

6. Como ocorre a translocação de herbicidas pelas plantas?
7. Por que alguns herbicidas não são móveis no xilema?
8. Quais fatores podem interferir na translocação dos herbicidas?
9. Por que os herbicidas ácidos fracos são translocados a longas distâncias via floema?
10. Por que os estômatos apresentam limitada importância na absorção de herbicidas?
11. Como os adjuvantes podem auxiliar na absorção de herbicidas?
12. Qual o impacto de fatores ambientais como luz, temperatura e umidade na absorção dos herbicidas pelas folhas?
13. Como ocorre a absorção de herbicidas pelas raízes?
14. Qual o impacto de fatores ambientais como luz, temperatura e umidade na absorção dos herbicidas pelas raízes?
15. O que são estrias ou faixas de Caspary e como elas podem influenciar a entrada de herbicidas pelas raízes?
16. Quais são as vias de entrada de herbicidas pelo caule das plantas?
17. Quais as etapas de metabolização de herbicidas nas plantas?
18. Explique o papel do citocromo P450 e da glutatona S transferase na metabolização de herbicidas.
19. O que são *safeners* e como eles funcionam?
20. Como são conduzidos os experimentos sobre absorção, translocação e metabolização de herbicidas em plantas?

# Comportamento de Herbicidas no Solo

# 8

**Antonio Alberto da Silva, Leonardo d'Antonino, Rafael Vivian e Rubem Silvério de Oliveira Jr.**

## Introdução

O uso do controle químico em plantas daninhas constitui-se em prática indispensável para a agricultura em larga escala, tornando-se indiscutível a utilização de herbicidas no sistema agrícola. No entanto, é fundamental sua adequada aplicação para que seja preservada a qualidade final dos produtos colhidos, assim como dos recursos naturais que sustentam a produção, especialmente o solo e a água.

Nos últimos anos, observa-se maior preocupação com a contaminação do ambiente e a utilização racional dos recursos hídricos e do solo. As práticas agrícolas, entretanto, são responsáveis por grande parte da degradação desses recursos. Outro fator relevante é que 60 a 70% do total dos pesticidas aplicados nos campos agrícolas não atingem a superfície-alvo de interesse (LAW, 2001) e acabam alcançando direta ou indiretamente o solo, o qual atua como o principal receptor e acumulador desses compostos.

Ao atingirem o solo, inicia-se o processo de redistribuição e degradação dos herbicidas aplicados, o qual pode ser extremamente curto, como o que ocorre para algumas moléculas simples e não persistentes, ou perdurar por meses ou anos para compostos altamente persistentes. O tempo de permanência dessas moléculas no ambiente depende, entre outros fatores, da capacidade de sorção do solo, da dinâmica do fluxo hídrico e do transporte de solutos, além da sua taxa de degradação, a qual está relacionada à atividade microbiológica, biodisponibilidade e recalcitrância do herbicida.

Os estudos envolvendo a sorção de herbicidas em solos brasileiros são fundamentais para avaliação da eficiência de controle das plantas daninhas, pois existe nos trópicos grande diversidade de solos, além de índices de sorção que podem comprometer a eficiência e o impacto ambiental do herbicida. Com isso, cresce a importância de entender o destino final dessas moléculas e o estudo do comportamento no ambiente onde são aplicado esses compostos.

## Importância do estudo de herbicidas no solo

O estudo do comportamento de herbicidas no solo e no ambiente visa conhecer os fatores do ambiente, além do próprio herbicida, que afetam direta ou indiretamente a eficiência no controle de uma planta daninha. Por conseguinte, uma vez que o herbicida é uma substância exógena ao meio, procura-se descobrir as interações do herbicida com os componentes do solo, de modo a minimizar os eventuais efeitos negativos que a sua presença possa causar ao ambiente.

Um dos fatores relevantes é que o solo atua na manutenção dos processos vitais, sendo responsável pelo suporte físico e pela armazenagem dos nutrientes para as plantas. Promove a retenção e o movimento da água, suportando as cadeias alimentares. É responsável, também, pela ciclagem dos nutrientes, atividade e diversidade microbiana, além da remediação e imobilização de poluentes (GRANATSTAIN; BEZDICEK, 1992).

No entanto, embora a capacidade de permanência do herbicida e sua degradação no solo sejam processos-chave na determinação do seu efeito na qualidade ambiental (HINZ, 2001), sua avaliação é de difícil mensuração e repetibilidade. Isso ocorre pelo fato de o solo ser considerado ambiente heterogêneo sob influência de diversos fatores, onde interagem inúmeros processos de ordem física, química e biológica (DORAN; PARKING, 1994).

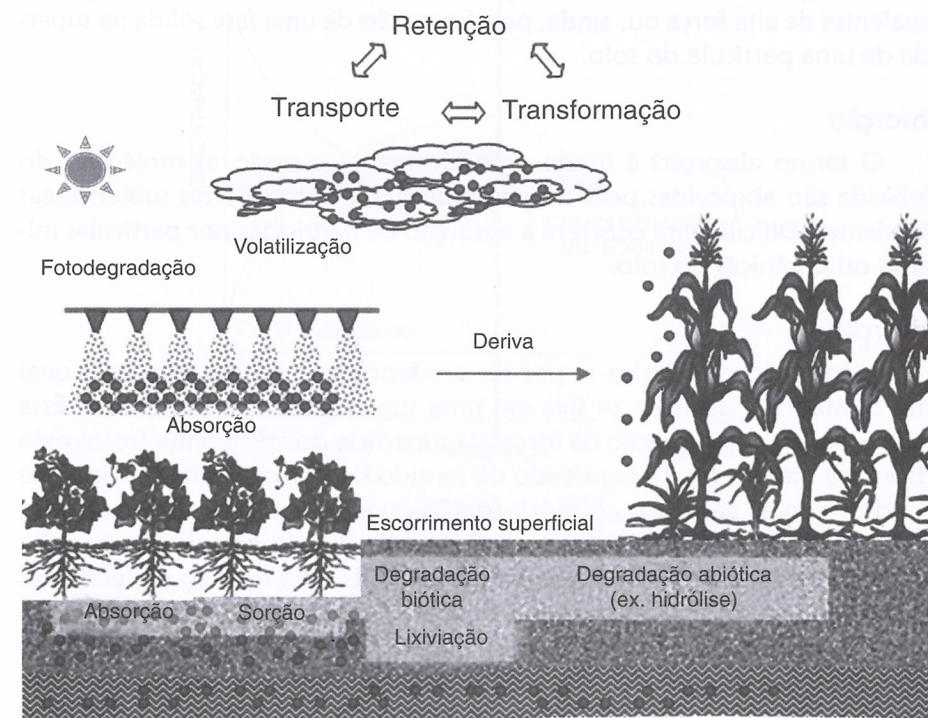
Atualmente, o estudo do comportamento de herbicidas no ambiente tem sido realizado por meio de estimativas das tendências a que estes estão sujeitos em função de três principais processos: **retenção**, **transformação** e **transporte** (Figura 1), que interagem entre si, embora esses processos sejam descritos de forma isolada.

## Processos de retenção

O solo é um sistema aberto e dinâmico no qual os seus constituintes podem, constantemente, movimentar-se ou sofrer transformação física, química e biológica. Como os herbicidas movem-se, normalmente, a partir da superfície do solo na forma de solução, a compreensão dos fatores que regulam as interações de retenção é essencial para entender o comportamento dessas substâncias no solo.

Sabe-se que as moléculas dos herbicidas, quando em contato com o solo, estão sujeitas aos processos de movimento, retenção, transporte e transformação, o que resulta na dissipação destas. Entretanto, o processo de retenção constitui-se num dos processos mais importantes para prever a movimentação dos herbicidas no solo e sua taxa de degradação (física, química e biológica),

assim como conhecer qual a eficiência quando estes forem aplicados para o controle de plantas daninhas.



**Figura 1** Representação esquemática da interação entre processos de retenção, transporte e transformação de um herbicida aplicado ao solo.

A **retenção** refere-se à habilidade do solo de reter um herbicida ou outra molécula orgânica, evitando que ela se mova tanto dentro como para fora da matriz do solo. No entanto, o processo de retenção, por sua vez, pode ser entendido como um processo geral de sorção de herbicidas no solo, que engloba mecanismos específicos de dissipação dos herbicidas: absorção, precipitação e adsorção. A distinção entre **adsorção** verdadeira (na qual camadas moleculares se formam na superfície de uma partícula de solo), **precipitação** (formação e separação de superfícies sólidas, assim como ligações covalentes com a superfície da partícula de solo) e **absorção** dos herbicidas pelas plantas e organismos é difícil. Na prática, a adsorção é usualmente determinada apenas pelo desaparecimento da substância química da solução do solo; em razão disso, o termo adsorção é normalmente substituído por outro mais geral, denominado **sorção**.

### Precipitação

A formação de precipitados entre as moléculas de herbicidas pode ocorrer pela junção das partículas dos argilominerais com o herbicida por ligações covalentes de alta força ou, ainda, pela formação de uma fase sólida na superfície de uma partícula do solo.

### Absorção

O termo absorção é usado especificamente quando as moléculas do herbicida são absorvidas pelo sistema radicular e outras partes subterrâneas das plantas. Dificilmente ocorrerá a absorção de herbicidas por partículas minerais ou orgânicas do solo.

### Adsorção

A adsorção caracteriza-se por ser um fenômeno temporário pelo qual uma substância dissolvida se fixa em uma superfície sólida ou líquida. Essa fixação ocorre por interação de forças da superfície do adsorvente (solo) e do adsorvato (herbicida). Dependendo do sentido dessa força, o herbicida pode ser adsorvido às partículas coloidais (orgânicas e minerais) do solo ou sofrer repulsão, resultando em aumento da sua concentração na solução do solo. Segundo Gevaio et al. (2000), a adsorção de herbicidas no solo depende das propriedades deste e do composto aplicado, as quais incluem tamanho, distribuição, configuração, estrutura molecular, funções químicas, solubilidade, polaridade, distribuição de cargas, natureza ácido/base dos herbicidas, entre outras.

As quantidades do herbicida adsorvido aos constituintes do solo são diretamente proporcionais à superfície específica do material coloidal e decresce, geralmente, com o aumento da temperatura provocado pelo incremento da energia cinética das moléculas. Contudo, a velocidade das reações químicas aumenta com a elevação da temperatura, podendo favorecer, em alguns casos, a adsorção por ligações químicas, principalmente com os constituintes orgânicos do solo. Essa é a razão pela qual os estudos de adsorção conduzidos em laboratório são realizados em condições de temperatura constante, obtendo-se as curvas denominadas de isotermas de adsorção, abordadas posteriormente.

Além disso, o processo adsorvativo de herbicidas, seja ele avaliado em condições laboratoriais ou em campo, depende do tempo de equilíbrio entre o material adsorvente (solo) e o adsorvido (herbicida), o qual varia em função do mecanismo e da velocidade das reações envolvidas (Figura 2).

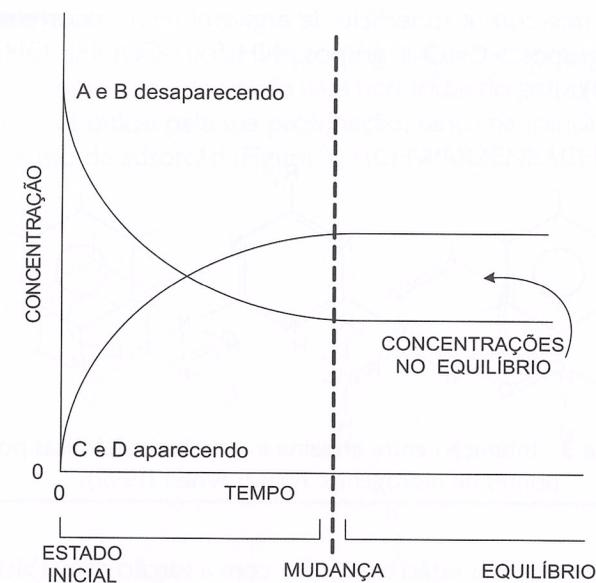


Figura 2 Representação da determinação do tempo de equilíbrio necessário nos estudos de adsorção de herbicidas em solos.

### Sorção

Sorção refere-se a um processo geral, sem distinção entre os processos específicos de adsorção, absorção e precipitação. O processo individual de sorção é profundamente complexo, em virtude da heterogeneidade do solo e de sua continuidade com sistemas biológicos, atmosféricos e aquáticos.

As forças responsáveis pelas reações de sorção dos herbicidas no solo incluem: forças físicas, pontes de hidrogênio, ligações hidrofóbicas, ligações eletrostáticas, reações de coordenação e ligações de troca, entre outras.

Dentre as forças físicas, a mais importante é a força de *Van der Waals*, envolvendo moléculas sem dipolo permanente, em virtude de um sincronismo no movimento eletrônico, expressando a atração elétron-núcleo. Essa força é extremamente fraca e ocorre geralmente em moléculas grandes de herbicidas, com elevada massa (SCHWARZENBACH et al., 1993).

As **pontes de hidrogênio** caracterizam-se por formar uma interação dipolo-dipolo, podendo ocorrer interação entre uma molécula polar e outra apolar, com força muito fraca. As pontes de hidrogênio são produzidas pelas atrações eletrostáticas entre o núcleo eletropositivo do hidrogênio e pares de elétrons expostos de átomos eletronegativos. Esse tipo de ligação é mais importante nas ligações das moléculas dos herbicidas com a superfície da maté-

ria orgânica do que com a superfície de argilominerais, ocorrendo em compostos com os grupos  $>C=O$  + grupos  $-NH$  (ou  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $>C=O$  ou  $-NH_2$ ) (Figura 3).

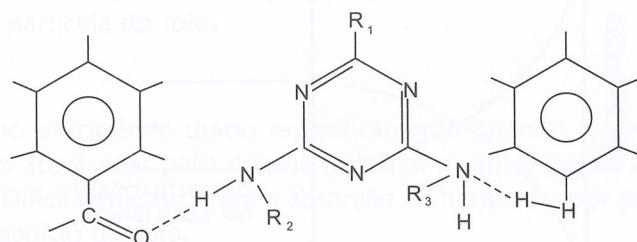


Figura 3 Interação entre atrazine e substâncias húmicas por pontes de hidrogênio. Fonte: Senesi (1992).

**Ligações hidrofóbicas** estão associadas com a sorção de herbicidas apolares e não iônicos, os quais não competem com as moléculas de água pelos sítios sortivos. Muitas das moléculas de herbicidas, principalmente os aromáticos, halogenados, fenóis e bifenóis, com baixa solubilidade em água, podem ligar-se à superfície das argilas por meio de ligações hidrofóbicas. Essas ligações são muito favorecidas quando são adicionados ao solo resíduos orgânicos naturais, aumentando o número de sítios hidrofóbicos de ligação.

As **ligações eletrostáticas** envolvem cargas elétricas de superfície, formadas por complexas reações de adsorção, as quais podem ocorrer por moléculas de água, por cátions, por troca aniônica e por compostos orgânicos naturais. A adsorção por troca aniônica é importante para solos pouco intemperizados de clima temperado. Contudo, em condições de solos brasileiros, desenvolvidos em condições de clima tropical e subtropical, predominam argilominerais (1:1) com elevados teores de óxidos de ferro e alumínio e com baixa capacidade de formar esse tipo de ligação.

As **reações por coordenação** envolvem ligações covalentes, de curta distância, e com sobreposição dos orbitais. São ligações muito fortes, e a energia depende do número de elétrons em orbitais moleculares ligantes ou antiligantes. Essas ligações estão presentes, por exemplo, entre os prótons dos grupos funcionais de superfície e os átomos de hidrogênio (Fe-OH, Al-OH, COOH) e  $N_2$  ( $NH_2$ ). Esse tipo de ligação, formando complexos de esfera interna, torna difícil a separação e distinção entre o colóide e a molécula do herbicida.

A **protonação** nada mais é do que a formação de complexos de transferência de cargas na superfície mineral. Ocorre quando um grupo funcional

forma um complexo com a superfície de um próton. O complexo pode ser extremamente estável, desenvolvendo sorção praticamente irreversível. Esse tipo de ligação ou mecanismo tem sido válido para herbicidas do grupo das s-triazinas, as quais se tornam catiônicas pela sua protonação, tanto na solução do solo como durante o processo de adsorção (Figura 4) (SCHWARZENBACH et al., 1993).

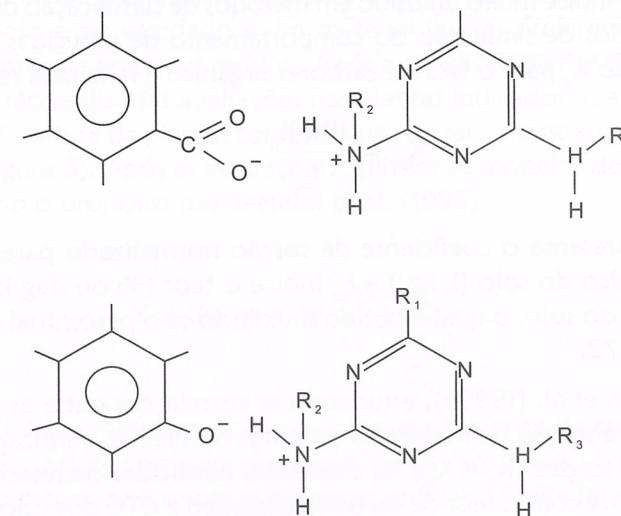


Figura 4 Interação entre atrazine e substâncias húmicas pela protonação do herbicida. Fonte: Senesi (1992).

#### Estimativa da sorção

A avaliação da sorção é feita normalmente por meio da estimativa de coeficientes, denominados coeficientes de partição, coeficientes de partição solo-água, coeficientes de sorção ou constantes de adsorção. Neste capítulo será adotado o termo coeficiente de sorção para denominar a relação entre as concentrações do herbicida em solução e aquelas sorvidas ao solo.

O coeficiente de sorção,  $K_d$ , pode ser estimado pela relação:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

em que  $K_d$  representa a relação entre a concentração do herbicida que permanece sorvido ao solo  $C_s$  ( $\mu g g^{-1}$ ) e a concentração do herbicida encontrada na solução do solo em equilíbrio  $C_w$  ( $\mu g mL^{-1}$ ), para determinada quantidade específica do herbicida adicionado.

Entretanto, como o teor de carbono orgânico, aparentemente, tem representado melhor a capacidade adsorviva dos herbicidas nos solos, principalmente para os compostos de caráter básico ou não-iônicos (KARICKHOFF, 1981; OLIVEIRA JR. et al., 1999a; BARIZON et al., 2005), tem-se corrigido o  $K_d$  em relação ao teor de carbono orgânico do solo. A partir dessa normalização do  $K_d$  obtém-se o  $K_{oc}$ , o qual permite a comparação da sorção entre diferentes solos e é um índice muito utilizado em métodos de classificação de mobilidade e em modelos de simulação do comportamento de pesticidas no solo. A normalização do  $K_d$  para o teor de carbono orgânico é feita pela relação:

$$K_{oc} = \frac{100 K_d}{f_{oc}}$$

em que  $K_{oc}$  representa o coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico do solo ( $L\ kg^{-1}$ ) e  $f_{oc}$  indica o teor (% ou  $dag\ kg^{-1}$ ) de carbono orgânico do solo, o qual é obtido dividindo-se o percentual de matéria orgânica por 1,72.

Oliveira Jr. et al. (1999b), estudando as correlações entre as propriedades dos solos e a sorção de herbicidas em solos brasileiros, verificaram que os coeficientes de sorção ( $K_d$  e  $K_{oc}$ ) de diferentes herbicidas correlacionaram-se significativamente com o teor de carbono orgânico e CTC dos solos na maior parte dos herbicidas. De modo geral, os herbicidas ácidos fracos (imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron e sulfometuron) foram os que apresentaram menor sorção, ao passo que os herbicidas básicos fracos (atrazine, hexazinone e simazine) e não-iônicos (alachlor) foram os mais sorvidos.

Entretanto, a padronização do  $K_d$  em relação ao teor de carbono orgânico do solo não é consenso entre os pesquisadores da área, pois a sorção de herbicidas à matéria orgânica do solo ocorre de forma heterogênea, em função dos mecanismos e da fração orgânica envolvida no processo sortivo, cujos índices podem não representar a realidade. Ao mesmo tempo, o  $K_d$  e o  $K_{oc}$  nem sempre são suficientemente exatos para descrever a sorção de um herbicida em uma faixa considerada de concentração. As relações entre as concentrações em solução e na fase sólida podem, então, ser descritas por isotermas, conforme o item *Isotermas de sorção*.

As estimativas dos coeficientes sortivos apresentados ( $K_d$  e  $K_{oc}$ ) geralmente são conduzidas em condições laboratoriais, empregando-se a cromatografia líquida e gasosa como técnicas analíticas na determinação das concentrações dos herbicidas nas fases sólida (solo) e líquida (solução do solo) propriamente ditas. Entretanto, em virtude dos custos envolvidos nessas análises, outras formas de estimar a capacidade de sorção desses compostos no

solo podem ser utilizadas. Entre elas, a técnica de bioensaio, a qual representa um método simples e de grande valia na determinação da capacidade sortiva e de resíduos de herbicidas no solo.

Inicialmente, para a utilização dessa técnica, são feitas curvas de dose-resposta para cada composto, utilizando-se plantas indicadoras específicas ao mecanismo de ação de cada herbicida. As curvas de dose-resposta devem ser feitas no solo a ser estudado e em material inerte, preferencialmente areia lavada, isentos de qualquer resíduo. Após a aplicação de doses conhecidas do herbicida, são realizadas avaliações nas plantas indicadoras, as quais incluem fitotoxicidade, altura da planta, comprimento de raiz, massa seca da parte aérea e raízes (Figura 5). Após as avaliações, utilizam-se modelos de regressão não-linear, como o proposto por Seefeldt et al. (1995):

$$Y = f(x) = C + \frac{D - C}{1 + \left(\frac{X}{C_{50}}\right)^b}$$

em que D e C representam os limites superior e inferior da curva, respectivamente, e  $C_{50}$ , a dose correspondente a 50% de resposta. O limite superior da curva D corresponde à resposta da testemunha e o limite inferior da curva C é a resposta das plantas que receberam os herbicidas. O b descreve a declividade da curva em torno do  $C_{50}$ , e X e Y, as variáveis independente e dependente da equação, respectivamente.

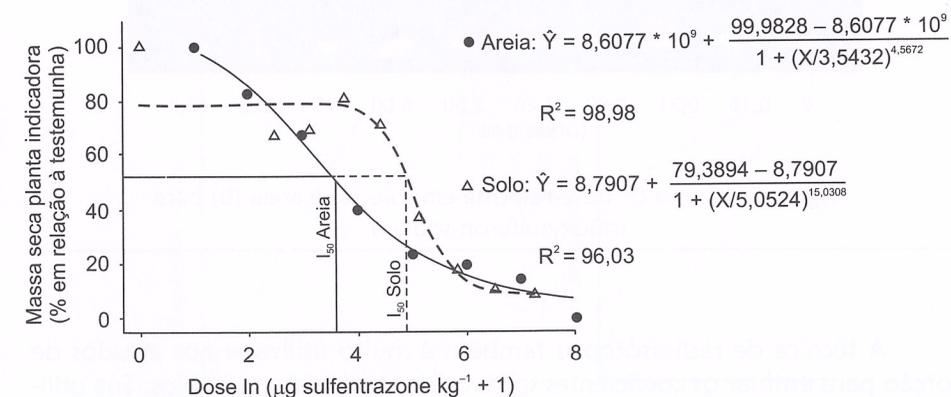
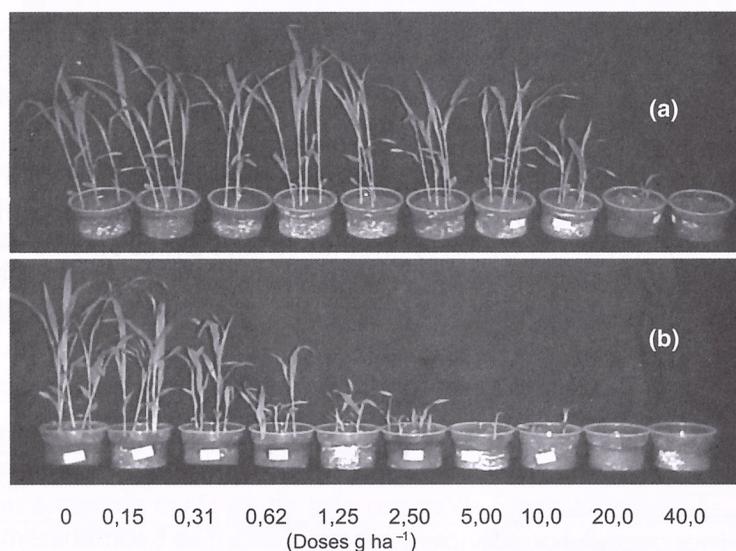


Figura 5 Curva de dose-resposta da massa seca da parte aérea (% em relação à testemunha) de *Sorghum vulgare*, em função de doses crescentes de sulfentrazone (X) em Argissolo Vermelho-Amarelo (---) e em areia (—). Fonte: VIVIAN et al., 2006.

A partir dos dados obtidos de ( $C_{50}$ ) em solo e areia, utiliza-se a equação a seguir para expressar a relação de adsorção (RA) do solo em relação à resposta obtida em areia para a espécie indicadora (SOUZA, 1994). Considera-se que valores de RA elevados indicam maior capacidade de sorção do herbicida estudado no solo e, conseqüentemente, menor potencial de lixiviação do composto no perfil do solo. Um exemplo de curva de dose-resposta utilizada para o herbicida trifloxysulfuron-sodium em solo e areia pode ser observado na Figura 6.

$$RA = \frac{C_{50\text{ solo}} - C_{50\text{ areia}}}{C_{50\text{ areia}}}$$



**Figura 6** Curva de dose-resposta em solo (a) e areia (b) para trifloxysulfuron-sodium.

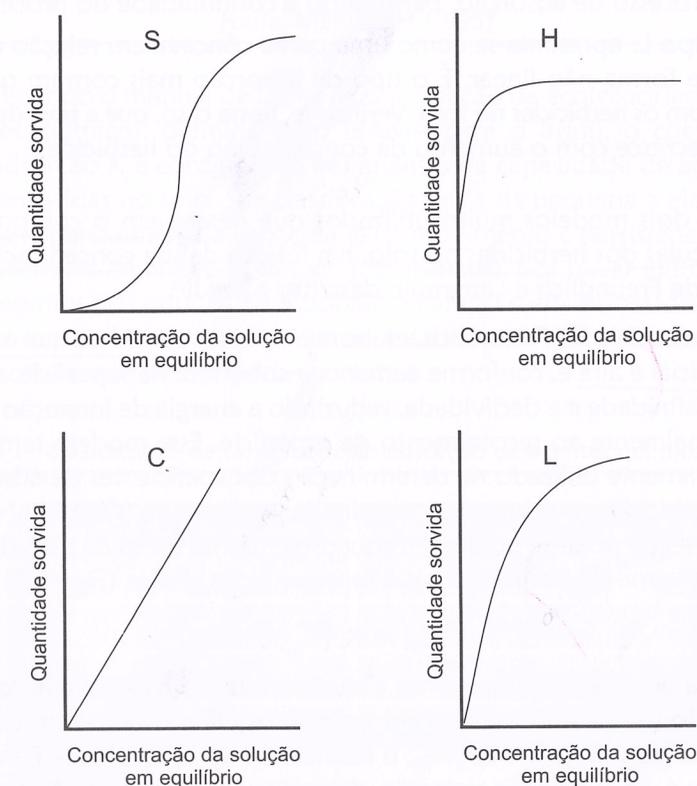
A técnica de radioisótopos também é muito utilizada nos estudos de sorção para estimar os coeficientes sortivos dos herbicidas nos solos. Sua utilização apresenta algumas vantagens em relação às demais técnicas. Entre elas estão, principalmente, a praticidade e a rapidez na determinação da concentração do herbicida em solução. Entretanto, os custos de aquisição dos com-

postos radiomarcados e os riscos de contaminação por estes oferecidos podem ser fatores limitantes.

### Isotermas de sorção

Quando se deseja estudar o comportamento dos herbicidas em diferentes concentrações no solo, deve-se observar que sua sorção geralmente não ocorre de forma linear com o aumento do herbicida adicionado. Isso se deve à capacidade limitada de formar ligações com o material coloidal e à variação do coeficiente de sorção com a temperatura e umidade do solo.

Para a determinação de uma isoterma de sorção, é necessário determinar o  $K_d$  em diferentes concentrações iniciais do herbicida em solução. As isotermas utilizadas para descrever o comportamento de herbicidas no solo, em diferentes concentrações iniciais, podem ser classificadas, conforme o seu comportamento, em S, H, C e L (Figura 7).



**Figura 7** Comportamento das isotermas de sorção.

- ♦ **Tipo S:** é uma curva não-linear e convexa em relação à abscissa. Inicialmente a adsorção é baixa, mas com o aumento da concentração do adsorvato na superfície adsorvida, ocorre aumento na adsorção pela associação entre as moléculas, em consequência da baixa afinidade do adsorvato pela interferência de outras substâncias. A água é um forte competidor na adsorção à superfície coloidal, e, com o aumento na concentração do soluto, essa competição se reduz.
- ♦ **Tipo H:** quando o adsorvato possui altíssima afinidade pelo adsorvente e a máxima adsorção ocorre em baixas concentrações. Desse modo, até que não ocorra a máxima adsorção, não será possível detectar as moléculas na solução. Esse tipo de adsorção acontece com moléculas extremamente catiônicas ou compostos orgânicos catiônicos, adsorvendo-se principalmente nos argilominerais.
- ♦ **Tipo C:** a adsorção ocorre de forma linear à medida que aumenta a concentração do adsorvato. Novos grupos funcionais são criados no processo de adsorção, permitindo a continuidade do processo.
- ♦ **Tipo L:** apresenta-se como uma curva côncava em relação à abscissa, de forma não linear. É o tipo de adsorção mais comum que ocorre com os herbicidas no solo. Verifica-se, nesse caso, que a taxa de adsorção decresce com o aumento da concentração do herbicida.

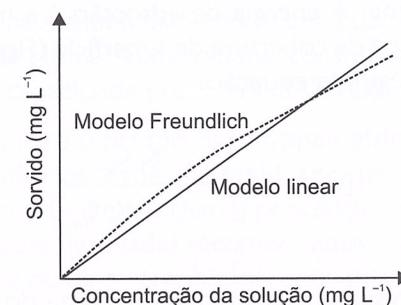
Há dois modelos muito utilizados que descrevem o comportamento das moléculas dos herbicidas no solo, em função da sua concentração, são os modelos de Freundlich e Langmuir, descritos a seguir:

- a) **O modelo de Freundlich**, embora empírico, considera que a afinidade inicial é alta e, conforme aumenta a cobertura da superfície, diminuem a afinidade e a declividade, reduzindo a energia de interação proporcionalmente ao recobrimento da superfície. Esse modelo tem sido amplamente utilizado na determinação dos coeficientes de adsorção dos herbicidas no solo para determinada temperatura (CLEVELAND, 1996). A seguir pode-se observar a equação empírica utilizada para descrever a isoterma de Freundlich e sua representação gráfica (Figura 8).

$$[C_s] = K_f [C_{aq}]^{1/n}$$

Na equação,  $C_s$  representa a quantidade do herbicida adsorvido no solo ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_{aq}$ , a concentração de equilíbrio do herbicida na solução do solo ( $\text{mg mL}^{-1}$ );  $K_f$ , o coeficiente de adsorção de Freundlich; e  $1/n$  é um fator de linearização, determinando a intensidade da adsorção. Sabe-se que, quando  $n$  for igual a 1, o coeficiente de adsorção  $K_f$  aumenta linearmente com o aumento da concentração do herbicida e a

curva passa a ser de formato linear do tipo C. De forma análoga ao  $K_{oc}$ , a normalização do coeficiente de Freundlich em relação ao teor de carbono orgânico também pode ser calculada, dando origem ao  $K_{foc}$ .



**Figura 8** Comportamento adsorptivo do herbicida clomazone, usando regressão linear e não-linear (isotermas de Freundlich) a 25°C, em solo argilo-siltoso.

Fonte: MERVOSH (1995).

Segundo o manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos, definido pelo IBAMA para o Brasil, o coeficiente de adsorção  $K_f$  é considerado nas análises de capacidade de adsorção de herbicidas no solo. Sua classificação varia de pequena a elevada e reflete parcialmente a capacidade de movimento e persistência do composto no ambiente (Quadro 1). Entretanto, por haver inúmeros interferentes nos estudos de adsorção a campo e em laboratório, verifica-se que outras avaliações são necessárias para definição do real comportamento de herbicidas no solo.

**Quadro 1** Classificação da capacidade de adsorção de agentes químicos no solo.

$K_f$	Classificação da adsorção
0-24	Baixa
25-29	Média
50-149	Grande
> 150	Elevada

Fonte: IBAMA (1990).

b) O modelo de Langmuir pressupõe que a adsorção ocorre em superfícies planas que apresentam número fixo de grupos funcionais e que cada um desses grupos interagirá com uma molécula do adsorvato. Quando todos os grupos funcionais estiverem preenchidos, tem-se a adsorção máxima. A energia de adsorção é a mesma para todos os sítios e independe da cobertura de superfície (Figura 9). Esse modelo é expresso pela seguinte equação:

$$[C_s] = [C_m] \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$$

em que  $C_m$  representa a quantidade máxima do herbicida adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do herbicida na solução ( $\text{mg mL}^{-1}$ ) e  $K_1$  é o coeficiente de adsorção para o modelo de Langmuir.

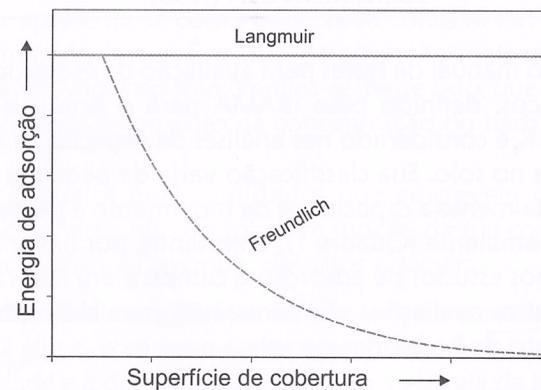


Figura 9 Modelo da energia de adsorção em função da superfície de cobertura, segundo as isotermas de Langmuir e Freundlich.

### Principais propriedades do solo que influenciam a sorção de herbicidas

Em geral, a sorção de herbicidas de caráter básico e não iônico ao solo aumenta com o incremento da CTC (capacidade de troca catiônica), da área superficial específica das partículas coloidais da fração argila e, principalmente, dos teores de carbono orgânico do solo (OLIVEIRA JR. et al., 1999b). No entanto, o pH e a mineralogia do solo em questão são os atributos de maior importância na sorção dos herbicidas de caráter ácido (GUO, 2003; OLIVEIRA JR.; REGITANO, 2009).

### Importância da matéria orgânica do solo na sorção de herbicidas

Em solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados, a matéria orgânica tem grande importância para os processos de retenção de cátions e complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes (STEVENSON, 1994). É responsável também pela estabilidade da estrutura do solo e infiltração de água, aeração e atividade da biomassa microbiana, constituindo-se num componente fundamental em sua capacidade produtiva (SANTOS; CAMARGO, 1999).

A matéria orgânica e o pH são os principais atributos dos solos que mais influenciam a atividade dos herbicidas registrados para uso em solos tropicais. A matéria orgânica interfere em todos os processos sortivos que possam ocorrer, principalmente para herbicidas recomendados em pré-emergência de característica não-iônica ou de caráter básico, enquanto o pH comanda a sorção dos herbicidas ácidos nos solos intemperizados e com baixo teor de matéria orgânica (OLIVEIRA JR., 1999a). Thompson et al. (1984), avaliando a persistência do herbicida 2,4-D no solo, verificaram que em solos com alto teor de matéria orgânica e baixo pH a lixiviação deste herbicida foi menor, caracterizando a grande influência do pH e da matéria orgânica também na adsorção de herbicidas ácidos. Mallawatantri e Mulla (1992) demonstraram que pelo menos 80% do incremento da sorção observada para metribuzin, diuron e 2,4-D, ao compararem solos com diferentes propriedades, estava relacionado ao aumento do conteúdo de carbono orgânico. Semelhantemente, Andrade (2010a), estudando o comportamento do herbicida ametryn (base fraca) em um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e em um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) com diferentes valores de pH, também constatou que a matéria orgânica é a principal responsável pela adsorção desse herbicida.

Teoricamente, a matéria orgânica do solo encontra-se dividida em substâncias humificadas e não-humificadas. A parte humificada é composta pelos ácidos fúlvicos, húmicos e humina, os quais representam a fração mais ativa da matéria orgânica do solo (NETO et al., 1999).

Diversos estudos mostraram que a fração húmica apresenta maior correlação com a sorção dos herbicidas, em relação ao teor de matéria orgânica total do solo. Dentre os componentes da fração humificada, também foram demonstradas especificidades na sorção dos herbicidas. Herbicidas iônicos (em faixa de pH com baixa dissociação) e os não-iônicos, normalmente, correlacionam-se melhor com os teores de humina do que os de ácidos húmicos ou fúlvicos da matéria orgânica do solo (PROCÓPIO et al., 2001).

Entretanto, há grande complexidade e variabilidade da matéria orgânica presente em diferentes solos. Essas diferenças podem interferir não só na retenção dos herbicidas, mas também na transformação e transporte destes

(CORREIA, 2000). A fonte orgânica, o clima, os minerais do solo e a população microbiana podem proporcionar a formação da diversidade de características dos compostos orgânicos do solo, os quais variam conforme sua polaridade, aromaticidade, disponibilidade de sítios hidrofóbicos e grupos funcionais. As mudanças conformacionais provocadas nas moléculas da matéria orgânica, pela variação do pH do meio, são citadas como um dos principais fatores que podem influenciar sua capacidade de adsorção de pesticidas (WANG et al., 1990; TRANGUETTA et al., 1997). A disponibilização de maior ou menor número de sítios hidrofóbicos pelas mudanças conformacionais das moléculas também pode influenciar a sorção de herbicidas lipofílicos (PROCÓPIO et al., 2001)

Outras características do solo também podem afetar a sorção de herbicidas à matéria orgânica: o material de origem do solo, os tipos de minerais predominantes na fração argila, a presença de íons saturantes dos grupos funcionais da matéria orgânica e a especificidade dos íons (PIRES, 1994). Além destes, a quantidade de matéria orgânica quimicamente protegida, formando complexos argilo-orgânicos, entre outros, é responsável pelas variações nos coeficientes de sorção de herbicidas encontrados na literatura.

Embora se verifique extrema quantidade de interferentes nas características de sorção de herbicidas à matéria orgânica, sabe-se que sorção herbicida-matéria orgânica é mais estável do que aquela resultante da ligação com componentes minerais do solo. Dessa forma, os solos com altos teores de matéria orgânica apresentam menor tendência geral de lixiviação dos herbicidas, representando menor risco de contaminação dos lençóis freáticos (COX et al., 1998).

Entretanto, em virtude da proteção física e química das moléculas do herbicida na matéria orgânica, talvez ocorra menor ação microbiana na degradação dessas moléculas, podendo representar maior permanência destas no meio ambiente. Contudo, na maioria dos trabalhos, a adição de matéria orgânica ao solo acelera a degradação dos herbicidas, principalmente para aqueles cuja ação microbiana é a principal forma de degradação. Prata et al. (2001) também constataram que adição de vinhaça ao solo faz com que o processo de mineralização de ametryne seja acelerado.

Atualmente, a relação da textura do solo com a quantidade de matéria orgânica presente é o principal parâmetro considerado na recomendação da dosagem de herbicidas aplicados em pré-emergência. Apesar de existir grande possibilidade dos solos mais argilosos apresentarem maiores teores de matéria orgânica, o aumento na dosagem do herbicida recomendada para esses solos nem sempre é correta.

A presença de argilas de baixa atividade, os erros de estimativa dos teores de matéria orgânica e o desconhecimento da sorção específica de herbicidas

por alguns argilominerais são alguns dos inúmeros fatores que devem ser considerados para a adequação das dosagens dos herbicidas recomendados. Em relação aos erros de estimativa, podem ser citados a superestimação de teores de matéria orgânica efetivamente capazes de adsorver as moléculas dos herbicidas e a profundidade de coleta (0-20 cm) utilizada na determinação dos teores de matéria orgânica do solo.

#### *Textura e mineralogia*

Os conteúdos de areia, silte e argila presentes no solo são responsáveis pela classificação das diferentes classes texturais dos solos. Por sua vez, a textura é, ainda, erroneamente o principal parâmetro utilizado para recomendação da dose dos herbicidas aplicados em pré-emergência ou pré-plantio incorporado. Entretanto, a riqueza de variação das argilas e a formação de compostos argilominerais representam diferentes possibilidades de adsorção dos herbicidas a essas partículas. Em diversos casos, não ocorrem correlações entre a adsorção do herbicida e as concentrações de argila, conforme observações com herbicidas ácidos ou em altas concentrações de carbono orgânico.

Porém, Prata (2003), avaliando a adsorção e dessorção do glyphosate em três solos brasileiros com diferentes atributos mineralógicos, observou que a sorção do glyphosate é muito rápida, elevada e está relacionada, principalmente, à fração mineral do solo, com papel secundário da matéria orgânica na adsorção em solos oxidicos.

Sabe-se, também, que minerais de argila expansíveis (2:1) e de maior área superficial específica, como a montmorilonita, possuem maior capacidade de adsorção de herbicidas (Quadro 2). Essas propriedades originam forças de atração de grande intensidade, contribuindo de forma significativa para o aumento da sorção desses compostos (Quadro 3). 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. Já minerais 1:1, como a caulinita, são característicos de regiões muito intemperizadas, de clima tropical e subtropical, como o Brasil, e não possuem a capacidade de expandir-se. Suas cargas normalmente são dependentes do pH e podem ser geradas nas bordas do mineral pela dissociação de prótons  $H^+$  dos grupos  $OH^-$ , podendo reter cátions.

Os óxidos de ferro e alumínio também atuam na sorção de diversos herbicidas, principalmente naqueles com capacidade de dissociação de prótons (herbicidas ácidos fracos). Há também dados demonstrando que os óxidos de ferro possuem maior capacidade de adsorver os herbicidas em relação aos

óxidos de alumínio (Quadro 4), e ambos encontram-se presentes em grandes concentrações na maioria dos solos brasileiros, principalmente em solos intemperizados como os latossolos, contribuindo para a capacidade sortiva nesses solos.

**Quadro 2** Características de alguns minerais de argila importantes nos estudos de sorção de herbicidas em solo.

Característica	Montmorilonita	Vermiculita	Ilita	Caulinita
Tipo de camada	2:1	2:1	2:1	1:1
Capacidade de expansão	Expansível	Expansão limitada	Não expansível	Não expansível
CTC (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	80-120	120-200	15-40	2-10
Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	700-750	500-700	75-125	25-50

**Quadro 3** Sorção de imazaquin em diferentes minerais de argila.

Mineral de argila	pH	Partição do imazaquin (sólido/líquido) (μg g <sup>-1</sup> /μg mL <sup>-1</sup> )
H-montmorilonita	3,3	2326:1
H-ilita	3,8	238:1
Al-montmorilonita	4,6	40:1
H-caolinita	5,0	2:1
H-vermiculita	6,7	0:1

**Quadro 4** Sorção de imazaquin em diferentes hidróxidos (Fe e Al).

Tipo de hidróxido	Constante de Freundlich (K <sub>f</sub> )
Fe	2.653
Al	174

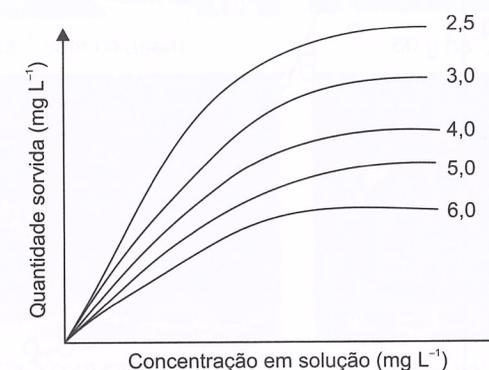
Fonte: Shaner (1989).

#### pH do solo

O pH é uma medida muito importante que pode interferir nos processos de sorção dos herbicidas, principalmente naqueles com grande capacidade de ionização. A influência do pH do solo no processo de retenção e degradação

dos herbicidas está estritamente relacionada à capacidade de dissociação eletrolítica (pK<sub>a</sub>) dos compostos, a qual será abordada com mais detalhes no item Capacidade de dissociação eletrolítica (pK<sub>a</sub>).

Verifica-se na Figura 10, para 2,4-D, que, à medida que o pH do solo aumenta (2,5 para 6,0), menor é a quantidade sorvida do herbicida no material coloidal, o qual permanece disponível na solução do solo.



**Figura 10** Sorção do herbicida 2,4-D em função do aumento do pH do solo. Fonte: Adaptado de SPADOTTO et al. (2003).

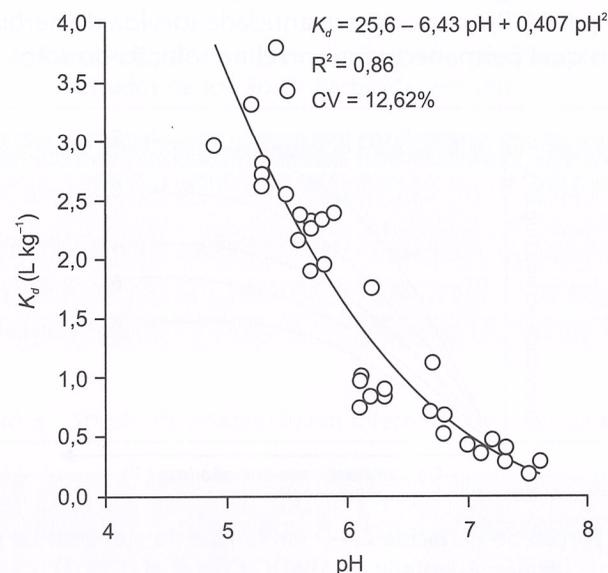
No caso de imidazolinonas aplicadas ao solo, Goetz et al. (1986) demonstraram que a quantidade de imazaquin que se liga a diferentes tipos de solo estava diretamente relacionada ao pH (Quadro 5). Verifica-se, novamente, que a quantidade sorvida do herbicida aumenta à medida que o pH diminui, pelo fato de o pH influenciar fortemente a ligação das imidazolinonas às frações húmica e mineral do solo.

**Quadro 6** Sorção de imazaquin em dois solos, sob diferentes pHs.

Tipo de solo	pH	Sorção (%)
Franco-arenoso	5,6	53
	6,3	53
	6,6	0
Franco-siltoso	4,7	62
	5,2	40
	5,5	25

Fonte: Goetz et al. (1986).

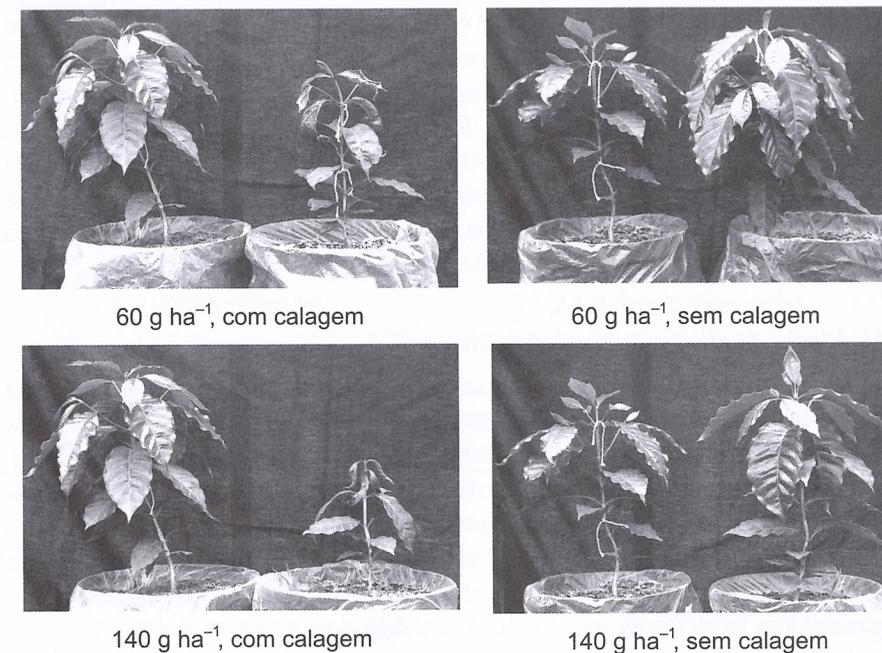
Em trabalho similar realizado com imazethapyr (Figura 11), verifica-se o decréscimo do coeficiente sortivo ( $K_d$ ) do herbicida com o aumento do pH do solo.



**Figura 11** – Estimativa do coeficiente de sorção ( $K_d$ ) constatado para o herbicida imazethapyr, em função do aumento do pH do solo. *Fonte:* OLIVEIRA JR. (1999b).

Para herbicidas mais persistentes, a diminuição de sua capacidade sortiva com o aumento do pH pode, também, resultar em maior lixiviação do composto no perfil do solo, conforme verificado na Figura 16, além de possibilitar maior efeito do herbicida em culturas posteriormente instaladas no local. De modo geral, solos ácidos têm maior capacidade de sorção desses herbicidas e, por isso, operações como a calagem podem afetar o comportamento desses produtos, especialmente em relação à sua lixiviação no solo e à ocorrência de *carryover* em culturas sensíveis (Figura 12).

O pH pode também influenciar diversos outros processos envolvidos na degradação dos herbicidas no solo (ANDRADE, 2010b; ROCHA, 2011). A meia-vida ( $t_{1/2}$ ) do ametryn passou de 12 para 26 dias em um Latossolo Vermelho-Amarelo quando o pH foi corrigido de 4,4 para 5,8 (ANDRADE, 2010b). Assis et al. (2011a) verificaram que a sorção do picloram foi muito menor em solos com pH abaixo de 5,0, evidenciando ser de alto risco ambiental o uso desse herbicida nessa condição.



**Figura 12** Sintomas de intoxicação por *carryover* de picloram em plantas de café recém-transplantadas, em solos com e sem calagem, 120 dias após a aplicação. *Fonte:* D'Antonino et al. (2012).

### Principais propriedades físico-químicas dos herbicidas que interferem na sua sorção no solo

Entre as principais propriedades físico-químicas de um herbicida que influenciam seu comportamento são: coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), solubilidade ( $S$ ), capacidade de dissociação eletrolítica quando em solução aquosa ( $pK_a$ ), pressão de vapor ( $PV$ ) e constante da Lei de Henry ( $H$ ). Embora algumas propriedades estejam mais distintamente relacionadas aos processos específicos de retenção, transformação e transporte, o conhecimento das características moleculares dos herbicidas é muito utilizado no estudo de seu comportamento no ambiente.

#### Coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ )

Esta propriedade indica a afinidade que a molécula do herbicida tem com a fase polar (representada pela água) e apolar (representada pelo octanol). Quanto mais polar for o herbicida, diz-se que maior é sua hidrofiliicidade. Ao contrário, herbicidas com características apolares são considerados lipofílicos.

Entretanto, a maioria dos herbicidas possui em sua molécula uma região polar e outra apolar. Os valores de  $K_{ow}$  são adimensionais, expressos normalmente na forma logarítmica ( $\log K_{ow}$ ). A polaridade é muito importante para a penetração das moléculas dos herbicidas pela cutícula das folhas e também interfere nos processos sortivos com o solo. Geralmente, os herbicidas apolares ou lipofílicos ( $K_{ow} > 10.000$ ) apresentam maior potencial para se adsorver à fração orgânica dos colóides do solo. Já os herbicidas polares ou hidrofílicos ( $K_{ow} < 10$ ) apresentam maior afinidade com a fração mineral do solo.

#### Capacidade de dissociação eletrolítica ( $pK_a$ )

O  $pK_a$  expressa a capacidade de dissociação da molécula do herbicida, sendo representado por um valor numérico de pH no qual ocorre a dissociação de 50% do composto, isto é, o valor de pH no qual o herbicida apresenta aproximadamente 50% das suas moléculas na forma dissociada e 50% não dissociada. O  $pK_a$  é uma característica inerente à composição química do composto, uma vez que é determinado pela dissociação de radicais presentes nas moléculas. Conforme sua capacidade de ionização, os herbicidas podem ser agrupados em três classes.

**a) Herbicidas ácidos fracos:** são os herbicidas cujas formas moleculares apresentam capacidade de doar prótons e formar íons carregados negativamente. Essa definição está restrita apenas à definição clássica de Brønsted-Lowry, a qual tem sido utilizada para substâncias presentes em solução aquosa e se adapta, perfeitamente, aos herbicidas em solução do solo. Quanto maior for o  $pK_a$  do herbicida, menor será seu caráter ácido e menor sua capacidade de se encontrar na forma aniônica. Para esses herbicidas, quando o pH do solo for igual ao seu  $pK_a$ , a molécula estará 50% na sua forma molecular ou neutra e 50% na forma dissociada (aniônica). Quanto menor o pH do solo em relação ao  $pK_a$  do herbicida, maior será a tendência de o herbicida estar na forma molecular (neutra) e, possivelmente, a capacidade de se adsorver nas partículas coloidais do solo. Nesse caso, seu comportamento será semelhante ao das moléculas não-iônicas. Quando o pH do meio for superior ao  $pK_a$  do herbicida, este será prontamente dissociado e sua capacidade de retenção no solo será muito menor.

O 2,4-D, por exemplo, pode liberar íons hidrogênio numa solução quando o pH do meio se encontra acima do seu  $pK_a$  (Figura 13). Alguns outros compostos que reagem de forma semelhante ao 2,4-D são dicamba, picloram e demais herbicidas pertencentes ao grupo das sulfonilureias e imidazolinonas.

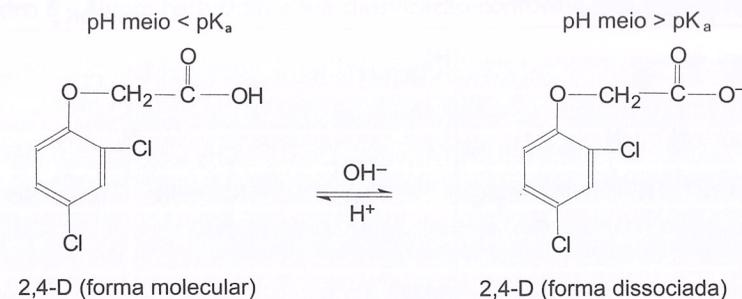
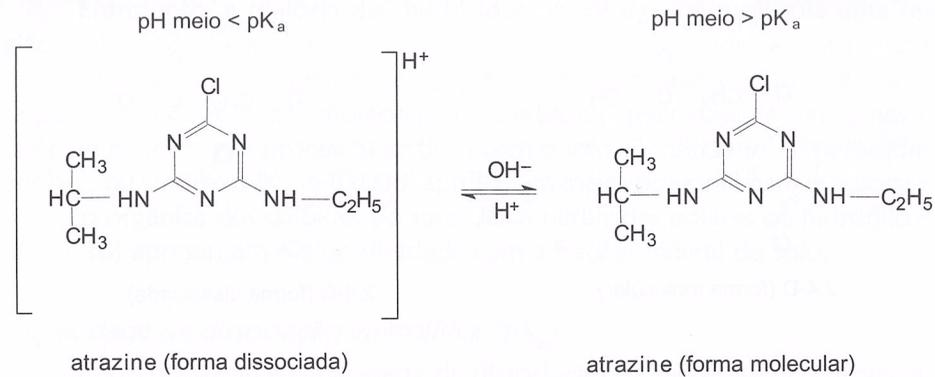


Figura 13 – Comportamento de ionização de um herbicida ácido (2,4-D,  $pK_a = 2,8$ ).

**b) Herbicidas bases fracas:** são os herbicidas que apresentam a capacidade de receber prótons e formar íons carregados positivamente, podendo competir com os sítios de adsorção de nutrientes no solo. Da mesma forma que os herbicidas ácidos, quando o pH do solo for igual ao seu  $pK_a$ , as concentrações das formas dissociada e neutra serão iguais. Entretanto, quando o pH do solo for inferior ao seu  $pK_a$ , maior será a tendência desses herbicidas de permanecerem na sua forma dissociada ou protonada, podendo facilmente ser adsorvidos às partículas de argila e aos grupos funcionais que formam a CTC do solo. Quando o pH do solo for superior ao  $pK_a$  desses herbicidas, sua forma molecular será predominante, podendo reduzir sua capacidade de adsorção (KOGAN; PÉREZ, 2003; OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Todavia, esse efeito do pH na sorção de herbicidas de caráter básico ou não-iônico é muito reduzido em solos com elevados teores de matéria orgânica (ROCHA, 2011)

Herbicidas com essa característica de dissociação, como atrazine, podem atrair íons hidrogênio em uma solução ácida, passando a apresentar carga líquida positiva (Figura 14).

Há ainda outro grupo de herbicidas tão básicos que possuem cargas positivas para todos os valores de pH verificados no solo, como o que ocorre para o paraquat e o diquat, sendo sorvidos ao solo de forma irreversível (SILVA et al., 2007).



**Figura 14** Comportamento de ionização de um herbicida base fraca (atrazine,  $\text{pK}_a = 1,7$ ).

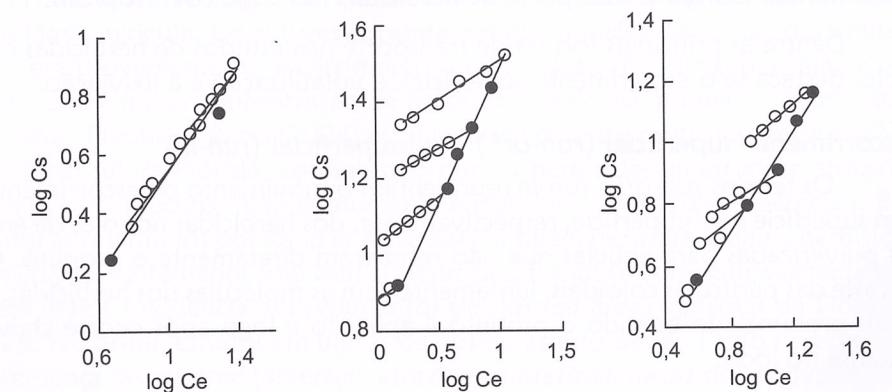
**c) Herbicidas não-iônicos:** os herbicidas que não doam nem recebem prótons na solução do solo são considerados não-iônicos, permanecendo em sua forma molecular na solução do solo. Os herbicidas não-iônicos não reagem com a água e também não possuem carga elétrica líquida. Entre esses herbicidas estão incluídos trifluralin, alachlor, metolachlor, EPTC e diuron. Embora sejam não-iônicos, muitos deles podem ser polares e, em função dessa condição, ser afetados pelo pH do solo e ficar retidos aos complexos argilominerais e ao material orgânico do solo. Contudo, esses efeitos são geralmente de menor intensidade, comparativamente aos herbicidas iônicos. Alguns exemplos de herbicidas e sua classificação encontram-se no Quadro 6.

### Dessorção

A **dessorção** representa a liberação da molécula do herbicida anteriormente sorvida. A intensidade da dessorção reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo, podendo ocorrer, em alguns casos, altíssima dessorção do herbicida. Em outros, a sorção é praticamente irreversível e não ocorre retorno do herbicida à solução do solo, dando origem ao fenômeno denominado **histerese (H)**. Conforme Ma et al. (1993), elevados índices de histerese indicam maior dificuldade de o herbicida sorvido retornar para a solução do solo, possibilitando maior permanência deste no ambiente. Neste caso, as isotermas de sorção e de dessorção diferem entre si, conforme observado por Pusino et al. (2003) (Figura 15). O índice H de histerese pode ser obtido pela equação  $H = n_a/n_d$ , em que  $n_a$  e  $n_d$  representam as curvaturas obtidas nos ensaios de adsorção e dessorção, respectivamente.

**Quadro 6** Alguns herbicidas e sua classificação conforme seus grupos funcionais.

Herbicidas	
<b>Iônicos</b>	
Catiônicos	Diquat, paraquat
Básicos	Ametryn, atrazine, cyanazine, prometone, metribuzin, propazine, simazine
Ácidos	Dicamba, 2,4-D, MCPA, triclopyr, trifloxysulfuron-sodium, picloram, imazaquin, imazapyr, imazetaphyr, chlorimuron-ethyl, fomesafen
Diversos	Bromacil, MSMA, DSMA
<b>Não-iônicos</b>	
Organofosforados	Methoxychlor
Dinitroanilidas	Trifluralin, oryzalin, isopropalin
Carbamatos	Chlorprophan, prophan
Benzonitrila	Dichlobenil
Anilidas	Alachlor, metolachlor, propanil, propachlor
Ureias	Linuron, diuron, chloroxuron



**Figura 15** Curvas de adsorção (●) e dessorção (○) observadas para atriazina em três solos com diferentes teores de argila e matéria orgânica. Fonte: Pusino et al. (2003).

A informação da capacidade dessorativa do herbicida pode ser muito importante, por relacionar seu efeito residual e persistência no solo, embora se tenha verificado poucos estudos referentes a ensaios de dessorção. Recente-

mente, foram realizados, em solos brasileiros, estudos de dessorção do ametryn, diuron, picloram e sulfentrazone (ANDRADE et al., 2010; ASSIS et al., 2011a; ROCHA, 2011; SILVA et al., 2012b; PASSOS et al., 2013).

Diversas explicações têm sido propostas no intuito de elucidar a não-singularidade das isotermas de dessorção, porém as mais aceitas, segundo Pignatello (1989), são:

- ◆ transformações químicas ou biológicas do herbicida;
- ◆ falhas no estabelecimento do equilíbrio; e
- ◆ problemas inerentes à metodologia de determinação.

### Processos de transporte

O transporte de herbicidas no solo representa um dos processos envolvidos na dissipação desses compostos no ambiente e se destaca, principalmente, por influenciar a capacidade de contaminação dos recursos hídricos subsuperficiais. Embora frequentes, os problemas de contaminação de aquíferos no território brasileiro têm despertado pouco interesse dos pesquisadores. Além disso, a demanda hídrica para o abastecimento urbano, industrial e agrícola tem se elevado nos últimos anos e poucos estudos são conduzidos com o objetivo de retardar o transporte de herbicidas sob condições tropicais.

Dentre as principais formas de transporte nos estudos de herbicidas em solo, destaca-se o escoamento superficial, a volatilização e a lixiviação.

#### Escoamento superficial (*run-off*) e subsuperficial (*run-in*)

Os termos *run-off* e *run-in* representam o movimento ou escoamento em superfície e subsuperfície, respectivamente, dos herbicidas no solo, de áreas pulverizadas para aquelas que não receberam diretamente o produto. O arraste das partículas coloidais, juntamente com as moléculas dos herbicidas, é mais pronunciado quando o produto é aplicado e logo após ocorre chuva intensa no local.

O maior potencial de movimento de herbicidas por escoamento superficial ocorre logo após a aplicação, especialmente no caso de herbicidas utilizados em pré-emergência. A intensidade de perdas depende muito do sistema de plantio adotado (SETA et al., 1993; BOWMAN et al., 1994), das práticas culturais, da natureza e dose das aplicações e da declividade da área, além, é claro, das condições climáticas e do tipo de solo em questão. No entanto, na maior parte dos casos, a quantidade total de herbicida que pode ser perdida por meio desse processo normalmente não excede 1% do total aplicado (Quadro 7). Em certas situações, todavia, as perdas podem ser altas,

como no caso do metolachlor (BUTTLE, 1990), para o qual se verificou perda do herbicida aderido aos sedimentos variando entre 9 e 58% do total aplicado ao solo. Em certos casos, mesmo quando a quantidade total transportada é pequena, o somatório de diferentes pesticidas carregados simultaneamente para uma mesma bacia hidrográfica pode comprometer a qualidade da água em relação ao seu aproveitamento posterior (DOMAGALSKY, 1996; CARTER, 2000; ARMAS et al., 2007).

**Quadro 7** Perdas de herbicidas no solo por diferentes processos de transporte.

Tipo de transporte	% de perda do i.a. aplicado	Referência
Volatilização	< 2-90	Taylor (1995)
Lixiviação	<1-5	Flury (1996)
Run-off	< 0,001-0,25	Vicary et al. (1999a)
Fluxo preferencial	1-9	Vicary et al. (1999b)

Entre alguns trabalhos citados na literatura, Keese et al. (1994) relataram a detecção de resíduos de herbicidas (oryzalin, pendimethalin e oxyfluorfen) em reservatórios de água da Carolina do Sul, em áreas irrigadas com intensa atividade agrícola. Os autores constataram que a maior parte da contaminação era proveniente do escoamento superficial de áreas irrigadas pulverizadas e que a maior concentração de resíduos ocorria nos primeiros 15 minutos da água. Pfeuffer e Rand (2004) monitoraram diversos pesticidas entre 1992 e 2001 no sul da Flórida, constatando que os herbicidas ametryne e atrazine foram os compostos mais comumente encontrados em águas superficiais. Estudos apresentados por Rand et al. (2004) também mostraram que o herbicida ametryne, juntamente com outros pesticidas, foram os compostos detectados com maior frequência em sedimentos de rios em áreas agrícolas da Flórida, EUA. No Brasil, estudos em bacias de rios do estado de São Paulo detectaram a presença de triazinas (ametryn, atrazine e simazine), hexazinone, glyphosate e clomazone em suas águas. As triazinas foram os herbicidas detectados em níveis mais elevados, acima do padrão de potabilidade brasileira, principalmente onde se verificam áreas de recarga do aquífero Guarani, de maior vulnerabilidade (ARMAS et al., 2007).

#### Volatilização

A volatilização é o processo pelo qual o herbicida presente na solução do solo passa para a forma de vapor, podendo se perder para a atmosfera por evaporação.

### Fatores que influenciam a volatilização

Vários fatores influenciam diretamente a volatilização de herbicidas presentes no solo, mas, de modo geral, esta é aumentada por:

**a) Elevação da temperatura:** a temperatura do solo afeta a volatilização de produtos em função da alteração da pressão de vapor. É por isso que, para comparar a pressão de vapor (PV) de dois produtos distintos, os valores devem ser determinados à mesma temperatura. No caso do clomazone (Quadro 8) e outros herbicidas de elevada PV, as perdas aumentam de forma significativa com o aumento da temperatura ambiente, sendo o efeito mais pronunciado quanto maior for a PV do herbicida.

**Quadro 9** Efeitos da temperatura de incubação na distribuição de <sup>14</sup>C-clomazone (PV = 1,44 × 10<sup>-4</sup> mm Hg, 25°C) aos 84 dias após a aplicação ao solo.

Distribuição	<sup>14</sup> C recuperado (% do total de <sup>14</sup> C-clomazone aplicado)				
	Temperatura de incubação (°C)				
	5	15	25	35	DMS <sub>5%</sub>
Volatilizado	1,4	2,1	3,3	7,2	0,8
Mineralizado	2,8	9,8	15,4	15,0	0,5
Total extraído do solo	92,8	78,4	68,4	60,0	4,4
Não extraído (resíduos ligados)	1,1	5,5	9,7	10,8	4,5
Total recuperado	98,1	95,7	96,8	93,0	NS

Fonte: Mervosh et al. (1995).

**b) Aumento da umidade do solo:** o aumento da disponibilidade de água no solo facilita a perda de vapor; solos úmidos perdem mais herbicida por volatilização que um solo seco, já que a água funciona como uma interfase entre a molécula e as partículas do solo. Em solos secos, há maior probabilidade de o herbicida ser sorvido diretamente às partículas de solo, principalmente para os herbicidas de baixa solubilidade em água. A volatilização pode ser tão significativa para alguns herbicidas que, após aplicação destes, eles precisam ser incorporados imediatamente ao solo para que não haja redução substancial de sua eficiência agrônoma no controle das plantas daninhas.

Há, no entanto, algumas alternativas (listadas a seguir) que podem reduzir a volatilização e manter a eficiência desses herbicidas.

### Alternativas para redução de perdas por volatilização

**a) Incorporação de herbicidas ao solo:** a incorporação pode ser feita tanto com implementos quanto pelo uso de irrigação após a aplicação do herbicida. A escolha da forma de incorporação depende, neste caso, principalmente da solubilidade do composto em questão. Herbicidas mais solúveis podem ser incorporados com uma irrigação adequada, ao passo que herbicidas menos solúveis, como o trifluralin ( $S = 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ , a 25°C), necessitam ser mecanicamente incorporados ao solo.

**b) Formulação do produto:** para muitos herbicidas com maior potencial de volatilização têm sido desenvolvidas novas formulações com adjuvantes, a fim de reduzir a evaporação. Além disso, o uso de formulações granuladas em vez de líquidas pode contribuir para diminuir as perdas por volatilização.

O **potencial de volatilização** de um herbicida geralmente pode ser estimado indiretamente, por meio de suas propriedades químicas, como a estrutura, o peso molecular e, principalmente, a pressão de vapor (PV).

### Pressão de vapor (PV)

A pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor em equilíbrio com um líquido, a determinada temperatura, sendo expressa normalmente em mm de Hg. É uma indicação da tendência da substância química em escapar na forma de gás. Portanto, quanto maior a pressão de vapor, mais provável que um líquido se vaporize. Além do valor específico da pressão de vapor, a intensidade e a velocidade de volatilização de um herbicida dependem também da intensidade e velocidade de movimento até a interface (normalmente a superfície do solo) na qual ocorre o processo. No Quadro 9 encontram-se valores de pressão de vapor de alguns herbicidas aplicados ao solo. Nota-se que o problema de volatilização é particularmente importante para alguns grupos químicos, como as dinitroanilinas e os tiocarbamatos. Grupos químicos de desenvolvimento mais recente, como as sulfonilureias, imidazolinonas e sulfonamidas, já não apresentam esses problemas, normalmente em razão da melhoria na qualidade de suas formulações, as quais, muitas vezes, incorporam adjuvantes com a finalidade de reduzir a volatilização. Perdas por volatilização são muito variáveis, podendo ser de 10 a 90%, comparadas a uma perda típica de 0 a 4% por lixiviação e 0 a 10% por escoamento superficial (GRAVEEL; TURCO, 1994).

zação de herbicidas que apresentam longo efeito residual no solo. Esses produtos podem causar toxicidade em culturas sensíveis cultivadas em sucessão àquela em que foi aplicado herbicida (*carryover*). Há ainda o impacto ambiental negativo ocasionado pela lixiviação dessas moléculas ou de seus metabólitos para camadas mais profundas no perfil do solo, podendo atingir lençóis subterrâneos e se mover para outros ambientes com provável contaminação de outros ecossistemas. Na busca de soluções para esse problema, a utilização de plantas na descontaminação de áreas contaminadas por poluentes químicos (fitorremediação) tem-se mostrado técnica promissora na redução da persistência no ambiente de diversos herbicidas de longo efeito residual no solo (FURTADO, 2005; PROCÓPIO, 2007).

### Fitorremediação: Mecanismo de Biorremediação

A biorremediação é o processo de remediação normalmente *in situ* de áreas contaminadas que emprega organismos vivos (microrganismos e plantas, principalmente) capazes de se desenvolverem em meio contendo o material poluente, reduzindo-o ou até mesmo eliminando sua toxicidade. A técnica é bem utilizada para remediação de áreas contaminadas com metais pesados (FRANCO, 2004; QUEROL et al., 2006), solventes halogenados, compostos nitroaromáticos (FELSOT; SHELTON, 1993; MONTEIRO, 1996) e, mais recentemente, herbicidas (JAKELAITIS et al., 2005; SANTOS et al., 2005; SILVA et al., 2005; SILVA et al., 2012). No processo de biorremediação *in situ* dito “tradicional”, microrganismos do solo, em particular bactérias, são estimulados a degradar os contaminantes, seja por utilização da molécula como fonte de nutrientes ou por co-metabolismo.

O termo biorremediação é amplamente utilizado para o processo de descontaminação de ambientes por microrganismos. No entanto, quando se trata da descontaminação pelo uso de plantas isoladas ou estimulando a microbiota associada às suas raízes, tem-se a fitorremediação (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000). Quando comparada a técnicas tradicionais, como bombeamento e tratamento, ou remoção física da camada contaminada, a fitorremediação tem sido considerada vantajosa, principalmente por sua eficiência na descontaminação e pelo baixo custo (PERKOVICH et al., 1996; CUNNINGHAM et al., 1996; PIRES et al., 2003).

Apesar das facilidades observadas, três pontos tornam a fitorremediação diferente das demais técnicas de descontaminação de ambientes: a) os herbicidas são substâncias orgânicas que apresentam diversidade molecular; b) apresentam complexidade de análise diante das constantes transformações a que estão sujeitos; e c) são desenvolvidos como agentes para o controle do contaminante, no caso, as plantas.

O uso da fitorremediação para descontaminação de ambientes com resíduo de herbicidas baseia-se na seletividade, natural ou desenvolvida, que algumas espécies vegetais exibem a determinados compostos ou mecanismos de ação. Esse fato pode ser de ocorrência comum em espécies agrícolas melhoradas geneticamente e por várias espécies de plantas daninhas, tolerantes ou resistentes a certos herbicidas ou grupos de herbicidas. Essa seletividade se deve ao fato de que os herbicidas podem ser absorvidos pelas folhas, caules ou raízes e ser translocados para diferentes tecidos da planta, podendo, ainda, sofrer o processo de volatilização. Os herbicidas também podem sofrer parcial ou completa degradação pela planta, ou serem transformados em compostos menos tóxicos, especialmente menos fitotóxicos, combinados e/ou ligados a tecidos das plantas.

Problemas resultantes dos processos de poluição e degradação dos recursos naturais por herbicidas têm recebido atenção especial, principalmente em sistemas agrícolas que necessitam utilizar esses produtos no manejo integrado de plantas daninhas (JAKELAITIS et al., 2005; SANTOS et al., 2005; SILVA et al., 2005). Entretanto, na maioria dos casos de sucesso da fitorremediação, tem-se atribuído a diminuição do herbicida no solo pelo fato de o fitorremediador promover o estímulo da microbiota associada à planta (SANTOS et al., 2006; PROCÓPIO et al., 2006). Contudo, para que se obtenham resultados satisfatórios com a utilização de plantas na descontaminação de solos com herbicidas, é essencial conhecer o tempo total necessário para a descontaminação, que às vezes é muito longo, e os procedimentos para o correto emprego da técnica.

Um dos casos de sucesso trata-se da descontaminação de solos com o herbicida trifloxysulfuron-sodium. Esse herbicida é utilizado em mistura com o ametryn na cultura da cana-de-açúcar ou puro na cultura do algodão em pós-emergência inicial. O trifloxysulfuron-sodium apresenta problemas de *carryover* na cultura do feijão cultivado em sequência. Mesmo sendo recomendado em concentrações baixas (em torno de 7,5 g ha<sup>-1</sup>) (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011), o período de espera (intervalo de segurança) para o plantio de culturas sensíveis é de aproximadamente oito meses, a contar da data de sua aplicação.

Trabalhos desenvolvidos por Santos et al. (2004) comprovaram que o cultivo de *Mucuna aterrima* e *Canavalia ensiformis* (Quadro 13) promoveram a descontaminação rápida do solo com o referido herbicida. Também, Silva et al. (2012) (Figura 16) comprovaram a capacidade da espécie *Eleusine coracana* em acelerar a descontaminação de solos com o picloram.

**Quadro 13** – Efeito do plantio anterior de diversas espécies vegetais sobre a biomassa seca da parte aérea (BSPA) de plantas de milho aos 45 dias após a emergência, semeadas em solo submetido a três doses do herbicida trifloxysulfuron-sodium (D).

Espécie fitorremediadora	Doses de trifloxysulfuron sodium (g ha <sup>-1</sup> )			Equação de regressão	R <sup>2</sup> (%)
	0,00	3,75	15,00		
	BSPA de plantas de milho (g)				
Sem cultivo	9,13 b	7,80 a	3,98 b	$\hat{Y} = 9,11 - 0,343^{**}D$	99,99
<i>H. annuus</i>	3,67 d	2,95 b	2,26 b	$\bar{Y} = 2,96$	–
<i>C. muconoides</i>	7,75 b	7,25 a	4,00 b	$\hat{Y} = 7,95 - 0,259^{**}D$	98,58
<i>C. juncea</i>	7,61 b	4,93 b	4,81 b	$\hat{Y} = 7,61 - 0,714^{**}D$ (0 D 3,92) e $\bar{Y} = 4,81$ (3,92 D 15)	100,00
<i>C. spectabilis</i>	4,81 d	3,79 b	3,10 b	$\bar{Y} = 3,90$	–
<i>V. sativa</i>	6,31 c	8,26 a	5,10 b	$\bar{Y} = 6,56$	–
<i>C. cojan</i>	6,29 c	5,79 b	3,48 b	$\hat{Y} = 6,39 - 0,192^{**}D$	99,42
<i>C. ensiformes</i>	10,45 a	9,57 a	7,79 a	$\hat{Y} = 10,35 - 0,173^{**}D$	99,18
<i>D. lablab</i>	6,72 c	5,17 b	3,79 b	$\hat{Y} = 63,43 - 0,179^{**}D$	90,43
<i>P. glaucum</i>	3,22 d	3,87 b	2,07 b	$\bar{Y} = 3,05$	–
<i>S. guianensis</i>	7,39 b	4,52 b	3,24 b	$\hat{Y} = 6,54 - 0,239^{**}D$	77,10
<i>M. deeringiana</i>	4,19 d	3,54 b	2,65 b	$\bar{Y} = 3,46$	–
<i>M. cinereum</i>	5,33 c	4,97 b	2,80 b	$\hat{Y} = 5,45 - 0,174^{**}D$	98,73
<i>M. aterrima</i>	12,34 a	9,07 a	8,53 a	$\hat{Y} = 12,34 - 0,871^{**}D$ (0 D 4,38) e $\bar{Y} = 8,53$ (4,38 D 15)	100,00
<i>R. sativus</i>	3,67 d	3,76 b	2,90 b	$\bar{Y} = 3,44$	–
<i>L. albus</i>	6,84 c	5,58 b	4,56 b	$\hat{Y} = 6,52 - 0,138^{**}D$	88,72

Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo método Scott-Knott ( $P > 0,05$ ).

\* Significativo pelo teste t ( $P < 0,05$ ) e \*\* significativo pelo teste t ( $P < 0,01$ ).

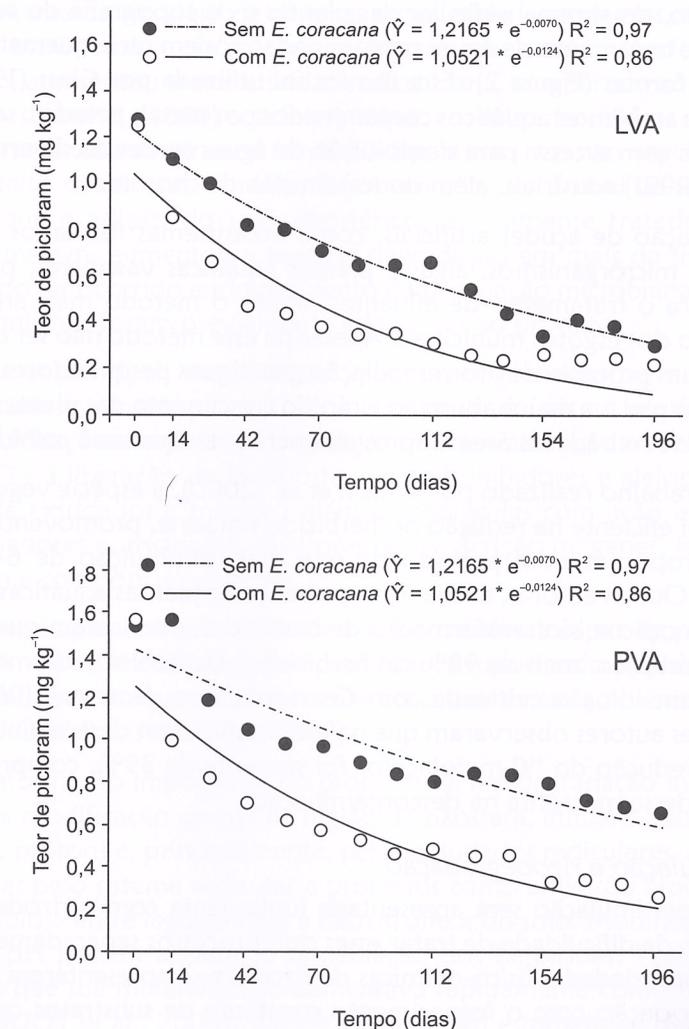
Fonte: Santos et al., 2004.

## Fitorremediação: Classificações

A fitorremediação pode ser classificada de acordo com a técnica a ser empregada, a natureza química ou a propriedade do herbicida contaminante. Dificilmente os processos apresentados a seguir serão independentes na natureza, contudo, um ou outro pode se destacar na contribuição para a rápida diminuição do herbicida no sítio contaminado. Semelhante a outros compostos orgânicos, os herbicidas podem ser degradados em menor ou maior velocidade. No entanto, os diferentes processos envolvidos na fitorremediação podem contribuir para otimizar a descontaminação.

Pelo processo de fitoextração, tem-se a absorção do herbicida pelas raízes, o qual é armazenado na própria raiz ou transportado e acumulado nas partes aéreas (fitoacumulação). Diferentemente, se o herbicida permanecer imobilizado na planta ou humificado na rizosfera de maneira indisponível aos

microorganismos, estará caracterizada a fitoestabilização. Em algumas situações, a absorção e conversão do contaminante em uma forma volátil liberada na atmosfera caracteriza a fitovolatilização. Contudo, quando se trata da fitorremediação de herbicidas, outros processos, como rizofiltração, fitoestimulação, rizodegradação e fitodegradação, parecem ter maior participação, portanto, serão mais detalhados.



**Figura 16** Teores de picloram em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA, pH 4,6) e em Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA, pH 5,6), com e sem cultivo de *E. corocana*, em função do tempo em dias após a aplicação do herbicida. Fonte: Silva et al. (2012).

### Rizofiltração

A rizofiltração é um processo de fitoextração aplicada a ambientes aquáticos. Nesse processo, as plantas podem ser mantidas em sistemas hidropônicos, através dos quais a água contaminada pelo herbicida passa, podendo ser absorvida pelas raízes, que por sua vez concentram ou degradam o produto. Segundo Mosse et al. (1980), citados por Dinardi et al. (2003), dependendo da concentração do contaminante presente em solução, da velocidade de escoamento, do sistema radicular das plantas e da topografia do terreno, os sistemas de tratamento de águas contaminadas podem ser esquematizados de diferentes formas (Figura 2). Essa técnica foi utilizada por Glass (1998) para limpeza de ambientes aquáticos contaminados por metais pesados, sendo hoje empregada com sucesso para despoluição de águas contendo diversos resíduos agrícolas ou industriais, além do tratamento de chorume.

A criação de açudes artificiais, como ecossistemas formados por solos orgânicos, microrganismos, algas e plantas aquáticas vasculares, podem ser viáveis para o tratamento de efluentes, sendo o método mais antigo para tratamento dos esgotos municipais. Apesar de este método não ser considerado como um processo de fitorremediação por alguns pesquisadores, pode ser empregado por sua maior absorção e rápido crescimento das plantas, além da facilidade de retirada da área e aproveitamento da biomassa colhida.

Em trabalho realizado por Wilson et al. (2000), a espécie vegetal *Typha latifolia* foi eficiente na redução do herbicida simazine, promovendo, em solução hidropônica num período de sete dias, diminuição de 64% desse herbicida. Outros autores, avaliando a presença de plantas aquáticas para acelerar a remoção e biotransformação de herbicidas, verificaram que, após 16 dias de incubação, mais de 98% do herbicida metolachlor radiomarcado foi reduzido em solução cultivada com *Ceratophyllum demerson* (RICE et al., 1997). Esses autores observaram que na testemunha sem desenvolvimento de plantas a redução do <sup>14</sup>C-metolachlor foi somente de 39%, comprovando a eficiência dessa macrófita na descontaminação.

### Fitoestimulação e rizodegradação

A fitoestimulação será apresentada juntamente com a rizodegradação em virtude da dificuldade de tratar esses dois processos separadamente. Apesar de as propriedades físico-químicas da rizosfera se apresentarem bem estáveis, a associação com o fornecimento constante de substratos orgânicos e fatores de crescimento favorece a intensa atividade metabólica das populações microbianas associadas. Estas podem interferir diretamente na multiplicação dos microrganismos e na capacidade que estes possuem para de (co)metabolizar diferentes compostos presentes no meio.

O ambiente rizosférico consiste na liberação de exsudados pelas plantas que garantem a proliferação de microrganismos que serão responsáveis pela degradação do contaminante. Há o estímulo à atividade microbiana, promovido pela liberação de substâncias que atuam degradando o herbicida no solo, o que caracteriza, em algumas plantas, a aptidão rizosférica para a biorremediação desses compostos.

Em trabalho realizado por Pires et al. (2005), foi comprovado que o solo proveniente da rizosfera de diversas espécies de leguminosas, entre elas *Canavalia ensiformis* e *Stizolobium aterrimum*, contaminado com o tebutiuron, apresentou maior atividade microbiana, comparado ao solo não vegetado. Arthur et al. (2000) constataram que, em solos rizosféricos de *Kochia scoparia*, a meia-vida do atrazine foi de 50 dias, e em solos não vegetados, de 193 dias. Efeito semelhante também foi observado por Costa (1992), o qual constatou que a adição do solo rizosférico, previamente tratado com o herbicida ametryn, aumentou a taxa de degradação em mais de três vezes, evidenciando ter ocorrido enriquecimento da população microbiana, em que os microrganismos foram previamente adaptados ao produto.

Dentre as principais modificações químicas promovidas pelas raízes ao solo, destacam-se a maior precipitação ou acúmulo de sais na interface solo/raiz; as modificações no potencial hidrogeniônico; a alteração na relação entre O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>; a liberação de compostos voláteis inibidores e alelopáticos; a liberação de exsudados e mucigel; além de moléculas com ação específica, como mediadores nutricionais, indutores da transcrição de genes, fatores de crescimento e compostos quelantes.

Todo esse aparato torna a rizosfera um ecossistema capaz de promover crescimento microbiano altamente especializado, suportando populações até 100 vezes maiores do que as comumente encontradas em ambientes isentos de raízes (MOREIRA; SIQUEIRA, 2002).

Um fator muito importante no processo de rizodegradação inclui a capacidade de modificação do pH na região da rizosfera, influenciado pela eliminação de prótons e, principalmente, pelos exsudados radiculares, absorção de nutrientes pelo sistema radicular e processos como a fixação biológica do N<sub>2</sub> pela simbiose entre leguminosas e diazotróficos do solo. Modificações nos valores de pH podem acelerar a remediação dos herbicidas. Para atrazine verificou-se que sua mineralização aumentava rapidamente com o aumento do pH (HOUOT et al., 2000). Walker et al. (1996) estudaram a degradação de isoproturon, diuron e metsulfuron-metil na solução do solo e na fração adsorvida em dois tipos de solos e encontraram que a meia-vida desses produtos foi menor em solução, em que a ação microbiana e das raízes foi maior que na fração adsorvida, a qual apresentava menor atividade rizomicrobiana.

Outros trabalhos relatam a contribuição das plantas estimulando, pelo efeito rizosférico, a mineralização de alguns herbicidas, principalmente atrazine e metolachlor (ANDERSON et al., 1994; ANDERSON; COATS, 1995; PERKOVICH et al., 1996; BURKEN; SCHNOOR, 1996).

#### Fitodegradação

A capacidade de metabolização do herbicida a um composto não-tóxico (ou menos tóxico) às culturas e ao ambiente, realizada tendo como agente remediador a planta, é denominada fitodegradação. Por esse processo, os herbicidas são degradados ou mineralizados dentro das células vegetais por enzimas específicas. Entre essas enzimas destacam-se as nitrorredutases, desalogenases e lacases. Cunningham et al. (1996) citam as espécies *Populus* sp. e *Myriophyllum spicatum* como exemplos de plantas que possuem os sistemas enzimáticos mencionados.

Segundo Burken e Schnoor (1996), a absorção de compostos orgânicos, como os herbicidas, pelas plantas é afetada pelas propriedades químicas do composto, pelas condições ambientais e pelas características da espécie vegetal. Para ser translocado, o produto químico deve passar pelo simplasto da endoderme. Para certas características das plantas e condições ambientais, a absorção radicular de xenobióticos da água (em solução) está diretamente relacionada ao coeficiente de partição octanol-água (Kow) do composto; além dessa característica, interferem ainda a constante de acidez (pKa) e a sua concentração (ALKORTA; GARBISU, 2001).

Em revisão feita por Pires et al. (2003) e de acordo com Briggs et al. (1982), o fluxo transpiratório, fundamental para promover o carreamento do herbicida absorvido para a parte aérea das plantas, levando à fitodegradação, é maior quando o Log Kow do pesticida varia de 0,5 a 3,0, sendo maior a absorção quando o valor de Log Kow é de 2,1. Compostos que são mais hidrofóbicos, com Log Kow > 2,1, ligam-se às membranas lipídicas das raízes antes de entrarem no xilema. Compostos que são menos hidrofóbicos, com valores de Log Kow < 2,1, não passam através das membranas lipídicas associadas com as camadas da epiderme das raízes. Essa ligação ou exclusão leva a menor fluxo transpiratório sob valores de Log Kow que se distanciam de 2,1 (PIRES et al., 2003).

Os componentes resultantes da fitodegradação podem ser tanto volatilizados (fitovolatilização), incorporados aos tecidos das plantas ou exsudados pelo sistema radicular. Se alguns componentes resultantes ainda apresentarem características de toxidez, ao ponto de contaminarem outros cultivos posteriores mais sensíveis ao herbicida parcialmente degradado, então a espécie remediadora poderá ser encaminhada à combustão ou usada em aplicações

alternativas. Burken e Schnoor (1996) pesquisaram o possível mecanismo de degradação do herbicida atrazine pela espécie vegetal *Populus genus*, sendo fitodegradado até formar produtos desalquilados e desidroxilados, que, por ação microbiana, tem a completa mineralização a CO<sub>2</sub> e amônia.

#### Estratégias para o Sucesso da Fitorremediação

O sucesso no emprego da fitorremediação como técnica para descontaminação de áreas tratadas por herbicidas depende da natureza química e das propriedades do composto, além da aptidão ecológica da espécie vegetal a ser empregada. São conhecidas espécies que se desenvolvem bem em todos os ambientes: solo seco, pedregoso, com elevada umidade, de clima quente ou frio, entre outros fatores. Dessa forma, a técnica pode apresentar algumas limitações de aplicação, sendo importante ressaltar algumas delas, visando efetivar a remediação e diminuir o tempo de descontaminação.

#### Limitações para o Emprego da Técnica

Em virtude da complexidade de reações envolvidas no comportamento de herbicidas no solo e da interação entre os fatores ambientais, o sucesso da fitorremediação depende da escolha da espécie vegetal e do composto a ser diminuído ou remediado. A seguir estão listadas as limitações e dificuldades para a utilização da técnica da fitorremediação:

- a) Áreas contaminadas por herbicidas de amplo espectro de ação ou por misturas de herbicidas implicam maior dificuldade na seleção das espécies remediadoras.
- b) A persistência e a concentração do herbicida nos sítios contaminados podem requerer maior tempo para uma despoluição satisfatória.
- c) As condições edafoclimáticas podem restringir o desenvolvimento das espécies remediadoras.
- d) Durante o processo de fitorremediação, as plantas podem metabolizar os compostos, não mineralizando-os completamente, e formar compostos mais problemáticos do que os originais.
- e) Deve-se atentar para o risco de contaminação da cadeia alimentar.
- f) É necessária a retirada e deposição da biomassa vegetal para outros locais, quando ocorre a fitoextração de herbicidas não-metabolizáveis ou metabolizados a outros compostos também tóxicos.
- g) Possibilidade de a espécie remediadora tornar-se de difícil controle posterior.
- h) A melhoria das condições do solo pode ser requerida, incluindo a quebração do herbicida para facilitar a absorção pelas plantas.

Contudo, grande parte das dificuldades apresentadas para o sucesso da técnica pode ser contornada pelo conhecimento aprofundado da molécula herbicida e da espécie vegetal a ser introduzida como remediadora. A seguir serão abordados alguns aspectos na seleção da espécie vegetal.

#### *Escolha da espécie vegetal remediadora*

Com base nas análises apresentadas por diversos autores (FERRO et al., 1994; PERKOVICH et al., 1996; CUNNINGHAM et al., 1996; NEWMAN et al., 1998; ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000; VOSE et al., 2000; PIRES et al., 2003), algumas características devem ser consideradas na escolha da espécie vegetal a ser utilizada em programas de remediação de áreas contaminadas por herbicidas:

- a) capacidade de absorção, concentração e/ou metabolização e tolerância ao herbicida;
- b) retenção do herbicida nas raízes, no caso da fitoestabilização, como oposto à transferência para a parte aérea, evitando sua manipulação e disposição;
- c) sistema radicular profundo e denso;
- d) alta taxa de crescimento e produção de biomassa;
- e) capacidade transpiratória elevada, especialmente em árvores e plantas perenes;
- f) fácil colheita, quando necessária a remoção da planta da área contaminada;
- g) elevada taxa de exsudação radicular;
- h) resistência a pragas e doenças;
- i) fácil aquisição ou multiplicação de propágulos;
- j) fácil controle ou erradicação; e
- k) capacidade de desenvolver-se bem em ambientes diversos.

O ideal seria reunir todas essas características numa só planta, porém, aquela que for selecionada deve reunir o maior número delas. Outro aspecto a ser observado é que, embora a maioria dos testes avalie plantas isoladas, várias espécies podem, como sugerido por Miller (1996), ser usadas em um mesmo local, ao mesmo tempo ou subsequentemente, para promoverem maior descontaminação.

Em essência, a espécie vegetal ideal para remediar um solo contaminado por herbicidas seria aquela com alta produção de biomassa, que tanto pode tolerar como acumular o produto. Dessa forma, a escolha de plantas que

apresentem tolerância ao herbicida é o primeiro passo na seleção de espécies potencialmente fitorremediadoras.

### **Considerações finais**

O comportamento de herbicidas no ambiente, principalmente no solo, depende do somatório de diversos processos envolvidos, os quais são responsáveis pelo destino final desses compostos. O resultado dos processos de transporte, retenção e transformação que ocorrem com as moléculas representa a capacidade de contaminação e persistência destas no meio ambiente, e uma abordagem detalhada da sua dinâmica seria difícil diante dos diversos interferentes relacionados ao seu comportamento.

O que se observa é que o conhecimento teórico das propriedades dos compostos do solo, dos fatores climáticos envolvidos e dos mecanismos de interação herbicida-ambiente nem sempre representam o comportamento constatado em condições naturais a campo. Esse fato denota a importância de pesquisas regionais, principalmente em solos brasileiros, com o objetivo de prevenir possíveis distúrbios ambientais provocados por esses compostos. Por outro lado, a fitorremediação surge como opção para o tratamento eficiente de solo e água contaminados por herbicidas de difícil decomposição nesses ambientes.

Deste modo, torna-se evidente a necessidade de reforçar, nas universidades, estudos básicos nas áreas de ecofisiologia e interação herbicidas-solos, visando implantar no Brasil o Manejo Integrado das Plantas Daninhas, o que irá garantir a sustentabilidade dos sistemas agrícolas.

### **Questões para estudo**

1. Defina adsorção, precipitação e absorção de herbicidas.
2. Quais são os fatores ambientais que influenciam no processo de adsorção de herbicidas ao solo?
3. Explique o que é  $K_d$  e como este coeficiente é estimado.
4. Qual a diferença entre  $K_d$  e  $K_{oc}$ ?
5. De que forma as isotermas de adsorção são classificadas?
6. Comente sobre os modelos de Freundlich e Langmuir e qual a importância prática destes estudos.
7. De que forma a matéria orgânica do solo interfere na sorção de um herbicida?
8. De que forma o pH do solo interfere na sorção de um herbicida?

Quadro 9 Pressão de vapor (PV) e potencial de volatilização de alguns herbicidas.

Grupo químico e princípio ativo	PV (mm Hg, 25°C)	Potencial de volatilização
<b>Cloroacetamidas</b>		
Acetochlor	$3,4 \times 10^{-8}$	Muito baixo
Alachlor	$1,6 \times 10^{-5}$	Baixo a moderado
Butachlor	$4,5 \times 10^{-6}$	Baixo
Metolachlor	$3,1 \times 10^{-5}$	Baixo, podendo aumentar sob certas condições
<b>Dinitroanilinas</b>		
Trifluralin	$1,1 \times 10^{-4}$	Volátil, podendo ser perdido em quantidades significativas quando não incorporado ou em solo úmido
Isopropalin	$3,0 \times 10^{-5}$	Pequeno, mas pode ser significativo se não incorporado
Oryzalin	$< 1,0 \times 10^{-8}$	Perdas mínimas que não reduzem a eficácia do produto não incorporado
Pendimethalin	$9,4 \times 10^{-6}$	Moderado. Perdas pequenas podem ocorrer sob alta temperatura, solo úmido e vento
<b>Tiocarbamatos</b>		
Butylate	$1,3 \times 10^{-2}$	Muito alto. Perdas ainda maiores se não incorporados e/ou em solos úmidos
EPTC	$3,4 \times 10^{-2}$	Idem
Molinate	$5,6 \times 10^{-3}$	Idem
Vernolate	$1,1 \times 10^{-2}$	Idem
<b>Sulfoniluréias</b>		
Chlorimuron-ethyl	$4,0 \times 10^{-12}$	Muito baixo
Nicosulfuron	$1,2 \times 10^{-16}$	Muito baixo
Oxasulfuron	$< 1,5 \times 10^{-8}$	Muito baixo
<b>Imidazolinonas</b>		
Imazamethabenz	$1,1 \times 10^{-8}$	Muito baixo
Imazapyr	$< 1,0 \times 10^{-7}$	Muito baixo
Imazaquin	$< 2,0 \times 10^{-8}$	Muito baixo
Imazethapyr	$< 1,0 \times 10^{-7}$	Muito baixo
Imazamox	$< 1,0 \times 10^{-7}$	Muito baixo
<b>Pyridazinonas</b>		
Norflurazon	$2,9 \times 10^{-8}$	Perdas significativas quando não incorporado
<b>Triazolopirimidinas</b>		
Flumetsulam	$2,8 \times 10^{-15}$	Desprezível
Cloransulam-metil	$3,0 \times 10^{-16}$	Muito baixo
<b>Derivados da ureia</b>		
Linuron	$1,7 \times 10^{-5}$	Insignificante, exceto quando solo está quente e não é ativado pela chuva por vários dias após a aplicação
Diuron	$6,9 \times 10^{-8}$	Insignificante, exceto quando é exposto a condições quentes e secas por vários dias

Fontes: Adaptado de Ahrens (1994), Hatzios (1998) e Rodrigues e Almeida (2011).

### Solubilidade (S)

A solubilidade (S) de um herbicida em água é, por definição, a quantidade máxima de herbicida que se dissolve em água pura a determinada temperatura. Acima dessa concentração, duas fases distintas existirão, dependendo se o herbicida for um sólido ou um líquido na temperatura do sistema: uma fase saturada de solução aquosa e uma fase líquida ou sólida do herbicida (LAVORENTI, 1996). Seu valor geralmente é expresso em  $\text{mg L}^{-1}$  (normalmente a 25°C) e é um reflexo da polaridade da substância química. Quanto maior a quantidade de grupos hidrofílicos na molécula do herbicida (mais polares), maior será sua afinidade por água, logo, maior sua solubilidade.

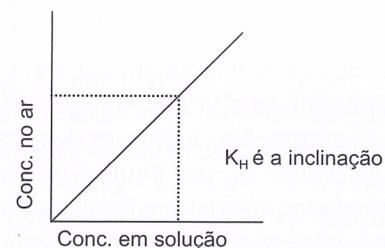
Entre os vários parâmetros que afetam o destino e o transporte de herbicidas, a solubilidade em água é um dos mais importantes. Moléculas altamente solúveis são rapidamente distribuídas no ciclo hidrológico, em razão de apresentarem coeficientes de sorção para solos e sedimentos relativamente baixos. Outros meios de degradação (ex: fotólise, hidrólise e oxidação) e transporte (ex: volatilização da solução e lavagem do ar atmosférico pela água da chuva) também são afetados pela extensão da solubilidade em água dos herbicidas.

De modo geral, dentro de um mesmo grupo químico, a solubilidade de um herbicida e sua sorção no solo estão inversamente correlacionadas, isto é, maior solubilidade resulta em menor sorção. No entanto, há casos em que moléculas de elevado peso molecular apresentam baixa solubilidade, mesmo quando iônicas (KOGAN; PÉREZ, 2003). Em geral, quanto mais iônico, maior é a probabilidade de que o composto em questão seja solúvel. Por sua vez, o aumento no peso molecular diminui a solubilidade; moléculas orgânicas grandes sem carga são, portanto, pouco ou não solúveis.

### Relação entre pressão de vapor (PV) e solubilidade (S)

A combinação de PV e S pode ser expressa por meio de uma constante denominada  $K_H$ , ou constante da lei de Henry. O  $K_H$  é um coeficiente de partição entre o ar e a água (solução do solo), sendo semelhante ao coeficiente de sorção ( $K_d$ ) usado para descrever a sorção ao solo. O  $K_H$  é muito importante para os herbicidas na fase líquida do solo, podendo ser usado também como indicativo do potencial de volatilização de determinados herbicidas, cujos valores elevados de  $K_H$  indicam que os solutos são altamente voláteis. A constante da lei de Henry é definida pela equação:

$$K_H = \frac{\text{Concentração do herbicida no ar}}{\text{Concentração do herbicida na sol. do solo}}$$



$K_H$  e PV são constantes proporcionais, portanto,  $K_H$  também pode ser usado como indicativo do potencial de volatilização de determinado herbicida.

#### Relação entre $K_H$ e incorporação de herbicidas

A aplicação de um herbicida na superfície do solo gera alta concentração do composto numa fina camada de solo. Como a perda por volatilização é dada pelo produto de  $K_H$  por concentração, mesmo compostos pouco voláteis podem apresentar certa perda, em virtude da alta concentração na camada superficial do solo. Quando se realiza a incorporação do herbicida, ocorre a diluição da concentração, com possível redução de suas perdas. Além disso, a distância torna a difusão para a superfície do solo mais difícil.

Uma revisão bastante completa acerca das bases termodinâmicas e da determinação experimental de  $K_H$  pode ser encontrada em Suntio et al. (1988).

#### Absorção pelas plantas

A porcentagem de herbicida que as plantas absorvem do solo é difícil de ser medida. Experimentos em vaso demonstraram que as plantas podem absorver de 1 a 10% do total de herbicida disponível, dependendo da densidade de plantas, das espécies presentes e do volume de solo. Trabalhos feitos com outros herbicidas no campo mostram que as plantas podem remover de 2 a 5% do total de herbicida no solo (SHANER, 1989). Portanto, a absorção pelas plantas participa com pequena porcentagem na remoção do total presente no solo.

#### Lixiviação

O destino de herbicidas aplicados ao solo depende muito das propriedades químicas da substância em questão. As duas propriedades mais importantes no que diz respeito ao processo de lixiviação são a sorção e a persistência do produto. A sorção regula o potencial de um herbicida ser perdido com sedimentos ou por lixiviação. A solubilidade é de importância secundária, embora solubilidades muito baixas possam limitar o transporte com a água.

Em condições normais, a quantidade do herbicida perdido pela movimentação no perfil do solo é baixa, mas em determinadas circunstâncias esse percentual pode ser alto. Essa movimentação do herbicida no solo é dependente das características do herbicida, dos atributos químicos e físicos dos solos e das condições climáticas (D'ANTONINO et al., 2009; ASSIS et al., 2011b; ROCHA, 2001; SILVA et al., 2012b; PASSOS et al., 2013). Alguns estudos, como o realizado pelo Centro Nacional de Ecotoxicologia e Substâncias Perigosas, do Reino Unido, apontaram alguns dos herbicidas com excesso de resíduos em amostras de águas analisadas (Quadro 10).

**Quadro 10** Percentual de amostras de águas analisadas no Reino Unido que excederam o limite de resíduos permitido.

Herbicidas com % de amostras excedendo 0,1 mg L <sup>-1</sup>			
Águas superficiais		Águas subterrâneas	
Isoproturon	19,5	Atrazine	4,8
Mecoprop	12,5	Isoproturon	1,1
Diuron	10,6	Diruon	1,0
Simazine	5,9	Chlorotoluron	0,4
2,4-D	5,4	Linuron	0,4
Chlorotoluron	3,7	Mecoprop	0,9
Atrazine	2,6		
Benazolin	2,1		
Bromoxynil	1,8		
Bentazone	1,6		
Terbutryn	1,1		
Dichlobenil	1,1		

Fonte: Environment Agency (1999).

Entre os critérios mais divulgados e aceitos no Brasil para a classificação de herbicidas, conforme seu potencial de lixiviação, está o índice GUS (Groundwater Ubiquity Score), proposto por Gustafson (1989), cuja equação estabelece que herbicidas com índice GUS < 1,8 são considerados como não-lixiviáveis, ao passo que índices superiores a 2,8 representam produtos lixiviáveis. Aqueles com valores entre 1,8 e 2,8 são considerados de potencial lixiviador intermediário.

$$GUS = \log t_{1/2} * (4 - \log K_{oc})$$

A equação utiliza os valores de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) do herbicida e o coeficiente de sorção normalizado para teor de carbono orgânico do solo ( $K_{oc}$ ), sendo empregada em inúmeros estudos que buscam relacionar o potencial de lixiviação dos herbicidas no solo com a contaminação de lençóis freáticos. Entretanto, além de possuir  $t_{1/2}$  elevada, para que um herbicida seja lixiviado, ele deve estar na solução do solo para que o fluxo hídrico consiga carrear o herbicida pelo perfil do solo.

### Processos de transformação

Os processos de transformação das moléculas de herbicidas presentes no solo e água são decorrentes da degradação dessas moléculas em compostos secundários, até sua completa mineralização. De forma geral, a degradação refere-se a um conjunto de transformações físicas, químicas e biológicas que levam à formação de metabólitos ou à completa mineralização das moléculas, obtendo-se, como produtos finais, água,  $CO_2$  e compostos inorgânicos (MELTING, 1993). A degradação de moléculas de herbicidas no solo e sua capacidade de sorção no solo influenciam diretamente a persistência desses compostos no ambiente.

### Persistência

De forma prática, considera-se que resíduos de herbicidas no solo sejam quaisquer substâncias resultantes de sua aplicação. Essas substâncias podem incluir produtos de degradação (metabólitos), além da própria molécula do herbicida.

A persistência desses compostos é normalmente medida pela meia-vida ( $t_{1/2}$ ), a qual é extremamente importante para prever o risco de contaminação de lençóis freáticos. A  $t_{1/2}$  é definida como o tempo necessário para que ocorra a dissipação de 50% da quantidade inicial do herbicida aplicado. Seu cálculo deriva do modelo de primeira ordem definido pela equação:

$$\ln C_0/C_t = K * t$$

em que  $C_0$  é a concentração inicial do herbicida;  $C_t$  é a concentração no tempo ( $t$ ); e  $K$ , a constante de degradação. A equação anterior admite que a taxa de degradação diminui linearmente com o decréscimo da concentração e, por análise de regressão linear, pode-se estimar a  $t_{1/2}$ . Essa equação pode ainda ser simplificada assumindo que, quando  $C_0/C_t$  for igual a 2, o  $\ln$  será igual a 0,693, conforme fórmula que segue:

$$t_{1/2} = 0,693/K$$

Entretanto, normalmente utilizam-se equações não-lineares de regressão (biexponenciais) para o cálculo da  $t_{1/2}$  vida de herbicidas no solo, como a apresentada a seguir, em que  $C_t$  representa a concentração no tempo ( $t$ ),  $C_0$ , a concentração inicial e  $k$ , a constante de degradação. Para modelos lineares, nos quais somente uma linha de dissipação é apresentada, os intervalos de tempo considerados podem fornecer estimativas e interpretações errôneas da  $t_{1/2}$  de herbicidas (BLUMHORST, 1996).

$$C_t = C_0 * e^{-kt}$$

Sabe-se que valores altos de  $t_{1/2}$  contribuem, em muitos casos, para que o herbicida atinja e contamine águas superficiais e subsuperficiais. No entanto, ao aumentar a dose de aplicação do herbicida, dentro dos limites de uso agrícola, a  $t_{1/2}$  poderá ser alterada e maior será a quantidade do herbicida disponível no ambiente. Por outro lado, embora a  $t_{1/2}$  sirva de parâmetro para avaliação do tempo de permanência do herbicida no ambiente, sua persistência é basicamente dependente de quatro fatores: solo (teor de carbono orgânico, pH e textura), população de microrganismos, ambiente (temperatura e precipitação) e práticas culturais (sistemas de plantio e doses aplicadas).

Assim, a classificação de um herbicida como “persistente” ou “não-persistente” varia de acordo com o propósito da classificação. No Quadro 11 encontram-se exemplos de classificação adotados na Inglaterra e no Brasil e, no Quadro 12, os valores de meia-vida de alguns herbicidas em solos do Brasil.

**Quadro 11** Exemplos de classificações de herbicidas quanto à persistência no solo.

Inglaterra		Brasil (IBAMA)	
Classe	$t_{1/2}$ (dias)	Classe	$t_{1/2}$ (dias)
Não-persistente	< 5	Não-persistente	< 30
Levemente persistente	5-21	Medianamente persistente	30-180
Moderadamente persistente	22-60	Persistente	180-360
Muito persistente	> 60	Altamente persistente	> 360

Fonte: Adaptado de Roberts (1996) e Foloni (1997).

**Quadro 12** Valores de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) observados para alguns herbicidas em solos do Brasil.

Herbicida	Tipo de solo							Referência
	Classe	Prof. (cm)	Argila (%)	Areia (%)	pH (H <sub>2</sub> O)	MO (%)	$t_{1/2}$ (dias)	
Atrazine	Latossolo Vermelho-Escuro	–	45	40	5.4	3.6	54	Nakagawa et al. (1995)
	Glei húmico	–	28	63	4.6	3.6	56	Nakagawa et al. (1995)
Simazine	Podzólico Vermelho-Amarelo	0-10	17	72	5.8	0.7	22	Blanco et al. (1997)
Metribuzin	-	0-14	39	20	6.6	2.3	9-12	Campanhola et al. (1982)
Trifluralin	Latossolo roxo	0-10	47	48	4.8 <sup>a</sup>	1.7	54-63	Novo et al. (1993)
Chlorsulfuron	Latossolo Vermelho-Amarelo	0-30	44	46	5.7	2.3	7-21	Ravelli et al. (1997)
	Latossolo Vermelho-Amarelo	50-200	47	44	4.8	0.6	8-13	Ravelli et al. (1997)
	Latossolo Vermelho-Escuro	0-40	48	28	4.4	9.2	10-16	Ravelli et al. (1997)
	Latossolo Vermelho-Escuro	100-200	61	27	5.4	1.1	5-29	Ravelli et al. (1997)
	Latossolo Vermelho-Escuro	0-15	48	27	5.2	7.3	8-21	Ravelli et al. (1997)
Ametryn	Latossolo Vermelho-Amarelo	0-20	44	17	4.4	1.7	26	Andrade et al. (2010b)
	Latossolo Vermelho-Amarelo	0-20	44	17	4.9	1.7	19	Andrade et al. (2010b)
	Latossolo Vermelho-Amarelo	0-20	44	17	5.8	1.7	12	Andrade et al. (2010b)
	Argissolo Vermelho-Amarelo	0-20	25	22	5.9	2.5	11	Andrade et al. (2010b)
Diuron	Latossolo Amarelo	0-20	79	20	6.3	2.2	46	Rocha (2011)
	Latossolo Vermelho-Amarelo	0-20	37	69	5.0	3.7	91	Rocha (2011)
	Latossolo Vermelho-Amarelo	0-20	37	69	5.9	3.7	90	Rocha (2011)
	Latossolo Vermelho	0-20	72	27	5.0	0.8	89	Rocha (2011)
	Latossolo Vermelho	0-20	72	27	6.2	0.8	40	Rocha (2011)
Picloram	Latossolo Vermelho-Amarelo	0-20	61	30	4.6	3.4	99	Assis et al. (2011a)
	Latossolo Vermelho-Amarelo	0-20	61	30	4.6	3.4	56 <sup>b</sup>	Assis et al. (2011a)
	Argissolo Vermelho-Amarelo	0-20	41	33	5.6	3.3	151	Assis et al. (2011a)
	Argissolo Vermelho-Amarelo	0-20	41	33	5.6	3.3	74 <sup>b</sup>	Assis et al., (2011a)

Herbicidas com maior persistência podem resultar no fenômeno denominado *carryover*. Este pode ser definido como sendo os resíduos de herbicidas aplicados numa cultura que permanecem no solo, podendo afetar culturas sensíveis, cultivadas em rotação à cultura anterior. Eventuais alternativas para minimizar o problema de *carryover* incluem a redução das doses (pode não resolver o problema em certos tipos de solos) ou o cultivo de plantas que possuem a capacidade de remediar solos contaminados (SANTOS et al., 2004; CARMO et al., 2008; SILVA et al., 2012a). Entre as principais formas pelas quais os herbicidas são degradados no ambiente temos Degradação química e Degradação biológica (microbiana) ou biodegradação.

### Degradação química

Neste caso, a degradação ou decomposição de herbicidas no solo ocorre por meio de reações químicas e não biológicas. Esse tipo de degradação é comum para diversas moléculas, cujos principais mecanismos envolvidos são a oxirredução e a hidrólise desses compostos. A hidrólise representa um processo geral de reação do herbicida com a água, no qual ocorre a quebra de ligações químicas das moléculas herbicidas em virtude da substituição de um ou mais átomos por íons hidroxil da água (OH<sup>-</sup>). Esse fenômeno pode ocorrer em solos extremamente secos, embora seja facilitado naqueles cuja condição se aproxima da sua capacidade de campo e com temperaturas elevadas. O pH do solo também auxilia na velocidade da reação, cujo efeito variará conforme a classe do herbicida (ácidos e bases fracas ou não iônicos).

Embora para a grande maioria dos herbicidas aplicados ao solo os processos de degradação mediados por microrganismos sejam mais importantes, a hidrólise química é responsável, em geral, pelo início de uma série de atividades degradativas que ocorrem no solo e torna-se indispensável para os processos de transformação das moléculas de herbicidas no solo (JAVARONI et al., 1999). Todavia, as imidazolinonas, por exemplo, são extremamente estáveis nas faixas de pH encontradas no solo e apresentam  $t_{1/2}$ , normalmente, maior que seis meses. A estabilidade desses herbicidas sugere que a hidrólise química não é um mecanismo importante em sua degradação no solo (SHANER, 1989).

### Degradação biológica (microbiana) ou biodegradação

O termo biodegradação refere-se à transformação biológica de um composto químico orgânico em outra forma. Essa transformação pode ser primária, envolvendo mudanças estruturais na molécula, como uma oxidação, redução ou perda de um grupo funcional, ou mais complexa, envolvendo várias reações sequenciais, implicando a perda ou alteração da toxidez da molécula. Estudos mais detalhados indicam que a biodegradação pode ser por:

- ◆ *Alteração não-tóxica*: conversão de uma molécula não-tóxica, mas com potencialidade de ativação e toxidez, em um produto não-tóxico e desativado.
- ◆ *Ativação*: conversão, por ação enzimática, de um substrato não-tóxico em uma molécula com ação biocida.
- ◆ *Detoxificação*: conversão de uma molécula tóxica em um produto menos tóxico ou atóxico.
- ◆ *Conjugação*: quando o substrato se torna mais complexo pela adição ou complexação com metabólitos microbianos, podendo se tornar recalcitrante e mais tóxico.
- ◆ *Simples degradação*: transformação de uma substância tóxica complexa em produtos mais simples.
- ◆ *Mineralização*: considerado sinônimo de degradação, embora os produtos finais sejam CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e íons inorgânicos.
- ◆ *Alteração do espectro de toxidez*: alteração no composto que provoca mudança no grupo de organismos específicos sensíveis à sua ação.

Além disso, os processos de biodegradação podem ocorrer em função da atuação de uma ou, mais comumente, de várias espécies de microrganismos do solo. Esses microrganismos podem utilizar os herbicidas tanto como substratos, fornecendo nutrientes, quanto como fonte de energia (metabolismo), ou, ainda, a ação microbiana pode modificar a estrutura química do produto, sem fornecimento de energia para seu crescimento (co-metabolismo) (MONTEIRO, 1996).

Sabe-se, entretanto, que a população microbiana, representada principalmente por fungos e bactérias, é mais abundante nas camadas superficiais do solo, diminuindo com a profundidade. Vários autores, avaliando a degradação de pesticidas em diversas profundidades, observaram que a taxa de degradação diminui com a profundidade (VEEH et al., 1996; RAVELLI et al., 1997). Portanto, se um herbicida é lixiviado rapidamente da camada superficial do solo, onde tem maiores chances de ser biodegradado, ele pode se tornar mais persistente, uma vez que está menos exposto ao contato direto com a microbiota do solo. A rota primária de degradação das imidazolinonas, por exemplo, parece ser a microbiana. Estudos de dissipação no campo mostram a perda rápida das imidazolinonas a partir do solo, particularmente sob condições de alta umidade e temperatura.

Fatores do ambiente (temperatura, umidade, vento e luz solar) podem afetar a transformação dos herbicidas tanto na água quanto no solo. Além disso, propriedades do solo (pH, superfície mineral, disponibilidade de nutri-

entes, estado de humificação da matéria orgânica, aeração e micro/macrofauna) e as técnicas de aplicação, cultivo e irrigação, além das próprias culturas, podem afetar a persistência dos herbicidas.

### Fotodecomposição ou fotólise

A radiação solar na faixa do ultravioleta (290-450 nm) contém energia suficiente para causar transformações químicas dos herbicidas, as quais podem levar à sua inativação. Apenas aqueles herbicidas na ou próximos à superfície do solo ou sobre as plantas serão passíveis de sofrerem fotodecomposição, uma vez que a penetração de luz UV no solo é bastante limitada.

A maioria dos herbicidas apresenta coloração que tende ao branco, ou próximo disso, e possui picos de absorção de luz na faixa do UV, a qual depende da insaturação eletrônica, normalmente como os elétrons deslocados (cromóforos). Exemplos de herbicidas que sofrem fotodecomposição incluem o trifluralin, paraquat, diquat, clethodim, bentazon e atrazine.

O processo de fotodecomposição ou decomposição pela luz começa quando a molécula do herbicida absorve a energia luminosa. Essa reação pode ocorrer diretamente ou a partir de uma molécula intermediária, sendo transferida à molécula do herbicida por colisão. Portanto, o comprimento de onda efetivo na fotodegradação de herbicidas pode estar fora do espectro de absorção específico do composto. Isso causa a excitação de elétrons e pode resultar na quebra e na reorganização das moléculas ou formação de novas ligações químicas. Geralmente a luz apresenta um papel de catalisador de reações químicas, como hidrólise, oxirredução, etc., e os produtos da transformação resultantes dessas reações, algumas vezes, são os mesmos encontrados em decorrência de processos enzimáticos. Considera-se que os produtos da fotodegradação sejam similares aos produzidos por processos químicos e biológicos de degradação.

Herbicidas aplicados à superfície do solo são frequentemente perdidos, especialmente se ocorrer um período prolongado de seca após a aplicação. É possível que parte das perdas esteja relacionada ao processo de fotodegradação. No entanto, outros fatores podem estar envolvidos. A volatilização, acentuada pela temperatura elevada na superfície do solo, a degradação química e biológica e a sorção são alguns fatores que devem ser considerados para explicar o desaparecimento dos herbicidas da solução do solo.

### Fitorremediação de solos contaminados

A possibilidade do controle efetivo de plantas daninhas por um período de tempo maior, reduzindo com isso o número de aplicações, justifica a utili-