

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1. O uso do agrotóxico na agricultura e suas classificações

Os agrotóxicos e afins são definidos como os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas, e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento. Tal definição exclui fertilizantes e químicos administrados a animais. Genericamente chamados de pesticidas, os agrotóxicos possuem em sua composição substâncias químicas tóxicas, denominadas ingredientes ativos, que interferem na atividade biológica normal dos seres vivos alvos de controle em função da conservação de outros seres vivos, de produtos e do ambiente. O ingrediente ativo é o agente químico, físico ou biológico que confere eficácia aos agrotóxicos e afins (BRASIL, 1989).

O potencial de impactar ecossistemas por agrotóxicos é variável e depende das propriedades dos ingredientes ativos e inativos (inertes) que compõem o produto. Além deles, a composição de produtos formulados também pode conter estabilizantes, isômeros, antiespumantes, componentes tensoativos, neutralizantes, espessantes, espumantes, entre outros. Os efeitos toxicológicos do uso de agrotóxicos podem ser agudos, subcrônicos e crônicos, e podem interferir na fisiologia, no comportamento, na expectativa de vida e na reprodução de seres vivos. O termo ecotoxicologia é empregado para relacionar os efeitos tóxicos de substâncias químicas e de agentes físicos sobre os organismos através da contaminação do ambiente.

De acordo com Brady & Weil (2003), são sete destinos que os pesticidas podem traçar no solo. Os pesticidas podem ser volatilizados na atmosfera, explicando o aparecimento de produtos químicos em locais distantes da região onde foi aplicado. Podem ser absorvidos ou infiltrados pelo solo. Podem sofrer reações químicas dentro e fora do solo. Podem ser biodegradados por microorganismos no solo. Podem ser carregados para dentro de rios através do *runoff*, ou podem ser absorvidos por plantas e animais presentes no solo e entrar na cadeia alimentar.

Para diferenciar as características dos agrotóxicos e as consequências de seu uso, foram criadas diversas classificações, entre elas, a diferenciação quanto ao modo de ação contra distintos grupos de seres vivos, conforme tabela abaixo.

Tabela 2.1 - Classificação dos grupos de pesticidas segundo praga combatida (Waxman, 1998)

| <i>Grupo de pesticidas</i> | <i>Pestes controladas</i>    |
|----------------------------|------------------------------|
| Acarecidas                 | Ácaros, aranhas e carrapatos |
| Avicidas                   | Pássaros                     |
| Bactericidas               | Bactérias                    |
| Fungicidas                 | Fungos                       |
| Herbicidas                 | Plantas                      |
| Inseticidas                | Insetos                      |
| Miticidas                  | Minúsculos parasitas         |
| Moluscocidas               | Caracóis e lesmas            |
| Nematicidas                | Nematóides                   |
| Pisticidas                 | Peixes                       |
| Predacidas                 | Vertebrados                  |
| Rodenticidas               | Roedores                     |

Outra classificação os divide de acordo com o potencial de toxicidade, resultando em quatro graduações em ordem decrescente de toxicidade: Classe I (extremamente tóxico), Classe II (altamente tóxico), Classe III (medianamente tóxico) e Classe IV (pouco tóxico). No Brasil, esta classificação deve ser apresentada em uma faixa no rodapé dos rótulos dos produtos formulados sob

cores distintas – vermelha, amarela, azul e verde, respectivamente (ANVISA, 1992).

A toxicidade da maioria dos agrotóxicos é baseada na dose letal 50 (DL50), representada por miligramas do ingrediente ativo do produto por quilograma de peso corporal, necessários para matar 50% da amostra populacional de estudo por intoxicação aguda. A DL50 é usada para estabelecer as medidas de segurança a serem seguidas para reduzir os riscos que o produto pode apresentar à saúde humana.

Os agrotóxicos também podem ser classificados de acordo com suas composições químicas. Esta classificação é uma subdivisão da classificação quanto à natureza da praga controlada. Como os agrotóxicos são divididos em diversos grupos químicos, será apresentada apenas a classificação de parte dos herbicidas, por ser alvo deste trabalho (ver Tabela 2.2). Esta divisão é utilizada geralmente para diagnóstico de intoxicações e indicação de tratamentos específicos.

Tabela 2.2 - Classificação de herbicidas quanto ao grupo químico (adaptado de Queiroz, 2007)

| <i>Grupo químico</i> | <i>Exemplos (produtos, substâncias, agentes)</i> |
|----------------------|--|
| Inorgânicos          | Arsenito de sódio, cloreto de sódio              |
| Dinitrofenóis        | Bromofenoxim, dinoseb, DNOC                      |
| Fenoxiacéticos       | CMPP, 2,4-D, 2,4,5-T                             |
| Carbamatos           | Profam, cloroprofam, bendiocarb                  |
| Dipiridilos          | Diquat, paraquat                                 |
| Dinitroanilinas      | Nitralin, Profluralin                            |
| Benzonitrilas        | Bromoxinil, Diclobenil                           |
| Glifosato            | Round-up   |

Os herbicidas também podem ser divididos de acordo com a sua ação nas plantas em duas classes: não seletivos, que agem em todas as espécies vegetativas de maneira geral, e os seletivos, que restringem os efeitos somente para determinadas espécies.

Os herbicidas possuem basicamente oito mecanismos de ação para controle ou eliminação de espécies. Seguem os tipos de ação: mimetizadores de auxina, inibidores do fotossistema, inibidores da PROTOX, inibidores do arranjo dos microtúbulos na mitose, inibidores da ALS, inibidores da EPSP, inibidores da ACCase e inibidores de pigmentos. (FERREIRA *et al*, 2005).

Os agrotóxicos podem ser persistentes, moderadamente persistente ou ligeiramente residuais no solo, na água e no ar, como mostrado na Tabela 2.3. A persistência corresponde ao tempo necessário para que 75% a 100% do composto não seja mais encontrado no local de aplicação. Eles tendem a acumular-se na biota e entre as partículas sólidas no solo e seus resíduos podem contaminar as águas superficiais por escoamento e as subterrâneas por lixiviação. A exposição humana e ambiental a esses produtos cresce com o aumento de uso. Torna-se necessário monitorar os níveis de contaminantes presentes no ambiente e aperfeiçoar continuamente a análise desses produtos através de métodos analíticos, visto que favorecem a otimização de resultados de forma mais rápida e econômica.

Tabela 2.3 - Classificação de pesticidas quanto ao grau de persistência (adaptado de Queiroz, 2007).

| <i>Grau de persistência</i>                | <i>Exemplos de pesticidas</i> |
|--|-------------------------------|
| Não persistentes ou ligeiramente residuais | Inseticidas organofosforados  |
|  | Carbamatos                    |
|  | Piretróides                   |
| Moderadamente persistentes                 | Herbicidas derivados da uréia |
| Persistentes ou altamente residuais        | Inseticidas organoclorados    |

## 2.2.

### O agronegócio e o mercado de herbicidas no Brasil

As primeiras unidades produtivas de agrotóxicos no Brasil datam de meados da década de 1940 e o parque industrial brasileiro de agrotóxicos só foi constituído na segunda metade dos anos 70. A partir de 1975, o país sempre esteve entre os seis maiores mercados de agrotóxicos do mundo e, em 2008, o Brasil passou os Estados Unidos e assumiu o posto de maior mercado mundial de

agrotóxicos (IBAMA, 2009). Na época, o Brasil respondeu por 86% da quantidade vendida na América Latina (ANVISA, 2012). Segundo levantamento feito pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (Sindag), as vendas de agrotóxicos somaram US\$ 7,125 bilhões diante de US\$ 6,6 bilhões dos Estados Unidos (ANDEF, 2009). Em 2010, o mercado nacional movimentou cerca de US\$ 7,3 bilhões e representou 19% do mercado global de agrotóxicos, que girou em torno de US\$ 51,2 bilhões.

Segundo dados da ANVISA em 2012, divulgados no “segundo seminário mercado de agrotóxicos e regulação”, foi destacado que, durante a safra 2010/11, o mercado nacional de venda de agrotóxicos movimentou 936 mil toneladas de produtos. A produção gerou 833 mil toneladas de agrotóxicos e a importação foi de 246 mil toneladas de produtos. Dados mostram que 90% da produção nacional de agrotóxicos foram de produtos formulados, i.e., agrotóxicos prontos para serem utilizados na agricultura. Os herbicidas representam 45% do total de agrotóxicos comercializados. Os fungicidas ficaram em 14% do mercado, os inseticidas 12%, os acaricidas com 2% e as demais categorias com 27%. Com relação à venda de herbicida por ingrediente ativo, o glifosato lidera o ranking com uma fatia de 50% do mercado brasileiro e, em segundo lugar, o 2,4-D e a atrazina com 8% cada, conforme Figura 1.

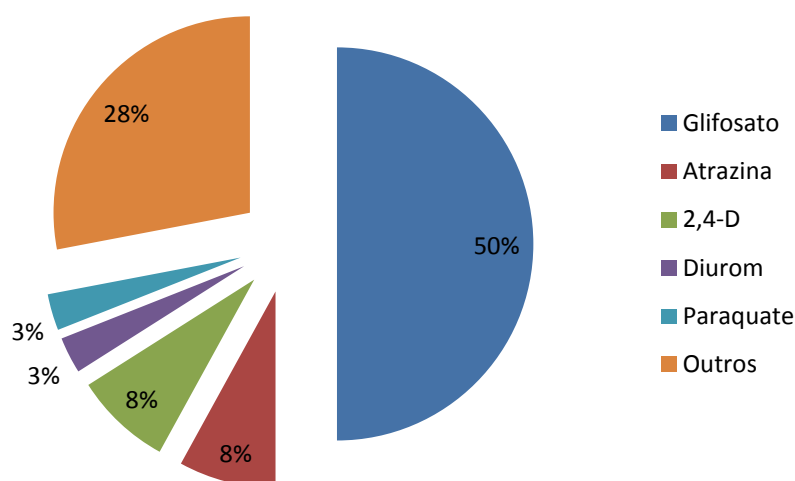


Figura 1 - Gráfico da participação de vendas de herbicidas por ingrediente ativo no Brasil em 2010/2011 (Anvisa, 2012).

Em 2012, as exportações do agronegócio atingiram US\$ 95,8 bilhões, o equivalente a aproximadamente 40% do total exportado. Porém, no período de maio de 2012 a abril de 2013, as exportações do agronegócio atingiram o recorde de US\$ 99,6 bilhões, com destaque para o complexo soja, cujo total exportado foi de US\$ 26,5 bilhões. Este desempenho histórico da agricultura tem sido uma contribuição relevante para a estabilidade e crescimento da economia.

A produção de grãos na safra 2012/13 gerou novo recorde, estimada em 184,1 milhões de toneladas, segundo dados do relatório “Plano agrícola e pecuário 2013/2014” do MAPA (2013). Foi registrado um aumento de 10,8% do obtido na safra 2011/12, refletindo o ganho na produtividade em 4,2% e na expansão na área plantada em 6,2%, totalizando 53 milhões de hectares. Também houve aumento nos custos de produção, principalmente no uso de fertilizantes, uso de sementes e utilização de mão de obra. O aumento na produtividade de grãos foi liderado pela soja com uma expansão de 23,4%, e o milho, cuja produção é de um recorde de 77,4 milhões de toneladas.

Em 2013, a produção de herbicidas e outros defensivos para uso agropecuário teve aumento de 3,9% em relação ao ano anterior. A safra maior reflete no aumento da produção de defensivos (IBGE, 2013). O uso de agrotóxico por área plantada aumentou entre 2000 e 2009, segundo relatório “Indicadores de Desenvolvimento Sustentável – Brasil 2012”. A quantidade passou de 3 kg/ha para mais de 3,5 kg/ha. O Rio de Janeiro é o estado que mais consome os produtos por hectare com um índice de 11kg/ha, sendo que a área deste estado corresponde a apenas 0,51% do território nacional. O amplo uso de herbicidas no Brasil está associado às práticas de cultivo mínimo e de plantio direto, técnicas agrícolas que usam mais intensamente o controle químico de ervas daninhas.

Os gráficos de consumo de agrotóxicos no Brasil estão mostrados na Figura 2. A denominação consumo refere-se à quantidade entregue ao comércio e não diretamente aos produtores.

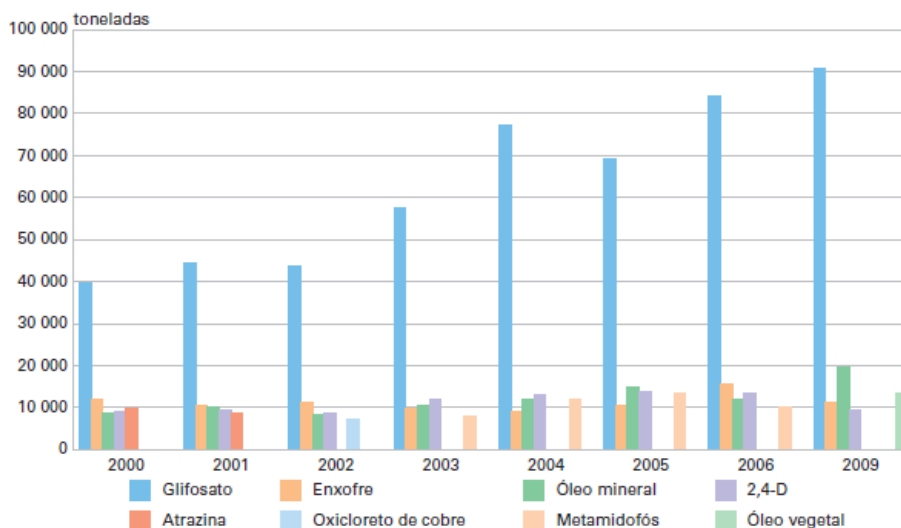


Figura 2 - Gráfico do consumo anual dos principais ingredientes ativos de agrotóxicos no Brasil entre 2000 e 2009 (IBAMA, 2010).

Segundo relatório “Brasil em números – 2013 do IBGE”, entre as lavouras permanentes, o café ocupa a maior área plantada com 2,1 milhões de hectares nos últimos anos e, entre as lavouras temporárias, a soja é a grande líder em área ocupada, com cerca de 24 milhões de hectares, seguida pelas culturas do milho com 13 milhões de hectares e da cana de açúcar com 9,6 milhões de hectares. Estas três culturas podem ser tratadas com o herbicida 2,4-D, o que pode configurar uma zona extensa de contaminação aérea e do solo por este composto.

Para a safra 2013/2014, considera-se que os estímulos de mercado e a intensificação do apoio ao produtor rural, por meio de ajustes nas taxas de juros, aumento dos recursos para o crédito rural, entre outros, possibilitarão alcançar a produção de 190 milhões de toneladas de grãos, conforme mostrado na Figura 3. Assim, verifica-se a expansão do agronegócio no Brasil. A Figura 4 explicita também este constante crescimento da produção nacional a partir de 2001, segundo dados do IBGE.

No relatório “Projeções do agronegócio Brasil 2012/13 a 2022/23”, dados apontam que a projeção para a safra 2022/23 chegará a aproximadamente 222,3 milhões de toneladas de grãos e uma área total plantada de 75,5 milhões de hectares em 2023 (MAPA, 2013). Estudos da OCDE e FAO apontam crescimentos entre 15% e 40% na demanda mundial por diversos tipos de alimentos até o ano 2019. Segundo esses estudos, o Brasil deverá ser um dos

principais países a expandir sua produção e exportações de modo a atender a maior parte desse aumento.

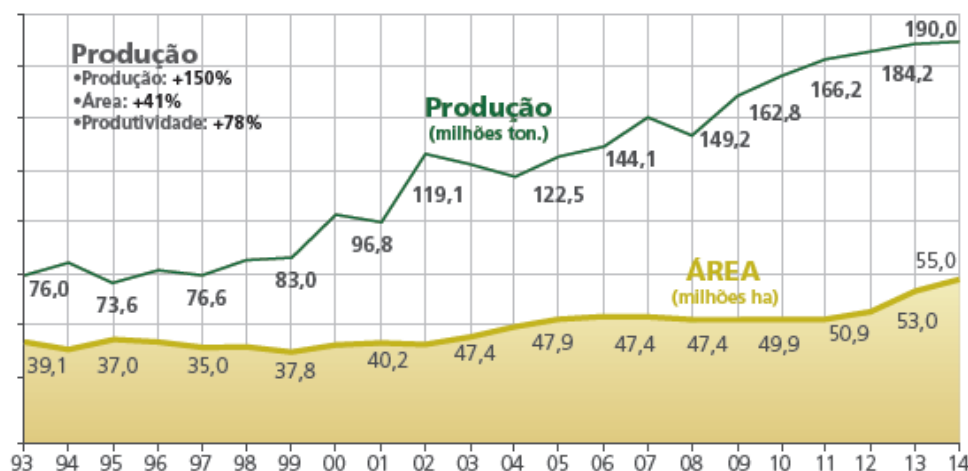


Figura 3 - Evolução da produção de grãos e da área plantada, de 1992 a 2013, além da previsão para 2014 para algodão, amendoim, arroz, feijão, girassol, mamona, milho, soja, sorgo, culturas de inverno, trigo e triticale (MAPA, 2013)

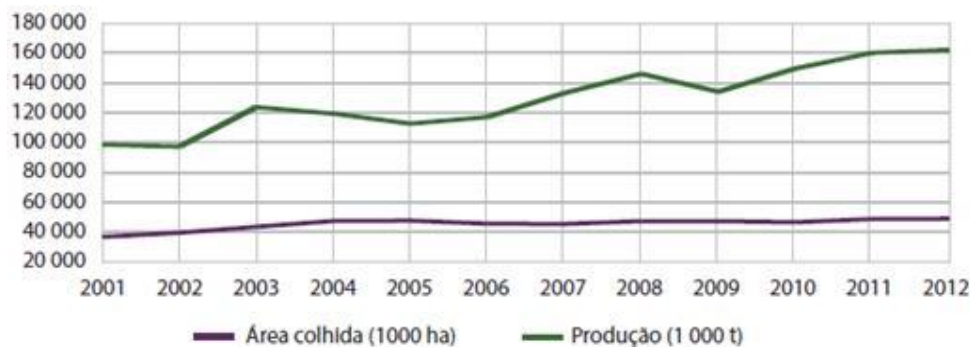


Figura 4 - Gráfico da área colhida e produção nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas no período de 2001 a 2012 (IBGE, 2013)

### 2.3. Problemas decorrentes do uso de agrotóxicos

... as substâncias químicas, difundidas sobre terras de cultivo, ou sobre florestas, ou sobre jardins, fixam-se por longo tempo no solo; dali, entram nos organismos vivos; passam de um ser vivo a outro ser vivo; e iniciam uma cadeia de envenenamentos e de mortes. Ou,



então, passam misteriosamente, de uma área para outra, por via de correntezas subterrâneas, até que emergem à flor do chão; a seguir, através da alquimia do ar e da luz do Sol, se combinam sob novas formas que vão matar a vegetação, enfermar o gado e produzir males ignorados nos seres que bebem água dos poços outrora puros. Como Albert Schweitzer disse: “O Homem mal consegue reconhecer até mesmo os males de sua própria criação”.

Rachel Carson

Os agrotóxicos representam um importante problema para a saúde humana e ambiental devido ao seu potencial de toxicidade, podendo até mesmo ser mutagênico, cancerígeno, teratogênico e mimetizador de hormônios. Geralmente eles possuem grande persistência no meio ambiente, geram sérios problemas de qualidade das águas superficiais e subterrâneas e a eventual falta de seletividade destas substâncias também pode atingir espécies não-alvo.

A indústria de produtos químicos sintéticos começou na Segunda Guerra Mundial e, após o início do fenômeno *baby boom* no final dos anos 40, surgiu a necessidade de uma maior oferta de alimentos. A Revolução Verde, que se desenvolveu em grande escala nas décadas de 1950 e 1960, apresentou-se como a solução na época, na qual permitiu um crescimento extraordinário na produção mundial de alimentos. Porém, contando com a disponibilidade de agrotóxicos, alguns países passaram a utilizar esses produtos de maneira indiscriminada, tendo, como consequência, graves problemas ambientais e de saúde pública. Primel *et al* (2005) indicam que aproximadamente um terço dos compostos orgânicos produzidos tem como destino o meio ambiente, incluindo a água.

Em 1962, a bióloga Rachel Carson publicou o livro *Silent Spring*, apresentando dados e documentos que indicavam a intoxicação em humanos e graves danos ao ambiente, causados pelo uso de agrotóxicos. A autora foi a primeira a expor para o grande público a questão dos resíduos de agrotóxicos no meio ambiente e seus efeitos em humanos e animais. Como consequência do livro, houve grande pressão pública sobre os parlamentares dos EUA, resultando na criação do EPA e no desenvolvimento de uma geração com uma consciência ambiental.

O uso descontrolado dos agrotóxicos no meio rural e urbano promove uma série de desequilíbrios ecológicos, com o consequente aumento do número de pestes, além do esgotamento da capacidade produtiva do solo e uma enorme

quantidade de casos de intoxicação de trabalhadores rurais e de consumidores (Penna, 1999).

“As substâncias químicas impregnam, agem sobre nós direta e indiretamente, separada e coletivamente, sendo impossível predizer os efeitos da exposição, durante a vida toda, ao contato de agentes físicos e químicos que não fazem parte da experiência biológica do homem” (Carson, 1969). Exposições isoladas e ocasionais podem proporcionar envenenamento agudo, em determinadas quantidades. O adoecimento súbito ou morte repentina são algumas das consequências da exposição contínua em quantidades consideráveis, mesmo ingerindo substâncias de baixo potencial de toxicidade. Os sintomas clínicos provenientes da exposição ao herbicida 2,4-D foram expostos no tópico 2.4.

Nos países em desenvolvimento, o uso de agrotóxicos normalmente não é feito com orientação e conhecimento adequados e, assim, problemas sérios de saúde pública e ambientais são gerados, como é o caso do Brasil. Porém, mesmo em países desenvolvidos, como os EUA, o treinamento para disseminar as medidas de prevenção e cuidados necessários para a manipulação do pesticida é limitado (EPA, 1999).

No Brasil, o baixo percentual de adoção de práticas alternativas para controle de pragas e doenças, o baixo número de estabelecimentos que utilizaram equipamentos de proteção individual durante a aplicação (21,3%), o elevado número de estabelecimentos que utilizaram o pulverizador costal (70,7%), caracterizado como o equipamento que apresenta o maior potencial de exposição aos agrotóxicos, são alguns dos dados que demonstram a condição rural de uso dos pesticidas, conforme mostrado no relatório do Censo Agropecuário de 2006 (IBGE, 2009). Foi constatado ainda que, entre os estabelecimentos que utilizam agrotóxicos, apenas 21,1% receberam, regularmente, orientação técnica para utilização dos produtos. Também foi indicado que 77,6% dos responsáveis pelos estabelecimentos agropecuários possuem apenas o ensino fundamental incompleto. Em 2011, foram registrados 4436 atendimentos de casos registrados de intoxicação humana no uso agrícola e 2406 atendimentos de intoxicação por agrotóxicos no uso doméstico, correspondendo 6,93% de todos os casos registrados de intoxicação humana em território nacional (SINITOX, dados publicados em 2014).

Tendo como base a estimativa do contínuo crescimento da agricultura no país, da expansão da área cultivada, dos futuros incentivos ao agricultor (ver tópico 2.2) e o atual estado das condições de uso em campo, o número de intoxicações poderá atingir índices alarmantes. Somado a este cenário, verifica-se que os sistemas adotados por alguns produtores encontram-se baseados somente no controle químico com herbicidas pré-estabelecidos, não considerando as condições específicas do local, como o tipo de solo, as condições climáticas ou mesmo o sistema rotacional de cultivo. Tal prática resulta na intoxicação de plantas e na diminuição da produtividade causada pelo uso excessivo de herbicidas durante o ciclo da cultura ou por aqueles pulverizados em culturas antecessoras e que ainda possuem efeito residual no solo (Silva *et al*, 2007).

O aumento no consumo de herbicidas tem se mostrado progressivo. Com isso, é visível que o comércio destas substâncias assume uma importância acentuada, e, conseqüentemente, o uso se torna cada vez mais ampliado (Rosa, 2003). Torna-se necessário desenvolver estudos e incentivar práticas que diminuam os danos provocados pela exposição de agentes químicos aos trabalhadores, consumidores e ao meio ambiente.

#### **2.4. Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético**

Comercializado a partir de 1944 e pertencente ao grupo químico dos herbicidas fenoxiacéticos, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético é amplamente utilizado como herbicida e controlador de crescimento de espécies vegetativas em mais de 1500 produtos e em algumas formulações de herbicidas no Brasil e no exterior (Amarante Jr *et al*, 2002). Os números relacionados ao consumo do herbicida podem ser analisados no tópico 2.2. Comercializado na forma de sal, amina e éster (Amarante Jr *et al*, 2003), é utilizado geralmente em pré e pós-emergência de plantas dicotiledôneas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana de açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo (Anvisa, 2003), o composto também está presente na gestão de florestas, controle de ervas daninhas em jardins de áreas residenciais, na vegetação aquática, ao longo de rodovias e de ferrovias, sob linhas de transmissão de energia, entre outros (NPIC, 2008; Vieira *et al*, 1999). O herbicida ficou conhecido como um dos ingredientes

do agente laranja, usado como arma química entre os anos de 1962 a 1971 na guerra do Vietnã. A mistura continha cerca de 50% do ácido 2,4-D e foi utilizada como desfolhante pelo exército dos Estados Unidos durante a guerra.

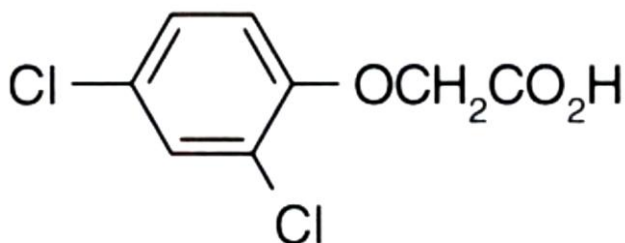


Figura 5 - Fórmula estrutural do ácido 2,4-D (ANVISA, 2003)

O 2,4-D é um herbicida altamente seletivo, sistêmico e pós-emergente. Herbicidas sistêmicos são aqueles que se movimentam das folhas para os pontos de crescimento das plantas, translocados via floema (EMBRAPA, 2008). O mecanismo de ação do 2,4-D induz mudanças metabólicas e bioquímicas em plantas dicotiledôneas sensíveis, podendo levá-las à morte. Tal função é característica dos herbicidas auxínicos ou mimetizadores de auxina, dos quais o 2,4-D faz parte, além do picloram, triclopyr, etc. Esses produtos interferem na ação da enzima RNA polimerase, principal enzima do complexo enzimático responsável pela transcrição do DNA em RNA, provocando alterações na síntese de ácidos nucleicos e proteínas. Essa mudança induz à intensa proliferação celular em tecidos, levando à epinastia de folhas e caules, e à interrupção do floema, o que impede o movimento dos fotoassimilados das folhas para o sistema radicular. O alongamento celular parece estar relacionado com a diminuição do potencial osmótico das células, ocasionado pelo acúmulo de proteínas. e, também, pelo efeito desses produtos na perda de rigidez das paredes celulares. Após aplicações desses herbicidas, verificam-se rapidamente aumentos significativos da enzima celulase, especialmente da carboximetilcelulase, notadamente nas raízes. Devido a esses efeitos ocorre epinastia das folhas, retorcimento do caule, engrossamento das gemas terminais, destruição do sistema radicular e morte da planta em poucos dias ou semanas (FERREIRA *et al*, 2005). Resumindo, quando absorvido, o herbicida mimetiza o efeito da auxina, hormônio responsável pelo crescimento das

plantas, e estimula o crescimento desenfreado de células. Em paralelo, o 2,4-D também interfere no metabolismo das plantas, dificultando o transporte de nutrientes.

Em consequência do uso bastante difundido de 2,4-D e dos efeitos que causa no ambiente e à saúde humana, é fundamental conhecer as principais propriedades do herbicida e os limites estabelecidos pela legislação em vigor. O resumo das propriedades químicas do herbicida na formulação ácida, alvo deste trabalho, podem ser observadas na Tabela 2.4.

Em condições ambientais, o composto é sólido cristalino de coloração branca ou amarela, solúvel em água, não apresenta cheiro quando puro e, caso esteja com uma concentração acima do nível máximo de contaminante durante anos em água, doenças no fígado, rins e/ou em glândulas suprarrenais poderão ser desencadeadas (EPA, 2013). O 2,4-D é rapidamente absorvido quando ingerido, porém possui baixa absorção dérmica e respiratória (NPIC, 2008).

A exposição ao herbicida pode produzir irritação ocular e dérmica sérias. Além destes, os sintomas decorrentes da exposição aguda podem ser tosse, queimações no peito e no sistema respiratório superior, tontura, perda temporária da coordenação muscular, fadiga, diarreia, perda temporária de visão, irritação da mucosa respiratória, confusão, entorpecimento e formigamento, hemorragia, hipersensibilidade química, vômito, dor de cabeça, danos renais, confusão, agressividade e comportamentos bizarros (EXTOXNET, 2013; NPIC, 2008; Amarante Jr *et al*, 2002). A depressão pode estar associada à exposição aos herbicidas (AHS, 2009) e, eventualmente, podem-se desencadear tentativas de suicídio (NPIC, 2008).

Os sintomas podem variar, uma vez que o composto possui várias formulações químicas e variações na composição dos produtos comerciais. A maioria dos danos de toxicidade é relacionada apenas à forma ácida. Boletins médicos de vítimas a exposição aguda indicam que eventualmente os sintomas podem ter caráter duradouro ou permanente. Não há registros referentes a exposição crônica, exceto para estudos de carcinogenicidade. Segundo a EXTOXNET (2013), a meia vida em organismos vivos acontece de 10 a 20 horas e não foi comprovado que o composto seja bioacumulativo. A meia vida pode prolongar, caso aumentem o tempo de exposição e a concentração (EPA, 1999). Até o momento desta pesquisa, não foi comprovado que o composto possui

efeitos carcinogênicos, mutagênicos e problemas reprodutivos, porém já foi relacionado à doença de Parkinson e doenças respiratórias (Hoppin *et al*, 2002; Kamel *et al*, 2006; Vieira *et al*, 1999; EXTTOXNET, 2013; NPIC, 2008; Kennepohl & Munro, 2001).

Tabela 2.4 – Propriedades químicas do 2,4-D (dados NTP, exceto (a): Amarante Jr *et al*, 2002; (b): NPIC, 2008; (c): TOXNET, 2013; (d): Almeida & Rodrigues, 1988; (e): British Crop Protection Council, 1994; (f): Rice *et al*, 1997; (g): Suntio *et al*, 1988; (h): EPA, 2005; (i): Primel *et al*, 2005; (j): Kennepohl & Munro, 2001; (k): WHO,2003; (l): IPCS-INCHEM, 2013).

|                   |   |
|-------------------|---|
| Fórmula química   | $C_8H_6Cl_2O_3$   |
| Peso molecular    | 221,04 g/mol  |
| Ponto de ebulição | 160°C a 0,4 mmHg  |
| Ponto de fusão    | 138°C-141°C <sup>(h)</sup>  |
| Densidade         | 1,416 a 25°C <sup>(h)</sup>   |
| pKa               | 2,73 ou 2,64 <sup>(a)</sup> ou 2,64-3,31 <sup>(l)</sup> a 25°C  |
| Log Kow           | 2,81 ou 2,58-2,83 a pH 1 <sup>(e,k)</sup> ou 2,6-2,8 <sup>(i)</sup><br>2,14 a pH 5; 0,177 a pH 7; 0,102 a pH 9 <sup>(h)</sup>   |
| Solubilidades     | 540 ou 569 <sup>(h)</sup> ppm em água a 20°C<br>600 <sup>(d)</sup> ou 677 ou 900 <sup>(j)</sup> ppm em água a 25°C<br>311 ppm em água com pH 1 a 25°C <sup>(e,k)</sup><br>67,3g/400ml em acetona a 25°C<br>0,08g/100ml em óleo diesel e querosene a 25°C<br>10,3 g/100ml em etanol (50%) a 25°C<br>100g/100ml em álcool etílico (95%) a 25°C<br>27g/100ml em éter etílico a 25°C<br>25g/100ml em metil-isobutil-cetona a 25°C<br>0,52g/100ml em orto-diclorobenzeno a 25°C<br>0,058g/100ml tolueno a 25°C |
| Koc               | 20-136 <sup>(b)</sup> ou 60 <sup>(i)</sup>  |
| Pressão de vapor  | 8,25x10 <sup>-5</sup> mmHg <sup>(c)</sup> ou 1,86x10 <sup>-2</sup> mPa <sup>(i)</sup> a 20°C<br>1,4x10 <sup>-7</sup> mmHg <sup>(b)</sup> ou 1,9x10 <sup>-2</sup> mPa a 25°C <sup>(b,h,j)</sup><br>8,25x10 <sup>-8</sup> mmHg ou 1,1x10 <sup>-2</sup> mPa <sup>(k)</sup> a 20°C  |

|                     |   |
|---------------------|---|
| Constante Lei Henry | $8,6 \times 10^{-6} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ a 20°C<br>$3,54 \times 10^{-8} \text{ atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ a 25°C <sup>(c)</sup><br>$3,5 \times 10^{-4}$ a pH 7 a 20°C <sup>(f)</sup><br>$2,79 (0,79) \times 10^{-3}$ a pH 1 a 20°C <sup>(f)</sup><br>$2,26 \times 10^{-4}$ a 20°C <sup>(g)</sup> |
|---------------------|---|

Apesar da ampla utilização de agrotóxicos, ainda não foi estabelecido um limite máximo de resíduo (LMR) para qualquer pesticida na legislação, embora alguns países apresentem valores de alerta para alguns compostos. Para EPA, o limite máximo do 2,4-D está na faixa de 0,07 miligramas por litro de água ou 70 ppb. Para a ANVISA, a ingestão diária aceitável está na faixa de 0,01 miligramas por quilo de peso corpóreo ou 0,01 ppm p.c. Eventualmente pode ser utilizado carvão ativado para diminuir a concentração de 2,4-D em locais onde a contaminação esteja acima do limite estabelecido.

Segundo Rosales-Conrado *et al* (2002), o DL50 é de 375mg/kg de massa corporal em ratos. O EPA (1999) indica que doses únicas de 5 mg/kg de massa corporal não produz efeitos adversos em humanos. Em 2003, o 2,4-D foi considerado moderadamente perigoso pelo WHO e, no mesmo ano, a ANVISA o classificou como um composto de Classe I.

Segundo a ANVISA (2003), o limite de tolerância de 2,4-D para as culturas de café, cana de açúcar e soja é de 0,1 mg.kg<sup>-1</sup>, enquanto que, para o arroz, aveia, centeio, cevada, milho, trigo e sorgo é de 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>. Para pastagem, o LMR é de 300,0 mg.kg<sup>-1</sup>.

Até o momento desta pesquisa, o herbicida continua com uso permitido, porém, em Março de 2014, o Ministério Público Federal (MPF) entrou com ação na justiça pedindo a suspensão do registro de nove agrotóxicos usados na produção agrícola nacional, incluindo entre eles o herbicida 2,4-D. Segundo o MPF, os produtos foram apontados pela ANVISA como potencialmente nocivos à saúde e ao meio ambiente. A medida visa também evitar que o uso do 2,4-D aumente no país, uma vez que tramita no governo um pedido de liberação de sementes transgênicas de soja e milho resistentes ao herbicida. No dia 04 de Abril de 2014, a 14ª Vara da Justiça Federal, em Brasília, rejeitou o pedido, alegando que os estudos apresentados pelo MPF não são conclusivos em relação ao nível tóxico e que a suspensão poderia trazer prejuízos na produção de alimentos. A

medida valerá até que a ANVISA reavalie o herbicida. Segundo a reportagem do Globo Rural transmitida no dia 08 de Abril de 2014, a ANVISA prometeu concluir a reavaliação até o final de Junho de 2014. O MPF recorrerá da decisão judicial. Atualmente o produto ainda está em processo de reavaliação pela ANVISA, segundo reportagem do dia 02/06/15, “*Anvisa participa de reunião da Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer*” no site da ANVISA.

## **2.5. Movimento dos herbicidas no solo**

No solo, o pesticida é distribuído entre as partículas sólidas, na solução entre partículas e no gás presente nos poros do solo (Cousins *et al*, 1999 citado por Wolters, 2003). O movimento de contaminantes no solo não depende apenas do fluxo de fluido no qual essas substâncias estão dissolvidas, mas também de diversos processos aos quais estas substâncias são submetidas.

O comportamento do herbicida é influenciado pelas propriedades físico-químicas dos pesticidas, e pelas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Os fatores climáticos interferem diretamente no destino do composto, o qual segue diferentes rotas. A molécula do herbicida pode ficar retida pelos colóides minerais ou orgânicos, ou pode ser transformada em outras ou pode ser absorvida por raízes ou pode ser lixiviado ou sofrer *runoff* ou ser volatilizada. Tais ações ocorrem simultaneamente no solo e são comandadas pelos processos de retenção, transformação, absorção e transporte (Lavorenti *et al*, 2003). Pode-se observar a divisão dos processos na Figura 6.

Os processos de retenção são divididos entre os mecanismos de ligação e o fenômeno resíduo ligado. Os mecanismos de ligação podem ser subdivididos em químicos, físicos e interações hidrofóbicas, também conhecidas como partição hidrofóbica. Os mecanismos químicos compreendem as reações de coordenação (ligação covalente e troca de ligantes) e interações por transferência de cargas (ou transferência de elétrons). Os processos físicos são caracterizados por envolver baixa energia de sorção e são divididos entre troca iônica, ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. O fenômeno resíduo ligado é o nome dado à interação entre espécies químicas originadas da transformação ou não de xenobióticos com as substâncias húmicas do solo, sendo estes resíduos não passíveis de extração por



métodos que não alterem significativamente a natureza da molécula (Prata & Lavorenti, 2000).

A transformação de um pesticida no solo consiste na alteração da sua estrutura molecular por meios bióticos ou abióticos. Os processos abióticos se devem à transformação química e fotodegradação. De outro lado, os processos bióticos, conhecidos como biodegradação, são aqueles realizados pela ação de enzimas secretadas por microorganismos.

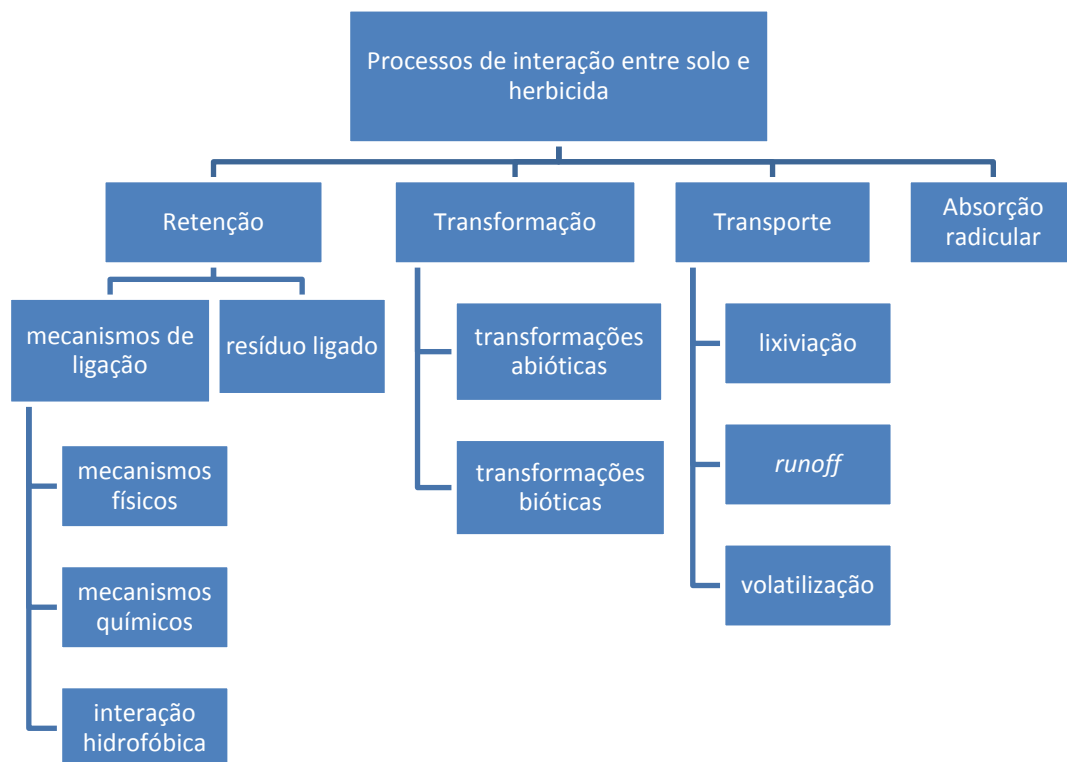


Figura 6 - Comportamento de herbicidas no solo (Adaptado de: Lavorenti *et al*, 2003)

A absorção radicular de herbicidas acontece em forma iônica ou não, nos espaços intercelulares ou no interior das células. Por meio da translocação, a molécula é transferida do ponto de absorção até um local onde esta molécula manifestará seu mecanismo de ação.

E, finalmente, o transporte de pesticidas pode ocorrer pela lixiviação, volatilização da molécula ou pelo escoamento superficial.

Para esta pesquisa em particular, as variáveis que terão maior importância em relação ao destino do herbicida serão os processos de retenção (sorção e ionização), a transformação abiótica (hidrólise e fotodegradação), e o processo de transporte (volatilização). Nos próximos tópicos serão descritos os aspectos gerais destes mecanismos, além das características dos solos e herbicidas que interferem nestes processos.

Devido ao caráter inovador desta pesquisa, algumas variáveis, que influenciam no destino do herbicida, foram eliminadas. Os diversos destinos que o herbicida pode sofrer estão apresentadas na Figura 7.

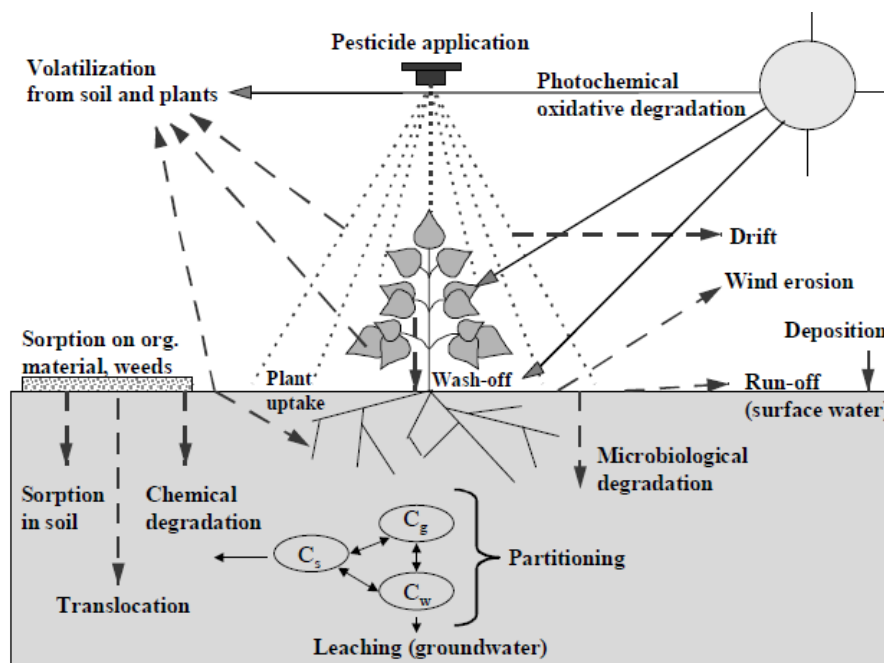


Figura 7 – Destinos do agrotóxico aplicado na agricultura. (Wolters, 2003)

A deriva foi desconsiderada, pois a idéia do experimento foi de trabalhar com balanço de massa, e portanto, foi necessário conhecer a massa exata de 2,4-D aplicada no solo. Assim, evitou-se a aplicação do herbicida por pulverizadores. Como a aplicação foi feita diretamente no solo, ou seja, não teve influência de plantas e conseqüentemente não teve absorção do 2,4-D pelo sistema radicular ou por folhas. O escoamento superficial foi desconsiderado, pois as amostras de solo foram inseridas em colunas de PVC. Não teve presença de serrapilheira e não houve erosão por ventos nos experimentos. A percolação também foi minimizada,

utilizando soluções concentradas do herbicida (*i.e.* pequeno volume), além de evitar ocorrência de chuvas durante os experimentos.

### **2.5.1. Processos de retenção**

A retenção refere-se à habilidade do solo reter uma molécula orgânica, evitando que ela se mova tanto para dentro como para fora da matriz do solo (de Oliveira & Brighenti, 2011). Pode ser reversível ou parcialmente irreversível, podendo afetar os processos de transformação e de transporte.

#### **2.5.1.1. Sorção**

A sorção é um fenômeno físico-químico que se refere aos processos de retenção de moléculas orgânicas de forma geral, sem distinção aos processos específicos de adsorção, absorção, precipitação ou partição hidrofóbica. Este processo possui limitações, uma vez que a capacidade do solo em reter substâncias é limitada (Regitano *et al*, 2001; Lavorenti *et al*, 2003).

A adsorção e dessorção são processos que ocorrem na superfície. A adsorção é o processo em que as moléculas do soluto são aderidas à superfície da matéria sólida devido às forças de atração pré-existentes, podendo ser reversível através de mudanças das condições ambientais, como por exemplo, de pH do solo. As forças são decorrentes de cargas desequilibradas nas superfícies, resultantes de imperfeições ou substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais ou de quebra de ligações nas estruturas moleculares. A adsorção constitui o mecanismo de retenção mais importante para moléculas polares, como é o caso do 2,4-D, e íons. A adsorção por troca iônica é mais lenta que a adsorção molecular. Geralmente, a primeira camada da substância é adsorvida por troca iônica, e as demais são atraídas por forças de Van der Waals.

Eventualmente as moléculas sorvidas podem retornar à solução do solo através do processo de dessorção. Este fenômeno ocorre somente quando a concentração do herbicida encontra-se em equilíbrio com a concentração dele na solução do solo, ou seja, o processo sortivo depende do tempo de equilíbrio entre o solo e o contaminante. Este pode ser um dos motivos do efeito residual

prolongado de certos herbicidas no solo. O efeito residual pode ser estimado através de coeficientes,  $K_d$  ou  $K_{oc}$ .

A sorção de contaminantes envolve interações hidrofóbicas (afinidade de compostos orgânicos pela matéria orgânica), processos físicos (forças de Van der Waals e ligações iônicas) e químicos (pontes de hidrogênio e ligações covalentes), em que o composto passa da solução do solo para as superfícies externas e internas dos colóides, minerais ou orgânicos. A sorção é dependente das propriedades do solo e do composto aplicado, como por exemplo, a atividade do solo, o tamanho e distribuição dos grãos, a estrutura molecular, funções químicas, solubilidade, polaridade, pH da solução, distribuição de cargas, natureza ácido/base do herbicida, temperatura, entre outros.

O potencial de sorção aumenta na medida em que há acréscimo da superfície específica. Assim, solos argilosos possuem, geralmente, maior potencial de sorção das moléculas dos herbicidas, conforme demonstrado na Tabela 2.5. Por este motivo, o conteúdo de argila tem sido associado à capacidade do solo de reter nutrientes, moléculas orgânicas e água. A superfície específica é importante para o processo de sorção, principalmente para os pesticidas polares em solos com baixo teor de matéria orgânica (Helling *et al.*, 1971). Em alguns casos, não ocorrem correlações entre a sorção do herbicida e o teor de argila, principalmente para herbicidas ácidos ou em solos com altos teores de matéria orgânica (MO).

Tabela 2.5 - Tamanho e área superficial de partículas do solo, segundo a Sociedade Internacional da Ciência do Solo

| <i>Tipo de partícula</i> | <i>Diâmetro (mm)</i> | <i>Número/g</i>    | <i>Área superficial (cm<sup>2</sup>/g)</i> |
|--------------------------|----------------------|--------------------|--|
| Cascalho                 | Acima de 2,0         | 90                 | 11   |
| Areia grossa             | 2,0 a 0,2            | 3200               | 34   |
| Areia fina               | 0,2 a 0,05           | $3,84 \times 10^6$ | 159  |
| Silte                    | 0,05 a 0,002         | $5,78 \times 10^7$ | 454  |
| Argila                   | Menor que 0,002      | $9 \times 10^9$    | $8 \times 10^5$                            |

A mineralogia atua também na sorção de herbicidas, sobretudo para aqueles com capacidade de dissociação de prótons (herbicidas ácidos fracos). Geralmente

os solos brasileiros possuem elevados teores de óxido de ferro, óxido de alumínio e minerais silicatados do tipo 1:1, como caulinita e haloisita, devido ao alto grau de intemperismo. A contribuição na sorção é significativa principalmente em Latossolos, onde predominam esses minerais. Em áreas de clima temperado, há predominância de minerais do tipo 2:1, como ilita, montmorilonita e vermiculita.

Em solos brasileiros altamente intemperizados, as cargas de atração podem ser geradas nas bordas do mineral pela dissociação de prótons  $H^+$ , permitindo a sorção de herbicidas aniônicos. Solos com predominância de argilas expansíveis 2:1 apresentam maior área superficial específica e, conseqüentemente, possuem maior capacidade de sorção devido à formação de forças de atração de grande intensidade. A formação de cargas nos minerais 2:1 ocorre pela substituição isomórfica nas camadas tetraédricas e octaédricas. Esses minerais apresentam fraca atração dos cátions entre as camadas expansíveis, permitindo que água, herbicidas e outras moléculas penetrem entre os planos basais e provoquem grande expansão do material.

A matéria orgânica em associação com os argilominerais tem uma influência importante nas propriedades físicas e químicas do solo, *e.g.*, manutenção da estrutura do poro acompanhada pela melhoria da retenção de água, retenção de nutrientes pela troca catiônica, liberação de nitrogênio, fósforo, enxofre e elementos traços pela mineralização e adsorção de orgânicos potencialmente tóxicos (McBride, 1994). Porém, individualmente, os seus efeitos não são facilmente entendidos, pois em muitos solos a matéria orgânica está intimamente ligada à argila. Portanto, dois tipos de superfícies adsorventes estão normalmente disponíveis para os herbicidas, argila-húmus e somente argila. A contribuição relativa de superfícies orgânicas e inorgânicas para adsorção dependerá da extensão da camada de argila em contato com a substância húmica (Queiroz, 2007).

Em altas concentrações de matéria orgânica, a adsorção ocorre principalmente na superfície orgânica, mas a quantidade de matéria orgânica requerida para cada camada de argilominerais varia de um solo para outro e dependerá do tipo e quantidade de argilominerais presente no solo (Walker & Crawford, 1968; Stevenson, 1994). Para solos com a mesma quantidade de argilominerais e matéria orgânica, a contribuição de matéria orgânica será alta quando o argilomineral predominante é caulinita e menor quando for

montimorilonita. A capacidade de adsorção de um herbicida pelas argilas segue a seguinte ordem decrescente: montimorilonita, illita e caulinita (Bailey & White, 1964; Stevenson, 1994). Os argilominerais de maior importância no solo são divididos em quatro grupos: montimorilonita, illita, caulinita e vermiculita. Os hidrogênios do OH tetraedral (associado com Si) se dissociam mais que o OH octaedral, associado com Al (Queiroz, 2007).

Para solos tropicais, os processos que mais se correlacionam com a sorção são a capacidade de troca catiônica e o teor de MO, principalmente para os herbicidas de caráter básico e não iônicos (Oliveira Jr. *et al.*, 1999). A maior parte da CTC nesses solos está relacionada à matéria orgânica.

A fração orgânica no solo possui uma variedade de compostos com polaridade ou grupo aromático característico, que pode contribuir para a mobilidade de espécies de íons na solução e na deposição destas na superfície do solo. A variedade de funções orgânicas favorece a interação com cátions para formar complexos distintos de estrutura e estabilidade. Algumas substâncias húmicas servem de ligação para unir partículas de solo, formando agregados estáveis. Alguns pesticidas também podem ficar retidos quando são adsorvidos pelas argilas ou, inativos, quando são absorvidos pela matéria orgânica (Queiroz, 2007). A sorção herbicida-matéria orgânica é mais estável do que aquela resultante da ligação com componentes minerais do solo. Conseqüentemente, solos com altos teores de MO apresentam menor tendência de lixiviação dos herbicidas. As moléculas inativas presentes nos materiais orgânicos e que foram originadas de pesticidas, somente são passíveis de extração por métodos que alteram significativamente a natureza da molécula e da matriz.

A matéria orgânica também está relacionada à atividade de microorganismos, os quais atuam nos processos de biodegradação das moléculas dos herbicidas.

Outro fator relevante na avaliação da capacidade de sorção ou de dissociação consiste na variação do pH do meio, aumentando ou diminuindo as forças de atração entre as moléculas do herbicida e as moléculas da matéria orgânica ou da matéria sólida do solo. Normalmente, solos com pH acima de 6,0 possuem menor capacidade de reter os herbicidas.

Quando a quantidade da substância adsorvida é diretamente proporcional à sua concentração em solução, um coeficiente de distribuição  $K_d$  pode ser

calculado (de Oliveira & Brighenti, 2011), conforme a equação abaixo, em que X é a quantidade do agroquímico adsorvido ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  solo) e C a concentração de equilíbrio do agroquímico em solução ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ). Este coeficiente, também denominado de coeficiente de partição ou sorção, fornece uma medida da distribuição relativa do herbicida entre o adsorvente e o solvente. Quanto maior o  $K_d$  mais eficiente a retenção das moléculas do herbicida na fração orgânica ou mineral do solo.

$$K_d = \frac{X}{C}$$

Muitos autores utilizam a correção deste coeficiente em relação ao teor de carbono orgânico do solo, obtendo o coeficiente de partição da fração orgânica,  $K_{oc}$ , que é determinado através da normalização do  $K_d$  para o teor de carbono orgânico do solo, conforme equação abaixo. O  $K_{oc}$  reflete a tendência de adsorção do herbicida pelo carbono orgânico do solo (de Oliveira & Brighenti, 2011).

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\%CO}$$

Moléculas de alta mobilidade são menos susceptíveis às perdas por *runoff* e pesticidas com alto  $K_{oc}$  têm maior potencial de perda via escoamento superficial do que por lixiviação (Ghadiri & Rose, 1991). Geralmente as perdas de pesticidas por escoamento superficial são pequenas, em média 2% do total aplicado (Leonard, 1990, Correia *et al.* 2007). Em chuva simulada, perdas podem ser maiores que 10% (Baker *et al.*, 1978).

Para o 2,4-D, a força de sorção ao carbono orgânico varia de 20 a 136, conforme visto na Tabela 2.4, considerada fraca a moderada (Gebler & Spadotto, 2004).

Porém, a adsorção do herbicida aumenta com o acréscimo de MO e decréscimo do pH do meio. Em 1992, foi demonstrado que pelo menos 80% do incremento da sorção observada para 2,4-D estava relacionado ao aumento do conteúdo de carbono orgânico, ao compararem solos com diferentes propriedades (Mallawatantri & Mulla, 1992). O mesmo também foi observado por Thompson

*et al* (1984), quando avaliaram a persistência e lixiviação do mesmo herbicida. Em solos, ele é degradado principalmente por microorganismos através da formação do 2,4-diclorofenol como composto intermediário. Para pH acima de 7, o composto é convertido para sua forma aniônica, na qual é mais susceptível a fotodegradação e ao metabolismo microbiano e menos propenso a ser adsorvido às partículas do solo. Para pH menor que 4, degradação microbiana é inibida (Tu *et al*, 2001). Este grau de dissociação em relação a variação do pH pode ser observado na Figura 8. Argilas inorgânicas também se ligam às partículas do herbicida. Pequenas concentrações do 2,4-D podem ser adsorvidas em solos caso o teor de argila seja elevado. Adicionalmente, se a concentração do herbicida aumentar, a porcentagem de adsorção decresce, possivelmente devido a limitação do número de partículas ligantes do solo.

Em águas alcalinas, pH maior que sete, 2,4-D permanece na forma ionizada, solúvel em água e permanece em solução. Teoricamente, em ambiente aquático de pH mais baixo, 2,4-D permanece em sua forma molecular neutra, aumentando o potencial de adsorção a matéria orgânica presente na água e, conseqüentemente, aumentando sua persistência (Tu *et al*, 2001).

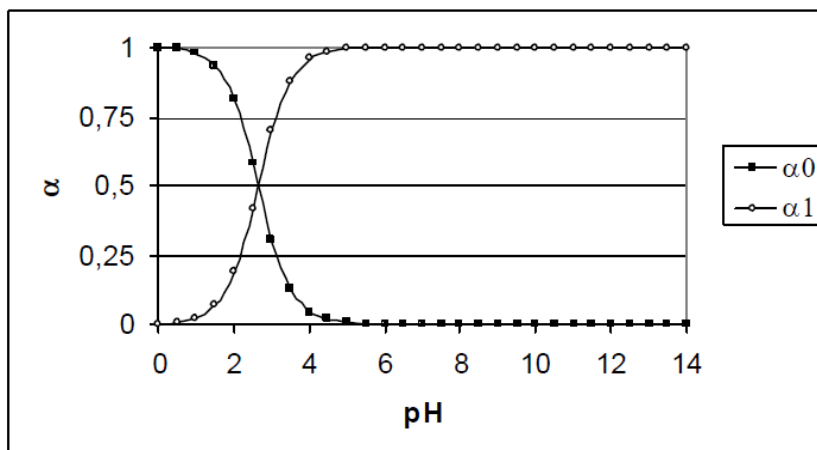


Figura 8 - Grau de dissociação do 2,4-D em função do pH ( $\alpha_0$  composto não dissociado;  $\alpha_1$  composto apresentando dissociação (Amarante Jr *et al*, 2002))



### 2.5.1.2. Interação Hidrofóbica

A sorção hidrofóbica é considerada um mecanismo típico de retenção de substâncias orgânicas, especialmente compostos orgânicos apolares, na matéria orgânica do solo. Caracterizada pelo processo de partição, isto é, distribuição da substância entre duas fases (solução e matéria orgânica) por dissolução exclusivamente.

A matéria orgânica age como um meio solubilizante para as substâncias dissolvidas na água, conceitualmente análogo a um solvente orgânico (Boyd *et al*, 1989; Chiou *et al*, 1983). Quanto menos polar for o composto, maior será a sua tendência a ser particionado na fase orgânica, a partir da água, que é um solvente polar (Mingelgrin & Gerstl, 1983). Compostos menos solúveis em água têm maior tendência a serem sorvidos na matéria orgânica.

A partição é diferenciada da adsorção pela distribuição homogênea do material sorvido ao longo do volume total da fase hidrofóbica (Chiou, 1989) e é quantificada por meio do coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ). O  $K_{ow}$  indica a afinidade que a molécula do herbicida tem em relação a duas fases, apolar (representada pelo octanol) e polar (água), *i.e.*, é a razão entre as concentrações no octanol e na água, depois de atingido o equilíbrio. Quanto maior o coeficiente, maior é a tendência da substância se dissolver no solvente orgânico, ou seja, o coeficiente é uma medida de quão hidrofóbico é o composto. Da mesma maneira, foram definidos os coeficientes de partição no carbono orgânico ou na matéria orgânica do solo.

Segundo Barceló e Hennion (1997), pesticidas polares possuem  $\log K_{ow}$  abaixo de 1,5; não polares com  $\log K_{ow}$  acima de 4, entre estes dois valores são considerados moderadamente polares e, os com  $\log K_{ow}$  maior que 3 apresentam bioacumulação. A polaridade é importante para penetração das moléculas pela cutícula das folhas, além de interferir nos processos sortivos com o solo. Os herbicidas apolares possuem maior potencial de se adsorver a fração orgânica dos colóides do solo, enquanto que, os herbicidas polares possuem maior afinidade em relação à fração mineral do solo.

A solubilidade do herbicida (S) expressa a quantidade máxima com que este é dissolvido em água em uma determinada temperatura até que ocorra a saturação

da solução. Quanto maior a quantidade de grupos polares na molécula, maior será a afinidade pela água e, conseqüentemente, maior sua solubilidade. Moléculas muito solúveis apresentam coeficientes de sorção relativamente baixos no solo.

As propriedades de adsorção orgânica determinam a solubilidade da molécula em água e a tendência das moléculas de se adsorver na superfície do solo, podendo ser de natureza física ou química. A polaridade e a carga é uma propriedade usada para classificar as moléculas orgânicas, conforme Figura 9.

A superfície de solos orgânicos e minerais (adsorventes) pode adsorver moléculas orgânicas (adsorbatos) fracamente ou fortemente, dependendo da força de interação adsorbato-adsorvente. A interação forte é indicativa da adsorção química, na qual ligações covalentes ou eletrostáticas se formam entre as moléculas e superfície. Por outro lado, adsorção fraca é característica de adsorção física, onde a interação da ligação não é muito energética, tipicamente menor que 10 kcal/mole de adsorbato (McBride, 1994).

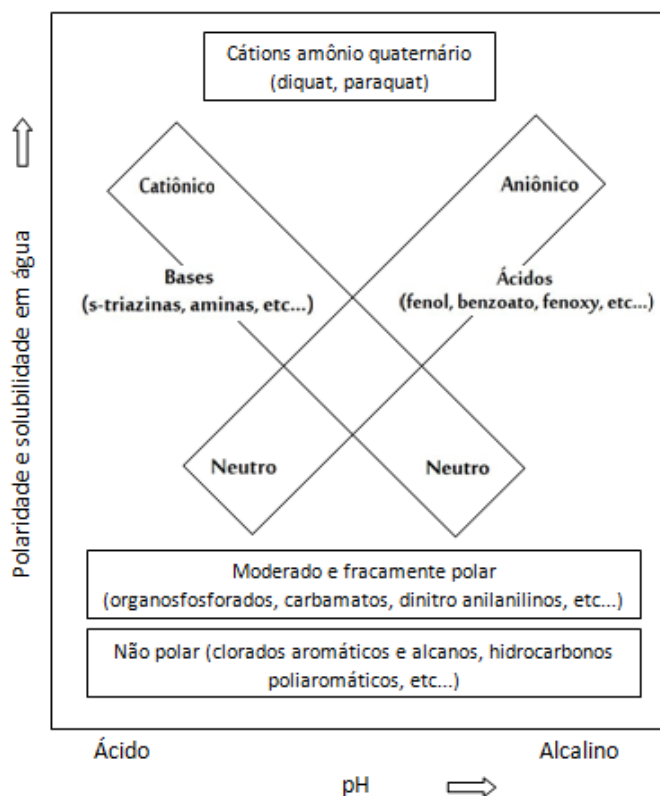


Figura 9 - Classificação de compostos orgânicos em relação a polaridade e carga (McBride, 1994)

O ácido 2,4-D é altamente polar (Amarante Jr *et al*, 2002), porém pela Tabela 2.4, o composto pode ser considerado hidrofílico, mediamente lipossolúvel ou lipofílico a depender do pH. Quanto maior o coeficiente  $K_{ow}$ , maior a sorção e, conseqüentemente, maior a persistência no solo. A maioria das formulações do 2,4-D não possui um potencial de adsorção elevado às partículas do solo, tendendo a lixiviar ou a escoar superficialmente ou através de águas subsuperficiais. Estudo realizado em 1995 aponta que a lixiviação do 2,4-D pode chegar até 30 cm de solo, porém, na maioria dos casos, o contaminante não chega a tal profundidade devido a sua degradação (Tu *et al*, 2001).

A solubilidade em água do herbicida a 25°C é considerada muito alta, visto que apresenta o parâmetro acima de 500 ppm. Segundo Vieira *et al*. (1998), a solubilidade do composto em água é de 45g/L, porém foram reportadas variações na solubilidade, de 600 a 900mg/L, podendo chegar a 311mg/L em pH 1 a 25°C (Tabela 2.4). Segundo Amarante Jr *et al* (2002), esta diferença é devido a formação da espécie não associada. O 2,4-D também possui boa solubilidade em solventes orgânicos (IPCS-INCHEM, 2006).

Quando o 2,4-D está na forma de sal é solúvel em água e não está fortemente ligado com o solo. Na forma de éster ele tende a se hidrolisar para forma ácida, em condições alcalinas, e tende a não se absorver na partícula de solo em quantidades significantes (Tu *et al*, 2001).

### 2.5.1.3.

#### **Grau de ionização e capacidade de troca iônica**

Ácidos orgânicos podem doar elétrons em soluções aquosas, tornando-se ânions, o que aumenta sua mobilidade na água (Lagrega *et al*, 1994). Ácidos e bases fracas, eventualmente têm constantes de dissociação que afetam o seu grau de ionização dentro da faixa normal de variação do pH dos solos, fazendo necessário considerar as características de sorção das formas ionizada e não ionizada (Bewick, 1994).

A capacidade de troca iônica é uma medida quantitativa do fenômeno de troca iônica. Esse valor depende do número de cargas não permanentes, os quais dependem do pH do meio e do teor de matéria orgânica do solo. As cargas não permanentes aparecem quando uma superfície apresenta propriedades de um ácido

fraco ou base fraca, enquanto que, as cargas permanentes são as que aparecem principalmente nos cristais de argila, como consequência da substituição isomórfica, *i.e.*, substituição de átomos, como por exemplo, a substituição de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  nas camadas tetraedrais de sílica ou substituição de  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Mg}^{+2}$  nas camadas octaedrais de alumina. A troca iônica afeta a retenção ou liberação de nutrientes às plantas, dos sais minerais e dos processos de floculação e dispersão dos colóides do solo. Muitos métodos foram propostos para determinar a CTC e, quando aplicados, os valores obtidos podem variar sensivelmente (Reichardt & Timm, 2012). Um deles é lavar o solo com uma solução diluída de ácido. Nesse processo, os cátions adsorvidos ao solo são trocados por  $\text{H}^+$  e passam para o efluente. O efluente é, então, titulado podendo-se determinar, a quantidade de cada cátion que saiu do solo.

Constante de partição iônica ou constante de dissociação ácido-base (pKa) é expresso em unidade de pH no qual ocorre a dissociação de 50% do composto. Através deste valor, os herbicidas são divididos em três classes: ácidos fracos, bases fracas e os não-iônicos. Quanto menor o pH do solo em relação ao pKa do herbicida, maior será a tendência de este ser sorvido às partículas coloidais do solo. Quando o pH do meio for superior ao pKa do composto, este será dissociado e sua capacidade de sorção no solo será muito menor.

Segundo Barceló e Hennion, pesticidas ácidos são os que possuem  $\text{pKa} < 3-4$ , básicos  $\text{pKa} > 10$ . Devido ao baixo valor da constante de dissociação, o 2,4-D é um ácido orgânico forte e encontra-se predominantemente na forma aniônica na faixa comum de pH dos solos. O grau de dissociação do herbicida em função do pH é mostrado na Figura 8 e na Tabela 2.6. Em pH do solo igual ao pKa, tem-se 50% das moléculas dissociadas e, acima desse valor, a predominância será da forma dissociada, liberando íons de hidrogênio para a solução. Esse é um dos motivos pelos quais os solos pulverizados com 2,4-D podem liberar esse herbicida para a solução do solo após sua correção com calcário e causar fitotoxicidade às culturas subsequentes.

Tabela 2.6 - Relações entre pH da solução do solo e pKa do herbicida, onde [M] é forma não dissociada (moléculas) e [MA] forma dissociada (aniônicas).

(Oliveira & Brighenti, 2011)

| <i>Herbicidas ácidos</i>    |            |
|-----------------------------|------------|
| pH da solução do solo = pKa | [M] = [MA] |
| pH da solução do solo < pKa | [M] > [MA] |
| pH da solução do solo > pKa | [M] < [MA] |

### 2.5.2.

#### Processos de transformação

Atualmente existe uma preocupação em estudar os produtos de transformação dos pesticidas, uma vez que eles podem estar presentes em concentrações elevadas no solo, inclusive maior que os próprios pesticidas. Os metabólitos podem até apresentar toxidez maior e comportamento diferenciado em relação ao contaminante de origem.

Os processos de degradação geralmente são decorrentes da decomposição química, a qual ocorre a degradação via reação química, ou da degradação microbial, sendo esta influenciada pelo tamanho da população microbial e pela concentração do contaminante no solo. Durante a degradação, as moléculas podem ser transformadas em outras, chamadas metabólitos. O ponto final desta transformação é a mineralização à CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons minerais, o que se dá, fundamentalmente, via microorganismos. Quando as moléculas se encontram na solução do solo, podem ser absorvidas por raízes de plantas ou serem lixiviadas para camadas subsuperficiais do perfil do solo ou podem ainda serem volatilizadas.

A ação dos fatores ambientais também altera a dinâmica dos herbicidas no ambiente, denotando a importância de pesquisas em condições de campo para auxiliar na compreensão do seu comportamento. Como por exemplo, as atividades biológicas no solo geralmente são estimuladas com o aumento de temperatura, até um máximo de 30°C (Reichardt & Timm, 2012).

A fotodegradação envolve a degradação das moléculas no ambiente pela ação da luz solar, afetando a meia vida de contaminantes. A degradação

fotoquímica pode ocorrer através da absorção direta da luz solar ou indiretamente através da reação com oxidantes fotoquímicos, como o ozônio ou radicais hidroxilas (Wolters, 2003). Alguns herbicidas apresentam sensibilidade à fotodegradação, podendo alterar a sua persistência no ambiente em função da exposição à radiação solar. Por exemplo, o 2,4-D é rapidamente degradado sob luz solar em condições laboratoriais, mas a fotodegradação não foi demonstrada em campo. Em 1995, estudos mostraram que a taxa de degradação em solos foi relativamente constante na exposição e ausência de raios solares, indicando que a fotodegradação pode ser considerado um fator de pouca importância no campo (Tu *et al*, 2001).

A hidrólise é um processo físico-químico, definida como a reação da substância com moléculas de água. É frequentemente descrita como uma troca de um grupo aniônico da substância por uma hidroxila, resultando na decomposição da substância. Eventualmente, a hidrólise tem um efeito relativamente insignificante em comparação com outros processos que transformam substâncias orgânicas. Para substâncias orgânicas cloradas, que não são prontamente transformadas pela biodegradação, a hidrólise pode ter importância. A hidrólise de substâncias orgânicas cloradas envolve a troca de um grupo aniônico pela hidroxila em um átomo de carbono.

O 2,4-D é relativamente persistente ao ambiente e é pouco susceptível a degradação química, se comparar a outros herbicidas (Tu *et al*, 2001). Segundo Rosales-Conrado *et al* (2002), a persistência do composto varia de 6 a 8 semanas dependendo da natureza, acidez e quantidade de matéria orgânica. Geralmente, a primeira degradação é feita através do metabolismo microbiano, mas a mineralização e fotólise podem ocorrer posteriormente (IPCS-INCHEM, 1984). As condições do solo que aumentam a população microbiana maximizam a taxa de degradação. Foi observado que a degradação é acelerada em locais onde já foram feitas a pulverização do composto previamente, fato que pode ser justificado através do aumento de bactérias que degradam o composto após sua primeira aplicação

Em ambientes aquáticos não há um consenso em relação à taxa de degradação microbiana do 2,4-D (Tu *et al*, 2001). O 2,4-D possui diversas formulações, mas na maioria dos casos, cada uma, quando em contato com solo, é convertida na forma ácida do composto. Consequentemente, a taxa de dissipação

nos solos é aproximadamente a mesma em todas as formulações. A concentração do herbicida também influencia em sua degradação.

Geralmente os períodos de meia vida são curtos, variando de poucos dias a alguns meses, mas resíduos do herbicida podem persistir por mais de um ano. Na literatura, foram encontradas divergências em relação ao tempo de meia vida do ácido 2,4-D em solo, sendo estimada em 10 dias (IPCS-INCHEM, 1984), ou 7 dias (Primel *et al*, 2005), ou variando de 6,4 em solos minerais a 8,3 dias em solos orgânicos (Amarante Junior *et al*, 2002), ou entre período de 4 a 7 dias em diversos solos, exceto para solos ácidos onde a estimativa chega a seis semanas (WHO, 2003), ou o período pode variar de um a cinco meses (Vera-Avila *et al*, 1996).

Na atmosfera, o herbicida é removido por foto-oxidação e por precipitação, com meia vida correspondendo a aproximadamente um dia (WHO, 2003). A meia vida em ambientes aquáticos chega a 7,5 dias (Primel *et al*, 2005), ou de uma a poucas semanas em condição aeróbia ou acima de 120 dias para condições anaeróbias (WHO, 2003). Em laboratório, pode ser estimada em 15 dias em condição aeróbia e de 41 a 333 dias em condição anaeróbia (NPIC, 2008). A forma ácida do 2,4-D é altamente resistente a hidrólise quando submetida a degradação abiótica. Não há dados referentes sobre a degradação do herbicida na atmosfera (NPIC, 2008).

### **2.5.3. Processos de transporte**

A umidade do solo varia muito durante o ciclo vegetativo, diminuindo de modo gradual, enquanto a evapotranspiração aumenta abruptamente com a precipitação pluvial ou irrigação. A condutividade hidráulica ( $K(\theta)$ ), que mede a propriedade do solo de transmitir água, reduz de forma drástica as diminuições relativamente pequenas do teor de umidade do solo. Em geral, a  $K(\theta)$  pode ser expressa por uma relação exponencial (Reichardt & Timm, 2012). Assim, elevados índices pluviais permitem maior solubilidade e distribuição dos compostos no solo, favorecendo a percolação no perfil. Esse fenômeno é intensificado quando se utilizam altas doses dos herbicidas em solos arenosos ou

em solos com baixo teor de MO. Nas áreas irrigadas, a dinâmica dos processos também é afetada.

Porém, teores menores de água no solo favorecem a ligação das moléculas do herbicida à fase sólida, reduzindo a sua mobilidade no perfil do solo. Herbicidas lipofílicos podem ter sua sorção reduzida em condições de solo úmido, devido à competição por sítios hidrofóbicos no material orgânico do solo.

Segundo Carter (2000), a quantidade do herbicida perdido pela movimentação no perfil do solo é geralmente entre 0,1 e 1% do total aplicado, podendo, em determinadas circunstâncias, ser igual ou superior a 5%. No entanto, para Oliveira Jr (2002) e Plimmer (1992), a perda máxima através da lixiviação é em torno de 4%, visto na Tabela 2.8. Estudo realizado em 1997 aponta que a umidade do solo foi o parâmetro de maior influência à degradação. Em climas frios e solo seco, os resíduos do 2,4-D podem persistir por tempo significativo. Em 1995, foi comprovado que a diversidade de plantas não influi na degradação do herbicida do solo (Tu *et al*, 2001).

#### **2.5.3.1. Volatilização**

Além da contaminação do solo e de cursos de água pela lixiviação e *runoff*, a utilização de pesticidas também impacta a qualidade do ar, eventualmente desprezado na prática cotidiana, afetando a saúde humana e de animais. Embora haja uma variedade de informações científicas obtidas em regiões temperadas, poucas pesquisas foram realizadas nos trópicos, onde as condições climáticas são extremamente favoráveis a volatilização. O processo de volatilização é relevante, pois constitui um fator de poluição que escapa a possibilidade de controle, podendo afetar não só a biota próxima, como a de outras regiões localizadas a milhares de quilômetros, sobretudo em regiões montanhosas e mais frias. Tal fenômeno também pode impactar o ambiente aquático, uma vez que os pesticidas volatilizados são precipitados pela chuva, chegando até os cursos d'água por precipitação (Pan & Dutta, 1998).

A volatilização é um processo de difusão pelo qual uma substância passa da sua fase sólida para líquida e desta para a gasosa. Este processo é mais vinculado ao transporte do que a degradação, porém eventualmente pode contribuir para que



a degradação do poluente seja acelerada, através de sua transferência para a atmosfera (Lavorenti *et al.*, 2003). A quantidade de substância que passa para a fase gasosa é dada pelo transporte convectivo e este depende principalmente da sua pressão de vapor, entre outros fatores citados na Tabela 2.7. O fenômeno ocorre continuamente até que a pressão parcial da mesma nesta fase seja igual à sua pressão de vapor.

Tabela 2.7 - Principais parâmetros que influenciam a volatilização do solo  
(Adaptado de: Wolters, 2003)

| <i>Campo de influência</i> | <i>Variáveis</i>   |
|----------------------------|--|
| Propriedades do pesticida  | Pressão de vapor   |
|                            | Solubilidade   |
|                            | Coefficientes de partição de fases e constante da lei de Henry |
|                            | Coefficientes de difusão (para fase líquida e gasosa)          |
|                            | Taxa de degradação   |
| Práticas de agricultura    | Dose de aplicação  |
|                            | Modo de aplicação  |
|                            | Formulação (suspensão, emulsão, etc)                           |
| Propriedades do solo       | Teor e distribuição de umidade                                 |
|                            | Textura  |
|                            | pH   |
|                            | Taxa de evaporação   |
|                            | Teor de matéria orgânica e de argila                           |
|                            | Temperatura e superfície                                       |
| Condições climáticas       | Temperatura e umidade do ar                                    |
|                            | Radiação solar   |
|                            | Velocidade dos ventos  |
|                            | Precipitação   |

A pressão de vapor (PV) de uma substância pura é uma propriedade intrínseca relacionada com as forças coesivas entre as suas moléculas e representa

a tendência de volatilização de um herbicida no seu estado normal puro. A taxa de volatilização é determinada pela temperatura na superfície do solo e pela forma molecular do herbicida, na qual é função principalmente do pH do solo. Geralmente, solos alcalinos, secos e com alto teor de matéria orgânica são menos propensos a perder o 2,4-D através da volatilização (Tu *et al*, 2001; Que Hee & Sutherland, 1981). A pressão de vapor aumenta com a temperatura, visto que as moléculas aquecidas se movem mais energicamente e podem perder para a atmosfera na forma de gás mais rápido que outras moléculas não aquecidas.

Apesar da importância em se conhecer as propriedades do pesticida, dados experimentais indicam que o potencial de volatilização é controlado principalmente pelas condições do solo. Os dados climáticos também são indispensáveis, uma vez que interferem principalmente no teor de umidade do solo.

A volatilização de uma substância a partir da água ou do solo pode ser estimada com base na lei de Henry, a qual determina que, na condição de equilíbrio, existe uma relação linear entre a pressão parcial da mesma na fase gasosa imediatamente acima do líquido e a sua fração molar dissolvida no líquido. A constante de proporcionalidade da lei de Henry pode também ser expressa como um coeficiente de partição água-ar. Quanto maior o valor de H, mais volátil será o herbicida, ou seja, maior será a perda por volatilização e deriva do produto. Sua determinação é importante para os herbicidas na solução do solo.

Uma vez no ar, o potencial de transporte é dado através da difusão e é controlada pela camada limite atmosférica, conforme Figura 10. A difusão é influenciada pelo gradiente de concentração entre o solo e atmosfera, além das variáveis climáticas e características superficiais do solo.

O fenômeno da volatilização pode ocasionar uma perda de até 90% do volume aplicado de um pesticida sob condições agrícolas normais (Prueger *et al*, 2005; Oliveira Jr, 2002; Plimmer, 1992), conforme visto na Tabela 2.8. É importante destacar que a perda é variável de acordo com o pesticida utilizado. Por exemplo, a perda pode ser pequena, com 1,1% para a simazina em 24 dias, ou pode chegar a 90% para o trifluralin em 6 dias (Taylor & Glotfelty, 1988 citado por Rice *et al*, 2002).

Segundo estudo do Prueger *et al*. (2005), o percentual máximo de perda do pesticida Metolaclopro por volatilização ocorreu nas primeiras doze a vinte e

quatro horas após sua aplicação associada a umidade do solo e temperatura, e após 48 horas, a taxa de volatilização diminui em uma ordem de grandeza. As perdas foram mais significativas ao longo do dia do que durante a noite. Porém, eventualmente, o inverso pode ocorrer devido a condensação do vapor de água à noite. Bedos *et al* (2002) menciona que geralmente a cinética de volatilização a partir do solo superficial é similar para diferentes pesticidas, atingindo seu máximo no momento da aplicação e chegando a 50% de perda após 8 horas (Nash, 1983 citado por Kubiak *et al*, 2008).

Conforme mencionado, a contaminação da atmosfera pode ocorrer pela deriva ou pela volatilização das moléculas de pesticidas presentes na superfície das plantas e no solo. A deriva é um fenômeno movido por ventos e de dispersão física, quando partículas pequenas suspensas no ar são carregadas para áreas vizinhas até encontrarem uma superfície. O fenômeno não inclui o movimento de pesticidas através de erosão, migração, volatilização ou dispersão de partículas de solo contaminadas por ação de ventos (EPA, 2014).

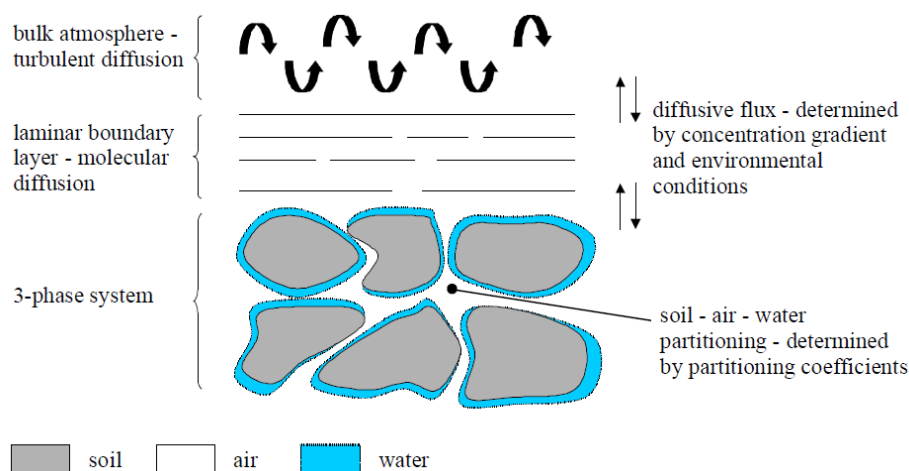


Figura 10 - Esquema do processo de difusão de pesticidas entre solo e atmosfera (Wolters, 2003)

As condições climáticas, topografia, características químicas do herbicida, o tipo de plantio, área de plantio, equipamentos, métodos de aplicação e decisões do aplicador afetam o carregamento de partículas pelo ar. Assim, o destino da deriva é variado e, conseqüentemente, a contaminação pelo uso de pesticidas pode atingir culturas adjacentes, habitações, água potável e população residente no campo,

além de constituir uma perda ao combate da praga. O potencial de impacto desse fenômeno é função da proximidade de indivíduos e de plantações, da concentração do contaminante no ar e da toxicidade do composto.

O órgão regulador EPA (2014) indica diversas iniciativas para reduzir as consequências negativas da aplicação de pesticidas, as quais se destacam: expandir o conhecimento através de novos estudos, impor rótulos que contenham indicações e restrições de uso de forma a atenuar os efeitos da deriva de moléculas de produtos comercializados, investir em tecnologias e práticas para minimizar a dispersão das partículas do contaminante, e promover programas de treinamento. A deriva de contaminantes é um processo inevitável, porém é possível minimizá-lo. Trabalhadores e donos de terra responsáveis precisam considerar todos os fatores, incluindo as condições climáticas (direção e velocidade dos ventos, temperatura, etc), manutenção de equipamentos, proximidade de áreas sensíveis e as diretrizes informadas pelo rótulo do produto utilizado. Exemplos de tais ações podem ser: evitar aplicação quando velocidade de ventos estiver acima de 10mph, utilizar pressão mínima nos aplicadores em spray, aplicar o spray de lado a lado e não em movimentos verticais, aplicar durante o fenômeno de inversão térmica, evitar formulações éster de herbicidas, entre outros.

Conforme citado anteriormente, após volatilização, os pesticidas entram na camada limite atmosférica (CLA), situada na baixa troposfera, com altura de 1 a 2 km a partir da superfície terrestre. Esta camada é a região da atmosfera diretamente influenciada pelas trocas de calor e vapor d'água que ocorrem entre a superfície e atmosfera (Bernardes, 2014). Porém, a altura e características desta camada variam ao longo do tempo (Freire, 2012). Durante o dia, a camada apresenta uma turbulência intensa devido às forças de empuxo geradas pelo aquecimento da superfície terrestre, favorecendo a mistura e dispersão de compostos na própria camada, enquanto que, à noite, a CLA diminui de altura para dezenas ou centenas de metros e torna-se estável, apresentando pouca turbulência, e conseqüentemente, pode dispersar os poluentes a grandes distâncias horizontais. Na alta atmosfera, a circulação global de ventos controla o transporte dos poluentes.

A permanência de pesticidas na atmosfera depende de sua remoção por deposição ou por transformação química. A deposição atmosférica pode se dividir em dois processos, a deposição úmida, que envolve precipitação de gases

solúveis, e deposição seca, na qual os ventos e processos de difusão gasosa são os responsáveis pelo transporte para superfície terrestre. A deposição úmida e seca de pesticidas aumenta de acordo com a solubilidade em água do pesticida, portanto, a meia vida de compostos na atmosfera também está relacionado a sua solubilidade (Asman, 2001 citado por Wolter, 2003).

Como vários fatores afetam a volatilização (ver Tabela 2.7), um detalhamento de seu comportamento é difícil de ser obtido, mesmo utilizando parâmetros simples, como a umidade do ar e temperatura. Os estudos se tornam mais complexos quando o fluxo volátil de pesticidas é estudado devido a problemas em se obter dados quantitativos da emissão dos compostos. Segundo Wolters (2003), os modelos existentes para estimar o fluxo convectivo de poluentes e sua dispersão são agrupados em três categorias: modelos estimativos que se baseiam em correlações empíricas (*e.g.* Smit *et al*, 1997; Woodrow & Seiber, 1997), modelos de projeção, no qual o destino do pesticida no solo e sua troca com o CLA são estimados (*e.g.* BAM (Jury *et al*, 1983); PELMO (Klein, 1995); Anderssen *et al* (1997)), e modelos sofisticados que incorporam diversos processos, como a interrupção da difusão por intervalos de tempo. Alguns exemplos destes modelos são o de Baker *et al* (1996), CHAIN\_2D (Wang *et al*, 1997), PEARL (Leistra *et al*, 2001), PELMO, entre outros.

Além dos supracitados, outros modelos que estimam o fluxo de compostos no ar/solo podem ser encontrados na literatura, como o TPS (Rice *et al*, 2002), AMSIVOL, SLAM, DEPO1, FIDES, IMPAQ, entre outros (OEPP/EPPO, 2003).

Tabela 2.8 - Perdas totais máximas de pesticidas sob condições agrícolas normais. (Oliveira Jr, 2002; Plimmer, 1992)

| <i>Processos</i>       | <i>Perdas totais máximas (%)</i> |
|------------------------|----------------------------------|
| Volatilização          | 10 a 90                          |
| Lixiviação             | 0 a 4                            |
| Escoamento superficial | 0 a 10                           |
| Absorção               | 1 a 10                           |

De todas as perdas supracitadas, a absorção é o único processo que reduz a mobilidade dos pesticidas e com isso restringe os danos ambientais. Comparando

as perdas do movimento de águas (lixiviação e runoff) com a volatilização, ressalta que esta última possui espalhamento geográfico muito maior, tendo efeitos mais abrangentes sobre a biosfera e ação toxicológica específica maior, por permitir o acesso direto do poluente a corrente sanguínea.

A volatilização do 2,4-D varia dependendo de sua formulação, como por exemplo, a formulação éster do 2,4-D é altamente volátil, enquanto que nas formas de sal e alcalina são menos voláteis e a formulação amina não é volátil. O ácido 2,4-D é categorizado como pouco volátil a 25°C, faixa compreendida entre  $10^{-7}$  a  $10^{-5}$  mmHg, e a constante da lei de Henry é de  $3,5 \times 10^{-4}$  a pH 7, indicando baixo potencial de movimento da água para o ar. O potencial de volatilização do 2,4-D aumenta de acordo com o acréscimo de temperatura e da umidade do solo, e com o decréscimo de argila e teor de matéria orgânica presentes no solo (Tu et al, 2001).

Mesmo não tendo alto potencial de volatilização, o composto é extremamente perigoso, pois tende a se acumular no interior de residências, conforme estudo realizado em Iowa, estado centro-oeste dos Estados Unidos (ver Figura 11). Em um estudo no Canadá, em áreas de intenso uso do 2,4-D, foi observado que 40% das amostras de ar tinham 0,01 a 0,1 microgramas do composto por  $m^3$  (WHO, 2003).

Estudos mostraram que a volatilização de atrazina e metolacloro (PV de  $1,28 \times 10^{-4}$  mmHg a 25°C, TOXNET) pelo solo chegam a 7,5 e 12,4%, respectivamente, após 21 dias da aplicação destes (Rice *et al*, 2002). As perdas através da volatilização foram estimadas através do poliuretano. A maior perda dos herbicidas ocorreu durante a parte da manhã e tarde no mesmo dia da aplicação para a atrazina e no dia posterior para os demais herbicidas.

Diversos estudos demonstraram um padrão típico de fluxo de partículas para o ar a partir da superfície de solos úmidos, no qual o fluxo aumenta após o nascer do Sol até chegar a um máximo no início da tarde até seu declínio após pôr do Sol. Este padrão pode sofrer alterações, o que pode estar relacionado com o teor de umidade do solo. Geralmente estas alterações alcançam seu máximo na parte da manhã e no entardecer. Este aumento pode ser influência do sereno formado durante a noite, o qual é evaporado depois do nascer do Sol (Taylor, 1995 citado por Rice *et al*, 2002). Como a umidade do solo está relacionado a textura do próprio do solo, solos arenosos perdem umidade mais rapidamente que solos

argilosos. Rice *et al.* (2002) também verificou que quando a umidade do solo permanece inferior a 15%, o processo de volatilização tende a cessar, diminuindo drasticamente a migração de partículas para o ar. Prueger *et al.* (1999) verificou perda de até 21% do metolachloro, constatando que o método de aplicação do herbicida também influencia no processo de volatilização.

Experimentos em laboratório comprovaram que o comportamento de pesticidas no ambiente é influenciado por propriedades físico-químicas associadas as condições climáticas e que é necessário obter mais informações acerca do comportamento volátil de compostos orgânicos (Wolters, 2003).

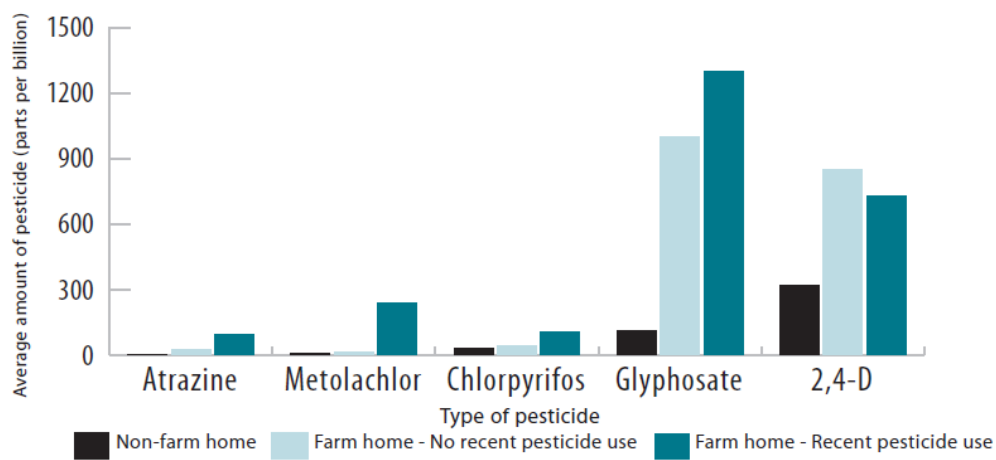


Figura 11 - Resíduos de agrotóxicos encontrados em residências em Iowa, USA (AHS, 2007)

Portanto, para estimar qualquer previsão sobre o comportamento do herbicida, é necessário considerar as condições particulares do solo e do ambiente, que estão apresentadas nos capítulos posteriores.