



DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n6p613-618>

Sorção e dessorção de tiametoxam e atrazina em solo sob diferentes sistemas de manejo

Thayne D. Schmidt¹, Julio C. Salton² & Rômulo P. Scorza Júnior²

¹ Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais/Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Dourados, MS. E-mail: tyne_tds@hotmail.com

² Embrapa Agropecuária Oeste, Dourados, MS. E-mail: julio.salton@embrapa.br; romulo.scorza@embrapa.br (Autor correspondente)

Palavras-chave:

retenção
comportamento ambiental
isoterma de Freundlich
histerese

RESUMO

A sorção e dessorção de agrotóxicos no solo são fatores importantes que contribuem para o processo de retenção, bem como seu destino ambiental e biodisponibilidade. Objetivou-se avaliar a sorção e a dessorção do tiametoxam e atrazina em um Latossolo Vermelho distroférico típico submetido a diferentes sistemas de manejo em um experimento de longa duração. Os sistemas de manejo do solo avaliados foram convencional, integração lavoura pecuária e plantio direto. Para tal, utilizou-se o método da batelada além de amostras de solo coletadas nas profundidades de 0-10 e 10-30 cm. Observou-se baixa retenção de ambos os agrotóxicos no solo para os sistemas de manejo. Para sorção, considerando ambas as profundidades e todos os sistemas, os valores dos coeficientes de Freundlich variaram de 0,87 a 4,30 L kg⁻¹ para o tiametoxam e de 0,98 a 3,55 L kg⁻¹ para a atrazina. Os expoentes de Freundlich variaram de 0,53 a 1,70 para ambos os compostos considerando-se todas as profundidades e sistemas. Os coeficientes de dessorção foram, em sua maioria, superiores aos de sorção sugerindo a ocorrência do fenômeno de histerese.

Key words:

retention
environmental behaviour
Freundlich isotherm
hysteresis

Sorption and desorption of thiamethoxam and atrazine in soil under different management systems

ABSTRACT

Sorption and desorption of pesticides are important factors that contribute to retention process as well as their environmental fate and bioavailability. This study had the aim to evaluate sorption and desorption of thiamethoxam and atrazine in a typical dystroferric Red Latosol under different management systems in a long-term field experiment. The evaluated soil management systems were conventional, integration of crop-livestock and no-tillage. To do so, batch equilibration method was used and soil samples were collected at 0-10 and 10-30 cm depth. In general, a low retention was observed for both pesticides in soil for all management systems. For sorption and considering both depths and all systems, the values of Freundlich coefficients ranged from 0.87 to 4.30 L kg⁻¹ for thiamethoxam and from 0.98 to 3.55 L kg⁻¹ for atrazine. Freundlich exponents ranged from 0.53 to 1.70 for both pesticides considering all depths and management systems. Desorption coefficients were mostly greater than sorption coefficients, which suggests the occurrence of hysteresis.

INTRODUÇÃO

O manejo adotado nos sistemas agrícolas tem grande influência nos estoques de matéria orgânica do solo. A utilização de práticas sustentáveis, como o sistema integração lavoura pecuária (SILP) e plantio direto (SPD) pode, a longo prazo, aumentar e/ou manter a quantidade e a qualidade da matéria orgânica do solo (Helfrich et al., 2006), tendo, como consequência, a melhoria das suas propriedades químicas, físicas e biológicas (Costa et al., 2013), além de contribuir no processo de retenção de agrotóxicos (Dick et al., 2010).

De maneira geral, a retenção de agrotóxicos no solo é caracterizada pelos processos de sorção e dessorção, que tendem a limitar a taxa de biodegradação, a lixiviação e outros processos relacionados à dissipação desses compostos no ambiente. O processo de sorção refere-se à habilidade do solo em reter essas moléculas diminuindo sua disponibilidade em solução e, portanto, evitando que ele se mova na matriz do solo. Já a reversibilidade da sorção é denominada dessorção, ou seja, a liberação das moléculas sorvidas às superfícies das partículas de solo para a solução (Oliveira Júnior & Regitano, 2009).

Mesmo se tratando de sistemas conservacionistas, os sistemas SILP e SPD requerem o uso de agroquímicos a fim de obter rendimentos de grãos mais elevados e possíveis reduções nas perdas de produtividade. Entre as culturas utilizadas nesses sistemas, se encontram a soja e o milho que exigem na maioria das vezes aplicações frequentes do tiametoxam (3-(2-cloro-tiazol-5-ilmetil)-5-metil-[1,3,5]oxadiazinan-4-ilideno-N-nitroamina) e da atrazina ([2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-1,3,5-triazina]). O tiametoxam é um inseticida sistêmico do grupo químico dos neonicotinoides utilizado para o controle de pragas nas culturas de café, soja, cana-de-açúcar e outras, por meio de pulverização sobre as folhas, incorporação ao solo e tratamento de sementes. Possui natureza polar, alta solubilidade em água ($4,1 \text{ g L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e baixo coeficiente de partição entre octanol e água ($\log K_{ow} = -0,13$ a pH 6,8); já a atrazina é um herbicida utilizado no controle de plantas daninhas, sobretudo nas culturas de milho e cana-de-açúcar. Possui caráter básico ($\text{pKa} = 1,7$), solúvel em água ($0,033 \text{ g L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e $\log K_{ow}$ igual a 2,34. Ambas as moléculas têm apresentado baixo potencial de sorção e, portanto, elevado risco de contaminação dos recursos hídricos (Archelangelo et al., 2005; Scorza Júnior & Rigitano, 2012; Carvalho et al., 2013).

Diversos estudos têm mostrado que os sistemas conservacionistas aumentam o teor de matéria orgânica do solo (Salton et al., 2005; Silva et al., 2011). No entanto, informações e quantificações sobre a influência dessa matéria orgânica na sorção e na dessorção de agrotóxicos em solos de Mato Grosso do Sul, onde esses sistemas são utilizados, ainda são escassas, principalmente em se tratando de compostos polares com alto potencial de contaminação dos recursos hídricos. Objetivou-se avaliar a sorção e a dessorção do tiametoxam e atrazina em Latossolo Vermelho distroférrico típico submetido a diferentes sistemas de manejo.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de solo foram coletadas no campo experimental da Embrapa Agropecuária Oeste, em Dourados, MS ($22^\circ 13'$

$16'' \text{ S}$ e $54^\circ 48' 20'' \text{ W}$), em um experimento de longa duração (18 anos) em agosto de 2012. Este experimento é composto pelos três sistemas de manejo: integração lavoura pecuária (SILP), plantio direto (SPD) e convencional (SC). Os sistemas foram implantados em Latossolo Vermelho distroférrico típico de textura argilosa (Amaral et al., 2000). O SILP se constitui na rotação, em plantio direto, entre pastagem (*Brachiaria decumbens* Stapf) e lavouras, com a sequência soja/aveia-preta/soja, em ciclos de dois anos. No momento da coleta das amostras de solo a área que se encontrava com a fase de lavoura foi denominada SILP-A enquanto a que se encontrava na fase de pastagem foi denominada SILP-B. O SPD é constituído por lavouras em plantio direto com rotação de culturas tendo, no verão, a soja e o milho. Durante o outono-inverno e a primavera são semeadas as culturas de trigo para produção de grãos e nabo e aveia-preta para a produção de palha, mantendo-se a sequência nabo/milho/aveia-preta/soja/trigo/soja. O SC constitui-se no monocultivo de soja/aveia-preta utilizando o preparo do solo com aração e gradagem.

Em cada amostragem foram retiradas três subamostras ao acaso, em cada sistema, utilizando-se um trado do tipo holandês, nas profundidades de 0-10 e 10-30 cm. Essas subamostras foram misturadas e homogeneizadas visando constituir uma amostra composta de cada sistema. Após a coleta as amostras foram secadas à sombra, destorroadas e peneiradas em malha de 2 mm. Análises preliminares, por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) confirmaram a ausência de resíduos remanescentes de tiametoxam e atrazina nas amostras de solo de todos os sistemas, antes da instalação do experimento. Os atributos físico-químicos do solo proveniente dos diferentes sistemas, são apresentados na Tabela 1.

Os estudos de sorção e dessorção do tiametoxam e atrazina no solo dos diferentes sistemas de manejos foram avaliados utilizando-se o método da batelada (OECD, 2000), em duplicata e em experimentos separados para cada molécula, para cada concentração e profundidade. Testes preliminares para cada molécula foram realizados para avaliar sua estabilidade no experimento de sorção/dessorção, proporção solo:solução e tempo de equilíbrio.

Soluções estoque de tiametoxam e atrazina na concentração de 1 mg mL^{-1} , individualmente, foram preparadas dissolvendo-se 10 mg do padrão analítico (99,94% de pureza para o tiametoxam e 97,1% para atrazina) em 10 mL de acetona grau HPLC, sendo armazenadas a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir da solução estoque foram preparadas soluções de trabalho em CaCl_2 0,01

Tabela 1. Atributos físico-químicos do solo nos diferentes sistemas de manejo

Sistema	Prof. (cm)	pH (H ₂ O)	CO			
			Areia	Silte	Argila	(g kg ⁻¹)
SC	0-10	5,64	18,59	169	141	690
	10-30	5,03	15,73	152	142	706
SILP-A	0-10	5,58	35,68	136	198	666
	10-30	5,02	19,18	69	199	732
SILP-B	0-10	5,95	24,20	86	199	715
	10-30	5,62	17,14	69	199	732
SPD	0-10	5,96	26,66	186	158	656
	10-30	5,16	17,48	136	158	706

SC – sistema convencional; SILP-A – sistema integração lavoura pecuária A; SILP-B – sistema integração lavoura pecuária B; SPD – sistema plantio direto; CO – carbono orgânico total

mol L⁻¹ nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10 ng µL⁻¹, para os dois compostos, individualmente, que foram utilizadas para a construção das curvas analíticas, obtendo-se valores de R² superiores a 0,99. Para fortificação das amostras de solo nos experimentos de sorção e dessorção, foram obtidas as soluções de trabalho em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ nas concentrações de 100 ng µL⁻¹ para o tiametoxam e de 10 ng µL⁻¹ para a atrazina a partir das soluções estoque.

A fim de avaliar a sorção do tiametoxam e da atrazina no solo de cada sistema, foram pesados 10 g de solo seco e colocados sob agitação para pré-equilíbrio juntamente com 40 mL da solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ por 12 h. Posteriormente, para o estudo de equilíbrio as amostras foram fortificadas, individualmente, com a solução de trabalho de tiametoxam e de atrazina para obtenção das concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10 ng µL⁻¹ e completadas com solução de CaCl₂ mol L⁻¹ para obtenção do volume final de 50 mL de solução líquida; em seguida, as amostras foram agitadas durante 24 h em mesa agitadora, período após o qual foram deixadas em repouso por 1 h para separação das fases. Coletaram-se 10 mL do sobrenadante de cada amostra para centrifugação a 3000 g por 15 min e, posteriormente, filtração em filtros de seringa de celulose regenerada (CR), com porosidade de 0,20 µm, para análise por meio de CLAE. Durante os testes preliminares não se observou retenção significativa dos agrotóxicos nos filtros de CR, já que as recuperações médias foram de 106 e 99% para o tiametoxam e atrazina, respectivamente. As determinações quantitativas foram feitas utilizando-se cromatógrafo líquido modelo Varian 920-LC, equipado com uma coluna de fase reversa C-18 Polaris (25 cm x 4,6 mm x 5 µm), pre-coluna C-18 Polaris (2,5 cm x 4,6 mm x 5 µm) e detector UV com arranjo de diodos (DAD). Na quantificação do tiametoxam trabalhou-se com gradiente de eluição utilizando-se 50% acetonitrila grau HPLC e 50% água ultrapura v/v de 0 a 6 min; 100% acetonitrila grau HPLC de 6 a 10 min e 50% acetonitrila grau HPLC e 50% água ultrapura v/v de 10 a 20 min. O comprimento de onda utilizado foi de 254 nm. O fluxo foi de 1 mL min⁻¹ e o volume de injeção de 20 µL a 35 °C; já para atrazina, utilizou-se fase móvel de composição constante: 70% metanol grau HPLC e 30% água ultrapura v/v de 0 a 12 min. O comprimento de onda utilizado foi de 221 nm. Para essas condições o fluxo foi de 1 mL min⁻¹ e o volume de injeção de 20 µL a 45 °C. Para o cálculo das concentrações de ambos os agrotóxicos realizou-se a comparação das áreas obtidas no cromatograma, pelo método da calibração externa e identificação pelos tempos de retenção que foram, nessas condições, de 3,52 e 6,32 min para o tiametoxam e atrazina, respectivamente.

Em sequência aos estudos de sorção foram feitas as determinações de dessorção; para isto, esgotou-se ao máximo a solução líquida resultante do estudo de sorção, medindo-se a quantidade retirada e se completando, com igual volume utilizando a solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. As amostras foram agitadas pelo período de 24 h. Após este período deixou-se em repouso por 1 h para separação das fases. Coletaram-se 10 mL do sobrenadante de cada amostra para centrifugação a 3000 g por 15 min e, posteriormente, filtração em filtros CR de 0,20 µm, para posterior análise por CLAE.

As quantidades de tiametoxam e atrazina sorvidas ao solo (C_s - mg kg⁻¹) foram estimadas por diferença entre as

quantidades inicialmente adicionadas ao solo e as quantidades encontradas na solução de equilíbrio (C_e - mg L⁻¹). Para a descrição das isotermas de sorção e dessorção utilizou-se o modelo de Freundlich, dado por:

$$X = K_F \cdot C_L^N \quad (1)$$

em que:

- X - quantidade do agrotóxico sorvida no solo, mg kg⁻¹
- K_F - coeficiente de sorção/dessorção de Freundlich, L kg⁻¹
- C_L - concentração do agrotóxico em equilíbrio na fase líquida do solo, mg L⁻¹
- N - expoente do modelo de Freundlich

Para o ajuste dos dados ao modelo de Freundlich utilizou-se o programa SigmaPlot[®] versão 12.3 pelo método do ajuste de regressão não linear. A qualidade deste ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R²) e pela análise dos resíduos padronizados (Neter et al., 1996).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tempos de equilíbrio para o estudo da cinética de sorção do tiametoxam e atrazina no solo para as diferentes profundidades, submetido ao sistema SILP-A, foram semelhantes (Figura 1). Após 12 h de agitação observou-se que as concentrações de atrazina e tiametoxam na fase aquosa em contato com o solo já haviam atingido o equilíbrio desta forma e por motivo de segurança e visando garantir o estabelecimento do equilíbrio no solo dos outros sistemas (SILP-B, SPD e SC), optou-se por trabalhar com o tempo de equilíbrio de 24 h, conforme OECD (2000).

Observa-se bom ajuste dos dados de sorção e dessorção dos dois agrotóxicos ao modelo da isoterma de Freundlich para todos os sistemas, em ambas as profundidades, com coeficientes de determinação (R²) superiores a 0,72 (P < 0,05) para o tiametoxam (Tabela 2) e a 0,84 (P < 0,05) para a atrazina (Tabela 3). Para todos os ajustes mais de 90% dos resíduos padronizados se mantiveram entre 2 e -2, o que reforça o

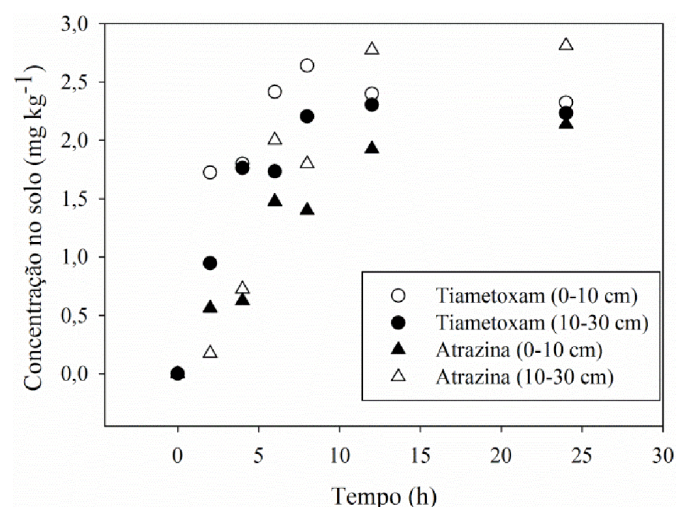


Figura 1. Cinética de sorção do tiametoxam e atrazina no Latossolo Vermelho distroférrico típico submetido ao sistema Integração Lavoura-Pecuária (SILP-A)

Tabela 2. Parâmetros da isoterma de Freundlich, com os respectivos erros padrões, para a sorção e dessorção do tiametoxam no Latossolo Vermelho distroférico típico para os diferentes sistemas de manejo

Sistema	Prof. (cm)	Sorção			Dessorção		
		K_{Fs} (L kg ⁻¹)	N_s	R^2	K_{Fd} (L kg ⁻¹)	N_d	R^2
SC	0-10	1,10 ± 0,51	0,67 ± 0,23	0,85	1,27 ± 0,39	0,63 ± 0,34	0,72
	10-30	0,96 ± 0,12	0,79 ± 0,07	0,99	1,32 ± 0,23	0,63 ± 0,23	0,81
SILP-A	0-10	0,87 ± 0,21	1,03 ± 0,13	0,98	1,31 ± 0,34	0,84 ± 0,22	0,90
	10-30	1,31 ± 0,34	0,84 ± 0,22	0,90	-	-	-
SILP-B	0-10	4,30 ± 0,93	0,53 ± 0,12	0,91	4,33 ± 0,72	0,49 ± 0,17	0,79
	10-30	1,37 ± 0,26	0,72 ± 0,10	0,97	1,52 ± 0,11	0,27 ± 0,06	0,92
SPD	0-10	1,60 ± 0,21	0,71 ± 0,07	0,99	1,33 ± 0,09	0,58 ± 0,07	0,99
	10-30	1,13 ± 0,63	1,07 ± 0,29	0,92	2,35 ± 0,03	0,65 ± 0,01	0,99

SC – Sistema convencional; SILP-A – Sistema integração lavoura pecuária A; SILP-B – Sistema integração lavoura pecuária B; SPD – Sistema plantio direto

Tabela 3. Parâmetros da isoterma de Freundlich, com os respectivos erros padrões, para a sorção e dessorção da atrazina no Latossolo Vermelho distroférico típico para os diferentes sistemas de manejo

Sistema	Prof. (cm)	Sorção			Dessorção		
		K_{Fs} (L kg ⁻¹)	N_s	R^2	K_{Fd} (L kg ⁻¹)	N_d	R^2
SC	0-10	1,94 ± 0,09	0,89 ± 0,02	0,99	3,09 ± 0,11	0,91 ± 0,05	0,99
	10-30	1,26 ± 0,16	1,03 ± 0,07	0,99	4,81 ± 0,04	1,36 ± 0,02	0,99
SILP-A	0-10	3,55 ± 0,50	0,64 ± 0,09	0,97	4,36 ± 0,11	0,80 ± 0,04	0,99
	10-30	1,20 ± 0,38	1,08 ± 0,17	0,97	2,65 ± 0,27	0,65 ± 0,15	0,93
SILP-B	0-10	1,33 ± 0,53	1,10 ± 0,22	0,96	3,11 ± 0,25	0,75 ± 0,11	0,97
	10-30	2,71 ± 0,14	0,71 ± 0,03	0,99	4,28 ± 0,71	0,72 ± 0,27	0,84
SPD	0-10	0,98 ± 0,20	1,21 ± 0,12	0,99	1,96 ± 0,09	0,44 ± 0,06	0,97
	10-30	1,27 ± 0,19	1,18 ± 0,09	0,99	3,06 ± 0,15	0,91 ± 0,08	0,99

SC – Sistema convencional; SILP-A – Sistema integração lavoura pecuária A; SILP-B – Sistema integração lavoura pecuária B; SPD – Sistema plantio direto

bom uso do modelo de Freundlich para descrever os dados de sorção e dessorção.

Nas Figuras 2 e 3 são apresentadas as isotermas de sorção e dessorção do tiametoxam e atrazina, respectivamente, para os sistemas SILP-B e SPD.

Não se observaram correlações lineares significativas ($P > 0,01$) entre os valores de K_{Fs} e K_{Fd} , para tiametoxam e

atrazina, e os principais atributos físico-químicos do solo (matéria orgânica, teor de argila e pH) nos diferentes sistemas estudados indicando que, em termos quantitativos, a sorção e a dessorção de ambas as moléculas no solo dos diferentes sistemas não estão associadas à variação desses atributos. É provável que a natureza da matéria orgânica ou outros atributos tenham influenciado a sorção e a dessorção do tiametoxam e

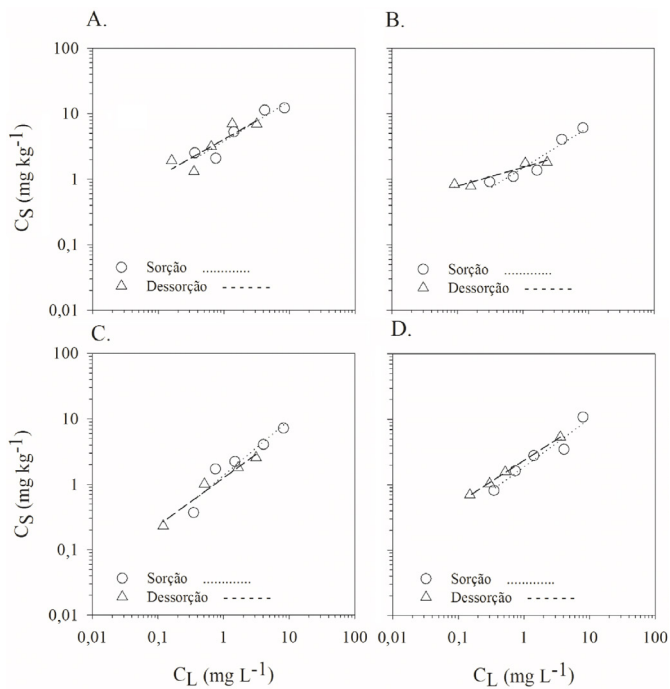


Figura 2. Isotermas de sorção e dessorção do tiametoxam no Latossolo Vermelho distroférico típico submetido ao sistema integração lavoura pecuária B (SILP-B) nas profundidades de 0-10 cm (A) e 10-30 cm (B) e no sistema plantio direto (SPD) nas profundidades de 0-10 cm (C) e 10-30 cm (D)

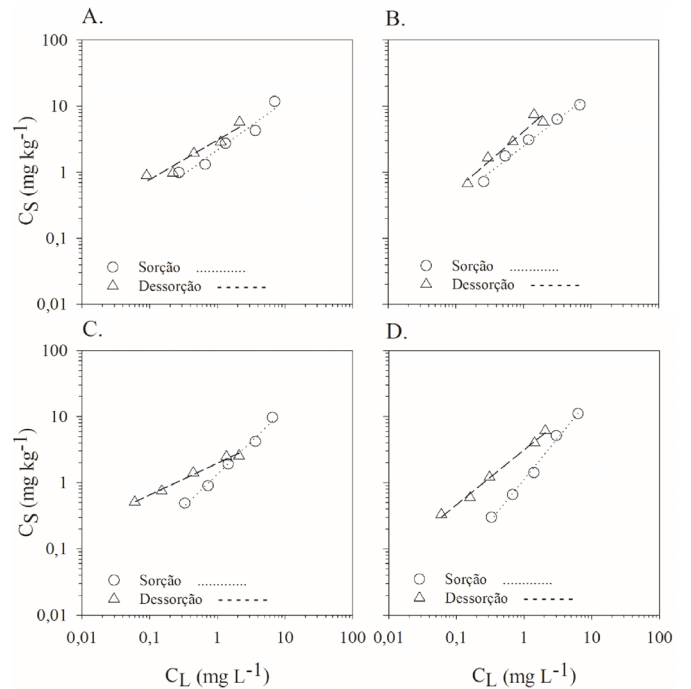


Figura 3. Isotermas de sorção e dessorção da atrazina no Latossolo Vermelho distroférico típico submetido ao sistema integração lavoura pecuária B (SILP-B) nas profundidades de 0-10 cm (A) e 10-30 cm (B) e no sistema plantio direto (SPD) nas profundidades de 0-10 cm (C) e 10-30 cm (D)

da atrazina no solo dos diferentes sistemas estudados. Torrents et al. (1997) observaram que a natureza da matéria orgânica do solo e, conseqüentemente, sua polaridade, tiveram forte influência na sorção de agrotóxicos.

Weber et al. (2009) observaram aumento da sorção de tiametoxam em um Latossolo Amarelo distrófico típico de Primavera do Leste-MT com a diminuição do teor de carbono orgânico; no entanto, Urzedo et al. (2006) observaram aumento da sorção de tiametoxam com o aumento do teor de carbono orgânico do solo utilizando 12 diferentes tipos de solo da região de Lavras, MG. Dick et al. (2010) avaliaram a sorção da atrazina em solos representativos do Rio Grande do Sul e observaram que não apenas a quantidade de matéria orgânica interfere neste processo mas também suas características químicas e estruturais.

Os valores de N_s para tiametoxam e atrazina em alguns dos sistemas e profundidades foram inferiores a 1, o que caracteriza diminuição da sorção com aumento da concentração dos agrotóxicos no solo. Outro indicativo para valores de N menores que 1, é a ocorrência da sorção em meio heterogêneo (Weber et al., 2009).

O sistema SILP-B apresentou valores superiores de K_F tanto para sorção (K_{Fs}) quanto para dessorção (K_{Fd}) do tiametoxam na profundidade de 0-10 cm, quando comparado aos outros sistemas (Tabela 2). Já para a atrazina, os maiores valores de K_F para sorção (K_{Fs}) foram observados no sistema SILP-A. As razões para explicar esses valores superiores nos sistemas SILP-B e SILP-A não são claras já que não houve correlação significativa entre os valores de K_F e os atributos do solo nos diferentes sistemas; possivelmente isso esteja relacionado à natureza da matéria orgânica.

Conforme o critério do IBAMA (1990) e com base nos valores de K_{Fs} de ambos os agrotóxicos, o solo nos diferentes sistemas estudados apresentou baixa capacidade de sorção para o tiametoxam e atrazina, já que apresentaram valores de K_{Fs} menores que 24 L kg⁻¹. Observou-se, portanto, uma baixa afinidade do tiametoxam e atrazina pela fase sólida do solo nos diferentes sistemas sugerindo alta disponibilidade na solução do solo e elevado potencial para lixiviação (Correia et al., 2007).

A baixa afinidade de ambas as moléculas pela fase sólida do solo é esperada em função de suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, alta solubilidade em água e baixo log K_{ow} . Provavelmente o tiametoxam e a atrazina são adsorvidos ao solo por forças fracas das pontes de hidrogênio que se formam com os grupos carboxílicos da matéria orgânica do solo (Oliveira Júnior & Regitano, 2009; Carvalho et al., 2013).

Recomenda-se o uso do coeficiente de partição ao carbono orgânico (K_{OC}) para comparar diferentes estudos de sorção para um mesmo agrotóxico em diferentes solos (Wauchope et al., 2002; Oliveira Júnior & Regitano, 2009). O valor de K_{OC} para sorção da molécula é obtido dividindo-se o valor de seu K_{Fs} pelo teor de carbono orgânico, ou seja, buscam-se valores de K_{Fs} normalizados pelos teores de carbono orgânico do solo. Neste estudo os valores de K_{OC} para o tiametoxam variaram de 24 a 178 L kg⁻¹ para a profundidade 0-10 cm e de 61 a 80 L kg⁻¹ para 10-30 cm. Para atrazina os valores de K_{OC} variaram de 37 a 104 L kg⁻¹ para a profundidade 0-10 cm e de 63 a 158 L kg⁻¹ para a profundidade 10-30 cm. Assim, observa-se grande variação dos valores de K_{OC} para o tiametoxam e a atrazina no presente estudo. Urzedo et al. (2006) encontraram valores de K_{OC} para sorção do tiametoxam, utilizando diferentes tipos de

solo da região de Lavras, MG, entre 13 e 81 L kg⁻¹ e, portanto, inferiores aos observados no presente trabalho.

Utilizando solos de Primavera do Leste-MT, Weber et al. (2009) observaram valores de K_{OC} entre 104 e 569 L kg⁻¹ para sorção do tiametoxam. Utilizando solos de Piracicaba, SP, e Sete Lagoas, MG, Archelangelo et al. (2005) observaram valores de K_{OC} para sorção de atrazina entre 70 e 201 L kg⁻¹. De maneira geral, observa-se que a comparação dos valores de K_{OC} obtidos em outros solos e locais em estudos de sorção de uma mesma molécula pode ser de pouca relevância, já que este é um coeficiente extremamente variável. Ahmad et al. (2006) avaliaram a relação entre sorção de agrotóxicos e a composição química da matéria orgânica em 24 solos da Austrália e Paquistão, pertencentes a diferentes agroecossistemas e observaram diferenças químicas estruturais na matéria orgânica desses solos que foram relacionadas aos fatores como grau de decomposição, origem e condições ambientais; mais ainda, essas diferenças na composição química da matéria orgânica desses solos resultaram em diferenças significativas na sorção das moléculas, em que a lignina e o carvão foram os componentes que mais influenciaram a capacidade de sorção da matéria orgânica. Diante disso, Ahmad et al. (2006) sugeriram que estimativas de K_{OC} obtidas em função apenas da quantidade de carbono orgânico do solo não seriam o melhor procedimento por não considerar as variações na composição química da matéria orgânica do solo. Em síntese, vislumbra-se a necessidade de se elaborar modelos matemáticos mais robustos e detalhados para estimativas da sorção dessas moléculas em solos baseados não apenas na quantidade de matéria orgânica mas também em sua composição, o que poderá aumentar a segurança, por exemplo, das análises de risco ambiental. É importante salientar que a influência da qualidade da matéria orgânica do solo nas estimativas da sorção de agrotóxicos se torna mais importante e significativa em sistemas integrados de produção, onde há rotação de culturas e, portanto, diferenças no tipo e na quantidade de aporte de material vegetal ao solo.

Com exceção do sistema de manejo SPD na profundidade de 0-10 cm para o tiametoxam, todos os valores de K_{Fd} foram superiores aos de K_{Fs} , nas duas profundidades e para as duas moléculas avaliadas (Tabelas 1 e 2). Esta diferença sugere que a remoção do produto sorvido ao solo é baixa, o que indica que diferentes forças de interação estão envolvidas nos processos de sorção e dessorção. Mais ainda, que o processo de dessorção para ambas as moléculas envolve mecanismos com maior energia de ligação que a sorção, fato este também observado por outros autores (Andrade et al., 2010; Magalhães et al., 2012; Carvalho et al., 2013), caracterizam o fenômeno de histerese.

Em síntese, os resultados obtidos neste trabalho mostram a variabilidade nos valores dos coeficientes K_{Fs} e K_{OC} , entre os diferentes sistemas de manejo do solo avaliados, para um mesmo agrotóxico. Assim, como esses coeficientes são dados de entrada em modelos matemáticos para estimativas das concentrações ambientais em processos de avaliação do risco ambiental de agrotóxicos no Brasil, recomenda-se considerar, de forma explícita, esta variabilidade para estimativas mais realistas dos modelos matemáticos. Dubus et al. (2003) relatam que os dados de entrada que mais influenciaram, as estimativas das concentrações ambientais calculadas pelos modelos matemáticos foram aqueles relacionados aos processos de sorção (por exemplo K_{OC}) e degradação. Já Boesten & Linden (1991) observaram que as estimativas das frações das doses de

agrotóxicos lixiviadas obtidas por modelos matemáticos, foram aumentadas em 10 vezes quando os valores dos coeficientes de sorção foram dobrados.

CONCLUSÕES

1. Para todos os sistemas de manejo avaliados do solo em estudo, observou-se baixa retenção de tiametoxam e atrazina.
2. O processo de sorção do tiametoxam e da atrazina não foi influenciado pelos diferentes teores de carbono orgânico do solo nos diferentes sistemas de manejo.
3. Os coeficientes de dessorção foram, em sua maioria, superiores aos de sorção para ambos os agrotóxicos e sistemas de manejo do solo sugerindo a ocorrência do fenômeno de histerese.
4. A variabilidade encontrada nos coeficientes de sorção (K_{oc}) para os diferentes sistemas de manejo do solo avaliados reforça a necessidade de se avaliar seu efeito nas estimativas das concentrações ambientais obtidas com o uso de modelos matemáticos nos cenários agrícolas brasileiros.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pela bolsa de mestrado do primeiro autor no programa PGRN/UEMS; ao laboratorista Klerisson de Souza Duro, da Embrapa Agropecuária Oeste, pelo apoio técnico na realização do trabalho.

LITERATURA CITADA

- Ahmad, R.; Nelson, P. N.; Kookana, R. S. The molecular composition of soil organic matter as determined by ^{13}C NMR and elemental analyses and correlation with pesticide sorption. *European Journal of Soil Science*, v.57, p.883-893, 2006. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00784.x>
- Amaral, J. A. M.; Motchi, E. P.; Oliveira, H.; Carvalho Filho, A.; Naime, U. P. J.; Santos, R. D. Levantamento semidetalhado dos solos do campo experimental de Dourados, da Embrapa Agropecuária Oeste, município de Dourados, MS. Dourados: EMBRAPA, 2000. 68p. Documentos, 22; Documentos, 15
- Andrade, S. R. B.; Silva, A. A.; Queiroz, M. E. L. R.; Lima, C. F.; D'Antonino, L. Sorção e dessorção do ametryn em Argissolo vermelho-amarelo e Latossolo vermelho-amarelo com diferentes valores de pH. *Planta Daninha*, v.28, p.177-184, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-83582010000100021>
- Archangelo, E. R.; Prates, H. T.; Ferreira, F. A.; Karam, D.; Ferreira, L. R.; Cardoso, A. A. Sorção, dessorção e potencial de lixiviação de atrazine em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, v.4, p.14-27, 2005.
- Boesten, J. J. T. I.; Linden, A. M. A. van der. Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence. *Journal of Environmental Quality*, v.20, p.425-435, 1991. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq1991.00472425002000020015x>
- Carvalho, S. A.; Lima, J. M.; Curi, N.; Silva, C. A.; Toledo, J. P. V. F.; Soares, F. V. Coeficiente de distribuição do inseticida tiametoxam na fração mineral de solos sob efeito de ácidos orgânicos mono, di e tricarbônicos. *Química Nova*, v.36, p.1323-1331, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000900008>
- Correia, F. V.; Mercante, F. M.; Fabrício, A. C.; Campos, T. M. P.; Vargas Júnior, E.; Langenbach, T. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v.17, p.37-46, 2007.
- Costa, E. M.; Silva, H. F.; Ribeiro, P. R. A. Matéria orgânica do solo e o seu papel na manutenção e produtividade dos sistemas agrícolas. *Enciclopédia Biosfera*, v.9, p.1842, 2013.
- Dick, D. P.; Martinazzo, R.; Knicker, H.; Almeida, P. S. G. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. *Química Nova*, v.33, p.14-19, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000100003>
- Dubus, I. G.; Brown, C. D.; Beulke, S. Sensitivity analyses for four pesticide leaching models. *Pest and Management Science*, v.59, p.962-982, 2003. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.723>
- Helfrich, M.; Ludwig, B.; Buurman, P.; Flessa, H. Effect of land use on the composition of soil organic matter in density and aggregate fraction as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Geoderma*, v.136, p.331-341, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.03.048>
- IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente. Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos. 2.ed. Brasília: IBAMA, 1990. 351p.
- Magalhães, C. A. S.; Lima, J. M.; Costa, A. L.; Silva, E. G.; Silva, C. A.; Bettiol, W.; Nóbrega, J. C. A.; Guimarães, P. T. G. Sorção e lixiviação de tiametoxam em solos tratados com lodo de esgoto e cultivados com cafeeiro. *Química Nova*, v.35, p.871-875, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000500002>
- Neter, J.; Kutner, M. H.; Nachtsheim, C. J.; Wasserman, W. *Applied linear statistical models*. 4.ed. Chicago: Irwin, 1996. 1408p.
- OECD - Organization for Economic Cooperation and Development. *OECD Guideline for the testing of chemicals 106. Adsorption-desorption using a batch equilibrium method*. 2000. 45p.
- Oliveira Júnior, R. S.; Regitano, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. *Química e mineralogia do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.187-248.
- Salton, J. C.; Mielniczuk, J.; Bayer, C.; Fabrício, A. C.; Macedo, M. C. M.; Broch, D. L.; Boeni, M.; Conceição, P. C. Matéria orgânica do solo na Integração Lavoura-Pecuária em Mato Grosso do Sul. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2005. 58p. Documento 29
- Scorza Júnior, R. P.; Rigitano, R. L. O. Sorção, degradação e lixiviação do inseticida tiametoxam em dois solos de Mato Grosso do Sul. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.16, p.564-572, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662012000500013>
- Silva, V. J.; Camargo, R.; Wendling, B.; Pires, S. C. Integração lavoura-pecuária sob sistema de plantio direto no cerrado brasileiro. *Enciclopédia Biosfera*, v.7, p.1-12, 2011.
- Torrents, A.; Jayasundera, S.; Schmidt, W. J. Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.45, p.3320-3325, 1997. <http://dx.doi.org/10.1021/jf970112i>
- Urzedo, A. P. F. M.; Rigitano, R. L. O.; Lima, J. M.; Castro, N. R. A. Sorção do inseticida tiametoxam em amostras de solos da região de Lavras, MG. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v.16, p.71-80, 2006.
- Wauchope, R. D.; Yeh, S.; Linders, J. B. H. J.; Kloskowski, R.; Tanaka, K.; Rubin, B.; Katayama, A.; Kördel, W.; Gerstl, Z.; Lane, M.; Unsworth, J. B. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest and Management Science*, v.58, p.419-445, 2002. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.489>
- Weber, O. L. S.; Martins, E. L.; Dores, E. F. G. C.; Curado, L. D. A. Sorção do inseticida tiametoxam nas frações orgânica e mineral de um Latossolo Amarelo. *Química Nova*, v.32, p.2259-2262, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000900003>