

RENATO FRAGUAS DE CARVALHO

**SORÇÃO E DEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA TRIADIMENOL
EM SOLOS REPRESENTATIVOS DO MUNICÍPIO DE LAVRAS
MG**

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

Orientador

Prof. Renê Luis de Oliveira Rigitano

LAVRAS
MINAS GERAIS-BRASIL
2000

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Química pela realização deste curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao prof Dr. René Luís de Oliveira Rigitano pela valiosa orientação e amizade

Aos professores Mário César Guerreiro e José Marra de Lima pelas sugestões apresentadas durante toda realização deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química pelos conhecimentos transmitidos

Aos colegas do curso de pós-graduação em Agroquímica/Agrobiológica e a todos que contribuíram para a concretização deste trabalho

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	03
2.1 Sorção e Mobilidade de Pesticidas em Solos.....	03
2.2 Degradação de Pesticidas em Solos.....	09
2.2.1 Taxas de Reações Químicas: Conceitos e Descrição.....	09
2.2.2 Processos de Degradação.....	11
2.3 Sorção e Degradação do Triadimenol em Solos.....	13
2.3.1 O Fungicida Triadimenol.....	13
2.3.2 Sorção.....	15
2.3.3 Degradação.....	16
3 MATERIAL E METODOS.....	18
3.1 Solos.....	P8
3.2 Degradação.....	E9
3.3 Cinética de Adsorção do Triadimenol.....	22
3.4 Adsorção/Dessorção do Triadimenol.....	23
3.5 Partição do Triadimenol nos Materiais dos Solos.....	24
3.6 Condições Operacionais do Cromatógrafo.....	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1 Análise dos Solos.....	26
4.2 Degradação do Triadimenol.....	28
4.3 Sorção do Triadimenol nos Materiais de Solo.....	39
4.3.1 Cinética de Sorção.....	40
4.3.2 Isotermas de Sorção e Dessorção.....	41
4.3.3 Coeficientes de Sorção.....	43
5. CONCLUSÕES.....	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
ANEXOS.....	49

RESUMO

CARVALHO, Renato Fráguas. Sorção e degradação do fungicida triadimenol em solos representativos do município de Lavras-MG. Lavras: UFLA, 2000. 54p. (Dissertação – Mestrado em Agronomia - Agroquímica/Agrobioquímica)*

Considerando o uso intensivo do fungicida sistêmico triadimenol, aplicado via solo, no controle da ferrugem do cafeeiro (*Hemileia vastatrix* Berk. & Br.), em Minas Gerais e sendo também conhecida a persistência, no meio ambiente, dos fungicidas triazóis, classe em que se enquadra o triadimenol, o presente trabalho objetivou determinar a sua degradação e seus coeficientes de distribuição entre solo e água (Kd), em seis diferentes materiais de solo do município de Lams; horizontes A e B dos solos Latossolo Roxo (LR), Latossolo Vermelho-Amarelo (LV) e Podzólico Vermelho-Amarelo (PV); bem como o comportamento sortivo do triadimenol, no horizonte A da solo Podzólico Vermelho-Amarelo, através dos estudos de adsorção e dessorção, utilizando-se, para tanto, o modelo das isotermas de sorção de Freundlich ($C_s = K C_e^n$). Os estudos de degradação foram conduzidos através de incubação dos materiais de solo com o triadimenol, deixando os materiais em sala, com temperatura controlada durante 112 dias e os tempos de meia vida foram estimados através do ajuste da cinética de degradação por um modelo de primeira ordem. Os coeficientes de distribuição do triadimenol em solo e água, bem como, as isotermas de adsorção e dessorção, foram determinados através de ensaios, onde diversas soluções aquosas de triadimenol, em diferentes concentrações, foram colocadas em tubos de ensaio, contendo os materiais de solo em questão e deixadas agitando-se até que fosse atingido o equilíbrio de sorção. Para a dessorção, a solução em equilíbrio foi retirada, água pura foi adicionada e nova agitação conduzida para posterior dessorção. As análises foram conduzidas através de cromatografia em fase gasosa. Verificou-se que os tempos de meia vida para os solos PV, LV e LR foram de 169, 220 e 294 dias, respectivamente, e os valores de Kd variaram de 0,8 a 3,5, nos diferentes materiais de solo, em função do teor de matéria orgânica. As isotermas de adsorção e dessorção mostraram-se lineares para a faixa de concentração de 1,0 a 20 µg/mL.

* Comitê Orientador: René Luis de Oliveira Rigitano - UFLA (Orientador) e José Maria de Lima - UFLA

ABSTRACT

CARVALHO, Renato Fráguas. Laboratory Studies on the Degradation and Sorption of the Fungicide Triadimenol in three Soils from Lavras – M.G. Lavras: UFLA, 2000. 54p. (Dissertation – Master Program in Agronomy)*

Soil applications of the fungicide triadimenol for the control of coffee leaf rust (*Hemileia vastatrix* Berk. & Br.) have been widely practiced in Minas Gerais, despite the little knowledge about the behavior of this chemical in Brazilian soils. The degradation and sorption of this fungicide in soil samples from three soils in the region of Lavras – M.G. (Dusky Red Latossol – DRL, Yellow-Red Latossol – YRL and Yellow-Red Podzolic – YRP) were investigated. Incubation experiments were carried out at room temperature of 25 ± 2 °C, over a period of 112 days, with the chemical being applied at the rate of 5.0 µg/g and the moisture content maintained at 75% field capacity. Soil/water distribution coefficients of triadimenol in the soils were measured and sorption/desorption isotherms of the chemical in the YRP soil were investigated. Determinations of triadimenol in soil or water extracts were performed by gas-liquid chromatography, with N/P detector, after purification on silica gel-t.l.c. plates. Breakdown of triadimenol in the soils was shown to be fairly slow and fitted first – order kinetics, with half life values of 169, 220 and 294 days, in YRP, YRL and DRL soils, respectively. Soil/water distribution coefficients varied from 0.8 to 3.5, and were shown to be related to the organic matter content of the soil. Sorption/desorption Freundlich isotherms were shown to be linear within the tested range of concentrations.

* Guidance Committee: René Luis de Oliveira Rigitano - UFLA (Major Professor) e José Maria de Lima - UFLA

1 INTRODUÇÃO

Há uma estimativa de que um adicional de 3 bilhões de pessoas no mundo deverão ser alimentadas por volta de 2025 e, por volta de 2050, espera-se que a população exceda 11 bilhões, mais que o dobro da população atual (Urban, 1989). Isso significa que, nos próximos 50 anos será necessário produzir mais do que duas vezes os alimentos que são atualmente produzidos (Copping e Hewitt, 1998). Empreender tal produção, utilizando os atuais meios da ciência e tecnologia de forma sustentável, requer-se mais conhecimento dos impactos ambientais para que se possa melhor avaliar os riscos dessas práticas pelo homem.

Normalmente, há entre o público em geral um senso comum de que os agroquímicos são maus, devido às notícias de contaminações de animais e seres humanos por pesticidas, mas o seu uso tem contribuído à prática agrícola através da redução do trabalho e aumento na produção agrícola, abaixando os custos e melhorando a qualidade dos alimentos.

Recentes estudos nos Estados Unidos mostraram que se o uso de agroquímicos for banido as produções de frutas, vegetais e cereais deverão declinar de 32 a 78% (Smith et al., 1990), o que implicará em efeitos drásticos nos preços dos alimentos.

Por sua vez também, do ponto de vista ambiental, não é verdade a consideração de que o perfil do solo sempre funcionará como um eficiente filtro purificador e que a penetração de agentes poluentes até o lençol d'água não seja provável. Sob certas condições climáticas e do solo, alguns compostos orgânicos exibem suficiente mobilidade e persistência no solo de forma a permitir que os mesmos alcancem o lençol d'água.

Um produto extremamente tóxico ao homem, o inseticida-nematicida aldicarbe, na forma de seus metabólitos tóxicos foi encontrado em quantidades relativamente altas em poças e minas de água em algumas áreas agrícolas dos Estados Unidos (Domagalski e Dubrovsky, 1992). No Brasil detectou-se a presença de aldicarbe em mananciais hidricos na região de Maria da Fé-MG (Rigitano e Gouveia, 1995). O herbicida de pré-emergência atrazina, usado internacionalmente na produção de milho, foi encontrado em lençóis de água em 5 estados norte americanos (Cohen et al., 1984; Cohen et al., 1986).

O café é um dos principais produtos de exportação do Brasil, sendo que o país participa com cerca de 28% da produção mundial. O estado de Minas Gerais contribui com 38% da produção nacional (Taglialegna, 1996). Uma doença que é responsável por grande perda na produção do café é a ferrugem do cafeeiro, causada pelo fungo (*Hemileia vastatrix* Berk. & Br.). Seu controle vem sendo feito, em grande escala, através do uso do fungicida triadimenol, um composto sistêmico aplicado via solo.

Uma causa de preocupação é a longa persistência dos fungicidas triazóis no solo, classe de fungicidas em que o triadimenol se enquadra (Bromilow et al., 1996). Em vista da grande utilização do triadimenol em regiões cafeeiras, faz-se necessário pesquisas acerca de seu comportamento em solos e condições brasileiras para que se possa avaliar os riscos de seu uso.

Este trabalho objetivou:

- Avaliar a persistência do triadimenol no solo através de incubações laboratoriais do produto em materiais de diferentes horizontes de três solos do município de Lavras-MG;
- Investigar a cinética de sorção do triadimenol em material de solo selecionado do município de Lavras-MG;

- Investigar o **processo** de sorção e dessorção do triadimenol em um material de solo selecionado, através das isotermas de sorção/dessorção, bem como o grau de sorção da *composto* em materiais de diferentes horizontes de três solos do município de Lavras-MG;

- Determinar o coeficiente de distribuição do composto entre solo e água (K_d) e inferir sobre sua mobilidade nos solos estudados.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Sorção e Mobilidade de Pesticidas em Solos

A retenção é um dos processos chave que afetam o destino de moléculas orgânicas no ambiente solo-água. A retenção pode ser via adsorção e absorção à matriz e microorganismos do solo (Koskinen e Harper, 1990).

A adsorção é definida como a acumulação do pesticida nas interfaces solo-ápa e solo-ar. A adsorção é geralmente usada para se referir a processos reversíveis, envolvendo a atração de um químico à superfície da partícula sólida e retenção do químico por um tempo, que depende da afinidade do mesmo pela superfície (Koskinen e Harper, 1990).

Os processos de retenção são complexos devido à heterogeneidade do solo e sua interação com sistemas biológicos, atmosféricos e aquáticos. Portanto, uma das chaves do entendimento dos mecanismos dos processos de retenção é a composição da matriz do solo. Diferenças na adsorção de compostos orgânicos no mesmo solo são decorrentes de diferenças nas características químicas dos compostos. Grupos funcionais numa molécula orgânica influenciam a força e o

mecanismo da retenção química. Mudanças na estrutura das moléculas podem, por exemplo, alterar seu pKa e portanto sua relativa basicidade ou acidez e assim alterar sua sorção na superfície do solo (Koskinen e Harper, 1990).

A posição, número e tipo de grupos funcionais também podem afetar a habilidade da molécula em formar ligações intramoleculares, que por sua vez, afetam a solubilidade em água e sua habilidade em formar ligações com outras moléculas (Pauling, 1960).

A adsorção-dessorção é um processo dinâmico em que moléculas são continuamente transferidas entre a solução aquosa e a superfície sólida. As diferentes forças intermoleculares que podem atrair moléculas à interface e então retê-las na superfície têm sido classificadas como mecanismos. Compostos orgânicos podem sofrer sorção por ligações físico/químicas como forças de van der Waals, pontes de H, interações dipolo-dipolo, troca iônica, ligação covalente, protonação, troca de ligantes, ponte catiônica e ponte de água, com diferentes graus de força e interação (Koskinen e Harper, 1990).

Adsorção tem sido também descrita como um processo de partição hidrofóbica entre a água do solo e a matéria orgânica do solo para a sorção de compostos hidrofóbicos-apolares (Chiou *et al.*, 1979).

Para qualquer composto há um contínuo de mecanismos que são responsáveis pela sua sorção no solo. Por exemplo: uma molécula pode sofrer sorção inicial por sítios que fornecem o mecanismo mais forte, seguida então por sítios mais fracos de sorção quando os mais fortes se encontram ocupados (Koskinen e Harper, 1990).

À luz de todos esses mecanismos, quando mensuramos o coeficiente de partição (K_d) de uma substância química entre o solo e a água $K_d = C_s/C_a$, onde C_s é a concentração do sorbato, no solo (mol/kg) e C_a , sua concentração, na solução do solo (mol/L); a concentração total da substância, que se encontra

sorvida nos sólidos, pode ser o resultado da **contribuição** de moléculas sorvidas em muitas **diferentes** formas. Como exemplo podemos observar a sorção da 4-cloroanilina, na Figura 1 (Schwarzenbach, 1993).

Nesse **caso**, mesmo a solução **contém** as espécies neutras e carregadas. Portanto, o coeficiente de partição para esse caso pode ser reescrito como:

$$K_d = \frac{(C_{om} + f_{om} \cdot C_{min} + C_{ie} \cdot \sigma_{ie} + C_{rxn} \cdot \sigma_{rxn})}{(C_{a,neut} + C_{a,ion})} \quad (1)$$

onde:

- C_{om} é a concentração do sorbato, associado à matéria orgânica (mol/kg mo);
- f_{om} é a fração do peso do sólido, que é matéria orgânica (kg mo/kg sólido);
- C_{min} é a concentração do sorbato, associada à superfície mineral (mol/m²);
- A é a área de superfície mineral: pela massa de sólido (m²/kg sólido);
- C_{ie} é a concentração do sorbato ionizado, arrastado em direção a posições de carga oposta, na superfície do sólido (mol/mol cargas da superfície);
- σ_{ie} é a concentração da rede de sítios carregados, disponíveis na superfície do sólido (mol cargas da superfície/m²);
- C_m é a concentração do sorbato, ligado numa reação reversível ao sólido (mol/mol sítios m);
- σ_{rxn} é a concentração de sítios reativos na superfície do sólido (mol sítios rxn/m²);
- $C_{a,neut}$ é a concentração do químico não carregado na solução (mol/L);
- $C_{a,ion}$ é a concentração do químico carregado na solução (mol/L).

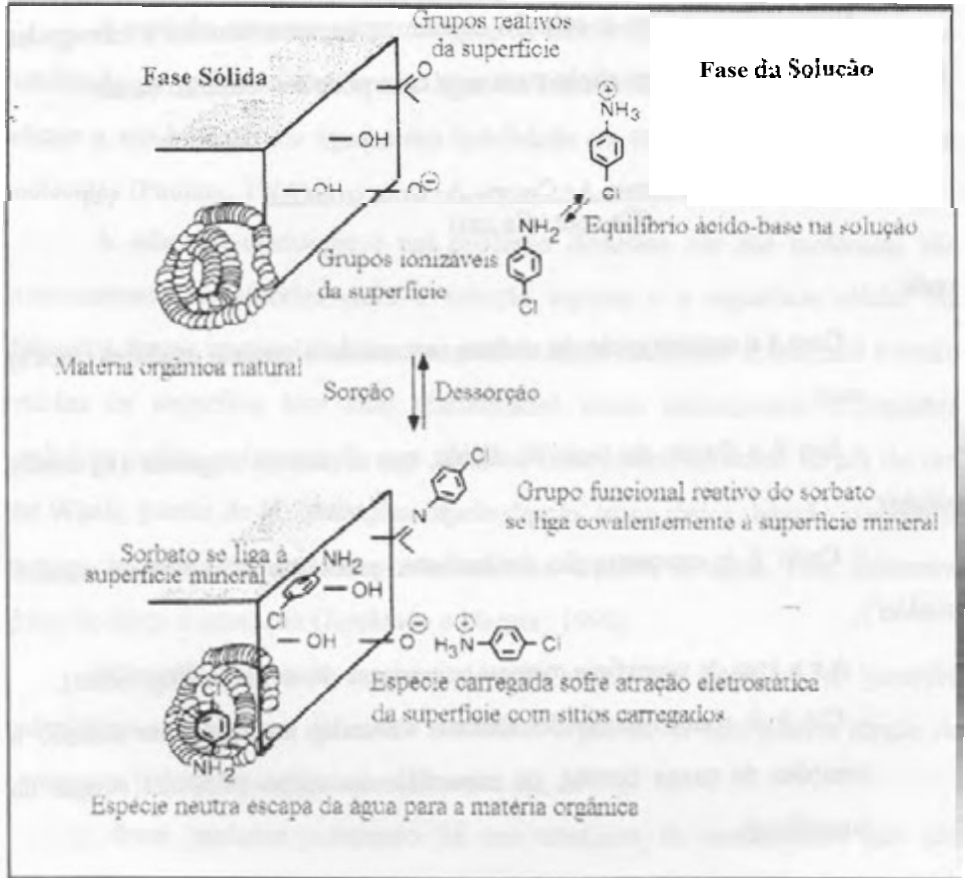


FIGURA 1 Algumas interações possíveis sorvente-sorbato, controlando a associação do químico às partículas (FONTE - Schwarzenbach, 1993).

Tem-se ainda que até mesmo $C_{min.A}$ pode ser dividido em diversas contribuições quando encontram-se no solo diferentes superfícies minerais, como

por exemplo: montmorilonita, caulinita, óxido de ferro e componentes de mineral de quartzo. Similarmente, $K_{rxn} \cdot \sigma_{rxn} \cdot A$ pode refletir a ligação em diferentes tipos de grupos reacionais, cada um com sua própria reatividade com o sorbato (Schwarzenbach, 1993).

Briggs (1981) mediu a sorção de mais de setenta compostos em diferentes tipos de solo e estabeleceu a seguinte correlação entre valores de K_d , coeficientes de polaridade dos compostos e teores de matéria orgânica nos solos:

$$K_d = 0,045 \cdot K_{ow}^{0,52} \cdot \%MO, \quad (2)$$

onde K_{ow} é o coeficiente de partição do composto entre octanol e água. O valor de K_{ow} do composto pode ser determinado em laboratório ou calculado conhecendo-se a solubilidade do composto em água e o seu ponto de fusão:

$$\text{Log}(K_{ow}) = -\text{Log}(WS) - 0,01(T_m - 25) \quad (\text{Briggs, 1981}), \quad (3)$$

onde WS é a solubilidade do composto em água (moles/l) e T_m é a sua temperatura de ponto de fusão ($^{\circ}C$).

Briggs (1981), usando água como eluente, mediu o fator de retenção (R_f) de dezenas de compostos em placas de cromatografia delgada preparadas com amostras de solos da Inglaterra e estabeleceu uma correlação entre os valores de K_{ow} , teores de matéria orgânica nos solos e fatores de retenção dos compostos nas placas:

$$\text{Log}[(1/R_f) - 1] = 0,52 \cdot \text{Log}(K_{ow}) + \text{Log}(\%MO) - 1,33 \quad (4)$$

A classe de mobilidade da conjunto solo/composto pode, então, ser derivada dos valores dos fatores de retenção (Rf), como se segue na Tabela 1 (Briggs, 1981).

TABELA 1 Classes de mobilidade em função da constante de retenção.

Retenção (Rf)	Classe de Mobilidade
0,00 - 0,09	extremamente baixa
0,10 - 0,34	baixa
0,35 - 0,64	intermediária
0,65 - 0,89	alta
0,90 - 1,00	muito alta

Para se avaliar a proporção de equilíbrio de um químico particular em associação com os sólidos, para um volume particular de um ambiente aquático, considera-se como a concentração total do sorbato associado com a sorvente, C_s (mol/kg), depende da concentração total química na solução, C_a (mol/L). Essa relação é denominada como sendo uma isoterma de sorção, sendo o termo isoterma referente ao ensaio sob temperatura constante (Schwarzenbach, 1993).

A isoterma de adsorção representa a relação entre a quantidade do composto adsorvido, a partir de soluções a várias concentrações e a quantidade remanescente nessas soluções, após determinado período de equilíbrio, em um dado solo à temperatura constante.

A isoterma de dessorção representa a relação entre a quantidade do composto ainda remanescente no solo, após o processo de dessorção e a quantidade liberada para a solução aquosa, originalmente sem o composto, após o equilíbrio em uma dada temperatura.

Uma isoterma comumente usada para relacionar as concentrações no equilíbrio é a isoterma de Freundlich, que pode ser expressa como sendo:

$C_s = K \cdot C_a^n$. Sendo K, a constante de Freundlich e n, uma medida da não linearidade envolvida. Quando $n < 1$ reflete a situação em que a maiores e maiores concentrações do sorbato se torna cada vez mais difícil a sorção de moléculas adicionais. Isso pode ocorrer nos casos onde sítios específicos de ligação se tornam cheios ou que os sítios restantes são menos atrativos às moléculas do sorbato, Quando $n > 1$ descreve uma situação em que moléculas previamente sorvidas levam a uma modificação na superfície que favorece à sorção posterior. E, no caso de $n = 1$, tem-se a situação em que a atratividade do sólido às moléculas do sorbato permanece a mesma para qualquer nível de C_s , sendo esse o caso da isoterma linear (Schwarzenbach, 1993).

2.2 Degradação de Pesticidas em Solos

2.2.1 Taxas de Reações Químicas: Conceitos e Descrição

Através dos conceitos da termodinâmica podemos avaliar qual a extensão que uma reação química reversível alcança quando no equilíbrio. Porém, quando se deseja conhecer o mecanismo e a taxa de conversão das reações é necessário inferir sobre a cinética.

O mecanismo da reação pode ser considerado como uma série de mudanças moleculares elementares descrevendo como ligações químicas são quebradas e formadas. Numa reação química pode haver várias etapas na formação de produtos, mas mesmo dessa forma, uma determinada etapa mais lenta é considerada como sendo a etapa determinante na velocidade da reação.

Admitindo-se para a reação de degradação um mecanismo monomolecular irreversível de primeira ordem, do tipo: $A \rightarrow \text{produtos}$, a velocidade de reação

pode ser matematicamente descrita como sendo: $-dC_a/dt=kC_a$, onde C_a é a concentração do produto, k a constante de velocidade de reação e t , o tempo (Levenspiel, 1991). Separando-se e integrando-se (sendo $C_a=C_{a0}$ em $t=0$ e $C_a=C_a$, no tempo t) encontra-se: $C_a=C_{a0} \cdot e^{-kt}$. Portanto, se a reação obedece a uma velocidade de primeira ordem, plotando-se o logaritmo natural de C_a/C_{a0} , versus o tempo, deve-se encontrar uma reta de inclinação $-k$. Dessa forma, se a correlação for satisfatória, existe condição de se avaliar se a reação mostra uma cinética de primeira ordem e pode-se determinar a constante de velocidade através da regressão linear.

Da equação de velocidade pode-se tirar o tempo necessário para atingir uma conversão de 50%: o tempo de meia vida ($t_{1/2}$). Portanto, quando a relação $C_a/C_{a0}=1/2$ tem-se $t_{1/2}=\ln 2/k$. Para esse mecanismo o tempo de meia vida e independente da concentração do composto em questão.

Experimentalmente, as constantes de velocidade de reação variam como uma função exponencial da temperatura, que pode ser matematicamente expressa pela equação de Arrhenius:

$$k=A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

onde:

A =fator de frequência;

E_a =energia de ativação da reação;

R =constante dos gases ideais;

T =temperatura.

Se as faixas de temperatura do experimento não são largas, como as amplitudes de temperatura encontradas no solo, pode-se considerar A e E_a independentes da temperatura. Portanto, se E_a é conhecida para a reação, o efeito

da temperatura na constante de velocidade pode ser calculado (Schwarzenbach, 1993).

Para reações com energias de ativação (E_a) da ordem de 40kJ/mol, considerando a equação de Arrhenius, em média, para um aumento de 10°C, aumenta-se a constante de velocidade de reação de um fator de 1,8.

2.2.2 Processos de Degradação

Uma vez que o composto esteja no ambiente, ele estará sujeito a transformações em sua estrutura, sendo convertido a um ou mais produtos através de reações de quebra ou formação de ligações. As transformações dos compostos no ambiente podem ser divididas em duas grandes categorias: processos de transformação abióticos, sem mediação de microorganismos e processos de transformação biologicamente mediados. Na maioria dos casos esses processos ocorrem concomitantemente.

Transformações Abióticas

As reações abióticas podem ocorrer tanto na fase líquida como na interface das fases sólido/líquido do solo. As reações mais importantes, na fase líquida, são a hidrólise e as reações de redução-oxidação - redox. As transformações abióticas são influenciadas pelo pH, temperatura, compostos orgânicos dissolvidos, partículas suspensas e ions metálicos. A luz pode promover a quebra dos compostos a substâncias diferentes (fotólise), geralmente através da redução dos mesmos (Wolfe, 1990).

Transformações Biológicas

As **transformações** biológicas, em muitos casos, são consideradas como mais importantes do que os **mecanismos** físicos e químicos. Basicamente, cinco processos estão envolvidos na transformação microbiana de pesticidas (Bollag, 1990) :

1 - **Biodegradação (Mineralização)** - onde o pesticida serve como substrato para o desenvolvimento do microorganismo, sendo metabolizado a CO_2 e/ou outros componentes inorgânicos.

2 - **Cometabolismo** - os microorganismos, enquanto encontram-se desenvolvendo às custas de um outro substrato, são capazes de transformar o composto sem a produção de nutrientes ou energia desse processo. O cometabolismo, geralmente, não resulta numa intensa degradação de um substrato, embora isso possa ser feito através de uma seqüência cometabólica entre diferentes microorganismos. O cometabolismo pode levar a uma acumulação de produtos intermediários de toxidez menor ou maior que o composta original.

3 - **Polimerização e Conjugação** - reações de polimerização e conjugação também podem ser mediadas por microorganismos.

4 - **Acumulação** - refere-se à acumulação de pesticidas por microorganismos, sendo um processo **primariamente físico** de absorção, em oposição a um processo metabolicamente ativo.

5 - **Efeitos Secundários da Atividade Microbiana** - efeitos no meio ambiente terrestre e aquático pelos microorganismos em decorrência de mudanças no pH, condições de redox e formação de produtos reativos.

Os principais processos envolvendo o metabolismo microbiano são as reações oxidativas (hidroxilação, N-dealquilação, β -oxidação, decarboxilação, clivagem da ligação her, reações de condensação, clivagem do anel aromático, clivagem dos anéis heterocíclicos, sulfoxidação); reações de redução (grupo nitro, ligações duplas e triplas, redução sulfóxida, dehalogenação); reações hidrolíticas e sintéticas (Bollag, 1990).

2.3 Sorção e Degradação do Triadimenol em Solos

2.3.1 O Fungicida Triadimenol

A fórmula estrutural da molécula do triadimenol (1-(4- clorofenóxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)2-butanol), pode ser vista na Figura 2.

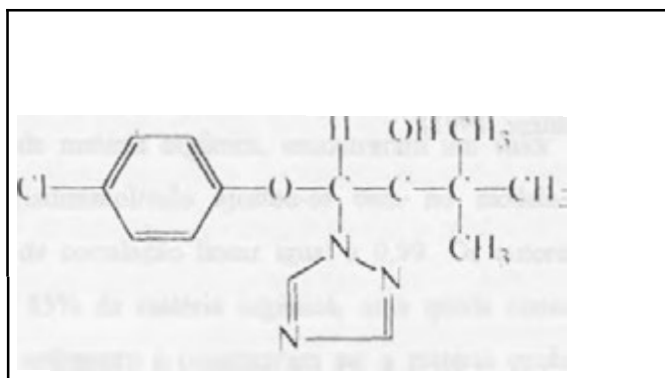


FIGURA 2 Estrutura Química do Triadimenol

Possuindo dois carbonos quirais o triadimenol possui dois pares de enantiômeros: 1R2S, 1S2R e 1R2R e 1S2S.

O produto comercial é uma mistura dos dois pares de enantiômeros: 1R2S, 1S2R e 1R2R e 1S2S na proporção de 4:4:1:1 em massa respectivamente. A atividade fungicida dos isômeros do triadimenol contra uma série de fungos difere significativamente, sendo que a forma 1S2R chega a ser até 1000 vezes mais fungitóxica do que as demais. Os enantiômeros 1R2S e 1S2R são referidos como sendo triadimenol A e os enantiômeros 1R2R e 1S2S como triadimenol B (Deas, 1986).

O triadimenol é um fungicida sistêmico, classe de compostos capazes de penetrar a cutícula de folhas e raízes, entrando no simplasto ou apoplasto das plantas. É efetivo a baixas taxas de aplicação, flexível no uso quanto a uma gama de fungos e estágios de crescimento e promove o controle de doenças por um longo período. Sua ação se dá através da inibição, nos fungos, da biosíntese de esteróis, derivados de terpenos, que possuem um papel fundamental no crescimento, desenvolvimento, metabolismo e integridade das células desses organismos (Copping e Hewitt, 1998).

Algumas propriedades físicas e químicas do triadimenol podem ser vistas na Tabela 2 (Allmendinger, 1991):

TABELA 2 Propriedades Físicas e Químicas do Triadimenol.

Propriedades	Triadimenol A	Triadimenol E
Ponto de Fusão	138,2 °C	133,5 °C
Solubilidade em água a 20 °C (g/L)	0,062	0,032
Massa Molar	295,8 g/mole	
Resistência à hidrólise (meia vida à 22 °C)	pH 4 a 9 > 1 ano	

2.3.2 Sorção

A literatura é escassa acerca do comportamento sorativo do triadimenol em solos, sendo encontrados apenas os artigos descritos a seguir. -.

Gao *et al.* (1998) avaliando a sorção do triadimenol em *sedimentos* de lago, através da análise das isoterms de adsorção de Freundlich, numa amostra com 7,2% de matéria orgânica, encontraram um valor de K_d igual a 7,6. O conjunto *triadimenol/solo* *ajustou-se* bem no modelo de Freundlich, com coeficiente de correlação linear igual a 0,99. Os autores observaram, após a retirada de 85% da *matéria* orgânica, uma queda considerável na quantidade sorvida no sedimento e constataram ser a *materia orgânica* o fator crítico no processo de sorção. Observaram também que o aumento do pH *diminui* a adsorção e aumenta a dessorção, como consequência da liberação de matéria orgânica do sedimento para a solução e, *portanto*, resultando no decréscimo da adsorção do pesticida.

Os resultados encontrados por Gao et al. (1998), relativos ao aumento do pH, indicam que a diminuição da quantidade sorvida na solo é função da liberação da matéria orgânica da matriz do solo onde o triadimenol está adsorvido em maior extensão e não propriamente uma dessorção do pesticida do solo para a solução aquosa. Mas, independentemente dessa questão, o aumento do pH aumenta a mobilidade do triadimenol e assim o risco de contaminação de outros compartimentos.

Gao et al. (1998) observaram que a adsorção do triadimenol foi maior na fração do solo com partículas de menor tamanho ($<6,3\mu\text{m}$) e na fração com partículas de maior tamanho (63 - 200 μm). Os autores mostraram que isso se deve ao fato de serem justamente essas frações aquelas que apresentaram maior percentual de matéria orgânica. Para os autores, a decomposição incompleta de materiais de plantas e animais foi responsável por maiores valores de matéria orgânica na fração do solo com partículas maiores, enquanto que a matéria orgânica mais antiga e condensada está associada às partículas menores.

Petrovic et al. (1994), estudando o comportamento do triadimenol, através de lixiviação em lisímetros com 37 cm de perfil, em um solo arenoso com sítios ativos de adsorção devido à matéria orgânica e argila praticamente ausentes, revelou que, aplicando triadimefon por aspersão no mês de setembro, triadimefon que é reduzido ao triadimenol no solo, a presença de triadimenol no lixiviado pode ser constatada até o mês de junho do ano seguinte.

2.3.3 Degradação

A literatura concernente à degradação do triadimenol, em solos, é muito escassa.

Bromilow et al. (1999a), através de ensaios laboratoriais, incubando triadimefon, que no solo é rapidamente reduzido a triadimenol, em 2 solos na Inglaterra, durante 720 dias e em diferentes condições de temperatura e umidade, verificaram que a degradação do triadimenol seguiu a cinética de primeira ordem onde seus tempos de meia vida variam de maneira discreta em função da umidade e de forma substancial em função da temperatura. Sua variação na meia vida em função da temperatura se encaixou bem no modelo de Arrhenius, sendo os valores para um solo argiloso com 1,4% de carbono orgânico e 80% da capacidade de campo iguais a 447 e 363 dias a 15 e 18°C respectivamente, e os valores para um solo arenoso com 0,9% de carbono orgânico e 80% da capacidade de campo iguais a 805 e 624 dias a 15 e 18°C, respectivamente. Os valores de meia vida do triadimenol a 10°C, para diferentes percentuais de umidade, foram de: 1003, 826 e 772 dias para 60, 80 e 100% da capacidade de campo, respectivamente. Os autores encontraram para a reação de degradação do triadimenol, em solos da Inglaterra, energias de ativação (E_a) da ordem de 39kJ/mol.

Bromilow et al. (1999b), fazendo estudos de campo, através da aspersão e incorporação do triadimefon nos solos usados nas incubações laboratoriais (Bromilow, 1999a), durante 2 anos e meio, encontram um comportamento parecido quanto à degradação do triadimenol no primeiro ano, mas durante o segundo ano houve um aceleração da degradação, indicando que no campo quando uma concentração baixa crítica é alcançada a degradação é aumentada e/ou as condições de campo favorecem a população microbiana capaz de degradar esse composto. Para os autores, as medições feitas em laboratório não fornecem uma base acurada para prever perdas no campo, sendo importante, a fim de complementar e confirmar medições de incubações de laboratório, estudos detalhados no campo.

3.1 Solos

Os solos **Latossolo Roxo (LR)** e **Latossolo Vermelho-Amarelo (LV)**, sob condições de vegetação natural, foram coletados em trincheiras no campus da UFLA e o solo **Podzólico Vermelho-Amarelo (PV)** foi coletado em barranco, em área de pastagem, a 12 km da cidade de Lavras-MG, ao lado da estrada que liga Lavras à Ponte do Funil. As coordenadas geográficas dos locais de amostragem para os diferentes solos foram:

- **Podzólico Vermelho-Amarelo:** S=21°09'03'' e W=45°00'29''.
- **Latossolo Vermelho-Amarelo:** S=21°13'34'' e W=44°57'36''.
- **Latossolo Roxo:** S=21°13'39'' e W=44°58'12''.

As profundidades de amostragem foram:

- **Latossolo Roxo:** horizontes A (0 a 25cm) e B (100 a 120cm).
- **Latossolo Vermelho-Amarelo:** horizontes A (0 a 20cm) e B (90 a 110cm).
- **Podzólico Vermelho-Amarelo:** horizontes A (0 a 18cm) e B (35 a 50cm).

As amostras foram secas ao ar, destorroadas, peneiradas em peneira de 2mm e acondicionadas, em sacos plásticos abertos, para possibilitar a aeração.

3.2 Degradação

Implantação do Experimento

Para cada material de solo foram preparadas 12 sub-amostras que receberam água suficiente para se atingir uma umidade média entre a capacidade de campo e o ponto de murcha permanente e uma massa de solo úmido de 50 g. Os materiais de solo foram mantidos na umidade dada a seguir:

- LR horizontes A e E a 27,3 e 26,9% respectivamente.
- LV horizontes A e B a 19,4 e 21,4% respectivamente.
- PV horizontes A e B a 23,1 e 28,8% respectivamente.

As massas foram acondicionadas em erlenmeyers de 125 mL abertos para permitir aeração.

Os materiais de solo foram fortificados com 250 µg de triadimenol através de uma solução em acetona e o erlenmeyer deixado aberto para que se evaporasse a acetona. No preparo da solução foi utilizado padrão analítico de triadimenol com pureza de 94,5%.

Os materiais de solo fortificados com o triadimenol permaneceram em sala, com temperatura de (25 ± 2) °C, durante 0, 7, 14, 28, 56 e 112 dias. Esses foram os tratamentos utilizados e para cada tratamento foram incubadas 2 amostras.

Os materiais de solo receberam água suficiente para elevar sua umidade até a média entre o ponto de murcha permanente e a capacidade de campo, resultando nos valores citados acima. Sua umidade foi mantida ao longo do tempo através de adição periódica de água.

Passado o tempo de cada tratamento essas amostras foram armazenadas em freezer.

Procedimento Analítico

O procedimento analítico foi baseado na rota proposta por Allmendinger (1991) com algumas alterações.

A extração do triadimenol foi feita através do uso de uma solução de 150 mL de acetona P.A. e 50 mL de água destilada e a material acondicionado em erlenmeyer de 500 mL.

A solução acetona/água e o material de solo passaram por agitação durante 1 hora numa mesa agitadora.

Após a agitação deixou-se em repouso por 2 horas para decantação;

Após a decantação retirou-se uma alíquota de 50 mL do sobrenadante utilizando-se uma pipeta e a alíquota foi acondicionada em balão de fundo chato de 125 mL.

Da solução de 50 mL foi retirada a acetona através de evaporação em rotavapor, utilizando-se vácuo (260 mm/Hg) e temperatura do banho de 45°C.

A fase aquosa foi transferida para um funil de separação de 500 mL.

O triadimenol foi extraído da solução aquosa através de partição com diclorometano P.A. A partição foi feita em 3 vezes, com volumes de 25 mL cada de diclorometano, sendo eliminados os co-extraídos sólidos e alguma possível

presença de água através de filtração em algodão com uma pequena quantidade de sulfato de sódio anidro e acondicionado em balão de fundo chato de 25 mL.

O diclorometano foi evaporado no evaporador rotativo e os resíduos, dissolvidos em 5 mL de acetona P.A., foram transferidos para tubos de centrifuga graduados de 10 mL, utilizando-se para isso uma pipeta de Pasteur.

Desses 5 mL dissolvidos em acetona 2,5 mL foram utilizados para purificação da amostra, através de cromatografia em camada delgada, camada de espessura de 0,5 mm, com sílica gel 60 GF₂₅₄ fluorescente ao ultra-violeta. Os 2,5 mL da solução a ser purificada foram transferidos, através de pipetas, para um balão de fundo redondo de 50 mL e concentrados no evaporador rotativo a fim de transferir uma quantidade mínima para a placa cromatográfica.

A transferência para a placa foi feita através de tubo capilar, cuidando para que toda a solução estivesse distribuída ao longo de uma faixa estreita na base da placa.

O solvente usado como fase móvel na cromatografia foi uma mistura acetona/diclorometano (1:7) depositado numa cuba apropriada.

A posição do triadimenol, após a corrida do solvente, foi identificada através do uso de pontos de referência nas laterais da placa, utilizando-se uma solução concentrada do triadimenol, pois o mesmo absorve luz ultra-violeta e quando a placa é exposta à luz W ela fluoresce, com exceção dos pontos onde há triadimenol concentrado que revelam-se como pontos escuros na placa. Nessa posição encontra-se o triadimenol a ser analisado e o mesmo é raspado da placa junto com a sílica, cuidando para evitarem-se contaminações com o produto referência, transferido para um funil com algodão, onde será lavado 3 vezes com 5 mL de acetona P.A. e transferido para um balão de fundo redondo de 50 mL.

Essa solução é concentrada no evaporador rotativo e transferida para um tubo de centrifuga graduado, através da pipeta de Pasteur, acertando-se o volume

para 2,5 mL. Essa solução está pronta para análise por cromatografia em fase gasosa (item 3.6).

3.3 Cinética de Adsorção da Triadimenol

Implantação do Experimento

Para a cinética de adsorção foram considerados os tempos de 0, 1, 2, 4, 8, 16 e 24 horas como sendo o tempo necessário para que o conjunto material de solo/composto atinja o equilíbrio de adsorção.

Para cada tempo, 2 tubos de centrifuga de 15 mL, com tampa rosqueável, receberam 2 gramas de material de solo podzólico vermelho-amarelo, horizonte A.

Uma solução aquosa, 0,01M de CaCl_2 , de triadimenol a 10 $\mu\text{g/mL}$ e volume de 10 mL foi adicionada aos tubos, bem como, guardou-se em estoque dois tubos com 2 mL da solução usada para posterior análise.

Procedimento Analítico

Os tubos foram colocados horizontalmente em uma mesa agitadora e deixados durante 24 horas, sendo coletadas as alíquotas nos tempos especificados.

As alíquotas coletadas passaram por uma centrifugação a 2500 rpm (1500 g) e uma alíquota de 2 mL, dos tubos centrifugados, foi coletada e depositada em outro tubo de centrifuga com rosca de 20 mL para posterior extração e análise.

A extração foi feita nos próprios tubos utilizando partição em acetato de etila P.A. através da agitação, por 3 vezes, com 3 mL de acetato no tubo junto a solução aquosa de triadimenol.

O acetato foi coletado através de pipeta de Pasteur e transferido para um funil (com algodão e uma pequena quantidade sulfato de sódio anidro), que desemboca em um outro tubo de ensaio de 20 mL, sendo o volume de acetato ajustado para 10 mL.

Assim, as soluções estão prontas para análise por cromatografia em fase gasosa (item 3.6).

3.4 Adsorção/Dessorção do Triadimenol

A metodologia empregada seguiu as orientações sugeridas pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 1990), sendo apenas modificadas algumas etapas:

As concentrações utilizadas foram de 1, 2, 5, 10 e 20 µg/mL, sendo os limites superior e inferior escolhidos devido ao limite de solubilidade do produto em água e ao nível de sensibilidade de detecção do cromatógrafo respectivamente.

A massa do material de solo utilizada foi de 2 gramas para que houvesse adsorção considerável aumentando assim a precisão do método.

O tempo de agitação foi de 4 horas, tempo estabelecido com base nos resultados do estudo de cinética de adsorção do triadimenol no material de solo.

Centrifugação a 2500 rpm (1500 g).

A temperatura na sala de adsorção foi mantida a $(24 \pm 2)^\circ\text{C}$.

A extração e análise foram executadas conforme a metodologia utilizada para a cinética de adsorção (item 3.3).

3.5 Partição do Triadimenol nos Materiais de Solo

O experimento de partição foi realizado para todos os materiais de solo, utilizando a metodologia para adsorção/dessorção (item 3.4), sendo apenas utilizadas as etapas referentes à adsorção, sendo que a concentração das soluções utilizadas foram únicas e iguais a 10 µg/mL.

3.6 Condições Operacionais do Cromatógrafo

Aparelho: Cromatógrafo gasoso Hewlett Packard modelo HP 6890.

Detetor: Termiônico alcalino (NPD).

Coluna: Capilar de alta performance - HP -5 - 5% fenil metil siloxano, espessura do filme de 0,25 µm, comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,32 µm, relação de fase de 320.

Condições de Operação:

- Gás de arraste (N ₂)	2,3 mL/min.
- Ar sintético	60 mL/min.
- Hidrogênio (H ₂)	3,0 mL/min.
- Modo de injeção	Splitless.
- Temperatura no injetor	300°C.
- Tempo de purga	2 min.

A temperatura no forno foi programada conforme a Tabela 3.

TABELA 3 Programação da temperatura do forno para as análises.

Tempo	Rampa (°C/min)	Temperatura "C	Duração da Corrida (min)	Tempo Total Decorrido (min)
Inicial	-	100	1	1
Rampa	30	280	6	7
Final	-	280	2	9

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise dos Solos

Os parâmetros químicos e físicos analisados nos materiais de solo são apresentados em forma percentual, com exceção do pH, nas Tabelas 4, 5 e 6.

TABELA 4 Propriedades do solo Podzólico Vermelho-Amarelo.

Fração do Solo/Propriedade	Horizonte	
	A (0-18cm)	B (35-50 cm)
Areia muito grossa	2,9	2,2
Areia grossa	8,4	6,9
Areia Média	10,3	8,1
Areia fina	12,2	10,9
Areia muito fina	4,1	3,8
Silte	29,2	20,7
Argila	33,0	47,4
Matéria Orgânica	3,8	1,1
pH em água (1:2,5)	5,3	5,4
Capacidade de Campo	30,4	37,8
Ponto de Murcha Permanente	15,9	19,8
Umidade para o experimento	23,1	28,8

TABELA 5 Propriedades do solo Latossolo Vermelho-Amarelo

Fração do Solo/Propriedade	Horizonte	
	A (0-20cm)	B (90-110 cm)
Areia muito grossa	1,8	2,2
Areia grossa	11,9	7,9
Areia Média	16,0	10,4
Areia fina	17,9	13,4
Areia muito fina	3,5	4,6
Silte	13,6	15,5
Argila	35,3	46,1
Matéria Orgânica	3,6	1,6
PH em água (1:2,5)	4,7	4,7
Capacidade de Campo	25,5	28,0
Ponto de Murcha Permanente	13,3	14,7
Umidade para o experimento	19,4	21,4

TABELA 6 Propriedades do solo Latossolo Roxo.

Fração do Solo/Propriedade	Horizonte	
	A (0-25cm)	B (100-120 cm)
Areia muito grossa	0,5	0,7
Areia grossa	3,1	2,6
Areia Média	4,4	4,3
Areia fina	7,2	7,0
Areia muito fina	2,3	2,6
Silte	15,5	16,5
Argila	67,0	66,3
Matéria Orgânica	3,8	2,4
PH em água (1:2,5)	4,2	4,5
Capacidade de Campo	35,8	35,3
Ponto de Murcha Permanente	18,7	18,5
Umidade para o experimento	27,3	26,9

4.2 Degradação do Triadimenol

Os testes de recuperação do triadimenol em amostras de solo fortificados revelaram uma eficiência média de $(88 \pm 5)\%$, mostrando a adequabilidade do método utilizado.

Para os diferentes materiais de solo os resultados da quantidade remanescente, bem como a amplitude referente às imprecisões do processo como um todo, apresentaram-se conforme as Figuras 3 a 8 a seguir.

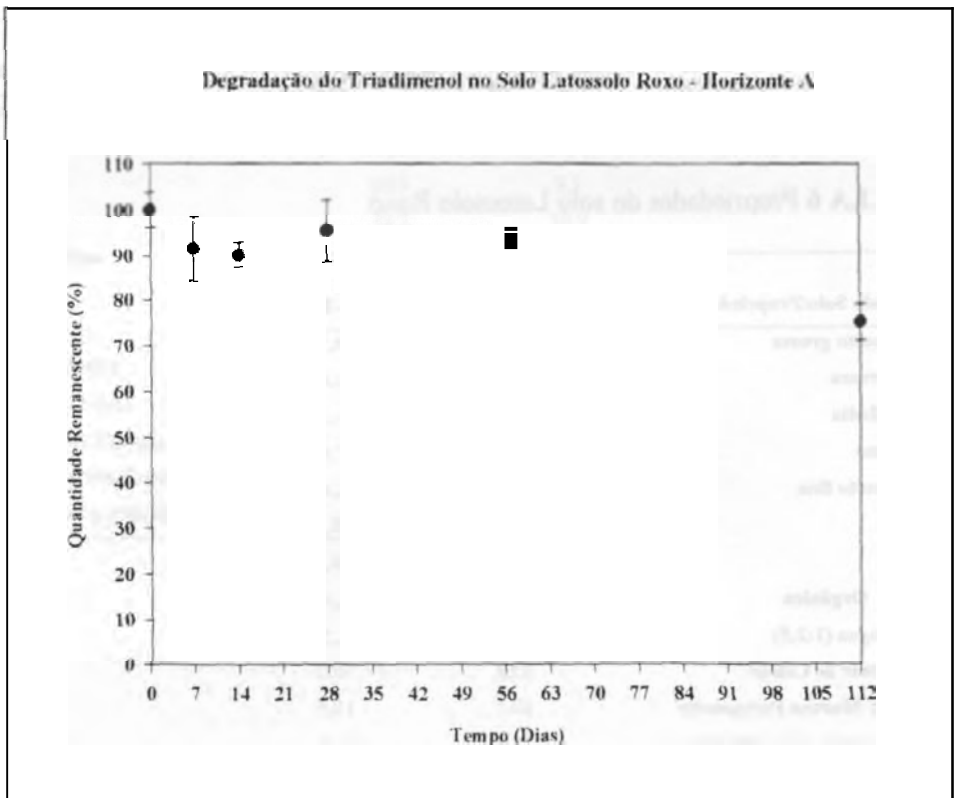


FIGURA 3 Degradação do triadimenol no solo Latossolo Roxo - Horizonte A

Degradação do Triadimenol no Solo Latossolo Roxo - Horizonte R

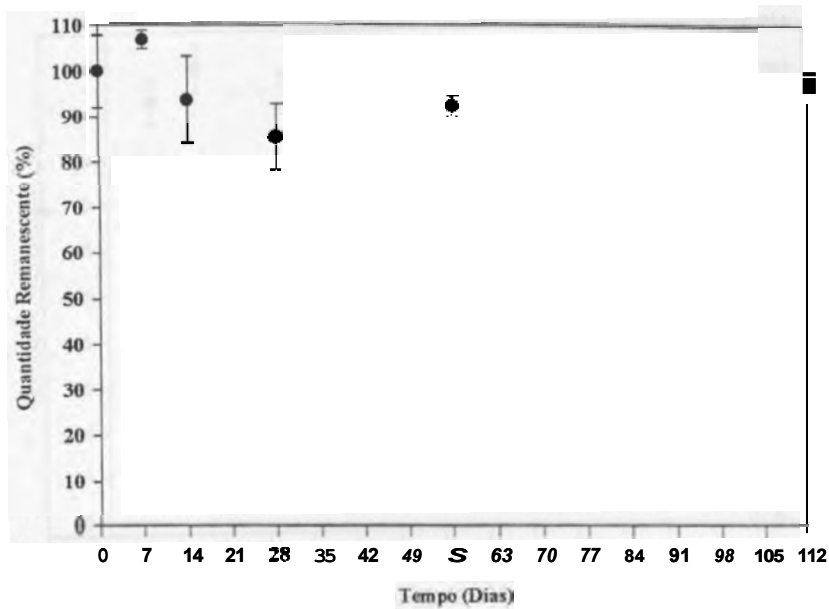


FIGURA 4 Degradação do triadimenol no solo Latossolo Roxo - Horizonte B

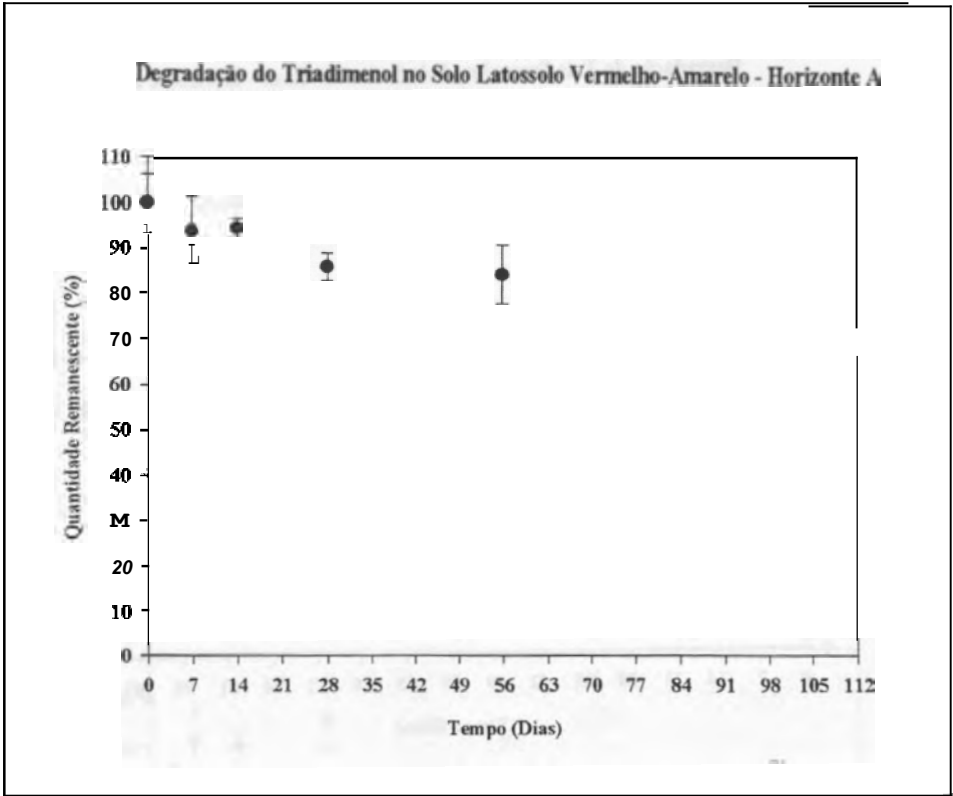


FIGURA 5 Degradação do triadimenol no solo Latossolo Vermelho-Amarelo - Horizonte A

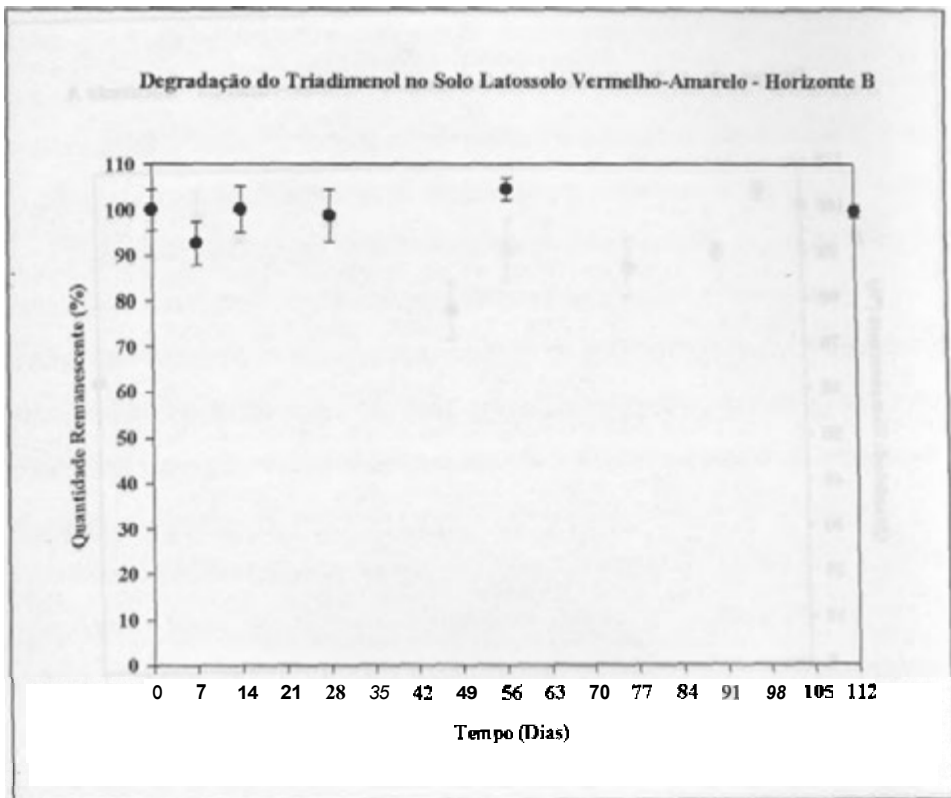


FIGURA 6 Degradação do triadimenol no solo Latossolo Vermelho-Amarelo - Horizonte B

Degradação do Triadimenol no Solo Podzólico Vermelho-Amarelo - Horizonte A

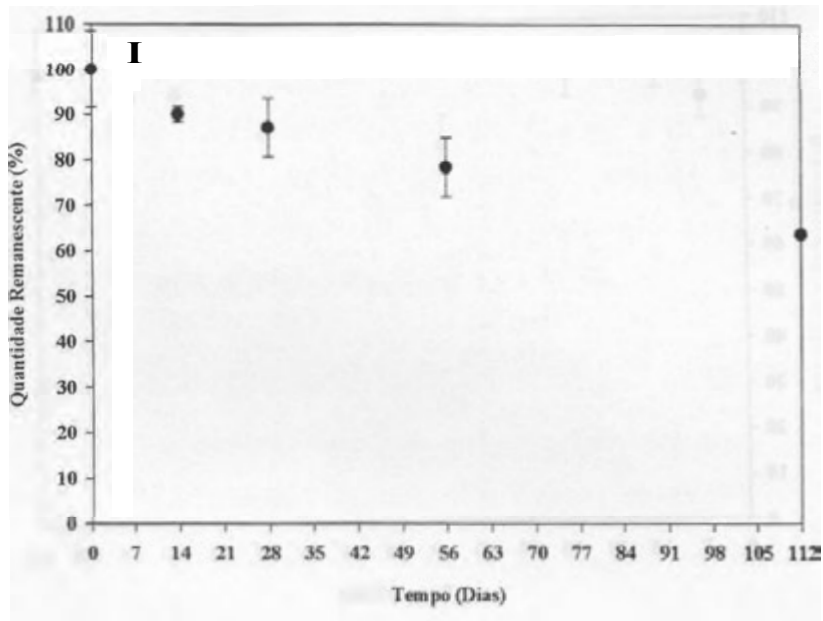


FIGURA 7 Degradação do triadimenol no solo Podzólico Vermelho-Amarelo - Horizonte A

Degradação do Triadimenol no Solo Podzólico Vermelho-Amarelo - Horizonte R

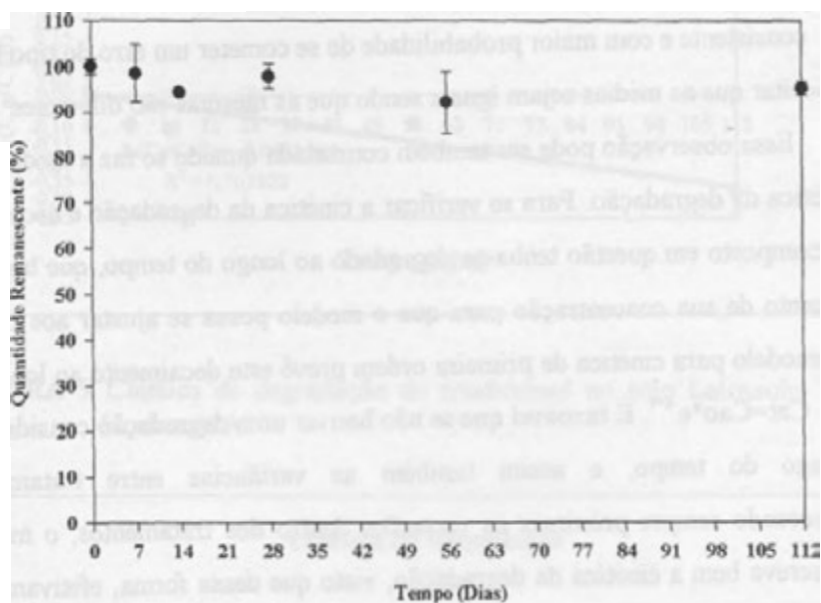


FIGURA. 8 Degradação do triadimenol no solo Podzólico Vermelho-Amarelo - Horizonte B

Os resultados mostraram uma degradação muito lenta para o triadimenol nos materiais de solo estudados, sendo a degradação mais pronunciada nos solos do horizonte A, onde há um maior teor de matéria orgânica.

Através da análise de variância, onde os tratamentos foram considerados como sendo os intervalos de tempo (Tabelas 1A a 6A), verifica-se que ao nível de significância de 5% apenas o solo Podzólico Vermelho-Amarelo/horizonte A demonstrou uma degradação estatisticamente significativa (Tabelas 1B a 6B).

Embora o teste estatístico tenha assinalado esse resultado é conveniente salientar que sendo apenas duas as repetições dentro dos tratamentos a estimativa

das variâncias dentro dos tratamentos são frágeis, visto que, o quadrado médio residual (QMR), valor que reflete a estimativa dessas variâncias, torna-se sempre maior a medida que se diminui o número de repetições e, assim, o teste torna-se menos consistente e com maior probabilidade de se cometer um erro do tipo II, ou seja, aceitar que as médias sejam iguais sendo que as mesmas são diferentes.

Essa observação pode ser também constatada quando se faz a modelagem da cinética da degradação. Para se verificar a cinética da degradação é necessário que o composto em questão tenha-se degradado ao longo do tempo, que haja um decaimento de sua concentração para que o modelo possa se ajustar aos dados, pois o modelo para cinética de primeira ordem prevê este decaimento ao longo do tempo: $Cat = Cao \cdot e^{-kt}$. E razoável que se não houver uma degradação considerável ao longo do tempo, e assim também as variâncias entre tratamentos permanecendo sempre próximas às variações dentro dos tratamentos, o modelo não descreva bem a cinética da degradação, visto que dessa forma, efetivamente, não haverá degradação e o teste F tenderá a aceitar a hipótese de igualdade das variâncias. Observando as figuras de 9 a 14, onde são mostrados os ajustes ao modelo de cinética de primeira ordem: $\ln(Ca/Ca0) = -kt$, constata-se que à medida que a degradação se toma cada vez mais evidente do ponto de vista estatístico, quando o valor de F calculado se aproxima ou passa do valor do F crítico, os ajustes adquirem uma regressão de melhor correlação, visto que o tempo de degradação foi suficiente para evidenciar a velocidade da reação em função do tempo.

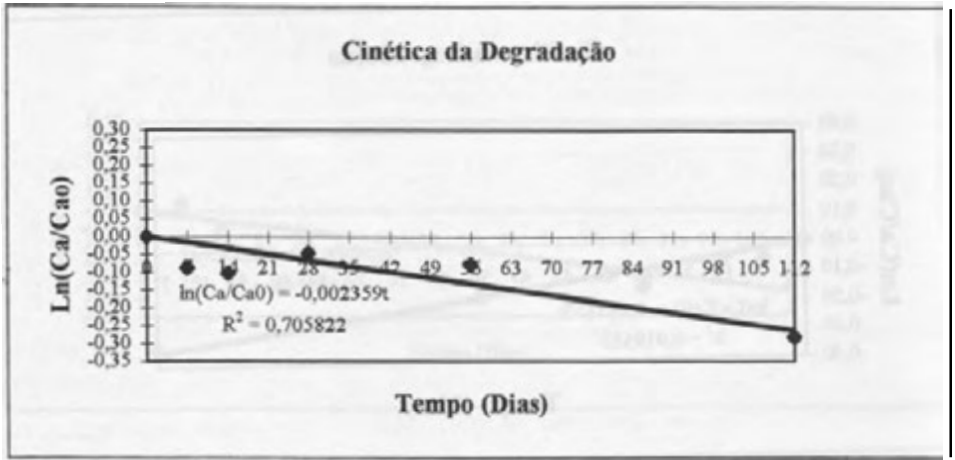


FIGURA 9 Cinética de degradação do triadimenol no solo Latosolo Roxo - Horizonte A

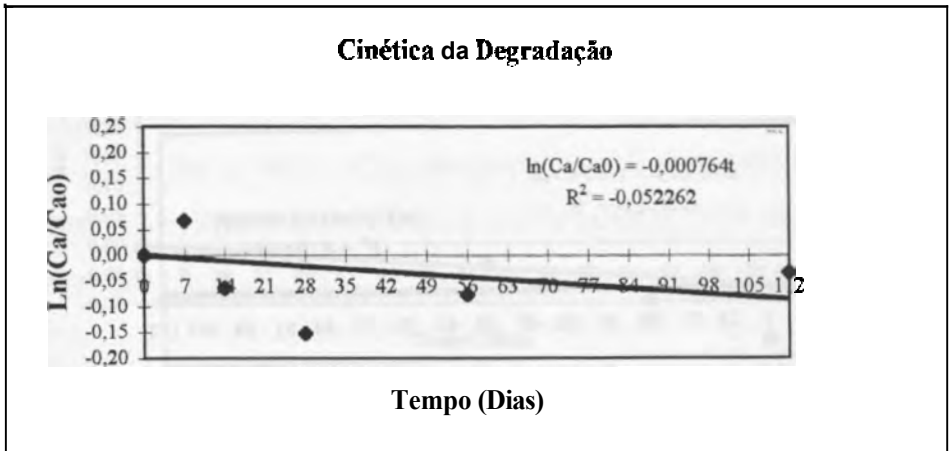


FIGURA 10 Cinética de degradação do triadhenol no solo Latosolo Roxo - Horizonte E

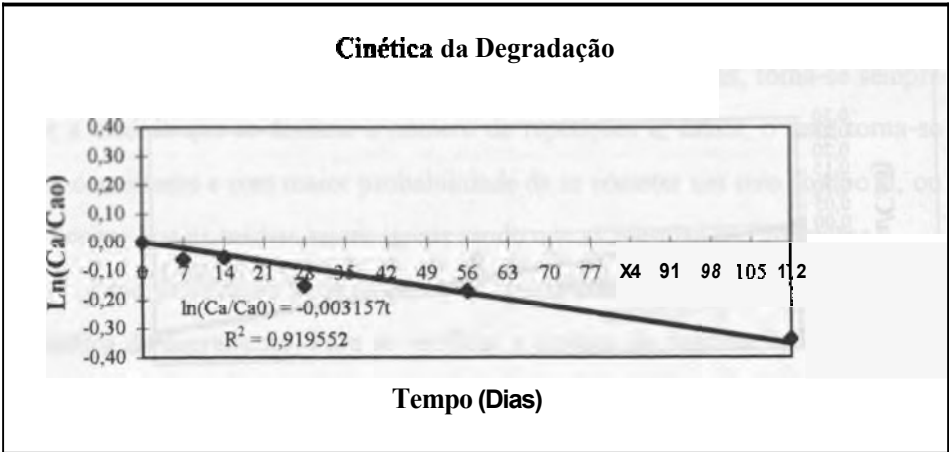


FIGURA 11 Cinética de **degradação** do triadimenol no solo Latosso Vermelho-Amarelo - Horizonte A

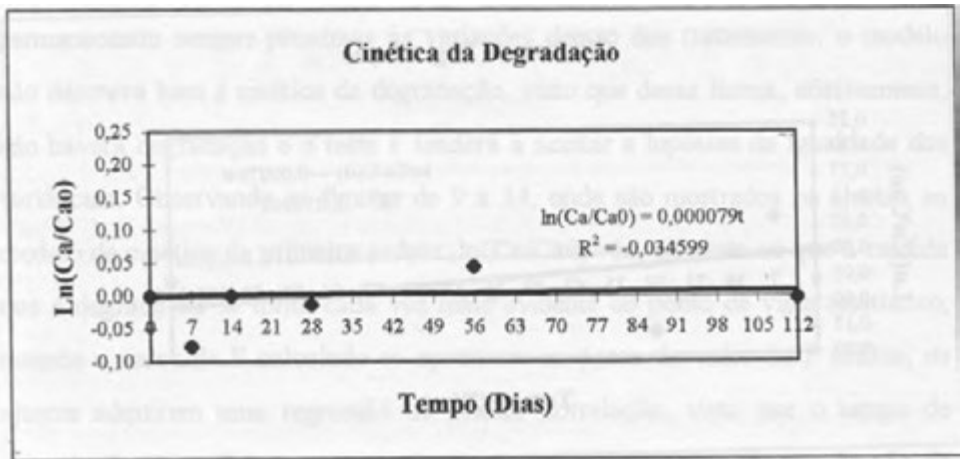


FIGURA 12 Cinética de **degradação** do triadimenol no solo Latosso Vermelho-Amarelo - Horizonte B

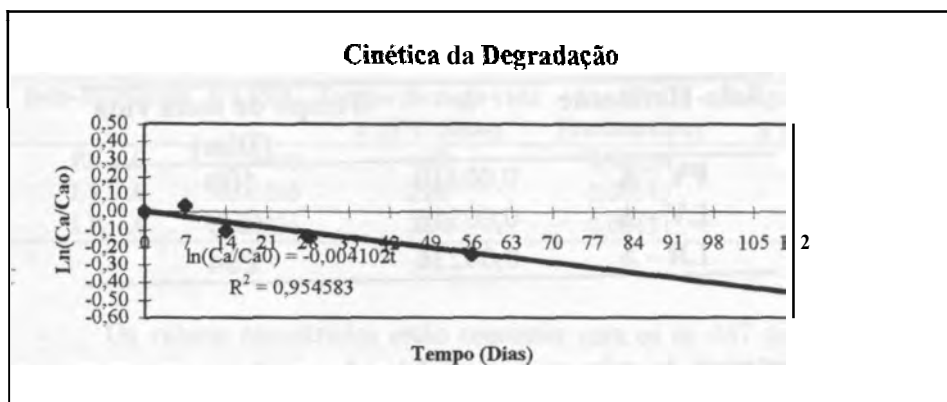


FIGURA 13 Cinética de degradação do triadimenol no solo Podzólico Vermelho-Amarelo - Horizonte A

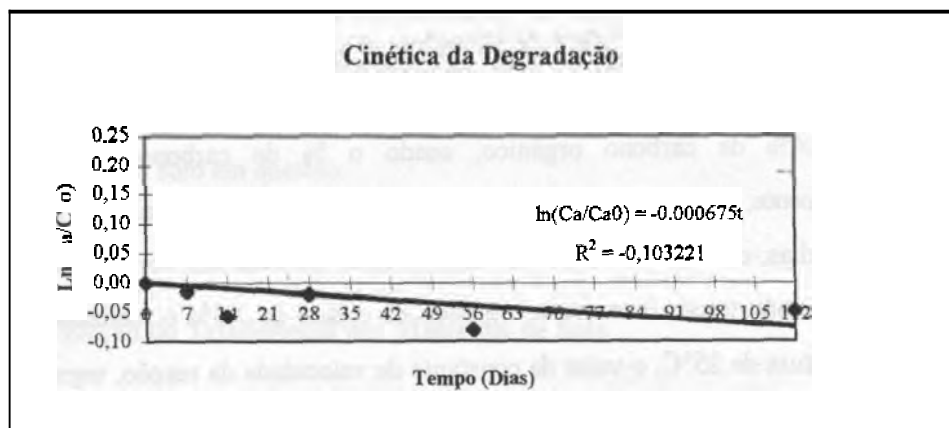


FIGURA 14 Cinética de degradação do triadimenol no solo Podzólico Vermelho-Amarelo - Horizonte B

Sendo a meia vida dada pela equação: $t_{1/2} = \ln 2/k$ e de posse dos valores de k , dados pela equação de regressão àquelas que possuem a melhor correlação, têm-se os tempos de meia vida conforme a Tabela 7.

TABELA 7 Tempo de meia vida do triadimenol para os solos estudados.

Solo-Horizonte	k	Tempo de meia vida (Dias)
PV - A	0,00410	169
LV - A	0,003 16	220
LR - A	0,00236	294

Nos materiais de solo, onde a modelo não se ajustou com uma boa correlação, materiais do horizonte B, observou-se um menor decréscimo na concentração do composto, indicando que os valores de meia vida do composto para esses materiais de solo devam ser ainda maiores do que aqueles encontrados para os materiais do horizonte A.

Considerando os trabalhos de Bromilow et al. (1999a), que encontraram para o triadimenol, em materiais de solo com aproximadamente 2,8% de matéria orgânica (1,4% de carbono orgânico, sendo o % de carbono orgânico, aproximadamente, metade do % de matéria orgânica) e a 15°C, um valor de meia vida de 447 dias, considerando que esse experimento foi realizada com materiais de solo possuindo teores de matéria orgânica da ordem de 3,5% e realizados a uma temperatura de 25°C, o valor da constante de velocidade da reação, segundo a relação de Arrhenius, para reações com energia de ativação da ordem de 40 kJ/mol, deverá ter um valor 1,8 vezes maior . Portanto, pode-se inferir que, se o experimento fosse realizado a 15°C os novos valores de k e respectivas meia vidas seriam conforme a Tabela 8.

TABELA 8 Meia vida para os materiais de solo em diferentes temperaturas.

Solo-Horizonte	k a 25°C	Tempo de meia vida a 25°C (Dias)	k a 15°C (estimativa)	Tempo de meia vida a 15°C (Dias)
PV - A	0,00410	169	0,00228	304
LV - A	0,00316	220	0,00175	395
LR - A	0,00236	294	0,00131	529

Os valores encontrados estão coerentes com os de 447 dias encontrados por Bromilow *et al.* (1999a) em seu experimento a 15°C com um material de solo possuindo 2,8% de matéria orgânica. Como o triadimenol é muito estável à hidrólise em diferentes níveis de pH, sua degradação tem um caráter essencialmente biológico, portanto, em solos de maior teor de matéria orgânica e, por isso, de maior atividade microbiana, deverá possuir um maior ritmo de degradação. É importante ressaltar que essa degradação, sendo essencialmente microbiana, será dependente da qualidade ou das espécies de microorganismos presentes no solo em questão.

4.3 Sorção do Triadimenol nos Materiais de Solo

A eficiência do procedimento analítico utilizado para a determinação de triadimenol em soluções aquosas, estimada com base nos resultados de testes de recuperação, foi de $(105 \pm 3)\%$, mostrando a adequabilidade do método analítico empregado.

4.3.1 Cinética de Sorção

O estudo da cinética da adsorção do triadimenol no solo Podzólico Vermelho-Amarelo, horizonte A, revelou que passado 1 hora praticamente se alcança o equilíbrio de sorção, mas o tempo utilizado nos experimentos de sorção foi o de 4 horas (Figura 15).

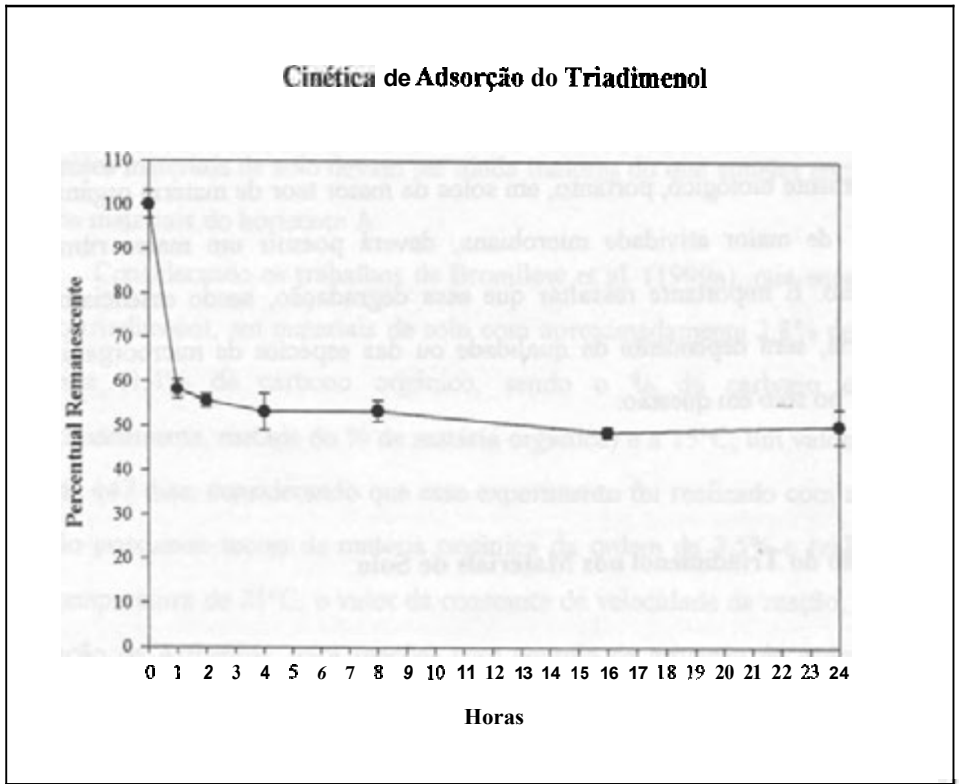


FIGURA 15 Curva média da cinética de adsorção do triadimenol no solo PV - Horizonte A

Considerando que existem compostos que podem levar dias para atingir um equilíbrio de sorção (Koskinen e Harper, 1990), este tempo revela que a sorção do triadimenol é, em grande extensão, um rápido processo de sorção i superfície do material de solo onde estão expostos os sítios mais imediatos para adsorção.

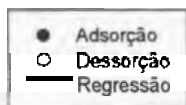
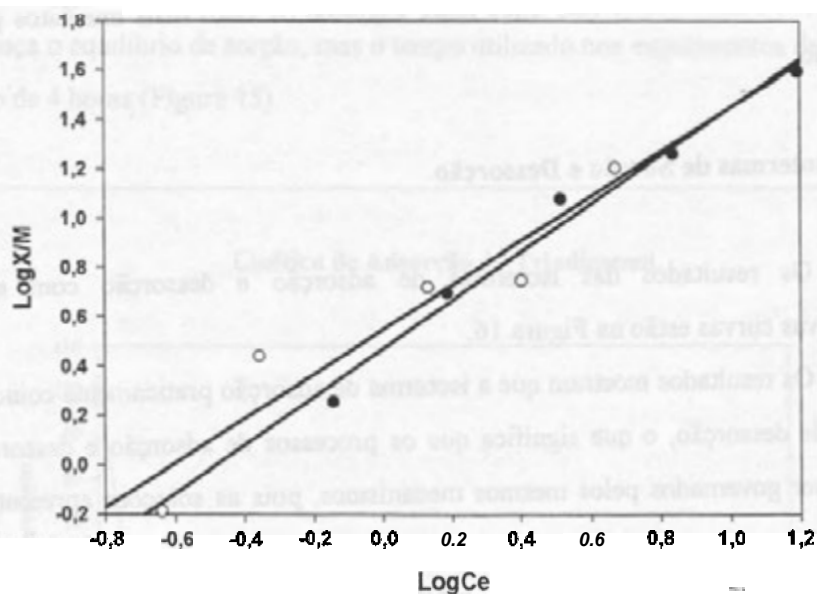
43.2 Isotermas de Sorção e Dessorção

Os resultados das isotermas de adsorção e dessorção com suas respectivas curvas estão na Figura 16.

Os resultados mostram que a isoterma de adsorção praticamente coincide com a de dessorção, o que significa que os processos de adsorção e dessorção devam ser governados pelos mesmos mecanismos, pois as soluções apresentam praticamente as mesmas relações no equilíbrio.

A isoterma de adsorção mostrou-se, para essa faixa larga de concentrações, ser praticamente linear ($1/n=0.98$), o que significa que o valor de K_d , para esse nível de matéria orgânica, varia pouco com a mudança da concentração.

Adsorção e Dessorção do Triadimenol no Solo PV Horizonte A



Isoterma de Adsorção:

Coeficientes:

$b[0]=>0,47$

$b[1]=>0,98$

$r^2=>0,98$

$\text{Log X/M}=0,98 \cdot \text{Log Ce}+0,47$

$X/M=kCe^{(1/n)}$

$(1/n)=0,98; k=2,98$

Isoterma de Dessorção:

Coeficientes:

$b[0]=>0,55$

$b[1]=>0,90$

$r^2=>0,90$

$\text{Log X/M}=0,90 \cdot \text{Log Ce}+0,55$

$X/M=kCe^{(1/n)}$

$(1/n)=0,90; k=3,5$

FIGURA 16 Isotermas de adsorção e dessorção

43.3 Coeficientes de Sorção

A partição do triadimenol, mensurado através do valor de K_d nos diferentes materiais de solos, bem como as estimativas desses valores, utilizando as equações de Briggs (1981), estão listadas na Tabela 9.

Para as equações foram utilizados os valores para a solubilidade do triadimenol em água (WS) de 0,00021 mol/L, para a temperatura de fusão (T_m) de 138,2°C e para o cálculo do K_d utilizaram-se os valores de percentual de matéria orgânica constantes na Tabela 9.

TABELA 9 Partição do triadimenol nos solos/horizontes

Solo-Horizonte	%MO	K_d estimado	K_d medido
LV-A	3,6	3,4	3,1
LV-B	1,6	1,5	0,8
LR-A	3,8	3,6	3,4
LR-B	2,4	2,3	1,2
PV-A	3,8	3,6	3,5
PV-B	1,1	1,0	1,3

Observa-se estreita correlação entre os valores estimados e os medidos, demonstrando que a partição do triadimenol, no solo, é fundamentalmente uma função de sua polaridade, expressa pelo valor do K_{ow} , e do percentual de matéria orgânica do solo.

Como os resultados experimentais demonstraram que a sorção do triadimenol é, basicamente, um processo de partição do composto entre a solução aquosa e a matéria orgânica do solo, é possível inferir acerca da mobilidade do triadimenol, através do uso das equações de Briggs (1981), que correlacionaram hem o coeficiente de retenção do composto em cromatografia de camada delgada

utilizando diferentes solos como fase estacionária, Kow e o percentual de matéria orgânica do solo para os conjuntos composto/solo cujo processo de sorção foi uma partição entre solução aquosa e matéria orgânica.

Nos níveis de matéria orgânica iguais a 3,8%, segundo Briggs (1981), o triadimenol possui um fator de retenção em placas de cromatografia delgada igual a 0,21, que é enquadrado como sendo um conjunto solo/composto de baixa mobilidade.

Para níveis de matéria orgânica dos solos do horizonte B, iguais a 1,5%, segundo Briggs (1981), o triadimenol possui um fator de retenção em placas de cromatografia delgada igual a 0,40, que é enquadrado como sendo um conjunto solo/composto de mobilidade intermediária.

5 CONCLUSÕES

O fungicida triadimenol revelou-se bastante estável nos materiais de solo estudados, com valores de meia vida de 169,220 e 294 dias, para o horizonte A, dos solos Podzólico Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Roxo respectivamente. Para o horizonte B dos mesmos solos a degradação do composto foi comparativamente mais lenta.

As isotermas de adsorção e dessorção do triadimenol, no horizonte A, do solo Podzólico Vermelho-Amarelo, revelaram-se lineares para a faixa de concentrações de 1,0 a 20 µg/mL.

Os coeficientes de distribuição entre solo e água do triadimenol variaram de 0,8 a 3,5 nos diferentes materiais de solo, sendo maiores quanto maior o teor de matéria orgânica no material de solo.

Os valores dos *coeficientes* de distribuição, associados à lenta degradação do triadimenol nos materiais de solo, indicam um moderado potencial de lixiviação do *composto* nos solos *em condições* de campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLMENDINGER, H. A method for determining residues of the fungicides Folicur® and Bayfidan® in plant material and soil by gas chromatography. *Pflanzenschutz Nachrichten Bayer*, Leverkusen, v. 44, n.1, p.5-66, 1991.
- BOLLAG, J. M.; LIU, S. Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H. H. *Pesticide in soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison: SSSA, 1990. p.169-212.
- BRIGGS, G. G. Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v.29, n.6, p.1050-1059, Nov., 1981.
- BROMILOW, R. H.; EVANS, A. A.; NICHOLLS, P. H. Factors affecting degradation rates of five triazole fungicides in two soil types: 1. laboratory incubations. *Pesticide Science*, Oxford, v.55, n.12, p.1129-1134, Dez., 1990a
- BROMILOW, R. H.; EVANS, A. A.; NICHOLLS, P. H. Factors affecting degradation rates of five triazole fungicides in two soil types: 2. field studies. *Pesticide Science*, Oxford, v.55, n.12, p.1135-1142, Dez., 1990b.

- BROMILOW, R.H.; EVANS, A. A.; NICHOLLS, P.H. TODD, A. D. ; BRIGGS, G. G. The effect on soil fertility of repeated applications of pesticides over 20 years. *Pesticide Science*, Oxford, v.48, n.1, p.63-72, Jan. , 1996.
- CHIOU, C. T. PEERS, L. J.; FREED, V. H. A physical concept of soil water equilibria for nonionic compounds. *Science*, [s.l.], v.206, p.831-832, 1979.
- COHEN, S. Z.; CARSEL, R. F.; CREEGER, S. M.; ENFIELD, C. G. Potention for pesticide contamination of ground water from agriculture uses. Washington: American Chemical Society, 1984. p.297-325. (ACS Symposium series: n.259)
- COHEN, S. Z.; EIDEN, C.; LORBER, M. N. Monitoring Ground Water for Pesticides. Washington: American Chemical Society, 1986. p.170-196. (ACS Symposium series: n. 315).
- COPPING, L. G.; HEWITT, H. G. Chemistry and mode of action of crop protection agents. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998. 145p.
- DEAS, A. H. B. ; CARTER, G. A. ; CLARK, T. CLIFFORD, D. R. ; JAMES, C. S. The enantiomeric composition of triadimenol produced during metabolism of triadimefon by Fungi. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, [s.l.], v. 26, n.1, p.10-21, Ago. , 1986.
- DOMAGALSKI, J. L.; DUBROVSKY, N. M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. *Journal of Hidrology*, New Zealand, v.130, n.1-4, p.299-338, Jan, 1992.
- GAO, J. P. ; MAGUHN, J. ; SPITZAUER, P. ; KETTRUP, A. Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Research*, v.32, n.5, p.1662-1672, 1998.

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

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Manual de testes para avaliação de ecotoxicidade de agentes químicos**. 2. ed. Brasilia, 1990, 351p.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. São Paulo, Ed. Blucher, 1991. 211p.

PAULING, L. **The nature of the chemical bonds**. 3. ed. New York: Cornell University Press, 1960. 644p.

PETROVIC, A. M. ;YOUNG, R. G.; SANCHIRICO, C. A.; LISK, D. J. Triadimenol in turfgrass lysimeter leachates after fall application of triadimefon and overwintering. *Chemosphere*, [s.l], v.29, n.2, p.415 - 419, 1994.

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

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

SMITH, E. G.; KNUTSON, R. D. ;TAYLOR, C. R.; PENSON, J. B. **Impacts of chemical use reduction on crop yields and costs**. Texas: College Station, 1990.

TAGLIALEGNA, G. H. F. Estudo sobre o comportamento do mercado internacional de café nos últimos 50 anos: 1946-1995, Piracicaba: ESALQ, 1994.

URBAN, F.; DOMMEN, A. J. The world food situation in perspective. In: **World agricultural situation and outlook report.** Washington: National Agrochemicals Association, 1989.

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

ANEXOS

ANEXO A

Página

TABELA 1A	Valores de degradação do triadimenol no solo Podzólico Vermelho-Amarelo/Horizonte A.....	50
TABELA 2A	Valores de degradação do triadimenol no solo Podzólico Vermelho-Amarelo/Horizonte B.....	50
TABELA 3A	Valores de degradação da triadimenol no solo Latossolo Vermelho-Amarelo/Horizonte A.....	50
TABELA 4A	Valores de degradação do triadimenol no sola Latossolo Vermelho-Amarelo/Horizonte B.....	51
TABELA 5A	Valores de degradação do triadimenol no solo Latossolo Roxo/Horizonte A.....	51
TABELA 6A	Valores de degradação do triadimenol no solo Latossolo Roxo/Horizonte B.....	51

TABELA 1A Valores de degradação do triadimenol no solo Podzólico Vermelho-Amarelo/Horizonte A

Degradação do Triadimenol no Solo PV Horizonte A - Conc.(ng/uL)					
0 Dias	7 Dias	14 Dias	28 Dias	56 Dias	112 Dias
18,8	21,7	18,8	16,6	14,8	13,3
22,3	20,9	18,2	19,3	17,5	13,1

TABELA 2A Valores de degradação do triadimenol no solo Podzólico Vermelho-Amarelo/Horizonte B

Degradação do Triadimenol no Solo PV Horizonte B - Conc.(ng/uL)					
0 Dias	7 Dias	14 Dias	28 Dias	56 Dias	112 Dias
21,0	21,6	19,6	19,6	20,4	19,3
20,2	19,0	19,3	20,7	17,6	20,0

TABELA 3A Valores de degradação do triadimenol no solo Latossolo Vermelho-Amarelo/Horizonte A

Degradação do Triadimenol no Solo LV Horizonte A - Conc.(ng/uL)					
0 Dias	7 Dias	14 Dias	28 Dias	56 Dias	112 Dias
23,2	18,9	20,2	19,4	19,8	15,8
20,4	22,1	21,1	18,1	17,0	15,3

TABELA 4A Valores de degradação do triadimenol no solo Latossolo Vermelho-Amarelo/Horizonte B

Degradação do Triadimenol no Solo LV Horizonte B - Conc.(ng/uL)					
0 Dias	7 Dias	14 Dias	28 Dias	56 Dias	112 Dias
18,9	19,3	20,8	18,4	21,2	20,0
20,7	17,4	18,8	20,7	20,2	19,5

TABELA 5A Valores de degradação do triadimenol no solo Latossolo Roxo/Horizonte A

Degradação do Triadimenol no Solo LR Horizonte A - Conc.(ng/uL)					
0 Dias	7 Dias	14 Dias	28 Dias	56 Dias	112 Dias
20,5	21,0	19,8	18,9	20,4	15,2
22,1	18,0	18,6	21,8	19,0	16,9

TABELA 6A Valores de degradação do triadimenol no solo Latossolo Roxo/Horizonte B

Degradação do Triadimenol no Solo LR Horizonte B - Conc.(ng/uL)					
0 Dias	7 Dias	14 Dias	28 Dias	56 Dias	112 Dias
21,1	20,5	16,5	15,4	18,5	18,7
18,0	21,3	20,2	18,2	17,7	19,1

TABELA 1B	Resumo da análise de variância (alfa 0,05) para a degradação do solo Podzólico Vermelho-Amarelo/Horizonte A.....	53
TABELA 2B	Resumo da análise de variância (alfa 0,05) para a degradação do solo Podzólico Vermelho-Amarelo/Horizonte B.....	53
TABELA 3B	Resumo da análise de variância (alfa 0,05) para a degradação do solo Latossolo Vermelho-Amarelo/Horizonte A.....	53
TABELA 4B	Resumo da análise de variância (alfa 0,05) para a degradação do solo Latossolo Vermelho-Amarelo/Horizonte B.....	54
TABELA 5B	Resumo da análise de variância (alfa 0,05) para a degradação do solo Latossolo Roxo/Horizonte A.....	54
TABELA 6B	Resumo da análise de variância (alfa 0,05) para a degradação do solo Latossolo Roxo/Horizonte B.....	54

TABELA 1B Resumo da análise de variância (alfa 0,05) para a degradação do solo Podzólico Vermelho-Amarelo/Horizonte A

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	88,7	5	17,7	7,8	4,4
Dentro dos grupos	13,7	6	2,3		
Total	102,4	11			

TABELA 2B Resumo da análise de variância (alfa 0,05) para a degradação do solo Podzólico Vermelho-Amarelo/Horizonte B

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3,6	5	0,7	0,5	4,4
Dentro dos grupos	8,4	6	1,4		
Total	12,0				

TABELA 3B Resumo da análise de variância (alfa 0,05) para a degradação do solo Latossolo Vermelho-Amarelo/Horizonte A

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	49,4	5	9,9	4,1	4,4
Dentro dos grupos	14,3	6	2,4		
Total	63,7				

TABELA 4B Resumo da análise de variância (alfa 0,05) para a degradação do solo Latossolo Vermelho-Amarelo/Horizonte B

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5,7	5	1,1	0,8	4,4
Dentro dos grupos	8,7	6	1,4		
Total	14,4				

TABELA 5B Resumo da análise de variância (alfa 0,05) para a degradação do solo Latossolo Roxo/Horizonte A

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	31,7	5	6,3	2,9	4,4
Dentro dos grupos	13,1	6	2,2		
Total	44,8	11			

TABELA 6B Resumo da análise de variância (alfa 0,05) para a degradação do solo Latossolo Roxo/Horizonte B

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	19,3	5	3,9	1,4	4,4
Dentro dos grupos	16,3	6	2,7		
Total	35,6	11			