

SORÇÃO-DESSORÇÃO DO FUNGICIDA CLOROTALONIL EM SOLOS COM DIFERENTES TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA⁽¹⁾

**J. B. REGITANO⁽²⁾, F. PRATA⁽³⁾, N. M. P. DIAS⁽⁴⁾,
A. LAVORENTI⁽⁵⁾ & V. L. TORNISIELO⁽²⁾**

RESUMO

A cinética e a sorção de pesticidas em solos permitem predizer a velocidade com que esta reação atinge o equilíbrio e investigar os possíveis mecanismos envolvidos durante a reação. Portanto, esses processos são fundamentais para que se possa compreender o destino dos pesticidas no solo. Este trabalho teve por objetivo estudar a sorção e a cinética do fungicida clorotalonil em cinco solos com diferentes teores de matéria orgânica do estado de São Paulo: Neossolo Quartzarênico órtico (RQo), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf-1 e LVdf-2), Latossolo Vermelho perférico (LVj) e Gleissolo (G). Nestes estudos, foi utilizado traçador radioativo, ou seja, ¹⁴C-clorotalonil, e a radioatividade foi detectada por espectrometria de cintilação líquida. Os ensaios foram realizados em sala climatizada (25 ± 2°C), em ambiente escuro. O ensaio de cinética constou de oito períodos de equilíbrio: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0 e 24,0 h; sendo que nas amostras que atingiram equilíbrio (24 h) foram realizados os testes de dessorção, em quatro etapas subsequentes. Nos estudos de isotermas de sorção, as concentrações de clorotalonil empregadas situaram-se entre 0,05 e 0,76 µg mL⁻¹. O modelo matemático de Elovich foi ajustado aos resultados do estudo de cinética e o modelo de Freundlich foi ajustado aos resultados do estudo de isoterma de sorção. Observou-se elevada sorção de clorotalonil nos solos estudados, exceto no solo arenoso com baixo teor de matéria orgânica (RQo). A sorção do clorotalonil relacionou-se positivamente com a matéria orgânica do solo. A cinética de sorção desse fungicida envolveu duas fases, uma imediata, de maior relevância quantitativa, e outra mais lenta. Esses resultados mostram que uma pequena fração do clorotalonil aplicado ao solo estaria disponível para ser lixiviado ao lençol freático, mas atenção especial é necessária quando ele é aplicado em solos arenosos com baixo teor de matéria orgânica. Além do que, a fração do fungicida sorvida na fase lenta também pode ser facilmente dessorvida à solução do solo.

Termos de indexação: cinética, pesticida, resíduo ligado, organoclorados, retenção.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em março de 2001 e aprovado em agosto de 2001.

⁽²⁾ Pesquisador Científico do CENA, Universidade de São Paulo – USP. Av. Centenário 303, Caixa Postal 96, CEP 13400-970 Piracicaba (SP). E-mail: regitano@cena.usp.br

⁽³⁾ Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ/USP. Bolsista FAPESP.

⁽⁴⁾ Doutoranda em Ciências, CENA/USP.

⁽⁵⁾ Professor Associado do Departamento de Ciências Exatas, ESALQ/USP.

SUMMARY: SORPTION-DESORPTION OF CHLOROTHALONIL IN SOILS WITH DIFFERENT ORGANIC MATTER CONTENTS

Pesticide kinetics and sorption allow to predict the equilibrium time of the reaction and to speculate over the reaction mechanisms involved. Therefore, their study is fundamental to understand the environmental fate of pesticides. The aim of this research was to evaluate the sorption and kinetics of the fungicide chlorothalonil in five distinct soils with different organic matter contents of the state of São Paulo (Brazil): Neossolo Quartzarênico órtico (RQo), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf-1 e LVdf-2), Latossolo Vermelho perférico (LVj), and Gleissolo (G). The experiments were performed with a radiolabeled tracer, i.e., ¹⁴C-chlorothalonil, with radioactivity being measured by liquid scintillation spectrometry. The experiments were carried out under controlled laboratory conditions (25 ± 2°C), in a dark room. Kinetics was evaluated for 8 equilibrium periods: 0; 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 8.0; 12.0 and 24.0 h. Desorption was performed in the samples equilibrated for 24 hours, in 4 steps. For sorption isotherm studies, the concentrations of chlorothalonil ranged from 0.05 to 0.76 µg mL⁻¹. The Elovich equation was fitted to the kinetics data whereas the Freundlich equation was fitted to the sorption isotherm studies. Chlorothalonil was highly sorbed to soils, except for the sandy soil with low organic matter content (RQo). Sorption was positively related to soil organic matter content. Moreover, sorption reaction occurred in two phases: a very fast phase occurring in the first few minutes responsible for most of the sorption, followed by a slow phase. The results show that a small fraction of the applied chlorothalonil would be available for groundwater leaching, but special attention is needed when it is applied to sandy soils with low organic matter content. Furthermore, chlorothalonil sorbed during the slow phase may be easily desorbed to the soil solution.

Index terms: kinetics, pesticide, bound residues, organochlorines, retention.

INTRODUÇÃO

Clorotalonil (2,4,5,6-tetracloro-1,3-benzenodicarbonitrilo) é um fungicida não-sistêmico, de largo espectro, que vem sendo intensivamente utilizado em todo o mundo há mais de 30 anos. No Brasil, é indicado para diversas culturas olerícolas, frutíferas e ornamentais, além de alguns tipos de grãos, como o feijão e a soja (Compêndio de Defensivos Agrícolas, 1993). Segundo Cox (1997), este fungicida é o segundo mais utilizado nos Estados Unidos, com cerca de 5 milhões de kg aplicados anualmente. Ele também figura entre os mais utilizados no Brasil, com um volume de vendas anual de 1,6 milhão de kg, o que representa um mercado de 16 milhões de dólares (comunicado pessoal). Seu principal mecanismo de ação envolve reações com grupos sulfidrilos e glutationas presentes em proteínas e cofatores de fungos (Roberts et al., 1999).

O clorotalonil é um representante do grupo químico dos organoclorados. Geralmente, as moléculas pertencentes a esse grupo apresentam alta persistência e elevada toxidez, sobretudo para os mamíferos (Montgomery, 1997), sendo consideradas como poluentes em potencial ao ambiente.

O clorotalonil, entretanto, é considerado pouco persistente no ambiente, apresentando valores de meia-vida de dissipação que variam de 5 a 36 dias

(Sun et al., 1985; Sato & Tanaka, 1987; Walker et al., 1988; Takagi et al., 1991; Katayama et al., 1997; Motonaga et al., 1998; van der Pas et al., 1999), reflexo da rápida transformação microbiológica e da elevada formação de resíduos ligados, resultante da alta taxa de sorção dessa molécula (Regitano et al., 2001).

Por outro lado, o clorotalonil é contaminado com hexaclorobenzeno durante o processo de síntese industrial, molécula esta que apresenta características carcinogênicas (Cox, 1997). Além disso, os principais metabólitos resultantes da degradação do clorotalonil apresentam menor valor de dose letal média (DL₅₀) e maior potencial de lixiviação do que a molécula original e, portanto, têm sido bastante estudados (Sato & Tanaka, 1987; Rouchaud et al., 1988; Katayama et al., 1991; Cox, 1997). Todas essas características despertam um interesse especial em elucidar o comportamento ambiental dessa molécula, principalmente em solos sob clima tropical, onde poucos experimentos foram realizados com esse fungicida.

Em solos de regiões temperadas, Reduker et al. (1988) e Kawamoto & Urano (1989) observaram elevados valores de coeficientes de sorção em solos argilosos com teores de matéria orgânica superiores a 2%, ao passo que Gamble et al. (2000) observaram baixa retenção dessa molécula em solos arenosos.

O objetivo desta pesquisa foi verificar os processos de sorção e dessorção do clorotalonil e sua cinética de ligação em solos com diferentes teores de matéria orgânica, empregando a técnica com traçador radioativo (^{14}C) da molécula.

MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados no Centro de Energia Nuclear da Agricultura da USP, em Piracicaba (SP). Amostras de cinco solos foram coletadas na camada de 0-20 cm de profundidade, os quais foram classificados como Neossolo Quartzarênico órtico (RQo), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf-1 e LVdf-2), Latossolo Vermelho perférico (LVj) e Gleissolo (G), procedentes dos municípios paulistas de São Pedro, Rio Claro e Piracicaba (os três últimos solos), respectivamente. Estes solos foram escolhidos por apresentar variações nos seus atributos físico-químicos que podem influenciar a sorção do clorotalonil. As amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm, sendo a umidade residual determinada por gravimetria. As caracterizações químicas e granulométricas dos solos foram efetuadas de acordo com Raij & Quaggio (1983) e Camargo et al. (1986) (Quadro 1).

No preparo das soluções de trabalho, foi utilizado o traçador radioativo ^{14}C -clorotalonil (marcado uniformemente nos carbonos do anel), cujas características encontram-se descritas na figura 1.

Para estudar a cinética de sorção, amostras de 2,00 g de solo secas ao ar e 10 mL de solução de ^{14}C -clorotalonil na concentração de $0,42 \text{ mg L}^{-1}$ (ou $0,32 \text{ kBq mL}^{-1}$), preparada em CaCl_2 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, foram adicionadas aos tubos de centrífuga de vidro (50 mL). Logo após, esses tubos foram acondicionados em agitador horizontal a 120 rpm. Posteriormente, em períodos preestabelecidos (0; 0,5; 1; 2; 4; 8; 12 e 24 h após a aplicação do fungicida), alíquotas de $200 \mu\text{L}$ do sobrenadante foram retiradas (após centrifugação a 3.000 rpm, por 10 min); com o objetivo de determinar a concentração de clorotalonil em solução por espectrometria de cintilação líquida (ECL).

A relação solo:solvente e os diferentes períodos de agitação foram estabelecidos em testes preliminares (resultados não exibidos). O ensaio foi realizado em triplicata, inclusive da prova em branco (frascos com solução de clorotalonil, sem os solos), em sala escura, climatizada a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. As proporções sorvidas do fungicida foram calculadas por diferença entre o total aplicado e o determinado nas soluções de equilíbrio.

No final, o modelo de Elovich (Sparks, 1989) foi aplicado aos resultados do estudo de cinética:

$$dq/dt = Xe^{-Yq}$$

em que q = quantidade relativa sorvida (%); t = tempo de equilíbrio (min); X e Y = constantes da equação, específicas ao experimento. A forma integrada desse modelo ajustada aos dados deste trabalho encontra-se abaixo:

$$\hat{q} = (1/Y) \ln(XY) + (1/Y) \ln t$$

em que $[(1/Y) \ln(XY)]$ e $(1/Y)$ representam o total sorvido no tempo de equilíbrio inicial (fase rápida da cinética de sorção) e a taxa de variação da sorção em função do tempo para a fase lenta da cinética, respectivamente. Estudos de análise de variância foram efetuados para esses parâmetros, sendo calculados os valores das diferenças mínimas significativas pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

Após o último período de equilíbrio do estudo de cinética (24 h), iniciou-se o estudo de dessorção.

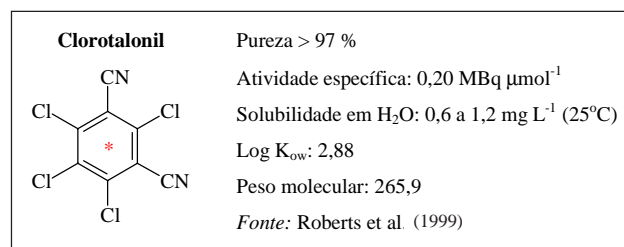


Figura 1. Características físico-químicas do clorotalonil.

Quadro 1. Caracterização química e granulométrica do Neossolo Quartzarênico órtico (RQo), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf-1 e LVdf-2), Latossolo Vermelho perférico (LVj) e Gleissolo (G)

Solo	pH-H ₂ O	M.O.	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	T	Areia	Silte	Argila
		g dm ⁻³	mg dm ⁻³	mmolc. dm ⁻³						g kg ⁻¹		
RQo	4,5	5	3	0,2	4	1	5	20	25,2	940	20	40
LVdf-1	6,9	28	39	4,3	103	13	0	8	128,3	60	100	840
LVdf-2	4,4	20	8	1,6	11	5	14	65	82,6	220	110	670
LVj	5,1	28	19	1,5	30	11	2	45	87,5	540	80	380
G	5,1	150	24	3,1	64	15	13	130	212,1	180	170	650

Inicialmente, os sobrenadantes foram descartados, e alíquotas de 15 mL da solução de CaCl_2 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas aos tubos, os quais foram novamente submetidos à agitação a 140 rpm, durante 2,5 h. Após este período, foram feitas a centrifugação e a retirada de uma alíquota de 1,0 mL do sobrenadante nos mesmos moldes do estudo de cinética de sorção. Desta forma, a concentração de clorotalonil desorvida em solução foi determinada por ECL. Esse procedimento foi repetido por mais três vezes em todos os solos. Posteriormente, o solo remanescente foi seco ao ar, destorroado e pulverizado em gral de porcelana, de onde foram retiradas subamostras (0,40 g), em triplicata, para determinar a concentração sorvida, via combustão em um oxidador biológico. A radioatividade remanescente no solo foi determinada por ECL, o que permitiu o fechamento do balanço da radioatividade.

O procedimento utilizado no estudo de sorção foi semelhante ao de cinética do clorotalonil. No entanto, foram utilizadas cinco concentrações do fungicida: 0,05; 0,09; 0,20; 0,38 e $0,76 \mu\text{g mL}^{-1}$, na proporção de 1,00 g de solo seco ao ar para 5,0 mL de solução de clorotalonil. O tempo de agitação adotado foi de 8 h, determinado com base no estudo de cinética e na rápida dissipação da molécula. Para cada concentração, foram efetuadas provas em branco (frascos com solução de clorotalonil, sem os solos). O ensaio foi efetuado em triplicata, sendo a radioatividade determinada por ECL, em alíquotas de 0,5 mL. Para calcular as constantes de sorção, foi utilizado o modelo matemático linearizado de Freundlich (Equação 3).

$$\log S = \log K_f + N \log C_e$$

em que S = concentração da molécula sorvida ($\mu\text{g g}^{-1}$); C_e = concentração da molécula na solução de equilíbrio ($\mu\text{g mL}^{-1}$); K_f = constante de Freundlich e N = grau de linearidade da isoterma.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Recentemente, Gamble et al. (2000) e Regitano et al. (2001) observaram que a formação de resíduos ligados de clorotalonil ocorreu em duas fases: uma fase rápida, nas primeiras 24 h, seguida de uma fase lenta. O fato de os resultados deste trabalho terem ajustado adequadamente ao modelo de Elovich (Figura 2) indicou que a reação de sorção do clorotalonil também ocorreu em duas fases distintas.

Neste trabalho, entretanto, a fase rápida ocorreu nos primeiros minutos de contato do fungicida com os solos (Figura 2), provavelmente, em virtude da diferente concepção metodológica desse experimento, principalmente no que se refere à maior exposição dos sítios de retenção dos solos ao fungicida, a qual foi favorecida pela elevada relação solo:solução

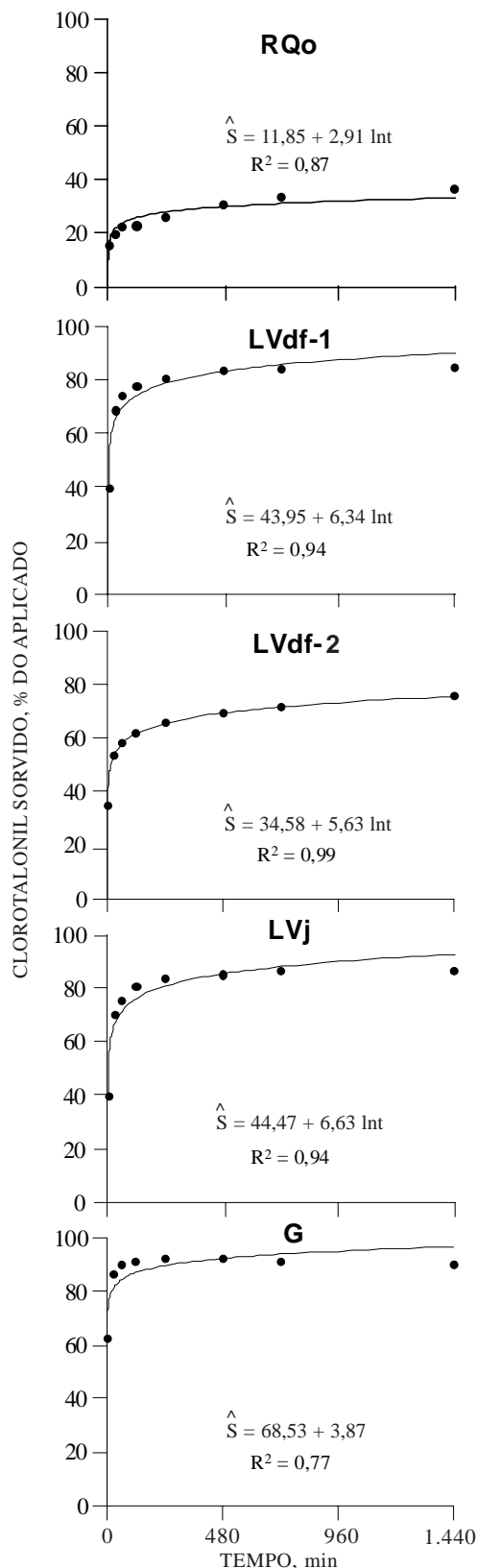


Figura 2. Modelo de Elovich aplicado aos dados de cinética de sorção de clorotalonil no: Neossolo Quartzarênico órtico (RQo), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf-1 e LVdf-2), Latossolo Vermelho perférico (LVj) e Gleissolo (G).

(2,00 g:10,0 mL) e pelo processo de agitação dos solos. Para estudos de sorção com clorotalonil, o tempo de equilíbrio deve ser o mais breve possível, considerando a rápida transformação microbiana da molécula ($t_{1/2} = 4,1$ dias, Roberts et al., 1999).

As percentagens de clorotalonil sorvidas instantaneamente (na fase rápida), as quais foram descritas pelo valor $[1/Y \ln (XY)]$ do modelo de Elovich, representaram frações significativas da quantidade de fungicida aplicada aos solos (Quadro 2), principalmente naqueles com maiores teores de matéria orgânica (M.O.). Essas frações corresponderam a 76% da quantidade de clorotalonil sorvida no solo G (com maior conteúdo de M.O.) e a 33% da quantidade de clorotalonil sorvida no solo RQo (com baixo conteúdo de M.O. e argila). Valores de 52, 46 e 51% foram obtidos para os solos LVdf-1, LVdf-2 e LVj, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos por Regitano et al. (2001), os quais inferiram que uma pequena quantidade de sítios sortivos estariam disponíveis para que ocorresse rápida ligação do clorotalonil em solos com baixo conteúdo de M.O.

Provavelmente, o principal mecanismo envolvido na retenção do clorotalonil refere-se às interações hidrofóbicas entre o fungicida e a M.O. humificada do solo, uma vez que o clorotalonil apresenta baixa solubilidade em água ($S_w = 0,6$ a $1,2$ mg L⁻¹) e elevado coeficiente de partição octanol:água ($\log K_{ow} = 2,88$) (Roberts et al., 1999). O clorotalonil é um fungicida não-iônico e a forma mais importante de sorção para moléculas não-iônicas é a interação hidrofóbica (Chiou, 1989). Essas ligações devem ocorrer na fase rápida do processo, nas superfícies externas da M.O., uma vez que as percentagens de clorotalonil sorvidas nessa fase foram diretamente proporcionais aos teores de matéria orgânica dos solos ($Z = -13,95 + 16,78 \ln M.O.$, $R^2 = 0,99^{**}$, em que $Z = 1/Y \ln (XY)$).

A liberação de átomos de cloro, entretanto, constituiu evidência direta de formação de ligação covalente entre os clorofenóis e os ácidos húmicos do solo (Dec & Bollag, 1994). De acordo com esses autores, a formação de ligações covalentes envolveram reações oxidativas, as quais foram mediadas por enzimas microbianas. O fato de o clorotalonil não ser dissipado em solos autoclavados (Sato & Tanaka, 1987; Katayama et al., 1991; Katayama et al., 1997) e o de as enzimas excretadas por vários microrganismos comumente encontrados nos solos estarem envolvidas na degradação do clorotalonil (Katayama et al., 1997) reforçam a hipótese de formação de ligações covalentes entre o clorotalonil e a M.O. do solo durante o processo de sorção.

A cinética de sorção na segunda fase, ou seja, a velocidade de sorção do clorotalonil na fase lenta do processo sortivo (representada pelo valor $(1/Y)$ do modelo de Elovich) foi mais rápida nos Latossolos (LVj, LVdf-1 e LVdf-2, em ordem decrescente), seguida do G e do RQo, subseqüentemente (Quadro 2). O valor $(1/Y)$ correlacionou-se positivamente com a quantidade de clorotalonil sorvida nessa fase em relação ao total aplicado ($R^2 = 0,86^{**}$). A fase lenta foi responsável por 67% da quantidade total de clorotalonil sorvido no RQo e por apenas 24% da quantidade total sorvida no G. Portanto, a fase lenta do processo cinético é importante para solos arenosos com baixo teor de M.O.

Essas diferenças no processo cinético podem ser atribuídas à restrição no contato do clorotalonil com a quantidade reduzida de M.O. e, ou, com os aspectos qualitativos desta M.O. no solo arenoso, que pode ter menor grau de humificação e, portanto, apresentar sítios hidrofóbicos com diferentes afinidades pelo clorotalonil, quando comparado a solos com maior teor de M.O. Normalmente, solos com maior quantidade de M.O. são acompanhados de

Quadro 2. Parâmetros cinéticos da Equação de Elovich e percentagens sorvida e dessorvida de clorotalonil no Neossolo Quartzarênico órtico (RQo), Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf-1 e LVdf-2), Latossolo Vermelho perférrico (LVj) e Gleissolo (G)

Solo	Parâmetro de Elovich			$S_{total}^{(2)}$	$S_{lenta}^{(3)}$	$D_{sorvido}^{(4)}$
	$1/Y \ln (XY)$	$1/Y$	R^2			
	%			%		
RQo	11,85 ± 0,14 d ⁽¹⁾	2,91 ± 0,059 d	0,87	36,06 ± 0,57 e	67,13 ± 1,01 a	89,69 ± 0,20 a
LVdf-1	43,95 ± 0,74 b	6,34 ± 0,192 a	0,94	84,41 ± 0,53 c	47,93 ± 0,24 c	40,75 ± 0,51 c
LVdf-2	34,58 ± 0,38 c	5,63 ± 0,120 b	0,99	75,54 ± 1,19 d	54,22 ± 2,04 b	54,52 ± 2,58 b
LVj	44,47 ± 0,34 b	6,63 ± 0,001 a	0,94	86,43 ± 1,09 b	48,54 ± 0,70 c	34,57 ± 1,30 d
G	68,53 ± 1,52 a	3,87 ± 0,615 c	0,77	89,91 ± 0,13 a	23,79 ± 1,91 d	28,72 ± 1,54 e

⁽¹⁾ Médias com letras iguais, nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). ⁽²⁾ Percentagem sorvida após 24 h (¹⁴C-clorotalonil aplicado = 100%). ⁽³⁾ Percentagem sorvida na fase lenta em relação ao sorvido (¹⁴C-clorotalonil sorvido = 100%). ⁽⁴⁾ Percentagem dessorvida (¹⁴C-clorotalonil sorvido = 100%).

uma maior atividade microbiana, razão pela qual apresentam uma M.O. mais humificada, com maior quantidade de sítios hidrofóbicos (Martin-Neto et al., 1998).

Gamble et al. (2000) estudaram a cinética de formação de resíduos ligados de ^{14}C -clorotalonil em solos semelhantes ao RQo. Utilizando modelos diferenciais baseados na Lei de Fick, observaram que 30,5% do fungicida aplicado ficou retido no solo após 18 dias da aplicação. Esse valor mostrou-se bastante semelhante ao obtido neste trabalho (30,06%), apesar de eles terem utilizado extratores mais enérgicos.

Considerando as evidências teóricas, esses autores sugeriram que cinética de transferência de massas ocorreu por difusão do clorotalonil para o interior das substâncias húmicas do solo. Segundo Nam & Alexander (1998), o seqüestro de moléculas orgânicas apolares ocorreu quando estas moléculas penetraram, por difusão, nos nanoporos do solo com superfícies hidrofóbicas. Para Fuhr (1987), a difusão é um dos principais mecanismos envolvidos na formação de resíduos ligados de pesticidas orgânicos com os solos.

A Lei de Fick pode ser utilizada para determinar se a sorção de uma molécula é compatível com o processo de difusão. Nesse caso, a quantidade total da molécula sorvida deve apresentar correlação linear com o valor da raiz quadrada do tempo de equilíbrio (Leenher & Alrichs, 1971; Kookana et al., 1992; Gamble et al., 2000). A não-linearidade inicial das curvas na figura 3 indica que o mecanismo de difusão não é importante na retenção do clorotalonil na fase rápida. Entretanto, a difusão pode tornar-se importante na fase lenta do processo (Figura 3).

Valores de K_f superiores a 5 [(mg g^{-1}) ($\text{mL mg}^{-1}\text{N}$)] revelam alta sorção do pesticida no solo (Green & Karickhoff, 1990). Portanto, a sorção do clorotalonil foi elevada em todos os solos, à exceção do RQo (Quadro 3). Valores de K_f semelhantes aos obtidos

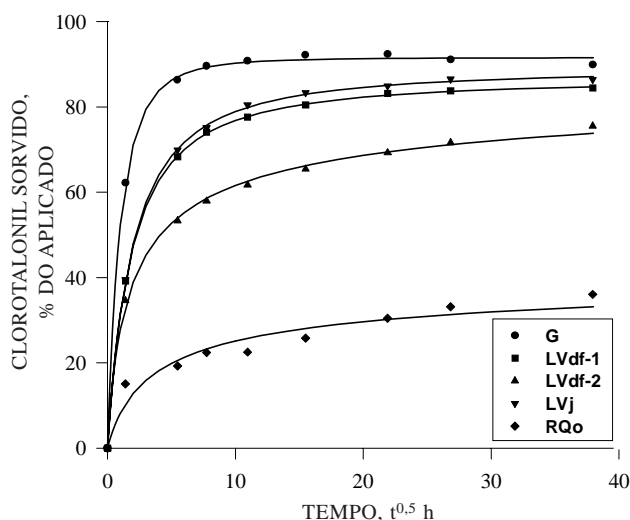


Figura 3. Quantidade de clorotalonil sorvido em função da raiz quadrada do tempo para o Neossolo Quartzarênico órtico (RQo), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf-1 e LVdf-2), Latossolo Vermelho perférico (LVj) e Gleissolo (G).

neste trabalho também foram apresentados por Reduker et al. (1988); Kawamoto & Urano (1989); Motanaga et al. (1998) e Regitano et al. (2001). No entanto, Kawamoto & Urano (1989) obtiveram valores ainda maiores de K_f , chegando a 150 [(mg g^{-1}) ($\text{mL mg}^{-1}\text{N}$)] para solos do Japão, com elevados teores de M.O.

A elevada sorção do clorotalonil está associada à fração orgânica do solo, como pode ser observado pela estreita relação linear obtida entre o coeficiente de distribuição K_d ($K_d = K_f$, quando $N = 1$) e o teor de carbono orgânico dos solos ($K_d = 11,20 + 0,60 C_{\text{org}}$, $R^2 = 0,91^{**}$). Resultados semelhantes encontrados na literatura também demonstram a importância da M.O. do solo na retenção do clorotalonil, conferindo papel secundário às argilas.

Quadro 3. Valores do coeficiente de distribuição (K_d), coeficiente normalizado ao teor de C_{org} (K_{oc}) e parâmetros de Freundlich para sorção de clorotalonil no Neossolo Quartzarênico órtico (RQo), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf-1 e LVdf-2), Latossolo Vermelho perférico (LVj) e Gleissolo (G)

Solo	K_d	K_{oc}	Parâmetro de Freundlich		
			K_f	N	R^2
	mL g ⁻¹		[(mg g^{-1}) ($\text{mL mg}^{-1}\text{N}$)]		
RQo	1,51 ± 0,02 d ⁽¹⁾	301,33 ± 4,16 b	1,87 ± 0,68	0,99 ± 0,09	0,98
LVdf-1	31,55 ± 0,16 b	1126,79 ± 5,72 a	52,52 ± 2,37	0,82 ± 0,01	0,99
LVdf-2	16,24 ± 0,51 c	969,83 ± 274,10 a	42,19 ± 6,85	0,72 ± 0,06	0,99
LVj	26,04 ± 3,97 b	930,00 ± 141,82 a	27,63 ± 2,52	0,72 ± 0,06	0,99
G	61,27 ± 6,14 a	408,27 ± 40,65 b	55,88 ± 10,77	1,08 ± 0,06	0,99

⁽¹⁾ Médias com letras iguais, nas colunas, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Como o teor de carbono orgânico é o principal atributo do solo relacionado com a sorção de moléculas orgânicas apolares em solos, um índice bastante utilizado em modelagem para normalização da sorção de pesticidas é o K_{oc} ($K_{oc} = K_d/C_{org}$) (Green & Karickhoff, 1990). Para esses solos, os valores de K_{oc} encontram-se descritos no quadro 3. Entretanto, se a fração orgânica do solo fosse a única responsável pela sorção do clorotalonil, os valores de K_{oc} para os diferentes solos deveriam ser iguais, o que não foi o caso (Quadro 3).

Para dez pesticidas organoclorados, Kawamoto & Urano (1989) obtiveram a seguinte correlação entre K_{oc} e K_{ow} : $\log K_{oc} = 0,638 \log K_{ow} + 1,137$. Para o clorotalonil, que apresenta $K_{ow} = 437$, o valor K_{oc} calculado pela equação de Kawamoto & Urano (1989) é 663 mL g^{-1} , o que está dentro da faixa de valores obtidos neste trabalho (Quadro 3).

Cerca de 28 a 43% do clorotalonil aplicado foi desorvido à solução do solo. Isto representou cerca de 29% da quantidade sorvida no solo G (com maior teor de M.O.) e cerca de 90% da quantidade sorvida no solo RQo (com menor teor de M.O. e argila). Valores intermediários foram obtidos para os Latossolos (Quadro 2). Além disso, as percentagens de clorotalonil desorvidas foram semelhantes aos valores sorvidos na fase lenta (Quadro 2). Isto indica que somente a fração do clorotalonil sorvida mais fracamente, como exemplo, por difusão aos sítios hidrofóbicos do solo, estaria sendo liberada durante o processo de desorção.

As interações hidrofóbicas representam sítios específicos de sorção, os quais podem apresentar diferentes afinidades, dependendo dos aspectos qualitativos da M.O. (Celis et al., 1997; Martin-Neto et al., 1998). Portanto, se nenhum mecanismo forte de ligação (por exemplo, as ligações covalentes) estiver envolvido na sorção do clorotalonil, as diferenças no seu potencial de desorção podem ser explicadas pela baixa eficiência das soluções salinas aquosas em extrair o clorotalonil dos sítios hidrofóbicos nos solos com maior quantidade de M.O. Por exemplo, a maior sorção e, conseqüentemente, a menor desorção (e maior histerese) dos herbicidas atrazina e simazina de um ácido húmico comercial (AHC) em relação a um ácido húmico extraído do solo (AHS) deveram-se à maior hidrofobicidade do AHC, uma vez que este apresentou maior valor de pH e ambos apresentaram teores semelhantes de carbono orgânico (Celis et al., 1997).

À exceção do RQo, o clorotalonil foi muito sorvido nos solos, estando sua sorção intimamente relacionada com o teor de M.O. dos solos. Embora isso indique um baixo potencial de lixiviação dessa molécula, a sua lixiviação pode ocorrer em solos arenosos com baixo teor de M.O., devido à menor afinidade do clorotalonil aos sítios sortivos neste tipo de solo. A rápida dissipação do clorotalonil em solos é, em grande parte, devida à sua rápida sorção às

frações orgânicas do solo. No entanto, o clorotalonil também pode ser rapidamente biodegradado no solo a metabólitos muito mais polares e, conseqüentemente, mais solúveis em água e com menor afinidade com a M.O., o que realça o seu potencial poluente. Por exemplo, o 1,3-diciano-4-hidroxi-2,5,6-triclorobenzeno é um dos principais metabólitos resultantes da degradação do clorotalonil (Rouchaud et al., 1988; Regitano et al., 2001), com mobilidade muito maior, além de ser 30 vezes mais tóxico que a molécula original (Cox, 1997).

CONCLUSÕES

1. O clorotalonil é um fungicida que apresenta elevada sorção, a qual está diretamente relacionada com o teor de matéria orgânica do solo.
2. A cinética de sorção do clorotalonil é constituída de duas fases: a fase rápida, que ocorre nos primeiros minutos da reação, seguida da fase lenta.
3. Quantitativamente, a fase rápida da reação é mais importante para a sorção do clorotalonil, exceto em solos arenosos com baixo teor de matéria orgânica.

LITERATURA CITADA

- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos. Campinas, IAC, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)
- CELIS, R.; CORNEJO, J.; HERMOSÍN, M.C. & KOSKINEN, W. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 61:436-443, 1997.
- CHIOU, C.T. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. In: SAWHNEY, B.L. & BROWN, K., eds. Reactions and movement of organic chemicals in soils. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.1-29.
- COMPÊNDIO de defensivos agrícolas. 4.ed. São Paulo: Organização Andrei, 1993. 448p.
- COX, C. Chlorothalonil. *J. Pest. Reform.*, 17:14-20, 1997.
- DEC, C. & BOLLAG, J.M. Dehalogenation of chlorinated phenols during oxidative coupling. *Environ. Sci. Technol.*, 28:448-490, 1994.
- FÜHR, F. Non-extractable pesticides residues in soil. In: GREENHALG, R. & ROBERTS, T.R., eds. Pesticide Science and Biotechnology. Oxford, International Union of Pure and Applied Chemistry, 1987. p.381-389.
- GAMBLE, D.S.; BRUCCOLERI, A.G.; LINDSAY, E.; LANGFORD, C.H. & LEYS, G.A. chlorothalonil in a quartz sand soil: Speciation and kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, 34:120-124, 2000.

- GREEN, R.E. & KARICKHOFF, S.W. Sorption estimate for modeling. In: CHENG, H.H., ed. Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling. Madison, Soil Science Society of America, 1990. 530p. (Am. Book Series)
- KATAYAMA, A.; ISEMURA, H. & KUWATSUKA, S. Suppression of chlorothalonil dissipation in soil by repeated applications. *J. Pest. Sci.*, 16:233-238, 1991.
- KATAYAMA, A.; ITOU, T. & UKAI, T. Ubiquitous capability to substitute chlorine atoms of chlorothalonil in bacteria. *J. Pest. Sci.*, 22:12-16, 1997.
- KAWAMOTO, K. & URANO, K. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (II) Adsorption constant to soil. *Chemosphere*, 19:1223-1231, 1989.
- KOOKANA, R.S.; AYLMOORE, L.A.G. & GERRITSE, R.G. Time dependent sorption of pesticides during transport in soils. *Soil Sci.*, 154:214-225, 1992.
- LEENHER, J.A. & AHLRICH, J.L. A kinetic and equilibrium study of the adsorption of carbaryl and parathion upon soil organic matter surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35:700-704, 1971.
- MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R. & SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. *Geoderma*, 81:305-311, 1998.
- MONTGOMERY, J.H. Agrochemicals, desk reference. 2.ed. New York, Lewis Publishers, 1997. p.101-102.
- MONTONAGA, K.; TAKAGI, K. & MATUMOTO, S. Suppression of chlorothalonil degradation in soil after repeated application. *Environ. Tox. Chem.*, 17:1469-1472, 1998.
- NAM, K. & ALEXANDER, M. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: Tests with model solids. *Environ. Sci. Technol.*, 32:71-74, 1998.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solos para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1983. 31p. (Boletim Técnico, 81)
- REDUKER, S.; UCHRIN, C.G., & WINNETT, G. Characteristics of the sorption of chlorothalonil and azinphos-methyl to a soil from a commercial cranberry bog. *Bul. Environ. Contam. Toxicol.*, 41:633-641, 1988.
- REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L.; LAVORENTI, A. & PACOVSKY, R.S. Transformation pathways of ¹⁴C-chlorothalonil in tropical soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 40:295-302, 2001.
- ROBERTS, T.; HUDSON, D.; JEWESS, P.J.; LEE, P.W. & PLIMMER, J.R. Metabolic pathways of agrochemicals. Part 2: Insecticides and fungicides. Cambridge. The Royal Society of Chemistry, 1999. p.1380-1384.
- ROUCHAUD, J.; ROUCOURT, P. & VANACHTER, A. Hydrolytic biodegradation of chlorothalonil in the soil and in cabbage crops. *Toxicol. Environ. Chem.*, 17:59-68, 1988.
- SATO, K. & TANAKA, H. Degradation and metabolism of a fungicide, 2,4,5,6-tetrachloroisoflutozin (TPN) in soil. *Biol. Fertil. Soils*, 3:205-209, 1987.
- SPARKS, D.L. Kinetics of soil chemical processes. London, Academic Press, 1989. 210p.
- SUN, T.; HASHIMOTO, T.; WADA, H. & TAKAI, Y. Effects of organic amendments on soil microbial ecosystem modified by long-term application of pesticides. *Nippon Dojohiryogaku Zasshi*, 56:31-36, 1985.
- TAKAGI, K.; WADA, H. & YAMAZAKI, S. Effect of a long term application of a fungicide, chlorothalonil (TPN) on upland ecosystem. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 37:583-590, 1991.
- VAN DER PAS, L.J.T.; MATSER, A.M.; BOESTEN, J.J.T.I. & LEISTRA, M. Behavior of metamitron and hydroxy-chlorothalonil in low-humic sandy soils. *Pestic. Sci.*, 55:923-934, 1999.
- WALKER, W.W.; CRIPE, C.R.; PRITCHARD, P.H. & BOURQUIN, A.W. Biological and abiotic degradation of xenobiotic compounds in vitro estuarine water and sediment/water systems. *Chemosphere*, 17:2255-2270, 1988.