

AVALIAÇÃO DO RESIDUAL DE TIAMETOXAM EM ARGISSOLO VERMELHO EUTRÓFICO EM CONDIÇÕES DE CAMPO

Guilherme Lemes Erthal¹, Adriano Arrue Melo¹, Fábio Joel Kochem Mallmann², Rodrigo Ferreira da Silva³, Alexandre Swarowsky¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Santa Maria – Santa Maria/BR.

² Departamento de Solos, Universidade Federal de Santa Maria - Santo Maria/BR.

³ Departamento de Ciências Agrônômicas e Ambientais, Universidade Federal de Santa Maria – Frederico Westphalen/BR.

E-mail: alexandre.swarowsky@ufsm.br

Recebido em: 25/03/2022

Aceito em: 02/09/2022

RESUMO

A crescente demanda por alimentos fez necessária a introdução de agroquímicos nas lavouras a fim de aumentar a eficiência na produção agrícola. Porém, quando utilizados incorretamente, estes produtos causam danos severos ao meio ambiente e à saúde humana. O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação do Tiametoxam (molécula muito utilizada em inseticidas desde o tratamento de sementes até o estágio avançado) em um Argissolo vermelho eutrófico, utilizado largamente para a cultura da soja na região Central, Rio Grande do Sul. Para esta avaliação, foi realizado o gradeamento do solo, a fim de deixá-lo sem vegetação, aplicação do Tiametoxam, coleta e análise de amostras para os parâmetros físico-químicos do solo e concentração residual do composto. Com a realização deste estudo, observou-se que as características do solo e meteorológicas da região favoreceram a dissipação da molécula Tiametoxam na solução do solo. A partir de 30 dias após aplicação de Tiametoxam não se verificou mais nenhum resíduo desta molécula na solução do solo.

Palavras-chave: Contaminante. Degradação. Lixiviação. Dissipação. Manejo agrícola.

1 Introdução

A busca por alimento sempre foi uma atividade prioritária para a manutenção da vida humana. Devido ao crescimento populacional, tornou-se necessário o uso de agroquímicos para suprir a demanda pela nutrição. Este fenômeno resultou em um grande desenvolvimento do setor agrícola. Porém, a fim de aumentar a produção, grandes impactos ambientais são gerados [1].

Os defensivos agrícolas foram incorporados na agricultura para suprir as necessidades do solo e prevenir e/ou eliminar pragas no cultivo. A soja é uma das culturas que mais utiliza dos agroquímicos, em comparação com outras culturas de verão como, como arroz e milho [2].

Entretanto, além do seu papel protetor das culturas agrícolas contra pragas, doenças e daninhas, os agrotóxicos podem trazer riscos à saúde humana e ao meio ambiente. A aplicação incorreta destes produtos pode causar contaminação atmosférica, do solo, das águas (superficiais e subterrâneas) e dos alimentos [3-7].

O movimento dos contaminantes no solo possui três fatores: a substância, o meio poroso e as condições ambientais. O poluente movimenta-se através de caminhos preferenciais, fato que eleva o risco de contaminação, principalmente em lençóis freáticos. O grande problema da contaminação da água subterrânea é o processo ser de longa duração [8].

É comum os agrotóxicos serem aplicados diretamente no solo sobre as plantas. Mesmo quando a aplicação é feita

do segundo modo, uma parte significativa da dose aplicada acaba chegando ao solo [9]. Essa parte fica sujeita à diversos processos que determinam o seu comportamento ambiental. O conhecimento do destino ambiental dos agrotóxicos é essencial para avaliar o seu risco e a sua periculosidade ambiental. Portanto, é de extrema importância conhecer os processos envolvidos na interação dos insumos agrícolas com o solo, a fim de minimizar os efeitos negativos que o seu uso possa causar no meio ambiente [10-11]. Os principais processos responsáveis pelo destino ambiental dos agrotóxicos no solo são sorção, degradação, escoamento superficial e lixiviação [12].

Segundo Pinheiro et al. [11], o Tiametoxam ($C_8H_{10}ClN_5O_3S$) é uma molécula utilizada em inseticida para o controle de pragas em culturas como café, soja, cana-de-açúcar [13], entre outras. Sua aplicação ocorre através de pulverização sobre as folhas, incorporação ao solo e no tratamento de sementes [14]. Devido à sua baixa sorção ao solo e elevada solubilidade em água, este produto apresenta alto potencial de contaminação ambiental, principalmente por lixiviação [15-18].

Nesse contexto, este trabalho propõe estudar a degradação do inseticida Tiametoxam em um Argissolo vermelho eutrófico, passível para a cultura de soja, na região de Santa Maria, Rio Grande do Sul, e avaliar a sua dissipação em condições de campo.

2 Metodologia

Para realizar o estudo de degradação do Tiametoxam em um Argissolo vermelho eutrófico, foi necessário caracterizar a área de aplicação, aplicar o composto e coletar as amostras. Além disso, a fim de ter resultados conclusivos sobre a dissipação do poluente, foram necessárias análises tanto do solo (textura e estrutura, pH, quantificação do carbono orgânico e matéria orgânica, capacidade de troca de cátions e curva de retenção de água) quanto do composto (extração e quantificação do Tiametoxam e sua degradação em condições laboratoriais).

2.1 Caracterização da área de aplicação

A área utilizada para o estudo pertence ao Departamento de Defesa Fitossanitária (DFS) do Centro de Ciências Rurais (CCR) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), localizada próxima ao Jardim Botânico da UFSM, (Figura 1). A parcela destinada ao estudo estava em pousio para pesquisa e contornada por outras áreas com plantação de soja já consolidada.

2.2 Cronograma de visitas e coletas

A realização do experimento ocorreu conforme o cronograma de visitas e coletas. É possível visualizá-lo, com as atividades desempenhadas nas determinadas datas, nas Tabelas 1 e 2. Para combater o aparecimento de vegetação na área de estudo, foi utilizado Glifosato para dessecar as plantas que germinavam no local demarcado. As datas em que o produto foi utilizado estão presentes no cronograma do estudo.



Figura. 1: Localização da área destinada para o estudo de dissipação do Tiametoxam.

Tabela 1: Cronograma de visitas à área de estudo.

Número da Visita	Momento da Visita	Ação
V1 (20/01/2020)	Antes da Aplicação	Localizar e demarcar a área de estudo
		Preparar solo do local ao realizar o gradeamento
V2 (24/01/2020)	Aplicação (Dia 0)	Coletar C1
		Coletar C2
		Coletar dados meteorológicos
V3 (27/01/2020)	Dia 3	Aplicar a substância
		Coletar C3
V4 (31/01/2020)	Dia 7	Coletar C4
V5 (07/02/2020)	Dia 14	Aplicar Glifosato
V6 (24/02/2020)	Mês 1	Coletar C5
V7 (24/03/2020)	Mês 2	Coletar C6
V8 (24/06/2020)	Mês 5	Coletar C7
		Coletar C8
		Aplicar Glifosato
		Coletar C9

Tabela 2: Cronograma de coleta de amostras.

Número da Coleta	Momento da Coleta	Parcela	Amostra	Número/peso mínimo das amostras	Obs
C1	Antes da Aplicação	Nenhuma	Solo	1 Kg Caracterização	'
C2	Antes da Aplicação (Dia 0)	Tratada	Solo	1 Kg Biomassa	Suavizar a superfície do solo após esta coleta
		Tratada	Núcleo	2 núcleos	'
C3	Até 1 hora depois da aplicação	Controle	Núcleo	2 núcleos	'
		Tratada	Núcleo	2 núcleos	'
C4	Dia 3	Tratada	Núcleo	2 núcleos	'
C5	Dia 7	Tratada	Núcleo	2 núcleos	'
C6	Dia 14	Tratada	Núcleo	2 núcleos	'
C7	Mês 1	Tratada	Núcleo	2 núcleos	'
C8	Mês 2	Tratada	Núcleo	2 núcleos	'
C9	Mês 5	Tratada	Núcleo	2 núcleos	'

2.3 Preparo do solo e coleta de amostras

Para a realização desta análise, o Tiametoxam deve ser aplicado em solo sem vegetação. Para isso, foi necessário gradear a área de estudo. O local foi dividido em duas parcelas de mesma área, uma para a aplicação do Tiametoxam e outra para servir de controle. O croqui simplificado para as parcelas tratada e de controle está disposto na figura 2.

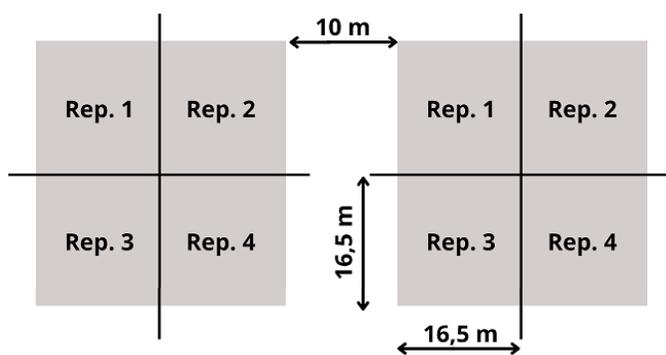


Figura.2: Esquema de distribuição das parcelas na área de estudo.

Com as áreas demarcadas, foi retirada uma amostra representativa da área. Essa amostra foi encaminhada para o Laboratório de Análise de Solos da UFSM (LAS) para realizar a caracterização dos seguintes parâmetros: pH; Matéria orgânica;

Capacidade de troca de cátions; Capacidade máxima de retenção de água.

Amostras para caracterização de solo foram retiradas com trado até 20cm de profundidade. Já as amostras para a análise residual do Tiametoxam foram retiradas com anéis de amostra preservada, entre 10 e 30cm de profundidade.

O Tiametoxam foi aplicado no terreno através de um pulverizador manual calibrado, como mostra a Figura 3. A aplicação foi feita de forma que a parcela recebesse a concentração máxima de 675g ha⁻¹.



Figura 3: Aplicação do Tiametoxam no solo através de pulverização.

Após a aplicação, foram coletados diariamente os seguintes dados climatológicos: Temperatura do ar; Cobertura de nuvens; Velocidade dos ventos; Precipitação total; Temperatura do solo a 10cm de profundidade.

Estes dados foram coletados do site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e da Estação Meteorológica de Santa Maria, situada no campus da UFSM.

A cada coleta, duas amostras preservadas de solo foram retiradas de cada parcela. Logo após a aplicação, uma primeira amostragem foi realizada após o tratamento do solo, em uma profundidade de até 10cm. As amostras retiradas para análise residual de Tiametoxam foram acondicionadas a -18°C, as demais foram mantidas à temperatura ambiente até a sua análise.

Após a última coleta do estudo, as amostras foram enviadas para análise de concentração do Tiametoxam. Para o processo de transporte dos núcleos de solo, as amostras foram ensacadas, lacradas e etiquetadas.

2.4 Determinação da textura do solo

A determinação da textura do solo foi realizada conforme Tedesco et al. [19]. Primeiramente, foi necessário

separar a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) dos calhaus e cascalhos presentes no solo. Para isso, toda a amostra foi seca em uma estufa com temperatura inferior a 40°C. Todas as frações do solo foram misturadas, foi separado uma quantidade de 400g, que foi destorroado manualmente com rolo de madeira e passados na peneira n° 10. A mostra permaneceu na estufa a 105°C por uma hora. Após isso, o solo foi passado por peneira n° 3/4, a fração retida representa a constituição de cascalho e calhaus.

Para separar as frações de argila, silte e areia, foi colocado 25g de TFSA em um frasco 'snap-cap', adicionado 150ml de NaOH 0,167 mol L⁻¹ com o auxílio de uma proveta, e misturado manualmente para então deixar a solução em repouso por 6 h. A amostra foi colocada em uma mesa agitadora Shaker por 8 horas (120 oscilações por minuto e com o frasco deitado). Ao final desse período, o frasco foi agitado manualmente e deixado em descanso por 40 segundos, para então transferir o sobrenadante à um frasco de sedimentação com o dreno fechado. A areia restante no frasco foi lavada três vezes, com um total de 350ml de água destilada. A cada fração de lavagem, antes de transferir a solução para o vaso de sedimentação, foi preciso esperar 40 segundos para realizar a ação. O conteúdo do vaso foi agitado e só então começou-se a marcar o tempo de sedimentação (3 h 22 min).

Após o tempo especificado, o dreno foi aberto. A parte sólida foi acomodada em um frasco "snap-cap" e colocada para secar em uma estufa a 105°C, enquanto a porção líquida foi coletada em um cilindro, que foi agitado e inserido um densímetro de Bouyoucos para realizar a leitura (L1). Também foi medida a temperatura do líquido para a correção da leitura (ct). Após esse momento, o sólido foi passado em uma peneira n° 270. A fração retida foi pesada (P1).

Para determinar a porcentagem de areia, silte e argila, foram utilizadas as equações a seguir. É preciso lembrar que para a correção da leitura do densímetro, o valor de (ct) corresponde à 0,36 para cada °C acima de 20°C da temperatura do líquido. O resultado deve ser expresso em número inteiro (% m m⁻¹).

2.5 Análise do pH do solo

A análise do pH do solo foi feita segundo Tedesco et al. [19]. Utilizou-se 10 ml de solo seco, adicionado 10 ml de água destilada. A solução foi agitada e deixada em repouso por trinta minutos. Após esse período, houve nova agitação da mistura para então realizar a medição com o pHmetro.

2.6 Quantificação da Matéria Orgânica

Para quantificar a matéria orgânica no solo, foi utilizado o método da Perda de Massa por Ignição (PMI), que consiste na determinação gravimétrica do C transformado em CO₂, estimado pela massa volatilizada de solo seco submetido à altas temperaturas [20]. Além disso, o método da combustão seca é considerado o mais preciso para determinar essas características do solo [20].

As amostras foram secas em estufa (50°C, 48h), moídas e peneiradas (abertura de malha de 2mm). Foram utilizados graus, sendo as pesagens efetuadas em balança analítica. Os Graus foram aquecidos em mufla (360 ± 2°C, 2h) com circulação de ar e deixados esfriar para pesagem. Após a pesagem (tara), foram pesadas as amostras de solo (1,5 cm³). A seguir, essas amostras foram secas em estufa (105 ± 2°C, 2h) e, após esfriar, pesadas novamente. Na sequência, as amostras foram aquecidas em mufla (360 ± 2°C, 2h) e, depois de esfriadas, pesadas novamente. O teor de Matéria Orgânica foi calculado conforme a equação a seguir:

$$C = \frac{100 * (\text{peso grau} + \text{peso solo } 105^{\circ}\text{C}) - (\text{peso grau} + \text{peso solo } 360^{\circ}\text{C})}{(\text{peso grau} + \text{peso solo } 105^{\circ}\text{C}) - \text{peso grau}}$$

Onde:

[C]=teor de matéria Orgânica, em porcentagem.

2.7 Medição da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A determinação da CTC foi realizada conforme Tedesco et al. [19] através de soluções não tamponadas. Nesse método, são utilizados sais neutros para extrair os cátions. Como a CTC varia com o pH do solo, é preferível avaliar esse parâmetro com uma solução de concentração próxima à da solução do solo. Um valor aproximado de CTC pode ser obtido pela soma dos teores de cátions de Ca, Mg, Al e Mn trocáveis, extraídos por KCl 1mol L⁻¹, além dos cátions de K e Na disponíveis extraídos por sCl P-A. Desse modo, a CTC do solo pode ser descrita através da equação a seguir, expressa em (cmolc dm⁻³), enquanto a saturação de bases é descrita por B e expressa em porcentagem:

$$CTC = Ca + Mg + Al + K + Na + Mn$$

$$V = \frac{Ca + Mg + K + Na}{CTC} \times 100 \quad (B)$$

2.8 Construção da Curva de Retenção de água no solo

A realização da curva de retenção de água foi realizada seguindo Kimble et al. [21]. Sabe-se que a retenção de água no solo representa a energia de ligação da água ao solo, uma consequência das forças gravitacional e capilar e das propriedades de superfície dos minerais e matéria orgânica, que apresentam capacidade de adsorção de água.

2.9 Extração e quantificação do tiametoxan

Para realizar a extração do Tiametoxam nas amostras de solo, foi utilizada a metodologia de Embrapa et al. [22]. Foram pesadas 100 g de solo e foi adicionado 200 mL de acetona em um Erlenmeyer de 500mL com tampa. O frasco foi agitado por duas horas em mesa agitadora shaker e deixado em repouso por duas horas. Foi retirada uma alíquota de 50 mL do sobrenadante, transferida à um balão volumétrico de fundo redondo para evaporação da acetona em rotaevaporador.

A fase aquosa restante foi transferida para um funil de separação, que foi preenchido com água destilada até alcançar o volume de 20 mL. O Tiametoxam foi extraído da fase aquosa por meio de três partições sucessivas com 20mL de diclorometano, com a fase orgânica coletada em balão de fundo redondo.

Após a evaporação do diclorometano, os resíduos foram transferidos para cromatoplasas de sílica gel e separados utilizando como fase móvel uma mistura de acetonitrila:diclorometano (1:3). O Tiametoxam foi removido da sílica com a aplicação de 20 mL de acetona, eliminada novamente no rotaevaporador. Os resíduos foram transferidos para 1mL da mistura de acetonitrila:água ultrapura (2:8), passada em filtro de 0,45 µm antes da análise. A determinação quantitativa do Tiametoxam foi feita por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

3 Resultados e discussões

3.1 Dados Meteorológicos

Foram coletados dados meteorológicos de precipitação, nebulosidade, velocidade média do vento, temperatura média do ar e do solo. Estes dados estão representados na Figura 4, onde a seta vermelha representa o dia de aplicação do Tiametoxam, enquanto as setas verdes correspondem aos dias de coleta do solo. Santa Maria possui uma precipitação média anual de 1700 mm. Todavia, no ano de 2020, a precipitação anual foi de 1314,3 mm, ou seja, nesse ano houve um déficit de 385,7 mm de chuva, um ano de estiagem para o estado.

Entretanto, nos três dias anteriores à aplicação do Tiametoxam, houve a precipitação de 73,6 mm de chuva, fato que pode ter saturado grande parte dos poros do solo, e com a aplicação do composto e suas características, pode ter ocorrido um favorecimento à sua lixiviação devido à grande disponibilidade de solvente no solo, além do fato que esse volume precipitou após o gradeamento do local, então o impacto da gota da chuva com o solo pode ter formado uma camada compactada do substrato em sua superfície, fato que pode ter dificultado a percolação do Tiametoxam, e facilitado a sua lixiviação nas chuvas subseqüentes, junto com o escoamento superficial.

Visto que a aplicação do Tiametoxam foi feita através de pulverização, a velocidade do vento no dia desta atividade pode indicar se houve perdas na aplicação do pesticida. Além disso, sabe-se que em dia com ventos mais fortes e frequentes, a evapotranspiração tende a ser maior. Visto que a velocidade média do vento no dia da aplicação foi de 1,6 m s⁻¹, um valor relativamente baixo, é possível concluir que as perdas do Tiametoxam foram muito baixas.

A nebulosidade corresponde de maneira inversamente proporcional à insolação no local. As plantas expostas à uma maior quantidade de radiação apresenta maior incremento de biomassa [23]. Além disso, há uma maior absorção de carbono por parte das plantas quando há um nível intermediário de nebulosidade, visto que a radiação solar chega em níveis mais baixos no solo [24]. No dia da aplicação do Tiametoxam, a nebulosidade estava com valor de 30%, porém como o solo estava sem vegetação, os efeitos supracitados não puderam ser avaliados (Figura 4). Uma interação possível de ter ocorrido foi a da radiação solar com os microorganismos presentes no substrato desprotegido, além da interação com a temperatura, visto que a nebulosidade pode agir de forma semelhante à

cobertura no solo, interferindo na irradiação, e por consequência, na amplitude térmica, tanto do ar quanto do solo [25].

Com relação à temperatura do solo, sabe-se que ela é fundamental ao desenvolvimento do sistema solo-planta, e que a presença de vegetação no substrato atenua a sua temperatura. Porém, quando não há vegetação sobre o substrato, o contrário ocorre, ou seja, a temperatura do solo passa a ser maior que a temperatura do ar, como ocorreu na área de estudo. Vale salientar, que ao final do período do estudo, a limpeza do local de coletas não foi feita, e isso acarretou o ressurgimento da vegetação. Esse período de ressurgimento ocorre no mesmo período em que os valores de temperatura do ar e do solo se invertem, como pode ser visto na Figura 4. A temperatura também está intimamente ligada com a atividade microbiana. Como o início do estudo ocorreu nos meses com temperatura mais elevada, é possível sugerir que a alta atividade dos microorganismos do solo auxiliou na degradação do Tiametoxam.

3.2 Caracterização do Solo

O Laudo de Análise do Solo pode ser visualizado na Tabela 3. Verifica-se que o solo apresenta textura mediana, com uma boa Capacidade de Troca Catiônica, pH comum para a região com disponibilidade razoável de nutrientes.

Tabela 3: Laudo da análise de solo da área experimental. Fonte: Laboratório de Análise de Solos (LAS – UFSM), 2021.

Laudo de Análise do Solo										
Diagnóstico para acidez do solo e calagem										
pH água 1:1	Ca	Mg	Al	H+Al	CTC efet.	Saturação (%)		Índice SMP		
5,6	5,5	2,8	0	3,5	8,7	Al	Bases	0	71,2	6,2
						cmolc/dm ³				
Diagnóstico para macronutrientes e recomendação de adubação NPK-S										
% MO	% Argila	Textura	S	P-Mehlich	C Total	K	CTC pH7	K		
3,2	22	3	11,8	11,8	-	0,368	12,2	mg/dm ³		
								cmolc/dm ³		
Diagnóstico para micronutrientes e relações molares										
Cu	Zn	B	Fe	Mn	Na	Relações Molares				
0,95	1,05	0,52	-	-	-	Ca/Mg	(Ca+Mg)/K	K/(Ca+Mg)%		
						2	22,6	0,128		

3.1 Textura

Os resultados dessa análise apresentaram os valores de 22% de argila, 74% de areia e 3% de silte. Esses valores correspondem com a textura média de um Argissolo Vermelho Eutrófico, e classifica o solo como franco argilo arenoso, de

acordo com a Figura 3. É importante lembrar que essa análise foi feita em uma camada de transporte de argila do solo para sua camada inferior, assim, há baixa presença de argila, devido à perda dessa substância, porém em sua camada seguinte, por ter recebido a argila da sua camada superior, a porcentagem dessa substância tende a ser maior, e, portanto, há alteração na sua textura.

Diante desses resultados, é possível concluir que devido à alta porcentagem de areia, há predominância dos macroporos, fato que possibilita um grande fluxo de ar e água no seu interior. Já as camadas inferiores, por apresentarem maior quantidade de argila, e consequentemente mais microporos, têm como característica uma maior retenção de água. Assim, é possível inferir que o fluxo subsuperficial em um Argissolo vermelho eutrófico fica concentrado de sua camada orgânica, próximo da superfície até a camada onde houve a perda de argila, visto que sua camada inferior apresenta alta concentração dessa substância e, portanto, enorme resistência ao fluxo de água.

3.1 pH

Em análises por ressonância magnética nuclear em água, o Tiametoxam se apresentou mais estável em pH 4,0, onde exibiu mudanças significativas no espectro apenas após quatro meses. Em pH 7,0, houve mudanças no espectro após cinco semanas, porém apenas 3% do total do composto foi degradado nessa acidez em três meses. Entretanto, em pH 9,0 as mudanças no Tiametoxam ocorreram em 3 dias de experimento [25].

Com o conhecimento desse comportamento relativo ao pH, e de posse das demais características do Tiametoxam (baixa afinidade com a fase sólida do solo, polaridade relativamente alta e baixo coeficiente de sorção), é possível supor que, para o pH encontrado, em um solo sem vegetação para auxiliar na adsorção do composto, o Tiametoxam deve permanecer disponível em solução com a água, e ser lixiviado para os mananciais hídricos.

3.1 Matéria Orgânica e Capacidade de Troca Catiônica

O percentual de matéria orgânica foi de 3,2%. Já em relação à CTC, a fim de utilizar valores semelhantes aos obtidos em situações de campo, foi considerada a análise da CTC efetiva (8,7 cmolc dm⁻³).

Estudos demonstram que a sorção de compostos não-iônicos em solos ocorre em sua maioria na matéria orgânica presente nos mesmos [26-28]. A sorção de pesticidas em solos

pode ser expressa pelo coeficiente de distribuição (k_d) do composto entre as fases sólida e líquida do solo ($k_d = \text{concentração do composto sorvido ao solo}/\text{concentração do composto na solução de equilíbrio}$) [28]. Chiou [29] mediu a sorção de compostos não-ionizáveis nos solos ingleses, e observou uma correlação entre o valor k_d do composto, o coeficiente de partição entre octanol e água (k_{ow}) e o teor de matéria orgânica no solo. Essa observação evidencia que a sorção de pesticidas no solo ocorre principalmente devido à sua partição hidrofóbica na matéria orgânica do solo [30].

Quanto ao comportamento do Tiametoxam com relação à sorção no solo, Urzedo et al. [31] encontrou uma relação linear de 0,92 entre os valores de k_d e os teores de matéria orgânica no solo. Ela conclui que referente a este composto, não só a quantidade, mas também a natureza da matéria orgânica e dos atributos do solo afetaram a sorção do Tiametoxam nos substratos.

Para solos com teores semelhantes em matéria orgânica, latossolos e argissolos apresentam valores maiores de k_d , se comparado com os demais substratos estudados. Os latossolos possuem concentrações mais elevadas de óxidos de ferro e alumínio, que ligados à matéria orgânica do solo neutralizam as cargas negativas do composto orgânico. É possível interpretar, portanto, que nesses solos a matéria orgânica apresentaria uma menor tendência à solvatação pela água, fato que permite maior interação com as moléculas do Tiametoxam, e explica os maiores valores de k_d nesses substratos. Além disso, esses dois solos apresentam uma matéria orgânica mais polar, fato que facilitaria a sorção do composto [31].

É importante ressaltar que um baixo coeficiente de sorção é vantajoso em relação à absorção do composto pelo sistema radicular das plantas. Porém, na ocorrência de chuvas intensas após a sua aplicação, o Tiametoxam pode ser lixiviado e contaminar o sistema hídrico local [31].

Quanto à calagem e fosfatagem do solo, a primeira provoca maior dispersão da matéria orgânica no solo e, conseqüentemente, mais sítios para interação com o Tiametoxam, já que o íon Ca^+ liga-se aos íons negativos da matéria orgânica e a torna mais disponível para a interação com o composto. Já a fosfatagem reduz a sorção do Tiametoxam, pois ocorre a competição entre o íon $[\text{PO}_4]^{3-}$ com os ânions da matéria orgânica pelos cátions dos óxidos de ferro e alumínio, e têm prioridade. Assim, o fosfato aumenta os sítios negativos da matéria orgânica, a torna mais suscetível à solvatação em água, indisponível para interação com o Tiametoxam. Com relação aos

minerais do solo, a sorção do composto em hematita, goethita e caulinita é ínfima. Portanto, a sorção de Tiametoxam em solos com esses minerais em abundância depende do teor e da natureza da matéria orgânica presente nesses substratos [31].

Ao considerar que a porcentagem de matéria orgânica do Argissolo vermelho eutrófico estudado é de 3,2%, é possível perceber que essa é uma taxa mediana. Portanto, é possível admitir que a sorção do Tiametoxam nesse solo, para essas condições de matéria orgânica, seria pequena, e parte da molécula ficaria disponível na solução aquosa do solo, com chances de ser lixiviado.

É importante ressaltar que a porcentagem de matéria orgânica no solo apresenta-se diretamente proporcional à CTC no solo, ou seja, quanto mais composto orgânico houver, maior será a capacidade do solo de reter cátions. Os minerais de argila normalmente apresentam CTC de 10 a 150 cmolc kg^{-1} , já os sesquióxidos de ferro e alumínio possuem CTC e 2 a 5 cmolc kg^{-1} . Além disso, quanto mais subdividido foi o material do solo, maior será a superfície específica, e maior será a CTC do solo [32]. Assim, é possível supor que quanto maior a CTC no solo, maior será a sorção do Tiametoxam se os teores de matéria orgânica forem satisfatórios.

3.1 Curva de Retenção de Água no solo

Os resultados das análises da construção da curva de retenção de água podem ser observados na Tabela 4. As quatro últimas linhas da tabela representam os valores obtidos de conteúdo gravimétrico e volumétrico para as duas tensões aplicadas sobre as amostras, todas em porcentagem. Assim, o valor apresentado na tabela representa a porcentagem da massa/volume de água contida na massa/volume total do solo. Como esperado, com o aumento da tensão esses valores diminuiriam, visto que havia uma força externa maior provocando a perda de água da amostra.

Já o aumento dos conteúdos gravimétricos e volumétricos com o aumento da profundidade de coleta ocorrem devido a vários fatores. Na profundidade de 15 cm, o solo apresenta uma concentração maior de matéria orgânica, fato que promove uma maior agregação da fase sólida do solo. Além disso, essa é uma profundidade considerada pequena, e, portanto, pode ser revolvida com facilidade, fato que aera e descompacta esse sítio do substrato. Porém aos 100 cm de profundidade, a matéria orgânica presente é quase nula, e não há a possibilidade de revolvimento.

Tabela 4: Valores encontrados para a curva de retenção de água para o mesmo solo, em duas profundidades.

CURVA DE RETENÇÃO DE ÁGUA NO SOLO		
Dados	15 cm	100 cm
Massa Anel (g)	86,15	85,43
Massa Amostra a Campo (g)	279,46	276,70
Massa Amostra Saturada (g)	291,41	286,55
Massa Amostra Tensão 60 cm.c.a (g)	283,83	280,60
Massa Amostra Tensão 100 cm.c.a (g)	282,48	279,84
Massa Amostra Seca (g)	249,50	238,87
Diâmetro Anel (cm)	5,70	5,70
Altura Anel (cm)	4,00	4,00
CGAi 60 cm.c.a (%)	21,02	27,20
CVAi 60 cm.c.a (%)	33,65	40,90
CGAi 100 cm.c.a (%)	20,19	26,70
CVAi100 cm.c.a (%)	32,33	40,16

É a diferença de textura entre as duas profundidades do solo que explica essa variação nos resultados. Isso acontece, pois, a camada mais superficial apresenta um coeficiente maior de areia, que implica em uma quantidade maior de macroporos nessa região do solo. Esses macroporos perdem a água armazenada de forma relativamente simples, sem que seja necessária uma alta de tensão. Porém, a camada mais profunda do solo recebe a fração argila da sua camada superior. A argila é intimamente ligada com os microporos, que armazenam a água e demandam muito mais tensão para que ela seja retirada. Assim, mesmo que a mesma tensão seja aplicada às duas amostras simultaneamente, a fração mais profunda do solo sempre perderá uma quantidade menor de água, devido ao maior número de microporos na sua constituição.

3.1 Análise Residual de Tiametoxam

A coleta no dia 0, uma hora após a aplicação do composto e em uma camada superficial do solo, apresentou uma alta concentração de Tiametoxam. O valor encontrado na parcela de controle, mesmo que pequeno, pode ser explicado por uma pequena parcela do pesticida pulverizado, que foi carregado pelo vento e depositado no local, mas logo depois foi lixiviado, visto que os valores seguintes para essa parcela não apresentaram residual do composto.

Apesar de tender a zero, a concentração do Tiametoxam apresentou um pico de residual no 14º d.a.a. Apesar de as coletas serem feitas em uma única parcela, a área dela é representativa, e as coletas foram feitas randomicamente dentro do local demarcado, a fim de não repetir o mesmo ponto ou mesmo utilizar somente um local dentro dessa área. Portanto, é possível

que neste dia a coleta tenha sido feita em uma área com maior concentração do composto, já que a aplicação foi feita com pulverizador manual, portanto a aplicação pode ter sido irregular em alguns pontos da parcela.

A redução do residual do Tiametoxam entre os dias 0 e 3 pode ser explicada pela alta concentração de água no solo, já que como foi visto anteriormente, os parâmetros do solo estudado não apresentaram características que propiciariam uma rápida degradação do Tiametoxam, e como houve uma chuva intensa nos dias anteriores à aplicação, o composto pode ter ficado disponível para interação com a água e ter sido lixiviado em grande parte conforme ela foi escoando pelo terreno. Outra teoria é que na presença de água e altas temperaturas, os microorganismos do solo encontraram um ambiente que favoreceu a degradação do Tiametoxam.

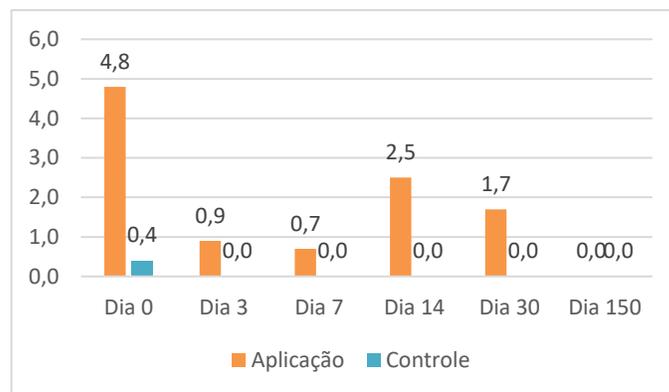


Figura. 5: Concentração de Tiametoxam ($\mu\text{g kg}^{-1}$) entre as parcelas de aplicação e controle.

Ao final do período do estudo, houve germinação e desenvolvimento de plantas no local, esse fato pode ter diminuído o residual do Tiametoxam, que já deveria estar baixo pelo tempo do estudo, pois o composto poderia ficar adsorvido no sistema radicular das plantas.

2 Conclusão

A partir da realização deste estudo, foi possível compreender a dinâmica físico-química do solo e o comportamento da molécula Tiametoxam nas diferentes condições meteorológicas. A molécula Tiametoxam se dissipou rapidamente no solo e/ou atmosfera. Após 30 dias da aplicação do inseticida não foi encontrado nenhum resíduo da molécula Tiametoxam no solo. As condições meteorológicas e de solo que

mais favoreceram a dissipação foram: alto índice pluviométrico, o alto conteúdo de água no solo, alta temperatura do solo, baixo conteúdo de Matéria Orgânica, baixa CTC, textura franco argilo arenosa. Assim, recomenda-se muito cuidado na aplicação de defensivos agrícolas, respeitando condições meteorológicas e de solo.

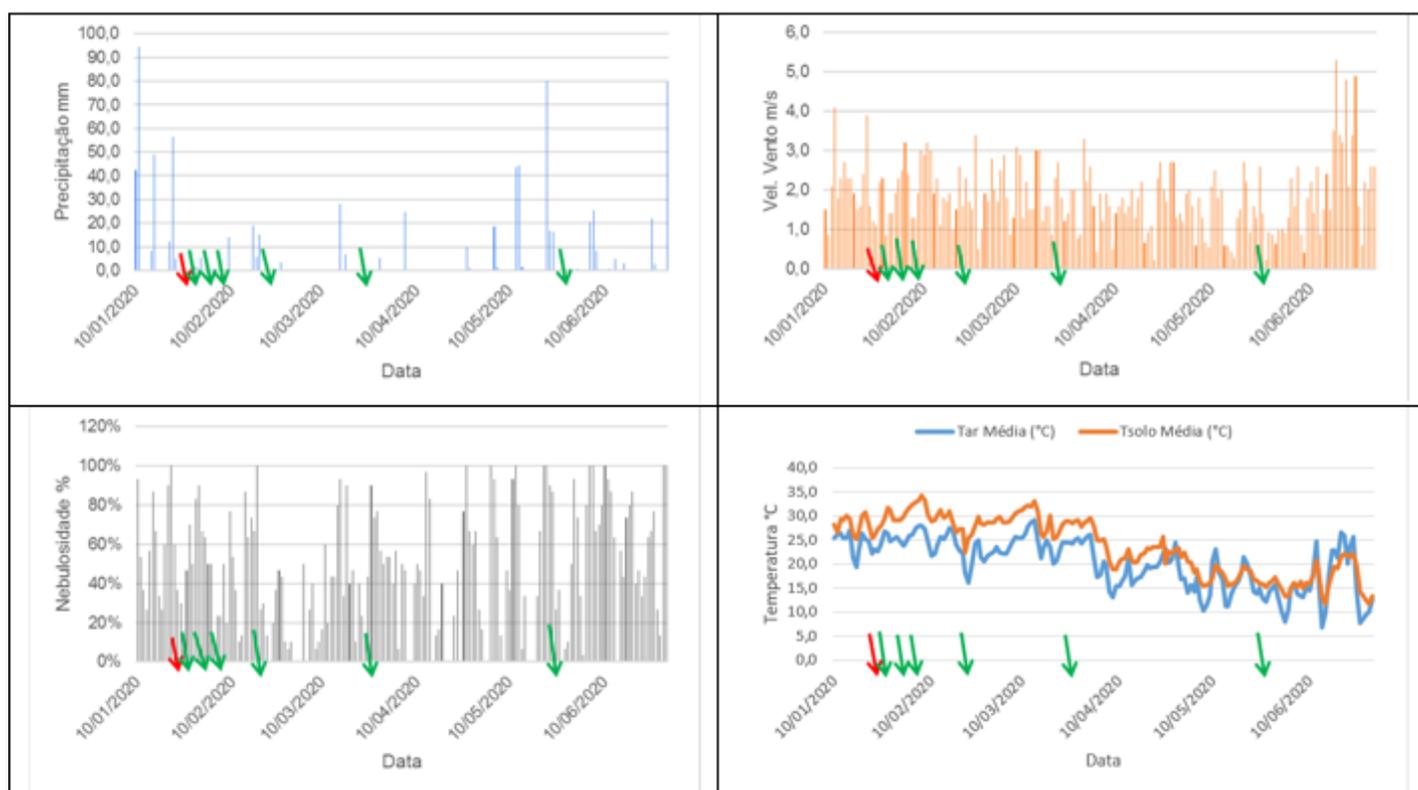


Figura 4: Gráficos de precipitação, nebulosidade, velocidade média do vento e temperatura média do ar e solo.

EVALUATION OF THIAMETHOXAM RESIDUAL IN EUTROPHIC RED ARGISSOLUN IN FIELD CONDITIONS

ABSTRACT: The growing demand for food made it necessary to introduce agrochemicals to increase agricultural production efficiency. However, when used incorrectly, these products cause severe damage to the environment and human health. The objective of this work was to evaluate the residual of thiamethoxam (molecule widely used in insecticides from seed treatment to the advanced stage) in a eutrophic red Argisol, widely used for soybean cultivation in the Central region, Rio Grande do Sul. For this evaluation, soil harrowing was carried out, in order to leave it without vegetation, application of Thiamethoxam, collection and analysis of samples for the physical-chemical parameters of the soil and residual concentration of the compost. With the accomplishment of this study, it was observed that the soil and meteorological characteristics of the region favored the dissipation of the thiamethoxam molecule in the soil solution. From 30 days after application of Thiamethoxam, there was no more residue of this molecule in the soil solution.

Keywords: Contaminant. Degradation. Leaching. Dissipation. Agricultural management.

REFERÊNCIAS

- [1] MELLO, P. C. M. **Biodegradação de Diuron por microorganismos isolados da cana de açúcar**. 2004. 31p. Monografia de conclusão de curso (TCC) - Química Industrial Instituto Municipal de Ensino de Assis.
- [2] VEIGA, M. M. **Agrotóxico: Eficiência econômica e injustiça socioambiental**. Ciência e Saúde Pública, nº 001, 2007, Rio de Janeiro, Associação Brasileira de pós-graduação em saúde pública coletiva. Vol. 12 p. 145-152.
- [3] CASEY, F.X.M.; JAYNES, D.B.; HORTON, R.; LOGSDON, S.D. **Comparing field methods that estimate mobile-immobile model parameters**. Soil Science society of america journal, v63. P800-806, 1999.
- [4] PYE, V.; PATRICK, R.; QUARLES, J. **Ground water quality in the United States**. University of Pennsylvania Press, Philadelphia, 1983.
- [5] SPADOTTO, C. A. **Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxico**. Revista núcleo de pesquisa interdisciplinar, 2006, São Manuel, Brasil, P.9.
- [6] SARAIVA, A. S.; SARMENTO, R. A.; RODRIGUES, A. C. M.; CAMPOS, D.; FEDOROVA, G.; ZLÁBEK, C.; GRAVATO, C.; PESTANA, J. L. T.; SOARES, A. M. V. M. **Assessment of thiamethoxam toxicity to *Chironomus riparius***. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, vol. 137, pag. 240-246.
- [7] TOSI, S.; BURGIO, G.; NIEH, J. C. **A common neonicotinoid pesticide, thiamethoxam, impairs honey bee flight ability**. Scientific Reports, 2017, vol. 7, artigo nº 1201.
- [8] FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**. Macmillan Company. Michigan University, 1993, 458p.
- [9] CHAIM, A.; VALARINI, P. J.; OLIVEIRA, D. A.; MORSOLETO, R. V.; PIO, L. C. **Avaliação de perdas de pulverização em culturas de feijão e tomate**. Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, boletim de pesquisa 2, 1999. 29p.
- [10] BERGSTRÖM, L.; BÖRJESSON, E.; STENSTRÖM, J. **Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and clay soil**. Journal of Environmental Quality, v. 40, p.98-108, 2011.
- [11] PINHEIRO, A.; MORAES, J. C. S.; SILVA, M. R. **Pesticidas no perfil do solo em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 15, p.533-538, 2011.
- [12] SCORZA JÚNIOR, R. P. **Pesticidas, agricultura e recursos hídricos**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2006. 9p. Circular Técnica, 12.
- [13] RAMASUBRAMANIAN, T.; PARAMASIVAM, M.; JAYANTHI, R. **Rapid and sensitive analytical method for simultaneous determination of imidacloprid and thiamethoxam residues in soils of sugarcane ecosystem by reversed-phase HPLC**. Water, Air, & Soil Pollution, 2012, vol. 223, pag. 6045-6050.
- [14] TELÓ, G. M.; SENSEMAN, S. A.; MARCHESAN, E.; CAMARGO, E. R.; JONES, T.; McCAULEY, G. **Residues of thiamethoxam and chlorantraniliprole in rice grain**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, pag. 2119-2126.

- [15] ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**. 7.ed. São Paulo: Organizações Andrei, 2005. 1141p.
- [16] HILTON, M.; JARVIS, T. D.; RICKETTS, D. C. **The degradation rate of thiamethoxam in European field studies**. *Pest Management Science*, 2015, vol. 72, pag. 388-397.
- [17] VALENTE, M. G. J.; del REFUGIO, C. C. M.; ARTURO, R. L. D.; JOAQUÍN, M. G.; FABIOLA, L. R.; RAÚL, L. O. O. **Impact of thiamethoxam in papaya cultivation (*Carica papaya* Linnaeus) in rotation with Watermelon (*Citrullus lanatus*) crops**. *Agriculture*, 2019.
- [18] dos SANTOS, G. M. A. D. A.; NEVES, A. A.; de QUEIROZ, M. E. L. R.; de QUEIROZ, V. T.; RIBEIRO, C. A. A. S.; REIS, E. L.; PAIVA, A. C. P.; de CARVALHO, J. R.; da SILVA, S. F.; JUVANHOL, R. S.; MOREIRA, T. R.; TEIXEIRA, L. J. Q.; SARAIVA, S. H.; COSTA, A. V.; MARTINS, C. A. da S.; PIRES, F. R.; CURTY, T. A.; FILHO, P. A. G.; de SOUZA, M. H.; JUNIOR, W. C. de J.; dos SANTOS, A. R. Potential risk of agrochemical leaching in areas of edaphoclimatic suitability for coffee cultivation. *Water*, 2022.
- [19] TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Departamento de Solos UFRGS, 1995. 174p.
- [20] SCHULTE, E. E.; HOPKINS, B. G. **Estimation of soil organic matter by weight loss- n-ignition**. In: MAGDOFF, F.R.; TABATABAI, M.A. & HANLON Jr., E.A., eds. *Soil organic matter: Analysis and interpretation*. Madison, SSSAASA, 1996. p.21-31.
- [21] KIMBLE, J. M.; LAL, R.; FOLLETT, R. F. **Methods for assessing soil C pools**. In: LAL, R.; KIMBLE, J.M.; FOLLETT, R.F. & STEWART, B.A., eds. *Assessment methods for soil carbon*. Advances in soil science. Boca Raton, CRC Press, 2001. p.3-12.
- [22] EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 3. Ed. Brasília, DF: Embrapa, 2017. 573p.
- [23] URZEDO, A. P. F. M.; RIGITANO, R. L. O.; GUERREIRO, M. C.; CASTRO, N. R. A. **Dissipação do inseticida tiametoxam em solos da região de Lavras-MG**. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v.16, p.31-38, 2006a.
- [24] GUARIZ, H. R.; SILVA, P. A.; PEZZOPANE, J. E. M.; JUNIOR, W. C. de J. **Influência da nebulosidade induzida no desenvolvimento inicial de soja**. XV Congresso Brasileiro de Agrometeorologia. Aracaju. 2007.
- [25] AGUIAR, L. J. G.; COSTA, J. M. N.; ROBERTI, D. R.; FERREIRA, W. P. M.; TEICHRIEB, C.; FISCHER, G. R.; OLIVEIRA, E. C.; MORAIS, O. L. L. **Efeitos da nebulosidade na absorção de carbono em uma cultura de milho em Cruz Alta, RS**. *Revista Ciência e Natura*, Santa Maria. Ed. Esp. 2013. p. 303-305.
- [26] BERGAMASCHI, H.; BERGONCI, J. I. **As plantas e o clima: princípios e aplicações**. Agrolivros, Guaíba. 2017, 351p.
- [27] GAÁL, F.; GUZSVÁNY, V.; CSANÁDI, J. **NMR study of the influence of pH on the persistence of some neonicotinoids in water**. *Acta Chim. Slov.* Vol. 53:52-57, 2006.
- [28] BRIGGS, G. G. **Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor**. *Journal of Agriculture and food chemistry*, v. 29, n. 6, p. 1050-1059, 1981.
- [29] CHIOU, C. T. **Roles of organic matter, minerals and moisture in sorption nonionic compounds and pesticides by soil**. In: MacCARTHY, P.; CLAPP, C. E.; MALCOLM, R. L.; BLOOM, P. R. (Ed.). *Humic substances in soil and crop sciences: selected readings*. Madison: ASA/SSSA, 1990. p. 111-149.
- [30] CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. **Reações da matéria orgânica**. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. (Ed.). *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais*. Porto Alegre: Gênese, 1999. p. 69-89.
- [31] URZEDO, A. P. F. M.; RIGITANO, E. L. O.; LIMA, J. M.; CASTRO, N. R. A.; **Sorção do inseticida Tiametoxam em solos da região de Lavras-MG**. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v.16, p. 71-80, 2006b.
- [32] ANDA (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS). **Interpretação de análise de solo: Conceitos e aplicações**. Boletim técnico n.2. 2004.