

# Comportamento de Herbicidas no Solo

Arquimedes Lavorenti

1 Professor Titular; Departamento de Ciências Exatas - Química; ESALQ/USP;  
Av. Pádua Dias, 11 - 13418-900 - Piracicaba - SP; e-mail: lavorenti@usp.br

## Introdução

Herbicidas são moléculas orgânicas utilizadas em sistemas agrícolas para combater plantas daninhas e proteger plantas de interesse econômico e social. Tais moléculas são consideradas xenobióticas por serem sintetizadas pelo homem e estranhas ao meio ambiente.

Por terem a particularidade de proteger certos seres vivos contra outros seres vivos indesejáveis, estas moléculas devem ter atividade toxicológica; por essa razão, ao entrarem no ambiente os herbicidas podem estar em condições de afetar negativamente “não alvos”, tais como o próprio homem, animais silvestres, insetos úteis e sistemas aquosos representados pelos rios, lagos, lençóis freáticos etc.

É muito importante conhecer o comportamento de herbicidas no solo porque a maior parte da quantidade aplicada no campo não atinge o alvo (o ponto crítico dentro da planta daninha onde o herbicida deve atuar e fazer com que tenha certa eficiência) e, então, a molécula de herbicida atinge o solo e pode ter efeitos colaterais indesejáveis.

O que ocorre com a molécula de herbicida no solo? Qual o seu comportamento no solo? Qual será afinal seu destino?

São estas as perguntas que tentaremos responder.

Inicialmente vamos definir comportamento de uma molécula de herbicida.

Comportamento humano é decorrente da associação da carga genética herdada dos pais (DNA) e do ambiente em que viveu e vive. Isto faz com que o ser humano desempenhe certo papel e se inter-relacione de certa maneira com os demais seres humanos que convivem ao seu redor. Tanto a carga genética como o ambiente são importantes para a manifestação do comportamento de um ser humano.

Por analogia, podemos dizer que uma molécula de herbicida tem comportamento ou se inter-relaciona em certo solo, em função de sua natureza química, produto de sua síntese, e das condições dos componentes do solo em que ela se encontra. Assim, tanto a natureza química do herbicida quanto atributos do solo em que ele é aplicado são importantes para a análise de seu comportamento.

Cada herbicida sintetizado, em função dos átomos que o compõe e do arranjo como eles são distribuídos na molécula, apresenta uma série de propriedades físico-químicas que lhe são inerentes. Isto caracteriza uma molécula de herbicida.

É próprio de cada molécula de herbicida, como também ocorre com qualquer espécie química, ter um potencial químico reativo que vai poder se manifestar assim que for colocado em contato com outra(s) espécie(s) química(s) ou ser disponibilizada no ambiente.

Não podemos deixar de lembrar que o solo também é constituído de uma série de componentes os quais, por sua vez, são espécies químicas de natureza diversa.

Dois situações podem ocorrer quando uma molécula de herbicida é aplicada no campo: inicialmente manifesta-se a fugacidade (Figura 1), processo responsável pela distribuição da molécula em todos os compartimentos ao seu redor, visando-se ao estabelecimento de um equilíbrio químico. A molécula de herbicida se distribui ou se particiona do local onde ela está mais concentrada para o local onde ela está menos concentrada. Essa partição também é influenciada pela afinidade existente entre a molécula de herbicida e os quatro compartimentos do ambiente (atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera).

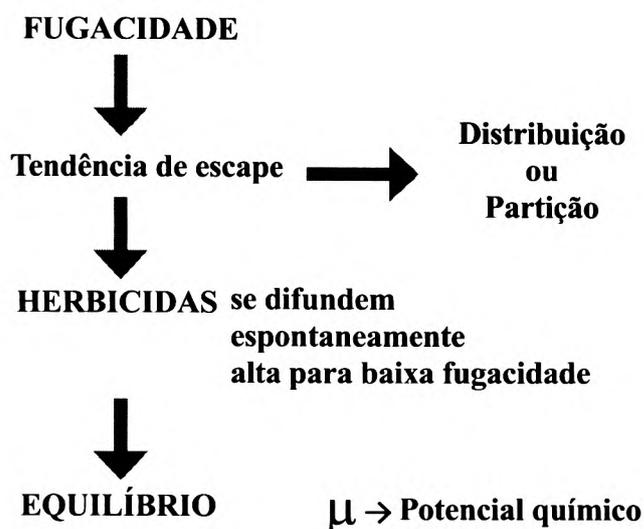


Figura 1. Fugacidade de uma molécula de herbicida no ambiente (Lavorenti, 2002).

Após a molécula de herbicida ter-se particionado, vai poder ocorrer uma reação química ou interação, pois todas as espécies químicas tem um potencial químico reativo, que culmina com a manifestação do seu comportamento e destino final.

Como as interações entre as espécies químicas ocorrem em função da natureza (tipo de grupos funcionais) e da quantidade (concentração) de espécies químicas envolvidas, é de se esperar também que fatores externos a esta interação possam influenciar significativamente ou não os resultados da interação, culminando com comportamento e destino da molécula de herbicida particularizados para cada situação.

Para conhecer o comportamento de uma molécula de herbicida no solo vamos tomar por base alguns conceitos de química.

Se tivermos uma reação química geral em que dois reagentes entram em contato para interagir, pode haver a formação de um ou mais produtos desta reação. De um modo geral, podemos simbolizar esta interação por:

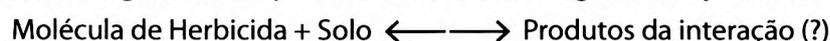


Se a reação química estiver em equilíbrio e se conhecermos a identidade de todos os componentes envolvidos e suas respectivas concentrações, podemos estabelecer a seguinte relação entre todos eles:

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \text{Constante de equilíbrio (Valor constante a uma certa temperatura)}$$

Esta relação foi desenvolvida por Guldberg e Waage em 1864 para ser usada em reações químicas em equilíbrio e é conhecida como lei da ação das massas. Em função desta relação podemos saber exatamente qual será o comportamento de cada espécie química frente às demais.

Por analogia, também podemos estabelecer a seguinte relação entre uma molécula de herbicida e o solo:



Difícilmente um equilíbrio químico é obtido em condições reais no solo, pois o mesmo é dinâmico e está em constante alteração. O solo é considerado um sistema aberto e é afetado por fatores climáticos e práticas culturais.

No entanto, se conhecermos a identidade química da molécula de herbicida, a qual tem seu princípio ativo associado a outros componentes da formulação (que na maioria das vezes são substâncias de natureza química conhecida apenas pelas indústrias), podemos ter uma ideia do provável comportamento de uma molécula de herbicida no solo quando os dois estão interagindo. Lembrando que o solo pode ser muito bem caracterizado quimicamente através de técnicas analíticas disponíveis atualmente e que ele também é formado por quatro "fases" distintas: sólida, líquida (aquosa), gasosa e de seres vivos (orgânica).

Difícilmente conseguimos visualizar o comportamento de uma molécula de herbicida no solo baseando-se apenas em reações químicas. As reações químicas se desenvolvem em escala microscópica e são de difícil mensuração. O provável comportamento de uma molécula de herbicida no solo é mais bem visualizado por meio dos processos de retenção, transformação e transporte aos quais ela pode estar sujeita (Figura 2). Tais processos, por se desenvolverem em escala macroscópica, são mais perceptíveis e, portanto, de efeitos mais facilmente mensuráveis.

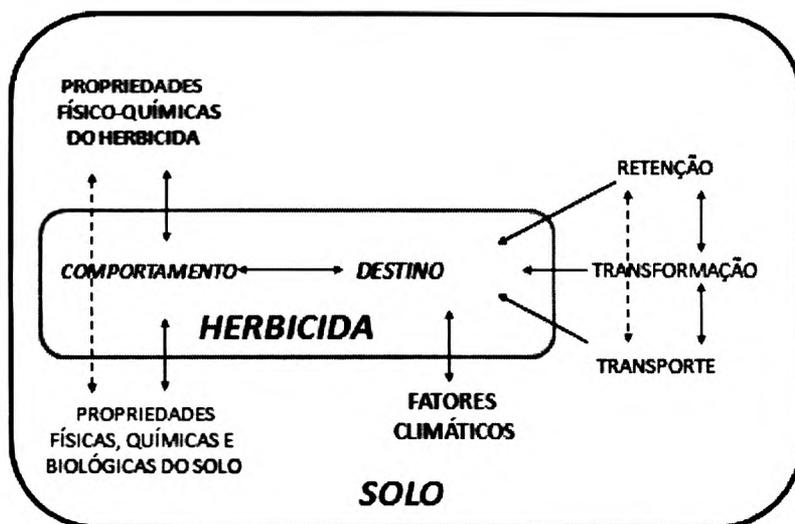


Figura 2. Interação de uma molécula de herbicida com o solo (Lavorenti, 1996).

Assim, quando uma molécula de herbicida é aplicada no campo, imediatamente os processos de transporte, retenção e transformação irão, concomitantemente, se manifestar podendo um interferir na manifestação do outro.

Conhecendo-se as principais propriedades físico-químicas da molécula de herbicida, que estão relacionadas ao seu comportamento no solo, ou seja: pressão de vapor, solubilidade em água, coeficiente de partição octanol-água, constante de ionização ácida ou base, constante da lei de Henry e meia vida, e, conhecendo-se as principais propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, as quais são inúmeras, e, conhecendo-se ainda os fatores climáticos que estão se manifestando no momento da interação herbicida-solo, pode-se, com certa probabilidade de acerto, dizer qual será o provável comportamento do herbicida no solo e qual será também o seu provável destino.

Devido à grande complexidade existente, os cientistas não podem determinar exatamente o que irá acontecer com uma molécula de herbicida em particular quando ela entra no solo. Eles podem dividir os herbicidas em categorias gerais no que diz respeito, por exemplo, à persistência e ao potencial de contaminação do lençol freático; adicionalmente podem também indicar onde o herbicida pode ser encontrado em maior concentração.

O provável destino do herbicida no solo se compara a teoria de Werner Heisenberg, conhecida como Princípio da Incerteza segundo o qual "é impossível fixar a posição de um elétron em um átomo e sua energia com qualquer grau de certeza se o elétron for descrito como uma onda". Isto ocorre devido a dualidade onda-partícula, a qual faz com que a determinação exata de sua posição implique em incerteza quanto ao valor de sua energia e vice-versa. Ao estudarmos o comportamento de um herbicida no solo confrontamos também com ocorrência de três processos: retenção, transformação e transporte, onde poderemos indicar, ao final do estudo, qual será o processo mais provável de ocorrer em maior intensidade, sem descartar a possibilidade dos outros dois ocorrerem. Isto também gera certa incerteza.

Estudos sobre o comportamento dos herbicidas no solo têm sido feitos principalmente em condições laboratoriais com o envolvimento de moléculas de herbicidas radioativas (radiomarcadas no carbono

da estrutura química da molécula numa posição mais estável ou não, dependendo do objetivo de cada estudo), condições estas que possibilitam fazer o balanço de massa final e saber com mais exatidão onde a molécula de herbicida e/ou seus metabólitos se encontram. Esta é uma possível explicação porque estudos eco toxicológicos de lixiviação, adsorção e transformação, exigidos pelos órgãos reguladores nacionais e internacionais, são feitos com moléculas radiomarcadas.

Sabendo que o comportamento de herbicidas no solo é mais bem visualizado através dos processos pelos quais eles estão sujeitos, então, os três processos serão discutidos mais detalhadamente.

## **Processo de retenção**

**Definição:** O processo de retenção tem por objetivo reter e impedir que a molécula de herbicida se movimente e fique biodisponível. Este processo limita, porém não impede que os processos de transporte e transformação ocorram.

**Sorção:** O termo sorção tem sido utilizado muitas vezes em substituição ao termo geral retenção e quando não se sabe ao certo se a molécula de herbicida foi adsorvida ou absorvida.

**Adsorção:** Quando há o envolvimento de vários mecanismos de interação da molécula de herbicida, desde os mais fracos (forças de Van der Waals) até os mais fortes (ligações químicas covalentes), que podem levar a formação dos chamados resíduos ligados, às superfícies das partículas sólidas do solo ou aos colóides do solo, o termo usado é adsorção.

**Dessorção:** O processo de dessorção é inverso ao de sorção ou adsorção e faz com que a molécula de herbicida seja liberada dos sítios de sorção e torne-se biodisponível. No entanto, a dessorção em si não informa se a molécula de herbicida foi dessorvida sem alteração na sua estrutura química ou como uma espécie química nova, a não ser que uma identificação química seja feita.

**Absorção:** A absorção da molécula de herbicida por parte dos seres vivos vem a ser também um processo de retenção, uma vez que indisponibiliza a molécula de herbicida para ações futuras.

**Precipitação:** O fenômeno da precipitação, onde há mudança de fase ou estado físico do líquido para o sólido, desde que condições para sua manifestação ocorram, também não deixa de ser um processo de retenção.

**Aprisionamento ou "entrapment":** O aprisionamento ou "entrapment" de moléculas de herbicidas, o qual consiste na retenção das mesmas no interior de constituintes do solo como, por exemplo, a matéria orgânica, também se caracteriza como um processo de retenção.

**Isotermas de adsorção:** uma maneira de poder mensurar o processo de retenção é através das chamadas isotermas de adsorção, onde certa quantidade de solo é colocada em contato com uma solução de concentração conhecida da molécula de herbicida e agitada na forma de batelada ou "batch", até estabelecer um equilíbrio químico, a partir da qual é feita a determinação da concentração da molécula de herbicida na solução de equilíbrio e por diferença entre a concentração da solução inicial e a de equilíbrio se determina a quantidade de herbicida que ficou adsorvida. Este processo é repetido para várias concentrações de herbicidas e ao se fazer um gráfico com os valores obtidos resulta nas isotermas de adsorção.

A isoterma de adsorção que tem sido mais empregada aos estudos com herbicidas é a de Freundlich. Estudos desta natureza dão origem aos coeficientes de adsorção como  $K_d$ ,  $K_{oc}$  e  $K_p$  por exemplo.

Devemos lembrar que a quantidade de sítios de adsorção no solo é muito grande comparado à quantidade de moléculas de herbicidas disponíveis e também, que no interior do solo o processo de retenção se assemelha a uma movimentação entre fases (Figura 3), isto é, a molécula de herbicida procura se difundir espontaneamente de uma fase para outra até alcançar o equilíbrio. Quando a fugacidade de uma molécula de herbicida em uma fase for igual à fugacidade em outra fase adjacente, a difusão cessa e o sistema é dito estar em equilíbrio.

Várias propriedades ou atributos do solo influenciam a sorção de herbicidas. Dentre estas estão incluídas principalmente os teores de matéria orgânica, minerais de argila, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, pH, teor de água e temperatura.

Dentre as propriedades físico-químicas das moléculas de herbicidas, podemos destacar que aquelas mais solúveis em água e com baixa constante de partição octanol-água, apresentam baixa retenção.

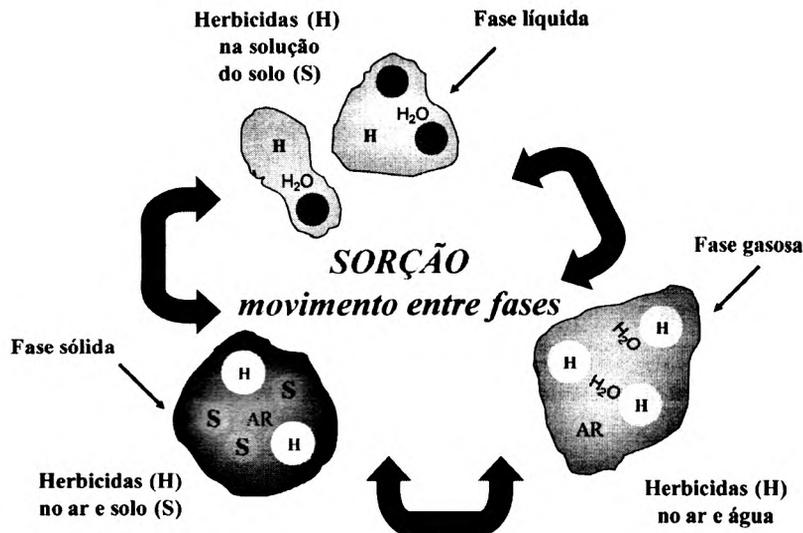


Figura 3. Sorção de moléculas de herbicidas entre as várias fases do sistema solo.

É importante salientar que a matéria orgânica é o principal componente do solo que determina sua capacidade de reter moléculas de herbicidas não iônicos e apolares, para os quais a partição com a matriz orgânica do solo é o mecanismo mais importante. Para herbicidas polares e ionizáveis, a interação com a matriz inorgânica do solo desempenha um papel significativo, aumentando a ligação de moléculas de herbicidas catiônicos ao solo.

### Processo de transporte

O processo de transporte implica na movimentação da molécula de herbicida de um local de origem para outro local (Figura 4).

Se a molécula de herbicida está sendo aplicada no campo, já a partir de sua saída do bico de pulverização ela vai poder sofrer o processo de transporte sem antes mesmo atingir o solo, através da chamada deriva da aplicação, no qual as moléculas de herbicidas são levadas pelo vento para outros lugares onde ela não foi direcionada, podendo atingir outras áreas com possibilidades até de comprometer culturas susceptíveis, áreas de rios, lagos etc.

Se a molécula de herbicida já foi aplicada no campo e chegou até o solo, então teremos a manifestação deste processo de transporte a partir do solo.

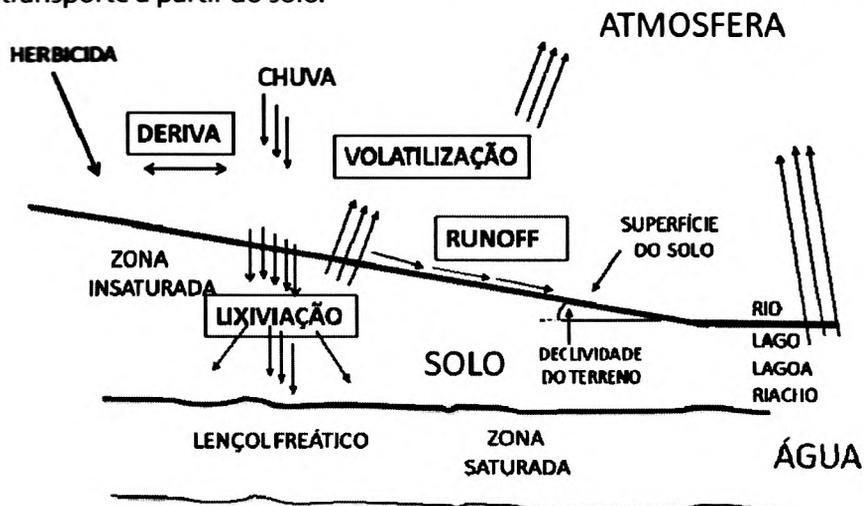


Figura 4. Processo de transporte de herbicidas no solo (Lavorenti, 1998).

Levando em conta que a molécula de herbicida tem certa pressão de vapor e se ela ainda estiver na superfície do solo, é de se esperar que ela se volatilize para a atmosfera, sofrendo um transporte, sem alteração na sua estrutura química, apenas com mudança no seu estado físico de líquido ou sólido para o gasoso.

Moléculas de herbicidas livres na superfície do solo ou já adsorvidas às partículas dessa superfície podem, através da erosão eólica, serem transportadas para outros lugares distantes. Outra maneira das moléculas de herbicidas serem transportadas a partir da superfície do solo é através da movimentação da água de chuva ao longo da declividade da área onde elas sofrem o escoamento superficial (runoff) até atingir pontos mais distantes e de menor declividade como superfícies de rios e lagos.

Quando as moléculas do herbicida já estiverem na solução do solo, parte das mesmas estará sendo transportada para a atmosfera ou para a própria fase gasosa do interior do solo, sem modificação na estrutura química e apenas com mudança de estado físico de líquido para gasoso, em função dos valores de sua constante da lei de Henry e de sua pressão de vapor.

Outra possibilidade da molécula de herbicida sofrer o processo de transporte, quando ela estiver na solução do solo, ocorre quando uma chuva vier ou uma irrigação estiver sendo feita, e o solo se tornar saturado, então a água vai percolar ao longo do perfil do solo carreando as moléculas de herbicidas para pontos mais profundos do perfil do solo com possibilidades de contaminar águas do lençol freático através desta lixiviação.

### Processo de transformação

O processo de transformação de moléculas de herbicidas no solo subentende qualquer tipo de alteração na estrutura química da molécula de herbicida que ocorra neste meio (Figura 5).

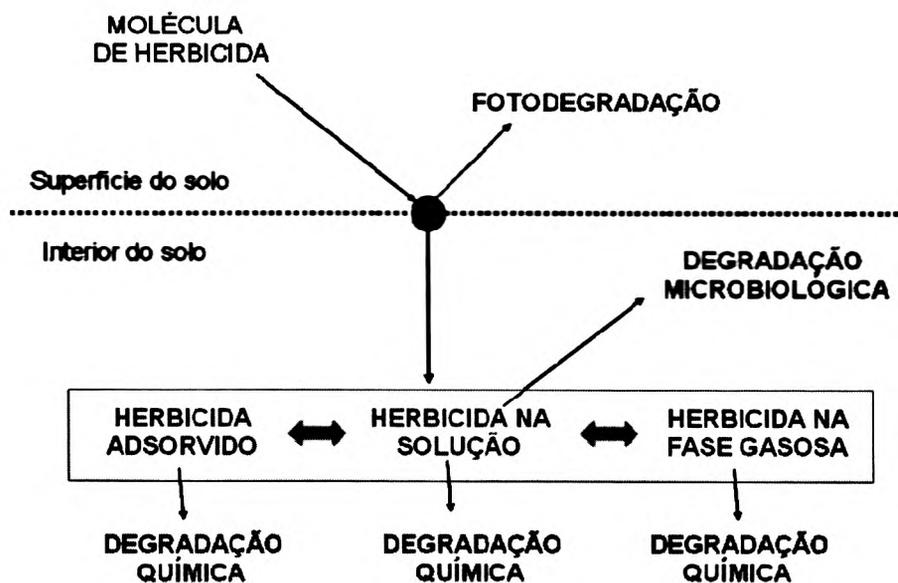


Figura 5. Processo de transformação de uma molécula de herbicida no solo.

De um modo geral ocorre o desdobramento ou degradação da estrutura química da molécula de herbicida em estruturas químicas menores, gerando metabólitos ou produtos de degradação, os quais, na maioria das vezes, são menos inofensivos que a molécula original.

Não podemos deixar de citar que pode haver a completa ruptura na estrutura química da molécula de herbicida até o nível de elementos isolados, onde denominamos esta situação como sendo a mineralização da molécula de herbicida.

Também pode ocorrer, e não podemos deixar de citar, porém em situações mais difíceis, o aumento na

estrutura química da molécula de herbicida com incorporação de algumas espécies químicas existentes no solo, como se fosse um processo de polimerização.

Todas estas maneiras da molécula de herbicida ser transformada, são mediadas por meios abióticos (químicos e físicos) e principalmente bióticos (microrganismos).

A população microbiana do solo é numerosa e diversificada. Sua sobrevivência e crescimento são dependentes da obtenção de energia e nutrientes, os quais são obtidos através de matéria prima ou substrato existente no solo.

Para algumas espécies de microrganismos a molécula de herbicida é vista como matéria prima e, ao se aproximarem das moléculas de herbicidas, os microrganismos liberam certas enzimas que reagem com as moléculas de herbicidas ocasionando a quebra ou ruptura da estrutura química.

Ocorrendo a transformação da molécula de herbicida no solo, a mesma deixa de existir e assim sendo não há mais biodisponibilidade nem tão pouco a eficiência herbicida.

O tempo que certa quantidade de herbicida se transforma no solo é medido através da chamada meia vida da molécula ( $t_{1/2}$ ), a qual se traduz em certo período em dias, meses ou anos, dependendo do tipo de molécula, para que metade da concentração original da molécula se transforme e, por conseguinte, a outra metade, por sua vez persistiu podendo ainda estar biodisponível ou estar sujeita aos processos de retenção e transporte.

Através dos valores de meia vida da molécula de herbicida é que classificamos as mesmas em termos de sua persistência no solo. Isto também facilita o manejo do herbicida no campo ao saber qual o tempo de controle das plantas daninhas e sua eficácia.

## Bibliografia

Lavorenti, A. "Comportamento dos herbicidas no meio ambiente". Palestra. Workshop sobre Biodegradação, 14 a 16 de outubro de 1996, CNPMA/ EMBRAPA, Campinas/SP. pp. 81-115.

Lavorenti, A. "Comportamento dos pesticidas no ambiente: um enfoque aquático". Palestra. Curso de Análise de Multirresíduos de Pesticidas em Água, 18 de maio de 1998, CNPMA/EMBRAPA, Jaguariúna/SP.

Lavorenti, A. "Remobilização e transporte de resíduos ligados de pesticidas ao solo" Palestra. Simpósio sobre Dinâmica de Defensivos Agrícolas no Solo – Aspectos Práticos e Ambientais, 07 a 08 de novembro de 2002. ESALQ/USP, Piracicaba/SP. pp. 70-78.

