

**INFLUÊNCIA DA POLARIDADE DE
PESTICIDAS NÃO-IÔNICOS SOBRE SUA
SORÇÃO EM UM LATOSSOLO**

LENIN PIASAROLO

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LENIN PIASAROLO

**INFLUÊNCIA DA POLARIDADE DE PESTICIDAS
NÃO-IÔNICOS SOBRE SUA SORÇÃO EM UM LATOSSOLO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador
Prof. Dr. Renê Luís de Oliveira Rigitano

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2006

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Piasarolo, Lenin

Influência da polaridade de pesticidas não-iônicos sobre sua sorção
em um Latossolo / Lenin Piasarolo. -- Lavras : UFLA, 2006.

41 p. : il.

Orientador: Renê Luis de Oliveira Rigitano.
Dissertação (Mestrado) – UFLA.
Bibliografia.

1. Solo 2. Sorção. 3. Lixiviação. 4. Pesticida. 5. Fator de retenção.
6. logKow. 7. Constante de Freundlich 8. Constante de distribuição.
I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-632.951

LENIN PIASAROLO

**INFLUÊNCIA DA POLARIDADE DE PESTICIDAS
NÃO-IÔNICOS SOBRE SUA SORÇÃO EM UM LATOSSOLO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Agroquímica e Agrobioquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 23 de fevereiro de 2006

Prof. Dr. Mário César Guerreiro UFLA

Prof. Dr. José Maria de Lima UFLA

Prof. Dr. Renê Luís de Oliveira Rigitano
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

A Deus,

pelo dom precioso da vida, por mais essa etapa vencida.

AGRADEÇO.

À minha irmã Solange (In memoriam),

**que me deixou o maior e mais belo exemplo de amor à
vida que já conheci.**

DEDICO.

A meus filhos,

**Lara e Vítor, e à minha esposa Mari'Selma, cujo carinho,
estímulo e amor foram as armas de minha vitória.**

OFEREÇO.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização do curso.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química, pelos ensinamentos, amizade e auxílio durante o tempo de convivência.

Ao meu orientador, professor Renê Luís de Oliveira Rigitano, minha admiração e respeito por seus conhecimentos, competência e profissionalismo e minha gratidão por sua incansável dedicação e seu incentivo durante todo o curso de mestrado.

Aos membros da banca examinadora, professores Dr. José Maria de Lima e Dr. Mário César Guerreiro, pelas valiosas críticas e sugestões que acrescentaram a este trabalho.

À professora Celeste Maria Abreu e aos professores Luís Carlos Oliveira e Ruy Carvalho, pela amizade e incentivo.

À Miriam Carvalho, da SPGDQI e ao Anderson Gouveia, técnico do Depto de Entomologia, pela amizade e auxílio durante o curso.

À Da. Janeth e Sr. José Tomé, que me acolheram com muito carinho em sua casa.

Aos amigos Alexandre Vítor, Maraísa Gonçalves, Enio Tarso, Marco Lima, Nélio Ricardo, Fabiane Cantão, Aline Carvalho, Cláudia Modesti, Denise Rocha, Rafaela Karin, Vanisse de Fátima e Diana Quintão, pela agradável convivência, apoio nos momentos difíceis e conhecimentos compartilhados.

A meus pais, Army e Deosita, minhas irmãs Laudiceia e Célia, e meu irmão Ivan, pelo apoio, torcida compreensão e carinho.

A D.Maria José, minha sogra, pela paciência, compreensão e incentivo.

A meus tios Cida e Valmir, e aos primos Susana e Almério, pelo carinho, amizade, apoio e incentivo.

Ao Lage, por ser sempre meu amigo, nos momentos mais difíceis.

À minha amiga Rosemary, professora da Univale, que sempre me incentivou e ajudou nesta minha conquista.

A todos que estiveram ao meu lado em cada passo, em cada renúncia, em cada erro e em cada acerto desta caminhada.

MUITO OBRIGADO!

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Destino de pesticidas em solo.....	3
2.2 Mecanismos de sorção de pesticidas em solos.....	5
2.3 Quantificação de sorção de pesticidas em solos	7
2.4 Influência da polaridade de pesticidas não-iônicos sobre sua sorção em solos	8
3 MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1 Coleta e preparo do solo.....	11
3.2 Pesticidas utilizados.....	11
3.3 Determinação dos compostos por cromatografia líquida de alta eficiência.....	17
3.4 Coeficientes de partição dos pesticidas entre n-octanol e água	18
3.5 Isotermas de sorção	20
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 Coeficientes de partição dos pesticidas entre n-octanol e água	23
4.2 Sorção dos pesticidas no solo	27
5 CONCLUSÕES.....	35
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

RESUMO

PIASAROLO, Lenin. **Influência da polaridade de pesticidas não-iônicos sobre sua sorção em um Latossolo**. 2006. 41p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

Investigou-se a influência da polaridade de pesticidas não-iônicos sobre sua sorção em material do horizonte A de um solo da classe Latossolo Vermelho Acriférico típico. Foram estudados treze pesticidas, abrangendo uma ampla faixa de polaridade, expressa na forma do coeficiente de partição do composto entre n-octanol e água (Kow). Foram construídas isotermas de sorção dos pesticidas por meio de agitação de subamostras do solo com soluções aquosas dos compostos. As determinações quantitativas dos pesticidas nas soluções aquosas foram feitas por cromatografia líquida de alta eficiência, usando-se detector de luz ultravioleta. Verificou-se que as isotermas de sorção de todos os pesticidas se ajustaram bem ao modelo de Freundlich, tendo os valores de Kf dos diferentes compostos variado de 0,2 a 202 mL.nmol⁻¹. Os valores de log Kf dos pesticidas mostraram-se linearmente correlacionados (R² = 0,87) com seus valores de log Kow, revelando que a partição hidrofóbica na matéria orgânica foi o principal mecanismo de sorção dos compostos no solo estudado; contudo, uma vez que os valores de log Kow dos compostos não refletiram com precisão os seus coeficientes de sorção no solo estudado, os resultados indicaram que outros fatores afetam a sorção de compostos não-iônicos em solos. Para a maioria dos pesticidas, os valores de Kf obtidos foram maiores do que aqueles previstos pela equação de Briggs (1981), a qual relaciona o valor de Kf do composto com seu valor de Kow e o teor de matéria orgânica do solo. Esses resultados mostraram que a referida equação, obtida em solos da Inglaterra, não é adequada para a previsão do valor de Kf de pesticidas no solo estudado no presente trabalho, e que a natureza da matéria orgânica pode ser um importante fator a influenciar a sorção de pesticidas não-iônicos em solos.

* Comitê Orientador: Renê Luís de Oliveira Rigitano – UFLA (Orientador), Mário César Guerreiro – UFLA (co-orientador).

ABSTRACT

PIASAROLO, Lenin. **Influence of the polarity of non-ionic pesticides on their sorption by a Latosol**. 2006. 41p. (M.Sc. Dissertation Agrochemistry and Agrobiochemistry), Universidade Federal de Lavras -Lavras, MG, Brasil*.

The sorption of thirteen non-ionic pesticides, with varying n-octanol/water partition coefficients (K_{ow}), by soil material taken from the A horizon of an Acriferric Red Latosol was investigated. Sorption isotherms of the pesticides were determined by the shake flask method. The concentration of chemicals in aqueous solutions was measured by HPLC with UV detector. Sorption isotherms of all pesticides fitted well the Freundlich model, with sorption coefficient (K_f) values ranging from 0,2 to 202 mL.nmol⁻¹. Log K_f values were shown to be linearly correlated ($R^2 = 0,87$) with the log K_{ow} values of the pesticides, revealing that hydrophobic partitioning onto organic matter was the dominant mechanism of their sorption by the studied soil; however, as the sorption coefficients were not precisely reflected by the partition of the compounds between n-octanol and water, the results indicated that other factors affect the sorption of non-ionic pesticides in soils. For most compounds, the observed K_f values were higher than those predicted by the Briggs (1981) equation, which relates the K_f of the pesticide to its K_{ow} and to the content of organic matter in the soil. These results showed that this equation, which was obtained for soils from England, is not adequate do predict the K_f values of pesticides for the soil studied in this work, and that qualitative aspects of soil organic matter may be an important factor to affect the sorption of non-ionic pesticides by soils.

* Guidance Committee: Renê Luís de Oliveira Rigitano – UFLA (Major Professor), Mário César Guerreiro – UFLA (co-adviser)

1 INTRODUÇÃO

Os pesticidas, também conhecidos como agrotóxicos e defensivos agrícolas, são substâncias químicas amplamente utilizadas por agricultores de todo o mundo, para o controle de insetos, microrganismos e plantas invasoras, cuja ocorrência pode comprometer a produtividade das lavouras.

Embora os pesticidas sejam insumos agrícolas de reconhecida importância, muitos dos compostos utilizados são tóxicos aos seres humanos e outros organismos não alvo. Daí a necessidade de estudos detalhados sobre o destino desses compostos no ambiente.

Estudos sobre o destino de pesticidas em solos são particularmente importantes, uma vez que foram detectados resíduos de alguns pesticidas no lençol freático, bem como em poços e minas d'água, em áreas agrícolas de vários países, conforme documentado na literatura (Leistra & Boesten, 1989; Domagalski & Dubrovsky, 1992; Walls et al., 1996, Kolpin et al., 1998).

Tal forma de contaminação de recursos hídricos com resíduos de pesticidas decorre da lixiviação dos compostos no solo, ou seja, seu arraste pela água que percola o solo. Quanto menor o coeficiente de sorção dos pesticidas nos colóides do solo (K_d), maior é a sua lixiviação potencial. O valor de K_d de um pesticida em um solo qualquer pode ser determinado em laboratório, homogeneizando-se uma amostra do solo com uma solução aquosa contendo pesticida. Em situação de equilíbrio tem-se:

$$K_d = \frac{\text{Concentração do composto sorvido nos colóides do solo}}{\text{Concentração do composto na fase aquosa}}$$

Briggs (1981) determinou o valor de K_d de dezenas de pesticidas não-iônicos, em vários solos da Inglaterra, tendo observado uma estreita relação entre o K_d dos compostos, a sua polaridade, expressa na forma do coeficiente de

partição dos compostos entre n-octanol e água (K_{ow}), e o percentual de matéria orgânica do solo ($K_d = 0,045 \cdot K_{ow}^{0,52} \cdot \%M.O.$). Outros trabalhos confirmaram que a adsorção de pesticidas não-iônicos em solo ocorre principalmente na matéria orgânica, indicando que tal adsorção ocorre por um mecanismo de partição hidrofóbica entre a solução do solo e a matéria orgânica presente no mesmo. Em vista disso, a correlação obtida por Briggs (1981) tem sido amplamente usada para a previsão do valor de K_d de pesticidas não-iônicos em solos.

Contudo, Urzedo (2004) observou que os valores de K_d do inseticida thiamethoxam em solos brasileiros foram muito maiores do que aquele previsto pela equação de Briggs. Como essa autora não investigou a sorção de outros pesticidas nos mesmos solos, não foi possível concluir se a discrepância entre os valores obtidos e aqueles previstos foi decorrente de alguma especificidade do thiamethoxam ou se a equação de Briggs também não se aplicaria bem a outros pesticidas, no caso de solos brasileiros.

Assim, o presente trabalho foi conduzido com o objetivo de se determinar os coeficientes de sorção de vários pesticidas não-iônicos, abrangendo uma gama de valores de K_{ow} , em amostras de um Latossolo Acriférico típico, permitindo avaliar a aplicabilidade da equação de Briggs (1981) para a previsão da sorção desses pesticidas nesse solo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Destino de pesticidas em solo

Os pesticidas utilizados na agricultura são aplicados, preferencialmente, em pulverização sobre as plantas, porém, muitos deles são aplicados diretamente no solo. Mesmo no caso dos pesticidas aplicados sobre as plantas, uma parcela considerável dos mesmos é esperada atingir a superfície do solo (Gevao & Jones, 2002).

Uma vez no ambiente do solo, os pesticidas ficam sujeitos a vários processos, dentre os quais se destacam a sorção, a degradação e o transporte. Esses processos ocorrem simultaneamente e determinam o destino desses compostos no solo (Cheng, 1990).

Sorção refere-se a um processo geral de ligação do pesticida à fase sólida do solo, envolvendo processos de adsorção e absorção (Koskinen & Harper, 1990). Trata-se de um processo chave com relação ao destino de pesticidas em solos (Koskinen & Harper, 1990; Wagenet & Rao, 1990; Gevao & Jones, 2002). Compostos de baixa sorção pela fase sólida ficam mais disponíveis na solução do solo, portanto, mais susceptíveis à degradação e também ao arraste pela água que percola o solo (Koskinen & Harper, 1990; Wagenet & Rao, 1990; Gevao & Jones, 2002).

A degradação refere-se à alteração na estrutura química do pesticida, decorrente de reações químicas mediadas ou não por organismos do solo. A transformação da molécula normalmente resulta em perda de atividade tóxica, daí o termo degradação ser comumente usado (Bollag & Liu, 1990).

Com relação ao transporte de pesticidas em solos, o mesmo ocorre principalmente por fluxo de massa, juntamente com a água que escoar na

superfície do solo (enxurrada) ou que percola o seu perfil (lixiviação). Compostos com alta sorção nos sólidos do solo são menos susceptíveis à lixiviação, mas, podem ser transportados pela enxurrada, adsorvidos nas partículas de solo em suspensão na mesma.

Essas duas formas de transporte em solos podem resultar na contaminação de recursos hídricos com resíduos desses compostos. O transporte pela enxurrada foi identificado como responsável pela contaminação de cursos d'água com resíduos de pesticidas em áreas agrícolas dos EUA (Goosby & Battaglin, 1993; Gilliom et al., 1999). Pereira & Hostettler (1993) estimaram que o Rio Mississippi carrega cerca de 300 toneladas de herbicidas anualmente para o Golfo do México. No Brasil, Gomes (1977) relatou a ocorrência de inseticidas organoclorados em reservatórios de bacias hidrográficas do estado de São Paulo, tendo sido encontrados níveis de BHC de até $1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$.

A contaminação de recursos hídricos com resíduos de pesticidas, decorrente de sua lixiviação em solo, também já foi constatada em vários países. Zake et al. (1982) constataram a ocorrência de resíduos do inseticida aldicarbe, em níveis acima de $7 \mu\text{g.L}^{-1}$, em centenas de poços d'água de uma região produtora de batatas em Long Island, New York. Bouwer (1990) relatou a ocorrência de resíduos de pesticidas em mais de 10.000 poços d'água nos EUA. Na Itália, Businelli et al. (2000) relataram a ocorrência de resíduos de herbicidas, principalmente a atrazina, em centenas de poços d'água, em níveis acima do máximo permitido ($0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) em 70% dos casos. Resíduos de pesticidas foram também detectados em águas subterrâneas na Inglaterra (Walls et al., 1996) e Holanda (Leistra & Boesten, 1989).

No Brasil, Rigitano & Gouvêa (1995) constataram a ocorrência de resíduos do inseticida aldicarbe em amostras de água coletadas da bacia hidrográfica do Córrego Cambuí, no município de Maria da Fé, MG. Níveis máximos de resíduos foram detectados na água coletada nos drenos de

uma lavoura de batatas cultivada em solo de várzea, indicando que a lixiviação dos resíduos de aldicarbe em solo foi, ao menos em parte, responsável pela contaminação da referida bacia hidrográfica. Castro (2005), em um estudo sobre a lixiviação do inseticida Thiamethoxam em macrolisímetros de solos representativos da região de Lavras –MG., revelou um risco de contaminação do lençol freático com resíduos desse composto nos dois solos estudados, um Latossolo Vermelho Acriférico típico e um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico.

2.2 Mecanismos de sorção de pesticidas em solos

Na interação de pesticidas com a fase sólida do solo estão envolvidos processos de adsorção e absorção. A adsorção é definida como a acumulação do pesticida na interface entre as fases sólida e aquosa do solo. Por outro lado, a absorção refere-se à transferência do pesticida para a fase sólida do solo, ou seja, para o interior dos colóides e organismos do solo. O termo sorção tem sido preferencialmente usado devido a dificuldades práticas de quantificação separada dos processos de adsorção e absorção (Hassett & Banwart, 1989; Koskinen & Harper, 1990).

A grande maioria dos pesticidas compreende compostos não-iônicos. Para esses compostos, o principal mecanismo proposto para a sua sorção em solos é a partição hidrofóbica (Chiou et al.,1979; Briggs, 1981; Green & Karickhoff, 1990; Sabljic et al., 1995; Kahn et al., 2005).

A partição hidrofóbica é descrita como um processo de partição dos pesticidas entre a fase aquosa polar e a matéria orgânica hidrofóbica (Chiou et al.,1979). Vários trabalhos demonstraram uma forte influência do teor de matéria orgânica do solo sobre o grau de sorção de pesticidas não-iônicos (Briggs,1981; Kile et al., 1995; Xing & Piguatelo, 1997; Xia & Ball, 1999).

De acordo com Koskinen & Harper (1990), compostos não-iônicos e hidrofóbicos não encontram um ambiente favorável na fase aquosa do solo, uma vez que esses precisam vencer as fortes ligações entre as moléculas de água para sua solubilização; em função disso, esses compostos tendem a ficar nas interfaces não polares.

Outros mecanismos propostos para a sorção de pesticidas não-iônicos em solos incluem ligação de hidrogênio, forças de London-Van der Waals e ligação covalente. De acordo com Lavorenti et al. (2003), muitos pesticidas apresentam grupos com potencial para formar ligação de H com os sólidos do solo, porém, o papel de tais ligações na sorção é incerto. Li & Pelbeck (1972) calcularam a energia de formação de complexo entre o herbicida triazina e ácidos húmicos como 30 a 50 kJ.mol⁻¹, que está na faixa da energia da ligação de hidrogênio. Ligações de hidrogênio foram propostas como sendo importante mecanismo na sorção do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em solos (Gevao et al., 2000).

As forças de London-Van der Waals são forças de atração entre moléculas, resultantes de dipolos transientes nas mesmas (Hassett & Banwart, 1989). São forças relativamente baixas e diminuem acentuadamente com o aumento da distância, contudo, as mesmas aumentam com o aumento do peso molecular das moléculas (Koskinen & Harper, 1990). Tais forças foram propostas como sendo importantes na sorção dos herbicidas picloram e 2,4-D em solos (Khan, 1973).

A sorção de pesticidas não-iônicos em solos tem sido caracterizada como sendo inicialmente rápida e reversível (Felsot & Dahm, 1979; Briggs, 1981). Alguns estudos têm mostrado, no entanto, que, após a sua rápida sorção inicial em solo, os pesticidas podem ligar-se covalentemente com os constituintes sólidos do solo, formando o que se denomina resíduo ligado (Koskinen & Harper, 1990). Os compostos que formam ligações covalentes em solo são

aqueles que possuem grupamentos funcionais semelhantes àqueles de ocorrência na matéria orgânica (Bollag et al., 1992). Gamble et al. (2000) observaram que cerca de 30% do total do total do fungicida clorotalonil aplicado ao solo encontravam-se na forma de resíduo ligado, aos 18 dias após a aplicação. O significado desse resíduo ligado tem sido objeto de debate, pois, no caso da ligação ser irreversível ou alterar quimicamente o pesticida, o processo resulta na dissipação do composto no solo (Gevao & Jones, 2002).

2.3 Quantificação de sorção de pesticidas em solos

A sorção de pesticidas em solos tem sido frequentemente expressa em termos do coeficiente de distribuição (Kd) do composto entre os sólidos do solos e a parte aquosa, em situação de equilíbrio (Schwarzenbach, 1993).

$$K_d = \frac{\text{Concentração do composto sorvido nos colóides do solo}}{\text{Concentração do composto na fase aquosa}}$$

Na prática, esse coeficiente é determinado em laboratório, agitando-se uma amostra do solo em uma solução aquosa do pesticida, por um tempo suficiente para o equilíbrio. A diferença entre a concentração do composto na fase aquosa, antes e após a agitação, é considerada como sorção.

Uma vez que o coeficiente Kd pode variar em função da concentração do pesticida na fase aquosa, os estudos sobre a sorção de pesticidas em solo têm envolvido também determinações de suas isotermas de sorção. Para isso, faz-se necessário determinar o Kd do composto em diferentes concentrações do pesticida na fase aquosa. A isoterma de Freundlich tem sido a mais utilizada para descrever o efeito da concentração do composto sobre a sua sorção em solos. Essa isoterma constitui-se em um ajuste empírico, dado pela equação:

$$C_s = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

em que C_s é a concentração do produto, ao equilíbrio, na fase sólida ($\mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) e C_e é a concentração do produto, ao equilíbrio, na fase aquosa ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); K_f e $1/n$ são constantes da equação. A constante K_f , conhecida como constante de Freundlich, representa a intensidade de sorção e tem sido útil na comparação da sorção de diferentes compostos em um determinado solo. A constante $1/n$ expressa a linearidade da sorção em função da concentração do composto na fase aquosa. Quando $1/n$ é igual a 1,0 a sorção é linearmente proporcional à concentração de equilíbrio na fase aquosa e o valor de K_f representa o K_d do produto; quando $1/n$ é diferente de 1,0 o K_d varia em função da concentração de equilíbrio e K_f torna-se mais adequado para a descrição da sorção do pesticida no solo.

O conhecimento do valor de K_d ou K_f de um pesticida em um determinado solo é de fundamental importância para a avaliação do potencial de lixiviação do composto nesse solo. Quanto menor o Valor de K_d e K_f , maior a proporção do composto na solução do solo e maior o seu potencial de lixiviação. Vários modelos de simulação da lixiviação de pesticidas em solos requerem, dentre outros parâmetros, o valor de K_d ou K_f dos compostos.

2.4 Influência da polaridade de pesticidas não-iônicos sobre sua sorção em solos

Briggs (1981) mediu a sorção de dezenas de compostos não-iônicos, em diferentes solos da Inglaterra, tendo observado uma alta correlação entre o valor de K_d do composto, o seu coeficiente de partição entre n-octanol e água (K_{ow}) e o percentual de matéria orgânica (%MO) do solo. A relação empírica de Briggs para esses parâmetros é mostrada a seguir:

$$K_d = 0,045 \cdot K_{ow}^{0,52} \cdot \%MO$$

Uma vez que o coeficiente K_{ow} expressa a polaridade do pesticida, a correlação verificada por Briggs (1981) confirmou que a sorção de compostos não-iônicos em solos ocorre, principalmente, na fração orgânica presente nos mesmos, por um mecanismo de partição hidrofóbica. Além disso, a equação de Briggs implica que o coeficiente de sorção de um determinado pesticida na matéria orgânica (K_{om}) de diferentes solos é essencialmente constante, podendo esse coeficiente ser estimado com base no valor de K_d , conhecendo-se o teor de matéria orgânica do solo.

$$K_{om} = \frac{100 \cdot K_d}{\% MO}$$

Outro aspecto sobre a equação de Briggs é que ela permite estimar o valor de K_d dos pesticidas em diferentes solos, conhecendo-se apenas o valor de K_{ow} do composto e o teor de matéria orgânica do solo. O valor de K_{ow} de um pesticida pode ser facilmente determinado em laboratório ou, então, ser estimado com base na sua solubilidade em água (Briggs, 1981) ou com base na estrutura química do composto (Meylan & Howard, 1995). Dessa forma, o valor de K_d de um pesticida não-iônico em um determinado solo pode ser estimado, conhecendo-se apenas o teor de matéria orgânica desse solo.

Vários trabalhos subsequentes confirmam a estreita relação entre o valor de K_d de pesticidas não-iônicos, o valor de K_{ow} dos compostos e o teor de matéria orgânica do solo (Sabljić et al., 1995; Gawlik et al., 1997; Khan et al., 2004).

Com relação a estudos conduzidos com solos brasileiros, Carvalho et al. (2002) observaram que os valores de K_d do fungicida triadimenol, obtidos experimentalmente em amostras dos horizontes A e B de três solos

representativos da região de Lavras, MG, foram bastante próximos aos valores previstos pela equação de Briggs (1981).

Por outro lado, Urzedo (2004) constatou que os valores de Kd do inseticida thiamethoxam em amostras de vários solos da região de Lavras, MG foram bem superiores àqueles calculados pela equação de Briggs (1981), com diferenças próximas a uma ordem de magnitude em alguns casos. O inseticida thiamethoxam é um composto não-ionizável, porém, diferentemente do triadimenol, o thiamethoxam é um composto bastante polar, com valores de $\log K_{ow} = -0,13$ (Maienfisch et al., 2001). Uma vez que Urzedo (2004) não investigou a sorção de outros compostos, não foi possível, para a autora, concluir se a discrepância entre os valores obtidos e aqueles previstos pela equação de Briggs (1981) foi decorrente de alguma especificidade do thiamethoxam ou se a referida equação não se aplica bem a outros pesticidas polares, no caso de solos brasileiros.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta e preparo do solo

O solo utilizado no presente estudo foi um Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LV_{wf}), anteriormente denominado Latossolo Roxo, localizado no campus da Universidade Federal de Lavras, UFLA, em área com vegetação natural. Após a remoção da serrapilheira, foram coletados cerca de 10 kg de material do horizonte A, na camada de 0 a 15 cm. O local de amostragem apresenta as seguintes coordenadas geográficas: S = 21°13'39" e W = 44°58'12".

O material de solo coletado foi seco ao ar, passado em peneira com malha de 2 mm e acondicionado em saco plástico, o qual foi mantido aberto para permitir aeração. Três subamostras de 100 g de solo foram separadas e enviadas ao Departamento de Ciências do Solo da UFLA, para a determinação do teor de matéria orgânica.

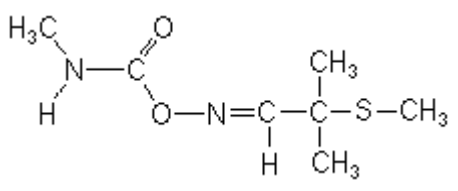
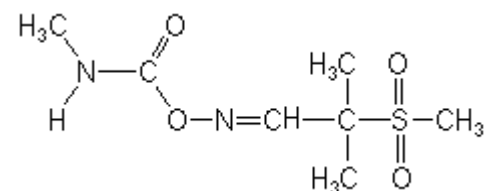
3.2 Pesticidas utilizados

Os pesticidas utilizados no presente trabalho são apresentados na Tabela 1. Os compostos foram escolhidos de forma a abranger uma ampla variação nos valores de log Kow e, portanto, abrangem uma ampla faixa de polaridade. Para a escolha dos compostos também se levou em consideração o limite de quantificação dos mesmos em solução aquosa, por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (com detector de luz ultravioleta), que foi a técnica utilizada para a sua quantificação.

Foram utilizados padrões analíticos dos compostos, obtidos junto às empresas fabricantes dos mesmos ou junto à Agência de Proteção Ambiental dos

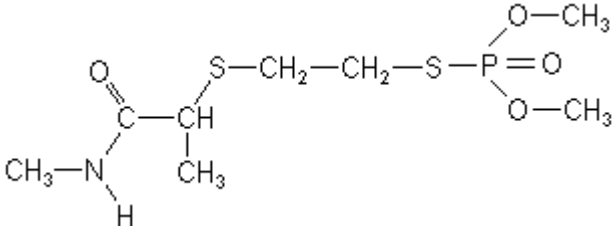
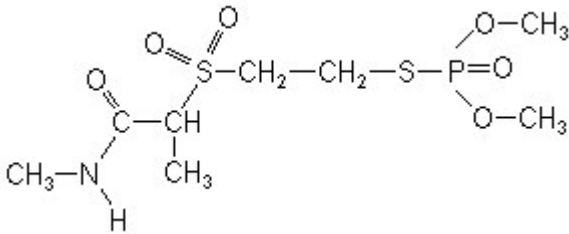
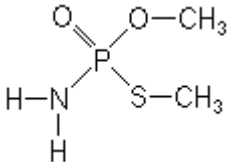
Estados Unidos (US - EPA). Todos os padrões apresentavam especificação de pureza acima de 97%.

TABELA 1. Nomes comuns, nomes químicos, classes, valores de log Kow e fórmulas estruturais dos pesticidas utilizados no presente trabalho.

Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Aldicarbe	2-metil-2-(metiltio)propionaldeido O-metilcarbamoiloxima
Classe: inseticida-nematicida carbamato log Kow = 1,57 (Briggs, 1981) Fórmula estrutural: <div style="text-align: center;">  </div>	
Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Aldicarbe Sulfona	2-metil-2-metilpropionaldeido O-metilcarbamoiloxima
Classe: inseticida-nematicida carbamato. log Kow = -0,57 (Briggs, 1981) Fórmula estrutural: <div style="text-align: center;">  </div>	

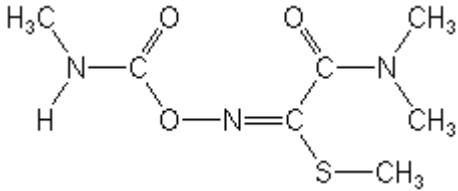
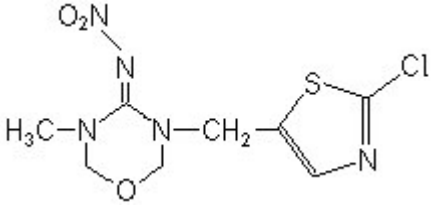
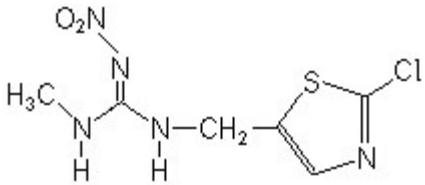
...continua...

“Tabela 1, Cont.”

Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Vamidothiom	O,O-dimetil S-2-(1-metilcarbamioetil)etil fosforotioato
<p>Classe: inseticida organofosforado log Kow = -0,12 (Oliveira & Rigitano, 1991) Fórmula estrutural:</p> 	
Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Vamidothiom Sulfona	O,O-dimetil S-(2-[(1-metil-2-(metilamino)- 2-oxoetil] sulfonil)etil) tiofosfato
<p>Classe: inseticida organofosforado log Kow = -0,93 (Oliveira & Rigitano, 1991) Fórmula estrutural:</p> 	
Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Metamidofós	O,S-dimetil fosforamidotioato
<p>Classe: inseticida organofosforado log Kow = -0,80 (Tomlin, 2000) Fórmula estrutural:</p> 	

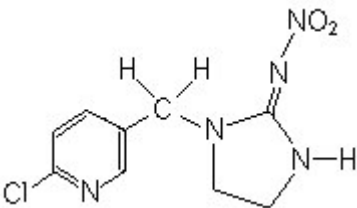
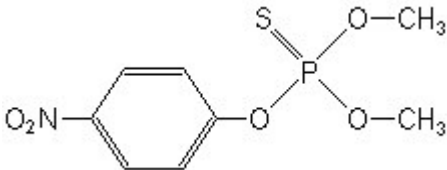
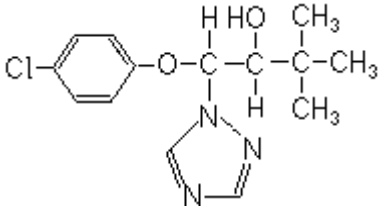
...continua...

“Tabela 1, Cont.”

Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Oxamil	N,N-dimetil-2-metilcarbamoiloxiimino-2-(metiltio)acetamida
Classe: inseticida-nematicida carbamato log Kow = -0,44 (Tomlin, 2000) Fórmula estrutural: <div style="text-align: center;">  </div>	
Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Thiamethoxam	3-(2-cloro-tiazol-1,3-tiazol-5-ilmetil)-5-metil--1,3,5-oxadiazinan-4-ilideno (nitro)amina
Classe: inseticida neo-nicotinóide log Kow = -0,13 (Tomlin, 2000) Fórmula estrutural: <div style="text-align: center;">  </div>	
Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Clotianidina	1-(2-cloro-1,3 tiazol-5-ilmetil)-3-metil-2-nitroguanidina
Classe: inseticida neo-nicotinóide log Kow = 0,71 (Valor estimado pelo aplicativo ALOGPS 2.1; Tetko & Tanchuk, 2002) Fórmula estrutural: <div style="text-align: center;">  </div>	

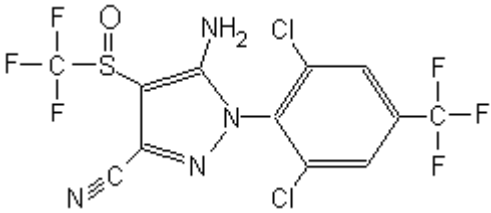
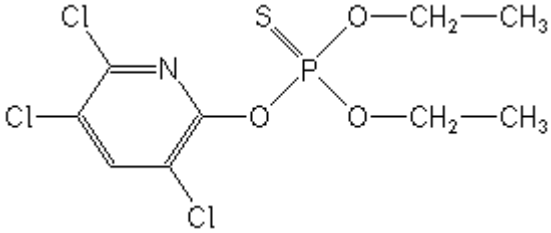
...continua...

“Tabela 1, Cont.”

Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Imidacloprid	1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidim-2-ilidenoamina
Classe: inseticida neo-nicotinóide log Kow = 0,57 (Tomlin,2000) Fórmula estrutural:	
	
Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Paratiom Metílico	O,O-dimetil O-4-nitrofenil fosforotioato
Classe: inseticida organofosforado log Kow = 3,00 (Tomlin, 2000) Fórmula estrutural:	
	
Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Triadimenol	1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol
Classe: fungicida triazol log Kow = 3,17 (Tomlin, 2000) Fórmula estrutural:	
	

...continua...

“Tabela 1, Cont.”

Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Fipronil	5-amino-1-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-toluil)-4-trifluormetilsulfonil pirazol-3-carbonitrilo
<p>Classe: inseticida fenilpirazol log Kow = 4,00 (Tomlin, 2000) Fórmula estrutural:</p>  <p>The structure shows a central pyrazole ring. At position 1, it is substituted with a 2,6-dichloro-4-(trifluoromethyl)phenyl group. At position 3, there is a cyano group (-C≡N). At position 5, there is an amino group (-NH₂). At position 4, there is a trifluoromethylsulfonyl group (-SO₂CF₃).</p>	
Nome comum	Nome químico (IUPAC)
Clorpirifós	O,O-dietil O-3,5,6, tricloro-2-piridilo fósforotioato
<p>Classe: inseticidas organofosforado log Kow = 4,7 (Tomlin, 2000) Fórmula estrutural:</p>  <p>The structure shows a pyridine ring with chlorine atoms at positions 3, 5, and 6. At position 2, there is a phosphorothioate group (-O-P(=S)(OEt)₂), where Et represents an ethyl group (-CH₂-CH₃).</p>	

3.3 Determinação dos compostos por cromatografia líquida de alta eficiência

Para a determinação dos compostos em solução aquosa foi utilizado um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (Agilent, série 1100), com bomba isocrática e operando com detector de ultravioleta.

Utilizou-se uma coluna Lichrocart (25 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno), preenchida com lichrospher RP-18, 5 μ m. O fluxo da fase móvel foi 0,3 ml min⁻¹ para todos os compostos, porém, o comprimento de onda para a detecção e a proporção de acetonitrila e água utilizada como fase móvel foi variável para os compostos (Tabela 2).

As concentrações dos compostos nas soluções aquosas foram calculadas com base na curva de calibração obtida a partir das áreas dos picos gerados pela injeção de soluções padrão dos compostos, tendo sido utilizado um volume de injeção de 20 μ L.

TABELA 2. Fase móvel e comprimento de onda utilizado para determinação dos pesticidas por cromatografia líquida de alta eficiência, com detector de UV, e os tempos de retenção dos compostos na coluna cromatográfica.

Pesticida	Fase móvel (acetonitrila:água)	Comprimento de onda (nm)	Tempos de retenção (min)
Aldicarbe	50:50	250	8,35
Aldicarbe Sulfona	20:80	225	10,05
Vamidithiom	20:80	220	17,59
Vamidothiom Sulfona	20:80	225	10,57
Metamidofós	05:95	225	14,65
Oxamil	20:80	230	9,21
Thiamethoxam	30:70	255	7,93
Clotianidina	40:60	255	6,98
Imidacloprid	40:60	270	7,82
Paratiom Metílico	70:30	255	9,06
Triadimenol	70:30	235	8,42
Fipronil	70:30	235	10,92
Clorpirifós	80:20	235	15,36

3.4 Coeficientes de partição dos pesticidas entre n-octanol e água

Os coeficientes de partição dos compostos entre n-octanol e água (K_{ow}) foram determinados pelo método de agitação em frasco, seguindo-se os procedimentos descritos por Briggs (1981). Inicialmente, foram preparadas as fases aquosa (água saturada com octanol) e orgânica (octanol saturado com água), por meio de agitação de água Milli-Q e octanol, em funil de separação, e subsequente centrifugação de cada fase, a 1.900 g por 20 minutos, em tubos de centrífuga de vidro.

Para a determinação do coeficiente de K_{ow} de cada composto, prepararam-se 50 ml de uma solução do mesmo, em água saturada com n-

octanol, na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Duas alíquotas de 20 mL dessa solução foram separadamente transferidas para dois funis de separação (250mL). A cada um dos funis adicionou-se uma alíquota da fase n-octanol saturado com água, com o volume dessa alíquota variando de 0,1 mL para o clorpirifós e fipronil, 0,2 mL para o aldicarbe, 4 mL para clotianidina e imidaclopid, e 20 mL para os demais pesticidas. Essa variação foi estabelecida de forma a proporcionar uma redução esperada entre 10% e 90% na concentração do composto na fase aquosa após a partição, de forma que tal redução fosse bastante superior ao erro analítico e inferior ao percentual que poderia resultar em concentração do composto na fase aquosa, após a partição, abaixo do limite mínimo de quantificação do mesmo. Assim, as proporções de n-octanol e água foram estabelecidas tendo como base valores de log Kow descritos na literatura para alguns dos compostos ou valores de log Kow estimados no caso de outros compostos, utilizando-se para tal o aplicativo ALOGPS 2.1 (Tetko & Tanchuk, 2002) o qual estima o log Kow dos compostos com base na sua fórmula estrutural.

Para a partição dos compostos, procederam-se 100 inversões do funil de separação. Em seguida, após 10 minutos de repouso do funil, coletaram-se 10 mL da fase aquosa, os quais foram transferidos para um tubo de centrifuga de vidro. Após centrifugação a 1.900 g por 20 minutos, coletou-se uma alíquota da fase aquosa, com auxílio de uma pipeta, tomando-se cuidado para a não contaminação dessa alíquota com gotículas de n-octanol eventualmente presentes sobre a fase aquosa no tubo.

A concentração dos compostos no n-octanol foi calculada com base na diferença entre as concentrações dos mesmos na fase aquosa antes e após a mistura com n-octanol, sendo essas concentrações determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência.

Em função de incertezas sobre o efeito de diferentes proporções de n-octanol e água utilizadas nas determinações do Kow dos compostos, foram determinados os fatores de retenção dos compostos na coluna de cromatografia, de forma a permitir uma análise da relação desses fatores com os valores de Kow obtidos.

A coluna utilizada e as condições de operação do sistema cromatográfico foram as mesmas descritas no (item 3.3), exceto que, para a determinação dos fatores de retenção dos compostos, utilizou-se uma única fase móvel, qual seja, acetonitrila e água, na proporção 1:1. Para o cálculo do fator de retenção (k) de cada composto utilizou-se a fórmula:

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

em que:

t_r = tempo de retenção do composto

t_m = tempo de eluição de soluto não-retido.

Como soluto não retido utilizou-se o NaNO_3 , detectado a 210 nm, conforme sugerido por Harris (2002).

3.5 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção dos diferentes compostos foram determinadas pelo método de equilíbrio em lote, envolvendo a agitação de subamostras do solo com soluções aquosas dos compostos em diferentes concentrações, à temperatura ambiente. Para efeito de padronização da força iônica das misturas de solo e solução aquosa dos compostos, estes foram diluídos em água contendo CaCl_2 na concentração $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Para cada pesticida, foram utilizadas cinco concentrações, sendo conduzidas duas repetições para cada uma. Em função de limitações impostas pela baixa solubilidade em água dos compostos mais lipofílicos, bem como da variação no limite mínimo de quantificação entre os compostos, não foi possível usar as mesmas concentrações para todos os compostos.

O volume de solução aquosa foi de 10 mL para todos os compostos, porém, a quantidade de solo foi variável entre os compostos, em função da baixa sorção esperada no caso dos compostos mais polares (o uso de proporções muito baixas de solo:solução para esses compostos resultou em redução da concentração do mesmo na fase aquosa, após agitação com solo, inferior ao erro analítico). As concentrações utilizadas para os diferentes compostos, bem como as proporções de solo e solução aquosa dos mesmos, são apresentadas na Tabela 3.

TABELA 3. Concentrações de pesticidas em solução aquosa e proporções de solo e solução utilizadas para determinação das isotermas de sorção dos compostos.

Compostos	Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Proporções de solo solução (g : mL)
Aldicarbe	0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0	2 : 10
Aldicarbe sulfona	0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0	5 : 10
Vamidotiom	0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0	4 : 10
Vamidotiom sulfona	2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0	5 : 10
Metamidofós	2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0	5 : 10
Oxamil	0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0	2 : 10
Thiamethoxam	0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0	2 : 10
Clotianidina	0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0	2 : 10
Imidacloprid	0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0	2 : 10
Paratiom Metílico	0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0	1 : 10
Triadimenol	0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0	1 : 10
Fipronil	0,1; 0,25; 0,5; 0,7; 1,0	1 : 10
Clorpirifós	0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0	1 : 10

As misturas de solo e solução aquosa dos compostos foram colocadas em frascos Erlenmayer (100mL), de vidro e com tampa, os quais foram submetidos à agitação, em mesa agitadora, por 4 horas.

A seguir, os frascos foram deixados em repouso por cerca de uma hora, quando foram coletados 5 mL da suspensão aquosa sobrenadante. Estes foram transferidos para um tubo de centrífuga de vidro e submetidos à centrifugação por 20 minutos, a 1.900 g. Uma alíquota do sobrenadante foi filtrada em filtro com membrana PTFE (0,45µm) e submetida à análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

No caso dos compostos clorpirifós e fipronil, a fase aquosa foi misturada com acetonitrila, na proporção 1:1, anteriormente à filtração, uma vez que foi constatada a retenção de parte desses compostos no filtro, quando tal procedimento não foi adotado. Para cada pesticida foi realizado um teste em branco, procedendo-se à agitação de subamostras de solo com solução aquosa de CaCl_2 a $0,01\text{mol.L}^{-1}$, sem a presença do composto. Esse teste permitiu a identificação de possíveis interferentes na determinação quantitativa dos compostos e ajuste da fase móvel a ser utilizada na análise cromatográfica, de forma a se evitar a coincidência dos picos dos compostos com picos de substâncias interferentes.

A concentração de cada composto sorvida na subamostra de solo foi calculada com base na diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio, após o período de agitação. As isotermas de sorção foram obtidas ajustando-se os valores medidos à equação de Freundlich, na sua forma logarítmica:

$$\log C_s = \log K_f + 1/n \log C_e$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Coeficientes de partição dos pesticidas entre n-octanol e água

Os coeficientes de partição dos pesticidas entre n-octanol e água, (expressos pelo log Kow) obtidos neste trabalho, pelo método de agitação em frasco, são apresentados na Tabela 4. Foi constatada boa concordância entre os valores de log Kow obtidos neste trabalho e aqueles apresentados no Pesticide Manual (Tomlin, 2000) e ou no banco de dados LOGKOW[®] (2005). Discrepâncias mais expressivas foram observadas apenas nos casos do clorpirifós, em comparação com ambas as referências metamidofós e imidacloprid, em comparação com os valores recomendados pelo banco de dados LOGKOW[®] (2005).

Com relação aos valores estimados pelo aplicativo ALOGPS 2.1 (Tetko & Tanchuk, 2002), a concordância com os valores obtidos foi apenas razoável, com diferenças bastante significativas nos casos do thiamethoxam, vamidothiom sulfona, fipronil e clorpirifós.

TABELA 4. Coeficientes de partição dos pesticidas entre n-octanol e água.

Pesticidas	Valores de log Kow			
	Obtidos neste trabalho *	Recomendados pelo banco de dados LOGKOW [®]	Referidos no Pesticide Manual	Estimados pelo Programa ALOGPS 2.1
Vamidotiom sulfona	-0,81	-	-	-0,31
Metamidofós	-0,80	0,00	-0,80	-0,94
Aldicarbe sulfona	-0,56	-0,57	-	-0,57
Oxamil	-0,42	-0,47	-0,44	-0,16
Thiamethoxam	-0,17	-	-0,13	0,58
Vamidotiom	0,10	-	-	0,41
Imidaclopid	0,61	0,33	0,57	0,64
Clotianidina	0,91	-	-	0,71
Aldicarbe	1,12	1,13	-	1,13
Paratiom metilíco	2,82	2,86	3,00	2,97
Triadimenol	2,99	3,08	3,17	2,88
Fipronil	3,78	4,00	4,00	4,41
Clorpirifós	4,23	4,96	4,7	5,15

* Valores representam a média de duas repetições

Os tempos de retenção e os fatores de retenção dos pesticidas na coluna cromatográfica, utilizando-se acetonitrila e água (1:1) como fase móvel e fluxo de 0,3 mL.min⁻¹, são apresentados na Tabela 5. Foi constatado uma alta correlação entre os fatores de retenção dos compostos e seus valores de log Kow (Figura 1). Esses resultados mostram que, apesar da grande variação nas proporções de n-octanol e água, utilizadas nas determinações dos valores de log Kow dos diferentes compostos, os valores obtidos foram representativos dos valores de referência.

TABELA 5. Fator de retenção dos pesticidas em coluna de cromatografia líquida de alta eficiência ⁽¹⁾

Pesticida	Tempo de retenção (min)	Fator de retenção ⁽²⁾ k	log k
Aldicarbe	8,45	1,62	0,2095
Aldicarbe sulfona	4,94	0,53	-0,2757
Vamidithiom	5,13	0,59	-0,2291
Vamidothiom sulfona	4,58	0,42	-0,3768
Metamidofós	4,28	0,33	-0,4815
Oxamil	4,91	0,52	-0,2840
Thiamethoxam	5,29	0,64	-0,1938
Clotianidina	5,89	0,83	-0,0809
Imidacloprid	6,26	0,94	-0,0269
Paratiom Metílico	27,73	7,59	0,8802
Triadimenol	18,39	4,69	0,6712
Fipronil	47,20	13,61	1,1339
Clorpirifós	162,14	49,2	1,6920

(1) Coluna: Lichrocart (25 cm de comprimento e 3mm de diâmetro interno) preenchida com lichrospher RP-18, 5 µm; fase móvel: 50:50 (acn:água); fluxo: 0,3 mL.min⁻¹

(2) Fator de retenção ao tempo do soluto não-retido - NaNO₃ (3,23 min)

Os compostos triadimenol e clorpirifós foram aqueles que menos se ajustaram à curva de regressão obtida (Figura 1). Utilizando-se a equação dessa regressão, procedeu-se à estimativa dos valores de log Kow dos compostos com base nos seus fatores de retenção. O valor de log Kow assim estimado para o triadimenol (2,33) foi bem inferior àquele medido pelo método de agitação em frasco (2,99), porém, esse último valor foi bastante semelhante aos valores descritos na literatura para esse composto. Com relação ao clorpirifós, o valor de log Kow estimado (5,1) foi bastante superior àquele obtido pelo método de agitação em frasco (4,23), sendo o primeiro mais próximo ao valor referido no Pesticide Manual (4,7) e ao recomendado pelo banco de dados LOGKOW[®]

(4,96), embora esse último apresente dados de literatura com valores de log Kow determinados para esse composto variando de 3,99 a 5,43.

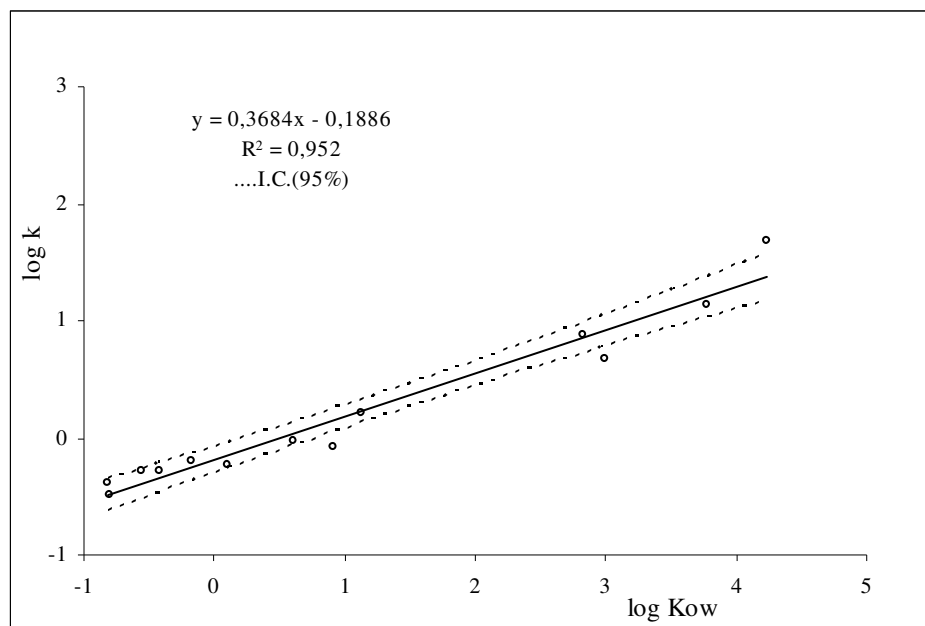


FIGURA 1. Relação entre os valores dos logaritmos dos fatores de retenção (k) dos pesticidas em coluna de cromatografia líquida de alta eficiência e seus valores de log Kow.

A variabilidade experimental no presente trabalho poderia ter sido a causa do afastamento desses compostos da curva de regressão obtida, porém, as determinações do log Kow pelo método de agitação em frasco foram feitas com duas repetições, tendo sido constatada uma variação entre essas inferiores a 5%, em todos os casos. Assim, a não observância de uma correlação mais estreita entre os valores de log Kow obtidos experimentalmente e os valores dos fatores

de retenção dos compostos parece estar relacionada às diferenças entre os compostos, relativas à sua interação com o n-octanol e com a fase estacionária da coluna cromatográfica.

4.2 Sorção dos pesticidas no solo

As isotermas de sorção dos pesticidas no solo, ajustadas para o modelo de Freundlich, são apresentadas nas Figuras 2 e 3. Para todos os compostos, as equações de regressão linear entre o logaritmo de sua concentração nos sólidos do solo e o logaritmo de sua concentração na fase aquosa revelaram valores de R^2 acima de 0,99, mostrando que as isotermas de sorção dos compostos se ajustaram muito bem à equação empírica da isoterma de Freundlich.

As equações de regressão linear obtidas e os valores de K_f dos pesticidas são apresentados na Tabela 6. Os coeficientes angulares das equações variam de 0,74 a 1,19 entre os compostos, com valor acima de 1,0 apenas para o clorpirifós. Esses coeficientes correspondem ao valor $1/n$ da equação de Freundlich. Valores abaixo de 1,0 são indicativos de uma diminuição na intensidade de sorção com o aumento da concentração do composto no sistema solo e água. Valores de $1/n$ entre 0,8 e 1,0 são mais frequentemente relatados nos artigos científicos sobre a sorção de pesticidas em solos, conforme verificado nos trabalhos de Felsot e Dahm (1979), Capri et al (2001), Piccolo et al. (1996).

No caso do clorpirifós, o valor de $1/n$ igual a 1,19 indica um aumento na intensidade de sorção com o aumento da concentração de equilíbrio do composto na fase aquosa, o que parece estar associado à elevada sorção desse composto na matéria orgânica do solo; nesse caso, o aumento na concentração do composto na superfície da matéria orgânica do solo aumentou a capacidade de sorção do mesmo.

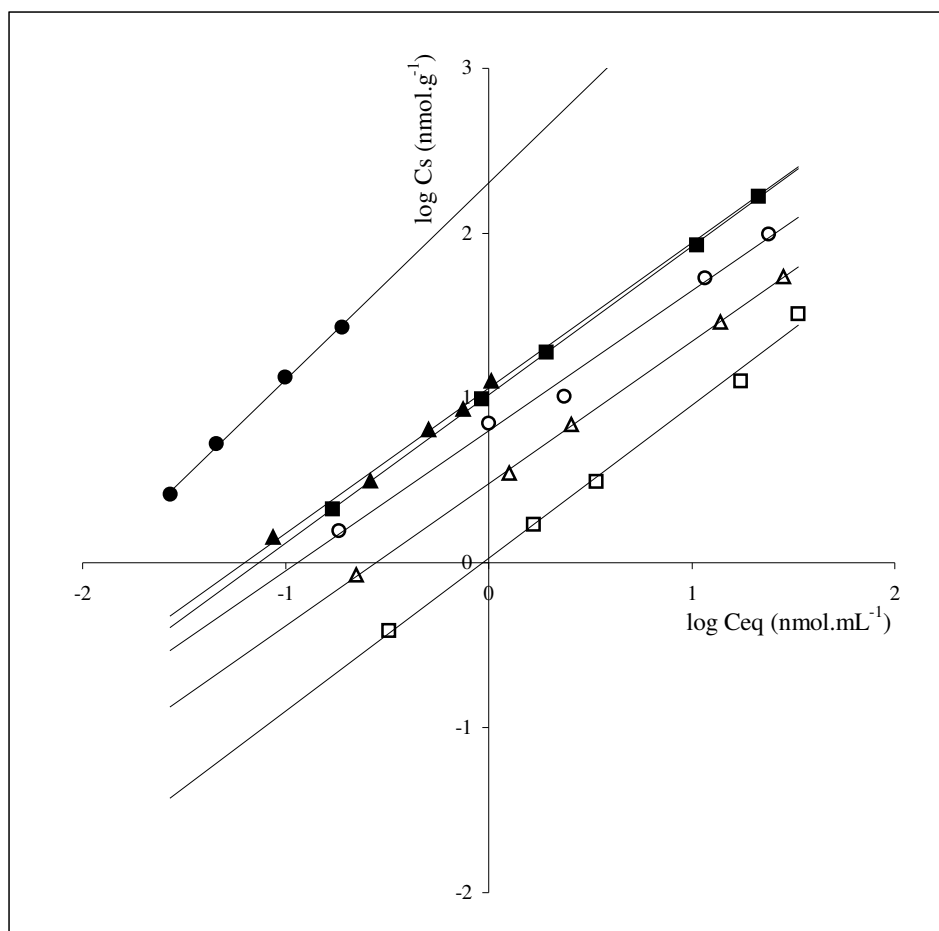


FIGURA 2. Isothermas de sorção de diferentes pesticidas, ajustadas para o modelo de Freundlich, em material do horizonte A de Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}). (●) clorpirifós, (▲) fipronil, (■) paration metílico, (○) triadimenol, (△) imidaclopid, (□) clotianidina. Valores representam a média de duas repetições. No caso do clorpirifós aparecem apenas quatro pontos, pelo fato da concentração final desse composto na fase aquosa, no caso da mesma concentração estudada, tem se revelado muito próximo ao limite mínimo de quantificação.

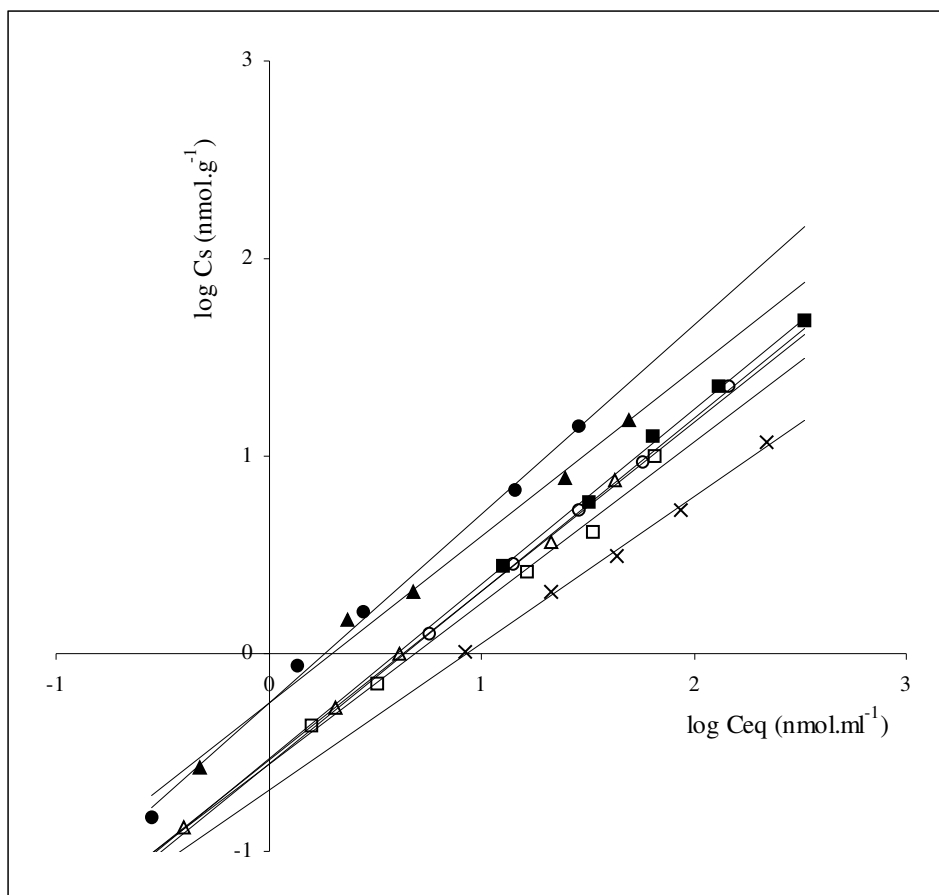


FIGURA 3. Isotermas de sorção de diferentes pesticidas, ajustadas para o modelo de Freundlich, em material do horizonte A de Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}). (●) thiamethoxam, (▲) aldicarbe, (Δ) oxamil, (■) metamidofós, (○) vamidothiom sulfona, (□) vamidothiom, (x) aldicarbe sulfona. Valores representam a média de duas repetições.

TABELA 6 Equações de regressão referentes às isotermas de Freundlich de diferentes pesticidas em material de um Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LV_{wf}).

Pesticida	Equação de regressão	R^2	Kf ($mL \cdot nmol^{-1}$)
Clorpirifos	$y = 1,1951x + 2,3068$	0,9983	202,67
Fipronil	$y = 0,88x + 1,0608$	0,9918	11,50
Paratiom Metílico	$y = 0,8986x + 1,0214$	0,9999	10,51
Triadimenol	$y = 0,8481x + 0,8023$	0,9930	6,34
Imidaclopride	$y = 0,8607x + 0,4808$	0,9997	3,03
Clotianidina	$y = 0,9262x + 0,0267$	0,9950	1,06
Thiamethoxam	$y = 0,9595x - 0,2488$	0,9970	0,564
Aldicarbe	$y = 0,8438x - 0,248$	0,9914	0,565
Metamidofos	$y = 0,8868x - 0,533$	0,9969	0,293
Oxamil	$y = 0,8567x - 0,5406$	0,9994	0,288
Vamidothiom	$y = 0,8164x - 0,5579$	0,9905	0,277
Vamidothiom sulfona	$y = 0,877x - 0,5592$	0,9993	0,276
Aldicarbe sulfona	$y = 0,7418x - 0,6895$	0,9967	0,204

$y = \log$ da concentração do pesticida nos sólidos do solo;

$x = \log$ da concentração do pesticida na fase aquosa.

Examinando-se as relações lineares entre os valores de $\log K_f$ dos compostos e os seus fatores de retenção ($\log k$) na coluna cromatográfica utilizada (Figura 4), e entre os valores de $\log K_f$ e os valores de $\log K_{ow}$ dos compostos (Figura 5), foram constatados coeficiente de determinação (R^2) iguais a 0,91 e 0,87, respectivamente. Assim, da mesma forma que a partição dos compostos entre n-octanol e água não refletiu com precisão o seu grau de sorção no solo, também não o fez a interação dos compostos com a fase estacionária da coluna cromatográfica utilizada.

Apesar disso, os altos coeficientes de determinação obtidos confirmam a observação de outros autores (Chiou et al., 1977; Woodburn et al., 1992;

Burkhard & Kuehl, 1986) de que a partição hidrofóbica é o principal mecanismo de sorção de compostos não-iônicos em solos.

Os compostos imidacloprid e clorpirifós foram aqueles que mais se afastaram da equação de regressão entre log Kf e log Kow (Figura 5), indicando que outros mecanismos, além da partição hidrofóbica, podem estar envolvidos na sorção desses e outros pesticidas não-iônicos em solos.

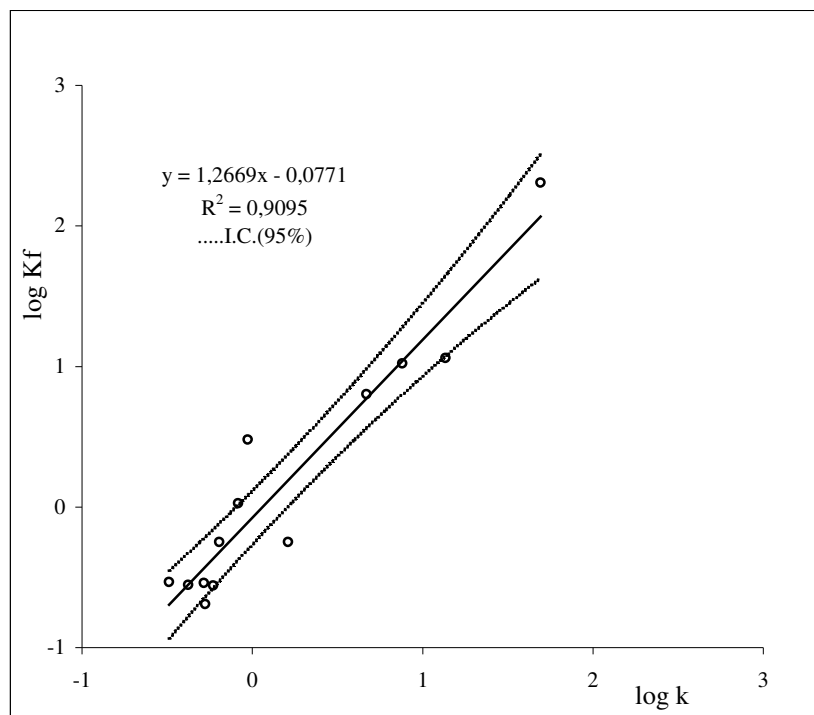


FIGURA 4. Relação entre os valores de log Kf de pesticidas em material de Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e seus fatores de retenção (log k) em coluna de cromatografia líquida de alta eficiência. Valores de log Kf representam a média de duas repetições.

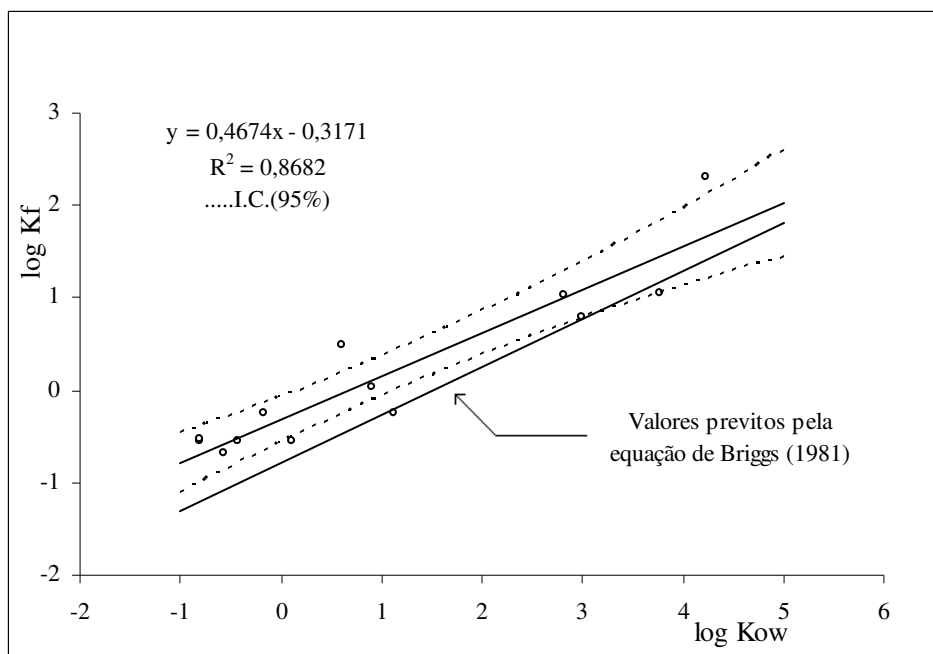


FIGURA 5. Relação entre os coeficientes de sorção ($\log K_f$) de pesticidas em material de um Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}), e os coeficientes de partição dos compostos entre n-octanol e água ($\log K_{ow}$). Valores médios de duas repetições.

Urzedo (2004) observou que os coeficientes de sorção do thiamethoxam em vários solos da região de Lavras, MG foram até 9 vezes maiores do que aqueles previstos pela equação de Briggs ($K_d = 0,045 \cdot K_{ow}^{0,52} \cdot \% MO$). Como essa autora não investigou a sorção de outros compostos, não foi possível definir se a discrepância entre os resultados observados e previstos seria algo peculiar do thiamethoxam ou se a equação de Briggs, obtida para solos europeus, não seria bem ajustada para solos brasileiros.

Na Figura 5 é apresentada a curva de regressão entre os valores de log Kf e log Kow dos pesticidas, conforme determinados neste trabalho e a curva correspondente aos valores previstos pela equação de Briggs, considerando-se o teor de matéria orgânica verificado no solo (3,57%). Briggs (1981) utilizou valores de Kd, em vez de Kf, por ter determinado os coeficientes de sorção dos compostos em apenas uma concentração. Porém, admitindo-se valores de 1/n dos compostos próximos à unidade, os valores de Kd previstos pela equação de Briggs correspondem, aproximadamente, aos valores de Kf previstos. Isso permite uma comparação genérica entre os valores de Kf obtidos neste trabalho com aqueles previstos pela equação de Briggs. Tal comparação revelou que a equação de Briggs proporcionou uma boa previsão do valor de Kf apenas para alguns compostos; a mesma subestimou o valor de Kf na maioria dos casos.

Quando comparadas as duas curvas de regressão, observa-se que a diferença entre os valores de Kf gerados pelas duas equações aumenta com a diminuição no valor de log Kow do composto. Para um composto hipotético com valor de log Kow igual a zero, a diferença entre os valores de Kf obtidos pelas duas equações é de 3 vezes.

Briggs (1981) utilizou, em seu trabalho, a relação de 1g de solo para 10mL de solução aquosa, enquanto que a relação solo: solução aquosa utilizada no presente trabalho foi variável, pela razão exposta anteriormente (item 3.5). Tal variação não compromete a comparação feita entre as duas curvas de regressão, uma vez que Celis et al. (1999) observaram um aumento no valor de Kd do fungicida triadimefon ($\log K_{ow}=3,1$) inferior a 25%, quando a proporção solo:solução aquosa variou de 1:10 a 4:10 ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Nessa mesma linha, Lima (2005)¹ observou aumentos inferiores a 15% e 17%, respectivamente para o

¹ Comunicação pessoal. LIMA, Marcos Antônio. Lavras, MG: UFLA/Entomologia/Setor de Toxicologia de Inseticidas, 2005.

thiamethoxam e triadimenol, nos valores de K_d desse compostos em um Argissolo, quando a proporção solo:solução variou de 1 a 5 g de solo para 10mL de solução.

A discrepância entre a equação de Briggs (1981) e aquela obtida neste trabalho pode ser atribuída ao fato de Briggs ter estudado a sorção de compostos com $\log K_{ow} > 1,0$, na quase totalidade dos casos. Por outro lado, como os coeficientes angulares das duas equações de ajuste foram relativamente próximos (Figura 5) e o mecanismo de sorção ser predominantemente por meio da matéria orgânica, a diferença entre elas pode estar relacionada à diferenças na natureza da matéria orgânica entre os solos utilizados por Briggs e aquele utilizado no presente trabalho.

Quanto menor o valor de K_f , maior a lixiviação potencial do pesticida em solos, sendo o valor de K_f do pesticida um importante parâmetro utilizado em programas computacionais para a previsão da lixiviação de pesticidas em solos e análise de risco da contaminação da água do subsolo com resíduos dos compostos.

Uma vez que os valores obtidos pela equação de Briggs (1981) subestimaram o valor de K_f da maioria dos compostos estudados neste trabalho, estudos adicionais sobre a sorção desses e ou outros compostos, em vários solos brasileiros típicos, seriam necessários para a definição de uma equação mais adequada para a previsão da sorção de pesticidas nesses solos, tendo como base o valor de $\log K_{ow}$ do composto e o teor de matéria orgânica do solo.

No caso dos compostos cujos valores de K_f foram diferentes dos valores previstos, seja pela equação de Briggs (1981) ou pela equação de regressão linear obtida no presente trabalho, estudos objetivando a identificação de outros mecanismos de sorção desses compostos em solos, além da partição hidrofóbica na matéria orgânica, se fazem necessários.

5 CONCLUSÕES

O grau de sorção de pesticidas não-iônicos em material do horizonte A de um Latossolo Vermelho Acriférico típico revelou-se pouco variável em função da concentração do composto na fase aquosa, para uma ampla faixa de concentração.

A sorção dos pesticidas no solo foi influenciada pela polaridade dos mesmos, tendo sido constatada uma correlação linear positiva ($R^2 = 0,87$) entre o logaritmo do coeficiente de sorção do composto no solo ($\log K_f$) e o logaritmo de seu coeficiente de partição entre n-octanol e água ($\log K_{ow}$).

O mecanismo dominante de sorção dos pesticidas no solo foi atribuído à partição hidrofóbica dos compostos na matéria orgânica do solo. Contudo os coeficientes de partição dos compostos entre n-octanol e água não refletiram com precisão os seus coeficientes de sorção no solo.

Os coeficientes de sorção dos pesticidas no solo estudado revelaram-se, na grande maioria dos casos, superiores àqueles previstos pela equação de Briggs (1981), na qual relaciona o valor de K_d do pesticida com seu valor de K_{ow} e com o teor de matéria orgânica do solo. Tal observação mostra que a referida equação, obtida para solos da Inglaterra, não é adequada para uma previsão mais precisa da sorção de compostos não-iônicos no solo estudado e que aspectos qualitativos da matéria orgânica podem influenciar apreciavelmente a sorção de compostos não-iônicos em solos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOLLAG, J. M.; LIU, S. Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H. H. et al. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: SSSA, 1990, p. 169-212.

BOUWER, H. Agricultural chemicals and ground-water quality. **Journal Soil Water Conservation**, Ankeny, v. 45, n. 2, p. 184-190, Mar./Apr. 1990.

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**, Washington, v. 29, n. 5, p. 1050-1059, Sept./Oct. 1981.

BURKHARD, W. A.; KUEHL, D. W. n-Octanol/water partition coefficients by reverse phase liquid chromatography/mass spectrometry for eight tetrachlorinated planar molecules. **Chemosphere**, Oxford, v. 15, n. 2, p. 163-167, 1986.

BUSINELLI, M.; MARINI, M.; BUSINELLI, D.; GIGLIOTTI, G. Transport to ground-water of six commonly used herbicides: a prediction for two Italian scenarios. **Pest Management Science**, Sussex, v. 56, n. 2, p. 181-188, Feb. 2000.

CAPRI, E.; CAMISA, M. G.; FLORES-CÉSPEDES, F.; GLASS, C. R.; GONZALEZ-PRADAS, E.; TREVISAN, M. Imidacloprid and pyrimethanil soil sorption. **Agronomie**, Ulis Cedexa, v. 21, n. 1, p. 57-64, 2001.

CARVALHO, R. F.; RIGITANO, R. L. O.; LIMA, J. L. Sorção e degradação do fungicida triadimenol em solos representativos do Município de Lavras – MG. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 26, n. 2, p. 332-341, mar./abr. 2002.

CASTRO, N. R. A. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida thiamethoxam em Latossolo e Argissolo**. 2005. 161 p. Tese (Doutorado em Entomologia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

CELIS, R.; KOSKINEN, W. C.; HERMOSIN, M. C.; CORNEJO, J. Sorption and desorption of triadimefon by soils and model soil colloids. **Journal of agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 47, n. 2, p. 776-781, Feb. 1999.

CHENG, H. H. Pesticide in soil environment: an overview. In: CHENG, H. H. et al. (Ed.). **Pesticide in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: SSAA, 1990. p. 1-5.

CHIOU, C. T.; PETERS, L. J.; FREED, V. H. A physical concept of soil water equilibria for nonionic compounds. **Science**, Washington, v. 206, n. 4420, p. 831-832, 1979.

CHIOU, C. T.; PETERS, L. J.; FREED, V. H.; SCHMEDDING, D. W.; KOHNERT, R. L. Partition coefficients and bioaccumulation of selected organic chemicals. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 11, n. 5, p. 475-478, 1977.

CORREIA, F. V. **Distribuição e degradação do herbicida atrazina em solo Podzólico Vermelho-Amarelo sob condições de clima tropical úmido**. 2000. 83 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

DOMAGALSKI, J. L.; DUBROVSKY, N. M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. **Journal of Hidrology**, New Zealand, v. 130, n. 1/4, p. 299-338, Jan. 1992.

FELSOT, A.; DAHM, P. A. Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 27, n. 3, p. 557-563, May/June 1979.

GAMBLE, D. S.; BRUCCOLERI, A. G.; LINDSAY, E.; LANGFORD, C. H.; LEYS, G. A. Chlorothalonyl in a quartz sand soil: Speciation and kinetics. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 34, n. 1, p. 120-124, Jan. 2000.

GAWLIK, B. M.; SOTIRIOU, N.; FEICHT, E. A.; SCHULTE-HOSTEDE, S.; KETTRUP, A. Alternatives for the Determination of the Soils Adsorption Coefficient, K_{oc}, of Non-ionic organic Compound A Review. **Chemosphere**, Oxford, v. 34, n. 12, p. 2525-2551, June 1997.

GEVAO, B.; JONES, C. K. Pesticides and persistent organic pollutants In: HAYGARTH, P.; JARVIS, S. (Ed.). **Agriculture, hidrology and water quality**. New York: CABI Publishing, 2002. p. 83-106

GILLIOM, R. J.; BARBASH, J. E.; KOLPIN, D. W.; LARSON, S. J. Testing water quality for pesticide pollution. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 37, n. 7, p. 164A-169A, **Apr.** 1999.

GOMES, M. A. F. Agrotóxicos no sistema solo-água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26. 1997, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997. 1CD-ROOM.

GOOLSBY, D. A.; BATTAGLIN, W. A. Occurrence, distribution, and transport of agricultural chemicals in surface waters of the Midwestern United States. In: GOOLSBY, D. A.; BOYER, L. L.; MALLARD, G. E. (Ed.). **Selected papers on agricultural chemicals in water resources of the midcontinental United States**. Washington: U. S. Geological Survey, 1993. p. 1-25. (Open-File Report 93-418).

GREEN, R. E.; KARICKHOFF, S. W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modelling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 79-101.

HARRIS, D. C. Cromatografia líquida de alta eficiência. In: _____. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. cap. 25, p. 613-650.

HASSET, J. J.; BANWART, W. L. The Sorption of nonpolar organics by soils and sediments. In: _____. **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. Madison: SSSA, 1989. Cap. 2, p. 31-44

KAHN, I.; FARA, D.; KARELSON, M.; MARAN, U.; ANDERSON, P. L. QSPR Treatment of the Soil Sorption Coefficients of Organic Pollutants: **Journal of Chemical Information and Modeling**, Washington, v. 45, n. 1, p. 94-105, Jan. 2005.

KHAN, S. U. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of 2,4-D and picloram on humic acid. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 53, n. 4, p. 429-434, Dec. 1973.

KILE, D. E.; CHIOU, C. T.; ZHOU, II.; XU, O. Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 29, n. 5, p. 1401-1406, May 1995.

KOLPIN, D. W.; BARBASH, J. E.; GILLION, R. J. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from the National Water-Quality Assessment Program. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 32, n. 5, p. 558-566, May 1998.

KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H. H. et al. (Eds.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: SSSA, 1990. p. 51-78.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos - fundamentos. In: CURI, N. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**, Piracicaba: ESALQ, 2003. v. 3, p. 335-400.

LEISTRA, M.; BOESTEN, J. J. T. I. Pesticide contamination of groundwater in Western Europe. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 26, n. 3/4, p. 369-389, Oct. 1989.

LI, G. C.; FELBECK, Jr. G. R. The mechanism of adsorption of atrazine by humic acid from a muck soil. **Soil Science**, Baltimore, v. 113, n. 2, p. 140-148, 1972.

LOGKOW[®] - A databank of evaluated octanol-water partition coefficients. Disponível em: <<http://logkow.cisti.nrc.ca/logkow/intro.html>>. Acesso em: set. 2005.

MAIENFISCH, P.; HUERLIMANN, H.; RINDLISBACHER, A.; GSELL, L.; DETTWILER, H.; HAETTENSCHWILER, J.; SIEGER, E.; WALTI, M. The discovery of thiamethoxam: a second-generation neonicotinoid. **Pest Management Science**, Sussex, v. 57, n. 2, p. 165-176, Feb. 2001a.

MEYLAN, W. M.; HOWARD, P. H. Atom/fragment contribution method for estimativy octanol-water partition coefficients. **Journal of Pharmacological Science**, Washington, v. 84, n. 1, p. 83-92, 1995.

OLIVEIRA, P.C. de; & RIGITANO, R.L. de O. **Translocação e degradação do inseticida vamidothion em plantas de trigo (*Triticum aestivum* L.) e feijão (*Phaseolus vulgaris* L.)** **Ciência e Prática**, Lavras, 15(4):364-374, out./dez. 1991.

PEREIRA, W. E.; HOSTETTLER, F. D. Nonpoint source contamination of the Mississippi river and its tributaris by herbicides. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 27, n. 8, p. 1542-1552, Aug. 1993.

PICCOLO, A.; CELANO, G.; CONTE, P. Adsorption of glyphosate by humic substances. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 44, n. 8, p. 2442-2446, Aug. 1996.

RIGITANO, R. L. O.; GOUVÊA, A. V. Contaminação de manancial hídrico com resíduos de inseticidas em Maria da Fé – MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 15. 1995, Caxambú. **Resumos...** Lavras: SEB/UFLA, 1995. 485 p.

SABLJIC, A.; GUSTEN, H.; VERHAAR, H.; HERMENS, J. QSAR Modelling of Soil sorption. Improvements and Systematics of $\log K_{oc}$ vs. $\log K_{ow}$ Correlations. **Chemosphere**, Oxford, v. 32, n. 4, p. 4498-4514, Feb. 1996.

SCORZA JÚNIOR, R P.; RIGITANO, R. L. O.; LIMA, L. A.; GOUVÊA, A. V. Avaliação de dois simuladores para predição da lixiviação de sulfona de aldicarbe em um Latossolo Vermelho-Amarelo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 2, 241-250, fev. 2000.

TETKO, I. V.; TANCHUK, V. Yu. Application of Associative Neural Networks for Prediction of Lipophilicity in ALOGPS 2. 1 Program. **Journal Chemical Information and Computer Science**, Washington, v. 42, n. 5, p. 1136-1145, Sept./Oct. 2002.

TOMLIN, C.D.S. (Ed.). **The Pesticide Manual**. 12. ed. Bath, UK: British Crop Protection Council Publications, 2000. 1250p.

URZEDO, A. P. F. M. de **Sorção e degradação do inseticida thiamethoxam em amostra de solos da região de Lavras/ MG**. 2004. 50 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) - Universidade federal de Lavras, Lavras, MG.

WAGENET, R. J.; RAO, P. S. C. Modeling pesticide fate in soils. In: CHENG, H. H. et al. (Ed.). **Pesticide in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: SSAA, 1990. p. 351-399.

WALLS, D.; SMITH, P. G.; MANSELL, M. G. Pesticides in ground-water in Britain. **International Journal of Environment**, Washington, v. 6, n. 1, p. 55-62, 1996.

WOODBURN, K. B.; DELFINO, J. J.; RAO, P. S. C. Retention of hydrophobic solutes on reversed-phase liquid chromatography supports: correlation with solute and hydrophobicity indices. **Chemosphere**, Oxford, v. 24, n. 8, p. 1037-1046, Apr. 1992.

XIA, G. S.; BALL, W. P. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 33, n. 7, p. 262-269, Apr. 1999.

XING, B.; PIGNATTELLO, J. J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 31, n. 3, p. 792-799, Mar. 1997.

ZAKE, M. H.; MORAN, D.; HARRIS, D. Pesticide in groundwater: the aldicarb story in Suffolk Count. **American Journal of Public Health**, Washington, v. 72, p. 1319-1395, 1982.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)