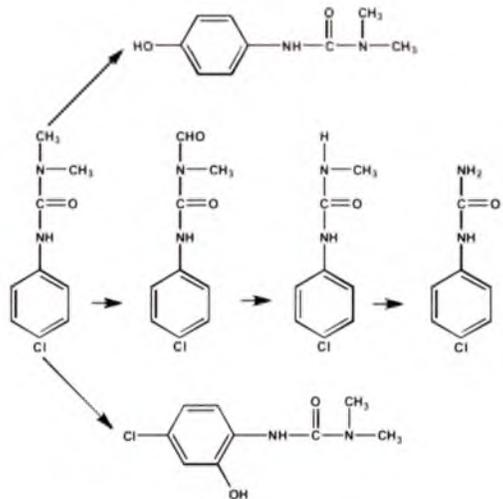

Degradação Abiótica de Xenobióticos

Elisabeth Francisconi Fay, Célia Maria Maganhotto de Souza Silva e Itamar Soares de Melo



I. Introdução

A maior parte do fenômeno da poluição por pesticidas envolve compostos orgânicos chamados de xenobióticos (xeno = estranho, biótico = vida), os quais são sintetizados pelo homem e não têm semelhanças com os compostos químicos naturais. Uma das características essenciais de uma molécula xenobiótica é seu comportamento quanto à reatividade. Os compostos orgânicos mineralizáveis podem tornar-se parcial ou totalmente resistentes à mineralização pela adição de um substituinte. Estes substituintes podem ser denominados de xenóforos, isto é, que são fisiologicamente incomuns ou que são totalmente não fisiológicos (ALEXANDER, 1994).

De todos os compostos que atingem o solo intencionalmente, os pesticidas merecem atenção especial, pois seu desaparecimento, persistência e transformação indicam sua eficácia como produto e seu perigo potencial para a microbiota, a qualidade do ambiente e a vida no planeta. Além disso, existem mais de 1.000 xenobióticos registrados como pesticidas, com uma grande variação na estrutura química das moléculas. Dos xenobióticos empregados como pesticidas 65% são herbicidas, 25% inseticidas e 7% fungicidas. Os restantes 3% incluem nematicidas, acaricidas, rodenticidas, moluscicidas e outros. Em função da importância econômica dos pesticidas e da degradação ambiental que causam, alguns estudos têm sido feitos para o estabelecimento de características estruturais da molécula, que permitam a biodegradação desses químicos de modo a evitar danos ecológicos.

A degradação de uma substância em outra pode ser promovida por processos físicos, como o calor ou a irradiação ultravioleta, por reações químicas decorrentes do pH ou da ação de certas substâncias no ambiente, e por processos biológicos, através de enzimas existentes em animais, plantas e microrganismos. A biodegradação é o único processo que permite a degradação de um xenobiótico até CO_2 , H_2O , NO_3^- , e outros compostos inorgânicos, eliminando assim os produtos de transformação intermediária, muitas vezes tóxicos (ATLAS & BARTHA, 1993). As propriedades dos produtos originados da degradação dos pesticidas são geralmente diferentes das propriedades dos parentais, tanto na atividade biológica como em características de toxicidade, volatilidade e adsorvidade. Portanto, em relação aos compostos pesticidas, é necessário saber quanto do composto parental ou de sua atividade biológica permanece no solo ou na água, após determinados períodos de sua aplicação. Também é necessário identificar e quantificar os produtos da degradação. A não degradação de muitos xenobióticos acarreta seu acúmulo gradativo no ambiente com impacto a longo prazo, resultando na adaptação da biota com o estabelecimento de um novo equilíbrio no ambiente. Em função dos grupos funcionais, a estrutura química mais do que a quantidade aplicada do pesticida é de primordial importância para a degradação não biológica. Além disso, poucas

substâncias foram estudadas em relação à sua degradação não biológica no ambiente, tendo este capítulo a função de discorrer sobre a degradação abiótica através de uma vasta busca da literatura disponível.

O desaparecimento do pesticida de um ecossistema não significa necessariamente que ele tenha sido degradado por microrganismos, uma vez que a perda dos pesticidas pode ocorrer por lixiviação, volatilização e degradação química e fotoquímica. Só recentemente tornou-se amplamente reconhecida a importância dessas transformações abióticas no destino dos pesticidas no ambiente.

2. Degradação química

São extremamente difundidos os fenômenos de transformações químicas que ocorrem no solo. Essas reações são mediadas pela água, que funciona como meio de reação, como reagente ou ambos. A hidrólise e a oxidação são fenômenos comuns nesse tipo de degradação, porém são pouco relatadas as reações químicas de isomerização. As reações de substituição nucleofílica, outras que não a hidrólise, podem ocorrer nos reagentes dissolvidos na solução do solo ou com grupos reativos do húmus do solo. Podem ocorrer também dismutações e reações com radicais livres (GORING *et al.*, 1975). Entende-se por dismutação o processo químicos em que um elemento com um número de oxidação se transforma originando compostos em que o elemento tem dois ou mais números oxidação.

Devido à sua composição, o solo representa um meio efetivo para a condução de tais reações, isto é, contém oxigênio, água, superfícies adsorventes reativas e os xenobióticos. A catálise pode ocorrer pela superfície das argilas, óxidos e íons metálicos, superfícies orgânicas e materiais orgânicos que podem ser separados do solo. Além disso, as nas extracelulares estão amplamente distribuídas e estabilizadas no e têm papel importante na degradação de muitos pesticidas, representando um ponto de transição entre a degradação química e a microbiológica intracelular (GORING *et al.*, 1975).

3. Reações hidrolíticas

A hidrólise é um processo significativo na determinação do destino pesticidas. Para a maioria dos compostos, pode ser a rota dominante a sua transformação no ambiente, onde é freqüentemente necessária hidrólise de determinados grupos funcionais antes do início da degradação microbiana. Entretanto, alguns grupos funcionais orgânicos relativamente ou completamente inertes à hidrólise sob determinadas condições de reações existentes em muitos ecossistemas.

Os grupos funcionais potencialmente suscetíveis à hidrólise são: 1) amidas; 2) anilidas; 3) carbamatos; 4) epóxidos; 5) ésteres alifáticos e aromáticos; 6) haletos de alquila e arila; 7) nitrilas; 8) oximas; 9) triazinas; 10) ésteres fosfóricos (WOLFE *et al.*, 1990).

No ambiente, as reações hidrolíticas podem ser biologicamente mediadas ou podem ocorrer via processos abióticos. Para as reações bióticas hidrolíticas, a velocidade da hidrólise é proporcional à biomassa bacteriana e/ou à concentração de enzimas específicas no meio. Na hidrólise abiótica, a velocidade da reação é função de parâmetros químicos, como pH, matéria orgânica e íons metálicos dissolvidos. Para muitos compostos xenobióticos, tanto o processo de hidrólise biótico como o abiótico contribuem para seu desaparecimento no ambiente. Generalizando, segundo Pierzynski *et al.* (1994), a reação de hidrólise em compostos orgânicos é:

Portanto, a hidrólise é uma reação que envolve a transformação química de um pesticida, pela reação com a água, a qual resulta na quebra de uma ligação e formação de uma nova ligação carbono-oxigênio.

As reações hidrolíticas não biológicas no solo são aceleradas, devido às reações de catálise pela sorção. As argilas são responsáveis pela catálise e degradação de muitos pesticidas (ARMSTRONG & KONRAD, 1974). A degradação química foi observada experimentalmente em solos e argilas esterilizados, o que inibiu toda a atividade microbiana. A argila catalisou a hidrólise do o, o dimetil, o-(2-4-5-triclorofenil) tiofosfato, efeito atribuído aos grupos hidroxila da superfície do mineral (Figura 1) (MANAHAN, 1994).

O conhecimento da taxa de degradação e transformação de pesticidas no solo é importante para as práticas agrícolas e a segurança ambiental. O solo é um meio químico e biológico complexo e é esperado que a sorção dos pesticidas pelas partículas sólidas afete a cinética da hidrólise. Também devido à grande atividade microbiológica, é difícil separar os processos bióticos dos abióticos, pois para a maioria dos pesticidas as degradações químicas e biológicas ocorrem simultaneamente (WOLFE *et al.*, 1989).

As enzimas e outros compostos bioquimicamente produzidos no solo podem estar envolvidos na transformação de xenobióticos. A esterilização que destrói organismos vivos pode igualmente afetar as reações químicas abióticas que também são dependentes das substâncias geradas por processos biológicos. Os processos de esterilização podem também alterar os constituintes não biológicos do sistema tratado. Assim, por exemplo, calor e radiação podem afetar o conteúdo de radicais livres do solo (WOLFE *et al.*, 1990).

Sharom *et al.* (1980) demonstraram que a proporção de areia/ silte/ argila tem função importante na hidrólise de compostos orgânicos. Quanto maior a fração argila, maior é a velocidade da hidrólise. Os minerais 2:1 têm maior efeito na hidrólise do que os 1:1, provavelmente por apresentarem maior área superficial e maior capacidade de troca catiônica (CTC). Dependendo da CTC e do tipo de argila, certos íons metálicos como Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} podem catalisar a hidrólise de determinados compostos orgânicos. Embora raramente seja o principal constituinte

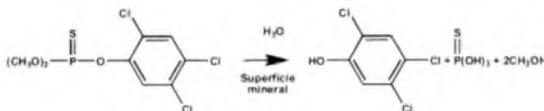


FIGURA 1. Hidrólise catalisada por argila.

do solo em volume e, muitas vezes, possa estar quase totalmente ausente, a fração orgânica também é muito importante para os processos de degradação. Ela adsorve e retém preferencialmente a maioria dos

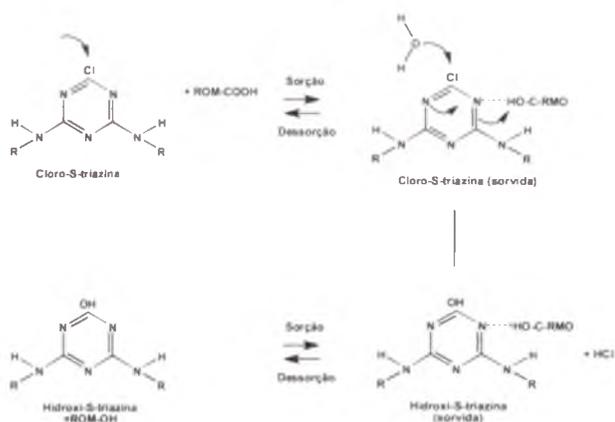


FIGURA 2. Modelo proposto para a hidrólise catalisada pela sorção em cloro-s-triazinas no solo (ARMSTRONG & KONRAD, 1974).

triazinas tem papel importante na degradação desses pesticidas no solo (Figura 2). Armstrong *et al.* (1967) observaram a formação de hidroxiatrazina como produto de degradação da atrazina em percolados de colunas de solo. Essa hidrólise ocorreu em solo esterilizado a pH 3,9. A velocidade da hidrólise, ao mesmo pH, foi dez vezes maior na presença de solo do que em sua ausência, o que indicou que a hidrólise da atrazina foi catalisada pelo contato com o solo. Em pesquisas paralelas, Harris (1967) observou que a conversão parcial de atrazina, simazina e propazina a seus hidroxiderivados ocorreu durante a incubação do solo a 30°C por 8 semanas. Os hidroxiderivados não foram afetados pela adição de 200 ppm de azida de sódio, que é um inibidor microbiano.

Numerosos fatores afetam a velocidade de hidrólise das s-triazinas no solo, entre eles o pH e o conteúdo de matéria orgânica. Em geral, a velocidade da hidrólise é maior em solos com alto teor de matéria orgânica e baixo pH (ARMSTRONG *et al.*, 1967). A interação com substâncias húmicas solúveis pode alterar a transformação abiótica de pesticidas. A tendência dos ácidos húmicos de complexar cataliticamente cátions metálicos indica que as transformações abióticas, similares às que ocorrem na superfície dos sólidos, podem ser catalisadas pela associação metal-pesticida-substâncias húmicas solúveis. Os ácidos fúlvicos e húmicos na solução do solo têm peso molecular mais baixo do que os da fase sólida. A hidrólise química da atrazina em solução aquosa é grandemente acelerada pela presença de ácidos fúlvicos (KHAN, 1980). É também esperado que o pH influencie a hidrólise diretamente, uma vez que esta é geralmente pH dependente, ou indiretamente pela sorção do químico nas partículas do solo. O mecanismo de catálise do solo parece estar diretamente relacionado com a adsorção de atrazina (ARMSTRONG & CHESTERS, 1968). Brown & White (1969) observaram que a montmorilonita foi o mineral mais efetivo na hidrólise de doze herbicidas s-triazinas em solos argilosos.

pesticidas e torna disponível uma grande variedade de grupos funcionais reativos, além de ser o principal local de atividade microbiana. O carbono orgânico é importante adsorvente para os pesticidas no solo e há indicativos de que tem efeito nos processos bióticos e abióticos (WOLFE *et al.*, 1989). ✓

No solo as reações catalisadas pela sorção envolvem, principalmente, dois grupos de pesticidas: os herbicidas cloro-s-triazinas e os inseticidas organofosforados.

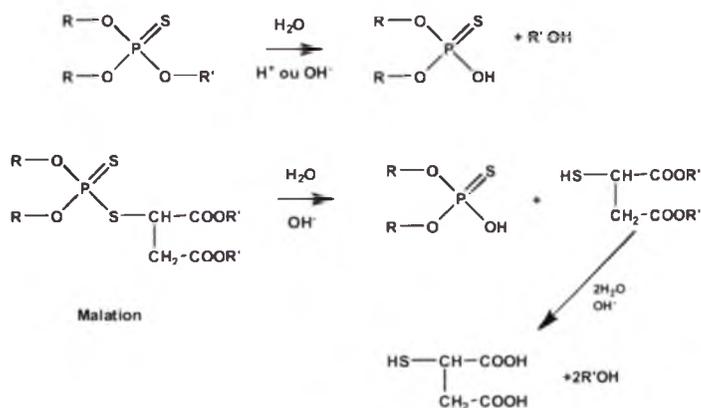


FIGURA 3. Rotas de degradação química de inseticidas organofosforados no solo.

são influenciados por fatores como sorção, temperatura, pH e a força iônica do sistema. Aparentemente os fatores mais importantes são o pH e a sorção (ARMSTRONG & KONRAD, 1974). Os organofosforados sofrem comumente hidrólise alcalina, o que resulta na detoxificação desses pesticidas. Além disso, a suscetibilidade desses compostos à hidrólise alcalina está relacionada à sua atividade biológica (KHAN, 1980).

A degradação do diazinon, malation e ciodrin ocorre por hidrólise química (ARMSTRONG & KONRAD, 1974). O malation e o ciodrin sofrem hidrólise básica, enquanto o diazinon sofre hidrólise ácida. O diazinon foi degradado em solo autoclavado e não autoclavado, porém seu desaparecimento foi mais rápido em solo ácido esterilizado. A degradação de diazinon é acelerada por um aumento, na temperatura, conteúdo de umidade do solo e baixo pH (KHAN, 1980). A Figura 3 mostra como ocorre a degradação do diazinon e malation em solos.

4. Degradação fotoquímica

As reações fotoquímicas resultam da absorção de fótons de energia radiante pelas moléculas. A energia E de um fóton da luz visível ou ultravioleta é dada pela equação $E = hn$, onde h é a constante de Planck e n a frequência da luz. A frequência é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda. A radiação ultravioleta tem maior frequência do que a luz visível e é, portanto, mais energética, podendo quebrar a ligação química das moléculas que a absorvem. Portanto, as reações fotoquímicas ocorrem mesmo na ausência de catalisadores em temperaturas mais baixas do que as frequentemente requeridas. Essas reações têm um papel importantíssimo na determinação da natureza e destino final das espécies químicas no ambiente (MANAHAN, 1994).

Pelos dados da literatura, a fotólise é dependente do compartimento do ambiente onde está o pesticida durante a irradiação. Os produtos formados pelas transformações induzidas pela luz solar são chamados de fotoprodutos ou produtos da fotólise

O mecanismo de degradação química dos organofosforados envolve principalmente a hidrólise catalisada pela sorção das ligações éster. Essa hidrólise leva a uma degradação parcial, embora seus produtos exibam propriedades pesticidas (COWART *et al.*, 1971). A velocidade e os produtos da hidrólise dos organofosforados

(SOMASUNDARAM, 1991). A fotólise é primariamente um fenômeno de superfície e extremamente significativa na vegetação, na superfície do solo, na água e na atmosfera. Dentro da faixa de comprimento de onda da luz ultravioleta emitida pelo sol (290 a 450 nm) existe energia suficiente para agir sobre os compostos químicos, provocando transformações. Portanto, fotólise direta só ocorrerá, se a molécula absorver radiações com comprimento de onda acima de 290 nm (PIERZYNSKI *et al.*, 1994).

Uma vez que os pesticidas podem ser lixiviados pela água, volatilizados para a atmosfera, adsorvidos pelas superfícies e também sofrer partição nos filmes orgânicos, seu comportamento fotoquímico em cada um desses compartimentos deve ser conhecido (MOILANEN *et al.*, 1975). A temperatura do solo não somente afeta a volatilização como também a fotólise (WOLFE *et al.*, 1990).

A superfície do solo recebe uma grande quantidade de poluentes, oriundos de diversas fontes. A aplicação aérea ou superficial dos pesticidas resulta numa aplicação direta sobre a superfície do solo, onde ficam sujeitos a transformações químicas, fotoquímicas e microbiológicas. Nos primeiros 0,5 cm da camada do solo, o ambiente químico é diferente do solo como um todo. As fases sólida, líquida e gasosa estão muito próximas da interface solo/atmosfera e estão sujeitas à irradiação solar. As radiações eletromagnéticas são responsáveis por várias modificações químicas no ambiente e representam uma rota potencialmente importante na transformação e/ou degradação de pesticidas aplicados ao solo. Devem ser considerados os efeitos da radiação solar na interface solo-atmosfera, incluindo modificações diurnas na temperatura e umidade do solo e a luz solar que induz modificações no conteúdo orgânico e na atividade microbiana. O conteúdo de matéria orgânica do solo e a atividade microbiana associada também influenciam a estabilidade dos químicos aplicados na superfície do solo. O calor do sol e o meio fotooxidante podem afetar significativamente o crescimento dos microrganismos e conseqüentemente o metabolismo dos compostos orgânicos na fração superficial do solo. A luz solar pode afetar os xenobióticos no solo também pela ação nas propriedades físicas dessa fração (MILLER *et al.*, 1989).

Freqüentemente os produtos de degradação são idênticos aos produzidos pelas reações químicas e biológicas. Entretanto a fotólise, em alguns casos, produz uma única estrutura (KHAN, 1980).

É importante salientar que a molécula não necessita absorver diretamente a energia radiante para que ocorra o processo fotoquímico. Se uma molécula (aceptora) está em contato com outra espécie (doadora) excitada pela luz, esta pode transferir a energia de excitação para a aceptora, que pode, então, sofrer a reação fotoquímica como se houvesse adquirido a energia luminosa diretamente. Esse processo é chamado de fotossensibilização. Um bom exemplo de fotossensibilização pode ser observado em laboratório: a rápida conversão de aldrin (77%) a fotodieldrin, por luz ultravioleta de baixa energia, em solução de benzeno, na presença de benzofenona como fotossensibilizador. Na ausência de benzofenona é observado menos de 1% de conversão (ROSEN, 1972).

No ambiente, a fotólise indireta ocorre quando outras espécies que não pesticidas absorvem a energia da luz e iniciam uma série de reações, que resultam na

transformação do pesticida. Espécies orgânicas e inorgânicas, que ocorrem naturalmente, absorvem a energia requerida para as reações subsequentes. Embora a identidade desses fotossensibilizadores seja geralmente desconhecida, as substâncias húmicas, minerais de argila e metais de transição provavelmente estão envolvidos na fotólise indireta (WOLFE *et al.*, 1990).

Particularmente no solo, o processo de fotólise indireta pode ser mais importante do que o processo direto, devido à absorção competitiva da luz pelos vários componentes do solo. Tanto a fotooxidação direta como a indireta são comuns e a distinção entre os dois processos é difícil. Devido ao efeito atenuante da energia pelo solo, a velocidade de fotólise direta dos pesticidas na superfície do solo é substancialmente mais baixa, relativamente à fotólise em água destilada (WOLFE *et al.*, 1990). Em laboratório, o efeito dos solventes torna-se um fator importante na definição tanto da velocidade da reação quanto da natureza dos produtos da reação. O meio e o solvente podem influenciar o resultado de uma reação fotoquímica de duas maneiras: 1) podem ser fotossensibilizadores ou 2) podem atuar como parceiros da molécula do pesticida energizado pela luz. A diferença pode ser expressa nas seguintes equações:



em que A é uma molécula de pesticida e B é uma molécula que promove reações fotoquímicas. Na equação (1) B é o fotossensibilizador e, portanto, é energizado primeiramente pela luz. Então reage com o pesticida (A) para formar o produto da reação fotoquímica A'. Na equação (2) B é um reagente (solvente ou meio) para o pesticida, que será energizado pela luz para produzir o produto A'.

A extensão da fotodegradação depende do tempo de exposição, da intensidade do comprimento de onda da luz, do estado físico do pesticida, da natureza do suporte sólido ou solúvel, pH da solução e presença de água ou fotossensibilizadores (KHAN, 1980). A irradiação se modifica com a latitude, estação do ano e hora do dia. A Figura 4 apresenta o espectro de distribuição da irradiação solar (E_0) em quatro diferentes épocas do ano (40° N) e demonstra como a luz solar varia estacionalmente, principalmente para curtos comprimentos de onda.

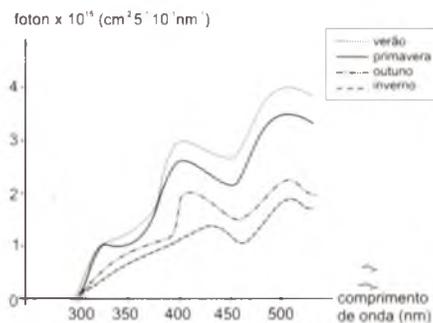


FIGURA 4. Irradiação solar que alcança a terra em quatro diferentes épocas do ano (WOLFE *et al.*, 1990).

Também os produtos microbianos podem promover reações fotoquímicas de dois modos: o primeiro é pela atuação dos produtos microbianos como fotossensibilizadores, isto é, que absorvem energia da luz e a transmitem à molécula do pesticida, e o outro modo é pela função dos produtos microbianos como doadores e aceptores de elétrons, ou grupos reagentes de compostos químicos, como, por exemplo, H^+ e HO^- , que são frequentemente necessários para as reações fotoquímicas.

Concluindo, a fotólise de um pesticida requer dois eventos: absorção da radiação (diretamente ou através de fotossensibilizadores) e a transformação da espécie eletronicamente excitada por processos químicos. A primeira etapa química numa fotoreação envolve a clivagem de ligação, usualmente homolítica, que produz radicais livres. A energia da radiação é suficiente para quebrar a maioria das ligações covalentes, isto é, 300 nm correspondem a 95 kcal/mole. A fotodegradação no ambiente ocorre em comprimentos de onda acima de 290 nm, uma vez que a camada de ozônio absorve a maioria das radiações eletromagnéticas emitidas pelo sol abaixo deste comprimento de onda. Muitos pesticidas, especialmente os organoclorados, têm sua banda de absorção abaixo de 290 nm e por isso sua fotólise é lenta (RUZO *et al.*, 1972). A energia luminosa absorvida pelas moléculas dos pesticidas pode ser dissipada de diversas formas, entre elas a liberação de energia através de reações químicas.

A ampla faixa de pesticidas suscetíveis a reações fotoquímicas demonstra a importância potencial dessas reações na degradação de pesticidas no ambiente. Apesar da fotólise de pesticidas no ar e água ser ocorrência comum, é duvidoso que a fotólise de pesticidas no solo tenha um significado prático. Nos experimentos conduzidos, poucos casos têm sido registrados e todos são suspeitos, devido à dificuldade de excluir outros caminhos de decomposição ou perda no solo. Em alguns casos, uma pequena fotólise seria esperada no solo, embora a energia radiante seja fortemente absorvida pelo solo e portanto relativamente não disponível para degradação fotoquímica, mesmo na superfície do solo (GORING *et al.*, 1975). Os fotoprodutos gerados no solo são freqüentemente diferentes daqueles gerados em solução no laboratório, uma vez que o ambiente químico é distinto em solos secos e soluções aquosas. Os solos oferecem uma superfície de adsorção que potencialmente pode alterar a distribuição dos fotoprodutos por restrição de movimento e configuração do estado excitado das moléculas.

Dentre as reações fotoquímicas temos a hidrólise, dealogenação, oxidação, isomerização e polimerização.

5. Hidrólise: reação nucleofílica

Um exemplo de reação fotonucleofílica é a substituição de um átomo de cloro de um anel benzeno por -OH em solução aquosa contendo agentes nucleofílicos (Figura 5) (MATSUMURA, 1982).

Na faixa da luz solar acima de 280 nm, a ligação H-OH não é quebrada para

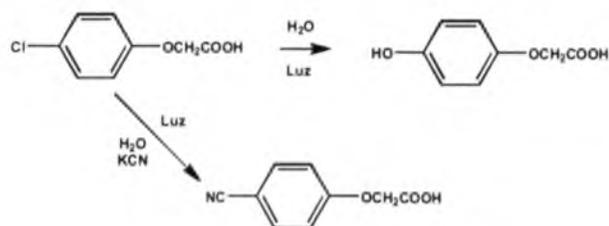


FIGURA 5. Reações fotoquímicas nucleofílicas.

fornecer o agente nucleofílico necessário para a reação (CASTRO, 1964). A fonte mais comum de agentes nucleofílicos neste caso é o íon hidroxila (OH⁻), o qual pode ser substituído pelo íon cianeto (CN⁻) para produzir o produto correspondente p-cianofenol.

A hidrólise é a reação fotoquímica predominante sobre os carbamatos e organofosforados em soluções aquosas. Para os muitos substratos que sofrem hidrólise espera-se que possam sofrer ataque fotoquímico.

6. Dealogenação

É a reação fotoquímica mais comum. Devido à alta energia envolvida, a irradiação ultravioleta pode dealogenar diretamente mesmo os halogênios estáveis ligados a anéis aromáticos (Figura 6). Alguns exemplos destas reações fotoquímicas ocorrem nas bifenilas policloradas (PCB), monuron e pentaclorofenol (PCP).

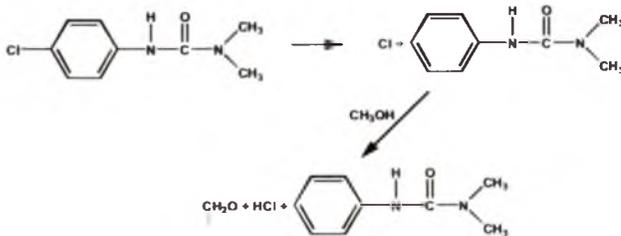


FIGURA 6. Decloração catalisada por reação fotoquímica.

Outros exemplos são os isômeros de BHC, mirex e clordane. É necessário salientar que, quando há abundância de doadores de prótons, como nos alcanos saturados e flavoproteínas, o resultado final da dealogenação lembra as reações redutivas (RUZO *et al.*, 1974; CROSBY & LEITIS, 1969).

7. Oxidação

As reações de fotooxidação são as mais significativas na interface solo atmosfera. A luz solar, o oxigênio atmosférico e a variedade de agentes fotossensibilizadores em potencial que estão presentes oferecem, em conjunto, um ambiente fortemente oxidante. A oxidação pode ocorrer por diferentes rotas, como é demonstrado pelo herbicida monuron em solução aquosa, sob a ação de luz ultravioleta (Figura 7). Por uma rota, os grupos N-metil são removidos sucessivamente como o observado em aminas e amidas. O anel aromático também pode ser hidroxilado, mas o que aparenta ser uma reação de oxidação aromática, na qual o cloro do anel é substituído por um grupo hidroxila, é realmente uma reação de substituição (CROSBY, 1976).

As reações fotoquímicas de oxidação ocorrem normalmente como resultado das reações entre moléculas de pesticida fotoativadas e o oxigênio. Assim, essas reações ocorrem mais facilmente na atmosfera do que em soluções aquosas, apesar de que o oxigênio dissolvido em alguns casos pode reagir com os pesticidas para dar produtos oxidados. Talvez a reação fotooxidativa mais freqüentemente encontrada no campo dos pesticidas seja a conversão de $P = S$ para $P = O$ no caso dos organofosforados. Um processo de oxidação com significância toxicológica é essa

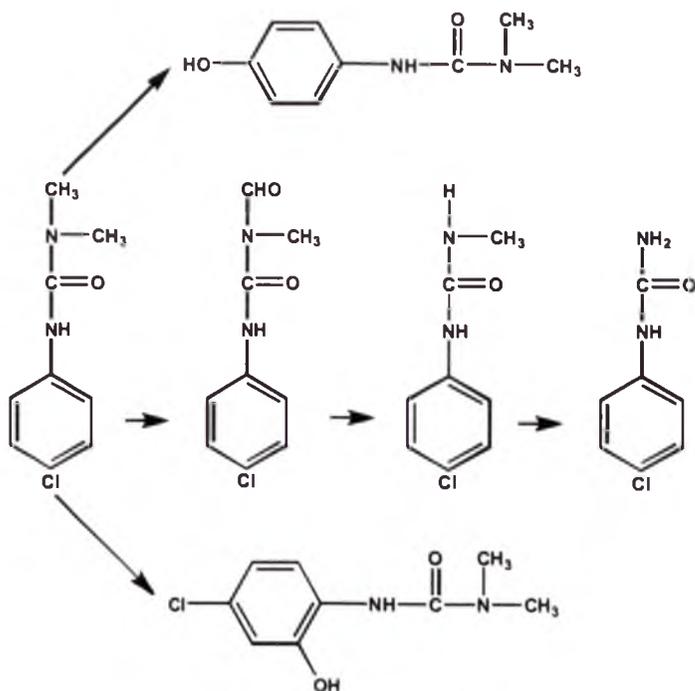


FIGURA 7. Fotooxidação do monuron.



FIGURA 8. Reação de conversão de paration a paraoxon.

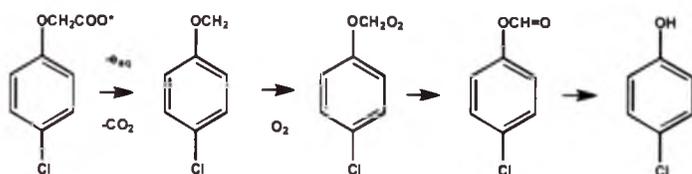


FIGURA 9. Fotooxidação de fenoxiherbicidas.

conversão de tiofosfatos para fosfatos, que geralmente resulta em compostos de maior toxicidade. O paration, por exemplo, é diretamente fotooxidado a paraoxon assim como o é indiretamente nas partículas do solo na presença de ozônio e luz UV (Figura 8) (WOLFE *et al.*, 1990). Isso é análogo ao processo de ativação por organismos superiores para compostos mais tóxicos (= potência anticolinérgica) (GRUMWELL & ERICKSON, 1973).

Tanto as substâncias húmicas como a fração inorgânica dos solos podem causar foto oxidação indireta em compostos orgânicos pela formação de radicais livres, que podem reagir com o oxigênio. As substâncias húmicas também podem transferir elétrons diretamente aos xenobióticos e ocasionar transformações dos compostos.

Os piretróides sofrem reações foto-oxidativas, embora nesse caso as reações sejam complexas, e somente pode-se supor a natureza das reações envolvidas, através dos produtos formados. Por exemplo, a partir do resmetrin formam-se benzaldeído, ácido benzóico e 5-hidroxi-3-oxo4-fenil-1-ciclopentenil metanol. As piridinas também sofrem reações fotooxidativas, e como exemplo pode-se citar a reação de diquat e paraquat, dando carbonil e ácido carboxílico, respectivamente.

Os fenoxiherbicidas sofrem oxidação, redução e substituição, principalmente hidrólise, em soluções aquosas, quando ativados pela luz solar (Figura 9) (CROSBY, 1976).

8. Isomerização e Polimerização

Freqüentemente ocorrem rearranjos intramoleculares pelas reações fotoquímicas, as quais produzem produtos isomerizados, como o dieldrin, primeiro composto onde foi observada a isomerização. Outros inseticidas ciclodienos também têm processos de isomerização semelhantes, como por exemplo, heptacloro, epóxido de heptacloro, trans e cisclordano, aldrin e endrin.

Outras reações complexas de polimerização também podem acontecer com anilinas substituídas e o pentaclorofenol. Das anilinas são formados os

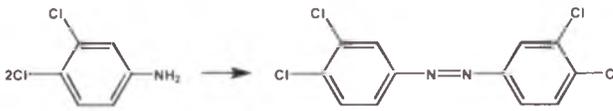


FIGURA 10. Dimerização de dicloroanilina.

azo e anilinoazobenzenos (MATSUMURA, 1982). É conhecida em solos a ocorrência de dimerização de anilinas substituídas formando azobenzeno (Figura 10).

9. Considerações finais

Maiores conhecimentos foram adquiridos com o entendimento dos processos e fatores que influenciam o destino dos pesticidas no ambiente. Contudo, o aspecto dos processos da dissipação de muitos pesticidas requer o entendimento das transformações desses produtos no ambiente. As reações de transformação de pesticidas no solo podem ser bióticas ou abióticas. A degradação biótica normalmente é mais significativa que a abiótica, porém, a decomposição abiótica pode ser significativa para pesticidas específicos em solos. As transformações bióticas e abióticas podem resultar no mesmo composto.

Referências

- ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation**. San Diego: Academic Press, 1994. 302p.
- ARMSTRONG, D.E.; CHESTERS, G. Adsorption catalysed chemical hydrolysis of atrazine. **Environmental Science & Technology**, v.2, p.683-689. 1968.
- ARMSTRONG, D.E.; CHESTERS, G.; HARRIS, R.F. Atrazine hydrolysis in soil. **Proceedings of the Soil Science Society of America**, v.31, p.61-66, 1967.
- ARMSTRONG, D.E.; KONRAD, J.G. Nonbiological degradation of pesticides. In: GUENZ, W.D., ed. **Pesticides in soil and water**. Madison: Soil Science Society of America, 1974. p.123-131.
- ATLAS, M.R.; BARTHA, R. **Microbial ecology: fundamentals and applications**, 3.ed. Redwood City, California: The Benjamin/Cummings Publishing Company, 1993. 583p.
- BROWN, C.B.; WHITE, J.L. **Agronomy Abstract**, p.89. 1969.

- CASTRO, C.E. The rapid oxidation of iron (II) porphyrines by alkyl halides. A possible mode of intoxication of organisms by alkyl halides. **Journal of the American Chemical Society**, v.86, p.2310-2311, 1964.
- COWART, R.P.; BONNER, F.L.; EPPS J.R., E.A. Rate of hydrolysis of seven organophosphate pesticides. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.6, p.231-234, 1971.
- CROSBY, D.G. Non-biological degradation of herbicides in the soil. In: AUDUS, L. J. ed. **Herbicides: physiology, biochemistry, ecology**. London: Academic Press, 1976. v.2, p.65-97.
- CROSBY, D.G.; LEITIS, E.J.J. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.17, p.1036-1040, 1969.
- GORING, C.A.I.; LASKOWSKI, D.A.; HAMAKEN, J.W.; MEIKLE, R.W. Principles of pesticide degradation in soil. In: HAQUE, H.; RIZWANUL; FREED, V.H., ed. **Environmental dynamics of pesticides**. New York: Plenum Press, 1975. p.135-172.
- GRUMWELL, J.R.; ERICKSON, R.H. Photolysis of parathion, o, o-diethyl,o-(4-nitrophenyl) thiophosphate news products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.21, p.929, 1973.
- HARRIS, C.I. Fate of two S-triazine herbicides in soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.15, p.157-162, 1967.
- KHAN, S.U. **Pesticides in the soil environment**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1980. 240p.
- MANAHAN, S.E. **Environmental chemistry**, 6 ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 811p.
- MATSUMURA, F. Degradation of pesticides in the environment by microorganisms and sunlight. In: MATSUMURA, F.; KRISHNA MURTI C.R., ed. **Biodegradation of pesticides**. New York: Plenum Press, 1982. p.67-87.
- MILLER, G.C.; HERBERT, V.R.; MILLER, W.W. Effect of sunlight on organic contaminants at the atmo-sphere-soil interface. In: SAWHNEY, B.L. BROWN, K., ed. **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.99-110.
- MOILANEN, K.W.; CROSBY, D.G.; SODERQUIST, C-J.; WONG, A.S. Dynamic aspects of pesticide photo-decomposition. In: HAQUE,R.; FREED, V.H., ed. **Environmental dynamics of pesticides**. New York: Plenum Press, 1975. p.45-60.
- PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T; VANCE, G.F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers: CRC Press, 1994. 313p.
- ROSEN, J.D. The photochemistry of several pesticides. In: MATSUMURA, F.; BOUSH, G.M.; MISATO, T. (Ed.). **Environmental toxicology of pesticides**. New York: Academic Press, 1972. p.435-447.
- RUZO, LO Photochemical reactions of the synthetic pyrethroids. In: HUTSON, D.H.; ROBERTS, TR. (Ed.). **Progress in pesticide biochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1972. v.2, p.1-33.
- SOMASUNDARAM, L; COATS, J.R. Pesticide transformation products in the environment. In: SOMASUNDARAM, L; COATS, J.R. (Ed.). **Transformation products: fate and significance in the en-vironment**. Washington, DC: American Chemical Society, 1991. p.2-9.
- WOLFE, N.L; METWALLY, M.S.; MOFTAH, A.E. Hydrolytic transformations of organic chemicals in the environment. In: SAWHMY, B.L; BROWN, K., ed. **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. Madison: Soil Science Society of America: American Society of Agronomy, 1989. p.229-242.
- WOLFE, N.L; MINGELGRIN, U.; MILLER, G.C. Abiotic transformations in water, sediments and soils. In: CHENG, H.H., ed. **Pesticides in the soil environmental Processes: impact and modeling**. Madison, Soil Science Society of America, 1990. p.103-168.