

5 Discussão

5.1. Desenvolvimento metodológico

Determinar volatilização de pesticidas a partir da aplicação no solo em sistemas fechados é relativamente simples (Langenbach *et al*, 2000; Langenbach *et al*, 2001; Correia *et al*, 2007) mas não reflete as condições naturais de temperatura, umidade, vento, insolação e, portanto, não podem ser aceitas como uma simulação representativa do que ocorre em determinado ambiente. O herbicida 2,4-D medido neste trabalho em sistema fechado mostrou uma volatilização aproximada de 2,9%, enquanto que, no sistema aberto, os valores ficaram entre 16 a 19%. Portanto para conhecer a volatilização como ocorre naturalmente no ambiente, é necessário o uso de sistemas abertos, técnica já utilizada por outros (Carlsen *et al*, 2006), mas que está sendo introduzida em laboratório. Nos sistemas abertos há uma grande perda de produtos voláteis decorrente dos ventos, o que foi facilmente observável nos experimentos. A quantidade de resíduos captada no XAD-2 ficou semelhante ou até 7 vezes menor que os valores medidos nas espumas de poliuretano.

Os ventos são muito oscilantes chegando a valores de 2,3 m/s e se sobrepõem a capacidade de sucção na boca do funil com valor em torno de 0,5 m/s. Esta situação mostrou-se também nos outros experimentos de campo em que os valores nos PUF's são maiores do que aqueles medidos no XAD-2 (ver tópicos 3.5.1 e 3.5.3). Novas abordagens metodológicas serão necessárias para reduzir a perda. Uma possibilidade seria aumentar o fluxo de ar de forma a competir com mais eficácia com os resíduos volatilizados desviados pelo vento. Isto implicaria em passar uma vazão maior de ar, condição que exclui a resina, em que possui limitação de 1 a 2 m/s, mas que talvez possa ser captado por outro sistema com cápsulas de poliuretano (Tuduri *et al*, 2006). Outra alternativa seria abdicar da sucção e captação para se concentrar no aprimoramento do sistema de captação da perda com as espumas de poliuretano.

No experimento de campo feito em dois períodos diferentes observou-se que a relação entre os valores de XAD-2 e de PUF no primeiro período foi em torno de 1:7 e, no segundo, em torno de 1:3. A perda de voláteis foi diferente entre estes períodos e parece que o fator determinante não é a intensidade do vento devido à relativa semelhança entre os dias (ver Figura 51). Outra possibilidade é a posição das espumas ser diferente em relação à direção predominante do vento. Seja como for, se a origem da diferença das perdas for pelo vento ou pela sua direção, será necessário monitorar este fator de perda em cada experimento devido à inconstância destes parâmetros. Também não pode ser descartada a contaminação pela volatilização de um microcosmo atingindo outro ao redor. Portanto estes experimentos devem ser feitos com uma boa distância entre as amostras de solo.

Qualquer forma de captação permite uma evasão e, com isto, sempre ocorrerão perdas. Consequentemente, a alternativa mais adequada seria medir estas perdas através do balanço de massa. Tuduri *et al* (2006) expressaram as perdas do poliuretano matematicamente em condições controladas que, no entanto, não são adequadas às condições de clima tropical com a presença de ventos naturais de grandes oscilações. A perda é a diferença da quantidade aplicada com a soma da volatilidade (por sucção/captação por poliuretano ou a soma de ambos incluindo eventuais metabólitos) mais a quantidade de resíduos que permanecem no solo. A dificuldade de quantificar o que fica no solo é a limitação da quantidade das moléculas extraíveis e mensuráveis, excluindo os pesticidas incorporados ou fortemente ligados aos solos. Para contornar esta dificuldade foram feitos experimentos em que a solução de 2,4-D foi colocada em placas de Petri submetidas as mesmas condições da experiência anterior. Neste caso, pode-se extrair e quantificar os pesticidas que restaram nas placas de Petri, corrigindo-os pela eficiência de extração. Desta forma, dispõe-se de todos os elementos para realizar o balanço de massa e determinar a perda de produtos voláteis.

Nesta experiência verificou-se que o 2,4-D retido no funil é semelhante ao que foi medido no XAD-2 (ver Tabela 4.18). A comparação dos valores do XAD-2 com os PUFs fica prejudicada pela falta dos resultados do experimento da tarde (perda das espumas pelo vento) e pela discrepância entre a repetição 1 e 2 das amostras da manhã. Os resultados dos resíduos que foram encontrados nas placas

de Petri mostram uma diferença de 10 a 15% entre as repetições nos dois casos, recomendando maior aprimoramento técnico. O balanço de massas mostrou no primeiro experimento uma recuperação média de 88,6% nas placas Petri, restando 11,4% como perda, enquanto que, no segundo experimento, estes valores foram 82,9% e 17,1%, respectivamente. No experimento II a perda seria menor se fosse considerado o valor obtido na retenção pelos PUFs. Em ambos os experimentos não foram considerados os valores dos metabólitos volatilizados, o que reduziria as perdas. Se forem considerados a soma de todos os valores volatilizados e da perda, chegamos aos valores de 15,9% e 19,3% de volatilização. Estes valores são muito maiores quando comparados aos resultados obtidos por Langenbach *et al.* (2000) no sistema fechado com sombreamento e, portanto, temperaturas menores do que as de campo, em que os valores não ultrapassam de 2% em 60 dias. Utilizando o sistema fechado com funil, em condições de campo com efeito estufa (*i.e.* temperaturas superiores que o ambiente) mostraram valores de 2,8%. A comparação deste sistema fechado com o aberto, apresentado neste trabalho, durante 24 horas de exposição sugere que o fator mais preponderante na volatilização é o vento e não a temperatura.

5.2. Volatilização no campo

Os experimentos com sucessão de exposição de aplicação de agrotóxicos pela manhã (dia/noite) mostraram uma tendência de 10 a 30% maior de volatilização quando comparados aos experimentos com aplicação no final da tarde (noite/dia).

A redução de volatilização deve-se possivelmente a fatores de ligação dos pesticidas ao solo. As características físico-químicas dos pesticidas determinam a “partição preferencial”, ou seja, em que moléculas do solo o pesticida ficará retida preferencialmente (Langenbach, 2013). Neste contexto, a polaridade da molécula ou a predominância de cargas será determinante. Em moléculas hidrofílicas a solubilidade é um fator de grande importância. Estas características irão determinar como o pesticida se encontra no solo que, por sua vez, influirá na sua mobilidade. O herbicida 2,4-D é hidrofílico e, portanto, ficará associado à água intersticial do solo.

Independentemente das características que determinam a ligação pesticida-solo, os resultados diferentes da aplicação diurna ou noturna do 2,4-D no mesmo solo envolvem outras características determinantes. Procurando uma resposta para estes resultados será discutido a importância de alguns parâmetros geotécnicos. Como a pressão de vapor do 2,4-D é relativamente baixa (ver Tabela 2.4) seria de se esperar uma volatilização pequena. Porém, outros fatores influem neste processo, como insolação, temperatura, pressão atmosférica, umidade, vento e precipitação que potencializam a volatilização do herbicida.

5.3. Efeitos climáticos sobre volatilização

A influência da insolação intensa de clima tropical pode levar a fotodegradação. Os cromatogramas obtidos de amostras expostas no solo mostram com regularidade um pico não identificado que aparece a 11,5 minutos na corrida cromatográfica. Na literatura autores identificaram diversos metabólitos provenientes da exposição solar ao 2,4-D. Por exemplo, Holt *et al* (2012) detectaram um aumento de 9200% de 2,4,6,8-TCDF, 1100% de 1,3,6,8-TCDD, 300% de 1,2,3,6,8-PnCDD e 14000% de 1,3,6,8-TCDF logo após o 2,4-D sofrer exposição solar. Boval & Smith (1973) apresentaram outras reações à fotólise deste herbicida, obtendo outros subprodutos, conforme a Figura 59.

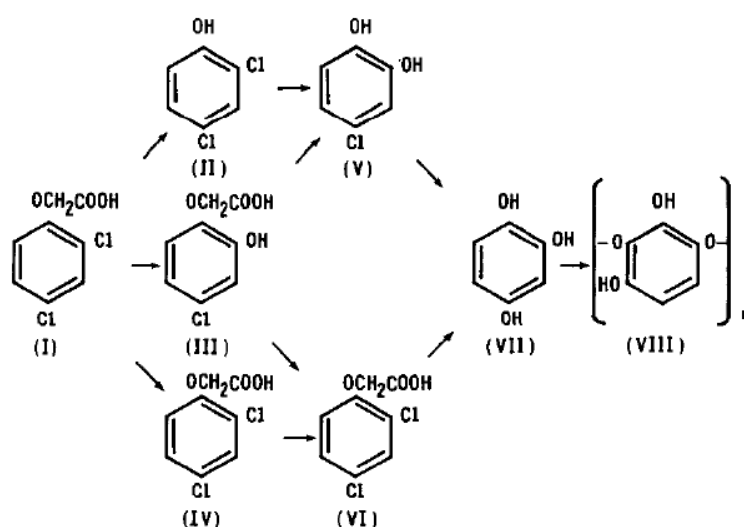


Figura 59 – Possíveis reações a fotólise do 2,4-D (Boval & Smith, 1973)

As reações fotoquímicas nem sempre ocorrem por ação direta, podendo ser promovidas indiretamente por intermédio de ácidos húmicos do solo (Scheunert, 1997). Por outro lado, a irradiação ultravioleta tem a possibilidade de promover uma fotoligação covalente entre o anel aromático do 2,4-D com outras moléculas orgânicas do solo (Buff *et al.*, 1993; Mano *et al.*, 1998). Isto poderia reduzir a volatilização, o que não ocorre, pois o pesticida exposto inicialmente ao sol possui maior volatilização do que quando é aplicado no final do dia.

A temperatura, pressão e umidade do ar guardam estreitas relações com a formação de orvalho na superfície. Ao entardecer a temperatura esfria rapidamente saturando a umidade do ar. Como a evaporação libera calor do solo pelo movimento de convecção ascendente durante o dia, quando a temperatura começa a esfriar ao entardecer, o solo está mais frio e, conseqüentemente, ao longo da noite, o vapor d'água condensa, formando o orvalho (*i.e.* processo inverso da evaporação). Os experimentos mostram que, com a aplicação no final da tarde, a volatilização é menor, sugerindo que os pesticidas ficam mais ligados ao solo mais ressecado durante a insolação do dia (ver Tabela 4.15).

A Tabela 4.15 mostra que as umidades dos solos superficiais em até 2 cm são ligeiramente inferiores nos experimentos que iniciam e terminam às 17:00, quando comparados aos experimentos que iniciam e terminam às 7:00 da manhã do dia seguinte. Outros autores (Bedos *et al.*, 2009) confirmam a maior umidade do solo no início da manhã. Embora a quantidade de umidade acrescida seja pequena, ela se dá na superfície do solo onde os pesticidas são aplicados.

Estes resultados, como outros da literatura, Glotfelty (1984) e Correia (2007), indicam que as moléculas de pesticidas em solução aquosa possuem uma maior capacidade de se desprender da água e volatilizar do que os pesticidas ligados as partículas mais ressecadas do solo. Este processo é regido pela lei de Henry, em que a sucessão de chuvas e de calor é um fator que promove a volatilização (Glotfelty *et al.*, 1989; Davie-Martin *et al.*, 2013). A hipótese de que o maior teor de umidade presente na superfície dos solos do experimento da manhã às 7 horas da manhã seja uma das condições de maior volatilização do 2,4-D quando comparado aos outros solo no mesmo horário precisa ser confirmada em novos experimentos. O experimento com placa de Petri em que a questão da umidade está excluída, mostra pelo contrário, valores maiores de volatilização na parte da tarde e menores na parte da manhã. A hipótese formulada encontra

confirmação em Wolters (2003) que observa que a volatilização é menor em solos secos com baixa capacidade de reter água. Contudo, em condições de campo, quando o solo é novamente umedecido, a volatilização retorna (Wolters, 2003). Os resultados neste trabalho mostram menor volatilização no solo 1 de-textura altamente arenosa, baixo teor de matéria orgânica e pouca capacidade de reter água e, por isso, a volatilização é menor do que o solo 3. O maior teor de matéria orgânica no solo 5 e ausência de atividade de argilominerais garantem maior umidade e volatilização quando comparado ao solo 4.

5.4. Características do solo na volatilização

Embora os experimentos da Tabela 4.14 não tenham sido realizados no mesmo dia, a perda pelos ventos não foi muito diferente, já que as variações de velocidade por hora foram semelhantes (ver Figura 51), permitindo assim comparar os valores de volatilização entre os solos.

Observando os difratogramas dos solos 1 e 3 (Figura 37 e Figura 38), nota-se que há o predomínio de quartzo, o que comprova os resultados da caracterização física e observações feitas pela lupa. Enquanto que o solo 1 é uma areia essencialmente quartzosa (ver Figura 37), o solo 3 apresenta uma presença pouco significativa de gibsitita, conforme mostrado na Figura 38. A reduzida capacidade de ligação destes solos deveria se reverter numa maior mobilidade dos pesticidas e maior volatilização, contrário ao que os dados mostram. Os solos 4 e 5 possuem uma menor quantidade do mineral quartzo, tendo destaque a presença da caulinita (ver Figura 39 e Figura 40). A acumulação de argilominerais e oxihidróxidos de ferro e alumínio resultam na adsorção de metais e agrotóxicos potencialmente tóxicos. Como o 2,4-D é hidrofílico e não possui maiores cargas assim como a caulinita (ver Figura 39), que é um argilomineral de baixa capacidade de troca catiônica, parece não haver ligação entre ambos, ficando o pesticida livre para uma maior volatilização. Tudo indica que a volatilização de 2,4-D nestes solos não depende de suas composições minerais.

Os solos 1 e 3 por serem arenosos e apresentarem menor teor de umidade em todas as camadas mostraram valores menores de volatilização em relação aos solos 4 e 5, que, por sua vez, possuem maiores teores de finos, o que mantém mais

a umidade no solo. A volatilização no solo 3 foi superior a do solo 1, que por ser mais arenoso deve apresentar o menor valor de entrada de ar, além de ter sido alimentado com menor volume de água. A diferença na volatilização deve-se basicamente na variação de água livre entre os poros, visto que a textura é similar em ambos os solos. Estes dados corroboram com a hipótese que a água no solo é um fator de maior importância na volatilização. O solo 4 retém a umidade por mais tempo que o solo 5, quando a sucção média varia. Por ter a maior força de sucção e reter mais água, o solo 4 fica menos disponível ao processo descrito por Glotfelty *et al* (1984), ocasionando menor volatilização (PUF+XAD). Há exemplos de triazinas de polaridade e solubilidade média em água que volatilizam quando a água evapora num processo de co-destilação. Quando não há água, não há volatilização. Por outro lado, com Lindano (organoclorado apolar utilizado como pesticida) o processo de volatilização não ocorre apenas com a evaporação da água, apesar de ter sido a opção que apresentou maior volatilização (Spencer *et al.*, 1988). Os fatos supracitados indicam que a volatilização ocorre preferencialmente em solos úmidos que não possuem mecanismos de retenção de água.

Em relação à porosidade, o solo 5 apresenta a maior presença de macroporos dentre os três solos e o maior valor de porosidade média (Tabela 4.3), o que pode ter influenciado na maior volatilização no XAD e PUF, uma vez que quanto maior presença de vazios, maior será o armazenamento de água livre, e conseqüentemente, maior evaporação quando o solo for submetido a altas temperaturas. A porosidade é importante, pois influencia no movimento da fase através dos vazios entre os poros e pela influência na taxa de evaporação da água (Spencer *et al.*, 1995). Depois do solo 5, o solo que deveria apresentar maior volatilização em qualquer cenário seria o solo 3, por apresentar o pico principal na região de macroporos. Porém o resultado não foi o esperado, o que indica que outros parâmetros influem simultaneamente na volatilização do herbicida. A porosidade sozinha não determina o potencial de volatilização em um solo, pois caso fosse verdade, o solo 1 teria sempre o maior valor, por ser essencialmente arenoso e possuir o menor teor de argila (2,3%).

Quanto ao teor de matéria orgânica parece que nos experimentos de 24 horas não é um fator determinante, pois caso fosse, os solos 1 e 4 apresentariam as maiores volatilizações (ver coluna XAD+PUF na Tabela 4.14). No entanto, há

uma vasta literatura que mostra que a matéria orgânica pode ser o local de ligações ou afinidades químicas com os pesticidas permitindo sua adsorção com redução da biodisponibilidade e mobilidade no solo, e, portanto é mais ativa que a composição mineral das argilas. Este aspecto está condicionado a um tempo maior que 24 horas, o que não foi objeto de estudo neste trabalho. A análise do pH também parece não ser determinante, uma vez que a dissociação nos solos 4 e 5 é maior e, portanto, estes solos deveriam apresentar menores volatilizações.

5.5. Considerações finais

Os resultados da toxicidade do herbicida 2,4-D com as minhocas *Eisenia andrei* mostram que a maior perda de biomassa no solo 1 pode estar associada à sua textura arenosa (mais arenosa que os outros solos), menor capacidade de adsorção de cátions, baixa capacidade de retenção de água e, conseqüentemente, maiores concentrações de contaminantes na solução do solo (disponível para absorção via epiderme das minhocas). De fato, o estudo realizado por Vijver *et al* (2003) sugere que a principal via de exposição a contaminantes para as minhocas é a dérmica, visto que a exposição pela ingestão de solo é eventual. O menor teor de matéria orgânica neste solo também pode contribuir para o aumento da biodisponibilidade do herbicida e das concentrações do herbicida na solução do solo.

O solo 4 é o único em que a biodisponibilidade foi tão pequena que não mostrou efeitos sobre a biomassa. Este solo se caracteriza pelo baixo teor de matéria orgânica e apresenta alta microporosidade (Figura 45), granulometria com prevalescência de argila (Tabela 4.1) e alta capacidade de sucção (Figura 48). Como a biodisponibilidade é um indicador do grau de ligação ou estado de liberdade da molécula, os dados de volatilização mostram que esta não está em função de ligações químicas com a matriz mineral ou a matéria orgânica do solo, mas sobretudo da porosidade (Figura 45) e da quantidade de água retida. Parece que esta lógica incluindo a alta capacidade de sucção são os parâmetros mais importantes na explicação da baixa toxicidade das minhocas *Eisenia*.

Se por um lado a experiência feita durante 60 dias com alta umidade, condição favorável a volatilização como discutido acima, por outro lado, o

experimento foi realizado em temperatura constante de 20°C e sombreamento condições desfavoráveis a volatilização. A possibilidade de que o 2,4-D possa ter sido reduzido pela sua biodegradação neste tempo, em condições de alto teor de umidade mantido artificialmente, não resiste ao fato de que as mesmas condições favoráveis também estavam presentes nos outros solos. Talvez a condição de microporosidade permitiu que o 2,4-D penetrasse ainda mais nas partículas de solos de forma que o contato e a exposição com a *Eisenia andrei* ficasse reduzido, assim como seus efeitos ecotoxicológicos. A microporosidade pode estar ligada a grande força de sucção da água no solo que não foi evaporada e, portanto, reduziu a volatilização e a co-destilação (o solo 4 teve menor volatilização que solo 5).

Apesar dos dados de volatilização serem preliminares e precisarem de novos experimentos, a revelação de que na sucessão dia/noite a volatilização é maior do que noite/dia recomenda a aplicação dos agrotóxicos no fim da tarde ao invés da manhã. A possível economia do 2,4-D nesta modificação do manejo poderá influenciar o agricultor. Mesmo se esta economia não for muito grande do ponto de vista agrícola, haverá uma significativa redução na poluição do ar nas regiões da grande agricultura, o que será uma grande contribuição na redução dos efeitos ecotoxicológicos no ambiente e na toxicologia, reduzindo a exposição humana aos agrotóxicos.