	28
3.4.4.2. Amostras de água.....	28
3.4.5. Determinação do peso seco das amostras.....	29
3.5. Determinação do teor dos princípios ativos no produto comercial.....	29
3.6. Estudo da percolação dos princípios ativos triadimenol e dissulfoton e de seus produtos de degradação no solo.....	30
3.7. Análise das amostras.....	32
3.7.1. Amostras de solo.....	33
3.7.2. Amostras de água.....	33
3.8. Quantificação dos princípios ativos e de seus produtos de degradação.....	33
3.9. Cálculo da percentagem dos produtos de degradação do dissulfoton.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1. Caracterização da amostra de solo.....	36
4.2. Análise cromatográfica dos produtos estudados.....	38
4.2.1. Limite de detecção dos compostos estudados.....	39
4.2.2. Linearidade de resposta do detector.....	40
4.3. Determinação da concentração dos princípios ativos triadimenol + dissulfoton no produto comercial.....	41
4.4. Otimização da técnica de extração do dissulfoton e de seus produtos de degradação em amostras de solo e de água.....	42

4.4.1. Amostras de solo.....	42
4.4.1.1. Escolha do solvente extrator.....	42
4.4.1.2. Tempo de extração.....	44
4.4.2. Amostras de água.....	45
4.5. Percentagem de recuperação dos produtos, pela técnica otimizada, em função da concentração.....	47
4.5.1. Amostras de solo.....	47
4.5.2. Amostras de água.....	48
4.6. Estudo da percolação e degradação dos princípios ativos.....	50
4.6.1. Avaliação da percolação do dissulfoton e de seus produtos de degradação no solo.....	51
4.6.1.1. Percolação do dissulfoton.....	57
4.6.1.2. Percolação dos produtos de degradação do dissulfoton.....	58
4.6.1.3. Avaliação global da degradação do dissulfoton	65
4.6.2. Avaliação da percolação do triadimenol.....	68
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

EXTRATO

LOPES, Alexandre Leite e, M.S., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2000. **Mobilidade do dissulfoton, de seus produtos de degradação e do triadimenol em Latossolo Vermelho-Amarelo.** Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Conselheiros: José Humberto de Queiroz e Laércio Zambolim.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a movimentação do dissulfoton, de seus produtos de degradação e do triadimenol, estudando-se a percolação desses compostos em amostras de solo da região de Viçosa, MG. No estudo da percolação, foram preparadas 10 séries de colunas de tubo de PVC empacotadas com solo, onde foi aplicada uma dosagem equivalente a 70 kg/ha do produto comercial contendo os princípios ativos dissulfoton e triadimenol. Sobre as colunas, foram feitas simulações de chuva equivalente a 35 mm de precipitação pluviométrica durante 90 dias, em intervalos de 10 dias. A avaliação da mobilidade desses compostos foi feita pela análise dos seus resíduos no solo e na água percolada. Inicialmente, foram realizados testes para avaliar a eficiência da técnica de extração do dissulfoton, de seus produtos de oxidação e do triadimenol em amostras de solo e de água. Os compostos foram extraídos das amostras de solo com acetona e das amostras de água com diclorometano, permitindo analisar, simultaneamente, todos os compostos com rendimentos satisfatórios. A

quantificação dos resíduos presentes nos extratos das amostras foi feita em um cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama. Os resultados indicaram que os princípios ativos dissulfoton e triadimenol não foram lixiviados abaixo dos 5 cm da coluna de solo. O dissulfoton rapidamente foi oxidado para dissulfoton sulfóxido e dissulfoton sulfona e, após 60 dias, para análogo oxigenado do dissulfoton sulfona. O dissulfoton sulfona percolou os 15 cm da coluna de solo, sendo detectado na água de percolação após 40 dias de experimento, mas os teores encontrados na água ficaram em torno de 1%. O análogo oxigenado do dissulfoton sulfona foi detectado após 60 dias ao longo da coluna de solo em quantidades variando entre 11 e 18% da dosagem de dissulfoton aplicada, mas não o foi na água percolada.

ABSTRACT

LOPES, Alexandre Leite e, M.S., Universidade Federal de Viçosa, october 2000.
Mobility of disulfoton, its degradation products and of triadimenol in Red-Yellow Latosol. Adviser: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.
Committee members: José Humberto de Queiroz and Laércio Zambolim.

The purpose of this study was to evaluate the motion of disulfoton, its degradation products and triadimenol, investigating the percolation of these compounds in soil samples from the region of Viçosa, State of Minas Gerais, Brazil. In the percolation investigation, 10 series of PVC columns were packed with soil, to which were applied a dosage equivalent to 70 kg/ha of the commercial product, containing the active principles of disulfoton and triadimenol. Over the columns rain simulations were carried out equivalent to a rainfall of 35 mm, during 90 days, at 10 days intervals. The evaluation of the mobility of these compounds was done by the analysis of their residues in the soil and in the percolated water. Initially, essays to evaluate the efficiency of the extraction techniques for disulfoton, its oxidation products, and triadimenol, in soil and water samples, were carried out. The compounds were extracted from the soil samples with acetone and from the water samples with diclorometane, allowing simultaneous analysis of all compounds with satisfactory yields. The

quantification of the residues present in the sample extracts was carried out with a gas chromatograph with a flame ionization detector. The results indicated that the active principles of disulfoton and triadimenol were not leached below 5 cm of the soil column. The disulfoton was rapidly oxidized to disulfoton sulfoxide and disulfoton sulfone and, after 60 days, to the oxygenated analog of disulfoton sulfone. The disulfoton sulfone percolated the 15 cm of the soil column, being detected in the percolation water after 40 days into the experiment, but the contents found in the water were around 1%. The oxygenated analog of disulfoton sulfone was detected after 60 days along the soil column in quantities varying from 11 to 18% of the applied dose, but was not detected in the percolation water.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento contínuo da população mundial exige a cada dia aumento na produção de alimentos. Diante dessa demanda crescente, o setor agrícola expande suas fronteiras, se moderniza e intensifica a utilização de insumos como máquinas, fertilizantes e defensivos agrícolas.

Nos dias atuais, as práticas agrícolas, em especial a monocultura, é considerada potencialmente favorável ao desenvolvimento de pragas que podem reduzir muito a produção de grãos. Os vários métodos de controle de pragas e doenças agrícolas, utilizados individualmente ou associados, podem reduzir muito as perdas da produção agrícola. No entanto, o uso dos produtos químicos ou agrotóxicos ainda é o principal recurso utilizado pelos agricultores.

O consumo excessivo de agrotóxicos e a sua utilização de modo inadequado vêm causando o aparecimento de pragas resistentes, exigindo, assim, o desenvolvimento de novas formulações cada vez mais tóxicas. Além disso, os agrotóxicos podem deixar resíduos persistentes nos alimentos e no meio ambiente, prejudicando a saúde dos animais e do próprio homem.

Os agrotóxicos geralmente são pulverizados sobre as plantas, ou aplicados diretamente no solo, como os inseticidas e fungicidas granulados sistêmicos. Uma vez no solo, os resíduos dos agrotóxicos podem se movimentar, juntamente com a água, pela superfície ou através do perfil do solo, podendo

contaminar poços, minas d'água, córregos, represas e rios e até mesmo alcançar os lençóis freáticos.

O potencial de contaminação das águas subterrâneas por um agrotóxico, e o seu comportamento no solo depende de vários fatores, como: estrutura química e propriedades do composto; características físicas, químicas e biológicas do solo, condições ambientais etc. Esses fatores são responsáveis pela adsorção do agrotóxico pelas frações do solo e influenciam diretamente a sua movimentação.

No Brasil, um produto que vem sendo usado há vários anos, principalmente na cultura do café, para controle do bicho-mineiro (*Leucoptera Coffeella* Guerin-Mèneville) e da ferrugem do cafeeiro (*Hemileia vastatrix* Berk & Br), é a associação do inseticida organofosforado dissulfoton e do fungicida do grupo dos triazóis, o triadimenol. O produto comercial é apresentado em formulação granulada, sendo aplicado diretamente no solo.

No solo, o dissulfoton é oxidado, e seus produtos de degradação também têm ação inseticida, sendo, portanto, tão tóxicos quanto o produto de origem. Dessa forma, os sulfóxidos e as sulfonas do dissulfoton devem ser considerados quando se pretende avaliar seu comportamento no solo. O outro princípio ativo da formulação, o triadimenol, apresenta-se na forma de dois isômeros (isômero A e isômero B), em que o triadimenol A participa com 70% e o triadimenol B, com os 30% restantes.

A utilização indiscriminada dessa formulação e as freqüentes intoxicações de agricultores levaram a várias indagações quanto ao comportamento desses produtos no ambiente.

Geralmente, para avaliar o comportamento de resíduos no ambiente, são realizados estudos de adsorção/dessorção, estabilidade e mobilidade do produto no solo. O estudo da mobilidade de um produto no solo permite avaliar a possível contaminação do subsolo e de lençóis freáticos.

Neste trabalho, procurou-se avaliar a mobilidade do dissulfoton, de seus produtos de degradação e do triadimenol, estudando a percolação desses em amostras de solo da região de Viçosa, MG. O experimento foi realizado,

utilizando-se colunas de percolação empacotadas com solo, nas quais se aplicou o produto comercial. Sobre as colunas de solo, foi simulada chuva equivalente à média de precipitação pluviométrica do período de novembro a março, na região. A avaliação da mobilidade dos resíduos foi feita através da extração dos produtos no solo – ao longo da coluna – e na água percolada. Os extratos das amostras foram quantificados por cromatografia gasosa, com detector por ionização em chama.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Utilização de agrotóxicos na agricultura

O uso de produtos químicos na agricultura tem contribuído muito para diminuir perdas nas safras, aumentando a produção de alimentos, embora, em geral, não se compreendam sua potencialidade e quão dependentes já estamos deles, para a manutenção de nossos atuais suprimentos alimentares (BENN e Mc AULIFFE, 1981).

As primeiras substâncias introduzidas na agricultura para controlar pragas e, ou, doenças já eram conhecidas por suas propriedades tóxicas há muito tempo, como enxofre, compostos de cobre, cianetos e compostos arseniacais (LARA e BATISTA, 1992).

Em 1914, foi patenteado nos Estados Unidos o paradiclororobbenzo, amplamente empregado no controle de mariposas (ROAN, 1955), dando início à era dos organoclorados (ROBINSON et al., 1967).

Após o término da Segunda Guerra, algumas substâncias já conhecidas no mundo científico e até usadas durante a guerra, por suas propriedades inseticidas, passaram a ser empregadas na agricultura. Foi, assim, que compostos como o DDT e o HCH (BHC) tornaram alguns dos mais importantes produtos químicos utilizados para controle de pragas na lavoura (LARA e BATISTA, 1992).

As culturas de café e algodão foram as principais responsáveis pela introdução no Brasil dos chamados inseticidas sintéticos (LARA e BATISTA, 1992). Além dos organoclorados, outros inseticidas de origem orgânica foram desenvolvidos, como os organofosforados, carbamatos e piretróides (Hassai, 1990, citado por MOREIRA, 1995).

Os primeiros inseticidas organofosforados foram sintetizados por Gerhard Schrader, da “Farbenfabriken Bayer”, na Alemanha, por volta de 1934. Desde a publicação de seus trabalhos, em 1947, milhares de compostos fosforados empregados na agricultura têm sido estudados, como o Paration metílico, Paration (etílico), Malation, Diazinon etc. Em geral, são considerados tóxicos porque interferem no mecanismo normal da transmissão dos impulsos nervosos (MARICONI, 1985). Apesar disso, eles apresentaram vantagens em relação aos demais inseticidas, por serem hidrofílicos e rapidamente degradáveis. Absorvidos por vias dermal e oral, não se acumulam nos tecidos adiposos e são praticamente eliminados pelas fezes e pela urina (CREMLYN, 1990).

Os organofosforados podem ser classificados em não-sistêmicos e sistêmicos. Os inseticidas não-sistêmicos agem de várias maneiras, como ação de contato, ingestão, fumigação e profundidade, sendo a ação de contato, via de regra, a mais importante. A substância penetra nos tecidos vegetais, mas não sofre translocação, isto é, não é conduzida de uma parte a outra da planta (MARICONI, 1985).

Inseticidas sistêmicos são aqueles que, aplicados em folhas, ramos ou raízes, são rapidamente absorvidos e translocados com a seiva para as várias partes das plantas, em quantidades letais para os insetos que se alimentam delas. São, também, aplicados em sementes, tubérculos e bulbos que, ao germinarem, já apresentam o inseticida circulando com a seiva (BARBERÁ, 1967; MARICONI, 1985).

Os produtos sistêmicos são, até certo ponto, seletivos quando se considera a sua aplicação em sementes, ramos e raízes; todavia, em pulverização, deixam de ser seletivos, pois os insetos úteis são mortos se atingidos pelo líquido (MARICONI, 1985).

No Brasil, as medidas de controle de pragas e doenças agrícolas baseiam-se quase que exclusivamente na aplicação de produtos químicos (ACUNÃ et al., 1992). Sabe-se que as perdas das colheitas relacionadas ao ataque de pragas e doenças chegam a 30% da produção (ZAMBOLIM e RIBEIRO do VALE, 1997). Por sua vez, o explosivo aumento da população humana vem exigindo maior produção de alimentos, necessitando, assim, do desenvolvimento de agrotóxicos cada vez mais potentes, que têm causado grandes danos ao ambiente, com a contaminação do solo e das águas, prejudicando animais e o próprio homem (SANTOS, 1998).

2.2. Controle de pragas e doenças na cafeicultura

Na cultura do café, assim como em tantas outras culturas, também se faz uso intensivo de defensivos agrícolas. Dentre as várias pragas e doenças que atacam o cafeeiro, destacam-se o bicho-mineiro (*Leucoptera coffeella* Guerin-Mèneville) e a ferrugem (*Hemileia vastatrix* Berk. & Br.), que, se não controladas, ocasionam grandes prejuízos à produção (RIGITANO e SOUZA, 1994).

Desde 1989, a mistura do fungicida sistêmico triadimenol com o inseticida organofosforado dissulfoton vem sendo aplicada no solo em formulação granulada, com o objetivo de realizar o controle conjunto da ferrugem do cafeeiro e do bicho-mineiro do café (ACUÑA, 1996).

A ferrugem surgiu no Brasil em 1970, em Itabuna, na Bahia. Ela provoca danos ao cafeeiro, com a queda precoce das folhas e a secagem dos ramos. Prejuízos da ordem de 35% já foram caracterizados como consequência do ataque desse fungo (ZAMBOLIM e RIBEIRO do VALE, 1997). Segundo ACUÑA (1996), a ferrugem pode ser controlada por inúmeros fungicidas à base de cobre e também por fungicidas sistêmicos do grupo dos triazóis. Dentre estes, destacam-se o triadimenol e o cyproconazole, que apresentaram eficiência no controle da ferrugem do cafeeiro quando aplicados no solo.

O triadimenol [(1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-ol)] (Figura 1) possui dois centros quirais, C-1 e C-2, podendo existir em quatro formas enantioméricas: 1R, 2S; 1S, 2R; 1R, 2R; e 1S, 2S, dos quais 1R, 2S e 1S, 2R, constituem a forma diastereoisomérica, conhecida como triadimenol I, forma A; e 1R, 2R e 1S, 2S, a forma chamada de triadimenol II, forma B (DEAS et al., 1984).

O triadimenol apresenta-se na forma de um sólido branco de massa molar $295,8 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de fusão entre 118 e $130 \text{ }^\circ\text{C}$. É classificado, quanto à sua toxicidade, em medianamente tóxico, isto é, classe toxicológica III. Os diastereoisômeros A e B têm solubilidade em água a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ de 62 e 32 mg L^{-1} , respectivamente. Pode ser usado como suspensão concentrada, em pó ou em formulação granulada no tratamento de diversas culturas, como trigo, centeio, banana, café, tomate etc. (CLIVE, 1994; ALLMENDINGER, 1991; BAYER PFLANZENSCHUTZ LEVERKUSEN, 1981 e 1984).

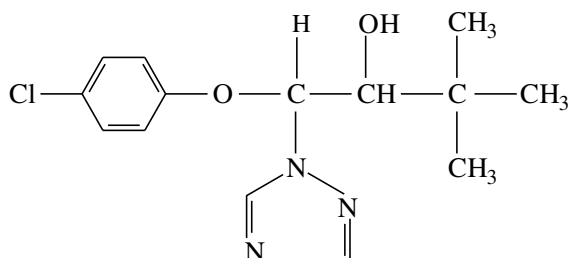


Figura 1- Estrutura química do triadimenol.

O triadimenol tem ação protetora, curativa e erradicante, inibe a síntese de esteróis, mais especificamente bloqueando a biossíntese do ergosterol no fungo (FLETCHER e HOFSTRA, 1985). Também, altera o crescimento das plantas por inibição da biossíntese da giberelina. Ele reduz a transpiração, protege as plantas (soja, rabanete e ervilha) e aumenta a produção em condições de estresse da água (FLETCHER e NATH, 1984).

O bicho-mineiro, praga do cafeeiro de origem africana, foi encontrado inicialmente no Estado do Rio de Janeiro, em 1850. Atualmente, é considerada a principal praga do cafeeiro nas zonas Sul e Alto Paranaíba do Estado de Minas Gerais, e perdas em torno de 50% da produção já têm sido caracterizadas como decorrentes do ataque desse inseto (BRASIL, 1979; SOUZA et al., 1981; REIS et al., 1984).

O controle do bicho-mineiro tem sido feito quase que exclusivamente com o uso de inseticidas químicos, alguns dos quais aplicados em pulverização sobre as folhas, enquanto outros, com propriedade sistêmica, são formulados em grãos e incorporados ao solo (RIGITANO e SOUZA, 1994).

O inseticida dissulfoton [O,O-dietil S- [2 (etiltio) etil] fosforoditioato] (Figura 2) vem sendo muito utilizado no controle do bicho-mineiro nas culturas de café. Esse produto interfere no mecanismo normal da transmissão dos impulsos nervosos dos insetos, uma vez que inibe a ação da enzima acetilcolinesterase (CLIVE, 1994). É um inseticida e acaricida sistêmico conhecido também pelos nomes comerciais Di-Syston, Thiodemeton ou Dithiosystox. Seu uso tem sido na forma de concentrado emulsificante para o tratamento de folhagem e, na forma de grânulos, para aplicação no solo para proteção das plantas contra o ataque de insetos (SZETO e BROWN, 1982). O composto apresenta-se na forma de óleo, cujo ponto de ebulição é 128 °C e a pressão de vapor, de $3,47 \times 10^{-5}$ Pa, a 20 °C; pertence à classe toxicológica I (extremamente tóxico). Sua solubilidade em água é de $12,0 \text{ mg L}^{-1}$, sendo mais solúvel em solventes orgânicos (MARTIN e WORTHING, 1968; CLIVE, 1994).

A eficiência do dissulfoton no controle de pragas depende da época do ano em que é aplicado, pois a quantidade de chuva, a umidade no solo e a época de infestação da praga são fatores que interferem diretamente na sua eficiência (WANJALA, 1976).

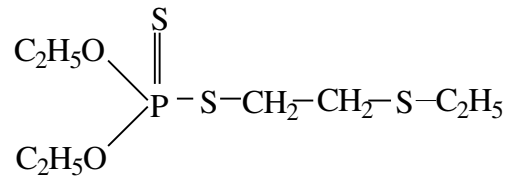


Figura 2- Estrutura química do dissulfoton.

Originalmente, a aplicação do dissulfoton no solo para o controle do bicho-mineiro foi preconizada para o final do período chuvoso (RIGITANO e SOUZA, 1994). Devido à diminuição do grau de umidade do solo associada à baixa solubilidade do dissulfoton em água, esse controle nem sempre foi satisfatório. Além disso, a umidade do solo favorece a oxidação do dissulfoton, e esses produtos de oxidação, ativos como inseticidas, é que são eficientemente transportados para as folhas (BRIGGS, 1984).

Segundo RIGITANO e SOUZA (1994), a antecipação da aplicação do produto para o início do período chuvoso pode ser vantajosa, conquanto os níveis residuais do composto ou de seus produtos de oxidação nas folhas sejam suficientes para assegurar a proteção das plantas por alguns meses após a aplicação.

2.3. Comportamento dos agrotóxicos no solo

Na grande maioria dos casos, os agrotóxicos são substâncias orgânicas xenobióticas aplicadas intencionalmente no ecossistema terrestre. Porém, quando o efeito desejado é alcançado, os resíduos deixados no ecossistema devem ser considerados indesejáveis para o ambiente (MANSOUR, 1993).

Os agrotóxicos usados no controle das pragas, doenças e ervas daninhas, ainda que empregados de modo correto, podem causar alguns problemas de ordem ecológica ou de saúde pública, como a ocorrência de resíduos nos alimentos, além da persistência no meio ambiente, especialmente nos recursos

naturais, de onde podem ser transferidos para várias formas de vida (LARA e BATISTA, 1992).

Após a entrada dos agrotóxicos no sistema solo, vários processos físicos, químicos e biológicos determinam o comportamento de seus resíduos. Os processos físicos e físico-químicos governam o transporte dentro e fora do sistema solo, enquanto as reações químicas e bioquímicas atuam na transformação dos agrotóxicos, resultando em alterações moleculares e degradação até a completa mineralização (MANSOUR, 1993).

Segundo REDONDO et al. (1996), uma proporção de todos os agrotóxicos usados na agricultura alcançam o solo até mesmo quando aplicados nas folhagens das plantas. Assim, o solo é o maior reservatório e o local de potencial degradação. O termo degradação tem sido utilizado para descrição de transformações de todo tipo, incluindo aquelas que originam produtos mais tóxicos que o composto inicial. Inclui também a inativação, assim como as transformações responsáveis pela completa mineralização do produto até CO_2 , H_2O , NO_3 etc. (MUSUMECI, 1992).

A permanência (ou estabilidade) de um agrotóxico no solo depende das decomposições química e fotoquímica, da decomposição microbiana, da volatilização, do movimento e da absorção e adsorção. Apesar da importância dos outros fatores, o fenômeno de adsorção-dessorção influencia, direta ou indiretamente, a magnitude do efeito dos outros seis fatores (BAILEY e WHITE, 1970).

A maioria dos agrotóxicos é muito pouco volátil, portanto o movimento desses compostos no solo é governado, principalmente, pelo movimento da água no solo e pelo grau de sorção do agrotóxico nas partículas do solo (RIGITANO, 1996).

2.3.1. Persistência e degradação

A duração do efeito de um agrotóxico e a sua permanência no meio ambiente estabelecem a persistência desse composto, sendo determinada pela

estrutura e propriedades químicas do composto, pelas características físicas, químicas e biológicas do solo e pelas condições ambientais. Em relação aos organoclorados, os inseticidas organofosforados são bem menos persistentes no solo, sendo a meia-vida desses compostos expressa em semanas ou até horas, enquanto a meia-vida dos organoclorados pode alcançar vários anos (MUSUMECI, 1992).

A contaminação do solo por organofosforados é de grande preocupação, por causa do seu extensivo uso como inseticida em diferentes tipos de culturas. Resíduos de agrotóxicos organofosforados têm sido relatados em matrizes como água e solo. Esses compostos podem persistir no meio ambiente por vários dias, e as degradações biótica e abiótica podem ocorrer, com a formação subsequente de vários produtos de degradação, talvez mais tóxicos que os compostos originais. Portanto, a degradação de agrotóxicos e sua estabilidade no meio ambiente são objetos de estudo e de crescente interesse (LACORTE e BARCELÓ, 1995).

Embora a persistência desses compostos seja curta, há grande preocupação com relação aos metabólitos desenvolvidos, derivados do grupo oxon dos inseticidas tiosfosforados e que são também inibidores da atividade acetilcolinesterásica (MUSUMECI, 1992; CLIVE, 1994).

A degradação dos agrotóxicos se dá, principalmente, pela atuação de microrganismos presentes no solo. Essa degradação é dependente de fatores climáticos e físico-químicos, como temperatura, pH e umidade do solo, que são fundamentais para ótima atuação dos microrganismos (SOCCOL et al., 1995).

Segundo MANSOUR (1993), mudanças provocadas na estrutura dos agrotóxicos, como substituições moleculares, podem alterar significativamente as propriedades físico-químicas e, também, a mobilidade e a distribuição desses compostos dentro do sistema. Com isso, é ainda mais complicado prever o destino dos agrotóxicos e de seus metabólitos no sistema solo-planta e, conseqüentemente, avaliar seu significado ecológico.

De acordo com o Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA), o triadimenol é classificado como agrotóxico de persistência média no meio ambiente. A avaliação do grau de persistência desse composto também foi feita

por ALBUQUERQUE et al. (1998), comprovando que o triadimenol pode ser considerado moderadamente persistente, apesar de essa taxa depender das condições físico-químicas e biológicas do solo.

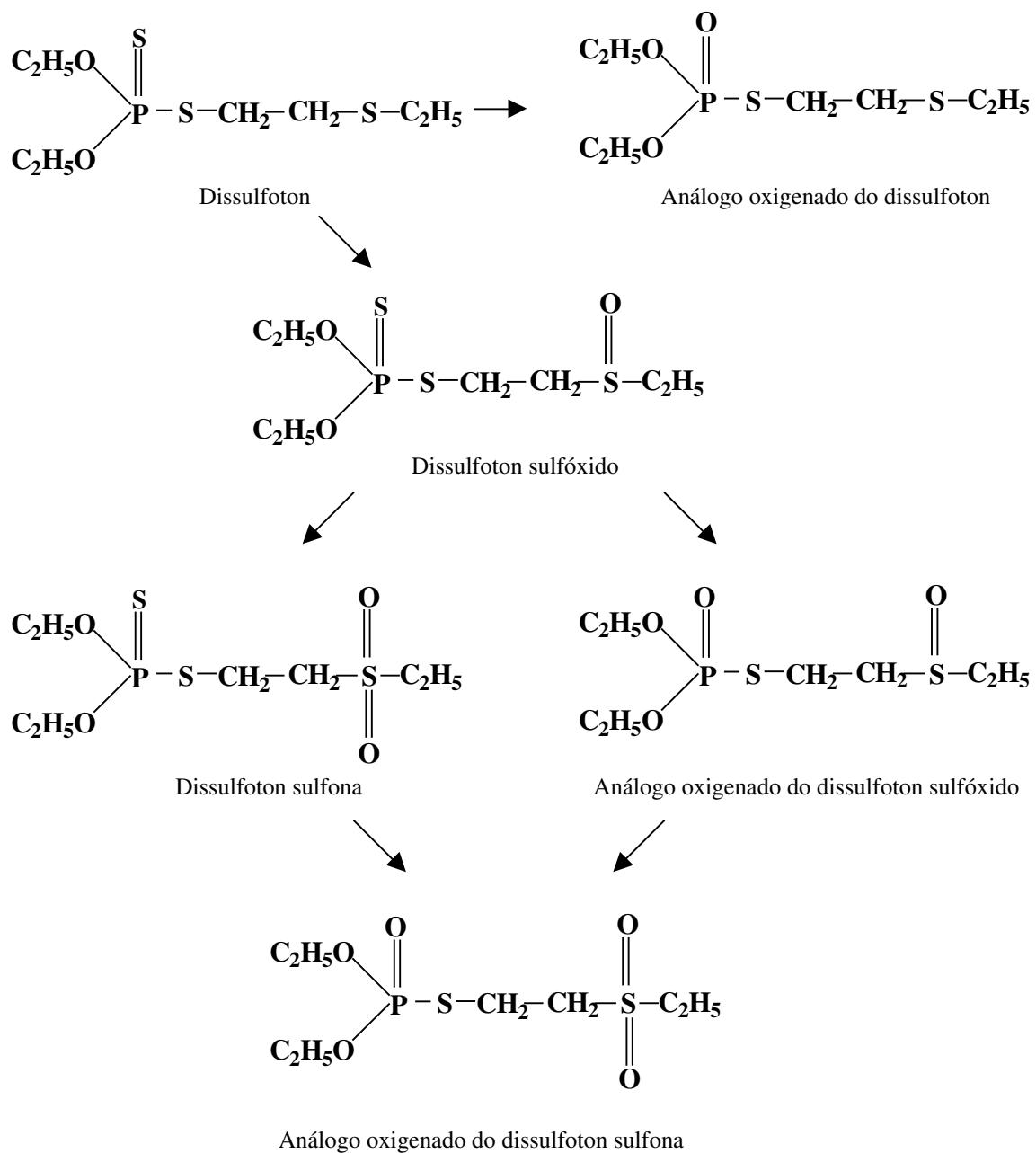
Quanto à persistência no solo, o dissulfoton está classificado como pouco residual ou rapidamente decomposto, perdendo sua atividade no solo dentro de duas a quatro semanas, não significando, porém, que tenha sido completamente degradado dentro desse período (ETO, 1974). Tomizawa e Kazano (1979), citados por ANDRÉA (1986), afirmaram que o dissulfoton é relativamente persistente devido à sua transformação em produtos de oxidação.

De acordo com Leidy e Sheets (1980), citados por ANDRÉA (1986), enquanto o dissulfoton persiste nos solos por aproximadamente quatro semanas, o dissulfoton sulfona o faz por mais de dois meses. Segundo eles, o dissulfoton é metabolizado por microrganismos do solo, e seus metabólitos são adsorvidos e translocados nas plantas. Ainda, segundo THORNTON e ANDERSON (1968), o dissulfoton é degradado inicialmente em dissulfoton sulfóxido e, após certo tempo, em dissulfoton sulfona e em seu análogo oxigenado. Esses mesmos autores, estudando resíduos de dissulfoton em folhas de algodoeiro, encontraram nos extratos o referido composto na sua forma de sulfona.

Outros trabalhos desenvolvidos para avaliar a degradação do dissulfoton em solos comprovaram que a sua oxidação ocorre principalmente por ação de microrganismos. Em solos esterilizados, mesmo após 28 dias de experimento, eles observaram que quantidade em torno de 55% da dosagem aplicada ainda se encontrava na forma de dissulfoton, enquanto nos solos não-esterilizados essa quantidade ficava em torno de 1% (TAKASE et al., 1972).

SZETO et al. (1983) relataram que o dissulfoton se degrada rapidamente em dissulfoton sulfóxido e dissulfoton sulfona e que estes, posteriormente, são oxidados aos respectivos análogos oxigenados, ou seja, análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido e análogo oxigenado do dissulfoton sulfona. IBRAHIM et al. (1969) propuseram uma possível rota de degradação do dissulfoton, em que este é primeiramente oxidado a dissulfoton sulfóxido, que posteriormente é oxidado ao análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido e, ou, dissulfoton

sulfona. Oxidação progressiva desse estágio leva à formação do análogo oxigenado do dissulfoton sulfona. ANDRÉA (1986) acrescentou a essa rota o análogo oxigenado do dissulfoton, conforme mostrado na Figura 3.



Fonte: IBRAHIM et al. (1969) e ANDRÉA (1986)

Figura 3 - Rota de degradação do dissulfoton.

Ainda com relação à persistência do dissulfoton, OLIVEIRA (1999), após aplicação de formulação granulada contendo os princípios ativos triadimenol + dissulfoton, acompanhou a translocação dos resíduos dos compostos e de seus produtos de degradação nas amostras de folhas e frutos do cafeeiro. Segundo essa autora, mesmo após 270 dias da aplicação do produto comercial, os metabólitos do dissulfoton – dissulfoton sulfona, análogo oxigenado do dissulfoton sulfona e o triadimenol A – foram encontrados no solo, em folhas e frutos do cafeeiro em concentrações abaixo dos limites permissíveis pela legislação brasileira. Entretanto, a persistência dos produtos de oxidação encontrados até cinco meses após a aplicação do produto comercial é fator de preocupação, uma vez que, no experimento desta pesquisa, foi utilizada a metade da dosagem recomendada pelo fabricante.

2.3.2. Movimento e lixiviação

Existe crescente preocupação com a persistência dos resíduos de agrotóxicos no solos e sua subsequente movimentação para águas superficiais e subterrâneas. Nos Estados Unidos, por exemplo, desde 1988, 46 agrotóxicos ligados às tradicionais práticas agrícolas têm sido detectados em águas subterrâneas de 26 estados (DOWLING et al., 1994).

O tratamento de água potável para a remoção de agrotóxicos é extremamente caro, e assim as medidas de proteção das águas contra a contaminação devem ser tomadas em longo prazo (BROWN et al., 1995).

A determinação da mobilidade de agrotóxicos em solos pode fornecer informações úteis com relação à sua disponibilidade na zona radicular, e a sua translocação para maiores profundidades seria um fator preocupante, pois aumentaria o risco de contaminação dos recursos hídricos (KHAN e KHAN, 1986).

A lixiviação de agrotóxicos e, portanto, o risco de contaminação de águas subterrâneas vão depender das propriedades físico-químicas dos

compostos, das propriedades do solo e da estação climática em que foi feita a aplicação. Características como solubilidade em água, polaridade e as propriedades do solo, como textura, estrutura, teor de matéria orgânica, conteúdo de argila e pH, são importantes fatores que controlam a mobilidade e a lixiviação dos compostos orgânicos (HELLING, 1971; NICHOLLS, 1988).

O aumento do caráter lipofílico do agrotóxico diminui sua concentração na água do solo, ao mesmo tempo em que favorece a adsorção nas frações do solo. Os agrotóxicos usados em aplicações no solo são, em geral, compostos eletricamente neutros, ou seja, não-ionizados. Vários trabalhos têm demonstrado que a sorção de compostos não-ionizados ocorre, principalmente, na matéria orgânica do solo. BRIGGS (1981) estabeleceu que o coeficiente de distribuição solo-água (k_d , ml g⁻¹) para compostos não-ionizados “está relacionado com o coeficiente de partição octan-1-ol/água (k_{ow}) e com o teor de matéria orgânica (MO) do solo (%)”, conforme a equação abaixo:

$$\log K_d = 0,52 \log K_{ow} + 0,62 + \log (MO/100)$$

Agrotóxicos polares com $\log k_{ow} < 1$ são fracamente adsorvidos e, conseqüentemente, têm maior potencial de lixiviação. Muitos fungicidas que apresentam $\log k_{ow}$ entre 2 e 5 e alguns inseticidas lipofílicos com $\log k_{ow} > 4$ são fortemente adsorvidos e proporcionam menor risco de lixiviação para águas subterrâneas (NICHOLLS, 1988).

Segundo REYNOLDS e METCALF (1962), substâncias moderadamente solúveis em água, quando no solo, podem mover-se até a zona radicular mais rapidamente do que compostos de baixa solubilidade. No entanto, um inseticida sistêmico completamente solúvel, ou de grande solubilidade em água, poderia se dispersar e ser lixiviado, não sendo, então, absorvido pelo sistema radicular das plantas, podendo alcançar águas subterrâneas.

Como as substâncias normalmente se movem a partir da superfície do solo na forma de solução, a compreensão dos fatores que regulam as complexas

interações de retenção é essencial para entender o comportamento dessas substâncias no solo. A retenção refere-se à habilidade do solo em reter agrotóxico, ou outra molécula orgânica, evitando que ela se mova tanto para dentro como para fora da matriz do solo (OLIVEIRA JUNIOR, 1998).

A retenção controla e, por sua vez, é controlada por processos de transformações química e biológica e influencia, de maneira pronunciada, o transporte de agrotóxicos para a atmosfera e para o meio aquático (OLIVEIRA JUNIOR, 1998).

Várias são as técnicas utilizadas para avaliar o movimento e a dissipação de agrotóxicos no solo, sendo as mais comuns: lisímetro (WINTON e WEBER, 1996; VINK et al., 1997), deslocamento miscível (DOWLING et al., 1994), cromatografia de camada delgada de solo (HELLING, 1971; ARIENZO et al., 1994) e coluna de percolação (HARRIS, 1969; MARTIN-LORENZO et al., 1994; BASKARAN et al., 1996; SOUZA, 1998; MATRANGOLO, 1999; FARRAN e CHENTOUF, 2000).

Nos experimentos que utilizam colunas para avaliação do movimento dos agrotóxicos no solo, algumas técnicas de análise são utilizadas para monitorar a presença dos resíduos ao longo da coluna. Uma delas consiste em se aplicar material radioativo no topo da coluna e analisar a percolação do material pela cintilação do produto ao longo da coluna de solo (LICHTENSTEIN, 1958; ARIENZO et al., 1994). Outra técnica de análise consiste na extração dos produtos, ao longo da coluna, e a sua quantificação por técnicas adequadas (GUENZI e BEARD, 1967; HARRIS, 1969; TAKASE et al., 1972; MATRANGOLO, 1999).

O método mais adequado é aquele que melhor se aproxima das condições de campo e apresenta boa reprodutibilidade (SOUZA, 1998). Por isso, o método da coluna de percolação tem sido utilizado nos ensaios com o dissulfoton e outros inseticidas organofosforados (HARRIS, 1969; ARIENZO et al., 1994; BASKARAN et al., 1996) e com o fungicida triadimenol (MATRANGOLO, 1999).

O processo de registro de agrotóxicos, conforme a “Lei Federal de inseticidas, fungicidas e rodenticidas” (*Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act - FIFRA*), requer que o comportamento dos agrotóxicos no ambiente (solo, água e planta) seja estabelecido em laboratório e em estudos de campo. Os detalhes desses estudos estão registrados no “Guia para Análises de Pesticidas” (*Pesticide Assessment Guidelines*) da Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency - EPA*) dos Estados Unidos. Para avaliação da mobilidade de agrotóxicos, o sistema recomendado é a utilização de colunas de percolação (BEHL e EIDEN, 1991).

Entre os estudos exigidos para comportamento ambiental de substâncias, destaca-se a determinação das características físicas e químicas: solubilidade, pressão de vapor etc.; hidrólise; fotodegradação dos compostos na água e no solo; determinação da mobilidade no solo, através de colunas de percolação e adsorção/dessorção; etc. (BEHL e EIDEN, 1991).

Experimentos com colunas são ferramentas utilizadas para estudar o comportamento de agrotóxicos em solos. Na prática, entretanto, a água e os solutos podem ser transportados pelos macroporos, evitando a reação com a matriz do solo. A hidrologia do solo pode determinar o caminho do fluxo de água e, daí, determinar também o transporte e a interação dos agrotóxicos. Dessa forma, o desvio do fluxo da água torna-se o mais importante caminho para o transporte de agrotóxicos, através do movimento da água para profundidades (BROWN et al., 1995). Assim, o tempo de reação dos agrotóxicos com os sítios de sorção, como também a exposição total dos agrotóxicos com as superfícies adsorventes, diminui consideravelmente. Acredita-se que tal explicação é uma das principais razões para a lixiviação dos agrotóxicos e a sua presença em águas subterrâneas e de superfície (EDWARDS, 1973; JOHNSON et al., 1996; VINK et al., 1997).

Uma avaliação do potencial de lixiviação para águas subterrâneas de aproximadamente 800 ingredientes ativos de agrotóxicos foi realizada pelo “Programa Oficial de Pesticidas” (*Office of Pesticide Programs - OPP*) da “Agência de Proteção Ambiental” (*Environmental Protection Agency - EPA*) dos

Estados Unidos. As propriedades físicas e químicas dos agrotóxicos que podem ser encontrados em águas subterrâneas são mostradas no Quadro 1 (BEHL e EIDEN, 1991; HATRÍK e TEKEL, 1996).

Quadro 1 - Características físicas e químicas de agrotóxicos encontrados em águas subterrâneas

Parâmetro	Valores
Solubilidade em água	> 30 mg L ⁻¹
Adsorção no solo: K _d	< 5, normalmente < 1
Adsorção no solo: K _{oc}	< 300
Meia-vida: hidrólise	> 25 semanas
Meia-vida: fotólise	> 1 semana
Meia-vida: dissipação no campo	> 3 semanas

Vários pesquisadores têm estudado a lixiviação de inseticidas organoclorados, utilizando-se colunas de solos (EDWARDS, 1973). Segundo LICHTENSTEIN (1958), parte do lindano aplicado em uma coluna de solo foi lixiviado, mas não foi possível detectá-lo na água que percolou as colunas. A explicação para isso, segundo esse autor, seria a perda do produto por volatilização.

GUENZI e BEARD (1967), utilizando colunas de 10 cm de diâmetro e 18 cm de comprimento, cortadas em seções de 3 cm, também avaliaram a lixiviação de lindano e DDT em vários tipos de solo. A simulação de chuva foi feita com volumes de água de 1.000 e 2.000 mL. Segundo esses autores, o DDT ficou retido na camada de 0 a 3 cm, e as percentagens recuperadas do produto não foram significativamente diferentes nos tipos de solos e na quantidade de água aplicada. O principal fator responsável pela não-movimentação do DDT no solo foi a sua baixa solubilidade em água, em torno de 1,2 µg L⁻¹. Já na avaliação da percolação do lindano (solubilidade em água: 10 mg L⁻¹), foi comprovado que

o movimento do composto foi influenciado pelo tipo de solo e pela quantidade de água aplicada. Em solos mais argilosos e com maior teor de matéria orgânica, o composto ficou praticamente adsorvido na camada superficial, enquanto nos solos mais arenosos a percolação foi mais evidente. Em todos os tipos de solos, os teores dos resíduos encontrados nas camadas inferiores aumentaram conforme a quantidade de água aplicada.

Já Edwards et al. (1971), citados por EDWARDS (1973), estudaram o movimento de dieldrin através de uma coluna de 30 cm de diâmetro e 35 cm de profundidade, empacotada com três tipos de solos. A quantidade de dieldrin que foi encontrada na água percolada foi diferente em cada tipo de solo, não ultrapassando 2% da quantidade aplicada, após a aplicação de volume de água referente ao índice de precipitação pluviométrica de um ano.

Outros experimentos, visando estudar a percolação de agrotóxicos através de colunas de solos, foram desenvolvidos. MATRANGOLO (1999), com o intuito de verificar a possibilidade de contaminação de lençóis freáticos de um dos princípios ativos do Baysiston, estudou a percolação do fungicida sistêmico triadimenol, em amostras de solo. Os resultados indicaram baixa movimentação vertical do triadimenol no solo, sendo o produto grandemente adsorvido.

SOUZA (1998) estudou o movimento e a degradação do Glyphosate e do Imazapyr em solos com diferentes texturas. No estudo do movimento dos herbicidas, ele utilizou colunas de solo de 1 cm para o Glyphosate e de 30 cm para o Imazapyr. Segundo esse autor, percentagens de 23,62 a 30,74% em relação à quantidade de Glyphosate aplicado foram lixiviadas, sendo a variação decorrente da diferença entre os solos. No caso do Imazapyr, os valores encontrados no lixiviado foram bem diferentes. Foram utilizados dois solos diferentes, um franco-arenoso da região de Viçosa, MG, e um argiloso de Sabará, MG. As percentagens encontradas do produto em relação à dosagem aplicada foram de 33,65 para o solo franco-arenoso e de 13,07% para o solo argiloso. Essa diferença foi explicada pela diferença significativa nas propriedades físicas e químicas dos solos, principalmente nos teores de matéria orgânica (%C), soma de base (SB), capacidade de troca de cátions (CTC total), saturação de bases (V) e quantidade de argila.

O grau de lixiviação de um inseticida no solo é correlacionado com sua solubilidade em água, mas é também afetado pela capacidade de adsorção do inseticida pelas frações do solo. Em um simples sistema de adsorção, moléculas de água podem competir com o inseticida por sítios nas partículas do solo, tanto que, em solos encharcados, o inseticida provavelmente ficará mais disponível (EDWARDS, 1973).

2.4. Limites permissíveis de resíduos

A presença de agrotóxicos na superfície e em fontes de águas subterrâneas é bem relatada. A toxicidade dos resíduos remanescentes é incerta em muitos casos, mas em água potável e alimentos é controlada por lei e limitada em concentrações próximas de zero (BROWN et al., 1995).

Nos Estados Unidos, por exemplo, os limites permissíveis do triadimenol e do dissulfoton em produtos alimentícios variam entre 0,05 e 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,1 e 5,0 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. No Brasil, os valores permissíveis para alimentos variam entre 0,1 e 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$, para ambos os compostos, dependendo da cultura. O limite de contaminação máxima de águas potáveis é de 300 e 0,3 ng kg^{-1} para o triadimenol e dissulfoton, respectivamente (CLIVE, 1994; BRASIL, 1990; BRASIL, 1997).

2.5. Avaliação dos resíduos de agrotóxicos

A demanda de monitoramento de contaminantes no meio ambiente tem aumentado significativamente nos últimos anos, levando à otimização de técnicas analíticas.

Várias são as técnicas utilizadas na extração de agrotóxicos organofosforados; dentre elas, citam-se as extrações sólido-líquido (ESL),

líquido-líquido (ELL) e em fase sólida (EFS) e a microextração em fase sólida (MEFS) (TEKEL e HATRÍK, 1996; HATRÍK e TEKEL, 1996).

Os princípios ativos do dissulfoton e do triadimenol geralmente são extraídos com solventes orgânicos ou com a mistura deles, como clorofórmio, acetona, acetato de etila/metanol, acetona/água etc. (IBRAHIM et al., 1969; SZETO e BROWN, 1982). Outros autores, buscando métodos mais eficientes e econômicos de preparação das amostras, utilizaram a extração em fase sólida como alternativa para a extração de compostos orgânicos de matrizes sólidas. Uma grande vantagem da extração em fase sólida é a diminuição considerável de solvente na etapa de limpeza (“clean-up”) (REDONDO et al., 1996). Na determinação de compostos organofosforados em amostras aquosas, alguns pesquisadores têm utilizado a microextração em fase sólida, que consiste na extração dos compostos em solução por uma fibra fundida coberta com uma fase estacionária e adaptada em uma seringa. Após a extração, a fibra é introduzida diretamente no injetor de um cromatógrafo a gás, onde os compostos são liberados termicamente e analisados (SILVA et al., 1999; SNG et al., 1997).

Atualmente, diversas técnicas vêm sendo utilizadas para determinação, identificação e quantificação dos resíduos de dissulfoton e do triadimenol em amostras vegetais, águas e solos. Dentre elas, destaca-se a cromatografia gasosa (CG) com detector termiônico ou de ionização de chama (REDONDO et al., 1996; THORNTON e ANDERSON, 1968; IBRAHIM et al., 1969; SPECHT, 1977; SNG et al., 1997; RIGITANO e SOUZA, 1994; EISERT et al., 1994). Paralelamente às determinações por CG, alguns autores (MATRANGOLO, 1999; PAPANTONI e MATHIASSON, 1995) propuseram a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a espectrofotometria na região do infravermelho (IBRAHIM et al., 1969). Dos métodos cromatográficos, o mais indicado para análise de resíduos de agrotóxicos é a cromatografia gasosa, por sua seletividade e sensibilidade, uma vez que em análise de traços a concentração das substâncias nas amostras é muito baixa.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Coleta e identificação das amostras

As amostras de solo foram coletadas na Estação Experimental de Café da Universidade Federal de Viçosa (UFV) em Viçosa, MG. O local foi escolhido por ainda não ter sido feita nenhuma aplicação dos princípios ativos dissulfoton e triadimenol naquela lavoura.

As amostras de solo foram coletadas nas profundidades de 0 a 5 cm e de 5 a 20 cm, após a retirada da cobertura vegetal do solo. As amostras foram secadas à temperatura ambiente, destorroadas e passadas por uma peneira de 2 mm de malha. As amostras de solo de 0 a 20 cm foram homogeneizadas e submetidas às análises físico-químicas e texturais nos Laboratórios de Rotina e de Física do Solo do Departamento de Solos da UFV, seguindo-se as metodologias propostas pela EMPRESA ... – EMBRAPA (1979).

3.2. Estabelecimento das condições de análise

Na análise por cromatografia gasosa, as condições analíticas como temperatura, vazão dos gases e escolha do tipo de coluna cromatográfica são fatores importantes que devem ser considerados, para garantir melhor eficiência da análise.

A otimização das condições de análise dos princípios ativos triadimenol, dissulfoton e de seus produtos de degradação foi realizada em um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-17A, utilizando-se um detector por ionização em chama.

A coluna utilizada e as condições analíticas otimizadas para as análises são descritas a seguir:

- Coluna BP-5 com fase estacionária composta de 95% de metilpolisiloxano e 5% de fenilsiloxano, 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,1 μm .
- Programação da temperatura da coluna: $130\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}} 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min.).
- Temperatura do injetor: $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Temperatura do detector: $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Volume injetado: $1\mu\text{L}$
- Gás de arraste: nitrogênio.
- Vazão do gás de arraste: $1,2\text{ mL min}^{-1}$.
- Divisão de fluxo (“split”): 1:5.

3.3. Preparo de soluções-padrão

As soluções-padrão do dissulfoton e de seus produtos de degradação: análogo oxigenado do dissulfoton, dissulfoton sulfóxido, análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido, dissulfoton sulfona, análogo oxigenado do dissulfoton

sulfona e do triadimenol foram preparadas em acetato de etila grau pesticida, a partir de padrões analíticos concentrados, com pureza superior a 98%. Os padrões analíticos foram fornecidos pelas empresas Novartis e Bayer.

3.4. Eficiência do método analítico

A eficiência e a validação do método analítico foram feitas através da determinação do limite de detecção dos compostos estudados, da linearidade de resposta do detector e das percentagens de recuperação dos compostos, obtidas a partir dos testes de recuperação com amostras fortificadas com quantidades conhecidas dos padrões (LEITE, 1998). Todos os ensaios foram realizados com três repetições.

3.4.1. Determinação dos limites de detecção do dissulfoton e de seus produtos de degradação e do triadimenol

A determinação do limite de detecção foi feita a partir de injeções sucessivas dos padrões dos compostos em concentrações cada vez menores (5,0; 2,5; 1,0; e 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$) até que o sinal gerado fosse igual a duas vezes o nível do ruído do detector. Todas as injeções foram feitas nas condições estabelecidas e descritas no item 3.2.

3.4.2. Determinação da linearidade de resposta do detector

A linearidade de resposta do detector foi determinada pela injeção dos padrões do dissulfoton, de seus produtos de degradação e do triadimenol em concentrações crescentes: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; e 50,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, nas condições analíticas otimizadas. Após a análise cromatográfica, a linearidade foi

avaliada pela relação entre as áreas dos picos dos padrões e a concentração dos produtos estudados.

3.4.3. Otimização das técnicas de extração dos princípios ativos e de seus metabólitos nas amostras

3.4.3.1. Amostras de solo

3.4.3.1.1. Escolha do solvente extrator

Em erlenmeyers, amostras de 10 g de solo foram fortificadas com 250 μL de solução-padrão de dissulfoton e de seus produtos de degradação, a 1.000 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Em seguida, foram homogeneizadas e deixadas em contato por 24 horas, tomando-se sempre o cuidado de não ultrapassar esse tempo, pois possibilitaria a degradação do dissulfoton.

Decorrido o tempo de contato, as amostras foram submetidas a três extrações sucessivas com 15 mL de solvente, sob agitação horizontal por três minutos. Os solventes avaliados foram acetona, diclorometano e acetato de etila, que na literatura são os mais indicados.

O sobrenadante foi filtrado, utilizando-se papel-filtro de filtração rápida. Ao extrato, adicionaram-se cerca de 2,0 g de sulfato de sódio anidro para eliminação de água. Os extratos foram transferidos quantitativamente para balões de fundo redondo contendo acetato de etila grau pesticida, sendo o volume reduzido em evaporador rotatório a aproximadamente 2,0 mL. O volume final dos extratos foi completado para 5 mL com acetato de etila grau pesticida e analisado por cromatografia gás-líquido.

3.4.3.1.2. Determinação do tempo de extração

Após definir o solvente extrator, determinou-se o tempo de extração que proporcionasse melhor rendimento. Assim, amostras fortificadas com 250 µL dos padrões analíticos a 1.000 µg mL⁻¹ foram submetidas a três extrações sucessivas com o melhor solvente extrator e agitadas por três diferentes tempos. A metodologia de obtenção do extrato até a sua análise por cromatografia gás-líquido foi a mesma descrita no item 3.4.3.1.1. Foram testados tempos de extração de 3, 5 e 10 minutos na tentativa de obter um tempo de extração menor e que extraísse o máximo de todos os princípios ativos presentes nas amostras.

3.4.3.2. Escolha do solvente extrator para amostras de água

Os solventes utilizados foram diclorometano, éter etílico e clorofórmio. Em funis de separação, foram colocados 10,0 mL de água deionizada e 0,5 mL de solução-padrão contendo o dissulfoton e seus produtos de degradação, a 50 µg mL⁻¹. Foram feitas três extrações sucessivas com 10,0 mL de solvente, sob agitação por dois minutos. As frações (fase orgânica) foram reunidas em um só frasco, eliminando-se a água com adição de, aproximadamente, 2,0 g de sulfato de sódio anidro. O volume total foi transferido para um balão de fundo redondo e, após a adição de aproximadamente 3,0 mL de acetato de etila grau pesticida, o volume foi reduzido em evaporador rotatório e recuperado em balões volumétricos de 5,0 mL. O extrato foi analisado por cromatografia gás-líquido, utilizando-se uma divisão de fluxo de 1:5.

3.4.4. Eficiência da extração

3.4.4.1. Amostras de solo

Amostras de 10 g de solo foram fortificadas com 25, 100 ou 250 μL dos padrões analíticos a $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$. Após o tempo de contato (24 horas), procedeu-se à extração com três alíquotas de 15 mL de acetona sob agitação horizontal durante cinco minutos. Os sobrenadantes, resultantes de cada extração, foram reunidos em um só frasco, e o excesso de água foi eliminado pela adição de aproximadamente 2,0 g de sulfato de sódio anidro. Ao extrato, adicionaram-se 3,0 mL de acetato de etila grau pesticida, reduzindo-se o volume em evaporador rotatório. Os extratos finais, em acetato de etila, foram recuperados em balões volumétricos de 5,0 mL e analisados por cromatografia gás-líquido.

3.4.4.2. Amostras de água

As amostras de água foram fortificadas com 25 ou 250 μL dos padrões analíticos a $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$. Em seguida, procedeu-se à extração com três alíquotas de 10 mL de diclorometano, sob agitação em funis de separação por dois minutos. As frações (fase orgânica) foram reunidas em um só frasco, e o excesso de água foi eliminado com a adição de aproximadamente 2,0 g de sulfato de sódio anidro. Após o contato de aproximadamente 30 minutos com o sulfato de sódio anidro, transferiu-se o extrato isento de água para um balão de fundo redondo contendo 3 mL de acetato de etila grau pesticida. O volume foi reduzido em evaporador rotatório e recuperado em balões volumétricos de 5 mL. Os extratos foram analisados por cromatografia gás-líquido, nas condições analíticas otimizadas.

3.4.5. Determinação do peso seco das amostras

Para determinar o peso seco das amostras de solo, uma massa de 10 g foi secada em estufa a 105 °C até peso constante. As cápsulas contendo as amostras foram colocadas num dessecador para resfriar e, logo em seguida, pesadas novamente. O fator de correção de umidade das amostras foi calculado a partir da relação peso seco/peso úmido. Os valores foram utilizados nos cálculos dos teores de cada substância estudada por peso seco das amostras.

3.5. Determinação do teor dos princípios ativos no produto comercial

As concentrações exatas do dissulfoton e do triadimenol foram determinadas nos grânulos do Baysiston (15 + 75) Gr, produto comercial utilizado nos experimentos. Os princípios ativos foram extraídos de 0,2 g do produto, em triplicata, sob agitação com 15,0 mL de acetona grau pesticida, durante cinco minutos. Em seguida, o sobrenadante foi transferido para um erlenmeyer, tomando sempre o cuidado de não transferir juntos os grânulos do produto. A extração foi repetida por três vezes. Ao extrato final, foram adicionados, aproximadamente, 2,0 g de sulfato de sódio anidro, para eliminação de traços de água. O volume total foi transferido para um balão de fundo redondo e o volume, reduzido em evaporador rotatório. O extrato final foi recuperado em acetato de etila grau pesticida, em balão volumétrico de 10,0 mL. As amostras foram diluídas na proporção de 1:10, para posterior análise por cromatografia gás-líquido e determinação do teor dos princípios ativos no produto comercial.

3.6. Estudo da percolação dos princípios ativos triadimenol e dissulfoton e de seus produtos de degradação no solo

Para avaliar a percolação do dissulfoton e de seus produtos de degradação e do triadimenol no solo, foi utilizado um sistema de colunas de lixiviação. As colunas foram preparadas, utilizando-se tubos de PVC de 10 cm de diâmetro interno, cortados em anéis de 5 e 7 cm. Na superfície interna dos anéis de 7 cm, foram feitas marcações indicando a altura de 5 cm. Os tubos foram revestidos internamente com parafina, para evitar o desvio preferencial do fluxo de água pelas paredes dos anéis.

As colunas foram preparadas com 17 cm de altura, utilizando-se um anel de 7 cm no topo e mais dois anéis de 5 cm (Figura 4). Na base das colunas foram colocados papéis-filtro de filtração rápida, e sobre o papel-filtro se colocou uma malha de náilon para reter o solo, permitindo a passagem da água. A malha de náilon foi fixada com um anel de borracha capaz de sustentar a massa de solo contida na coluna.

Após a montagem, 15 cm das colunas foram preenchidos com o solo, de forma a manter a mesma densidade de campo. A densidade do solo utilizado no experimento foi de $1,17 \text{ g cm}^{-3}$, sendo a massa de solo necessária para o preenchimento de cada camada de 460 g, conforme descrito por MATRANGOLO (1999). Os primeiros 5 cm da coluna foram preenchidos com o solo coletado na profundidade de 0 a 5 cm e os 10 cm restantes, com o solo de 5 a 20 cm.

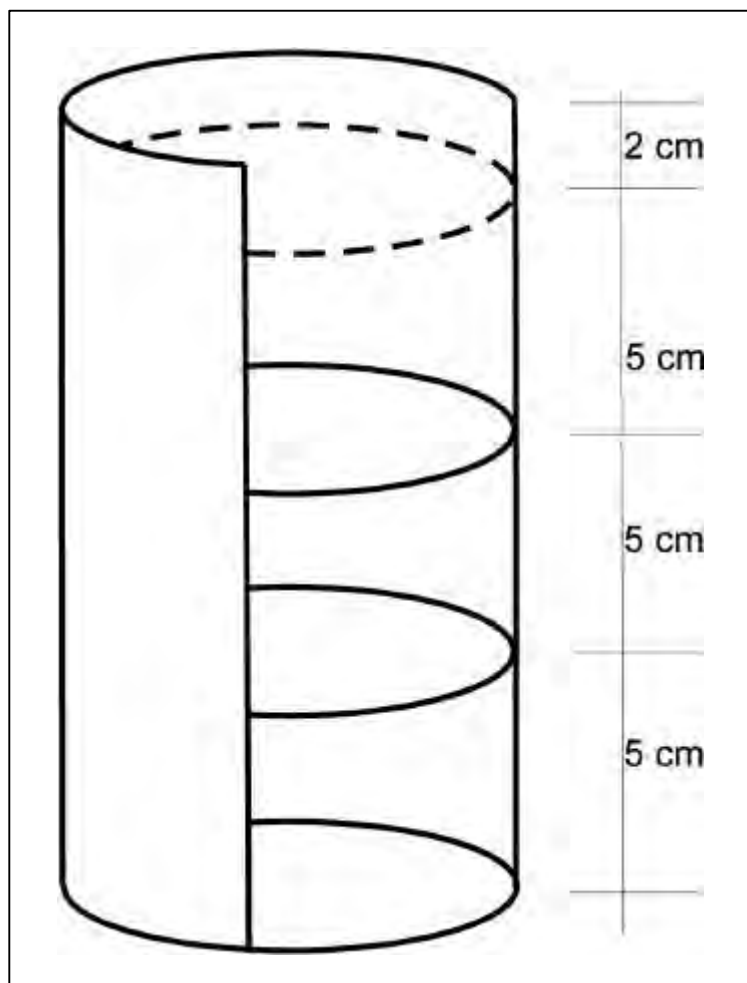


Figura 4 - Representação esquemática da coluna utilizada no estudo da percolação.

Inicialmente, as colunas foram mantidas em bandejas com água até que todo o solo fosse encharcado por capilaridade, atingindo a sua saturação em água. O excesso de água foi retirado, colocando-se as colunas sobre uma grade por um período de aproximadamente 36 horas, tempo suficiente para que a umidade do solo ficasse próxima à capacidade de campo.

A massa do produto comercial aplicada no experimento foi equivalente à dosagem de 70 kg do produto comercial/ha (recomendação do fabricante para plantações adensadas). O agrotóxico na forma de grânulos (0,2 g), contendo os princípios ativos dissulfoton e triadimenol, foi aplicado, de forma circular, no topo das colunas.

Prepararam-se 40 colunas, que foram divididas em 10 séries. Cada série continha quatro colunas de solo, sendo uma mantida como controle (branco) e três nas quais o produto comercial foi aplicado. No primeiro dia, considerado o dia zero do experimento, todas as colunas foram submetidas a uma simulação de chuva, utilizando-se um regador de jardim. A água percolada da primeira série foi coletada para análise, e as colunas dessa série foram seccionadas, sendo o solo de cada seção coletado em bandejas separadas e colocadas para secar ao ar, para posterior análise. A cada 10 dias, as colunas de solo eram submetidas a uma nova simulação de chuva, e uma nova série contendo quatro colunas era retirada, sendo a água percolada e o solo analisados. O experimento foi realizado durante 90 dias. O volume de chuva simulada correspondeu a uma precipitação pluviométrica média de 35 mm, sendo o volume aplicado em cada coluna de aproximadamente 274 mL.

A água percolada foi coletada em jarros de acrílico e medida com o auxílio de uma proveta. As análises das amostras de água foram feitas imediatamente após a coleta, enquanto no solo as colunas foram seccionadas nas junções dos anéis e colocadas em bandejas separadas para secar ao ar, para posterior análise.

3.7. Análise das amostras

A análise dos princípios ativos e de seus produtos de degradação nas amostras foi feita com três repetições, conforme os procedimentos otimizados e descritos no item 3.4.4.

3.7.1. Amostras de solo

As amostras de solo, separadas por profundidade (0 a 5, 5 a 10 e 10 a 15 cm), após a secagem ao ar, foram armazenadas em “freezer” até a análise. Nesse procedimento, foi utilizada uma massa de 10 g de solo, retirada após a homogeneização e o esquiteamento dessa amostra. O procedimento analítico de extração dos princípios ativos e de seus produtos de degradação está descrito no item 3.4.4.1. As análises foram feitas por cromatografia gás-líquido, com divisão de fluxo de 1:5.

3.7.2. Amostras de água

Os volumes das amostras da água percolada foram medidos com o auxílio de uma proveta graduada. Foram pipetados 10 mL de água e transferidos para um funil de separação. Procedeu-se à extração conforme descrito no item 3.4.4.2., utilizando diclorometano como solvente extrator. O extrato foi concentrado em rotavapor e recuperado em 5 mL de acetato de etila grau pesticida, sendo analisado, posteriormente, por cromatografia gás-líquido, nas condições otimizadas.

3.8. Quantificação dos princípios ativos e de seus produtos de degradação

A concentração dos produtos de interesse nas amostras foi determinada a partir de uma curva de calibração externa, que relaciona as respectivas concentrações dos padrões com as áreas dos picos nos cromatogramas. Obteve-se, por regressão linear, a equação da reta que permitiu calcular a concentração do produto na amostra, a partir do valor da área do pico no cromatograma. Para o

triadimenol, a quantificação foi feita, somando-se as áreas dos diastereoisômeros A e B.

3.9. Cálculo da percentagem dos produtos de degradação do dissulfoton

A percentagem dos produtos de degradação do dissulfoton encontrados no solo foi calculada em relação à massa de dissulfoton aplicada no experimento. Para isso, foi necessário converter a massa dos compostos encontrados em massa de dissulfoton.

Assim, têm-se os cálculos:

- Conversão da massa dos produtos de degradação em massa de dissulfoton

$$m_{DST} = m_x \frac{MM_{DST}}{MM_x}$$

em que

m_{DST} = massa do composto de interesse convertida em massa de dissulfoton;

m_x = massa do composto de interesse;

MM_{DST} = massa molar do dissulfoton ($MM = 274 \text{ g mol}^{-1}$);

MM_x = massa molar do composto de interesse (g mol^{-1}); e

X = análogo oxigenado do dissulfoton ($MM = 258$), dissulfoton sulfóxido ($MM = 290$), análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido ($MM = 274$), dissulfoton sulfona ($MM = 306$) e análogo oxigenado do dissulfoton sulfona ($MM = 290$).

- Cálculo da percentagem

$$\%X = \frac{m_{DST} \cdot 100}{m_a}$$

em que

$\%X$ = percentagem do composto de interesse;

m_{DST} = massa do composto de interesse convertida em massa de dissulfoton; e

m_a = massa de dissulfoton aplicado no experimento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da amostra de solo

A caracterização do solo é importante, pois suas propriedades físico-químicas influenciam muito o comportamento dos agrotóxicos. As características do solo como potencial hidrogeniônico (pH), conteúdo de argila, teor de matéria orgânica e atividade microbiana vão influenciar não somente a persistência e a atividade do inseticida, mas também a velocidade em que este é convertido em outros compostos.

Utilizou-se no estudo da percolação do triadimenol, do dissulfoton e de seus produtos de degradação amostra representativa da classe de solo predominante na região de Viçosa, classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico.

As principais características físicas, químicas e texturais do solo são apresentadas no Quadro 2.

O solo, caracterizado como de textura argilosa, apresenta teor médio de argila de 48% e de matéria orgânica de 2,1 %. É um solo ácido (pH = 5,6), com baixa capacidade de troca catiônica ($CTC_{total} = 9,79$), tipicamente um solo pobre, intemperizado, que o coloca como representativo dos solos utilizados na cafeicultura da Zona da Mata mineira.

Quadro 2 – Propriedades físicas, químicas e texturais da amostra de solo coletada na profundidade de 0 a 20 cm

Classificação textural	Argiloso
Areia grossa (%)	27
Areia fina (%)	18
Silte (%)	7
Argila (%)	48
pH (H ₂ O)	5,6
Matéria orgânica (%)	2,1
CTC _{efetiva} (cmol _c /dm ³)	4,19
CTC _{total} (cmol _c /dm ³)	9,79

CTC: capacidade de troca catiônica.

A matéria orgânica do solo é um dos principais fatores que influenciam a persistência dos agrotóxicos (VELMINI, 1992). Seu teor pode variar de menos de 1% em alguns solos arenosos a mais de 50% em solos orgânicos. Alguns pesquisadores encontraram correlação linear entre a persistência de alguns agrotóxicos e a quantidade de matéria orgânica em diferentes solos (EDWARDS, 1973).

Outra característica importante, responsável pelo comportamento dos agrotóxicos, é a quantidade de material coloidal contida no solo. Solos com alto teor de argila possuem grande área superficial capaz de adsorver maior quantidade de agrotóxicos. O teor de argila apresentado pelo solo utilizado no experimento (48%) foi considerado alto, podendo contribuir para a adsorção dos agrotóxicos.

O potencial hidrogeniônico (pH) também pode influenciar o comportamento dos agrotóxicos nos solos. Ele pode afetar a estabilidade dos minerais de argila, a capacidade de troca catiônica e a taxa de degradações química e bacteriana dos agrotóxicos. Segundo EDWARDS (1973), alguns

inseticidas organofosforados foram mais sensíveis ao pH do que os organoclorados, decompondo-se mais rapidamente em solos ácidos.

4.2. Análise cromatográfica dos produtos estudados

A cromatografia gasosa é uma técnica que tem alto poder de resolução, tornando possível, muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. Essas qualidades tornaram possíveis a separação, identificação e quantificação das principais substâncias presentes na formulação triadimenol + dissulfoton e de seus produtos de degradação. A identificação de cada um dos compostos nos extratos das amostras foi feita, comparando-se o tempo de retenção do padrão com o da amostra. A análise cromatográfica dos padrões foi feita, empregando-se as condições analíticas estabelecidas e descritas no item 3.2. Na Figura 5, apresenta-se o cromatograma de uma solução-padrão contendo o dissulfoton, seus produtos de degradação e o triadimenol em concentração igual a $50 \mu\text{g mL}^{-1}$. O tempo total da análise foi relativamente curto, em torno de 13 minutos. Nesse cromatograma, observou-se que a programação de temperatura e a coluna utilizada possibilitaram boa separação dos oito compostos sem a necessidade de oxidá-los. A eliminação da etapa de oxidação, usualmente empregada na quantificação do dissulfoton e de seus produtos de degradação, simplifica a metodologia analítica, reduzindo o tempo total de análise e as perdas, trazendo, portanto, benefícios para o processo analítico como um todo.

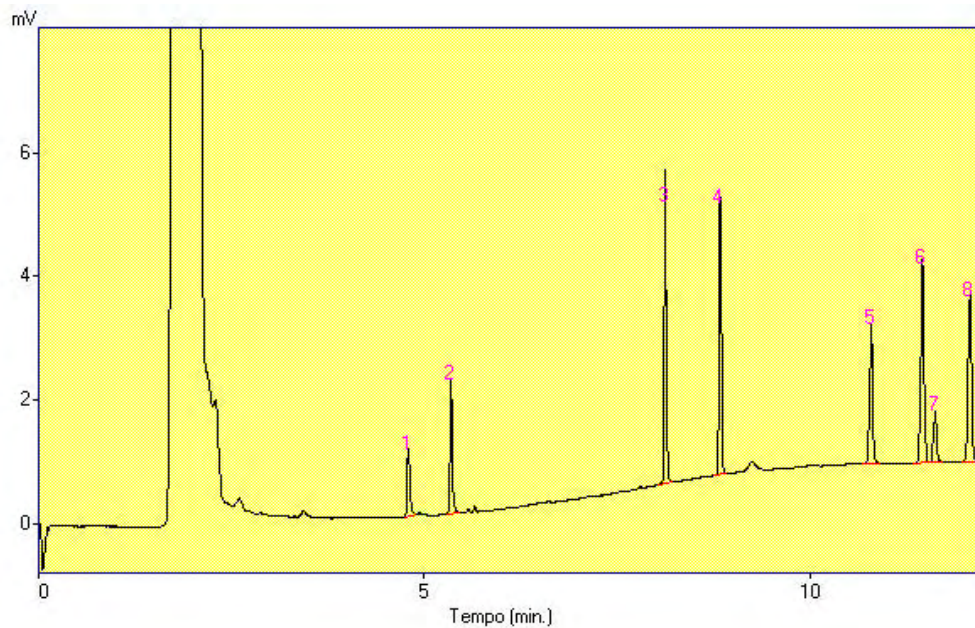


Figura 5 - Cromatograma da mistura-padrão de dissulfoton, de seus produtos de degradação e do triadimenol em concentração igual a $50 \mu\text{g mL}^{-1}$, em que 1- $t_R=4,7$ min.: análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido (AODSO); 2- $t_R=5,3$ min.: dissulfoton sulfóxido (DSO); 3- $t_R=8,1$ min.: análogo oxigenado do dissulfoton (AODST); 4- $t_R=8,8$ min.: dissulfoton (DST); 5- $t_R=10,8$ min.: análogo oxigenado do dissulfoton sulfona (AODS); 6- $t_R=11,4$ min.: triadimenol A (TRA); 7- $t_R=11,6$ min.: triadimenol B (TRB); 8- $t_R=12,0$ min.: dissulfoton sulfona (DS); e t_R = tempo de retenção.

4.2.1. Limite de detecção dos compostos estudados

Na análise cromatográfica, como em todo processo analítico, existe a necessidade da determinação do limite de detecção ou da resposta mínima detectável pelo sistema. Os efeitos eletrônicos gerados pelo sistema de detecção provocam deflexões na linha de base em certo período de tempo, caracterizando-se o chamado ruído de fundo do aparelho. Desse modo, o nível de ruído do detector determina a quantidade mínima detectável, definida como a quantidade de substância que gera resposta duas vezes maior que o nível de ruído (BONATO, 1997).

O limite de detecção vai depender da faixa ótima de trabalho que, por sua vez, depende das condições de análise, como programação, tipo de detector, gás de arraste e modo de injeção (com divisão de fluxo – “split” e sem divisão de fluxo – “Splitless”) etc.

Neste trabalho, foi utilizada a cromatografia gasosa acoplada com um detector por ionização em chama. O limite de detecção, portanto, foi obtido após injeções de soluções-padrão de concentrações decrescentes de cada um dos compostos estudados, nas condições de análise otimizadas. O limite de detecção obtido para o análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido e para o triadimenol B foi de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ e, para o dissulfoton, dissulfoton sulfóxido, dissulfoton sulfona, análogo oxigenado do dissulfoton, análogo oxigenado do dissulfoton sulfona e triadimenol A, de $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$.

4.2.2. Linearidade de resposta do detector

Outro parâmetro importante que deve ser determinado quando se trabalha com resposta quantitativa é a linearidade de resposta do detector. A linearidade é obtida através da relação entre a concentração do composto e a resposta do detector. No caso específico do detector por ionização em chama utilizado no experimento, a resposta é proporcional ao fluxo de massa da substância eluída, gerando picos, cuja área, ou intensidade do sinal elétrico, é proporcional ao fluxo de massa (BONATO, 1997). Assim, é possível determinar as faixas de concentração em que as respostas são lineares, facilitando, com isso, a quantificação das concentrações das amostras, através do método da calibração externa.

A linearidade de resposta do sistema de detecção utilizado para os diversos compostos estudados foi verificada através da injeção de soluções-padrão em concentrações crescentes e analisadas nas condições analíticas descritas anteriormente. As áreas dos picos em função das concentrações dos padrões foram colocadas em um gráfico, o que possibilitou a construção da

curva-padrão. Os respectivos coeficientes de regressão linear das diversas faixas de concentração estão apresentados no Quadro 3.

Os resultados indicaram que, para todos os compostos, existe resposta linear do detector na faixa entre 0,5 e 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Quadro 3 - Linearidade de resposta do detector de ionização de chama para o dissulfoton, seus produtos de degradação e do triadimenol, avaliada pelos valores de R^2 (coeficiente de correlação linear)

Faixa de concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Linearidade de resposta (R^2)						
	AODSO	DSO	AODST	DST	AODS	DS	TRD
0,5 a 5	0,997	1,000	0,994	0,996	0,999	0,999	0,999
0,5 a 10	0,994	0,998	0,998	0,999	0,998	0,998	1,000
0,5 a 20	0,994	0,998	0,993	0,992	0,998	0,998	1,000
0,5 a 50	0,999	0,999	0,998	0,995	0,997	0,997	0,998

AODSO = análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido, DSO = dissulfoton sulfóxido, AODST = análogo oxigenado do dissulfoton, DST = dissulfoton, AODS = análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, DS: dissulfoton sulfona e TRD = triadimenol.

4.3. Determinação da concentração dos princípios ativos triadimenol + dissulfoton no produto comercial

O conhecimento prévio da concentração exata dos princípios ativos nos grânulos é necessário para que se possa relacionar a quantidade do composto encontrada com a dosagem aplicada. Segundo informação contida no rótulo, o produto comercial usado, Baysiston (15 + 75) GR da Bayer, contém 15.000 mg kg^{-1} de triadimenol e 75.000 mg kg^{-1} de dissulfoton.

As análises do produto comercial indicaram teores de triadimenol e dissulfoton iguais a 11.000 e 43.000 mg kg^{-1} , respectivamente. Comparando com os valores do fabricante, observou-se que o teor do dissulfoton estava bem abaixo

daquele informado. Essa diferença pode estar associada à perda do produto por volatilização, uma vez que o produto comercial foi armazenado por longo período.

4.4. Otimização da técnica de extração do dissulfoton e de seus produtos de degradação em amostras de solo e de água

A determinação prévia das condições de extração dos resíduos em diferentes amostras é de fundamental importância nos métodos de separação. Características dos compostos como polaridade e afinidade pelo solvente devem ser levadas em consideração na escolha do solvente extrator. Em amostras mais complexas, como de solo, o melhor tempo de extração também deve ser determinado. As percentagens de extração podem se modificar conforme o tempo de extração, devido à adsorção do produto pela matriz sólida ou à extração incompleta.

Neste trabalho, somente a extração do dissulfoton e de seus produtos de degradação foi otimizada. A otimização da técnica de extração do triadimenol em amostras de solo e de água foi desenvolvida por OLIVEIRA (1999) e MATRANGOLO (1999), respectivamente.

4.4.1. Amostras de solo

4.4.1.1. Escolha do solvente extrator

A técnica extração líquido-sólido (ELS) foi avaliada para extração do dissulfoton e de seus produtos de degradação em amostras de solo com diferentes solventes extratores. O dissulfoton e seus produtos de degradação podem ser extraídos com vários solventes ou com a mistura deles, como acetona, acetato de etila, hexano:2-propanol (3:1), acetona:hexano (3:2), clorofórmio, diclorometano

(TSAO e CLARK, 1961; GRAHAM-BRYCE, 1967; HARRIS, 1969; TAKASE et al., 1972; SZETO e BROWN, 1982; SINGH et al., 1983; ALLMENDINGER, 1991; CHAPMAN et al., 1994).

Neste trabalho, para extração simultânea do dissulfoton e de seus produtos de degradação, amostras de solo foram fortificadas com 0,25 mL de solução-padrão destes a $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ e extraídas sob agitação durante três minutos, com acetona, diclorometano e acetato de etila. Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 4.

Quadro 4 - Percentagem de recuperação do dissulfoton e de seus produtos de degradação, em amostras de solo fortificadas com padrões, utilizando-se diferentes solventes extratores e tempo de contato de três minutos

Padrões	% recuperação (s)		
	Diclorometano	Acetona	Acetato de etila
AODSO	ND	66,7(1,6)	17,0(1,0)
DSO	86,2(4,3)	87,4(1,4)	88,3(1,1)
AODST	88,5(0,2)	86,9(1,3)	93,0(0,7)
DST	88,4(0,7)	86,4(1,1)	92,6(0,8)
AODS	31,6(0,4)	86,8(0,8)	67,4(0,2)
DS	91,2(0,1)	88,0(0,8)	91,0(0,7)

AODSO = análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido, DSO = dissulfoton sulfóxido, AODST = análogo oxigenado do dissulfoton, DST = dissulfoton, AODS = análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, DS = dissulfoton sulfona, s = estimativa do desvio-padrão e ND = não-detectável.

Pelos resultados apresentados no Quadro 4, verifica-se que a acetona foi o solvente que apresentou melhor percentagem de recuperação para os compostos em estudo. Para todos os compostos, a percentagem ficou acima de 80%, exceto para o análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido, que ficou em torno de 67%. De acordo com BLUMHORST (1996) e BARCELÓ (1993), os

valores aceitáveis de percentagens de recuperação para a maioria dos resíduos devem estar entre 70 e 120%. Essa variação é aceitável, por se tratar de análise de resíduos em nível de traços. Assim, na tentativa de melhorar a percentagem de recuperação do AODSO, optou-se por variar o tempo de contato durante a extração.

4.4.1.2. Tempo de extração

O tempo necessário de contato do solvente extrator com a matriz sólida contendo os produtos extraíveis deve ser avaliado com certa cautela. Na literatura, os dados são muito discrepantes. Segundo CHAPMAN et al. (1994), a extração do dissulfoton em amostras de solos deve ser feita por uma hora. No entanto, SZETO e BROWN (1982) relataram que a extração deve ser feita, com agitação, por apenas cinco minutos. Neste trabalho, foram testados 3, 5 e 10 minutos como tempos de contato entre o solvente extrator e a matriz contaminada.

A avaliação do tempo necessário para extração de princípios ativos em matrizes sólidas normalmente é feita pela adição de quantidades conhecidas do padrão na matriz e posterior extração com o solvente adequado. Os resultados das análises estão apresentados no Quadro 5.

Os resultados obtidos com a variação do tempo de extração indicaram que o tempo de contato de cinco minutos entre o solvente extrator e a amostra contaminada foi suficiente para melhor recuperação dos compostos.

As taxas de recuperação obtidas nesta pesquisa, com exceção do AODSO, estão de acordo com as da literatura, em que os compostos estudados foram extraídos de amostras de solo com vários tempos de extração de 5, 20 e até 60 minutos, com taxas de recuperação variando de 80 a 110% (TSAO e CLARK, 1961; TAKASE et al., 1972; SZETO e BROWN, 1982; OLIVEIRA, 1999).

Quadro 5 - Percentagem de recuperação do dissulfoton e de seus produtos de degradação em amostras de solos em função do tempo, usando-se acetona como solvente extrator

Padrões	% recuperação (s)		
	3 min.	5 min.	10 min.
AODSO	66,7(1,6)	68,1(1,6)	63,0(1,8)
DSO	87,4(1,4)	87,6(2,9)	86,0(0,5)
AODST	86,9(1,3)	88,2(1,9)	86,1(1,6)
DST	86,4(1,1)	91,8(0,7)	84,8(1,6)
AODS	86,8(0,8)	90,9(1,5)	88,6(0,7)
DS	88,0(0,8)	91,1(0,7)	87,7(0,9)

AODSO = análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido, DSO = dissulfoton sulfóxido, AODST = análogo oxigenado do dissulfoton, DST = dissulfoton, AODS = análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, DS = dissulfoton sulfona e s = estimativa do desvio-padrão.

4.4.2. Amostras de água

Agrotóxicos organofosforados em geral são extraídos de amostras de água por extração líquido-líquido, utilizando-se como solvente extrator o diclorometano, por extração em fase sólida (SPE) em cartuchos C₁₈ e em discos de extração de membrana C₈ (HATRÍK e TEKEL, 1996; BARCELÓ, 1993). LOPES (1999) e ANDRADE (2000), em estudos recentes envolvendo a extração do triadimenol, do dissulfoton sulfona e de seu análogo oxigenado em amostras aquosas, confirmaram a eficiência do diclorometano em extrair esses princípios ativos com rendimentos de extração acima de 90%. Mesmo sendo pequenas as diferenças de polaridade entre o dissulfoton e seus produtos de degradação, outros solventes extratores, além do diclorometano, foram utilizados na tentativa de se conseguir um solvente eficiente para todos os produtos.

As amostras de água deionizada foram fortificadas com soluções-padrão de concentração conhecida e extraídas com os diferentes solventes, seguindo-se a

metodologia descrita no item 3.4.3.2. O teste foi feito em triplicata, e os resultados foram avaliados por comparação com a área obtida do padrão na mesma concentração, após análise por cromatografia gás-líquido. Os resultados são apresentados no Quadro 6.

Quadro 6 - Percentagem de recuperação do dissulfoton e de seus produtos de degradação em amostras de água, utilizando-se diferentes solventes extratores

Padrões	% recuperação (s)		
	Diclorometano	Etér etílico	Clorofórmio
AODSO	87,5(0,7)	ND	86,9(7,4)
DSO	87,9(0,6)	67,8(1,3)	93,9(3,7)
AODST	92,7(0,1)	81,3(6,6)	77,4(4,7)
DST	91,1(1,3)	83,8(8,3)	77,3(7,3)
AODS	99,1(2,9)	56,9(1,1)	94,1(1,9)
DS	94,5(1,3)	65,6(1,2)	93,9(8,3)

AODSO = análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido, DSO = dissulfoton sulfóxido, AODST = análogo oxigenado do dissulfoton, DST = dissulfoton, AODS = análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, DS = dissulfoton sulfona, s = estimativa do desvio-padrão e ND = não detectável.

Observando os resultados, verificou-se que, realmente, o diclorometano é o solvente mais indicado para extração simultânea dos compostos, obtendo taxas de recuperação acima de 80%. Notou-se, também, que o clorofórmio poderia ser usado como solvente extrator, pois apresentou resultados considerados satisfatórios. Escolheu-se o diclorometano como solvente extrator, pois, além de melhores taxas de recuperação para o AODST e DST, as respostas apresentaram menores valores de desvio-padrão.

4.5. Percentagem de recuperação dos produtos, pela técnica otimizada, em função da concentração

Após o estabelecimento das condições de extração, como solvente extrator e tempo de extração, procedeu-se aos testes para avaliação da eficiência do método utilizado. Os testes de recuperação são necessários para que se tenha certeza de uma extração quantitativa e para que as taxas obtidas sejam usadas na correção das concentrações das amostras naturais analisadas.

4.5.1. Amostras de solo

Na avaliação da taxa de recuperação dos padrões das substâncias estudadas, amostras de solo foram fortificadas com 25, 100 e 250 μL de solução-padrão de $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$, obtendo-se, em 10 g de solo, as concentrações de 2,5; 10,0; e $25,0 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. A extração foi feita de acordo com a metodologia descrita em 3.4.4.1., e, após a análise por cromatografia gás-líquido, comparou-se a área dos picos dos extratos com as dos padrões. As taxas de recuperação das amostras de solo são apresentadas no Quadro 7.

Os resultados obtidos evidenciaram a eficiência do método analítico otimizado, possibilitando a análise simultânea dos compostos de interesse, com taxas de recuperação superiores a 70%. Com isso, a análise das amostras naturais pôde ser feita com segurança dentro da faixa recomendada para análise de resíduos (BLUMHORST, 1996). Esses resultados também estão de acordo com os de TAKASE et al. (1972) e SZETO e BROWN (1982), que, analisando separadamente o dissulfoton e, ou, seus produtos de degradação, obtiveram rendimentos entre 92 e 100% e 83,5 e 110%, respectivamente.

Geralmente, o dissulfoton e seus produtos de degradação (dissulfoton sulfóxido e sulfona, análogo oxigenado do dissulfoton, análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido e sulfona) são conjuntamente determinados nas formas oxidadas de dissulfoton sulfona e no análogo oxigenado do dissulfoton sulfona

(THORNTON e ANDERSON, 1968; SZETO e BROWN, 1982; RIGITANO e SOUZA, 1994; OLIVEIRA, 1999). Particularmente neste trabalho, a etapa de oxidação foi eliminada, pois o objetivo era acompanhar o movimento e a degradação do dissulfoton em função do tempo.

Quadro 7 - Percentagem de recuperação do dissulfoton e de seus produtos de degradação e do triadimenol em amostra de solo fortificada com diferentes concentrações-padrão, usando-se diclorometano como extrator e tempo de contato de cinco minutos

Padrões	% Recuperação (s)		
	5 $\mu\text{g mL}^{-1}$	20 $\mu\text{g mL}^{-1}$	50 $\mu\text{g mL}^{-1}$
AODSO	79,0(2,4)	72,8(0,6)	72,8(1,3)
DSO	86,6(1,5)	97,0(0,3)	94,5(0,7)
AODST	90,3(0,1)	94,8(1,2)	91,5(2,7)
DST	84,1(1,4)	95,6(2,2)	92,6(1,3)
AODS	93,4(1,3)	93,8(2,9)	97,4(2,6)
DS	84,6(0,5)	91,6(0,8)	98,3(2,3)
TRD	95,1(0,4)	94,7(2,1)	91,9(1,3)

AODSO = análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido, DSO = dissulfoton sulfóxido, AODST = análogo oxigenado do dissulfoton, DST = dissulfoton, AODS = análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, DS = dissulfoton sulfona, TRD = triadimenol e s = estimativa do desvio-padrão.

4.5.2. Amostras de água

Os testes de recuperação do dissulfoton, de seus produtos de degradação e do triadimenol foram feitos com 10 mL de amostras de água deionizada fortificadas com 25 e 250 μL de solução-padrão a 1.000 $\mu\text{g mL}^{-1}$. As amostras foram analisadas, seguindo-se a metodologia otimizada, ou seja, extração líquido-líquido, com o uso de três alíquotas de 10 mL de diclorometano como

solvente extrator. As quantidades das substâncias recuperadas no processo são apresentadas no Quadro 8.

Quadro 8 - Percentagem de recuperação do dissulfoton e de seus produtos de degradação e do triadimenol em solução aquosa fortificada com diferentes concentrações-padrão, usando-se diclorometano como solvente extrator

Padrões	% recuperação (s)	
	5 µg mL ⁻¹	50 µg mL ⁻¹
AODSO	87,2(2,3)	91,3(1,4)
DSO	92,5(1,6)	94,2(2,0)
AODST	96,4(1,8)	89,9(1,3)
DST	96,9(2,7)	88,3(1,2)
AODS	99,1(2,9)	87,4(1,6)
DS	90,8(3,3)	86,6(1,0)
TRD	95,4(3,4)	91,0(0,9)

AODSO = análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido, DSO = dissulfoton sulfóxido, AODST = análogo oxigenado do dissulfoton, DST = dissulfoton, AODS = análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, DS = dissulfoton sulfona, TRD = triadimenol e s = estimativa do desvio-padrão.

Observou-se, para todos os compostos, que os valores das percentagens de recuperação foram superiores a 86%, resultado que pode ser considerado satisfatório para analisar, com segurança, os resíduos presentes na água percolada.

Analisando separadamente alguns dos compostos estudados, outros autores conseguiram resultados semelhantes de taxas de recuperação em amostras aquosas (MATRANGOLO, 1999; LOPES, 1999; ANDRADE, 2000).

4.6. Estudo da percolação e degradação dos princípios ativos

O estudo da percolação e da degradação dos princípios ativos dissulfoton e triadimenol foi feito simultaneamente, através de um sistema de colunas de solo. Com o objetivo de avaliar a possibilidade de contaminação de águas subterrâneas, a percolação dos produtos de degradação do dissulfoton foi acompanhada ao longo da coluna de solo e na água percolada.

Um cromatograma representativo da amostra de solo é mostrado na Figura 6. Na Figura 7 são representados os cromatogramas do extrato de uma amostra da água percolada aos 80 dias e o cromatograma de um padrão e de um experimento em que não foi feita a aplicação do produto (branco).

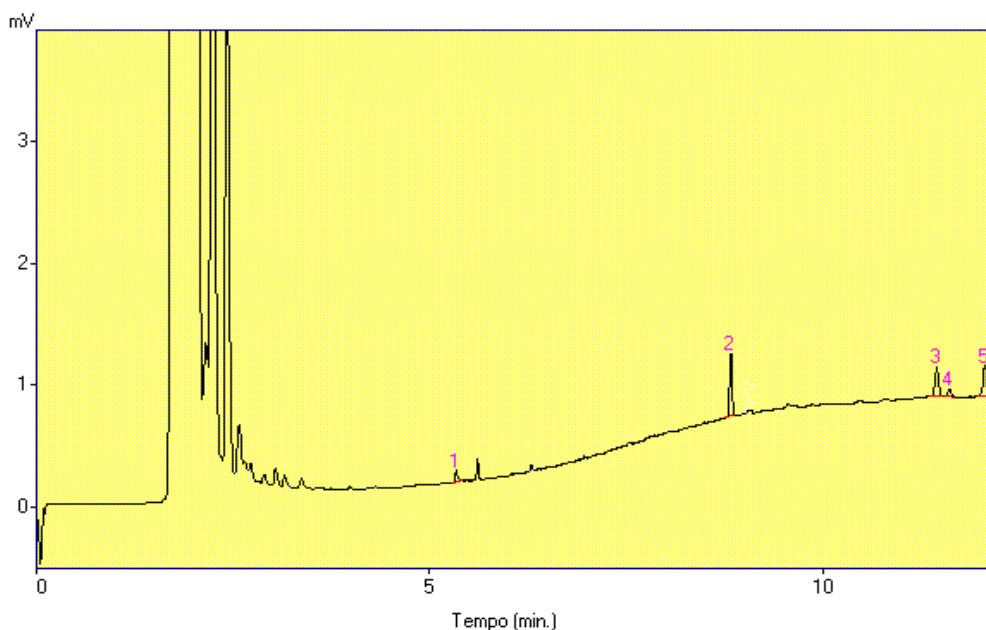


Figura 6 - Cromatograma do extrato de uma amostra de solo, em que 1- $t_R=5,3$ min.: dissulfoton sulfóxido (DSO); 2- $t_R=8,8$ min.: dissulfoton (DST); 3- $t_R=11,4$ min.: triadimenol A (TRA); 4- $t_R=11,5$ min.: triadimenol B (TRB); 5- $t_R=12,0$ min.: dissulfoton sulfona (DS); e t_R = tempo de retenção.

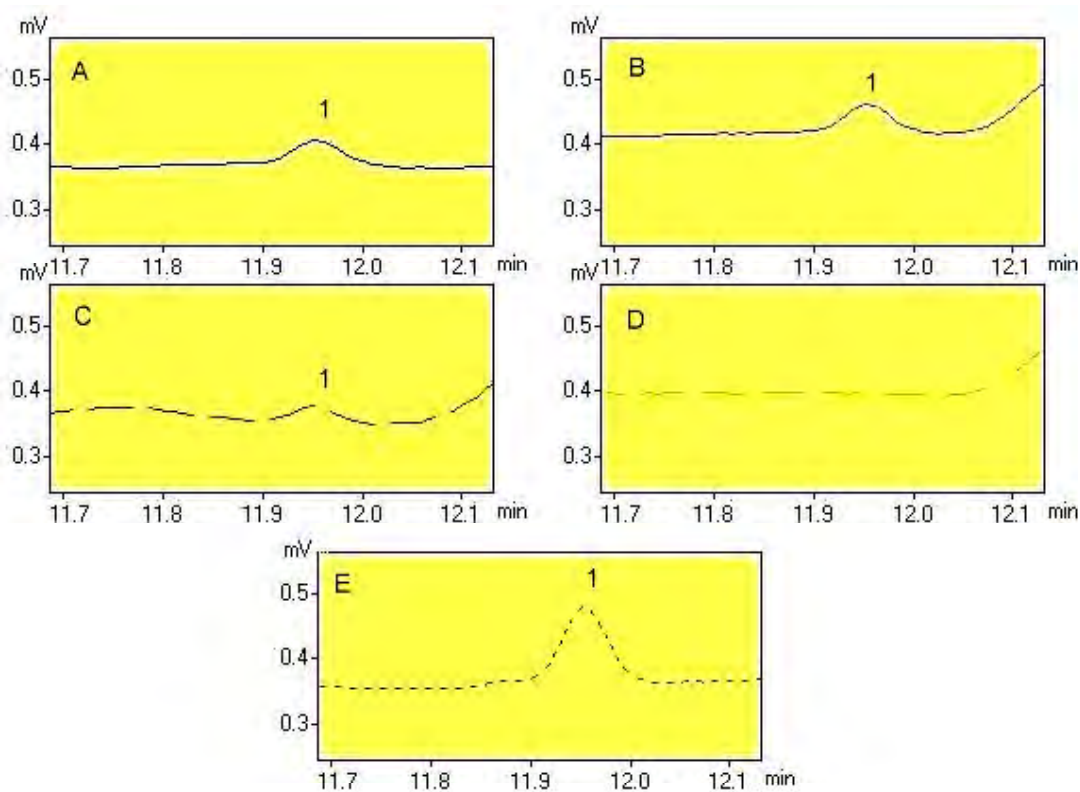


Figura 7- Cromatogramas dos extratos da água percolada aos 80 dias, em que A, B e C = repetições da amostra; D = branco e E = cromatograma do padrão de $5 \mu\text{g mL}^{-1}$, sendo 1- $t_R = 11,95 \text{ min.}$: dissulfoton sulfona.

4.6.1. Avaliação da percolação do dissulfoton e de seus produtos de degradação no solo

A percolação do dissulfoton e de seus produtos de degradação nas colunas de solo foi avaliada pelas medidas dos teores dos produtos retidos ao longo da coluna durante 90 dias. A cada 10 dias, os teores dos produtos foram determinados por cromatografia gás-líquido em cada seção de 5 cm das colunas de solo e na água percolada pela coluna. Os teores dos produtos na profundidade de 0 a 5 cm encontrados durante o experimento são apresentados no Quadro 9.

Quadro 9 - Teores do dissulfoton e de seus produtos de degradação na profundidade de 0 a 5 cm da coluna de solo ao longo de 90 dias

Dias	Compostos							
	DST		DSO		DS		AODS	
	$\mu\text{g g}^{-1}(\text{s})$	% relativa	$\mu\text{g g}^{-1}(\text{s})$	% relativa	$\mu\text{g g}^{-1}(\text{s})$	% relativa	$\mu\text{g g}^{-1}(\text{s})$	% relativa
0	13,59 (1,16)	73,1	2,81 (1,15)	14,3	1,36 (0,13)	6,55	ND	-
10	12,63 (1,33)	67,9	2,34 (0,11)	11,9	1,42 (0,13)	6,84	ND	-
20	10,51 (1,06)	56,5	2,05 (0,44)	10,4	4,15 (0,19)	20,0	ND	-
30	5,61 (0,29)	30,2	1,85 (0,01)	9,40	4,67 (0,26)	22,5	ND	-
40	3,86 (0,12)	20,8	0,88 (0,12)	4,47	4,09 (0,21)	19,7	ND	-
50	1,55 (0,24)	8,33	0,84 (0,21)	3,76	4,34 (0,27)	20,9	ND	-
60	0,23 (0,02)	1,24	0,65 (0,22)	3,30	4,47 (0,48)	21,5	2,63 (0,11)	13,4
70	ND	-	ND	-	4,52 (0,04)	21,8	3,72 (0,49)	18,9
80	ND	-	ND	-	3,45 (0,23)	16,6	3,15 (0,10)	16,0
90	ND	-	ND	-	2,06 (0,11)	9,68	3,64 (0,25)	18,5

DST = dissulfoton, DSO = dissulfoton sulfóxido, DS = dissulfoton sulfona, AODS = análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, s = estimativa do desvio-padrão e ND = não-detectado.

Pelos resultados apresentados, percebeu-se rápida oxidação do dissulfoton no solo. No tempo zero, dia em que foi instalado o experimento, observou-se a presença de duas formas oxidadas, dissulfoton sulfóxido e dissulfoton sulfona. Ao longo do período avaliado, verificaram-se diminuição considerável da concentração do dissulfoton e do dissulfoton sulfóxido e aumento gradual do dissulfoton sulfona.

As variações nas concentrações das espécies nos primeiros 5 cm da coluna de solo ao longo do período estão de acordo com o descrito por IBRAHIM et al. (1969) e ANDRÉA (1986). Segundo esses autores, o dissulfoton se transforma em dissulfoton sulfóxido, em dissulfoton sulfona e, finalmente, no análogo oxigenado do dissulfoton sulfona. Neste trabalho, o análogo oxigenado do dissulfoton sulfona só foi detectado após 60 dias da aplicação. Entretanto, os análogos oxigenados do dissulfoton (AODST) e do dissulfoton sulfóxido (AODSO) não foram detectados ao longo do experimento. Possivelmente, o AODSO não foi detectado, por se encontrar em níveis abaixo de seu limite de detecção de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$. Porém, a não-detecção do AODST é questionada, uma vez que seu limite de detecção é de $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Figura 5). Tais fatos indicam que a degradação observada no experimento seguiu a rota de degradação proposta por IBRAHIM et al. (1969), cujo AODST também não foi encontrado. Nessa rota, o dissulfoton é oxidado a dissulfoton sulfóxido, que é oxidado ao análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido e, ou, dissulfoton sulfona, levando à formação do análogo oxigenado do dissulfoton sulfona.

Na Figura 8 é representada, graficamente, a variação nas concentrações de cada uma das espécies em função do tempo.

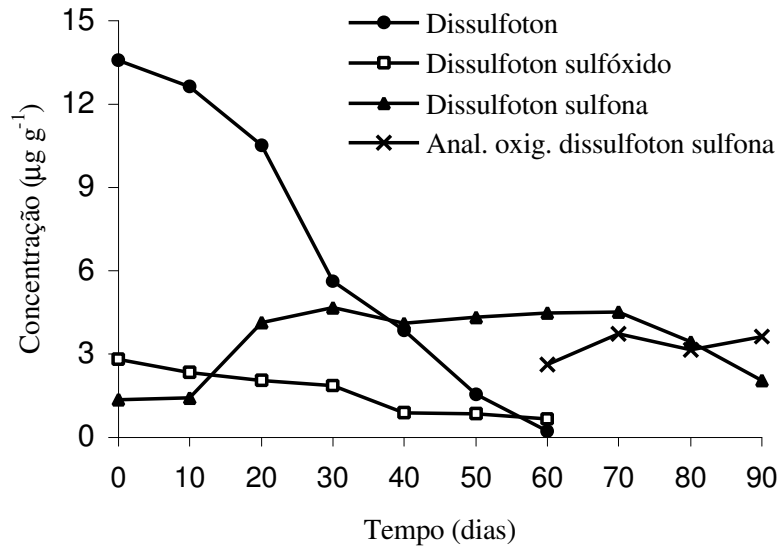


Figura 8 - Teores do dissulfoton e de seus produtos de degradação: dissulfoton sulfóxido, dissulfoton sulfona e análogo oxigenado do dissulfoton sulfona na profundidade de 0 a 5 cm da coluna de solo, ao longo do período de 90 dias.

Esses resultados são semelhantes aos obtidos por CHAPMAN et al. (1994), que avaliaram a degradação e a translocação do dissulfoton em culturas de batata após a aplicação, no solo, de Di-Syston 15 G, na dosagem de 3,36 kg do ingrediente ativo/hectare. Esses autores monitoraram, simultaneamente, o desaparecimento do dissulfoton e o aparecimento do dissulfoton sulfóxido e dissulfoton sulfona no solo com o passar do tempo. Os resultados indicaram que, no tempo de zero dia, as formas oxidadas sulfóxido e sulfona já estavam presentes nas amostras de solo. A diminuição da concentração do dissulfoton foi gradativa em função do tempo até o seu desaparecimento na 12ª semana do experimento. A diferença dos resultados é o aparecimento do análogo oxigenado do dissulfoton sulfona neste experimento a partir de 60 dias, o que não foi detectado pelos referidos autores.

TAKASE et al. (1972) avaliaram a estabilidade do dissulfoton em diferentes tipos de solos, confirmando a degradação do produto, principalmente para sulfóxido e sulfona. Pequenas quantidades dos análogos oxigenados também

foram detectadas, mas a percentagem total dos análogos (AODST + AODSO + AODS) não ultrapassou 5% até 28 dias após a aplicação. Comparando os resultados, verificou-se que, no trabalho citado, a degradação do dissulfoton foi muito mais rápida, uma vez que, no terceiro dia após a aplicação, apenas 29% do ingrediente ativo foi recuperado na forma de dissulfoton, diminuindo aos 14 dias para 6% e desaparecendo quase que totalmente aos 28 dias, com quantidades em torno de 1%. Essa queda acentuada da quantidade de dissulfoton aplicada no solo foi diferente no presente trabalho, pois, observando a Figura 8, notou-se diminuição gradativa da concentração do dissulfoton ao longo de 60 dias. Essa diferença pode ser explicada pelo tipo de aplicação do produto, uma vez que TAKASE et al. (1972) utilizaram o princípio ativo dissolvido numa mistura de metanol e água (1:1), enquanto neste trabalho foi utilizado o produto comercial granulado, que é lentamente liberado do grânulo. Isso mostra que, nas condições de campo, o dissulfoton é mais persistente do que o relatado.

Para avaliar a percentagem de cada composto no decorrer do experimento, foi feito um balanço de massa dos produtos de degradação do dissulfoton, e os teores de cada composto foram calculados em função da quantidade de dissulfoton aplicada no experimento. Os cálculos usados no balanço de massa e na percentagem dos compostos foram descritos no item 3.9., cujos resultados obtidos são mostrados na Figura 9.

Na Figura 9, mostra-se a diminuição gradual do dissulfoton durante o experimento. Inicialmente, a percentagem do dissulfoton era de 73%, diminuindo para 56% aos 20 dias. A partir do 20^o dia, notou-se queda mais acentuada, atingindo aproximadamente 21% aos 40 dias até quase o seu desaparecimento aos 60 dias, com percentagem equivalente a 1% da quantidade aplicada. A quantidade de dissulfoton sulfóxido formado também diminuiu com o passar do tempo, sendo a quantidade máxima obtida no início do experimento em torno de 14%. Os teores de dissulfoton sulfona aumentaram significativamente, do 10^o para o 20^o dia, de 7 para 20%, mantendo-se em torno desse valor por quase todo o experimento. O análogo oxigenado do dissulfoton sulfona só foi detectado a partir dos 60 dias, com teores entre 13 e 18%. Os teores do dissulfoton sulfona e

de seu análogo oxigenado não sofreram maiores elevações devido à percolação para maiores profundidades. Nesse experimento, deve-se levar em consideração que estava ocorrendo transformação dos produtos, que podem ser lixiviados para camadas mais profundas da coluna de solo.

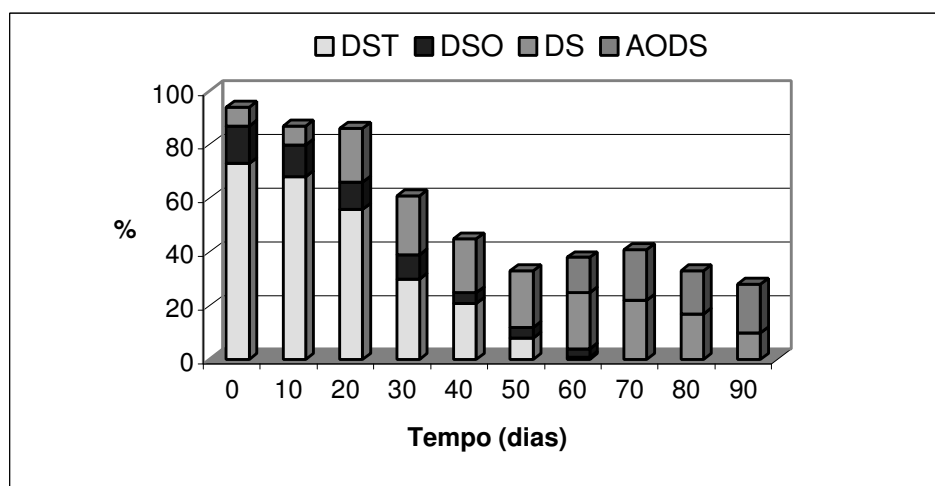


Figura 9 - Percentagem do dissulfoton e de seus produtos de degradação em relação à quantidade de dissulfoton aplicada, na profundidade de 0 a 5 cm da coluna de solo, ao longo de 90 dias (DST = dissulfoton, DSO = dissulfoton sulfóxido, DS = dissulfoton sulfona e AODS = análogo oxigenado do dissulfoton sulfona).

Como destacado por outros autores (IBRAHIM et al., 1969; SZETO et al., 1983; CHAPMAN et al., 1994), as últimas formas oxidadas do dissulfoton são o dissulfoton sulfona e o seu análogo oxigenado, que também foram encontrados neste experimento.

SZETO et al. (1983) estudaram a degradação do dissulfoton em solos, após a aplicação do produto comercial Di-Syston 15 G, a 0,5 kg do ingrediente ativo/ha. O dissulfoton foi oxidado rapidamente no solo, principalmente para dissulfoton sulfóxido e sulfona. A percentagem do dissulfoton em relação ao total de resíduos (dissulfoton + dissulfoton sulfóxido + dissulfoton sulfona + análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido + análogo oxigenado do dissulfoton

sulfona) diminuiu de 47% após 14 dias para 15% após 42 dias, enquanto o dissulfoton sulfona aumentou de 18 para 54% após 42 dias. Segundo esses autores, o principal caminho de degradação do dissulfoton no solo foi sua oxidação em sulfóxido e sulfona, seguidos pela degradação dos outros intermediários.

4.6.1.1. Percolação do dissulfoton

Na avaliação da percolação, o princípio ativo dissulfoton não foi lixiviado, mesmo após 90 dias, sendo detectado apenas na primeira camada de 5 cm. Isso, provavelmente, é explicado pela baixa solubilidade do composto em água, 12 mg L⁻¹ (CLIVE, 1994). De acordo com a relação estabelecida por BRIGGS (1981), conhecendo-se o valor de K_{ow} (coeficiente de partição do composto entre octanol e água) e a percentagem de matéria orgânica (MO) do solo, é possível prever a mobilidade potencial de um agrotóxico no solo, conforme a equação

$$\log K_d = 0,52 \log K_{ow} + 0,62 + \log (MO/100)$$

Segundo BRIGGS (1981), quanto menor o valor de K_d (coeficiente de distribuição do composto entre as partículas e a água do solo), maior será sua mobilidade. A matéria orgânica do solo tem natureza lipofílica, facilitando ainda mais a incorporação de compostos lipofílicos, como o dissulfoton. O dissulfoton possui um $\log K_{ow}$ em torno de 4; então, para o tipo de solo usado no experimento (%MO = 2,1), seu K_d estimado com base na equação de BRIGGS (1981) será em torno de 11. Esse valor é considerado elevado, uma vez que os compostos encontrados em águas subterrâneas possuem coeficiente de distribuição menor que 5, conforme mostrado no Quadro 1. Além disso, esses compostos possuem solubilidade em água maior que 30 mg L⁻¹. Isso indica que compostos de baixa

solubilidade em água, como o dissulfoton, possuem grande probabilidade de incorporação ou a possibilidade de adsorção na superfície do solo. No entanto, a estabilidade do dissulfoton é muito pequena. Quando solubilizado do grânulo, ele é imediatamente oxidado, sendo os produtos de degradação lixiviados para camadas mais profundas.

4.6.1.2. Percolação dos produtos de degradação do dissulfoton

Assim como para o princípio ativo dissulfoton, o estudo da percolação também foi levado em consideração para seus produtos de degradação, uma vez que esses metabólitos têm ação inseticida e são eficientemente transportados para as plantas (BRIGGS, 1984; RIGITANO e SOUZA, 1994). Segundo BRIGGS (1984), o dissulfoton não possui ação sistêmica em plantas, mas sim os seus produtos de degradação. Devido a essas características, os estudos para avaliação do comportamento dos agrotóxicos e de seus metabólitos no sistema solo-planta ou solo-água são necessários para verificar a possibilidade de contaminação do meio ambiente e dos animais.

Para avaliar essa contaminação, analisou-se a presença dos produtos de degradação do dissulfoton ao longo de 90 dias, nas profundidades de 5 a 10 e de 10 a 15 cm das colunas seccionadas. Analisou-se, também, a presença desses produtos na água percolada pelas colunas de solo.

Os resultados das análises das amostras de solo coletadas nas profundidades de 5-10 cm e de 10-15 cm são apresentados nos Quadros 10 e 11.

Quadro 10 - Concentração dos produtos de degradação do dissulfoton, na profundidade de 5 a 10 cm das colunas, ao longo de 90 dias

Dias	DS		AODS	
	$\mu\text{g g}^{-1}(\text{s})$	% relativa	$\mu\text{g g}^{-1}(\text{s})$	% relativa
0	ND	-	ND	-
10	ND	-	ND	-
20	0,30 (0,03)	1,4	ND	-
30	0,37 (0,02)	1,8	ND	-
40	0,58 (0,05)	2,8	ND	-
50	0,48 (0,06)	2,3	ND	-
60	1,03 (0,06)	5,0	2,35 (0,26)	11,9
70	0,91 (0,11)	4,4	2,74 (0,27)	13,9
80	0,95 (0,07)	4,6	3,28 (0,12)	16,7
90	0,52 (0,07)	2,5	2,59 (0,02)	13,2

DS = dissulfoton sulfona, AODS = análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, s = estimativa do desvio-padrão e ND = não detectado.

Quadro 11 - Concentração dos produtos de degradação do dissulfoton, na profundidade de 10 a 15 cm das colunas, ao longo de 90 dias

Dias	DS		AODS	
	$\mu\text{g g}^{-1}(\text{s})$	% relativa	$\mu\text{g g}^{-1}(\text{s})$	% relativa
0	ND	-	ND	-
10	ND	-	ND	-
20	ND	-	ND	-
30	ND	-	ND	-
40	0,49 (0,02)	2,4	ND	-
50	0,47 (0,03)	2,3	ND	-
60	0,69 (0,06)	3,3	2,66 (0,29)	13,5
70	0,53 (0,09)	2,6	2,96 (0,19)	15,0
80	0,36 (0,04)	1,7	2,85 (0,19)	14,5
90	0,42 (0,09)	2,0	3,29 (0,26)	16,7

DS = dissulfoton sulfona, AODS = análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, s = estimativa do desvio-padrão e ND = não detectado.

Pelos resultados apresentados nos Quadros 10 e 11, verificou-se a percolação do dissulfoton sulfona a partir do 40^o dia até a profundidade de 15 cm. O análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, que só foi detectado a partir do 60^o dia nos primeiros 5 cm, também foi encontrado nas camadas de 5 a 10 e 10 a 15 cm de solo. O dissulfoton sulfóxido, que foi detectado na camada de 0 a 5 cm até o 60^o dia de experimento (Quadro 9), não foi encontrado na camada inferior. Isso pode ser explicado pela baixa estabilidade do produto no solo, uma vez que o composto é um dos primeiros produtos de oxidação do dissulfoton, sendo, então, rapidamente transformado nos outros produtos. Além disso, a concentração do dissulfoton sulfóxido na camada superficial é pequena, dificultando ainda mais a detecção de resíduos nas camadas inferiores.

No Quadro 10, verifica-se que, após três aplicações de água no topo das colunas (0, 10 e 20 dias), ou seja, 105 mm de água, já foi possível detectar a

presença do dissulfoton sulfona. À medida que novas aplicações de água foram sendo feitas, foi notado pequeno aumento na concentração do produto, mas essa quantidade não ultrapassou $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$. A partir de 40 dias após a aplicação do produto no solo, o dissulfoton sulfona foi encontrado tanto no solo, na profundidade de 10 a 15 cm, quanto na água percolada (Quadros 11 e 12).

Para o análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, a partir de 60 dias após a aplicação do dissulfoton, concentrações em torno de 2 a $3 \mu\text{g g}^{-1}$ foram encontradas em todas as camadas analisadas da coluna de solo, mas não na água percolada. Isso indica que o produto alcançou a última camada de solo (10 a 15 cm), mas deve ter ficado retido nos primeiros centímetros dessa camada.

Como pode ser observado no Quadro 12, o único produto encontrado na água percolada pela coluna de solo foi o dissulfoton sulfona, um dos produtos finais da rota de degradação do dissulfoton.

Quadro 12 - Concentração do dissulfoton sulfona na água percolada pela coluna de solo ao longo de 90 dias

Dias	Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$) (s)	% relativa
0	ND	-
10	ND	-
20	ND	-
30	ND	-
40	0,67 (0,02)	1,3
50	1,05 (0,03)	1,1
60	0,82 (0,10)	1,2
70	1,12 (0,09)	1,6
80	0,88 (0,04)	1,6
90	0,57 (0,07)	0,9

s = estimativa do desvio-padrão.

Trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Química Analítica (LAQUA) do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, envolvendo estudos de adsorção do dissulfoton sulfona e de seu análogo oxigenado em solo, evidenciaram que o dissulfoton sulfona apresenta maior afinidade pela matriz de solo coletado no campo que seu análogo oxigenado. Essa afinidade é medida pela constante de Freundlich (k_f), que indica a capacidade de adsorção de um soluto pela matriz sólida. Em amostras de solos que foram incubadas por um período maior de tempo, os valores de K_f para os dois produtos praticamente se igualam (ANDRADE, 2000). Dessa forma, esperava-se que os produtos tivessem o mesmo comportamento. Enquanto o dissulfoton sulfona foi detectado na água percolada após o 40º dia, o seu análogo oxigenado não foi. Ainda assim, os teores do análogo oxigenado do dissulfoton sulfona foram sistematicamente maiores que o dissulfoton sulfona em toda a coluna.

Em estudos similares, TAKASE et al. (1972) avaliaram o movimento e a estabilidade do dissulfoton no solo, após a aplicação do Disyston 5% GR, na forma de um concentrado emulsificante diluído. O produto foi aplicado numa profundidade de 3 cm do topo de um recipiente e coberto com uma camada de 2 cm de solo. Foram feitas análises da primeira camada de 2 cm (camada acima da superfície de aplicação), da camada de aplicação (3-4 cm) e das camadas abaixo da superfície de aplicação (5-7 e 8-10 cm). Os recipientes foram incubados com conteúdos de umidade de 20 e 40%, para verificar o efeito da solubilidade no movimento dos compostos. Segundo esses autores, após 42 dias, uma percentagem de 25% dos compostos foi recuperada na camada abaixo da superfície de aplicação num solo franco-argiloso para um conteúdo de umidade de 40%, enquanto em um conteúdo de umidade de 20% essa percentagem foi de 16%. A quantidade translocada para a camada acima da superfície de aplicação ficou em torno de 10%, independentemente do teor de umidade. Em outros dois tipos de solo, franco-arenoso e arenoso, resultados semelhantes ao do franco-argiloso foram observados, sendo, no solo arenoso, uma quantidade em torno de 20% detectada na camada superior à superfície de aplicação. Os resultados foram expressos em quantidade total dos produtos de degradação, mas, segundo

TAKASE et al. (1972), os compostos que movimentaram tanto para a camada acima quanto para a camada abaixo da superfície de aplicação foram, principalmente, o dissulfoton sulfóxido e o dissulfoton sulfona, sendo a quantidade desse último aumentada com o decorrer do tempo. Ainda segundo eles, uma explicação para a movimentação dos compostos para a camada superior seria sua evaporação, pois quantidade maior dos compostos foi detectada em solo arenoso, que possui numerosos espaços entre suas partículas, enquanto nas camadas inferiores seria o aumento da solubilidade em água dos compostos oxidados, uma vez que a quantidade translocada aumentou com o teor de umidade no solo.

Essa afirmação está de acordo com RIGITANO (1996), segundo o qual os inseticidas que apresentam a função tio-éter (R_1-S-R_2), como o dissulfoton, aldicarbe, forate etc., quando oxidados às formas sulfóxido (R_1-SO-R_2) e sulfona ($R_1-SO_2-R_2$), passam a ser menos lipofílicos que o composto original, apresentando valores de $\log K_{ow}$ com cerca de duas unidades a menos que o composto original. Com isso, o coeficiente de distribuição K_d desses compostos fica em torno de 1,0 para o tipo de solo estudado ($\% MO = 2,1$), um valor característico dos agrotóxicos encontrados em águas subterrâneas (Quadro 1).

A distribuição da quantidade de dissulfoton sulfona e de seu análogo oxigenado ao longo da coluna está representada nas Figuras 10 e 11. As percentagens dos compostos foram calculadas com relação à quantidade de dissulfoton aplicada no solo.

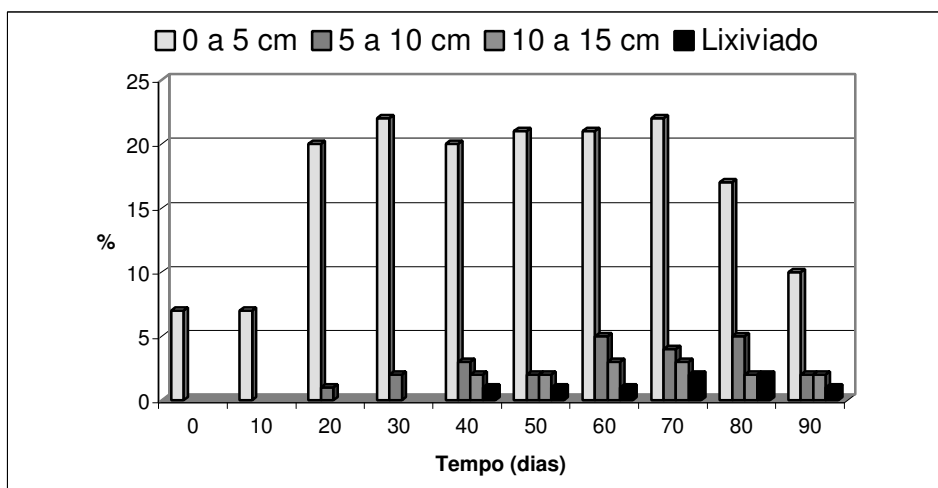


Figura 10 - Percentagem de dissulfoton sulfona presente nas diferentes camadas da coluna de solo e na água percolada, em função do tempo.

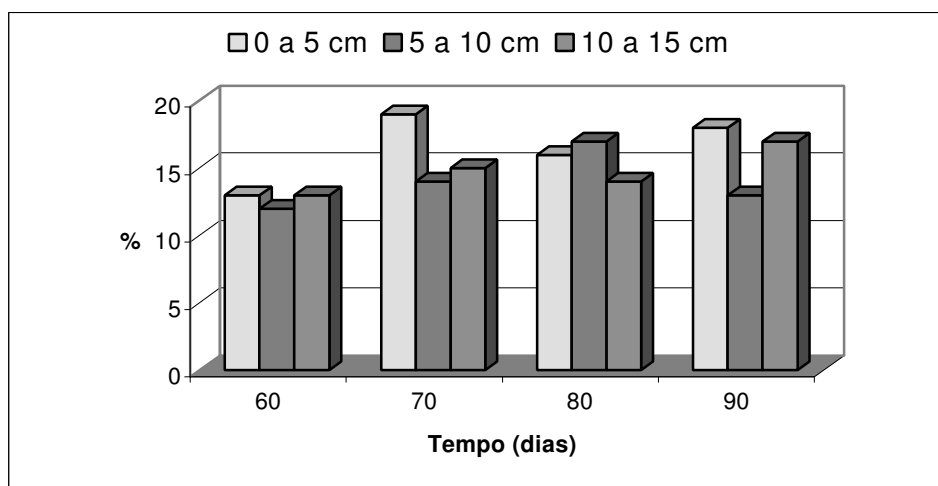


Figura 11 - Percentagem do análogo oxigenado do dissulfoton sulfona presente nas diferentes camadas da coluna de solo, em função do tempo.

Observa-se, na Figura 10, que a quantidade de dissulfoton sulfona na camada superior (0-5 cm) alcançou teores em torno de 19% da dosagem aplicada de dissulfoton. A partir de 20 dias, a presença do dissulfoton sulfona também foi detectada na profundidade de 5-10 cm, com teores em torno de 1%. Com o passar do tempo, verificou-se aumento na concentração desses resíduos,

alcançando teores próximos a 5% aos 80 dias, com tendência de queda aos 90 dias. O dissulfoton sulfona também foi percolado até os 15 cm da coluna de solo, sendo detectado na profundidade de 5-10 cm e na água percolada a partir do 40º dia de experimento. A quantidade de dissulfoton sulfona na água percolada pela coluna de solo ficou em torno de 1 a 2% da dosagem de dissulfoton aplicada. Assim como o dissulfoton sulfona, seu análogo oxigenado também percolou nas camadas de solo, mas não foi possível detectá-lo na água percolada (Figura 11). A percolação do análogo oxigenado do dissulfoton sulfona também era esperada, uma vez que as estruturas dos compostos são bem semelhantes, mas, segundo ANDRADE (2000), a pequena diferença das estruturas parece ser suficiente para dar-lhes características diferentes com relação ao fenômeno de adsorção. Devido ao fato de a presença do composto ser detectada somente a partir de 60 dias, acredita-se que a quantidade de água aplicada não foi suficiente para que acontecesse sua percolação abaixo da camada de 10 a 15 cm. Porém, percebeu-se, de acordo com os resultados, que o composto também apresentou potencial de lixiviação, uma vez que teores em torno de 17% da quantidade de dissulfoton aplicada foram encontrados abaixo dos 10 cm de solo.

4.6.1.3. Avaliação global da degradação do dissulfoton

No Quadro 13, encontram-se os teores totais do dissulfoton e de seus produtos de degradação. Os teores representam a soma dos valores encontrados para os compostos nas três camadas de solo e na água percolada. As percentagens dos produtos de degradação foram calculadas em relação à dosagem de dissulfoton presente no produto comercial aplicado.

Quadro 13 - Percentagem total de dissulfoton e de seus produtos de degradação encontrados ao longo de 90 dias

Dias	% recuperação				
	DST	DSO	DS	AODS	Total
0	73,1	14,3	6,6	-	94,0
10	67,9	11,9	6,8	-	86,6
20	56,5	10,4	21,4	-	88,3
30	30,2	9,4	24,3	-	63,9
40	20,8	4,5	26,2	-	51,5
50	8,3	3,8	27,9	-	40,0
60	1,2	3,3	33,4	38,8	76,7
70	-	-	34,0	47,8	81,8
80	-	-	29,7	47,2	76,9
90	-	-	21,9	48,4	70,3

DST = dissulfoton, DSO = dissulfoton sulfóxido, DS = dissulfoton sulfona e AODS = análogo oxigenado do dissulfoton sulfona.

O produto granulado contendo a mistura dissulfoton + triadimenol, quando no solo e na presença de umidade, libera lentamente no meio seus princípios ativos. O dissulfoton no solo sofre oxidação, dando origem a sulfóxidos, sulfonas e respectivos análogos oxigenados.

Neste experimento, pôde ser observada a velocidade de degradação do dissulfoton, além da mobilidade na coluna de percolação de cada um dos produtos de degradação.

A mobilidade do dissulfoton é muito pequena, sendo este detectado somente nos primeiros 5 cm da coluna de solo (Quadro 9). Os resultados do Quadro 13 evidenciam também a baixa estabilidade do dissulfoton. A quantidade de dissulfoton foi diminuindo lentamente até o terceiro evento de chuva (20 dias), de 73 para 56%, enquanto a quantidade do dissulfoton sulfóxido permaneceu em torno de 10-14% do total. Nesse período houve a formação do

dissulfoton sulfona, em maiores profundidades. Após o terceiro evento de chuva, a quantidade de dissulfoton sulfona aumentou significativamente. Observou-se, ainda, que a soma da percentagem de todas as espécies detectadas até esse período (20 dias) estava sempre próxima de 90%, não havendo grandes perdas do produto.

Após o 30^o dia houve queda muito acentuada da percentagem do dissulfoton (56 para 30%), a qual foi acompanhada de decréscimo da quantidade total dos resíduos detectados, mas não houve mudança acentuada nos teores de dissulfoton sulfóxido e dissulfoton sulfona na coluna.

Após o 40^o dia em que foi simulado o quinto evento de chuva, observou-se novamente decréscimo nas percentagens do dissulfoton e do dissulfoton sulfóxido. Nesse período, observou-se, também, queda na percentagem total dos resíduos encontrados na coluna de percolação. Esse mesmo comportamento foi verificado após a aplicação da sexta quantidade de chuva simulada.

Aos 60 dias do experimento, a quantidade de dissulfoton foi praticamente nula (< 2%). A quantidade de dissulfoton sulfóxido permaneceu em torno de 4,0%, enquanto a percentagem de dissulfoton sulfona aumentou ligeiramente. Após esse evento, o análogo oxigenado do dissulfoton sulfona foi detectado em quantidades elevadas (~ 40,0%) e o teor total dos resíduos aumentou na mesma proporção. Até o final do experimento, aos 90 dias, observou-se ligeiro decréscimo nas percentagens do dissulfoton sulfona, associado a aumento na percentagem do seu análogo oxigenado.

Analisando os resultados apresentados no Quadro 13, observa-se que a quantidade do análogo oxigenado do dissulfoton sulfona encontrado ao longo da coluna de percolação corresponde a aproximadamente 50% do total de dissulfoton aplicado e a quase 70% do total encontrado em cada período. Esses resultados levaram à conclusão de que o análogo oxigenado do dissulfoton sulfona é a forma mais estável dos produtos de degradação do dissulfoton e corresponde ao produto final da rota de degradação proposta por IBRAHIM et al. (1969). Embora o análogo oxigenado do dissulfoton sulfona não tenha sido

encontrado na água, ele provavelmente deve percolar também a coluna de 15 cm de solo, contaminando camadas mais profundas.

Ainda com relação aos resultados do Quadro 13, pode-se concluir que, durante o experimento, deve ter ocorrido, provavelmente, a formação de um composto intermediário que não foi detectado. Esse composto deve ter sido formado a partir de 30 dias, quando houve queda acentuada no total de resíduos detectados (88,3 para 63,9%), que foi acompanhada de decréscimos nas quantidades das outras espécies. Provavelmente, esse intermediário é o precursor do análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, que foi detectado a partir do 60^o dia em quantidades elevadas, em torno de 40,0% do teor total.

Os cromatogramas dos extratos durante esse período não indicaram o aparecimento desse produto intermediário. Tal produto poderia ser o análogo oxigenado do dissulfoton e, ou, análogo oxigenado do dissulfoton sulfóxido, que não foram detectados, por se apresentarem em concentrações menores que os seus limites de detecção. Outra possibilidade é a de que esse produto tenha tempo de retenção diferente desses padrões nas condições cromatográficas utilizadas.

4.6.2. Avaliação da percolação do triadimenol

No estudo da percolação, como relatado anteriormente, as análises foram realizadas simultaneamente para todos os compostos, tanto no solo quanto na água de percolação.

As análises das amostras de solo das camadas de 5 a 10 e de 10 a 15 cm e da água percolada pelas colunas não indicaram a presença de resíduos de triadimenol. Em função disso, pode-se constatar a baixa mobilidade do triadimenol no solo, sendo o produto grandemente adsorvido.

Os resultados das análises de triadimenol nas amostras de solo da camada de 0 a 5 cm são mostrados no Quadro 14, e na Figura 12 se representam os teores do composto com relação à dosagem aplicada.

Quadro 14 - Concentração do triadimenol na camada de 0 a 5 cm de solo ao longo de 90 dias

Dias	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso “seco”) (s)	% relativa
0	4,45 (0,33)	92,8
10	4,29 (0,01)	89,5
20	4,09 (0,18)	85,3
30	2,99 (0,05)	62,4
40	2,51 (0,09)	52,4
50	2,06 (0,33)	43,0
60	2,35 (0,18)	49,0
70	2,36 (0,18)	49,2
80	1,65 (0,13)	34,4
90	1,69 (0,32)	35,3

s: estimativa do desvio-padrão.

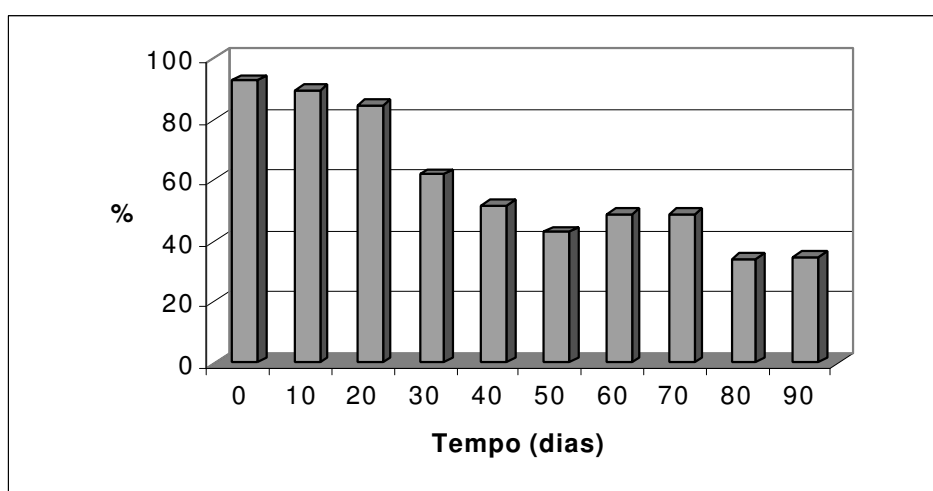


Figura 12 - Percentagem do triadimenol presente na camada de 0 a 5 cm de solo.

Observou-se que o triadimenol foi encontrado somente na camada de 0 a 5 cm de solo. Trabalhos anteriores, conduzidos por MATRANGOLO (1999), evidenciaram que o triadimenol não foi intensamente lixiviado no solo. De acordo com o autor, após a aplicação do princípio ativo no topo de uma coluna

de solo, a percentagem do produto recuperado na água que percolou os sistemas de 5 cm foi inferior a 1% da quantidade aplicada. Essa diferença nos resultados pode ser explicada pelo tipo de detector utilizado, uma vez que no trabalho citado foi usado um detector específico para nitrogênio e fósforo (NPD), com limite de detecção de $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$, enquanto neste trabalho foi utilizado o detector por ionização em chama, com limite de detecção de 0,5 e $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ para o triadimenol A e B, respectivamente.

LOPES (1999), estudando a adsorção do triadimenol no mesmo solo utilizado neste trabalho, comprovou que o triadimenol é grandemente adsorvido no solo, principalmente pela sua matéria orgânica. Segundo essa autora, a remoção da matéria orgânica do solo provocou redução considerável no valor de K_f (constante de Freundlich) de 4,3 para 1,9. Isso poderia explicar a não-percolação do produto para camadas mais profundas, ficando adsorvido na camada superficial do solo.

Observa-se, no Quadro 14, que a concentração de triadimenol encontrada nas amostras de solo diminuiu com o tempo. Até 105 mm de água aplicada, esse valor ficou em torno de $4,0 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), com tendência de queda a partir do 30º dia (concentração de $2,99 \mu\text{g g}^{-1}$, peso seco); no final do experimento, esse valor ficou em torno de $1,69 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco). A redução na concentração do produto ao longo do experimento representou diminuição na concentração em torno de 62%. Esse resultado está de acordo com o relatado por OLIVEIRA (1999), que, após a aplicação de uma formulação de triadimenol + dissulfoton na dosagem de 20 kg/ha, numa plantação de café, observou que o teor de resíduos de triadimenol teve forte decréscimo nos primeiros 40 dias, diminuindo menos acentuadamente até o final do experimento. A concentração do produto aos cinco dias de experimento foi de $3,36 \mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco e aos 97 dias, de $1,19 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), representando queda de aproximadamente 65%.

Segundo RAWLINSON et al. (1982), os teores de resíduos de triadimenol diminuem nos primeiros meses do experimento, devido à degradação provocada, principalmente, pela atividade microbiana do solo. Em outro trabalho, FREDERICK et al. (1994), após a aplicação do triadimenol na dosagem de

1,4 kg/ha de solo, verificaram que depois de 20 dias da aplicação não havia mais a presença do produto no solo, provavelmente devido à alta população microbiana nele existente, o que facilitaria a sua degradação.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

A constante preocupação com o aumento da produção de alimentos tem levado ao uso indiscriminado, e até desnecessário, de produtos químicos cada vez mais tóxicos para o controle de pragas e doenças agrícolas.

Se, por um lado, discute-se o desenvolvimento de tecnologias para redução das perdas das safras agrícolas, por outro são discutidos os reflexos negativos no meio ambiente e nos seres vivos, principalmente no homem, causados pelo uso de produtos químicos.

Os agrotóxicos, independentemente do tipo de aplicação, alcançam o solo, sendo, então, adsorvidos ou lixiviados com o movimento da água para maiores profundidades. Isso tem despertado interesse nos estudos dos fenômenos e interações entre os agrotóxicos e o solo, em função dos impactos econômicos e ambientais que poderão ser causados por essas substâncias.

Um produto granulado comumente utilizado na cultura do café tem sido a mistura sistêmica do inseticida organofosforado dissulfoton com o fungicida do grupo dos triazóis, o triadimenol. Visando estudar a movimentação desses compostos no solo e a possibilidade de contaminação de águas subterrâneas pela lixiviação, foi feito o monitoramento dos resíduos desses produtos e de seus produtos de degradação, ao longo de uma coluna de solo, após a aplicação do produto comercial. O solo utilizado no experimento foi um Latossolo Vermelho-

Amarelo, predominante na região de Viçosa, MG. Para avaliar a percolação do triadimenol, do dissulfoton e de seus produtos de degradação, foram preparadas 10 séries de colunas de solo, onde foi aplicado o produto comercial. Sobre as colunas foram feitas simulações de chuva equivalente a 35 mm de precipitação pluviométrica durante 90 dias. A cada 10 dias, avaliou-se a mobilidade desses compostos pela análise de seus resíduos nas diferentes camadas de solo (0 a 5, 5 a 10 e 10 a 15 cm) e na água percolada.

O método de análise dos resíduos foi otimizado, possibilitando a extração e a quantificação simultâneas dos princípios ativos e de seus produtos de degradação. Para as amostras de solo, o melhor solvente extrator foi a acetona com tempo de contato de cinco minutos, obtendo-se rendimentos de extração variando entre 72 e 98%. Para as amostras aquosas, o melhor solvente foi o diclorometano com taxas de recuperação variando entre 86 e 99%.

A quantificação dos resíduos presentes nos extratos das amostras de solo e na água percolada foi feita, empregando-se a cromatografia gasosa com detector por ionização em chama. As condições analíticas otimizadas permitiram analisar simultaneamente o dissulfoton, seus cinco produtos de degradação e o triadimenol A e B, sem a necessidade de realizar a etapa de oxidação recomendada pela literatura.

Pelos resultados das análises, verificou-se a oxidação do dissulfoton no solo para dissulfoton sulfóxido e dissulfoton sulfona a partir do primeiro dia. O análogo do dissulfoton sulfona só foi detectado a partir do 60^o dia.

O dissulfoton, o dissulfoton sulfóxido e o triadimenol só foram detectados na camada superficial (0 a 5 cm) da coluna de solo. O dissulfoton sulfona foi encontrado em todas as camadas de solo e na água de percolação a partir do 40^o dia. Já o análogo oxigenado do dissulfoton sulfona só foi detectado a partir do 60^o dia em todas as camadas de solo, mas não o foi na água de percolação.

A concentração do dissulfoton diminuiu gradualmente com o tempo. Inicialmente, a percentagem do dissulfoton era em torno de 73%, diminuindo para 56% aos 20 dias, e aos 60 dias sua percentagem era aproximadamente 1%

da dosagem aplicada. A percentagem do dissulfoton sulfóxido também diminuiu ao longo do experimento, com valores em torno de 14% no início, e com o passar do tempo sua concentração foi diminuindo, sendo detectado até o 60º dia, com uma percentagem em torno de 3%. Ao contrário do que aconteceu com o dissulfoton e com o dissulfoton sulfóxido, a concentração do dissulfoton sulfona foi aumentando à medida que ia ocorrendo a oxidação do dissulfoton e do dissulfoton sulfóxido. Os teores do produto na camada de 0 a 5 cm aumentaram de 6 para 20%, mantendo-se em torno desse valor por quase todo o experimento, com uma tendência de queda a partir do 80º dia. O produto também foi encontrado nas camadas inferiores e na água de percolação a partir de 40 dias. Na camada de 5 a 10 cm, houve tendência de aumento na concentração do produto, mas a quantidade não ultrapassou 5%. Já na terceira camada (10 a 15 cm), os teores máximos encontrados ficaram entre 2 e 3%, e as quantidades encontradas na água percolada ficaram em torno de 1%. O último composto na rota de degradação do dissulfoton, o análogo oxigenado do dissulfoton sulfona, foi encontrado somente a partir dos 60 dias em todas as camadas de solo, com teores variando entre 11 e 18%. Para o princípio ativo triadimenol, houve tendência de queda nos teores do composto ao longo do tempo, na camada superior, variando de 90% no início para 35% no final do experimento. O produto não foi detectado nas camadas inferiores e na água percolada.

Neste trabalho, as técnicas de extração líquido-sólido e líquido-líquido utilizadas permitiram avaliar a mobilidade do dissulfoton, de seus produtos de degradação e do triadimenol, com rendimentos superiores a 80%.

Pelos resultados obtidos no experimento, concluiu-se que os princípios ativos dissulfoton e triadimenol não se movimentaram para camadas inferiores da coluna de solo, ficando adsorvidos apenas na camada superior. Os produtos de degradação do dissulfoton, dissulfoton sulfona e seu análogo oxigenado foram encontrados nas camadas inferiores, mas apenas o dissulfoton sulfona foi detectado na água percolada. Isso evidenciou que os produtos de degradação do dissulfoton têm caráter mais polar, movimentando-se com água para camadas mais profundas.

Esses resultados indicaram que os princípios ativos triadimenol e dissulfoton possuem baixa mobilidade no solo e dificilmente serão encontrados em águas subterrâneas. No entanto, a possibilidade de contaminação existe, uma vez que os produtos de degradação do dissulfoton persistem no solo durante maior tempo e são transportados pela água para maiores profundidades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACUÑA, R. S., ZAMBOLIM, L., RIBEIRO DO VALE, F. X., CHAVES, G. M. PEREIRA, A. A. Época da primeira aplicação de fungicida baseado no nível inicial da incidência para o controle da ferrugem do cafeeiro. **Fitopatologia Brasileira**, v. 17, n. 1, p. 36-41, 1992.
- ACUÑA, R. S. **Epidemiologia e controle químico da ferrugem (*Hemileia vastatrix* Berk & Br.) do cafeeiro (*Coffea arabica* L.)**. Viçosa, MG: UFV, 1996. 140 p. Tese (Doutorado em Fitopatologia) - Universidade Federal de Viçosa, 1996.
- ALBUQUERQUE, M. A., SCHAEFER, C. E. R., LOURES, E. G., ZAMBOLIM, L. Persistência do fungicida triadimenol em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, n. 2, p. 355-360, 1998.
- ALLMENDINGER, H. A method for determining residues of the fungicides Folicur[®] and Bayfidan[®] in plant material and soil by gas chromatography. **Pflanzenschutz Nachrichten Bayer**, v. 44, n. 62, p. 5-66, 1991.
- ANDRADE, R. **Adsorção de produtos de degradação do dissulfoton associadas a um material orgânico**. Viçosa, MG: UFV, 2000. 113 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 2000.

- ANDRÉA, M. M. **Metabólitos tóxicos do dissulfoton: comportamento em feijoeiro, no solo e em solução nutriente**. Piracicaba: ESALQ, 1986. 110 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1986.
- ARIENZO, M., CRISANTO, T., SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J., SÁNCHEZ-CAMAZANO, M. Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of (¹⁴C) diazinon. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 8, p. 1803-1808, 1994.
- BAILEY, G. W. , WHITE, J. L. Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. **Residue Reviews**, v. 32, p. 29-92, 1970.
- BARBERÁ, C. **Pesticidas agrícolas**. Barcelona: Omega, 1967. 330 p.
- BARCELÓ, D. Environmental protection agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. **Journal of Chromatography**, v. 643, n. 1+2, p. 117-143, 1993.
- BASKARAN, S., BOLAN, N. S., RAHMAN, A., TILLMAN, R. W. Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. **Pesticide Science**, v. 46, n. 4, p. 333-343, 1996.
- BAYER PFLANZENSCHUTZ LEVERKUSEN. **Informação técnica**. Munique: Bayer, 1981. 9 p.
- BAYER PFLANZENSCHUTZ LEVERKUSEN. **Informação técnica**. Munique: Bayer, 1984. 11 p.
- BEHL, E., EIDEN, C. Field-scale monitoring studies to evaluate mobility of pesticides in soils and groundwater. In: NASH, R. G., LESLIE, A. R. **Groundwater residue sampling design**. Washington: American Chemical Society, 1991. p. 27-46.
- BENN, F. R., Mc AULIFFE, C. A. **Química e poluição**. Tradução de Luiz Roberto Moraes Pitombo e Sérgio Massaro. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 134 p.

- BLUMHORST, M. R. Experimental parameters used to study pesticide degradation in soil. **Weed Technology**, v. 10, n. 1, p. 169-173, 1996.
- BONATO, P. S. Cromatografia gasosa. In: COLLINS, C. H., BRAGA, G. I., BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997. p. 141-182.
- BRASIL. Ministério da Indústria e do Comércio. Instituto Brasileiro do Café. Grupo Executivo de Racionalização da Cafeicultura. **Cultura de café no Brasil: manual de recomendações**. 3. ed. Rio de Janeiro: 1979. 312 p.
- BRASIL. Portaria nº 46, de 21 de novembro de 1990. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, v. 128, n. 224, p. 22402-22403, 23 nov. 1990. Seção 1.
- BRASIL. Portaria nº 88, de 5 de março de 1997. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, v. 135, n. 44, p.4282-4283, 6 mar. 1997. Seção 1.
- BRIGGS, G. G. Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 1050-1058, 1981.
- BRIGGS, G. G. Factors affecting the uptake of soil-applied chemicals and other organism. In: HANCE, R. J. (Ed.). **Soils and crop protection chemicals**. Croydon: British Crop Protection Council, 1984. p. 35-48. (Monogr. 27).
- BROWN, C. D., HODGKINSON, R. A., ROSE, D. A., SYERS, K., WILCOCKSON, S. J. Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. **Pesticide Science**, v. 43, n. 2, p. 131-140, 1995.
- CHAPMAN, R. A., HARRIS, C. R., TOLMAN, J. H., DUBOIS, D., COLE, C. The persistence of insecticidal chemicals in soils treated with granular formulations of disulfoton and their uptake by potato plants. **Journal of Environment Science and Health**, v. B29, n. 2, p. 233-245, 1994.

- CLIVE, T. **The pesticide manual (a world compendium) incorporating the agrochemicals handbook**. 10.ed. Surrey, UK: Crop Protections, 1994. 1341 p.
- CREMLYN, R. J. **Agrochemicals preparation and mode of action**. Guilford: John Wiley, 1990. 396 p.
- DEAS, A. H. B., CLARK, T., CARTER, G. A. The enantiomeric composition of triadimenol produced during metabolism of triadimefon by fungi. Part I: Influence of dose and time of incubation. **Pesticide Science**, v. 15, n. 1, p. 63-70, 1984.
- DOWLING, C. K., COSTELLA, R. G., LEMLEY, A. T. Behavior of the insecticides ethoprophos and carbofuran during soil-water transport. **Pesticide Science**, v. 41, n. 1, p. 27-33, 1994.
- EDWARDS, C. A. **Environmental pollution by pesticides**. New York: Plenum Press, 1973. 542 p.
- EISERT, R., LEVSEN, K., WÜNSCH, G. Element-selective detection of pesticides by gas chromatography-atomic emission detection and solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 683, n. 1, p. 175-183, 1994.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Serviço nacional de levantamento e conservação de solos. **Manual de métodos de análise do solo**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1979. 205 p.
- ETO, M. **Organophosphorus pesticides: organic and biological chemistry**. Cleveland: CRC Press, 1974. 387 p.
- FARRAN, A., CHENTOUF, A. Study of the behavior of azinphos-methyl in a clay mineral by bath and column leaching. **Journal of Chromatography A**, v. 869, p. 481-485, 2000.
- FLETCHER, R. A., HOFSTRA, G. Triadimefon a plant multi-protectant. **Plant and Cell Physiology**, v. 26, n. 4, p. 775-780, 1985.

- FLETCHER, R. A., NATH, V. Triadimefon reduces transpiration and increases yield in water stressed plants. **Physiology Plant**, v. 62, p. 422-426, 1984.
- FREDERICK, E. K., BISCHOFF, M., THROSSELL, C. S., TURCO, R. F. Degradation of chloroneb, triadimefon, and vinclozolin in soil, thatch, and grass clippings. **Bulletin of Environment Contamination Toxicological**, v. 53, p. 536-542, 1994.
- GRAHAM-BRYCE, I. J. Adsorption of disulfoton by soil. **Journal of Science Food Agriculture**, v. 18, p. 72-77, 1967.
- GUENZI, W. D., BEARD, W. E. Movement and persistence of DDT and lindane in soil columns. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 31, n. 5, p. 644-647, 1967.
- HARRIS, C. I. Movement of pesticides in soil. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 80-82, 1969.
- HATRÍK, S., TEKEL, J. Extraction methodology and chromatography for the determination of residual pesticides in water. **Journal of Chromatography A**, v. 733, n. 1+2, p. 217-233, 1996.
- HELLING, C. S. Pesticide mobility in soils II. Applications of soil thin-layer chromatography. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 35, n. 5, p. 737-743, 1971.
- HELLING, C. S. Pesticide mobility in soils III. Influence of soil properties. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 35, n. 5, p. 743-748, 1971.
- IBRAHIM, F. B., GILBERT, J. M., EVANS, R. T., CAVAGNOL, J. C. Decomposition of di-syston (O,O-Diethyl S-[2-(ethylthio)ethyl] phosphorodithioate) on fertilizers by infrared, gas-liquid chromatography, and thin-layer chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.17 n. 2, p. 300-305, 1969.

- JOHNSON, A. C., HARIA, A. H., BHARDWAJ, C. L., WILLIAMS, R. J., WALKER, A. Preferential flow pathways and their capacity to transport Isoproturon in a structured clay soil. **Pesticide Science**, v. 48, n. 3, p. 225-237, 1996.
- KHAN, S., KHAN, N. N. The mobility of some organophosphorus pesticides in soils as affected by some soil parameters. **Soil Science**, v. 142, n. 4, p. 214-222, 1986.
- LACORTE, S., BARCELÓ, D. Determination of organophosphorus pesticides and their transformation products in river waters by automated on-line solid-phase extraction followed by thermospray liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 712, n. 1, p. 103-112, 1995.
- LARA, W. H., BATISTA, G. C. Pesticidas. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 161-165, 1992.
- LEITE, F. **Validação em análise química**. 3. ed. Campinas: Átomo, 1998. 224 p.
- LICHTENSTEIN, E. P. Movement of insecticides in soils under leaching and non-leaching conditions. **Journal of Economic Entomology**, v. 51, n. 3, p. 380-383, 1958.
- LOPES, N. P. **Adsorção do triadimenol por frações de solo associadas a um composto de lixo urbano**. Viçosa, MG: UFV, 1999. 118 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1999.
- MANSOUR, M. **Fate and prediction of environmental chemicals in soils, plants, and aquatic systems**. Flórida: CRC Press, 1993. 291 p.
- MARICONI, F. A. M. **Inseticidas e seu emprego no combate às pragas**. 7. ed. São Paulo: Nobel, 1985. v. 1, 392 p.
- MARTIN, H., WORTHING, C. R. **Pesticide manual, basic information on the chemicals used as active components of pesticides**. 5. ed. London: British Crop Protection Council, 1968. 292 p.

- MARTIN-LORENZO, L. F., ARIENZO, M., SANCHEZ-CAMAZANO, M. Mobility of herbicides in natural soil columns. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 25, n. 3/4, p. 375-383, 1994.
- MATRANGOLO, P. F. R., **Avaliação da percolação do triadimenol no solo por cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência.** Viçosa, MG: UFV, 1999. 67 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1999.
- MOREIRA, L. F. **Diagnóstico dos problemas ecotoxicológicos causados pelo uso de inseticidas (metamidofós) na região agrícola de Viçosa-MG.** Viçosa, MG: UFV, 1995. 95 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- MUSUMECI, M. R. Defensivos agrícolas e sua interação com a microbiota do solo. In: TSAI, S. M., NEVES, M. C. P. **Microbiologia do solo.** Campinas: Sociedade Brasileira do Solo, 1992. p. 341-360.
- NICHOLLS, P. H. Factors influencing entry of pesticides into soil water. **Pesticide Science**, v. 22, n. 2, p. 123-137, 1988.
- OLIVEIRA, A. M. **Resíduos de triadimenol e dissulfoton no solo e em folhas e frutos do cafeeiro após aplicação de uma formulação granulada.** Viçosa, MG: UFV, 1999. 113 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1999.
- OLIVEIRA JUNIOR, R. S. **Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas.** Viçosa, MG: UFV, 1998. 83 p. Tese (Doutorado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, 1998.
- PAPANTONI, M., MATHIASSEN, L. Long-term studies of fungicide concentration in greenhouses. 1. Technique for determining superficial foliar residues of fungicide with vinclozolin and triadimefon as model compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, n. 1, p. 157-164, 1995.

- RAWLINSON, C. J., MUTHYALU, G., CAYLEY, G. R. Residual effects of triadimefon in soil on powdery mildew and yield of spring barley. **Plant Pathology**, v. 31, n. 2, p. 143-155, 1982.
- REDONDO, M. J., RUIZ, M. J., BOLUDA, R., FONT, G. Optimization of a solid-phase extraction technique for the extraction of pesticides from soil samples. **Journal of Chromatography A**, v. 719, n. 1, p. 69-76, 1996.
- REIS, R. R., SOUZA, J. C., MELLES, C. C. A. Pragas do cafeeiro. **Informe Agropecuário**, n. 109, 1984, 72 p.
- REYNOLDS, H. T., METCALF, R. L. Effect of water solubility and soil moisture upon plant uptake of granulated systemic insecticides. **Journal of Economic Entomology**, v. 55, n. 1, p. 2-5, 1962.
- RIGITANO, R. L.O. **Lixiviação de agrotóxicos em solos**. Lavras-MG: ESAL, 1996. 14 p. (Notas de aula).
- RIGITANO, R. L.O., SOUZA, J. C. Ocorrência de resíduos do inseticida dissulfoton em folhas de cafeeiro após a sua aplicação no solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 29, n. 6, p. 839-846, 1994.
- ROAN, C.C. Inseticides, fungicides and herbicides. In: **Handbook of Food and Agriculture**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1955. p. 145.
- ROBINSON, J., RICHARDSON, A., CRABTREE, A. N. Organochlorine residue in marine organisms. **Nature**, v. 214, n. 5095, p.1307-1311, 1967.
- SANTOS, A. S. R. Agroambiental, será assim a nova agricultura mundial. **Estado de Minas**, Belo Horizonte, 11 mar. 1998. **Agropecuário**, p. 2.
- SILVA, F. C., CARDEAL, Z. L., CARVALHO, C. R. Determinação de pesticidas organofosforados em água usando a microextração em fase sólida e CGAR-EM. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 197-200, 1999.

- SINGH, A. K., GUPTA, D. S., HAMEED, S. F. Translocation and dissipation of disulfoton in *mung* bean, *Vigna radiata* var. *aureus* Hübn. **Journal of Entomological Residue**, v. 7, n. 2, p. 127-132, 1983.
- SNG, M. T., LEE, F. K., LAKSO, H. A. Solid-phase microextraction of organophosphorus pesticides from water. **Journal of Chromatography A**, v. 759, n. 1+2, p. 225-230, 1997.
- SOCCOL, C. R., PINHEIRO, L. I., KREFTA, A. A. W. Degradação microbiológica de pesticidas no solo: revisão bibliográfica. **Pesticidas Revista Técnico-Científica**, v. 5, p. 1-18, 1995.
- SOUZA, A. P. **Movimento e degradação do glyphosate e do imazapyr em solos com diferentes texturas e composição química**. Viçosa, MG: UFV, 1998. 95 p. Tese (Doutorado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, 1998.
- SOUZA, J. C., SALGADO, L. O., MELLES, C. C. A. **Pragas do cafeeiro**. Belo Horizonte: EPAMIG, 1981. 65 p.
- SPECHT, W. Gas-chromatographic method for determining residues of the fungicides fuberidazol, fluotrimazole and triadimefon in plants and soil. **Pflanzenschutz Nachrichten Bayer**, v. 30, n. 1, p. 55-71, 1977.
- SZETO, S. Y., BROWN, M. J. Gas-liquid chromatographic methods for the determination of disulfoton, phorate, oxydemeton-methyl, and their toxic metabolites in asparagus tissue and soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 1082-1086, 1982.
- SZETO, S. Y., VERNON, R. S., BROWN, M. J. Degradation of disulfoton in soil and its translocation into asparagus. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 217-220, 1983.
- TAKASE, I., TSUDA, H., YOSHIMOTO, Y. The fate of [®]Disyston active ingredient in soil. **Pflanzenschutz Nachrichten Bayer**, v. 25, n. 1, p. 43-63, 1972.

- TEKEL, J., HATRÍK, S. Pesticides reesidue analyses in plant material by chromatographic methods: clean-up procedures and seletive detectores. **Journal of Chromatography A**, v. 754, n. 1+2, p. 397-410, 1996.
- THORNTON, J. S., ANDERSON, C. A. Determination of residues of di-syston and metabolites by termionic emission flame gas chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 895-898, 1968.
- TSAO, C. H., CLARK, W. E. Absorption and translocation of di-syston by cotton plants. **Journal of Economic Entomology**, v. 54, n. 6, p. 1228-1229, 1961.
- VELMINI, E. D., **Comportamento de herbicidas no solo**. In: SIMPÓSIO SOBRE MANEJO INTEGRADO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. **Anais...Botucatu: UNESP**, 1992. p.44-46.
- VINK, J. P. M., GOTTESBÜREN, B., DIEKKRÜGER, B., VAN DER ZEE, S. E. A. T. M. Simulation and model comparison of unsaturad movement of pesticides from a large clay lysimeter. **Ecological Modelling**, v. 105, n. 1, p 113-127, 1997.
- WANJALA, F. M. E. Disyston (disulfoton) granules against leafminers, *Leucoptera Meyricki* Ghesq. applied at different periods in a rainy season. **Kenya Coffee**, v. 41, n.485, p. 277-280, 1976.
- WINTON, K., WEBER, J. B. A review of field lysimeter studies to describe the environmental fate of pesticides. **Weed Technology**, v. 10, n. 1, p.202-209, 1996.
- ZAMBOLIM, L., RIBEIRO do VALE, F.X. Manejo integrado de doenças do cafeeiro. In: CONTROLE DE DOENÇAS DE PLANTAS GRANDES CULTURAS. Viçosa, MG: Suprema, 1997. v. 1, p. 83-170.