

INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NA ADSORÇÃO DO FUNGICIDA TRIADIMENOL PELO SOLO

Nilva Pereira Lopes, Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz* e Antônio Augusto Neves

Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36571-000 Viçosa – MG

Laércio Zambolim

Departamento de Fitopatologia, Universidade Federal de Viçosa, 36571-000 Viçosa – MG

Recebido em 17/4/01; aceito em 13/12/01

INFLUENCE OF ORGANIC MATTER ON THE ADSORPTION OF TRIADIMENOL FUNGICIDE BY SOIL. The adsorption of triadimenol (1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol) on soil samples with varying contents of organic matter was studied. The adsorption was described by means of the Freundlich's isotherm. An increase in the capacity of adsorption was observed as the content of organic carbon in the matrix increased. That effect was observed when removing the organic matter from the soil, when adding a urban waste compost to the soil sample as well as to the soil sample without organic matter, and also after leaving proportions of urban waste compost incubated in these matrices for a period of 120 days. The results show that the adsorption of the triadimenol in the soil is dependent of its content of organic carbon.

Keywords: adsorption; gas chromatography; triadimenol.

INTRODUÇÃO

Apesar dos benefícios incontestáveis advindos da utilização dos agrotóxicos, sérios problemas surgem com o emprego indiscriminado destes produtos, que podem atingir o solo pela aplicação direta, pelo tratamento de sementes ou pela pulverização das partes aéreas das plantas¹.

No solo, os agrotóxicos podem ser adsorvidos por colóides minerais ou orgânicos, lixiviados, degradados por processos físicos, químicos, biológicos, ou ainda serem absorvidos pelas raízes das plantas. A duração do efeito de um agrotóxico e sua permanência no ambiente estabelecem a persistência desse composto, sendo esta dependente de sua fórmula química e das condições ambientais sob as quais se encontra como temperatura, tipo de solo, teor de matéria orgânica e atividade microbiana².

A influência da matéria orgânica sobre a persistência de agrotóxicos em solos não é bem compreendida. Certos agrotóxicos são degradados rapidamente em solos com elevados teores de matéria orgânica, enquanto outros são degradados lentamente³. Segundo alguns autores^{4,5}, a degradação pode ser acelerada por uma baixa adsorção do agrotóxico no solo.

Uma das formas de se quantificar a adsorção de um agrotóxico no solo é por meio das isotermas de adsorção. Elas descrevem as relações, no equilíbrio, entre a quantidade do elemento adsorvido por uma matriz sólida e a quantidade remanescente na solução⁶. Quando o solo é colocado em contato com uma solução contendo agrotóxico, moléculas do soluto são adsorvidas na superfície das partículas do solo e um equilíbrio dinâmico é estabelecido entre as duas fases. O aspecto da curva de equilíbrio (isoterma de adsorção) depende do tipo de solo e das propriedades do adsorvato (agrotóxico)⁷.

Dentre os modelos de isotermas mais utilizados, destacam-se as de Freundlich e de Langmuir⁸, sendo que a equação de Freundlich é a mais usada para sistema solo-agrotóxico⁹. A equação de Freundlich representa uma relação quantitativa, em que a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento da concentração, sendo descrita como:

$$x/m = K_f C_e^{1/n}$$

em que x/m é a quantidade de agrotóxico adsorvido por massa de solo ($\mu\text{g g}^{-1}$); K_f é o coeficiente de adsorção; C_e é a concentração do agrotóxico na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g mL}^{-1}$) e $1/n$ é o grau de linearidade da isoterma de adsorção.

Tanto K_f como $1/n$ são parâmetros característicos para cada sistema solo-agrotóxico em que K_f representa a capacidade adsorvativa do solo e $1/n$ reflete o grau em que a adsorção é função da concentração¹⁰. Valores de K_f e $1/n$ são úteis para comparar os diferentes tratamentos de um mesmo sistema em função do tempo e da concentração de equilíbrio¹¹.

No presente trabalho, o agrotóxico utilizado foi o fungicida triadimenol (1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol), Figura 1. O triadimenol é um composto não-iônico, altamente lipofílico, com dois centros quirais, constituindo duas formas diastereoisoméricas conhecidas como triadimenol I, isômero A e triadimenol II, isômero B¹², pertencente à classe toxicológica III (mediamente tóxico)^{13,14}, com baixa taxa de degradação¹⁵.

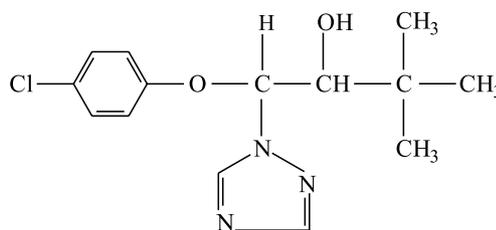


Figura 1. Fórmula estrutural do triadimenol: 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol

O objetivo do presente estudo consistiu na avaliação do efeito da matéria orgânica do solo na adsorção do fungicida triadimenol por meio dos parâmetros da isoterma de Freundlich. Com esse intuito, amostras de solo com diferentes teores de matéria orgânica foram utilizadas no estudo de adsorção.

*e-mail: melina@mail.ufv.br

PARTE EXPERIMENTAL

Preparo das amostras

A amostra de solo, um Latossolo vermelho-amarelo distrófico, foi coletada no campo em profundidade de 0-20 cm. A amostra foi destorroada, seca ao ar e passada em peneira de 2,0 mm de malha.

Parte desta amostra de solo coletada no campo (SCC) foi submetida a tratamento com hipoclorito para remoção da matéria orgânica^{16,17}, obtendo-se solo sem matéria orgânica (SMO).

A fonte de matéria orgânica utilizada nesse trabalho foi proveniente de Composto de lixo urbano estabilizado (CLU). Esse material é resultante da compostagem de resíduos orgânicos de lixo urbano, para produção de húmus por processo biológico aeróbico controlado. Esse Composto foi passado em peneira de 2,0 mm de malha e os teores de matéria orgânica total (MO) e carbono orgânico (CO) foram determinados pelo método da perda por combustão¹⁸.

A amostra de solo coletada no campo (SCC) e a amostra de solo sem matéria orgânica (SMO) foram associadas a quantidades diferentes do Composto de lixo urbano (CLU) para se ter misturas com 0; 0,8; 3,2 e 6,4 % de CO adicionado. As amostras foram incubadas à sombra com umidade correspondente à aproximadamente 50 % da capacidade de campo (quantidade de água retida pelo solo depois que o excesso foi drenado)¹⁹, durante 120 dias.

O estudo da adsorção do triadimenol foi feito utilizando essas amostras ao zero dia e após períodos de incubação de 60 e 120 dias.

Estudo da adsorção

Foram analisados o tempo necessário para se estabelecer o equilíbrio de adsorção e a faixa de concentração da solução de triadimenol em contato com a matriz sólida (SCC). Nestes estudos, o tempo de contato variou de 0,5 a 60 h, para uma solução padrão de triadimenol de 60 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e a faixa de concentração variou de 5 a 400 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Em seis frascos de vidro foram colocados 1,000 g de amostra e a cada um deles 10,0 mL de solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} contendo triadimenol nas concentrações 5; 10; 20; 40; 60 e 80 $\mu\text{g mL}^{-1}$. O pH das soluções foi ajustado para 5,6 e as misturas foram agitadas por 36 h mantendo-se a temperatura em 26 ± 2 °C. Este procedimento foi realizado em triplicatas.

Após agitação, as misturas foram centrifugadas a 1300xg por 20 min e o triadimenol remanescente foi extraído dos sobrenadantes com três alíquotas de 10,0 mL de diclorometano. Este volume de extrato orgânico foi reduzido em evaporador rotatório e o triadimenol foi suspendido em 10,0 mL de acetato de etila.

Quantificação do triadimenol

A quantificação do triadimenol foi feita em um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-17A, com detector termiônico de chama, específico para compostos contendo nitrogênio-fósforo. Empregou-se uma coluna capilar BP-5 (95% de metilsiloxano, 5% de fenilsiloxano) de 30 m de comprimento, 0,25 mm d. i. e 1,0 mm de espessura de filme. A temperatura da coluna foi programada para iniciar em 180 °C com rampa de aquecimento de 20 °C min^{-1} até 280 °C. As temperaturas do injetor e detector foram de 250 °C e 300 °C, respectivamente. O volume de injeção foi de 1,0 mL, com o fluxo do gás nitrogênio na vazão de 1,0 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Todas as injeções foram efetuadas no modo de injeção com divisão de fluxo.

A quantidade de triadimenol A e B adsorvida no solo foi determinada utilizando-se a seguinte equação:

$$x/m = v/m (C_p - C_e)$$

em que x/m é a quantidade de triadimenol adsorvido por grama de solo ($\mu\text{g g}^{-1}$); v é o volume da solução de triadimenol adicionada (mL); m é massa de solo (g); C_p é a concentração de triadimenol na solução padrão adicionada ($\mu\text{g mL}^{-1}$) e C_e é a concentração de triadimenol na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

A relação entre a quantidade de triadimenol adsorvido a partir de soluções a várias concentrações e a quantidade remanescente nestas soluções foi determinada por meio da equação da isoterma de adsorção de Freundlich.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características da amostra de solo

A amostra de solo de características típicas de um Latossolo vermelho-amarelo distrófico mostrou ser de textura argilosa, ácido e com baixo teor de carbono orgânico (CO) (Tabela 1). O Composto de lixo urbano, utilizado como fonte de matéria orgânica a ser associada ao solo, apresentou teor de CO de 15,8 %.

Tabela 1. Teor de carbono orgânico (CO), pH e classificação textural da amostra de solo^{20, 21}

	CO (%)	pH (H ₂ O)	Areia Grossa (%)	Areia fina (%)	Silte (%)	Argila (%)
Solo	2,1	5,6	27,0	18,0	7,0	48,0

Estudo da adsorção

Determinação do tempo de equilíbrio

Durante o período avaliado as quantidades de triadimenol no sobrenadante foram determinadas e o tempo para atingir o equilíbrio de adsorção identificado graficamente. A Figura 2 mostra que no mínimo 36 horas de contato entre a solução de triadimenol e a matriz sólida são necessários para que o sistema entre em equilíbrio.

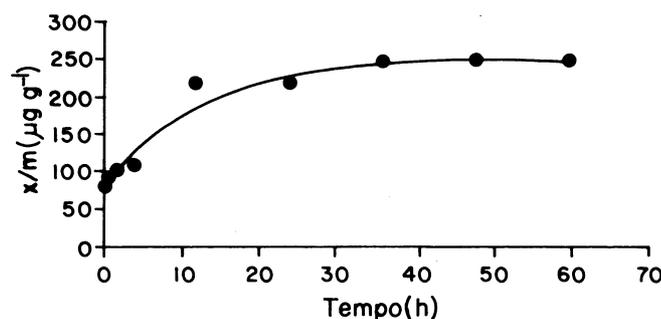


Figura 2. Efeito do tempo sobre a adsorção do triadimenol em amostra de solo (SCC)

Determinação da faixa de concentração

Pela Figura 3 observa-se que o triadimenol apresentou dois comportamentos. Um até concentrações de equilíbrio (C_e) inferiores a 80 $\mu\text{g mL}^{-1}$, que corresponde a concentração de triadimenol adicionada de 120 $\mu\text{g mL}^{-1}$, e o outro a partir desse valor, em que a adsorção do triadimenol cresce indefinidamente com o aumento da concentração. Por esses resultados, foi estabelecido que o estudo da adsorção

do triadimenol pelas matrizes sólidas seria feito na faixa de concentração de 5 a 80 $\mu\text{g mL}^{-1}$ por um período de 36 horas.

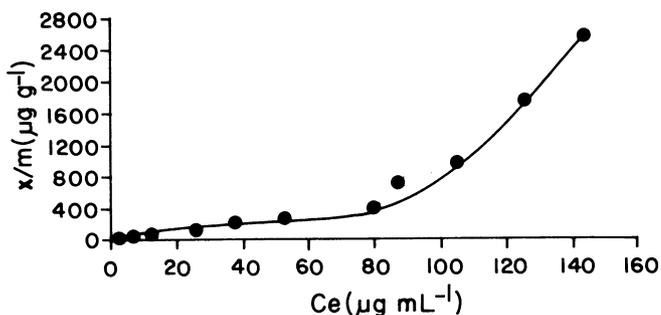


Figura 3. Avaliação da faixa de concentração adequada para estudo da adsorção do triadimenol por amostra de solo (SCC)

Isortema de adsorção

A isoterma de adsorção do triadimenol foi determinada utilizando-se a equação de Freundlich, na forma logarítmica, obtendo-se os valores dos coeficientes K_f e $1/n$ (Tabelas 2 e 3).

A adição do Composto de lixo urbano às amostras de solo coletado no campo (SCC) e solo sem matéria orgânica contribuiu para aumentar a afinidade do triadimenol por essas matrizes, conforme mostram os valores de K_f das Tabelas 2 e 3. A mesma tendência é observada para os valores de K_f das duas amostras com adição de matéria orgânica, ao longo do tempo de incubação.

O parâmetro $1/n$, da equação de Freundlich ajustada para a amostra de solo, se aproxima da unidade indicando uma relação linear entre a quantidade adsorvida e a concentração em equilíbrio do adsorvato. Com a adição do Composto de lixo urbano os valores de $1/n$ das equações ajustadas se distanciam da unidade, indicando uma relação de adsorção não-linear.

Vários fatores podem ser responsáveis pela não-linearidade das isotermas de adsorção. Um deles é a diminuição da disponibilidade de sítios à medida que a quantidade adsorvida aumenta. Isto é essencialmente verdadeiro em solos com baixa superfície específica e baixo conteúdo de matéria orgânica. Outro fator, pode estar relacionado à energia associada aos sítios de adsorção. Moléculas orgânicas tendem ser adsorvidas primeiro por sítios de alta energia, seguindo progressivamente para os sítios de mais baixa energia²². A não-linearidade da isoterma indica desigual distribuição de energia nos sítios de adsorção⁷. Farrel e Reinhard²³ atribuem esta distribuição desigual de energia à presença de microporos nos sólidos adsorventes. Moléculas adsorvidas nos microporos apresentam energia de adsorção maior do que aquelas adsorvidas pela superfície. Como as dimensões dos microporos se aproximam das dimensões da molécula adsorvida, a energia associada ao fenômeno é aproximadamente cinco vezes maior que a energia de adsorção da molécula na superfície²³.

Pelos coeficientes das isotermas de Freundlich, K_f e $1/n$, foram calculados também a porcentagem de triadimenol adsorvido pelas amostras de solo e amostras de solo sem matéria orgânica antes e após a incubação com Composto de lixo urbano, considerando-se uma concentração de equilíbrio média de 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Esses resultados estão apresentados nas Figuras 4 e 5. Observa-se, na amostra de solo, que a porcentagem de triadimenol adsorvido está diretamente relacionada com a proporção de Composto de lixo urbano na matriz. Observa-se também que, aparentemente, o período de incubação não afeta a capacidade de adsorção das amostras, independentemente do teor de Composto de lixo urbano adicionado.

Para a amostra de solo sem matéria orgânica (Figura 5) à medida que se aumenta a porcentagem do Composto de lixo urbano, aumenta-se a afinidade do triadimenol pela matriz. Com relação ao tempo em que as amostras de solo sem matéria orgânica permaneceram em contato com o Composto de lixo urbano, observa-se que as porcentagens de triadimenol adsorvido tendem a diminuir com o aumento do período de incubação (Tabela 3). A natureza do solo e os complexos argilo húmicos formados pela interação entre argilas minerais e

Tabela 2. Coeficientes, K_f e $1/n$, das isotermas de Freundlich para a adsorção do triadimenol pela amostra de solo coletado no campo (SCC) e sua associação com Composto de lixo urbano (CLU), avaliadas ao 0 dia e após período de incubação (60 e 120 dias) e valores dos coeficientes para o CLU puro (15,8 % CO)

% CO. adic ao SCC via CLU	Coeficientes de Freundlich					
	0 dia		60 dias		120 dias	
	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$
0	4,39 ± 1,16	1,05 ± 0,05	-	-	-	-
0,8	7,41 ± 1,38	0,94 ± 0,11	10,52 ± 1,20	0,80 ± 0,06	14,76 ± 1,28	0,70 ± 0,09
3,2	5,50 ± 1,24	1,18 ± 0,08	15,96 ± 1,25	0,75 ± 0,08	15,45 ± 1,27	0,80 ± 0,09
6,4	7,75 ± 1,2	1,14 ± 0,07	17,06 ± 1,45	0,78 ± 0,14	17,38 ± 1,10	0,88 ± 0,04
15,8	22,49 ± 1,14	0,96 ± 0,06	42,17 ± 1,12	0,80 ± 0,05	15,78 ± 1,23	1,16 ± 0,09

Tabela 3. Coeficientes, K_f e $1/n$, das isotermas de Freundlich para a adsorção do triadimenol pela amostra de solo sem matéria orgânica (SMO) (0 % CO) e amostras de SMO associadas a um Composto de lixo urbano (CLU) (0,8 a 6,4 % CO), avaliadas ao 0 dia e após período de incubação (60 e 120 dias)

% CO. adic ao SCC via CLU	Coeficientes de Freundlich					
	0 dia		60 dias		120 dias	
	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$	K_f	$1/n$
0	1,99 ± 1,43	1,19 ± 0,12	-	-	-	-
0,8	3,97 ± 1,29	1,14 ± 0,09	4,22 ± 1,24	1,04 ± 0,07	2,88 ± 1,28	1,15 ± 0,08
3,2	6,89 ± 1,19	1,11 ± 0,06	7,69 ± 1,26	1,01 ± 0,08	11,43 ± 1,11	0,90 ± 0,04
6,4	15,88 ± 1,23	0,95 ± 0,08	13,03 ± 1,19	1,02 ± 0,07	11,75 ± 1,35	1,02 ± 0,12

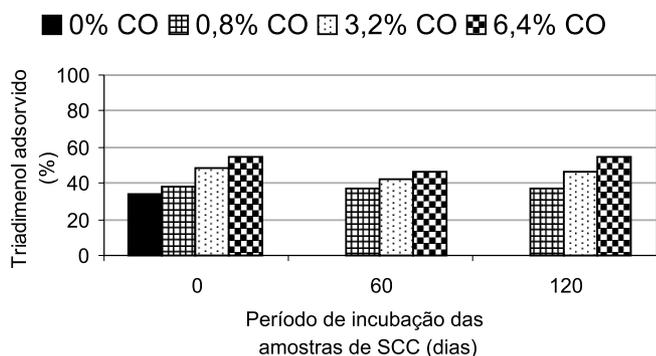


Figura 4. Porcentagem de triadimenol adsorvido em amostras de solo coletado no campo (SCC) (0 % CO) e amostras de SCC associadas a um Composto de lixo urbano (CLU) (0,8 a 6,4 % CO), avaliadas ao 0 dia e após período de incubação (60 e 120 dias)

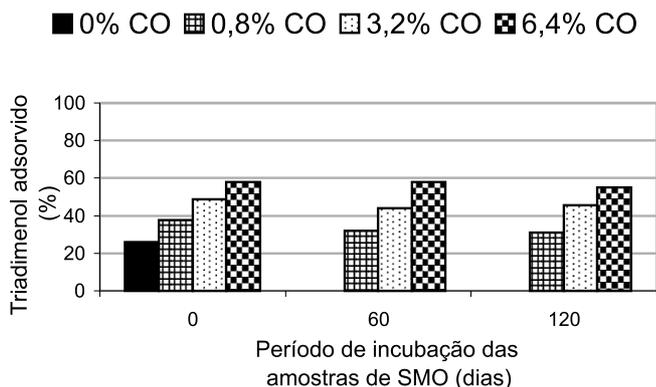


Figura 5. Porcentagem de triadimenol adsorvido em amostras de solo sem matéria orgânica (SMO) (0 % CO) e amostras de SMO associadas a um Composto de lixo urbano (CLU) (0,8 a 6,4 % CO), avaliadas ao 0 dia e após período de incubação (60 e 120 dias)

substâncias húmicas, durante a estabilização da matéria orgânica, podem influenciar no fenômeno da adsorção²⁴. A diminuição da adsorção do triadimenol observada pode estar relacionada com a formação dos complexos argilo-húmicos, que diminuem o número de sítios disponíveis para a adsorção²⁵. Esta diminuição na porcentagem de triadimenol adsorvido em função do período de incubação é mais nítida para a mistura contendo 0,8 % de Composto de lixo urbano. Embora exista essa queda na adsorção, ela é menos acentuada para as misturas com teores mais altos de Composto de lixo urbano.

Como o período de incubação é relativamente curto (120 dias) e os teores de Composto de lixo urbano adicionados relativamente altos (0,8 - 6,4% de CO), os resultados indicam que está havendo a formação dos complexos argilo-húmicos em todas as amostras, mas que somente naquelas contendo teores de CO menores a estabilização da matéria orgânica foi mais extensa. No caso da amostra contendo 0,8 % de Composto de lixo urbano, por ser uma quantidade de matéria orgânica menor, é possível notar uma maior queda na porcentagem de adsorção em razão da diminuição dos sítios de adsorção pela formação dos complexos. Para as demais misturas, com teores mais altos, a queda mínima de sítios perdidos pela formação dos

complexos é compensada pelos outros sítios provenientes da matéria orgânica.

CONCLUSÕES

O conjunto de resultados deste trabalho permitiu concluir que, de maneira geral, o fenômeno da adsorção do triadimenol pelas matrizes é dependente das características da matriz de solo e do teor de matéria orgânica adicionado. A afinidade do triadimenol pela matriz aumenta com o teor de matéria orgânica no solo e conseqüentemente diminui a quantidade do agrotóxico, em equilíbrio, na solução do solo. À medida que, com a adição de Composto de lixo urbano, começam a ocorrer interações da matéria orgânica com o solo, a afinidade do agrotóxico por esta matriz sofre variações. A interação da matéria orgânica com as frações do solo pode causar um aumento da afinidade, como no caso da amostra de solo coletado no campo, ou uma diminuição desta afinidade, como no caso da amostra de solo sem matéria orgânica. As transformações físicas, químicas e biológicas que ocorrem no período de incubação das amostras podem também alterar a afinidade pelo agrotóxico.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Musumeci, M. R. Em *Microbiologia do Solo*; Tsai, S. M.; Neves, M. C. P., eds.; Sociedade Brasileira do Solo: Campinas, 1992, p. 341.
- Milanez, A. I.; Chabariberi, D.; Lopes, E. S.; *Adubação Orgânica – Nova Síntese e Novo Caminho para a Agricultura*, Ícone: São Paulo, 1985, p. 104.
- Bollag, J. M.; Liu, S. Y. Em *Pesticides in the Soil Environment: Process, Impacts and Modeling*; Cheng, H. H., ed.; Soil Sci. Soc. Am: Madison, 1990, p. 169.
- Blumhorst, M. R.; *Weed Technology* **1996**, *10*, 169.
- Tan, K. H.; *Principles of Soil Chemistry*, Marcel Dekker Inc.: New York, 1992.
- Alleoni, L. R. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1996.
- Christodoulatos, C.; Korfiatis, G. P.; Talimcioglu, N. M.; Mohiuddin, M.; *J. Environ. Sci. Health, Part A* **1994**, *29*, 883.
- Cunha, R. C. A.; Camargo, O. A.; Kinjo, T.; *Rev. Bras. de Ci. do Solo* **1994**, *18*, 15.
- Haque, R.; Freed, V. H.; *Environmental Dynamics of Pesticides*, Plenum Press: New York, 1975.
- Sanchez-Martin, M. J.; Lorenzo, L. R.; Crisanto, T.; Arienzo, M.; Sanchez-Camazano, M.; *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **1995**, *26*, 3243.
- Ferreiro, E. A.; Bussetti, S.G.; *Suelo y Planta* **1992**, *2*, 447.
- Deas, A. H. B.; Clark, T.; Carter, G. A.; *Pestic. Sci.* **1984**, *15*, 63.
- Allmendinger, H.; *Pflanzenschutz Nachrichten Bayer* **1991**, *44*, 5.
- Albuquerque, M. A.; Schaefer, C. E. R.; Loures, E. G.; Zambolim, L.; *Rev. Bras. de Ci. do Solo* **1998**, *22*, 355.
- Bateman, G. L.; Hornby, D.; Payne, R. W.; Nicholls, P. H.; *Ann. Appl. Biol.* **1994**, *124*, 241.
- Anderson, J. U.; *Clays Clay Miner.* **1963**, *10*, 380.
- Lavkulich, L. M.; Wiens, J. H.; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **1970**, *34*, 755.
- Kiehl, E. J.; *Fertilizantes Orgânicos*, Agronômica Ceres: Piracicaba, 1985.
- Reichardt, K.; *Rev. Bras. Ci. Solo* **1998**, *12*, 211.
- Defelipo, B. V.; Ribeiro, A. C.; *Análise Química do Solo*, UFV: Viçosa, 1981.
- EMBRAPA; *Manual de Métodos de Análise de Solo*, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: Rio de Janeiro, 1979.
- Sonon, L. S.; Schwab, A. P.; *Weed Sci.* **1995**, *43*, 461.
- Farrel, J.; Reinhard, M.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 53.
- Stevenson, F.J.; *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1994.
- Pusino, A.; Liu, W.; Gessa, C.; *Pestic. Sci.* **1992**, *36*, 283.