

COMPORTAMENTO AMBIENTAL DOS HERBICIDAS

LUCIANO GEBLER

Pesquisador da Embrapa Uva e Vinho,
Caixa Postal 1513, 95200-000 Vacaria, RS
E-mail: 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 usado no agroecossistema, espera-se que apresente um tempo determinado de ação, após o qual deverá desaparecer rapidamente do ambiente. Quando isso 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 a desejável, pode, assim, prejudicar outras plantas e outros componentes da biota do agroecossistema.

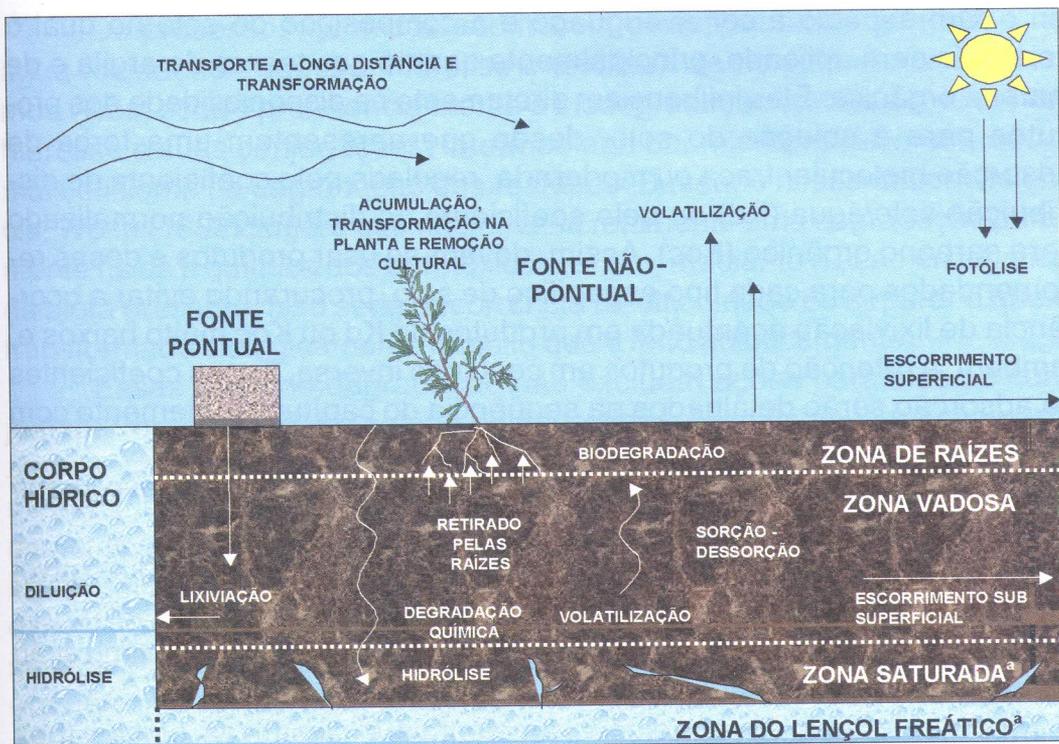
O comportamento e o destino dos herbicidas no ambiente dependem de fatores externos à sua composição, como temperatura e umidade, tipo de solo, presença de matéria orgânica, modo de aplicação, entre outros. Além disso, são fundamentais as propriedades intrínsecas do com-

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, entre outras. Na Fig. 1 é 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 atingem o solo são relativamente incertas. Plimmer (1992) sugere que, dependendo das condições ambientais e das características físico-químicas do agrotóxico, 5% do produto perde-se 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 dessas rotas, já que, após a aplicação, o produto distribuir-se-á pelos diversos compartimentos do ecossistema, tornando necessário prever e monitorar seu comportamento e destino no ambiente. Para tanto, existem diversos métodos, como indicadores ambientais, análises laboratoriais de resíduos, modelagem matemática, entre outros.

2 - AÇÃO DE FATORES EXTERNOS À COMPOSIÇÃO DO HERBICIDA

A partir de sua aplicação, o herbicida e seus resíduos distribuem-se nos diversos compartimentos ambientais (atmosfera, solo, água e biota). Variáveis como tamanho de gota, forma de aplicação, tipo de formulação comercial, qualidade da água de pulverização, condições ambientais durante a aplicação, ou suas conjugações, influenciam essa distribuição. Isso pode acontecer por atraso ou impedimento da chegada do produto ao alvo, desvio de rota, erro do alvo, além de outros. O ajuste correto desses itens pode ser considerado o primeiro passo para o sucesso da ação do produto e a redução do impacto indesejável do herbicida no ambiente.



a) Dependendo do autor, a referência à zona saturada limita-se ao lençol freático, ou pode determinar a região de variação do lençol, também conhecida como Franja Capilar. Na figura acima, ela é usada 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.

Fig. 1. Principais rotas e processos de degradação de herbicidas na natureza.

Exemplos comuns desses 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. Isso pode resultar em gotas muito pequenas, que rapidamente evaporam antes de chegar ao alvo ou ao solo, ou ainda em gotas normais, que, em virtude de questões climáticas impróprias (alta temperatura, baixa umidade ou ventos fortes), são carregadas para a atmosfera, onde parte é inativada por fotólise e o restante provocará impactos ambientais negativos em outras áreas.

Outro erro comum é o uso 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 disso, produzir colóides de diâmetro excessivo, provocando alterações nos bicos de saída do produto. Isso 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 e diminuindo sua degradação.

Um aspecto a ser averiguado é a composição do solo no qual 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 pelo coeficiente de distribuição solo/água (Kd) ou pelo coeficiente de distribuição normalizado para carbono orgânico (Koc). Assim, devem-se usar produtos e doses recomendados para cada tipo específico de solo, procurando evitar a ocorrência de lixiviação acentuada em produtos de Kd ou Koc muito baixos e, também, a retenção de produtos em condição inversa. Esses 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:

- Usar 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 de solo em capacidade de campo, temperaturas mais baixas, ventos de menos de 10 km/h, sem a possibilidade de chuva próxima);
- Usar produtos e doses recomendados para as condições de solo existentes;
- Sempre usar 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 nº 020, do CONAMA, na classificação de corpos de água classe 2.

3 - FATORES INTERNOS ATUANTES NA DEGRADAÇÃO DE HERBICIDAS

Como observado na Fig. 1, os herbicidas movimentam-se no ambiente por processos físicos, tais como escorrimento 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 este sofrerá, possibilitando uma previsão de seu deslocamento e concentração e do 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 nessa 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 decorrência da dificuldade de separar o que é transformado biologicamente daquilo que é feito abioticamente.

Essas 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 a degradação química direta tem proporcionalmente menor importância junto à superfície, aumentando à medida que o resíduo lixivia. Por isso, em campo, é aconselhável evitar rotas preferenciais de exposição, como rachaduras no solo causadas por longos períodos de seca, arações ou subsolagens profundas que deixem sulcos ou por 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 promoverem concentração de produtos diferentes em um mesmo ponto. Além disso, como exemplo, pode-se citar também a água, na qual, apesar de os 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 número de processos envolvidos simultaneamente maior que na biodegradação. Alguns produtos podem ser suscetíveis a todos eles ou a algum em especial. Deve-se levar em conta que, após a ação, pode haver inativação ou não do produto, podendo funcionar também como etapa ativadora da ação do herbicida. Os principais processos e rotas envolvidos na degradação de 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 escorrimento 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, por meio de reações fotoquímicas e, secundariamente, pela reação de radicais livres.

A maioria dos poluentes orgânicos da superfície terrestre é afetada pela luz transmitida entre os comprimentos de onda de 290 a 600 nanômetros. Para os agrotóxicos, a maior ação situa-se na faixa entre 290 e 400 nm, que corresponde a aproximadamente 4% do volume da luz emitida pelo sol, uma vez que comprimentos de onda 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 moléculas. Esse processo atinge principalmente moléculas que apresentam alto grau de volatilidade.

Além da fotólise direta, pode ocorrer também a fotólise indireta, em que a luz funciona como catalisador para outros processos físico-químicos, especialmente na água. Como é um processo que atinge 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 esse verificado entre as diferenças de degradação em água destilada e águas de superfície, constatadas em laboratório.

A presença de diferentes tipos de radicais livres também afeta a taxa de degradação do agrotóxico. Os radicais hidróxi ($\text{OH}\cdot$) são os que mais aceleram a taxa, enquanto os radicais ozona ($\text{O}_3\cdot^-$) são os de menor influência, dependendo do grupo funcional do herbicida. Isso pode ser visto na Tabela 1. Assim, os principais fatores que influenciam a fotólise são:

- A hora do dia, em virtude da maior ou menor quantidade de energia luminosa disponível;
- As condições climáticas, nas quais em dias com muitas nuvens haverá menor fotólise;
- Presença de radicais, em que 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, até mesmo favorecendo a adsorção em sua superfície;
- Herbicidas coloridos são mais predispostos que os demais (trifluralina, orizalina, treflan, surflan);
- A profundidade da água, pois 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, no qual um elemento químico passa de uma superfície seca ou molhada para a atmosfera. Portanto, é um processo mais ligado ao transporte do que propriamente à transformação química em si. 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 com a constante de Henry do produto, o composto torna-se mais exposto no ambiente, contribuindo para que a respectiva taxa de degradação seja acelerada. Portanto, haverá menos produto adsorvido aos particulados do solo e da água, ambientes em que 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 numerosas. Ainda assim, podem-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, espera-se 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 na do solo. Nesse 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, 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. 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. Essa transformação do herbicida pode ser utilizada inclusive, em alguns casos, para a ativação do mecanismo de ação do produto, sendo prevista, portanto, a ação herbicida em determinada faixa de umidade do solo, para um melhor efeito em campo. Isso é possível em razão de 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 ele 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 a 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 catalisadores da reação. Fay et al. (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 Fig.

2, são apresentadas as rotas de hidrólise da cloro-s-triazina, catalisada 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, em decorrência da interação com as características físico-químicas inerentes à sua molécula, que podem torná-la reativa em meio ácido, em meio básico ou em ambos. As sulfonilurêias, por exemplo, em pH baixo são degradadas principalmente por hidrólise, enquanto em pH mais alto são principalmente biodegradadas.

Outro interferente é a temperatura, que também apresenta grande influência na taxa de reação da hidrólise: um 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).

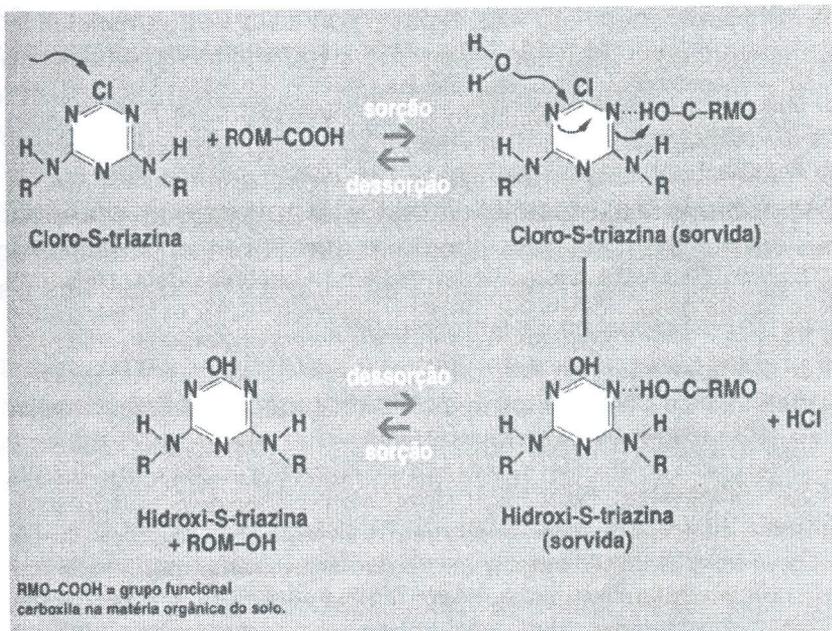


Fig. 2. Modelo de hidrólise da cloro-s-triazina no solo.

Fonte: (Armstrong & Konrad, 1974, citado por Fay et al., 1997).

3.4 - Oxidação - Redução

Esse processo atua principalmente nas trocas químicas a 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, essas 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 oxirredução também são afetadas pelo tipo de argila e pela 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 a 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 disso, 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 essa superfície entendida tanto a superfície externa, como a superfície dos poros, ou a 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 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 os grupos amino são mais responsáveis pela produção de cargas positivas no solo. Na Fig. 3, pode-se ter idéia da capacidade de troca da matéria orgânica.

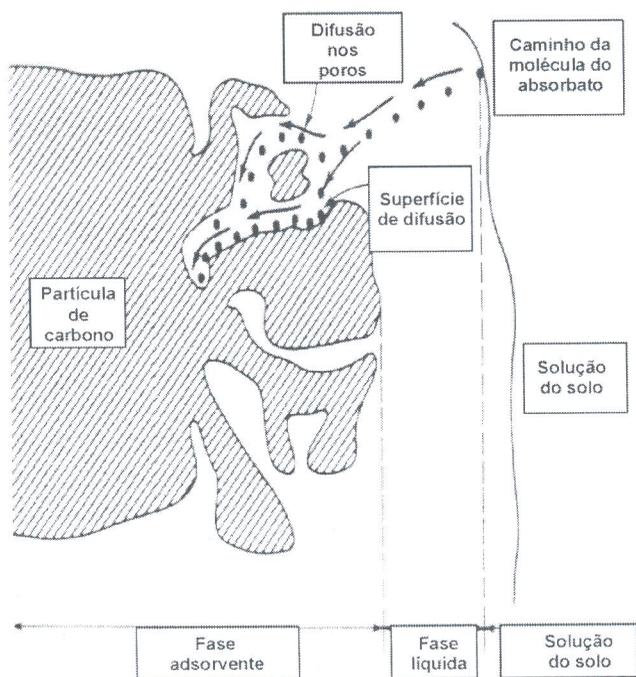


Fig. 3. Esquema do processo de adsorção de uma molécula de herbicida em uma partícula de matéria orgânica do solo.
Fonte: Adaptado de Weber Jr., (1972).

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 na 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 disso foi citado por Fontaine et al. (1991), em que, numa 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 com 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 considerado correto para compostos iônicos ou ionizáveis. Muitos herbicidas são ionizáveis, ácidos ou bases; assim um fator que pode ter 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 ou 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 ligar-se às cargas positivas ou negativas presentes nos componentes do solo. Muitos solos apresentam uma característica eletronegativa, ou seja, as cargas negativas são superiores às positivas. Disso resulta que os herbicidas catiônicos podem ser firmemente ligados ao solo, enquanto os de caráter ácido na forma aniônica tendem a lixiviar.

Esse caráter eletronegativo pode não ocorrer em solos brasileiros, especialmente em horizonte B de alguns dos Latossolos, em razão da presença de argilas silicatadas 1:1, como a caulinita, cuja substituição isomórfica é vin-

culada 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 independem do pH, em virtude da forma da constituição das argilas e de como os íons substituintes atingem esses 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) (Fig. 4).

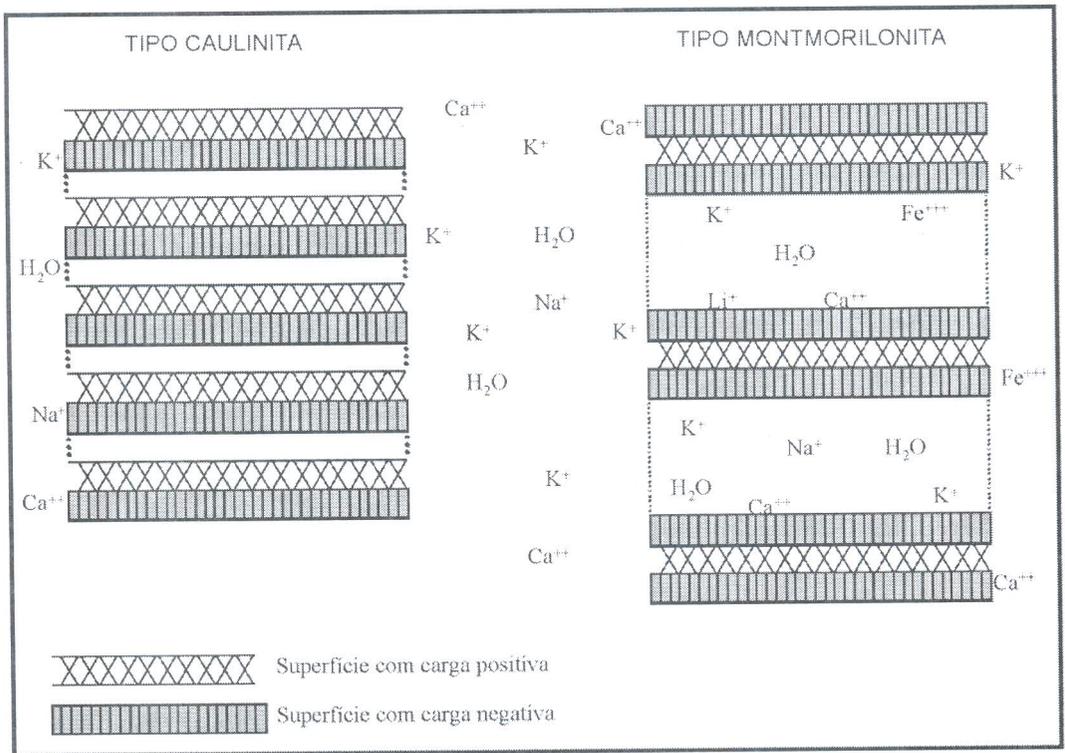


Fig. 4. Representação esquemática das argilas minerais (Kiehl, 1979; Guimarães, 1986).

Isso 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/100 g)	Superfície específica (m ² /g)
Matéria orgânica (Humus)	100 - 300	500 - 800
Montmorilonita	100	600 - 800
Ilita	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 influenciadas, pela elevação do pH, em que, 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 hidrolisável 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 hidrolisar.

3.6 - Biodegradação

A degradação biológica, ou biodegradação, dos produtos no solo é a forma mais eficiente e menos dispendiosa de eliminar substâncias indesejadas do ambiente. Em solo e em 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 carbono, nitrogênio e fósforo. Ela atinge a maioria dos produtos, apesar de existir em alguns que podem ser bastante recalcitrantes. Nesses 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 de 20 a 30 cm de profundidade. Isso se deve principalmente à presença em grande quantidade de bactérias aeróbicas, cuja eficiência em degradar produtos xenobióticos é bem superior à das anaeróbicas, por utilizar o oxigênio como agente oxidante, pela maior presença de matéria orgânica e pelas relações solo-água-ar dessa região serem ótimas para essa biota.

Fomsgaard (1997) aponta, em seus estudos, que na região arável é possível a descrição dos processos de biodegradação mediante aplicação de equações diferenciais de primeira ordem, exemplificando com a descrição da degradação do herbicida bentazon, enquanto em subsolo há 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 de actinomicetos (em torno de 65% da biota), enquanto 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 conjugações destas (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, essas 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
<u>Nitro</u> $-\text{NO}_2 \Rightarrow -\text{NH}_2$	<u>Épóxido</u> $= \begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \Rightarrow$ $\begin{array}{c} = \text{C} - \text{C} = \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	<u>Sulfoxidação</u> $-\text{S}- \Rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{S}- \quad -\text{S}- \\ \quad \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	<u>Metilação (fungos)</u> $\equiv \text{C}-\text{OH} \Rightarrow \equiv \text{C}-\text{OCH}_3$
<u>Cl alifático</u> $\equiv \text{C}-\text{Cl} \Rightarrow \equiv \text{C}-\text{H}$	<u>Éster carboxílico</u> $-\text{COOR} \Rightarrow$ $-\text{COOH}$	<u>Dessulfuração</u> $\text{P}-\text{S} \Rightarrow \text{P}-\text{O}$	<u>Acetilação (bactérias)</u> $\equiv \text{C}-\text{NH}_2 \Rightarrow$ $\equiv \text{C}-\text{O}-\text{NHCOCH}_3$
<u>Carbonila</u> $=\text{C}=\text{O} \Rightarrow \text{R}=\text{C}-\text{OH}$	<u>Éster fosfato</u> $\equiv \text{P}-\text{OR} \Rightarrow$ $\equiv \text{P}-\text{OH}$	<u>N-Dealquilação</u> $=\text{NCH}_3 \Rightarrow$ $=\text{NCH}_2\text{OH} \Rightarrow =\text{NH}$	<u>Glicosilação (bactérias)</u> $\equiv \text{C}-\text{OH} \Rightarrow$ $\equiv \text{C}-\text{O}-\text{Glucose}$
	<u>Amida</u> $-\text{CONH}_2 \Rightarrow$ $-\text{COOH}$	<u>Epoxidação</u> $=\text{C}=\text{C}=\Rightarrow$ $= \begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} =$	
		<u>Hidroxilação do carbono</u> $\equiv \text{CH} \Rightarrow \equiv \text{COH} \Rightarrow$ $-\text{COOH}$	
		<u>Hidroxilação do anel benzênico</u> $\text{C}_6\text{H}_6 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	

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 no processo podem afetar acentuadamente a degradação de um composto aplicado, fazendo variar sua meia vida no solo.
- Umidade – demonstra uma ação em uma faixa em que, 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, no 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 especialistas 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 – é necessário para que haja o desenvolvimento da população, quebrando e utilizando partes das moléculas dos herbicidas em suas estruturas de crescimento. Esse fator também pode atuar de forma contrária, pois quase metade dos pesticidas no mercado atua de forma negativa sobre a população de microorganismos, seja por inibição de atividade metabólica, por 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 dessas situações 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 houve inibição de *Anabaena cylindrica*, em concentração de metribuzim de 10 ppm, e de *Anabaena variabilis*, numa concentração de simazine entre 0,1 e 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 isso ocorra, é imprescindível 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).

Essas 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 e 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

Essa rota de degradação envolve a retirada do herbicida do solo pelo sistema radicular das plantas, no qual irá ser transformado ou acumulado em tecidos vivos. É considerada como uma ação física, pois a degradação do produto dá-se dentro da planta, após a absorção pelo tecido vegetal.

Na avaliação de sua influência nos processos de degradação, devem-se levar em conta as 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 esses motivos, na avaliação dessa retirada por meio 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 porcentagem de produto que será bombeada 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 de 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 de temperatura também têm papel relevante. Esse 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 admitido 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”, em que a massa de soluto está concentrada em um ponto específico da coluna do solvente, e não dispersa em toda ela (Weber Jr., 1972; Havens et al., 1995). Esse 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 opera-se por difusão e por dispersão. Na difusão, predomina a influência dos movimentos vibratórios das moléculas, e outras forças moleculares, para produzir o movimento do soluto, enquanto, na dispersão, predomina o movimento segundo os gradientes de concentração, em que os solutos mais concentrados deslocam-se para as regiões de menor concentração (Schnoor, 1992; Havens et al., 1995). Estes são movimentos em microescala, com a diferença que podem ocorrer nas três dimensões do solo. Dessa forma, esses movimentos podem ser classificados como um sistema de “mistura completa”, pois o soluto deverá estar presente em toda a solução do solo (Weber Jr., 1972; Schnoor, 1992).

Em qualquer análise de localização do herbicida no solo, a lixiviação entra como uma importante variável, e 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 deste.

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 ao material dissolvido ou em suspensão, como sólidos do solo, produ-

tos 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-se como uma importante rota de deslocamento do herbicida do seu ponto de aplicação em dois casos, primeiro em seus momentos iniciais após a aplicação, em que 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, é transportado pelo arraste das partículas de solo. Além disso, pode configurar-se como um dos processos físicos da dissipação, pois diminuiria a concentração do herbicida no solo, favorecendo a ação dos demais agentes.

Tradicionalmente, essa 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 pluvial provocará 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 de o mesmo fenômeno acontecer é bastante alta;
- 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 o emprego correto de herbicidas, é importante conhecer, além dos processos de degradação e respectivas rotas, algumas propriedades físico-químicas e ambientais do produto. Essas 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, entre 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 anexos um ou mais bancos de dados, podendo ser acessado on-line inclusive (Pessoa et al., 1999).

Essas 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 uso em agricultura são pressão de vapor, constante de Henry, constante de ionização, solubilidade em água, constante de partição n-octanol/água e coeficientes de partição no solo na matéria orgânica (carbono orgânico). Além dessas, as constantes 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, entre 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).

Essa função é crítica para prever 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 essas 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 pressão de vapor menor que 1 mm Hg, ou seja, estão na forma gasosa (Mackay et al., 1997). Assim, podem-se utilizar equações que levam em conta o ponto de ebulição, a polaridade ou o calor de vaporização de um produto para obter o valor da pressão de vapor. Um dos métodos empregados é a equação de Antoine, principalmente para produtos de estado líquido e gasoso:

$$\ln p_0 = A - \frac{B}{T + C}$$

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 químicos. 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 esse valor, mais volátil é o produto, enquanto valores baixos indicam tendência de o 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 temperatura e pressão específicas (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 determinar seus impactos no meio e o comportamento ambiental dos produtos (Schwarzenbach et al., 1993), expresso em miligramas de produto por litro (mg/L).

Sua obtenção pode ser feita por meio 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, da capacidade de adsorção e da absorção de uma molécula. Ambientalmente, quanto maior a solubilidade de um herbicida em água, menor sua capacidade de volatilização e menor sua chance de ser adsorvido ao solo e à matéria orgânica, além de diminuir as chances de o produto ser absorvido por microorganismos. Assim, um produto altamente solúvel apresenta grande potencial de lixiviação no perfil ou escoamento à superfície do solo.

4.3 - Constante da Lei de Henry (K_H)

O conjunto dessa constante, pressão de vapor e solubilidade do produto em água explica 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 aquosa da solução.

A constante de Henry foi determinada para concentrações de soluções diluídas de substâncias neutras em água pura, enquanto essa 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 nessas situações.

Uma das equações que descreve a constante de Henry é:

$$K_H^{sat} \equiv \frac{P^0}{C_w^{sat}} = \gamma_w^{sat} V_w P^0(1, L)$$

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, mediante derivações da equação acima, são acrescentados ao cálculo.

Além da resolução pela pressão de vapor e solubilidade em água, existem outros métodos que são aplicados para determinar essa constante, apresentados em bibliografias da área (química e ambiental, por exemplo). Atualmente pode-se contar com essas informações em alguns bancos de dados existentes, entretanto, pela diversidade de métodos possíveis de ser aplicados e pelas 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 constante de partição iônica ou constante de dissociação. Para o entendimento dessa 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 retê-lo. Associando isso à teoria dos ácidos e bases de Arrhênus, em que 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, pode-se 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, e 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 na velocidade de degradação da substância em meio líquido, devendo ser levada em conta para os cálculos referentes à transformação e à degradação química da substância e às reações advindas desses 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, entre 10,0 e 12,0, pode ser considerado um ácido fraco, e 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, deve-se sempre 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 ácidos húmicos) (Mackay et al., 1997).

Derivado da razão de partição da concentração de uma substância entre dois meios não-miscíveis (fase orgânica e água), ele é usado para avaliar o grau de transporte do produto entre esses meios. Essa equação

geral pode ser aplicada a qualquer solvente orgânico, mas, em razão de determinadas características químicas terem-no diferenciado 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 resulta do fato de ele ser usado como padrão para análises de reações do produto em relação ao soluto que está dissolvido, além da tendência que o solvente demonstra em permanecer no mesmo meio 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, entre outros.

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

Esse coeficiente deriva do mesmo princípio do anterior, mas a distribuição do soluto é verificada entre a fase líquida (água) e a 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 et al., 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 em solo, sedimento e água subterrânea. É importante mencionar que, em virtude da 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 disso, os efeitos do pH, de propriedades de solo, de cargas de superfície e de outros fatores podem influenciar a adsorção, existindo, então, outros coeficientes que podem também ser usados, 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 isso, para cada herbicida que foram realizados os ensaios, muitas vezes determinaram-se diferentes K_d ou K_{oc} , dependendo do método de determinação escolhido ou da porcentagem de matéria orgânica existente no solo. Mesmo assim, existem dados gerais referentes à boa parte dos produtos disponíveis no mercado, bastando uma consulta aos bancos de dados especializados (Pessoa et al., 1999). É conveniente lembrar que esse material bibliográfico está estreitamente vinculado às características do local onde foram executados os testes, podendo haver grandes discrepâncias entre regiões ou épocas diferentes, porém, na 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 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 usados 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 ($K_{oc} > 5.000$)	Bipiridílio, bromoxynil, DCPA, diclofop, DSMA, fluazifop, glifosato, MSMA, pendimethalin, oxyfluorfen e trifluralina.
Forte ($K_{oc} 600 - 4.999$)	Bensulide, cycloate, desmedifan, napromide, oryzalin e thiobencarb.
Moderada ($K_{oc} 100 - 599$)	Alachlor, amitrole, bensulfuron, diuron, EPTC, glufosinate, isoxaben e a maioria das triazinas.
Fraca ($K_{oc} 0,5 - 99$)	Bromacil, chlorsulfuron, clopyralid, dicamba, hexazinona, imidazolinás, 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 degradada 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 alteração da taxa de degradação do herbicida. Por esse motivo, sua equação normalmente envolve uma derivação de ordem variável, dependendo também do tipo de produto que está sendo degradado. Assim, essa propriedade pode ser apresentada como valor único ou como um espaço de tempo. Entre 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 empregada para sua descrição é:

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

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, ele passa por diversos processos até sua degradação e desaparecimento da natureza. Muitas vezes, o que ocorria no 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 em campo ou em lisímetros, o que esbarrava na pouca representatividade, ficando as conclusões restritas às condições locais e ao ano de estudo. Por vezes, recorria-se à análise laboratorial por química analítica ou mesmo à marcação de compostos e ao acompanhamento dos radioisótopos. No entanto, são procedimentos onerosos e há o risco de o 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 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, por meio de expressões 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 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 identificarem 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 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 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 em escala microscópica, por causa do entendimento, por vezes inadequado, de como processos específicos ocorrem nos complexos sistemas solo-água-planta-atmosfera.

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

sença ou ausência de plantas, localização do solo na topografia, e práticas de manejo de 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 grande impacto no movimento do herbicida.

Em virtude de todos esses fatores e do 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, em futuro não muito distante, tornar-se parte da prática profissional do usuário destes 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 por bioindicadores tradicionais, como a observação do comportamento e da presença ou ausência de determinadas plantas no solo. Esse método depende da anamnese do técnico presente, permitindo uma indicação da condição ambiental sem, entretanto, determinar a quantificação do produto existente.

Além disso, já há disponibilidade de sistemas que empregam 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 desse princípio em kits usáveis em campo, poderão tornar-se 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. Isso aconteceu em razão de expressivo crescimento na produtividade das culturas, que gradualmente foram se tornando altamente tecnificadas. Os herbicidas respondem por uma parte substancial desse crescimento. A sociedade, contudo, também passou a exigir uma melhor qualidade ambiental no campo, que começa a gerar pressão sobre alguns centros produtivos e sobre determinadas culturas. A exigência por parte do mercado da produção de produtos mais seguros leva o profissional a buscar esses conhecimentos em áreas correlatas à agronomia, antes não consideradas.

Assim, o conhecimento dos processos e das rotas de degradação que um herbicida e seus resíduos podem utilizar no meio ambiente valoriza o profissional que o aplica, visando à 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

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

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

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

GIECK, K.; GIECK, R. **Manual de fórmulas técnicas**. 4. ed. São Paulo: Hemus, 1996. 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.

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.

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**, v. 10, p. 833-846, 1981.

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

LINDE, C. D. **Physico chemical proprieties and environmental fate of pesticides**. Sacramento: 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: Lewis Publishers, 1997. v. 5, 812 p.

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

MONTEIRO, R. T. R. Degradação de pesticidas. In: MELO, I. S. (Org.). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA-CNPMA, 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. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 49, p. 582-587, 1985.

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.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. São Paulo: Makron Books, 1994. 1268 p.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1993. 681 p.

SCHONNOOR, J. L. Chemical fate and transport in the environment. In: SCHONNOOR, J. L. **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1992. 436 p.

TOMLIN, C. **A world compendium, the pesticide manual**. 10. ed. Suffolk, Datix International, 1995. 1341 p.

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: SCHONNOOR, 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**, v. 26. p. 275-297, 1989.