

SORÇÃO DO INSETICIDA TIAMETOXAM NAS FRAÇÕES ORGÂNICA E MINERAL DE UM LATOSSOLO AMARELO

Oscarlina Lúcia dos Santos Weber, Eucarlos de Lima Martins*, Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dorés e Lauro Dormivil de Amorim Curado

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, Av. Fernando Corrêa da Costa, s/n, 78060-900 Cuiabá – MT, Brasil

Recebido em 27/4/08; aceito em 11/5/09; publicado na web em 13/10/09

SORPTION OF THE INSECTICIDE THIAMETHOXAM BY ORGANIC AND MINERAL FRACTION FROM A BRAZILIAN OXISOL. The sorption of thiamethoxam in a Brazilian Oxisol was determined in soil samples with and without organic matter for two different depths (0-0.1 and 0.4-0.7 m). The results indicated a predominant sorption of thiamethoxam on soil without organic matter. The following K_d values of 4.25 mL g^{-1} (0-0.1 m, $r^2 = 0.8534$) and 5.30 mL g^{-1} (0.4-0.7 m, $r^2 = 0.9884$) and K_f values, 7.65 mL g^{-1} (0-0.1 m, $r^2 = 0.9623$) and 7.72 mL g^{-1} (0.4-0.7 m, $r^2 = 0.9775$) were obtained. Those sorption coefficient values indicated a small interaction between thiamethoxam for both original soil and soil without organic matter.

Keywords: bath experiment; soil organic matter; environmental contamination.

INTRODUÇÃO

A expansão das áreas agrícolas tem favorecido a incidência de doenças e pragas que afetam a produtividade das culturas. Na tentativa de amenizar esta situação, são utilizadas consideráveis quantidades de pesticidas. Porém com o uso destes compostos, tem sido observada a contaminação dos diferentes compartimentos do ambiente, como o solo, a atmosfera, as águas superficial e subterrânea, além do efeito deletério sobre os seres vivos.¹

O solo constitui o principal receptor de pesticidas utilizados na agricultura, sendo que estes compostos podem seguir diferentes rotas, como ser retido na fração orgânica e/ou mineral, degradado (fotoquímica, química ou biologicamente), volatilizado ou lixiviado para as camadas mais profundas do solo.² Devido ao intenso uso de pesticidas na agricultura brasileira, especialmente na cultura do algodão, a avaliação da capacidade sortiva dos pesticidas tem contribuído para o melhor conhecimento da dinâmica destes compostos no ambiente.³

A adsorção e dessorção de pesticidas pela matéria orgânica e pelos argilominerais do solo são importantes fatores que afetam o destino dos pesticidas no ambiente.⁴ Esses fatores interferem diretamente no movimento do pesticida através do perfil do solo, alterando sua disponibilidade à planta e à degradação pela microbiota, o que está diretamente ligado à sua persistência no ambiente.⁵

Dentre os pesticidas utilizados no Brasil figuram os neonicotinoides, utilizados no controle de uma grande variedade de insetos em diversos agroecossistemas. Os compostos classificados como neonicotinoides são antagonistas do receptor nicotínico da acetilcolina e apresentam elevada capacidade inseticida, baixa toxicidade a mamíferos, porém alta toxicidade para organismos aquáticos.⁶

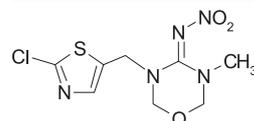
O tiametoxam (3-(2-cloro-1,3-tiazol-5-ilmetil)-5-metil-[1,3,5]oxadiazinan-4-ilideno-N-nitroamina) é um inseticida da classe dos neonicotinoides utilizado no tratamento de sementes do algodão no Estado de Mato Grosso. Comercialmente, este inseticida é conhecido como Actara 250 wg, Cruiser ou Conquest.⁷ Algumas propriedades físico-químicas do tiametoxam estão apresentadas na Tabela 1.

Robinson⁹ determinou a constante de adsorção do tiametoxam normalizado à matéria orgânica (K_{oc}) para dois solos, um com pH

próximo à neutralidade e outro ácido, sendo encontrados valores entre 32 a 35 mL g^{-1} . De acordo com esse autor, os baixos valores de K_{oc} indicam que o tiametoxam é altamente móvel no solo.

Tabela 1. Estrutura e principais propriedades físico-químicas do tiametoxam associadas à mobilidade no ambiente. Adaptada da ref. 8

Fórmula molecular: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_3\text{S}$



Solubilidade em água: $4,1 \text{ g L}^{-1}$ (20°C)

Partição octanol-água ($\log P$): -0,13

Pressão de vapor: $6,60 \times 10^{-6} \text{ mPa}$

Constante de Henry (25°C): $4,7 \times 10^{-10} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Constante de dissociação (pK_a): dissociação não significativa na faixa de pH de 2 a 12

O mesmo autor relata, ainda, os resultados de sorção do principal metabólito do tiametoxam, o CGA322704, para os quais foram observados valores de K_{oc} que variaram entre 57 e 80 mL g^{-1} . Uma vez que valores de K_{oc} abaixo de 300 mL g^{-1} indicam considerável mobilidade no solo,¹⁰ considera-se este metabólito como potencialmente contaminante do ambiente.

Neste estudo, objetivou-se determinar os coeficientes de sorção do tiametoxam no solo inteiro e na fração mineral de um Latossolo Amarelo distrófico típico para avaliar a sua mobilidade no solo, a contribuição da matéria orgânica e fração mineral na sorção do tiametoxam e discutir sobre seu potencial de contaminação do ambiente.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostragem e análise do solo

Amostras de um Latossolo Amarelo distrófico típico (LVAd) de textura média, proveniente do município de Primavera do Leste – MT

*e-mail: eucarlos@ufmt.br

foram coletadas nas profundidades de 0,0-0,1 e 0,4-0,7 m.

Secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira com malha de 2 mm, as amostras do solo foram caracterizadas química (pH, matéria orgânica, CTC) e granulometricamente (areia, silte e argila) conforme metodologia descrita pela Embrapa.¹¹ A remoção da matéria orgânica do solo foi realizada por via oxidativa pelo uso de peróxido de hidrogênio a 30 volumes.¹² O carbono orgânico residual remanescente da oxidação pelo peróxido de hidrogênio foi determinado pelo método de Walkley-Black.

Ensaio de sorção

Os ensaios de sorção do tiامتoxam foram realizados segundo método descrito por Souza *et al.*,¹³ com algumas modificações. Basicamente consistiu em adicionar 25 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ em 5,0 g de solo sendo, a seguir, adicionada quantidade suficiente da solução de tiامتoxam (100 mg mL⁻¹) para se obter a concentração desejada. Para a obtenção da isoterma de sorção foram realizados testes para cinco concentrações, cuja relação massa do pesticida por massa do solo fosse 0; 5; 10; 20; 40 e 80 mg g⁻¹. Após a contaminação, as soluções foram agitadas por 24 h em agitador horizontal orbital.

Após esse período, procedeu-se à filtração em papel quantitativo em membrana filtrante Millipore de 47 mm de diâmetro e porosidade de 0,45 µm. O volume da solução filtrada foi determinado utilizando-se provetas de 25 mL. Retirou-se 1 mL do filtrado, transferindo-o para um frasco auto sampler de 2 mL ao qual foram adicionados 50 µL do padrão interno (terbutilazina, conc. = 100 mg mL⁻¹) e, em seguida, a solução foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV com arranjo de diodos (CLAE/DAD).

Instrumentação e parâmetros cromatográficos

As análises foram realizadas por CLAE/DAD, modelo Varian Pro Star 5.5, bomba quaternária modelo 240, injetor automático modelo 410 e detector de UV-DAD modelo 330, coluna cromatográfica com fase estacionária OmniSpher C18 (tamanho da partícula 5 µm), 25 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e 3/8" de diâmetro externo.

As amostras foram eluídas e analisadas utilizando-se água ultrapura e acetonitrila num fluxo de 1 mL min⁻¹ e volume injetado de amostra de 10 µL. A eluição foi feita em gradiente linear, iniciando com 75% de água e 25% de acetonitrila, chegando a 100% de acetonitrila aos 15 min e permanecendo nesta condição por 3 min. Para a determinação quantitativa do analito foi utilizado comprimento de onda de 230 nm.

O limite de detecção e quantificação para o tiامتoxam foram 0,16 e 0,80 mg mL⁻¹, respectivamente. A Figura 1 apresenta o cromatograma do inseticida analisado.

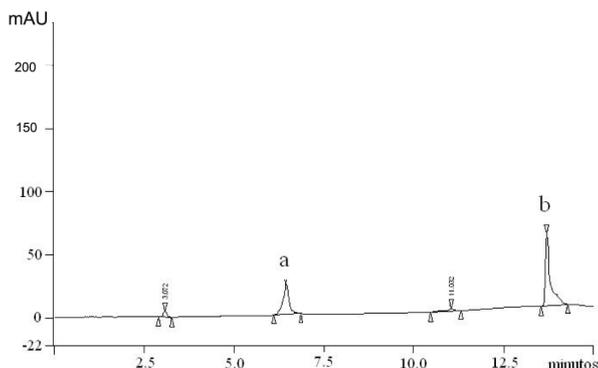


Figura 1. Cromatograma do inseticida tiامتoxam (a), concentração igual a 1 mg mL⁻¹ (6,440 min) e do padrão interno terbutilazina (b), 13,693 min, a 5,0 mg mL⁻¹

Coefficientes de sorção

Para calcular os coeficientes de sorção foram utilizados os modelos linear e de Freundlich dados pelas Equações 1 e 2, respectivamente:

$$\frac{x}{m} = K_d \times C_e \quad (1)$$

$$\frac{x}{m} = K_f \times C_e^{1/n} \quad (2)$$

onde, x/m expressa a razão entre a massa do analito sorvido por unidade de massa do solo (µg g⁻¹), C_e é a concentração do pesticida em equilíbrio na solução (µg mL⁻¹), K_d, K_f e 1/n são constantes empíricas.

Para o cálculo do coeficiente de partição ao carbono orgânico (K_{oc}), foram utilizados os valores de K_d e K_p, de acordo com a Equação 3.

$$K_{oc} = \frac{K_x}{\%CO} \times 100 \quad (3)$$

onde K_x representa o coeficiente de sorção, expresso por K_d ou K_p. %CO é o percentual de carbono orgânico no solo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Atributos físicos e químicos do solo

As principais características químicas e granulométricas do solo estão apresentadas na Tabela 2. O pH nas amostras de solo original apresentou-se mais elevado para a camada superficial (0-0,10 m) que em relação à sub-superfície (0,40-0,70 m). Esta diferença no valor do pH é devida possivelmente à maior presença de grupamentos ácidos da matéria orgânica, tais como ácidos húmicos e ácidos fúlvicos na profundidade de 0,4-0,7 m.¹³ Ainda, comparando-se o pH das amostras do solo original e sem matéria orgânica, foram observados valores superiores no solo sem matéria orgânica, cuja variação alcançou de 1 a 2 unidades. Esse aumento no pH no solo sem matéria orgânica é indicativo da influência da fração mineral do solo sobre o pH e da ausência de grupamentos ácidos da matéria orgânica devido à oxidação com peróxido de hidrogênio.¹⁴

Tabela 2. Características químicas e granulométricas do Latossolo Amarelo distrófico típico original e sem matéria orgânica

Solo	Prof. ¹	pH	COT ²	A ⁴	B ⁵	C ⁶
	---m---	H ₂ O	----- g kg ⁻¹ -----			
Solo Original	0 - 0,1	5,43	29,70	512	364	124
	0,4 - 0,7	4,23	13,45	395	514	90
COR ³						
Solo s/ MO	0 - 0,1	6,51	6,05	512	364	124
	0,4 - 0,7	6,51	6,20	395	514	90

¹Profundidade de coleta do solo; ²Carbono Orgânico Total; ³Carbono Orgânico Residual; ⁴Areia; ⁵Argila; ⁶Silte.

A camada superficial (0-0,1 m) do solo original apresentou conteúdo de carbono orgânico total (COT) superior que em sub-superfície (0,4-0,7 m). Porém, após a oxidação da matéria orgânica pelo peróxido, o teor de carbono orgânico residual tornou-se semelhante para

ambas profundidades, indicando que a matéria orgânica da camada superficial é menos recalcitrante, pois sofreu mais intensamente a ação do agente oxidante utilizado. Segundo Ahmad *et al.*,¹⁵ na presença da matéria orgânica recalcitrante há maior interação hidrofóbica, o que influencia positivamente a sorção de pesticidas.

Sorção do tiametoxam

As isotermas de sorção linear e de Freundlich do tiametoxam no solo original e no solo sem matéria orgânica para diferentes profundidades são mostradas nas Figuras 2 e 3.

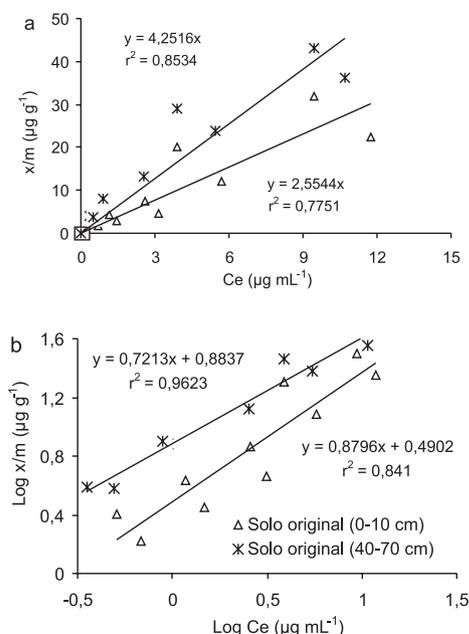


Figura 2. Isotermas de sorção linear (a) e de Freundlich (b) para o inseticida tiametoxam no solo original na profundidade de 0-0,10 e 0,4-0,7 m

A isoterma de Freundlich apresentou melhor correlação com os dados do teste de sorção do tiametoxam. Os coeficientes de determinação (r^2) da isoterma de Freundlich variaram entre 0,8410 e 0,9775, enquanto que as variações para a isoterma linear foram de 0,5595 a 0,9884.

Considerando os modelos de Freundlich e o linear, a adsorção do pesticida estudado acompanhou inversamente o teor de COT presente nas amostras de solo original, isto é, apresentou menores valores de K_f e K_d na camada superficial e maiores valores destes coeficientes na profundidade de 0,4-0,70 m (Tabela 3). Isto evidencia que a matéria orgânica não desempenhou papel preponderante na retenção deste inseticida no solo, pois foram observados coeficientes de sorção maiores com o decréscimo do teor de carbono orgânico.

O tiametoxam apresentou maiores coeficientes de sorção no solo sem matéria orgânica, fato este verificado nos valores de K_{oc} do tiametoxam (Tabela 3) superiores aos coeficientes do solo inteiro para as duas profundidades estudadas. Este comportamento do tiametoxam deve-se ao fato de a matéria orgânica encobrir os sítios de troca da fração mineral do solo e, ao ser retirada, aumenta a área de exposição destes sítios.¹⁶ Outra explicação possível é a maior interação do tiametoxam ao carbono orgânico residual, correspondente à matéria orgânica recalcitrante presente no solo após o processo de oxidação, possuir maior quantidade de sítios ativos de sorção.¹⁴ Assim, apesar de a matéria orgânica residual em massa estar em menor proporção, esta pode representar considerável capacidade de retenção do inseticida.

Há a necessidade de futuros estudos para identificar a contribuição relativa da matéria orgânica recalcitrante e da fração mineral na sorção deste inseticida.

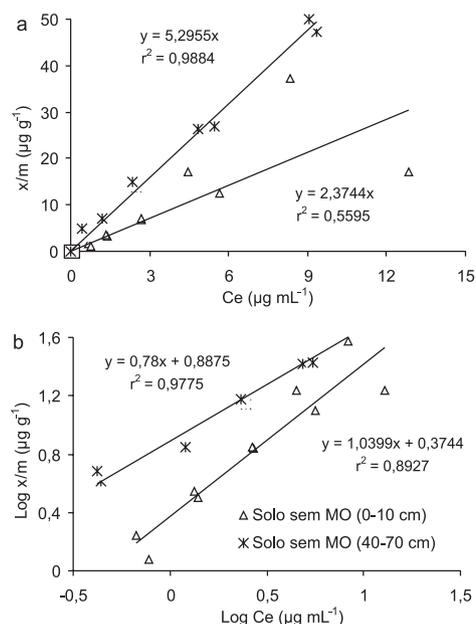


Figura 3. Isotermas de sorção linear (a) e de Freundlich (b) para o inseticida tiametoxam no solo sem matéria orgânica na profundidade de 0-0,10 e 0,4-0,7 m

Na Tabela 3, observa-se que para as amostras de solo original e solo sem matéria orgânica os valores de K_d e K_f foram menores na camada superficial e maiores na profundidade de 0,4-0,70 m. Estes resultados reforçam a hipótese de que a matéria orgânica recalcitrante é mais efetiva na retenção do tiametoxam ou há maior interação deste inseticida com a fração mineral do solo, tais como minerais de argila, óxidos etc.

Os resultados de K_d e de K_f obtidos reforçam as observações realizadas em outros trabalhos,¹⁷ os quais afirmam que o tiametoxam tem alto potencial de lixiviação e pode atingir as águas profundas. Cabe ressaltar, no entanto, que a adsorção do pesticida depende da quantidade e qualidade de matéria orgânica e dos constituintes minerais do solo, sendo estes parâmetros variáveis para cada região.¹⁸

Os valores de $1/n$ provenientes das isotermas de Freundlich mostraram-se menores ou iguais a 1 ($1/n \leq 1$), indicando uma situação em que moléculas previamente sorvidas levam a uma modificação na superfície do adsorvente, o que favorece a sorção posterior. Isto pode ser indicativo de adsorção em meio heterogêneo, no qual os sítios mais energéticos são ocupados primeiramente, seguidos pela sorção nos sítios menos energéticos, ou seja, maior concentração do adsorbato facilita a sorção de outras moléculas.¹⁹

No uso do parâmetro K_{oc} , considera-se que a adsorção seja mais intensa na fração orgânica do solo. As diferenças químicas da MO fazem com que o K_{oc} seja um coeficiente extremamente variável, o que torna a sua comparação com outros valores de K_{oc} obtidos para diferentes solos de pouca relevância.¹⁸ No presente trabalho, observou-se que para os valores de K_d entre 2,37 e 5,30, os valores de K_{oc} variaram entre 85,86 e 391,73, onde o solo sem matéria orgânica obteve os maiores valores de K_{oc} , apesar do menor teor de carbono orgânico. Portanto, sugere-se o uso dos coeficientes de sorção não normalizados, tais como o K_d e K_f , visto a não proporcionalidade dos valores de sorção com o teor de carbono orgânico e os coeficientes de sorção para compostos com comportamento semelhante ao tiametoxam.

Tabela 3. Parâmetros de sorção do tiametoxam no solo original e solo sem matéria orgânica

Prof.	(m)	Solo Original		Solo s/ MO	
		0–0,1	0,4–0,7	0–0,1	0,4–0,7
Isotherma Linear	K_d	2,55a*	4,25b	2,37a	5,30c
	r^2	0,7751	0,8534	0,5595	0,9884
Isotherma de Freundlich	K_{oc}	85,86	315,98	391,73	370,97
	K_f	3,09 α	7,65 η	2,37 γ	7,72 η
	r^2	0,8410	0,8927	0,9623	0,9775
	1/n	0,8796	0,7213	1,0399	0,7800

K_d dado em mL g⁻¹; *Letras iguais indicam valores estatisticamente semelhantes (Teste de Tukey, n=10, α = 0,05).

CONCLUSÕES

O tiametoxam apresentou considerável mobilidade no solo estudado, representando risco de contaminação do ambiente para regiões cujos solos possuam características físicas e químicas semelhantes. As amostras de solo no qual a matéria orgânica foi removida, correspondente à fração mineral, apresentaram os maiores valores dos coeficientes de sorção, indicando que a fração mineral e/ou matéria orgânica recalcitrante remanescente após o processo de oxidação por peróxido de hidrogênio têm papel preponderante na retenção do tiametoxam. Há necessidade de estudos posteriores para determinar as contribuições relativas da matéria orgânica recalcitrante e da fração mineral na capacidade sortiva do solo para o inseticida estudado.

REFERÊNCIAS

- Laabs, V.; Amelung, W.; Pinto, A. A.; Altstaedt, A.; Zech, W.; *Chemosphere* **2000**, *41*, 1441; Dores, E. F. G. C.; De-Lamônica-Freire, E.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 27; Bouman, B. A. M.; Casta eda, A. R.; Bhuiyan, S. I.; *Agr. Ecosyst. Environ.* **2002**, *92*, 85; Shomar, B. H.; Müller, G.; Yahya, A.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2005**, *171*, 237; Caracciolo, A. B.; Giuliano, G.; Grenni, P.; Guzzella, L.; Pozzoni, F.; Bottoni, P.; Fava, L.; Crobe, A.; Orrù, M.; Funari, E.; *Environ. Pollut.* **2005**, *134*, 525; Pastoor, T.; Rose, P.; Lloyd, S.; Peffer, R.; Green, T.; *Toxicol. Sci.* **2005**, *86*, 56.
- Guo, L.; Jury, W.; Wagenet, R. J.; *J. Contam. Hydrol.* **2000**, *43*, 45; Matsui, Y.; Fukuda, Y.; Inoue, T.; Matsushita, T.; *Water Res.* **2003**, *37*, 4413; Graebing, P.; Chib, J. S.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 2606; Martins, E. L.; Weber, O. L. S.; Dores, E. F. G. C.; Spadotto, C. A.; *J. Environ. Sci. Health, Part B* **2007**, *42*, 877.
- Lourencetti, C.; Spadotto, C. A.; Santiago-Silva, M.; Ribeiro, M. L.; *Pesticidas: Rev. Ecotox. e Meio Ambiente* **2005**, *15*, 1; Tesfamichael, A. A.; Kaluarachchi, J. J.; *Environ. Sci. Policy* **2006**, *9*, 275.
- Hengpraprom, S.; Lee, C. M.; Coates, J.; *Environ. Toxicol. Chem.* **2006**, *25*, 11; Kaiser, K.; Guggenberger, G.; *Eur. J. Soil Sci.* **2007**, *58*, 45.
- Carringer, R. D.; Weber, J. B.; Monaco, T. J. J.; *J. Agric. Food Chem.* **1975**, *23*, 145.
- Yamamoto, I.; Yabuta, G.; Tomizawa, M.; Saito, T.; Miyamoto, T.; Kagabu, S.; *J. Pestic. Sci.* **1995**, *20*, 33; Takahashi, H.; Takakusa, N.; Suzuki, J.; Kishimoto, T.; *J. Pestic. Sci.* **1998**, *23*, 193; Stenersen, J.; *Chemical pesticides: Mode of action and toxicology*, CRC Press: Nova York, 2004.
- http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_pesquisa_agrotoxico.asp, acessada em Setembro 2009.
- <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>, acessada em Setembro 2009.
- Robinson, P.; *Public release summary on evaluation of the new active thiamethoxam in the product cruiser 350 FS insecticide seed treatment*, National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals (NRA): Canberra, 2001..
- Cohen, S. Z.; Wauchope, R. D.; Klein, A. W.; Eadsporth, C. V.; Graney, R.; *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 2109.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA; *Manual de métodos de análise de solo*, 2ª ed., Rio de Janeiro, 1997.
- Camargo, O. A.; Moniz, A. C.; Jorge, J. A.; Valadares, J. M. A. S.; *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas*, Instituto Agrônomo de Campinas: Campinas, 1986 (Boletim Técnico, 106).
- Souza, M. D.; Boeira, R. C.; Gomes, M. A. F.; *Pesticidas: Rev. Ecotox. e Meio Ambiente* **2000**, *10*, 113.
- Stevenson, F. J.; *Humus Chemistry – genesis, composition, reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 1994.
- Ahmad, R.; Kookana, R. S.; Alston, A. M.; Skjemstad, J. O.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 878.
- Weber, J. B.; Wilkerson, G. G.; Reinhardt, C. F.; *Chemosphere* **2004**, *55*, 157.
- Urzedo, A. P. F. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2004; Castro, N. R. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2005; Carbo, L.; Martins, E. L.; Dores, E. F. G. C.; Spadotto, C. A.; Weber, O. L. S.; De-Lamônica-Freire, E. M.; *J. Environ. Sci. Health, Part B* **2007**, *42*, 499.
- Ahmad, R.; Nelson, P. N.; Kookana, R. S.; *Eur. J. Soil Sci.* **2006**, *57*, 883.
- Weber, W. J. Jr.; Digiano, F. A.; *Process Dynamics in Environmental Systems*, Wiley Interscience: New York, 1996.