

COMPORTAMENTO AMBIENTAL DOS HERBICIDAS

LUCIANO GEBLER

Pesquisador da Embrapa Uva e Vinho
Caixa Postal 1513, 95200-000, Vacaria - RS
Email: lugebler@cnpuv.embrapa.br

CLAUDIO A. SPADOTTO

Pesquisador da Embrapa Meio Ambiente
Caixa Postal 69, 13820-000, Jaguariúna - SP
E-mail: spadotto@cnpma.embrapa.br

1 - INTRODUÇÃO

Quando um herbicida é utilizado no agro-ecossistema, se espera que apresente um tempo determinado de ação, após o qual deverá desaparecer rapidamente do ambiente. Quando isto não ocorre, como por exemplo, quando o herbicida atinge parcialmente, ou mesmo não atinge o alvo, ou ainda, não apresenta uma degradação tão rápida quanto o desejável, pode, assim, prejudicar outras plantas e outros componentes da biota do agroecossistema.

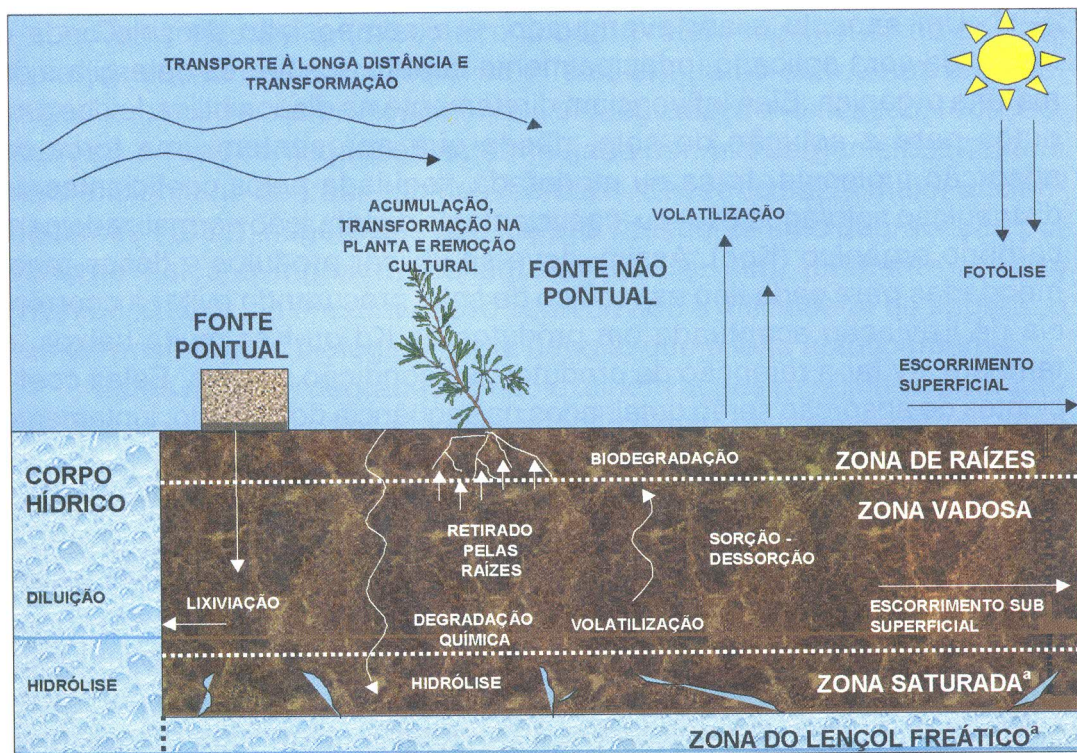
O comportamento e o destino dos herbicidas no ambiente dependem de fatores externos à sua composição, como temperatura e umidade, tipo de solo, presença de matéria orgânica, modo de aplicação, dentre outros. Além disto, são fundamentais as propriedades intrínsecas do com-

posto, como a conformação da estrutura molecular do princípio ativo e as características físico-químicas, que irão determinar a sua distribuição na atmosfera, no solo, na água e na biota, onde então, passará a sofrer ações de indisponibilização, caso dos herbicidas catiônicos, e degradação, até sua transformação em substâncias simples, como carbono, nitrogênio, fósforo, dentre outros. Na Figura 1 está apresentado um esquema das rotas tradicionais de transporte e degradação de agrotóxicos e seus resíduos no ambiente.

A massa e a concentração de herbicida que atinge o solo é relativamente incerta. Plimmer (1992), sugere que, dependendo das condições ambientais e características físico-químicas do agrotóxico, 5% do produto se perde por escoamento superficial, em torno de 1% por lixiviação e de 40 a 80% por volatilização. Portanto, quando se estuda o movimento de pesticidas no ambiente, é importante a compreensão destas rotas, já que após a aplicação do produto, ele se distribuirá pelos diversos compartimentos do ecossistema, tornando necessário prever e monitorar seu comportamento e destino no ambiente. Para tanto, existem diversas metodologias, como indicadores ambientais, análises laboratoriais de resíduos, modelagem matemática, dentre outras.

2 - AÇÃO DE FATORES EXTERNOS À COMPOSIÇÃO DO HERBICIDA

A partir de sua aplicação, o herbicida e seus resíduos se distribuem nos diversos compartimentos ambientais (atmosfera, solo, água e biota). Variáveis como o tamanho de gota, forma de aplicação, tipo de formulação comercial, qualidade da água de pulverização, condições ambientais durante a aplicação, ou suas conjugações, influenciam esta distribuição. Isto pode acontecer através do atraso ou impedimento da chegada do produto ao alvo, desvio de rota, erro do alvo, além de outros. O ajuste correto destes itens pode ser considerado o primeiro passo para o sucesso da ação do produto e a redução do impacto indesejável do herbicida ao ambiente.



a) Dependendo do autor a referência à zona saturada se limita ao lençol freático, ou pode determinar a região de variação do lençol, também conhecida como Franja Capilar. Na figura acima ela é utilizada para distinguir a região não saturada do solo da região em que a saturação interfere nos mecanismos de transporte/degradação, sem as características da saturação total do solo na região do lençol freático.

Figura 1 – Principais rotas e processos de degradação de herbicidas na natureza.

Exemplos comuns destes desajustes podem ser observados na formação de grandes nuvens de vapor de calda durante a aplicação de produtos, geradas por erros na forma de aplicação. Isto pode resultar ou gotas muito pequenas, que rapidamente evaporam antes de chegar ao alvo ou ao solo, ou ainda em gotas normais, que devido à questões climáticas impróprias (alta temperatura, baixa umidade ou ventos fortes), são carregadas para a atmosfera, onde parte é inativado por fotólise e o restante, provocará impactos ambientais negativos em outras áreas.

Outro erro comum é a utilização de água contaminada por sedimentos em suspensão, principalmente argilas e matéria orgânica, que podem inativar o ingrediente ativo do herbicida ainda dentro do tanque do pulverizador por adsorção, e além disto, produzir colóides de diâmetro excessivo, provocando alterações nos bicos de saída do produto. Isto poderá formar gotas muito grandes, que atingirão diretamente o solo com concentrações do herbicida acima do planejado, favorecendo o surgimento e deslocamento de resíduos com maior velocidade, diminuindo sua degradação.

Um aspecto a ser averiguado, é a composição do solo onde o herbicida será aplicado, principalmente quanto aos teores de argila e de matéria orgânica. Eles influenciam diretamente na disponibilidade dos produtos para a solução do solo, desde que apresentem uma força de adsorção molecular fraca ou moderada, regulada pelos coeficientes de distribuição solo/água (K_d) ou coeficiente de distribuição normalizado para carbono orgânico (K_{oc}). Assim, deve-se utilizar produtos e doses recomendadas para cada tipo específico de solo, procurando evitar a ocorrência de lixiviação acentuada em produtos de K_d ou K_{oc} muito baixos, e também, evitar a retenção de produtos em condição inversa. Estes coeficientes de adsorção serão detalhados na seqüência do capítulo, juntamente com os outros fatores intrínsecos ao agrotóxico.

Assim, a aplicação do herbicida, sempre que possível, deve seguir orientações básicas como:

- Utilizar formulações compatíveis com a forma de aplicação e com o alvo;
- Manter o equipamento regulado e em condições ótimas de uso;
- Evitar que o sistema crie gotas diferentes do previsto para a otimização da atuação do produto;
- Procurar aplicar em condições ambientais e climáticas ótimas (boa umidade do ar e solo em capacidade de campo, temperaturas mais baixas, ventos de menos de 10 km/h, sem a possibilidade de chuva próxima);
- Utilizar produtos e doses recomendadas para as condições de solo existentes;
- Sempre utilizar água de boa qualidade (ausência de partículas em suspensão, pH entre 5,5 e 7,5; sem excesso de sais), cujos parâmetros numéricos podem ser encontrados na resolução n.º 020 do CONAMA, na classificação de corpos de água classe 2.

3 - FATORES INTERNOS ATUANTES NA DEGRADAÇÃO DE HERBICIDAS

Como observado na Figura 1, os herbicidas se movimentam no ambiente por processos físicos, tais como escoamento superficial, lixiviação, translocação pelas plantas e volatilização, sendo então degradados pelos processos químicos e biológicos. Com o conhecimento de qual compartimento ambiental o produto se encontra, é possível determinar quais as principais formas de degradação que o mesmo sofrerá, possibilitando uma previsão de seu deslocamento, concentração e o tempo para seu desaparecimento.

Os processos químicos acontecem preferencialmente no ar e na água (oxidação, redução, hidrólise e fotólise). Já no solo e nos organismos vivos, ocorre preferencialmente a biodegradação (oxidação, redução, hidrólise e suas conjugações, intermediada por microorganismos), que é mais eficiente na degradação dos resíduos. Baseado nesta maior eficiência, Wolfe (1992), sugere que não haveria realmente uma degradação puramente física e química dos agrotóxicos, e, sim, mediante a ação enzimática da biota presente. Isso seria devido à dificuldade de separar o que é transformado biologicamente daquilo que é feito abioticamente.

Estas rotas de degradação não excluem ações paralelas ou conjuntas. Por exemplo, no solo, a biodegradação é mais ativa na chamada zona de raízes, tendo sua ação diminuída à medida que o produto aprofunda no perfil, enquanto que a degradação química direta, tem proporcionalmente menor importância junto à superfície, aumentando à medida que o resíduo lixivia. Por isto, à campo, é aconselhável evitar rotas preferenciais de exposição, como rachaduras no solo causados por longos períodos de seca, arações ou subsolagens profundas que deixem sulcos, ou obras envolvendo escavações, como os modelos antigos de fossas de agrotóxicos, atualmente não mais recomendadas como destino de embalagens vazias, já que favorecem a descida do resíduo do agrotóxico no perfil do solo de forma acelerada sem sofrer ataques, além de promover concentração de produtos diferentes em um mesmo ponto. Além disto, como exemplo, pode-se citar também a água, onde apesar dos processos químicos serem mais importantes, existe também biodegradação, desde que os microorganismos utilizem as moléculas do produto, ou parte delas, como substrato de crescimento.

Na degradação química, pode ocorrer maior número de processos envolvidos simultaneamente que na biodegradação. Alguns produtos podem ser suscetíveis a todos eles ou à algum em especial. Deve-se levar em conta que após a ação, pode haver inativação ou não do produto, podendo funcionar inclusive como etapa ativadora da ação do herbicida. Os principais processos e rotas envolvidos na degradação dos agrotóxicos, segundo Schnoor (1992), Havens et al (1995) e Radosevich et al (1997), são: fotólise, volatilização, hidrólise, oxidação-redução, sorção (adsorção), biodegradação, retirada de restos culturais, lixiviação e escoamento superficial.

3.1 - Fotólise

A luz, formada por pacotes de energia denominados Fótons que se movimentam na forma de ondas, pode provocar a quebra das ligações

químicas entre as moléculas dos herbicidas, primariamente através de reações fotoquímicas e secundariamente, pela reação de radicais livres.

A maioria dos poluentes orgânicos da superfície terrestre são afetados pela luz transmitida entre os comprimentos de ondas de 290 a 600 nanômetros. Para os agrotóxicos, a maior ação situa-se na faixa entre 290 a 400 nm, que compreende à aproximadamente 4% do volume da luz emitida pelo sol, uma vez que comprimentos de ondas menores de 290 nm são filtrados pela camada de ozônio e, comprimentos maiores de 400 nm, não possuem energia suficiente para provocar a quebra de suas moléculas. Este processo atinge principalmente moléculas que apresentam alto grau de volatilidade.

Além da fotólise direta, pode ocorrer também a fotólise indireta, onde a luz funciona como catalisador para outros processos físico-químicos, especialmente na água. Como é um processo que atinge a qualquer produto que esteja sobre a superfície das plantas, do solo e da água, é considerado o de maior espectro de ação. Na água, a fotólise pode sofrer influência da qualidade de água, fato este verificado entre as diferenças de degradação em água destilada e águas de superfície, verificado em laboratório.

A presença de diferentes tipos de radicais livres também afeta a taxa de degradação do agrotóxico, sendo que radicais hidróxi (OH^\cdot) são os que mais aceleram a taxa, enquanto que a radicais ozona (O_3^\cdot) são os de menor influência, dependendo do grupo funcional do herbicida. Isto pode ser visto na Tabela 1. Assim, os principais fatores que influenciam a fotólise são:

- A hora do dia, devido à maior ou menor quantidade de energia luminosa disponível;
- As condições climáticas, onde em dias com muitas nuvens, haverá menor fotólise;
- Presença de radicais, onde a maior concentração de radicais livres, irá acelerar o processo de degradação;
- Presença de particulados no meio, poeiras no ar ou matéria em suspensão na água reduzem a ação da fotólise, inclusive favorecendo a adsorção em sua superfície;
- Herbicidas coloridos são mais predispostos que os demais (trifluralina, orizalina, treflan, surflan);
- A profundidade da água, onde haverá menor incidência de luz, reduzindo as taxas de degradação.

Tabela 1 – Principais radicais livres de ação degradante associados aos grupos funcionais de herbicidas

Grupo funcional	Radical livre atmosférico
Aminas	OH^\cdot , $\text{HNO}_3^- / \text{HNO}_2^+$, NO_3^{-2}
>S	OH^\cdot , NO_3^{-2}
-SH	OH^\cdot , NO_3^{-2} , O_3
Alcanos	OH^\cdot , NO_3^{-2} , O_3
-CH ₂	OH^\cdot , NO_3^{-2} , O_3
-CH ₃	OH^\cdot
>CH	OH^\cdot
Aromáticos heterocíclicos	OH^\cdot , $\text{HNO}_3^- / \text{HNO}_2^+$

Fonte: Jury et al., (1987).

3.2 - Volatilização

Volatilização é um processo de transferência, onde um elemento químico passa de uma superfície seca ou molhada para a atmosfera. Portanto, é um processo mais ligado com o transporte, do que propriamente, com transformação química em si, sendo que em casos de condições climáticas e microclimáticas não ideais, pode haver perdas de 80 a 90% do herbicida, poucos dias após a aplicação.

Assim, no processo de volatilização do herbicida, ao passar pela mudança de estado físico, que está intimamente relacionada com a taxa da pressão de vapor e a constante de Henry do produto, o composto se torna mais exposto no ambiente, contribuindo para que a taxa de degradação do mesmo seja acelerada. Portanto, haverá menos produto adsorvido aos particulados do solo e da água, onde estaria relativamente protegido da ação das forças químicas e biológicas, sofrendo também então, a influência da fotólise.

Não existe uma taxa fixa de transferência de produto por volatilização, já que ela depende de variáveis físico-químicas da molécula e das condições climáticas, bem como é praticamente impossível medir a volatilização de um produto diretamente do solo, uma vez que as rotas de escape são inúmeras. Ainda assim, pode-se prever com alguma segurança as quantidades envolvidas, sempre levando em conta o fluxo de volatilização por unidade de área e a meia-vida de volatilização do produto. Portanto, se espera que em temperaturas altas, céu claro, solos leves em capacidade de campo, com baixos teores de matéria orgânica, presença de vento e de baixa umidade no ar, haja maior volatilização que em condições de frio, céu encoberto, solos argilosos secos, com altos teores de matéria orgânica, ausência de vento e umidade do ar próxima a 100%.

Outro fator que influencia a taxa de volatilização do produto é o seu grau de solubilidade em água, uma vez que quanto menos miscível em água (apolar), o herbicida estará mais exposto tanto na superfície da água como do solo. Neste caso só haverá redução na taxa de volatilização se os índices de matéria orgânica do solo forem bastante altos. No caso de herbicidas polares, haverá a tendência de uma menor volatilização, por uma maior miscibilidade em água.

3.3 - Hidrólise

É considerado o processo físico-químico mais relevante para a degradação da maioria das espécies de agrotóxicos, uma vez que pode estar presente também como processo intermediário na biodegradação. Para agir, ela necessita de água, pois envolve a quebra de ligações químicas nas moléculas e sua substituição por componentes da água (H^+ e OH^-), formando novos compostos. Alguns autores sugerem que a principal transformação que a molécula sofre por hidrólise é a conversão de éster para ácido, sendo que outros grupos funcionais também sofrem alterações (amidas, anilidas, carbamatos, epóxidos, haletos, nitrilas, oximas e triazinas).

A hidrólise é o principal meio de degradação de agrotóxicos em corpos de água, e, no solo, dependendo do grau de presença da umidade, pode apresentar ação intensa, principalmente conjugada com outros processos, como a adsorção ou a biodegradação. Esta transformação do herbicida pode ser utilizada inclusive, em alguns casos, para a ativação do mecanismo de ação do produto, sendo previsto, portanto, a ação do mesmo em determinada faixa de umidade do solo, para um melhor efeito a campo. Isto é possível devido a hidrólise não inativar o produto em somente uma etapa, exigindo diversos passos que podem resultar em uma meia-vida bastante longa.

Deve-se conhecer a meia-vida da hidrólise do produto, pois ajudará a estimar quanto tempo o mesmo estará presente na natureza, e, se o tempo de meia-vida da hidrólise for muito grande, também ajudará a estimar quais outros processos de degradação irão agir.

Outras variáveis que influenciam grandemente o processo são a composição do solo e a presença de matéria orgânica. Solos ricos em argilas são mais eficientes na degradação por hidrólise dos produtos que solos arenosos. Na classificação das argilas, as que apresentam minerais 2:1 como a montmorilonita, são mais eficientes que as que apresentam minerais 1:1, como a illita e caulinita.

Em relação à matéria orgânica, as ações podem envolver a adsorção do herbicida com os sítios de troca, ou a composição de produtos com os ácidos orgânicos, principalmente havendo presença de íons metálicos dissolvidos, que podem servir de catalizadores da reação. Fay (1997) cita que, no caso das triazinas, normalmente solos com alto teor de matéria orgânica e baixo pH apresentam uma taxa de degradação extremamente acentuada. Na

Figura 2, são apresentadas as rotas de hidrólise da cloro-s-triazina, catalizada pela ação da adsorção ao solo e à matéria orgânica em meio ácido (pH 3,9).

O pH do meio interfere na hidrólise dos agrotóxicos, devido a interação com as características físico-químicas inerentes à sua molécula, que podem torná-la reativa em meio ácido, meio básico, ou em ambos. As sulfonilúreias, por exemplo, em pH baixo são degradadas principalmente por hidrólise, enquanto que em pH mais alto, são principalmente biodegradadas.

Outro interferente é a temperatura, que também apresenta uma grande influência na taxa de reação da hidrólise, sendo que o aumento de 1°C pode incrementar a taxa em 10% e um aumento de 10°C pode elevar a taxa a um multiplicador na ordem de 2,5 vezes (Linde, 1994).

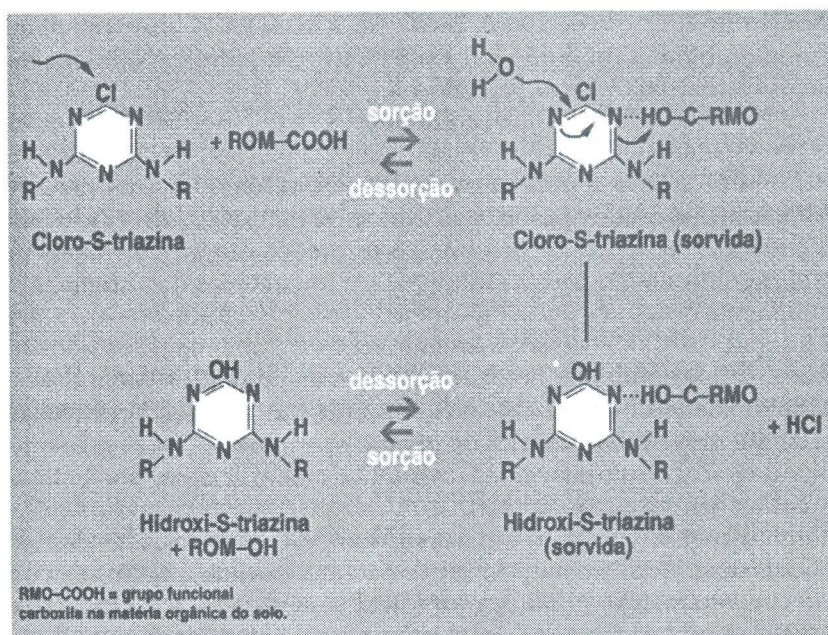


Figura 2 – Modelo de hidrólise da cloro-s-triazina no solo (Armstrong & Konrad, 1974, In Fay, 1997).

3.4 - Oxidação - Redução

Este processo atua principalmente nas trocas químicas que o herbicida é submetido em reações de fotodegradação ou biodegradação, sendo catalisada pela ação da luz ou de microorganismos. Ela compreende principalmente a transferência de elétrons de ou para compostos ionizáveis. Entretanto, em algumas situações muito especiais, estas reações podem ocorrer sozinhas, sendo relacionadas a ambientes sem luz e praticamente ausência de microorganismos, vinculados a perfis de solo de grande profundidade ou ao lençol subterrâneo.

As reações de oxi-redução também são afetadas pelo tipo de argila e a presença de matéria orgânica no local. O herbicida amitrole é um dos casos registrados de oxidação química sem intermediação (Yaron, 1989).

3.5 - Sorção (Adsorção)

Sorção pode ser entendida como um conjunto de processos que incluem tanto a adsorção quanto a absorção, descrevendo a atração e retenção reversível (mesmo que não completamente) de um composto nas partículas do solo.

O que diferencia a adsorção da absorção, basicamente, é que a absorção de herbicidas envolve organismos do solo e plantas. Além disto, para existir absorção é preciso também haver a interpenetração do composto de uma fase em outra, sem que haja perda de suas características iniciais como, por exemplo, na osmose celular, caracterizando um processo de “profundidade”. A adsorção, por sua vez, envolve processos hidrofóbicos, físicos e químicos, em que o composto passa da solução do solo para a superfície das partículas minerais e orgânicas do solo, sendo esta superfície entendida tanto como a superfície externa, como a superfície dos poros, ou interna, caracterizando um fenômeno de “superfície”.

Resumidamente, na absorção há a penetração do composto em um organismo, através da membrana celular, para então sofrer alterações, enquanto que na adsorção, o composto fica aderido à superfície das partículas, podendo sofrer influências da solução do solo.

Os grupos carboxílicos, fenólicos e hidroxílicos são os que mais contribuem para a capacidade de troca catiônica da matéria orgânica, enquanto que os grupos amino, são mais responsáveis pela produção de cargas positivas no solo. Na Figura 3, pode-se ter idéia da capacidade de troca da matéria orgânica.

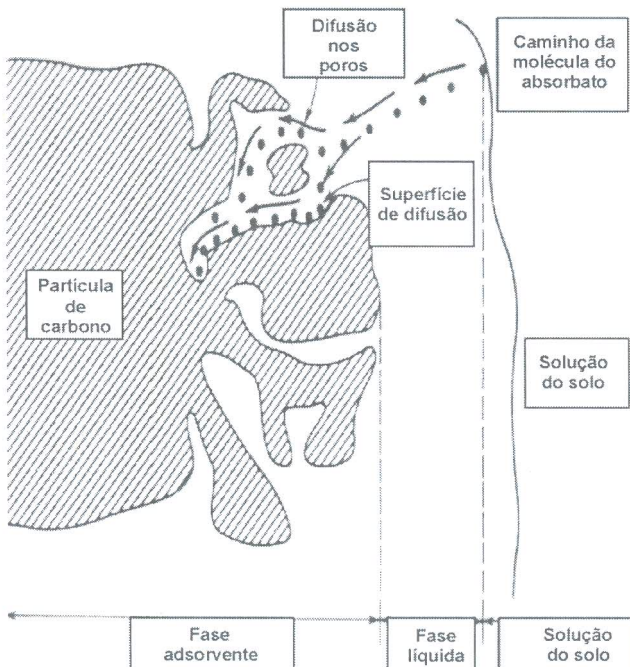


Figura 3 – Esquema do processo de adsorção de uma molécula de herbicida em uma partícula de matéria orgânica do solo (adaptado de Weber Júnior, 1972).

Várias propriedades dos solos têm sido identificadas afetando o mecanismo e o grau de sorção de herbicidas, no entanto, a predominância da sorção de compostos orgânicos não-iônicos na matéria orgânica do solo tem sido extensivamente documentada. O movimento de herbicidas tem sido mostrado ser inversamente proporcional à sorção, e diversos pesquisadores também têm sugerido que processos de sorção tendem a limitar a taxa de biodegradação de herbicidas

Portanto, sorção tem forte impacto na distribuição, biodisponibilidade e persistência de herbicidas no ambiente. Herbicidas excessivamente móveis podem se deslocar para camadas mais profundas do solo onde a atividade microbiana é freqüentemente menor que aquela nas camadas superficiais do solo, e isso pode ter importantes implicações na persistência de resíduos de herbicidas. Exemplo disto foi citado por Fontaine e colaboradores (1991), onde em uma série de experimentos em laboratório, a taxa de degradação do herbicida Flumetsulam foi mais rápida em solos com menor capacidade de sorção. Além disso, a sorção foi maior em solos com pH mais baixo e maior teor de carbono orgânico. Ogram et al. (1985), sugeriram que degradação microbiana do 2,4-D ocorreu apenas quando estava em solução, e não quando o herbicida estava adsorvido.

Enquanto a matéria orgânica do solo parece dominar a sorção de muitos dos herbicidas não-ionizados, isso não pode ser assumido para compostos iônicos ou ionizáveis. Muitos herbicidas são ionizáveis, ácidos ou bases, assim um fator que pode ter uma influência particularmente marcante na sorção desses compostos é o pH do solo. Isso porque a extensão da sorção pode diferir muito entre as formas iônicas e neutras de tais compostos.

Herbicidas ionizáveis ocorrem predominantemente tanto como íons como moléculas neutras, dependendo se o pH do solo está acima ou abaixo da constante de ionização do composto. Teoricamente, formas iônicas e neutras estarão presentes em igual quantidade quando o pH é igual à constante de ionização.

Quando o herbicida iônico atinge o solo pode se ligar com as cargas positivas ou negativas presentes nos componentes do solo. Muitos solos apresentam uma característica eletronegativa, ou seja, as cargas negativas são superiores às positivas. Disto resulta que os herbicidas catiônicos podem ser firmemente ligados ao solo, enquanto que os de caráter ácido na forma aniônica tendem a lixiviar.

Este caráter eletronegativo pode não ocorrer em solos brasileiros, especialmente em horizonte B de alguns dos Latossolos, devido à presença de argilas silicatadas 1:1 como a caulinita, cuja substituição isomórfica é vincula-

da ao pH (cargas pH dependentes), assim como de óxidos de ferro e alumínio. Em solos das regiões de clima temperado, com maior presença de argilas silicatadas 2:1, como a montmorilonita, as cargas não dependem do pH, devido à forma da constituição das argilas e como os íons substituintes atingem estes sítios de troca. No caso das argilas, a aderência entre as camadas internas é relativamente débil, permitindo a penetração de água e íons dissolvidos. Já nas argilas 1:1 (caulinita e ilita), a trama de sustentação é bastante rígida, normalmente impedindo a entrada de componentes estranhos (Kiehl, 1979), (Figura 4).

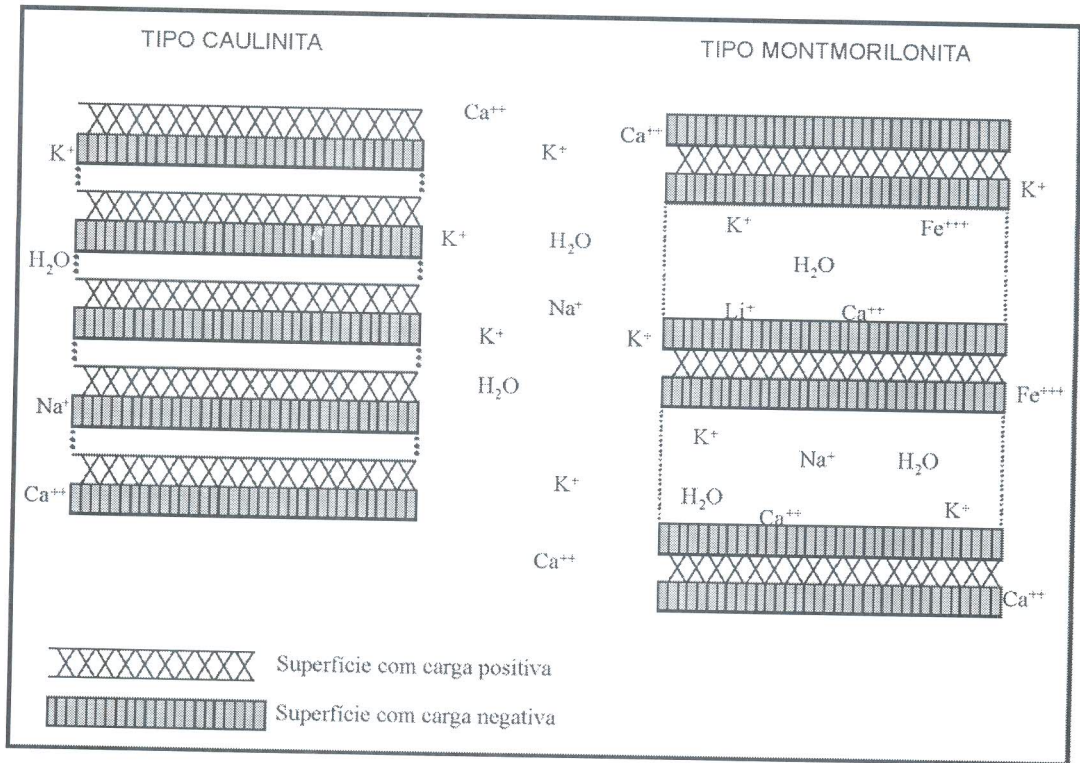


Figura 4 – Representação esquemática das argilas minerais (Guimarães, 1986; e Kiehl, 1979).

Isto resulta em áreas superficiais bastante diferentes, com conseqüente diferença de reação. O mesmo pensamento pode ser aplicado à matéria orgânica, que apresenta uma eletronegatividade também dependente do pH, porém com uma superfície de reação por grama muito maior que a das argilas, sendo assim mais eficiente na adsorção de cátions.

A seguir, na Tabela 2, fica demonstrada a influência das diferentes superfícies específicas sobre a capacidade de troca de cátions de cada substância.

Tabela 2 – Comparação da capacidade de intercâmbio de superfícies de colóides orgânicos e inorgânicos do solo.

Tipo de material	Capacidade de troca de cátions (mval/100g)	Superfície específica (m ² /g)
Matéria orgânica (Humus)	100 – 300	500 – 800
Montmorilonita	100	600 – 800
Illita	30	65 – 100
Caulinita	10	7 – 30

Fonte: Guimarães, (1986)

A formulação do produto também é uma variável importante na consideração da adsorção do produto. As soluções ácidas ou ésteres, são respectivamente de baixa ou nenhuma solubilidade em água, porém sendo influenciada pela elevação do pH, onde quanto mais alto for, maior a solubilidade da solução ácida. O produto formulado como um sal, irá depender do tipo de cátion que o compõe, sendo altamente hidrolizável no solo e de alta solubilidade em água. Logo, o produto formulado como um sal, é mais adsorvido em solo seco, uma vez que na presença de umidade ele tende a hidrolizar.

3.6 - Biodegradação

A degradação biológica, ou biodegradação dos produtos no solo é a forma mais eficiente e barata de eliminar substâncias indesejadas do ambiente. Em solo e água, é o processo mais importante para eliminação do resíduo de herbicida, pois, segundo Schwarzenbach et al., (1993), esses processos bioquímicos, semelhantes à reação química ou fotoquímica, alteram a estrutura do composto químico orgânico em questão, removendo, portanto, aquele componente em particular de um sistema ambiental de interesse, reduzindo a molécula inicial até seus componentes básicos, como o carbono, nitrogênio e fósforo. Ela atinge a maioria dos produtos, apesar de existir alguns que podem ser bastante recalcitrantes. Nestes casos, o produto apresenta grande resistência à quebra de sua molécula, seja no início do processo, seja em alguma etapa já avançada, fazendo com que sua persistência no ambiente seja maior.

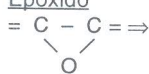
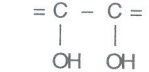
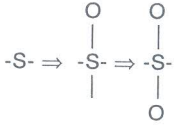
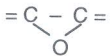

A biodiversidade está presente em todo o perfil do solo, porém apresenta uma ação mais acentuada nas camadas superficiais, até em torno dos 20 a 30 cm de profundidade. Isto se deve principalmente a presença em grande quantidade de bactérias aeróbicas, cuja eficiência em degradar produtos xenobióticos, é bem superior às anaeróbicas, por utilizar o oxigênio como agente oxidante, maior presença de matéria orgânica, e, às relações solo-água-ar desta região serem ótimas para esta biota.

Fomsgaard (1997), aponta em seus estudos que na região arável é possível a descrição dos processos de biodegradação através da aplicação de equações diferenciais de primeira ordem, exemplificando com a descrição da degradação do herbicida bentazon, enquanto que em subsolo, há a necessidade de aplicação de equações diferenciais de ordem superior.

Outro fator que influi no tipo de biodegradação que ocorre é o pH do solo, pois em valores de pH próximos da neutralidade ou levemente alcalinos ($\text{pH} > 5,5$), há predominância de bactérias e actinomicetos (em torno de 65% da biota), enquanto que em solos ácidos, há predominância de fungos, que são menos eficientes (Guimarães, 1986; Linde, 1994; Monteiro, 1997).

Na natureza os microorganismos conduzem a degradação utilizando quatro categorias de reações ou suas conjugações (Linde, 1994). O comum a todas elas é que os micróbios utilizam a parte com cadeias carbônicas da molécula como substrato, retirando ou trocando os radicais presentes na molécula por substituintes, que permitirão a degradação final da molécula até CO_2 . Na Tabela 3, estas reações estão reunidas, juntamente com os as substituições mais comuns de seu grupo.

Tabela 3 – Possíveis reações de degradação de herbicidas utilizadas por microorganismos.

REAÇÕES QUÍMICAS DE DEGRADAÇÃO			
REDUÇÃO	HIDRÓLISE	OXIDAÇÃO	CONJUGAÇÃO
Nitro $-\text{NO}_2 \Rightarrow -\text{NH}_2$	Epóxido $= \text{C} - \text{C} = \Rightarrow$  $= \text{C} - \text{C} =$ 	Sulf oxidação $-\text{S}- \Rightarrow$ 	Metilação (Fungos) $\equiv \text{C}-\text{OH} \Rightarrow \equiv \text{C}-\text{OCH}_3$
Cl alifático $\equiv \text{C}-\text{Cl} \Rightarrow \equiv \text{C}-\text{H}$	Ester carboxílico $-\text{COOR} \Rightarrow$ $-\text{COOH}$	Dessulfuração $\text{P}-\text{S} \Rightarrow \text{P}-\text{O}$	Acetilação (Bactérias) $\equiv \text{C}-\text{NH}_2 \Rightarrow$ $\equiv \text{C}-\text{O}-\text{NHCOCH}_3$
Carbonila $=\text{C}=\text{O} \Rightarrow \text{R}=\text{C}-\text{OH}$	Ester fosfato $\equiv \text{P}-\text{OR} \Rightarrow$ $\equiv \text{P}-\text{OH}$ Amida $-\text{CONH}_2 \Rightarrow$ $-\text{COOH}$	N - Dealquilação $=\text{NCH}_3 \Rightarrow$ $=\text{NCH}_2\text{OH} \Rightarrow =\text{NH}$	Glicosilação (bactérias) $\equiv \text{C}-\text{OH} \Rightarrow$ $\equiv \text{C}-\text{O} - \text{Glucose}$
		Epoxidação $=\text{C}=\text{C} \Rightarrow$ 	
		Hidroxilação do carbono $\equiv \text{CH} \Rightarrow \equiv \text{COH} \Rightarrow$ $-\text{COOH}$	
		Hidroxilação do anel benzênico 	

Para que tais reações ocorram, é necessária a conjunção de alguns fatores como temperatura, umidade, população inicial de microorganismos, presença de substrato apropriado e meio de suporte.

- Temperatura – a temperatura afeta diretamente a velocidade do metabolismo dos microorganismos. Os mais afetados são as bactérias, com menor influência sobre os fungos. Como a maior taxa de eficiência da biodegradação de agrotóxicos está presente nas camadas iniciais do horizonte A do solo, as variações na mesma podem afetar acentuadamente a degradação de um composto aplicado, fazendo variar sua meia vida no solo.
- Umidade – esta demonstra uma ação em uma faixa, onde, no solo, o ótimo para a degradação situa-se próximo às condições da capacidade de campo. Solos muito encharcados são menos prejudiciais que solos secos demais, pois ao primeiro falta volume de oxigênio para manter a taxa de degradação, mantendo a população em nível relativamente alto, e no segundo caso, falta a própria umidade para manutenção da população.
- População inicial de microorganismos – Condição básica para o processo de biodegradação, pois sem ela, poderá haver somente degradação físico-química. Também é necessário que a população presente seja composta por elementos que atuem sobre o produto que se quer degradar. Existem famílias de microorganismos não específicos, mas a maior eficiência de degradação envolve a presença de espécies especialista naquele substrato (Monteiro, 1997). Algumas vezes, as espécies envolvidas exigem algo mais, o que funcionaria como catalisador, tais como as espécies que só agem em presença de luz.
- Substrato apropriado – Ele é necessário para que haja o desenvolvimento da população, quebrando e utilizando partes das moléculas dos herbicidas em suas estruturas de crescimento. Este fator também pode atuar de forma contrária, pois quase metade dos pesticidas no mercado atuam de forma negativa sobre a população de microorganismos, seja por inibição de atividade metabólica, supressão ou por morte da população. Também é necessário respeitar a faixa de concentração de produto que a microbiota suporta e tem capacidade de utilização. Exemplos destas colocações podem ser vistos na ação de estimulação do crescimento da fixação de nitrogênio em culturas puras, pela atrazine, com concentração na faixa de 5 a 15 ppm, sobre populações de *Azotobacter giacomelloi*, ou de picloram, com concentração de 0,21 ppm, sobre *Azotobacter chroococcum*, enquanto que houve uma inibição de *Anabaena cylindrica*, em uma concentração de metribuzim de 10 ppm, e de *Anabaena variabilis*, com uma concentração de simazine entre 0,1 a 1,0 ppm (Gogotov, 1992).

- Meio de suporte – Biologicamente, para haver a ação de degradação por microorganismos, é necessário que a molécula do herbicida atravesse a membrana celular. Para que isto ocorra, é necessário que o microorganismo esteja fixado em um suporte apropriado. Assim, em solos excessivamente secos, também se espera a redução da reação de degradação por não haver uma população inicial devidamente fixada e preparada para a ação de metabolização dos produtos que lhe chegarem (Havens et al., 1995).

Estas variáveis influenciam na determinação da persistência do herbicida no solo, porém outro fator tem um peso ainda maior, que é a adaptabilidade das populações ao substrato. Assim, havendo uma população que se adapte ao pesticida comumente aplicado, as taxas de degradação poderão aumentar exponencialmente, podendo reduzir a meia vida do produto no campo, a ponto de afetar seu desempenho agrônômico. Assim, é importante incluir no planejamento da área a ser cultivada, a variação de princípios ativos para controle de plantas daninhas.

3.7 - Retirada pelos restos culturais

Esta rota de degradação envolve a retirada do herbicida do solo através do sistema radicular das plantas, onde irá ser transformado ou acumulado em tecidos vivos. É considerada como uma ação física, pois a degradação do produto se dá dentro da planta, após a absorção pelo tecido vegetal.

Na avaliação de sua influência nos processos de degradação, deve se levar em conta às características fisiológicas da planta, que regulam a entrada do pesticida por suas raízes e os pontos de acúmulo e degradação, as condições de solo e umidade existentes e as características físico químicas do produto. Por estes motivos, na avaliação desta retirada através de equações e simuladores matemáticos, as variáveis consideradas normalmente envolvem a profundidade (raramente o volume) do sistema radicular da cultura, a área foliar da planta e um coeficiente de seqüestro, sugerindo a percentagem de produto que será bombeado livremente para dentro dos tecidos.

Apesar de valores relativos, não pode ser totalmente desconsiderado, uma vez que normalmente os resíduos acabam sendo acumulados nos órgãos reprodutivos, que são o objeto da colheita e total retirada da área.

3.8 - Lixiviação

A lixiviação compreende o transporte em profundidade, através do perfil do solo, da fração dos sólidos dissolvidos na solução do solo. A adsorção é o processo que mais influi na lixiviação de herbicidas no solo, porém as condições de umidade e temperatura também tem papel relevante. Este movimento está relacionado com a mecânica de fluidos em meio particulado, e dependendo do caso, pode ser vertical ou horizontal, variando o regime envolvido.

Em casos de solos bem estruturados, com poros grandes, ou em casos de solos com excesso de rachaduras naturais ou provocadas, pode ser assumido que o regime envolvido no transporte de massa é o convectivo. Ele se caracteriza como um sistema de transporte de pistão, também conhecido como “plug flow” ou “piston flow”, onde a massa de soluto está concentrada em um ponto específico da coluna do solvente, e não dispersa em toda ela (Weber Junior, 1972; Havens et al., 1995). Este sistema é predominantemente vertical, fazendo muitas vezes que o soluto (herbicida) desça excessivamente rápido a grandes profundidades.

Em casos em que o solo não apresente uma boa porosidade, esteja excessivamente compactado, ou mesmo desestruturado, o transporte da massa do soluto é feito por difusão e por dispersão. Na difusão predomina a influência dos movimentos vibratórios das moléculas, e outras forças moleculares, para produzirem o movimento do soluto, enquanto que na dispersão predomina o movimento segundo os gradientes de concentração, em que os solutos mais concentrados deslocam-se para as regiões de menor concentração (Havens et al., 1995; Schnoor, 1992). Estes são movimentos em micro-escala, com a diferença que podem ocorrer nas três dimensões do solo. Desta forma, estes movimentos podem ser classificados como um sistema de “mistura completa”, pois o soluto deverá estar presente em toda a solução do solo (Weber Junior, 1972; Schnoor, 1992).

Em qualquer análise de localização do herbicida no solo, a lixiviação entra como uma importante variável, sendo que as equações que descrevem o transporte de massa do soluto na solução do solo irão variar segundo a umidade contida no solo e a porosidade do mesmo.

3.9 - Escorrimento superficial

O escoamento superficial deve ser compreendido como a água que escorre sobre uma superfície, que atingiu seu ponto de saturação, somado com o material dissolvido ou em suspensão, como sólidos do solo,

produtos químicos e biológicos, além de restos culturais. Geralmente o destino final do escoamento superficial é um ponto de captação de água, como um reservatório, curso d'água ou lago.

Assim, o escoamento superficial pode configurar como uma importante rota de deslocamento do herbicida do seu ponto de aplicação em dois casos, primeiro em seus momentos iniciais após a aplicação, onde o próprio agrotóxico é carregado para fora da área em solução na água de escoamento, ou ainda, nos casos de produtos adsorvidos fortemente às argilas e à matéria orgânica, são transportados pelo arraste das partículas de solo. Além disto, pode se configurar como um dos processos físicos da dissipação, pois diminuiria a concentração do herbicida no solo, favorecendo a ação dos demais agentes.

Tradicionalmente, esta não é uma rota que altere de forma expressiva o balanço de massa do herbicida no solo, a não ser, por exemplo, em casos que o produto foi aplicado momentos antes de uma chuva de intensidade média a forte. Mesmo assim, outras variáveis influirão no peso que o escoamento superficial terá no processo geral de degradação de determinado pesticida no solo. Algumas das mais importantes são:

- Grau de umidade do solo durante a aplicação, pois em solos já saturados, qualquer precipitação provocará o escoamento, afetando grandemente a concentração inicial do produto;
- Condições climáticas, já citado no exemplo anterior;
- Tipo de solo, pois em solos arenosos, há muito pouco escoamento superficial, e em solos argilosos, a probabilidade do mesmo acontecer é bastante alto;
- Características químicas do herbicida influirão na forma que sendo um herbicida apolar, ele provavelmente estará mais propenso ao escoamento que um produto polar em formulação de sal;
- Cobertura de solo é um fator importante, pois atrasa o início do processo de escoamento e dificulta o carregamento dos sólidos do solo em suspensão na água, pela quebra da velocidade de escoamento.

No sistema de previsibilidade e modelagem da influência do escoamento superficial, são aplicadas as equações de perda de solo, bastante conhecidas pelas disciplinas que envolvem a conservação de solos (Pessoa et al., 1999). No Brasil, a equação mais pesquisada e com maior banco de dados prontos para uso é a USLE, derivada das equações americanas de mesma finalidade.

4 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HERBICIDAS

Para correta utilização de herbicidas, é importante conhecer além dos processos de degradação e suas respectivas rotas, algumas propriedades físico-químicas e ambientais do produto. Estas informações podem servir de apoio para a tomada de decisão envolvendo, por exemplo, a aplicação ou não de produtos em situações limite, tais como a proximidade de corpos d'água, lençol subterrâneo raso, cumulatividade do produto no meio, dentre outros.

Ao se trabalhar diretamente com a rastreabilidade e a avaliação de risco de agrotóxicos, as propriedades físico-químicas são freqüentemente aplicadas nos trabalhos, além de serem solicitadas como dados de entrada dos simuladores matemáticos existentes e, algumas vezes, quando aplicados os simuladores mais modernos, já trazem em anexo um ou mais bancos-de-dados, podendo inclusive ser acessado on-line (Pessoa et al., 1997).

Estas propriedades físico-químicas são descritas por suas equações básicas, sendo possível, a partir de uma delas, obter outras para um mesmo herbicida. As funções físico-químicas dos agrotóxicos mais importantes para a utilização em agricultura são pressão de vapor, constante de Henry, constante de ionização, solubilidade em água, constante de partição n-octanol/água e os coeficientes de partição no solo na matéria orgânica (carbono orgânico). Além destes, as constantes de biodegradação e bioacumulação podem ser utilizadas como um indicador da capacidade do produto de se acumular e se mover na cadeia produtiva, porém, podem ser aplicadas equações diversas que apresentem resultados semelhantes. Também, a meia vida de um produto em solo, água, atmosfera ou plantas, é uma característica do produto de extrema importância, entretanto depende grandemente de outras variáveis, como pH do meio, temperatura, umidade, população microbiana, tipo de vegetação, dentre outras.

4.1 - Pressão de vapor (P_0)

Pode ser compreendida como a “solubilidade do produto no ar”. Segundo Schwarzenbach et al. (1993), pressão de vapor é definida como a pressão do estado de vapor de um composto em equilíbrio com sua fase condensada, seja ela líquida ou sólida. Seu conhecimento é importante para determinar se um determinado produto, como um herbicida, irá permanecer em determinada área de superfície, ou irá se volatilizar, passando para uma área muito maior na atmosfera. Avaliando quimicamente, a pressão de vapor e a solubilidade em água do produto são úteis para se estimar a tendência relativa da partição ar – água e da constante de Henry (Mackay et al., 1997).

Esta função é crítica para predizer tanto a distribuição do equilíbrio químico entre as fases, como as taxas de trocas entre os meios, fornecendo uma indicação da taxa de evaporação do agrotóxico para a atmosfera. A pressão de vapor é geralmente expressa em Pascal (Pa), mm Hg ou atmosferas (atm). As relações entre estas grandezas são (Gieck & Gieck, 1996):

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ Torr} = 101325 \text{ Pa} = 0,1 \text{ Mpa} \quad (1 \text{ Mpa} = 10^6 \text{ Pa})$$

Para obter a pressão de vapor de um herbicida, pode-se partir para métodos experimentais, normalmente de difícil execução, pois, grande parte dos produtos orgânicos de interesse ambiental (agrotóxicos), apresentam uma pressão de vapor menor que 1 mm Hg, ou seja, estão na forma gasosa (Mackay et al., 1997). Assim, pode-se utilizar equações, que levam em conta o ponto de ebulição, polaridade ou calor de vaporização de um produto, para obter o valor da pressão de vapor. Um dos métodos utilizados é através da equação de Antoine, principalmente para produtos de estado líquido e gasoso:

$$\ln p^0 = -\frac{B}{T+C} + A$$

Onde p^0 é a pressão de vapor, T é a temperatura do ambiente em Kelvin, e os valores A, B, e C, são tabelados para uma gama de compostos químicos¹. Como a temperatura entra na equação como divisor, sua influência é expressiva, podendo alterar exponencialmente a pressão de vapor de uma substância.

Em termos práticos, quanto maior for este valor, mais volátil é o produto, enquanto que valores baixos, indicam a tendência do produto ser mais estável e mais solúvel em água.

4.2 - Solubilidade em água (C_w^{sat})

É definida como a abundância de um produto químico, por unidade de volume, na fase aquosa, quando a solução está em equilíbrio com o composto puro em seu atual estado de agregação (sólido, líquido ou gasoso), a uma temperatura e pressão específica (normalmente 25°C e 1 atm). Ou seja, o quanto um determinado elemento “gosta” ou “desgosta” de ser cercado por moléculas de água é um dos fatores chaves para de-

¹ Dados disponíveis em tabelas nos manuais de química, como o CRC Handbook of Chemistry and Physics, de Reid et al.

terminar seus impactos no meio e o comportamento ambiental dos produtos (Schwarzenbach et al., 1993), expressa em miligramas de produto por litro (mg/L).

Sua obtenção pode ser feita através de algumas equações derivadas da termodinâmica como:

$$C_w^{sat} \cong \frac{X_w^{sat}}{V_w} \cong \frac{X_w^{sat}}{0,018}$$

onde C_w^{sat} é a solubilidade de um produto no ponto de saturação em água, X_w^{sat} é a fração molar de solubilidade de líquidos, sólidos e gases, e V_w é o volume molar da água (0,018). X_w^{sat} deve ser calculado diferentemente para cada estado da matéria, onde:

$$X_w^{sat} = \frac{1}{\gamma_w^{sat}} \quad (\text{para líquidos})$$

$$X_w^{sat} = \frac{1}{\gamma_w^{sat}} * \frac{P^0(s)}{P^0(L)} \quad (\text{para sólidos})$$

$$X_w^{sat} = \frac{1}{\gamma_w^{sat}} * \frac{1atm}{P^0(L)} \quad (\text{para gases})$$

sendo, γ_w^{sat} o coeficiente de atividade do componente orgânico líquido na água em saturação, tabelado em manuais de química orgânica e ambiental.

A solubilidade de um produto orgânico em água é fator importante para a avaliação da volatilidade, capacidade de adsorção e absorção de uma molécula. Ambientalmente, quanto maior for a solubilidade de um herbicida em água, menor sua capacidade de volatilização e menor sua chance de ser adsorvido ao solo e matéria orgânica, além de diminuir as chances do mesmo ser absorvido por microorganismos. Assim, um produto altamente solúvel apresenta grande potencial de lixiviação no perfil ou escorrimento à superfície do solo.

4.3 - Constante da Lei de Henry (K_H)

O conjunto desta constante, da pressão de vapor e da solubilidade do produto em água, explicam a volatilidade de uma substância. Representa a razão em que há uma divisão da população de moléculas de um dado composto entre duas fases, determinando a compatibilidade relativa do composto para cada meio até o equilíbrio entre o vapor e a fase de solução (Schwarzenbach et al., 1993). Para herbicidas, há maior influência das fases gasosa e a aquosa da solução.

A constante de Henry foi determinada para concentrações de soluções diluídas de substâncias neutras em água pura, enquanto que esta mesma relação para substâncias com maior quantidade de outros solutos presentes, recebe o nome de “razão de distribuição ar-água”. Para fins práticos, entretanto, ela é aceita como uma aproximação também nestas situações.

Uma das equações que descreve a constante de Henry é:

$$K_H^{sat} \equiv \frac{P^0}{C_w^{sat}} = \gamma_w^{sat} V_w P^0 (I, L)$$

onde K_w^{sat} é a constante de Henry obtida em água saturada. Esta constante também sofre ação da temperatura e do excesso de concentração de solutos na solução, que através de derivações da equação acima, são acrescentadas ao cálculo.

Além da resolução pela pressão de vapor e a solubilidade em água, existem outros métodos que são aplicados para determinar esta constante, apresentados em bibliografias da área (química e ambiental, por exemplo). Atualmente pode-se contar com estas informações em alguns bancos de dados existentes, entretanto pela diversidade de métodos possíveis de serem utilizados e as variáveis diferentes envolvidas, podem produzir valores diferentes (Mackay et al., 1997; Tomlin, 1995).

Em caráter prático, a K_H é importante para se estimar a probabilidade de trocas gasosas de um determinado composto diluído em água e a atmosfera. Quanto maior o valor do K_H , menor a solubilidade do gás na água (Mahan & Myers, 2000).

4.4 - Constante de ionização (pK_a ; pK_b)

Também denominada como constante de partição iônica ou constante de dissociação. Para o entendimento desta constante, é necessário recorrer ao conceito de ácidos e bases de Brønsted-Lowry, que classifica as substâncias em ácidas e básicas, segundo seu grau de transferência de prótons. Assim, um ácido forte é a substância com maior capacidade de transferir um próton, e uma base forte é a substância capaz de rete-lo. Associando isto à teoria dos ácidos e bases de Arrhênus, onde qualquer soluto que é dissolvido em um solvente irá ser fracionado em cátions e ânions, que se ligarão com os íons H^+ e OH^- , resultantes da dissociação do solvente, gerando ácidos e bases, se pode entender o embasamento teórico que dá significância à constante de ionização (Mahan & Myers, 2000; Russel, 1994).

A constante de ionização pode ser referente ao ácido (pK_a) ou à base (pK_b), estando intimamente relacionada com a constante de equilíbrio ácido da substância (K_a). Sua equação pode ser assim simplificada:

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} = \log k_a - \log(\gamma_{H^+} [H^+]) = pH - pK_a$$

onde $[A^-]$ é a concentração do ânion do ácido a ser dissociado na solução, $[HA]$ é a concentração do ácido a ser dissociado na solução, $[H^+]$ é a concentração dos íons de hidrogênio a ser dissociado do ácido na solução, γ_{H^+} é o coeficiente de força iônica do ácido da solução ou coeficiente de atividade do soluto (Schwarzenbach et al., 1993).

Assim, ela interfere diretamente na proporcionalidade e velocidade de degradação da substância em meio líquido, devendo ser levada em conta para os cálculos referentes à transformação e degradação química da substância e as reações advindas destes processos (Schwarzenbach et al., 1993).

Para fins de classificação quanto à força de um ácido orgânico, se o pK_a estiver entre 0,0 e 3,0, ele pode ser considerado um ácido forte. Variando entre 4,0 e 10,0, ele está situado na faixa existente nas águas naturais, existindo principalmente em suas formas dissociadas e, entre 10,0 e 12,0, pode ser considerado um ácido fraco, sendo que acima de 12,0, é um ácido orgânico muito fraco. Ou seja, quanto menor o pK_a de um herbicida, maior e mais rápida será sua dissociação em água, na faixa de pH existente nas águas naturais no Brasil, sendo seu ponto de máxima dissociação quando $pK_a = pH$.

O conhecimento do correto ponto do pK_a é muito importante, já que o princípio comanda todo o processo de ativação química da molécula do herbicida, e, também, processos que irão ocorrer com o produto após a aplicação. Portanto, sempre se deve levar em conta que, ambientalmente, o comportamento de um agrotóxico que sofre dissociação é muito diferente de um não dissociado.

4.5 - Coeficiente de partição N-Octanol/água (K_{ow} , P_{ow})

É o coeficiente que gera uma estimativa direta da hidrofobicidade ou da tendência de partição de determinado produto de um meio aquoso para um meio orgânico, tais como lipídios, ceras e matéria orgânica (húmus ou os ácidos húmicos) (Mackay et al., 1997).

Ele é derivado da razão de partição da concentração de uma substância entre dois meios não miscíveis (fase orgânica e água), e é utilizado para avaliar o grau de transporte do produto entre estes meios. Esta equação geral pode ser aplicada a qualquer solvente orgânico, mas devido a

determinadas características químicas que o diferenciaram já nos primeiros trabalhos científicos publicados normalmente o solvente orgânico escolhido é o n-octanol. As equações em questão são:

$$K_{sw} = \frac{C_s}{C_w} \quad \text{e} \quad K_{ow} = \frac{C_{n\text{-octanol}}}{C_w}$$

onde K_{sw} é o coeficiente de partição de um soluto em uma concentração de solvente com uma fase orgânica e uma fase aquosa, C_s é a concentração do soluto dissolvido na fase orgânica, C_w é a concentração do soluto dissolvido em água e $C_{n\text{-octanol}}$ é a concentração do soluto dissolvido no n-octanol (Schwarzenbach et al., 1993).

Sua importância se deve ao fato de ele ser utilizado como padrão para análises de reações do produto em relação ao soluto que está dissolvido, além da tendência que o mesmo demonstra em permanecer no mesmo ou se transferir para outros, referenciando as condições naturais de partição entre água e a matéria orgânica contida no solo, ou entre a água e a biota, como tecido vivo de peixes, aves, microorganismos, dentre outros.

4.6 - Coeficiente de distribuição do pesticida no solo e na matéria orgânica (K_d , K_{oc})

Este coeficiente deriva do mesmo princípio do anterior, mas a distribuição do soluto é verificada entre a fase líquida (água) e fase sólida de um solo (argilas ou matéria orgânica), sendo de grande importância no estudo do comportamento da atividade de herbicidas e seus resíduos no solo.

Sua equação básica é:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (\text{para argilas do solo}) \quad K_{oc} = \frac{K_d * 100}{f_{oc}} \quad \text{e} \quad (\text{para a matéria orgânica})$$

onde C_s é a parte do soluto adsorvida ao solo, C_w é a parte do soluto que permanece dispersa na solução do solo (água) e f_{oc} é a fração orgânica do solo em porcentagem (Schwarzenbach et al., 1993; Havens, 1995; Linde, 1994).

Uma correlação empírica, usada tradicionalmente para determinação do coeficiente de distribuição em matéria orgânica foi dada por Karickhoff (1981), sendo:

$$K_{oc} = 0,41 * K_{ow}$$

O coeficiente de distribuição do soluto em solo ou matéria orgânica descreve a movimentação potencial ou a mobilidade do agrotóxico no solo, sedimento e água subterrânea. É importante mencionar que devido à complexidade das estruturas moleculares dos agrotóxicos, a correlação de Karickhoff pode falhar em alguns casos, uma vez que considera somente a hidrofobicidade química do produto, que pode ser alterada ou mesmo falhar para componentes polares e iônicos. Além disto, os efeitos do pH, propriedades de solo, cargas de superfície e outros fatores podem influenciar a adsorção, existindo então outros coeficientes que podem também ser utilizados como o coeficiente de distribuição solo/água (K_d) e o coeficiente de distribuição matéria orgânica/água (K_{OM}) (Mackay et al., 1997).

Por tudo isto, para cada herbicida que é realizado estes ensaios, muitas vezes foram determinados diferentes K_d ou K_{oc} , dependendo do método de determinação escolhido, ou da porcentagem e matéria orgânica existente no solo. Mesmo assim, existem dados gerais referentes à boa parte dos produtos existentes no mercado, bastando uma consulta aos bancos de dados especializados (Pessoa et al., 1999). É conveniente lembrar que este material bibliográfico está estreitamente vinculado com as características do local onde foram executados os testes, podendo haver grandes discrepâncias entre regiões ou épocas diferentes, porém, quando da falta de informações referentes ao local em análise, os dados de bibliografia servem para embasar uma aproximação da realidade.

Para efeito no ambiente, quanto maior for o valor de K_d ou K_{oc} apresentado pelo produto, maior será sua tendência a ser adsorvido ao solo, imobilizando-o. Na Tabela 4, são apresentadas as faixas de classificação de alguns herbicidas utilizados no mundo, segundo seu K_{oc} .

Tabela 4 – Classificação de alguns herbicidas segundo sua força de adsorção à matéria orgânica.

Força de adsorção	herbicida
Muito forte ($K_{oc} > 5.000$)	Bipiridilio, bromoxynil, DCPA, diclofop, DSMA, fluazifop, glifosato, MSMA, pendimethalin, oxyfluorfen e trifluralina.
Forte ($K_{oc} 600 - 4.999$)	Bensulide, cycloate, desmedifan, napromide, oryzalin e thiobencarb.
Moderado ($K_{oc} 100 - 599$)	Alachlor, amitrole, bensulfuron, diuron, EPTC, glufosinate, isoxaben e a maioria das triazinas.
Fraco ($K_{oc} 0,5 - 99$)	Bromacil, chlorsulfuron, clopyralid, dicamba, hexazinona, imidazolinas, metribuzin, picloram e triclopyr.

4.7 - Meia-vida no solo e na planta ($T_{1/2 \text{ SOLO}}$ e $T_{1/2 \text{ PLANTA}}$)

Meia vida é um termo químico relacionado ao tempo que 50% da massa de determinado produto leva para degradar ou ser degradado na natureza (Mahan & Myers, 2000).

Apesar de ser estipulada por isótopos, quando aplicada em questões ambientais, ela dificilmente pode ser datada com precisão, uma vez que o ambiente apresenta variações severas, provocando a alteração da taxa de degradação do herbicida. Por este motivo, sua equação normalmente envolve uma derivação de ordem variável, dependendo também do tipo de produto que está sendo degradado. Assim, esta propriedade pode ser apresentada como valor único ou como um espaço de tempo. Dentre os diversos fatores que podem alterá-la no ambiente estão a intensidade da radiação solar, a temperatura do solo, a concentração de radicais hidroxí ou a natureza da população microbiana (Mackay et al., 1997; Fomsgaard, 1997). Quando a degradação do herbicida obedece a uma dinâmica de primeira ordem, a equação a ser utilizada para sua descrição é:

$$t^{\frac{1}{2}} = \ln 2/k \quad \text{ou} \quad t^{\frac{1}{2}} = 0,693/k$$

onde $t^{\frac{1}{2}}$ é a meia vida do produto e k é a concentração do herbicida.

Em caráter prático a meia-vida é muito importante, pois seu conhecimento permite avaliar diretamente o tempo necessário entre aplicações de um produto ou a necessidade de sua variação, quando se nota que a degradação de um determinado produto começa a se tornar muito rápida.

5 - PREVISÃO E MONITORAMENTO DO COMPORTAMENTO AMBIENTAL DE HERBICIDAS

Após a aplicação de um herbicida, o mesmo passa por diversos processos até sua degradação e desaparecimento da natureza. Muitas vezes, o que ocorria neste intervalo entre a aplicação e o desaparecimento do composto era desconhecido, não se sabendo quando, como e onde ocorriam os processos de retenção, transporte e transformação. Tentava-se esclarecer certas questões, recorrendo à condução de experimentos a campo ou em lisímetros, o que esbarrava na pouca representatividade, ficando as conclusões restritas às condições locais e do ano de estudo. Por vezes, recorria-se à análise laboratorial através da química analítica, ou mesmo da marcação de compostos e acompanhamento dos radioisótopos. No entanto, são procedimentos onerosos e há o risco do material coletado e as condições de laboratório não representarem fielmente o que ocorre no campo.

5.1 - Modelagem do comportamento de herbicidas no ambiente

O interesse em se estudar os processos de retenção, transformação e transporte de pesticidas no sistema solo-planta começou a crescer por volta de 1960, mas foi cerca de dez anos depois que a modelagem do comportamento de pesticidas no ambiente, através de expressos matemáticas, começou. Desde então o papel da modelagem tem aumentado em importância. A principal justificativa é que a modelagem coloca-se como uma maneira econômica de se estudar/prever o comportamento de pesticidas sob condições de campo. A modelagem pode servir como ligação entre estudos sobre o comportamento de herbicidas no laboratório e no campo.

Trabalhos têm mostrado que as respostas de sistemas ecológicos complexos podem freqüentemente ser representadas por modelos matemáticos mais simples e com poucos dados, uma vez que o fato de assumir padrões gerais de comportamento dos herbicidas no ambiente pode não apresentar sérios problemas.

Algumas vezes o verdadeiro trabalho de modelagem, começando com a fundamentação teórico-conceitual é confundido com a aplicação direta, adaptação ou validação de modelos. A modelagem não trata simplesmente da adaptação e validação de um modelo já existente.

Um modelo matemático do comportamento de herbicidas é uma representação do que ocorre no campo. Cada modelo apresenta algum grau de simplificação e abstração, assim como limitações de uso, podendo representar um ou mais processos envolvidos no comportamento de um herbicida no ambiente. As imperfeições não representam o fracasso da tentativa de simular o que ocorre com o herbicida depois que é aplicado, e sim, significam o máximo de aproximação na representação, à luz dos conhecimentos de hoje, das informações disponíveis, e dos propósitos e objetivos da modelagem. O estudo e a modelagem do movimento de herbicidas no solo é essencial para solucionar um grande número de problemas enfrentados na agricultura e sua relação com o meio ambiente. No entanto, é difícil descrever matematicamente o transporte de herbicidas através dos solos ao nível microscópico, por causa do entendimento por vezes inadequado de como processos específicos ocorrem nos complexos sistemas solo-água-planta-atmosfera.

Os herbicidas usados na agricultura representam diferentes classes de substâncias químicas organo-sintéticas e os tipos de interações desses compostos com diferentes colóides do solo são inúmeros. Herbicidas interagem de forma complexa com componentes do solo determinando sua persistência e mobilidade, sendo que o movimento de herbicidas tem sido mostrado ser inversamente proporcional à sorção. Condições climáticas, composição das populações de microrganismos no

solo, presença ou ausência de plantas, localização do solo na topografia, e práticas de manejo dos solos podem também afetar o comportamento de um herbicida no solo e em todo o ambiente. Além disso, a taxa e a quantidade de água movendo-se na superfície ou através do perfil do solo têm um grande impacto no movimento do herbicida.

Devido a todos estes fatores e ao interesse que a sociedade vem demonstrando com as questões ambientais nos dias de hoje, a previsão do destino de resíduos de herbicidas no ambiente poderá, num futuro não muito distante, se tornar parte da prática profissional do usuário desses como exigência para permissão de uso de produtos na agricultura, a fim de demonstrar que não haverá prejuízos ao meio ambiente.

5.2 - Outras formas de monitoramento do comportamento de herbicidas no ambiente

Além das análises laboratoriais e da modelagem matemática, há também a possibilidade de controle através de bio-indicadores tradicionais, como a observação do comportamento, presença ou ausência de determinadas plantas no solo. Este método depende da anamnese do técnico presente, permitindo uma indicação da condição ambiental sem, entretanto, determinar a quantificação do produto existente.

Além disto, já há disponibilidade de sistemas que utilizam anticorpos sensibilizados para a presença ou ausência de determinados produtos e certos níveis de concentração. Até o momento, entretanto, sua disponibilidade é bastante restrita, abrangendo pouquíssimos produtos de um pequeno grupo de famílias de herbicidas. Futuramente, com a gradual aplicação deste princípio em kits utilizáveis a campo, poderão se tornar uma importante forma de controle de resíduos, ao lado dos sistemas já existentes.

6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A atividade agrícola brasileira atingiu nos últimos anos índices invejáveis de crescimento. Isto aconteceu devido a um expressivo crescimento na produtividade das culturas, que gradualmente foram se tornando altamente tecnificadas. Os herbicidas respondem por uma parte significativa deste crescimento. A sociedade, contudo, também passou a exigir uma melhor qualidade ambiental no campo, que começa a gerar pressão sobre alguns centros produtivos e determinadas culturas. A exigência por parte do mercado da produção de produtos mais seguros leva o profissional a buscar estes conhecimentos em áreas correlatas à agronomia, antes não consideradas.

Assim, o conhecimento dos processos e as rotas de degradação que um herbicida e seus resíduos podem utilizar no meio ambiente, valoriza o profissional que o aplica, visando a redução do impacto negativo que a escolha de um produto impróprio para determinada situação poderá gerar, garantindo a manutenção e o incremento da produção, resultando também em uma melhor qualidade ambiental.

7 - BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

AUGUSTIJN-BECKERS, P. W. M., HORNSBY, A. G., WAUCHOUPE, R. D. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. **Reviews of environmental contamination and toxicology**, 1994. v.137, p. 1-82.

BAKER, J. L.. Effects of tillage and crop residue on field losses of soil-applied pesticides. In SCHNOOR, J L. **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1992. p. 175-187.

BLUME, H. P. , AHLSDORF, B. Prediction of pesticides behavior in soil by means of simple field tests. **Ecotoxicology and environmental safety**, 1993. v.26, p. 313-332.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº 20 de jun. 1986. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 30 de jul. 1986. Seção 1, p. 11356-11360.

FAY, E. F., SILVA, C. M. M. S., MELO, I. S.. Degradação abiótica de xenobióticos. In: MELO, I. S. (Org.). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: Embrapa, 1997. p. 125-140.

FOMSGAARD, I. S. Modelling the mineralization kinetics for low concentrations in surface and subsurface soil. **Ecological modelling**. 1997. v.102. p. 175-208.

FONTAINE, D.D.; LEHMAN, R.G.; MILLER, J.R. Soil adsorption of neutral and anionic forms of sulfonamide herbicide, flumetsulam. **J. Environ. Qual.** 1991. v. 20, p. 759-762.

GAWLIK, B. M., FEITCH, E. A., KARCHER, W., KETTRUP, A., MUNTAU, H. Application of the European reference soil set (EUROSOILS) to a HPLC-screening method for the estimation of soil adsorption coefficients of organic compounds. **Chemosphere**, 1998. v.36. p.2903-2919.

GIECK, K. , GIECK, R. **Manual de fórmulas técnicas**. São Paulo, Ed. Hemus Ltda, 1996. 4 ed. p. A3.

GOGOTOV, N. I. Degradation of xenobiotics by phototrophic microorganisms. In SCHNOOR, J L. **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1992. p. 243-258.

GOGOTOV, N. I., SUROVTSEVA, E.G. Adaptation of microorganisms for pesticide degradation. In SCHNOOR, J L. **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1992. p. 259-273.

GUIMARÃES, D. R.. **Curso de aperfeiçoamento em agrotóxicos**. II etapa: Herbicidas; comportamento dos herbicidas no solo. Florianópolis: Secretaria da Agricultura e do Abastecimento, 1986. 31 p.

HALLBERG, G. R. Pesticide pollution of groundwater in the Humid United states. **Agriculture, ecosystems and environment**, 1989. v.26. p.299-367.

HAVENS, P. L., SIMS, G. K., ERHARDT-ZABIK, S. Fate of herbicides in the environment. In SMITH, A. **Handbook of weed management systems**. New York: John Wiley & Sons, 1995. p. 245 – 278.

JURY, W. A.; WINER, A. M.; SPENCER, W. F.; FOCHT, D. D. Transport and transformations of organic chemicals in the soil-air-water ecosystem. **Reviews of Environmental contamination and toxicology**, v. 99, p.119-164, 1987.

KARICKHOFF, S. W. Semiempirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soil. **Chemosphere**, 1981. v.10, p. 833-846.

KIEHL, J.I. **Manual de edafologia: relações solo-planta**. São paulo, Editora Agronômica Ceres Ltda., 1979. 264 p.

LINDE, C. D. Physico-chemical proprieties and environmental fate of pesticides. Sacramento: EPA, **Environmental hazards assessment program**, 1994. 53 p.

MACKAY, D., SHIU, W., MA, K. **Illustrated handbook of physical-chemical and environmental fate for organic chemicals**. Boca Raton & Nova York: Lewis Publishers, 1997. v. 5. 812p.

MAHAN, B. M., MYERS, R. J. **Química, um curso universitário**. São Paulo, Ed. Edgar Blücher Ltda., 2000. 582 p.

- MONTEIRO, R. T. R.. Degradação de pesticidas. In: MELO, Itamar Soares (Org.). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: Embrapa, 1997. p. 107-124.
- OGRAM, A.V.; JESSUP, R.E.; Ou, L.T.; RAO, P.S.C. Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid in soils. **Appl. Environ. Microbiol.** 1985. v.49, p. 582-587.
- PESSOA, M. C., LUCHIARI JUNIOR, A., FERNANDES, E. **Principais modelos matemáticos e simuladores utilizados para análise de impactos ambientais das atividades agrícolas**. Jaguariúna: Embrapa, CNPMA, 1999. 83 p.
- PLIMMER, J. R. Dissipation of pesticides in the environment. In SCHNOOR, J L. **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1992. p. 79-90.
- RADOSEVICH, S. R., HOLT, J., GHERSA C. **Weed ecology**. New York: John Wiley & Sons, 1997. 589 p. p. 472-495.
- RUSSEL, J. B. **Química geral**. São Paulo: Makron Books, 1994. 1268p. p. 721-786.
- SCHWARZENBACH, R. P., GSCHWEND, P. M., IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1993. 681 p.
- SCHONOR, J. L. **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1992. 436 p. cap. 1, p. 1-25: Chemical fate and transport in the environment.
- TOMLIN, C. **A world compendium, the pesticide manual**. Suffolk, Datix International Ltd., 1995. 10 ed. 1341p.
- WEBER JUNIOR, Walter. **Physicochemical processes for water quality control**. New York: John Wiley & Sons, 1972. 640 p.
- WOLFE, N. L. Abiotic transformations of pesticide in natural waters and sediments. In SCHNOOR, J L. **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1992. p. 93-104.
- YARON, B. General principles of pesticide movement to groundwater. **Agriculture, ecosystems and environment**, 1989. v.26. p.275-297.