

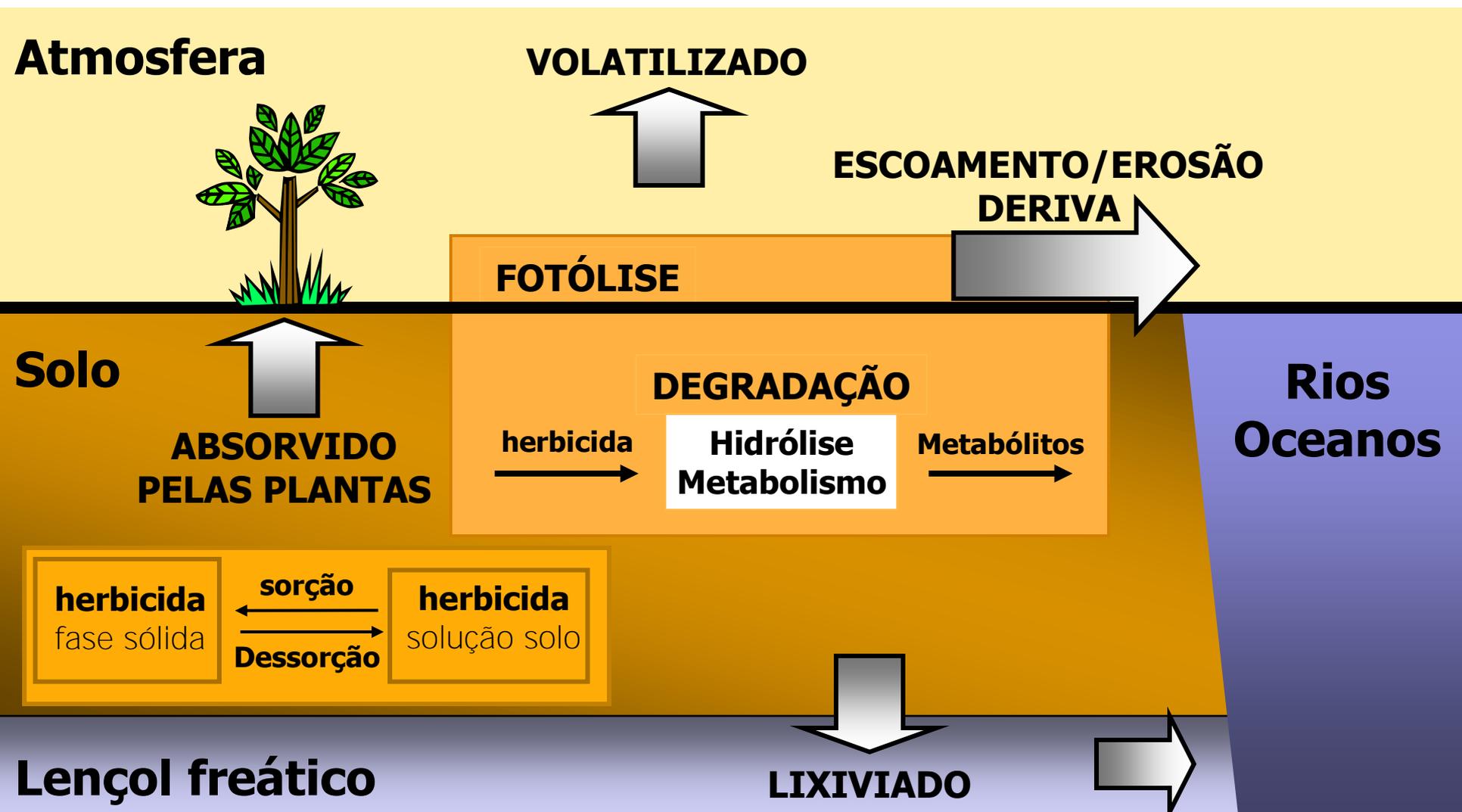
Universidade de São Paulo

Centro de Energia Nuclear na Agricultura
Laboratório de Ecotoxicologia

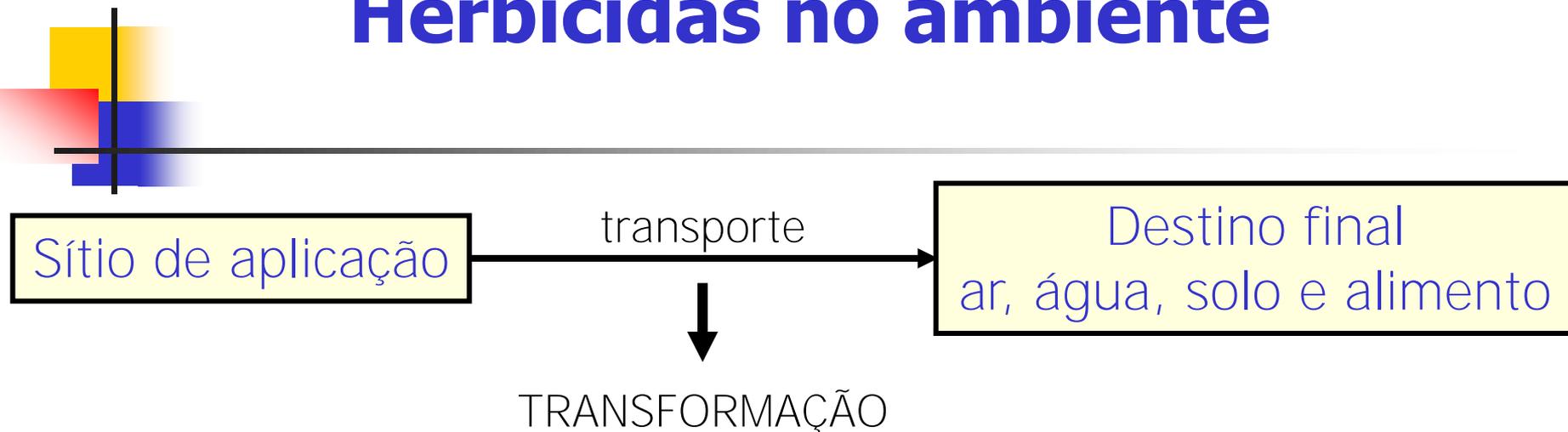
CONCEITOS BÁSICOS PARA O USO DE HERBICIDAS EM SISTEMA SUSTENTÁVEL

Jussara Borges Regitano, Ph.D.

Destino dos herbicidas no ambiente



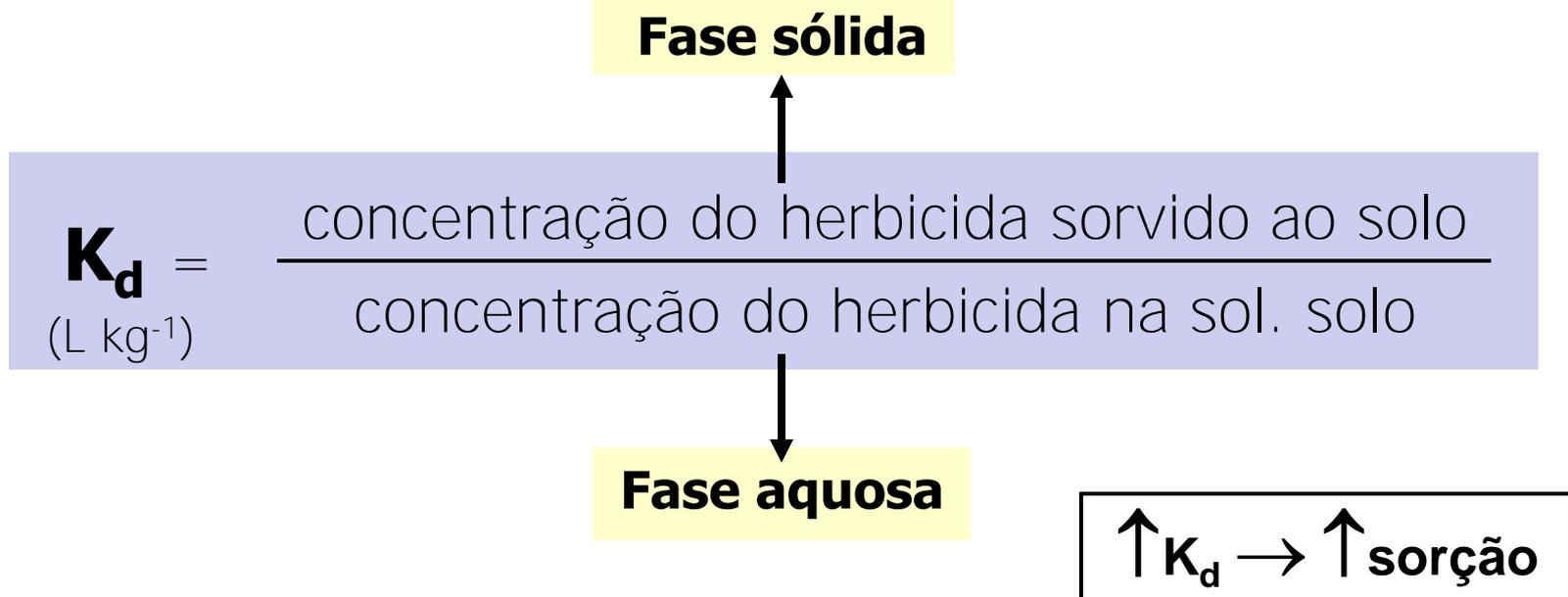
Herbicidas no ambiente



1. Potencial de sorção
2. Velocidade de degradação
3. Condições edafo-climáticas
4. Propriedades físico-químicas do solo e do herbicida

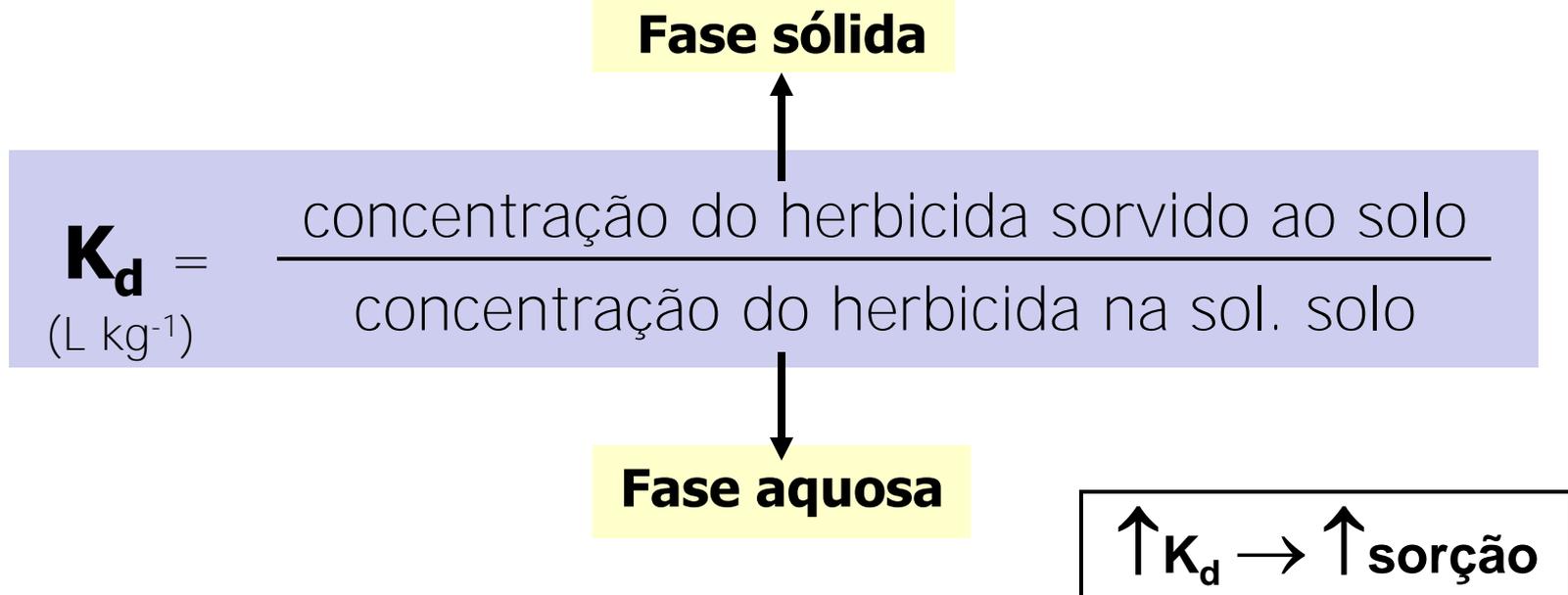
Potencial de sorção

- ◆ Refere-se ao potencial de **retenção** de uma det. molécula junto à superfície do solo



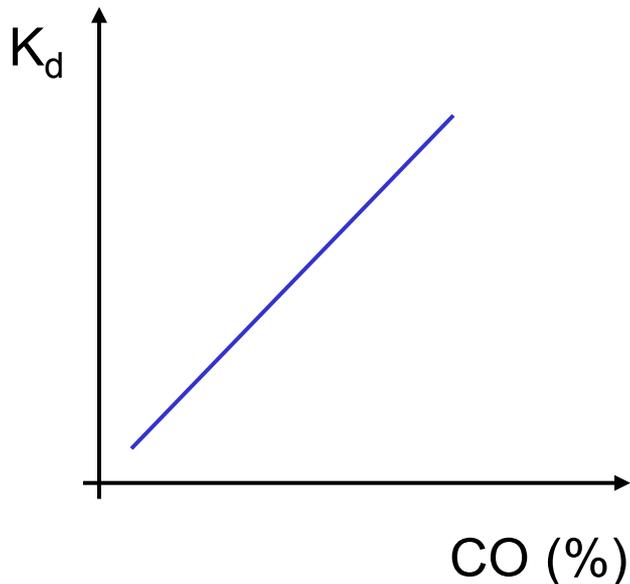
Potencial de sorção

- ◆ Refere-se ao potencial de **retenção** de uma det. molécula junto à superfície do solo



Sorção e teor de C orgânico (CO)

- ◆ Refere-se ao potencial de **retenção** normalizado ao teor de CO do solo.



$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{\text{Teor de CO do solo (\%)}}$$

(L kg⁻¹)

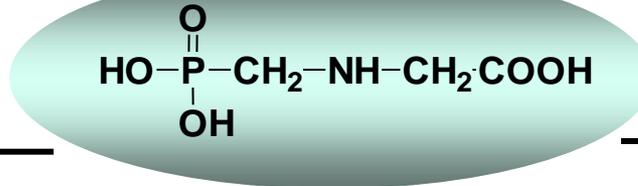
- ◆ Por que?
Afinidade orgânico/orgânico

Solubilidade x Sorção

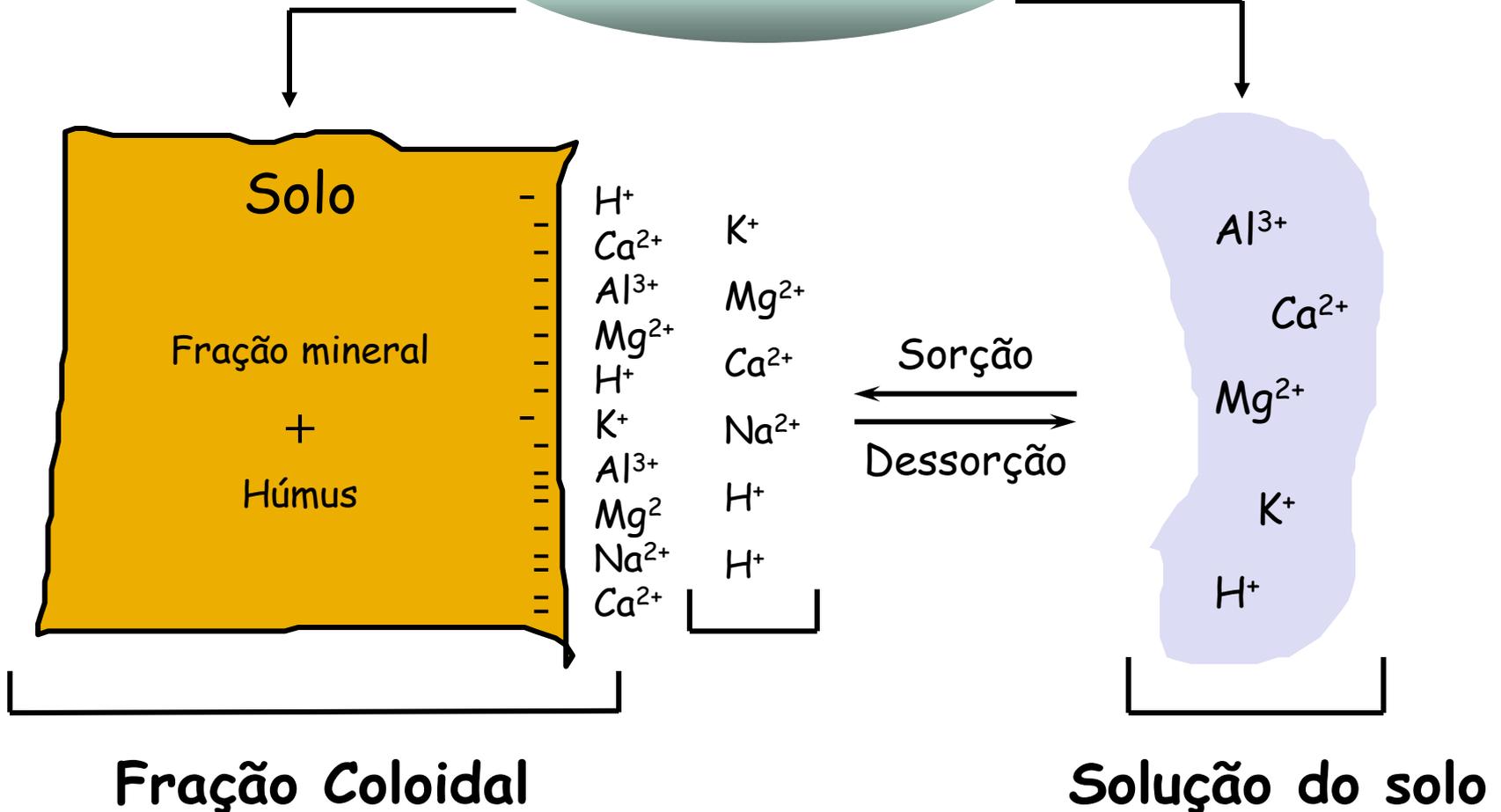
$K_{oc} = >300 \text{ l kg}^{-1}$

$S_w = 11,6 \text{ g l}^{-1}$

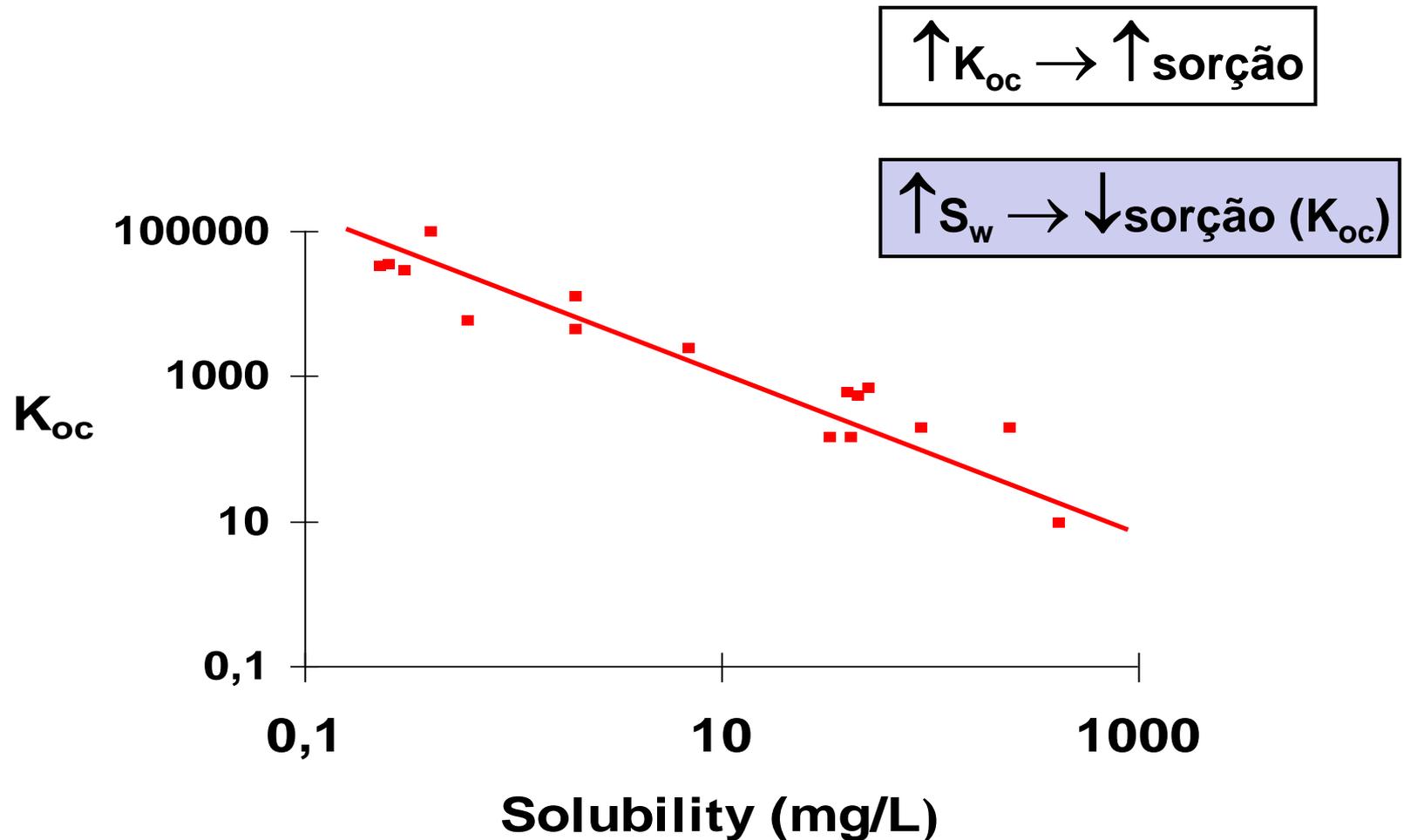
Baixa
solubilidade



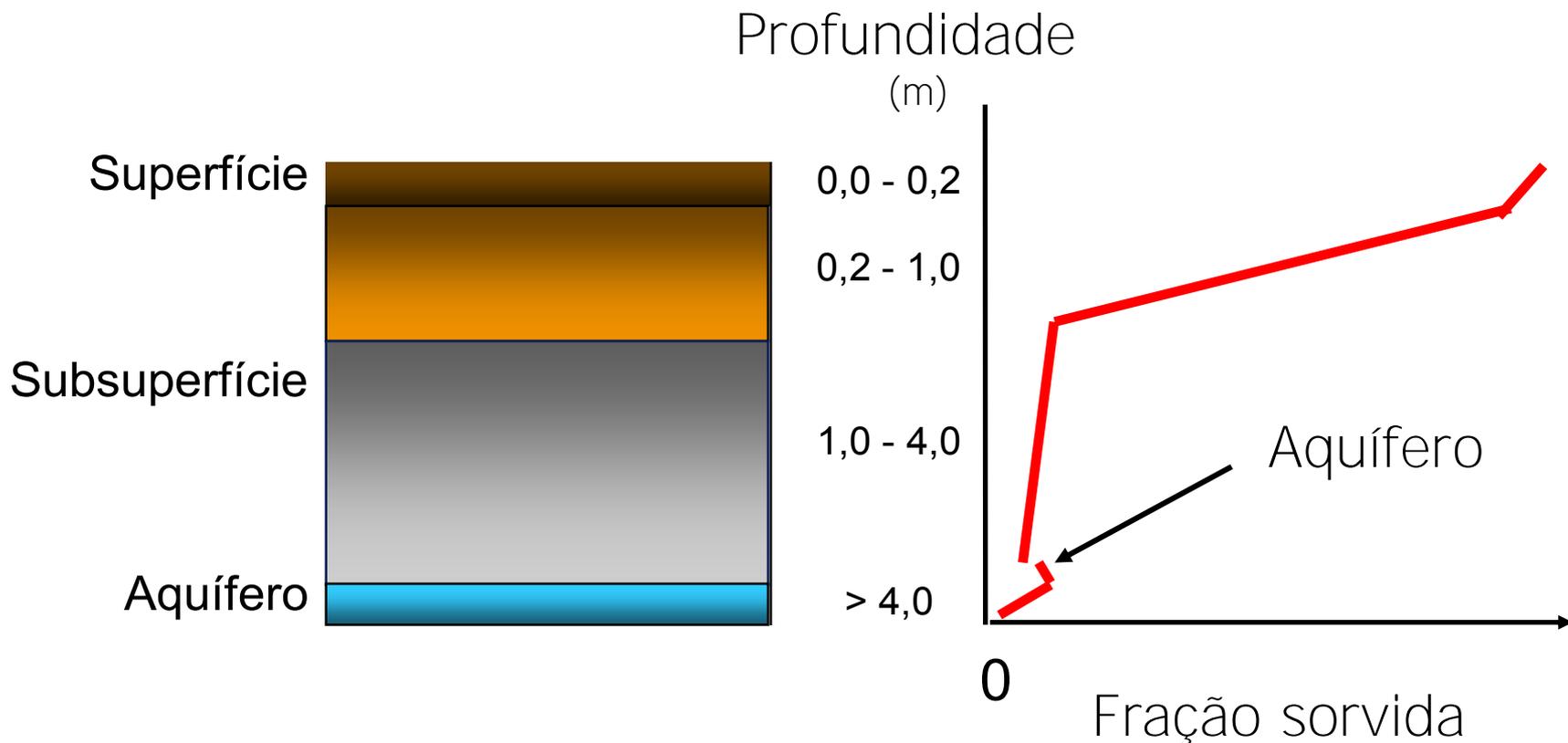
Alta
solubilidade

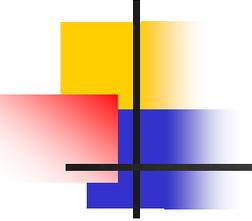


Sorção em f (solubilidade)



Sorção em f (profundidade)





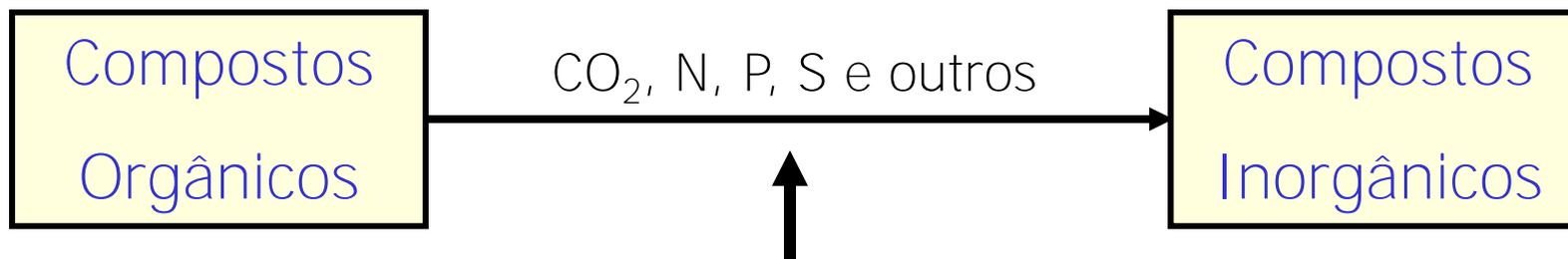
Degradação

- ◆ Refere-se à **transformação** na **estrutura química** da molécula, resultando:
 - Subprodutos (metabólitos) e/ou
 - CO₂ + água (mineralização)
- ◆ **Pode ser:**
 - Abiótica (química):** fotólise, hidrólise, oxi-redução etc.
 - Biótica:** metabolizado por **microrganismos**, plantas etc.

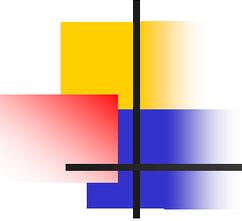
Degradação biótica

BIÓTICA: enzimas promovem a catálise da reação

- Normalmente, promove mudanças extensivas na estrutura e nas propriedades toxicológicas dos herbicidas (ativação ou detoxicação). Pode ser causada por **microrganismos**, plantas e animais.
- Pode levar à completa mineralização do produto

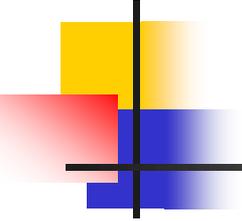


Importante: promove a "detoxicação" do ambiente



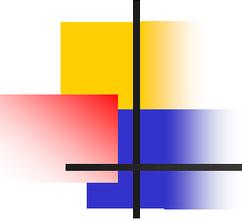
Condições necessárias à biodegradação

- Existir pelo menos 1 organismo capaz de produzir as enzimas necessárias,
- Este organismo precisa estar presente no local de ação,
- O herbicida tem que estar acessível ao organismo,
- Se a enzima de atuação inicial for extracelular, esta precisa estar **disponibilizada**,
- Se as enzimas forem intracelulares, o herbicida terá que atravessar a parede celular do organismo,
- As condições ambientais têm que serem favoráveis, permitindo a proliferação dos organismos potencial/e ativos.



Reações de biodegradação

- 1. Biodegradação:** o herbicida serve como substrato para o crescimento dos microrganismos,
- 2. Cometaabolismo:** o herbicida é transformado por reações metabólicas, mas não serve como fonte de energia para os organismos,
- 3. Polimerização/Conjugação:** moléculas de herbicidas são “conectados” a outras moléculas



Reações de biodegradação

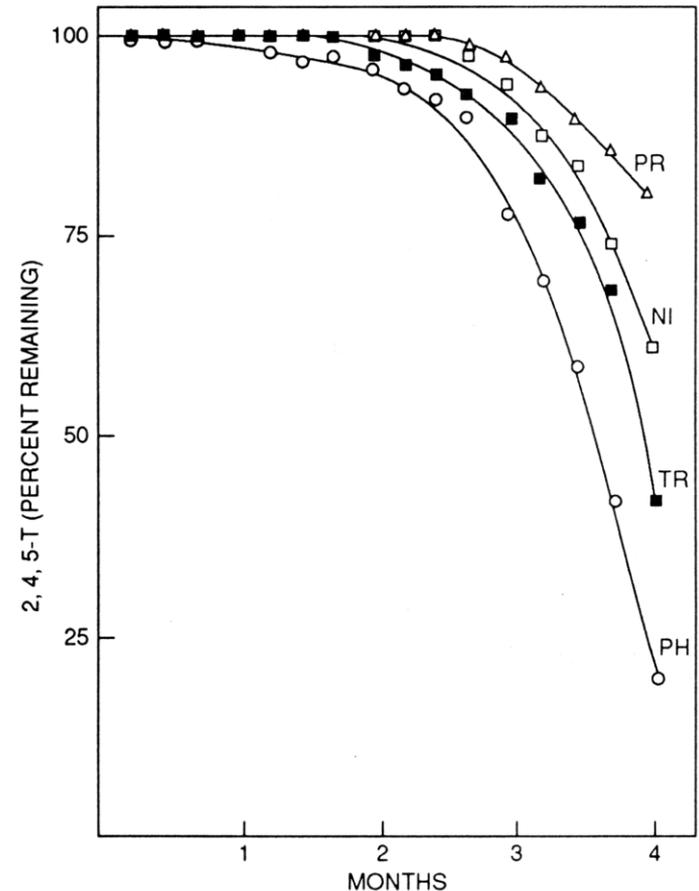
4. Acumulação: o herbicida é acumulado (assimilado) dentro do microrganismo,

5. Efeitos secundários da atividade microbiana: herbicida é transformado devido às mudanças no pH, no potencial redox, etc.

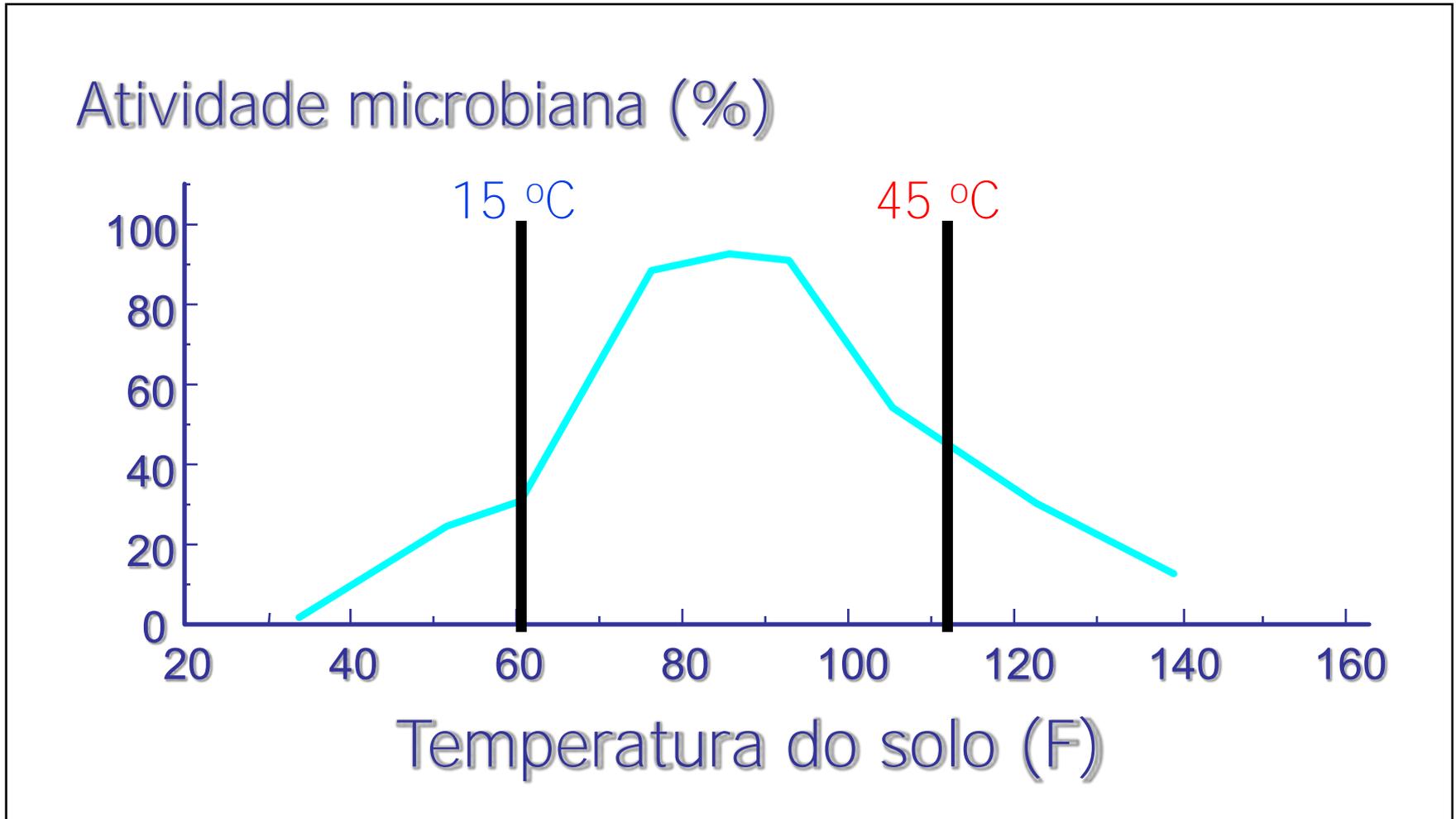
ACLIAMAÇÃO

Período prévio à degradação do herbicida, em que nenhuma transformação do produto é observada. Também conhecido como "período de adaptação" ou "fase-lag".

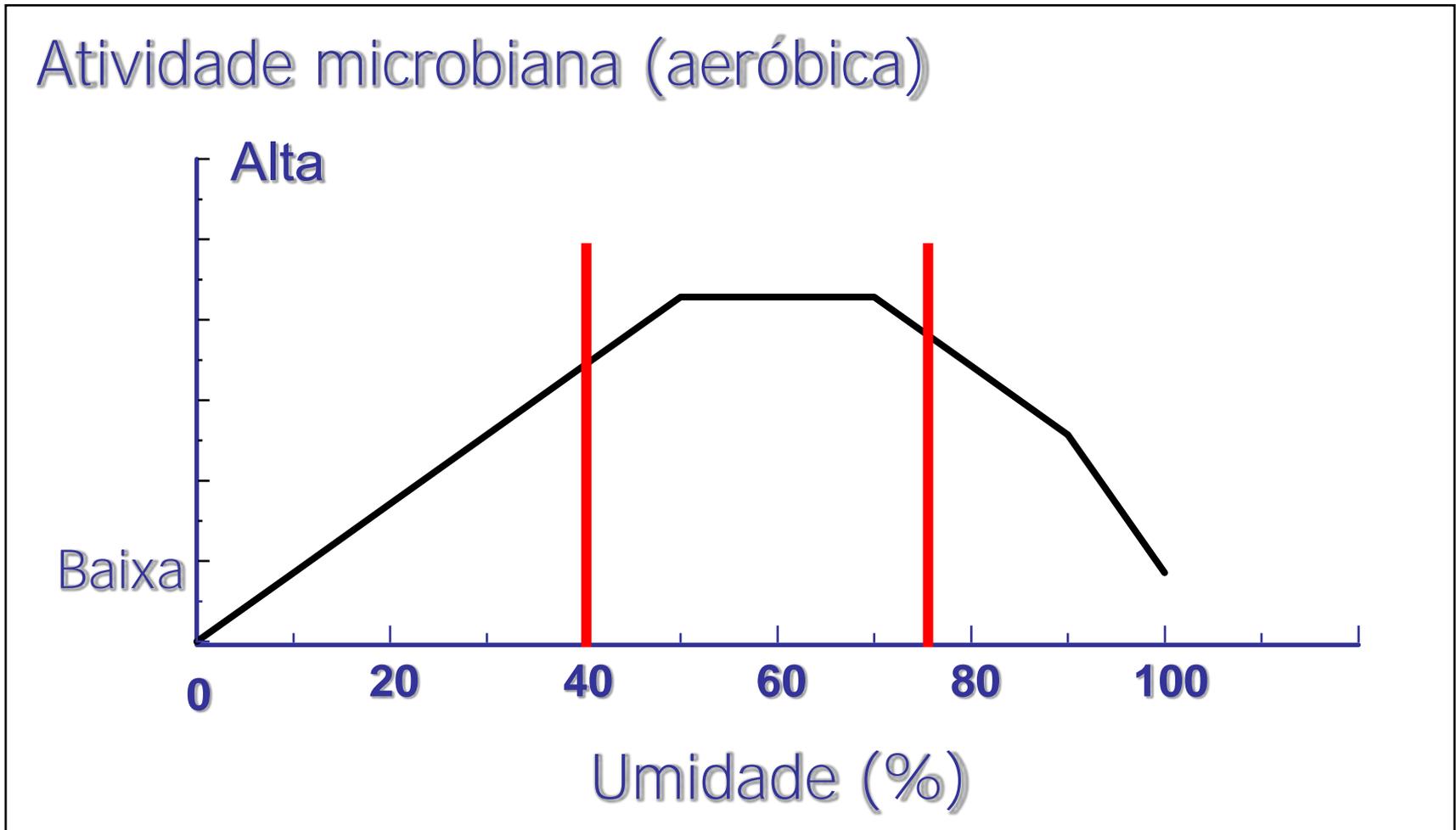
➔ Importante: aumenta o período de exposição do herbicida.



Atividade microbiana em f (temperatura)

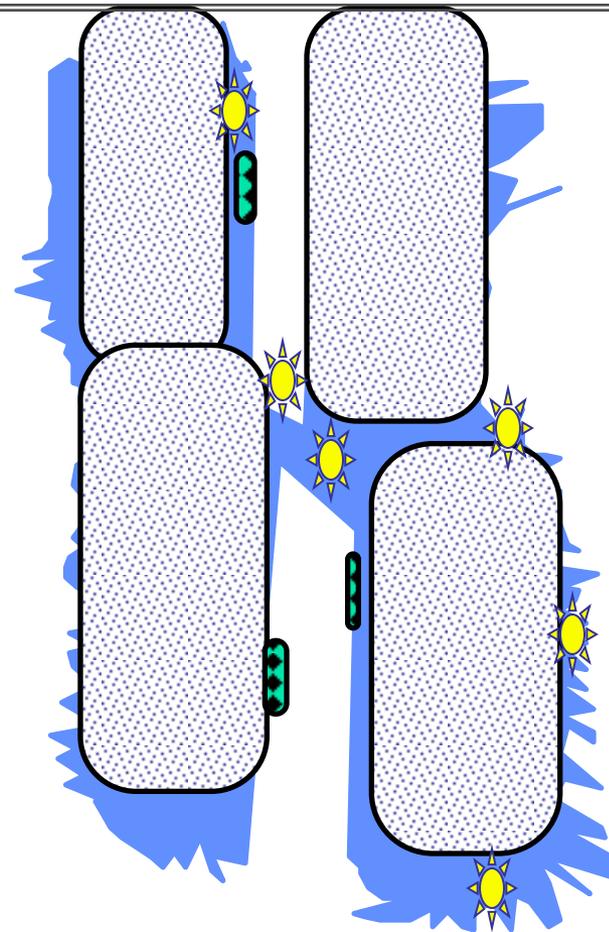
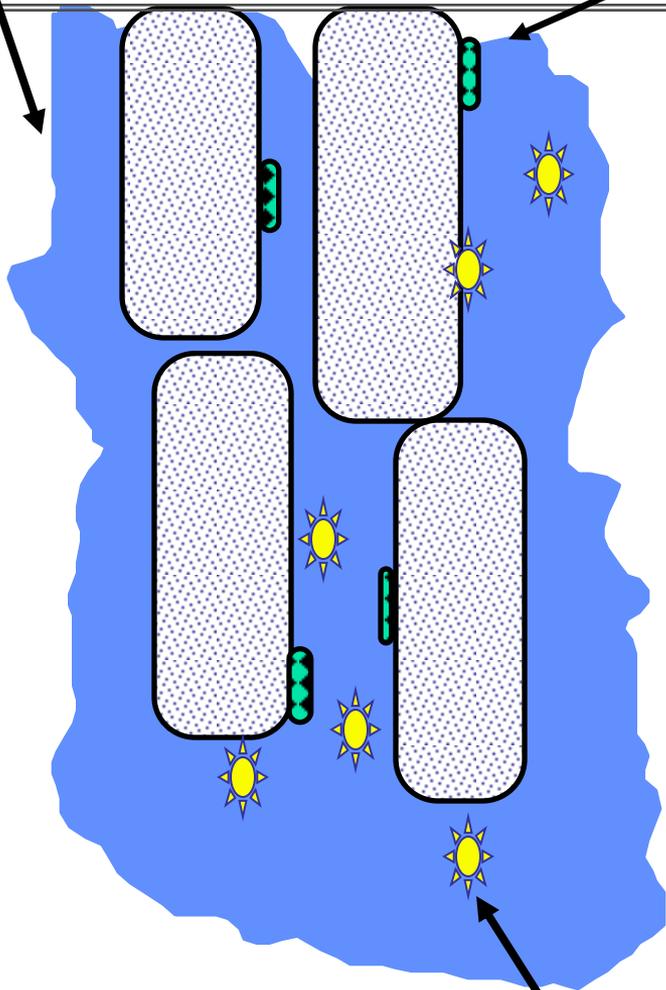


Atividade microbiana em f (umidade)



Filme de água

Colonia

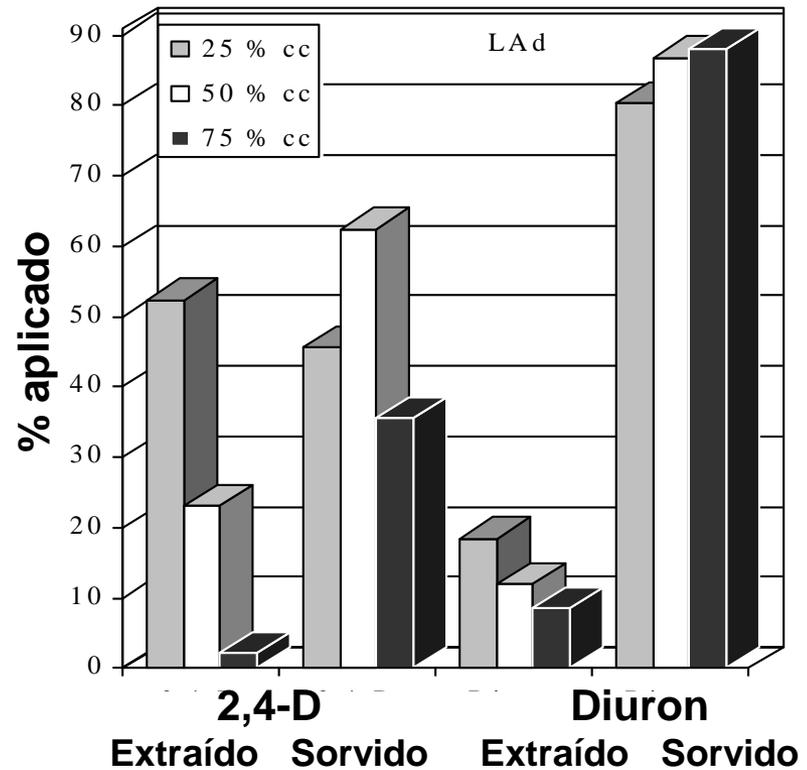
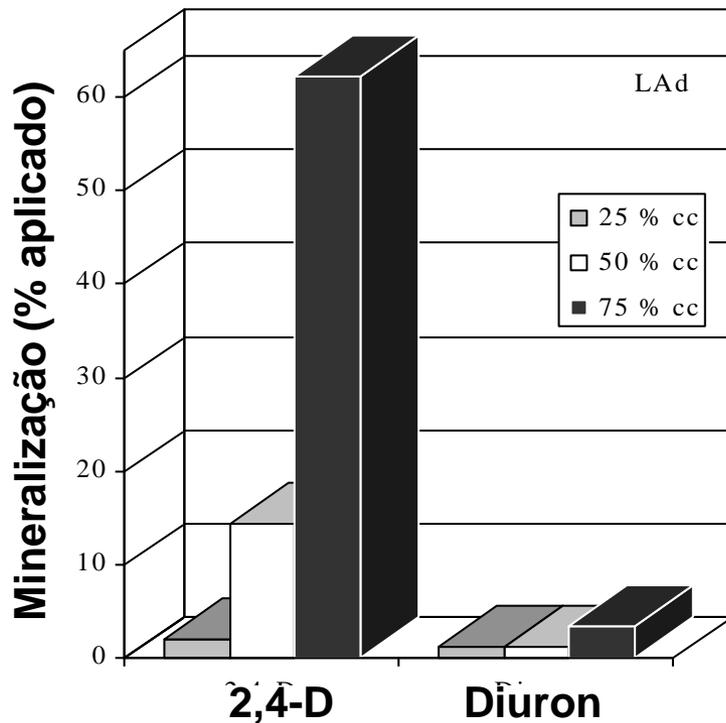


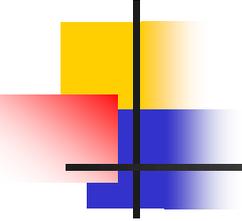
ÚMIDO

herbicida

SECO

Umidade/Sorção/Degradação





Dissipação

- ◆ Refere-se às frações “inativas” e/ou “perdidas” da molécula, em formas distintas àquelas da molécula original.

Abrange:

mineralização e degradação
resíduos ligados

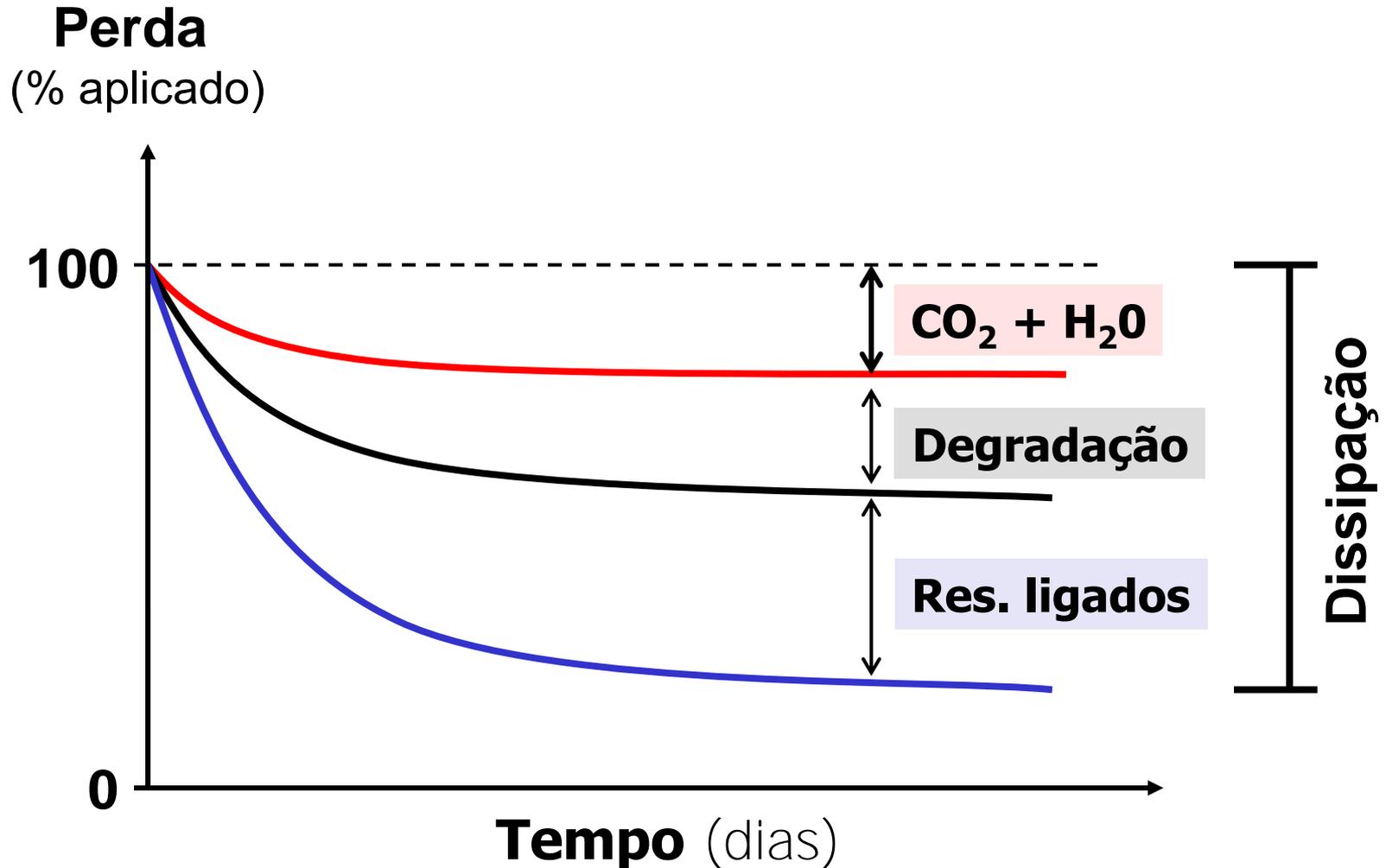
absorção

volatilização

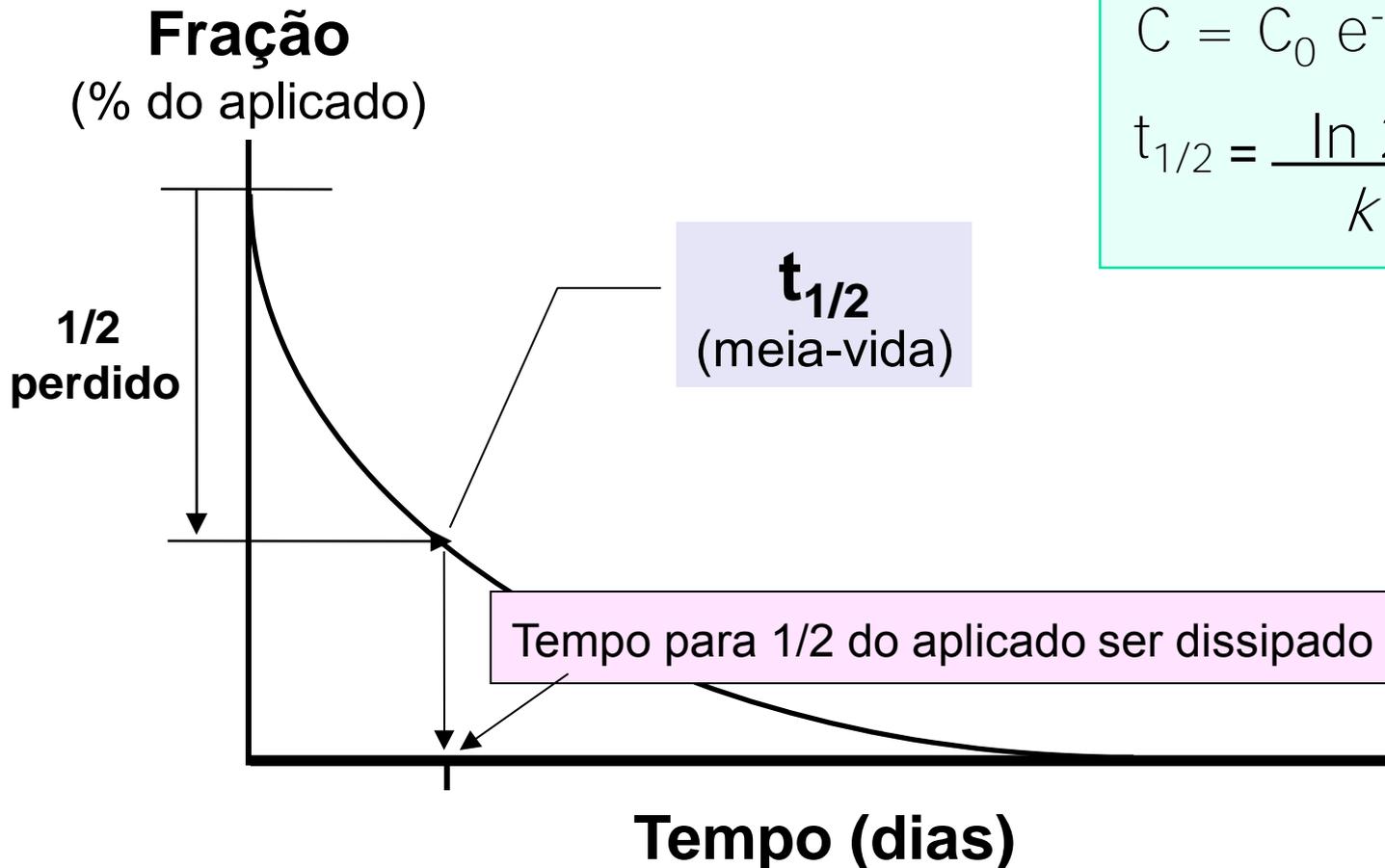
lixiviação

escoamento superficial

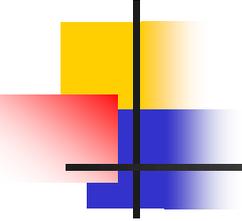
Formas de dissipação



Meia-vida ($t_{1/2}$) de dissipação



$$C = C_0 e^{-k t}$$
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

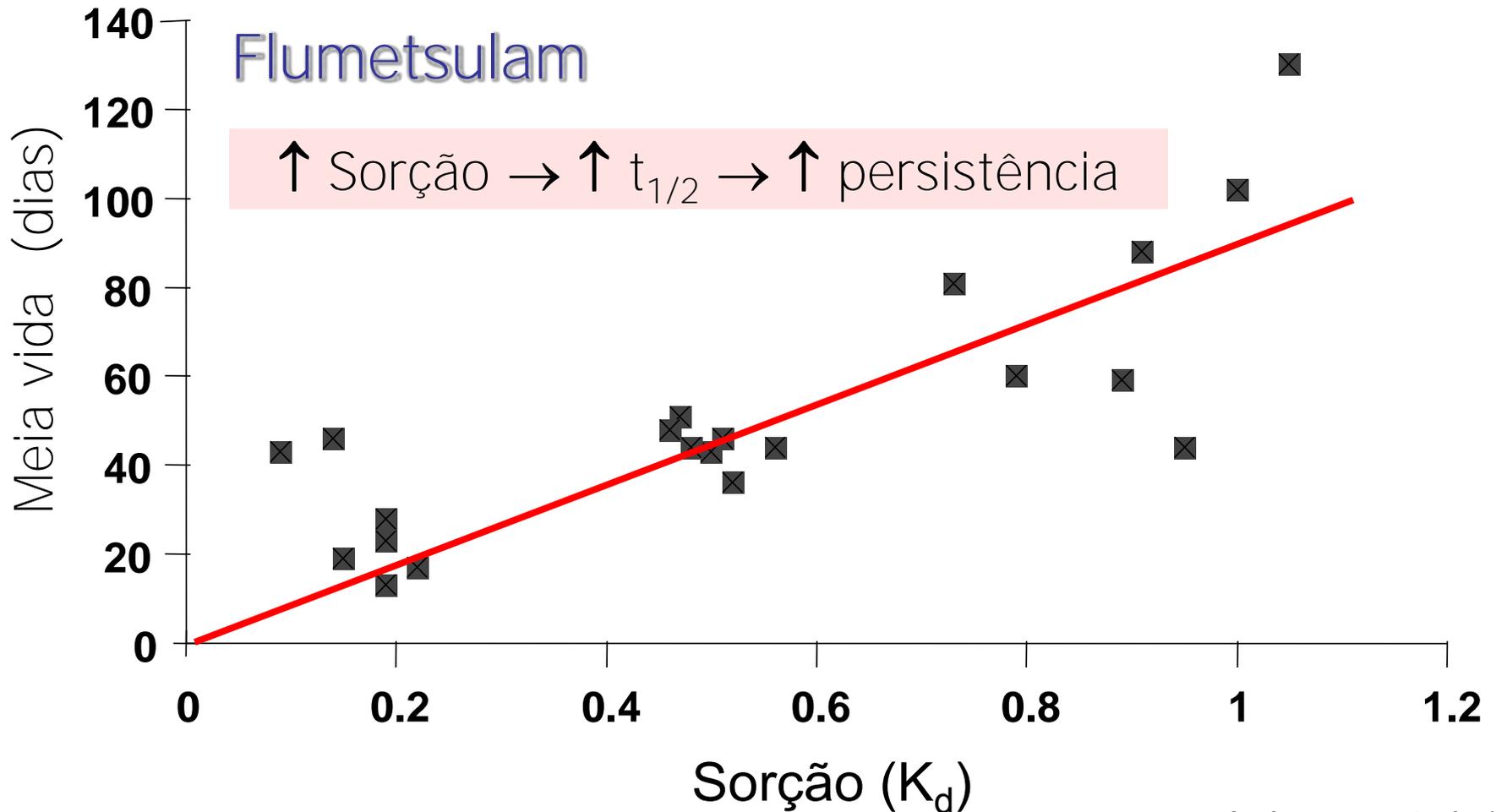


Características desejáveis do herbicida em relação à persistência

O herbicida tem que ser persistente o suficiente para exercer sua função, mas não o bastante para promover efeitos adversos e acumulativos no ambiente!

→ Importância das formulações!

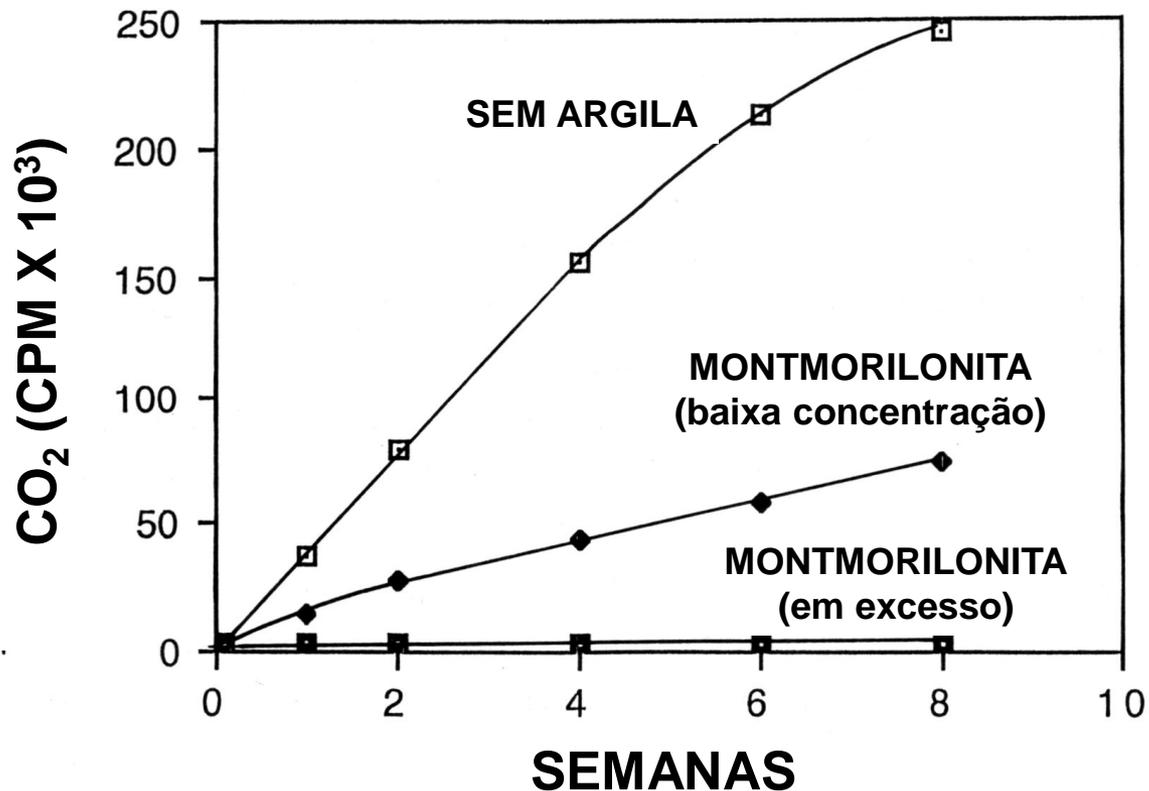
Degradação em f (sorção)

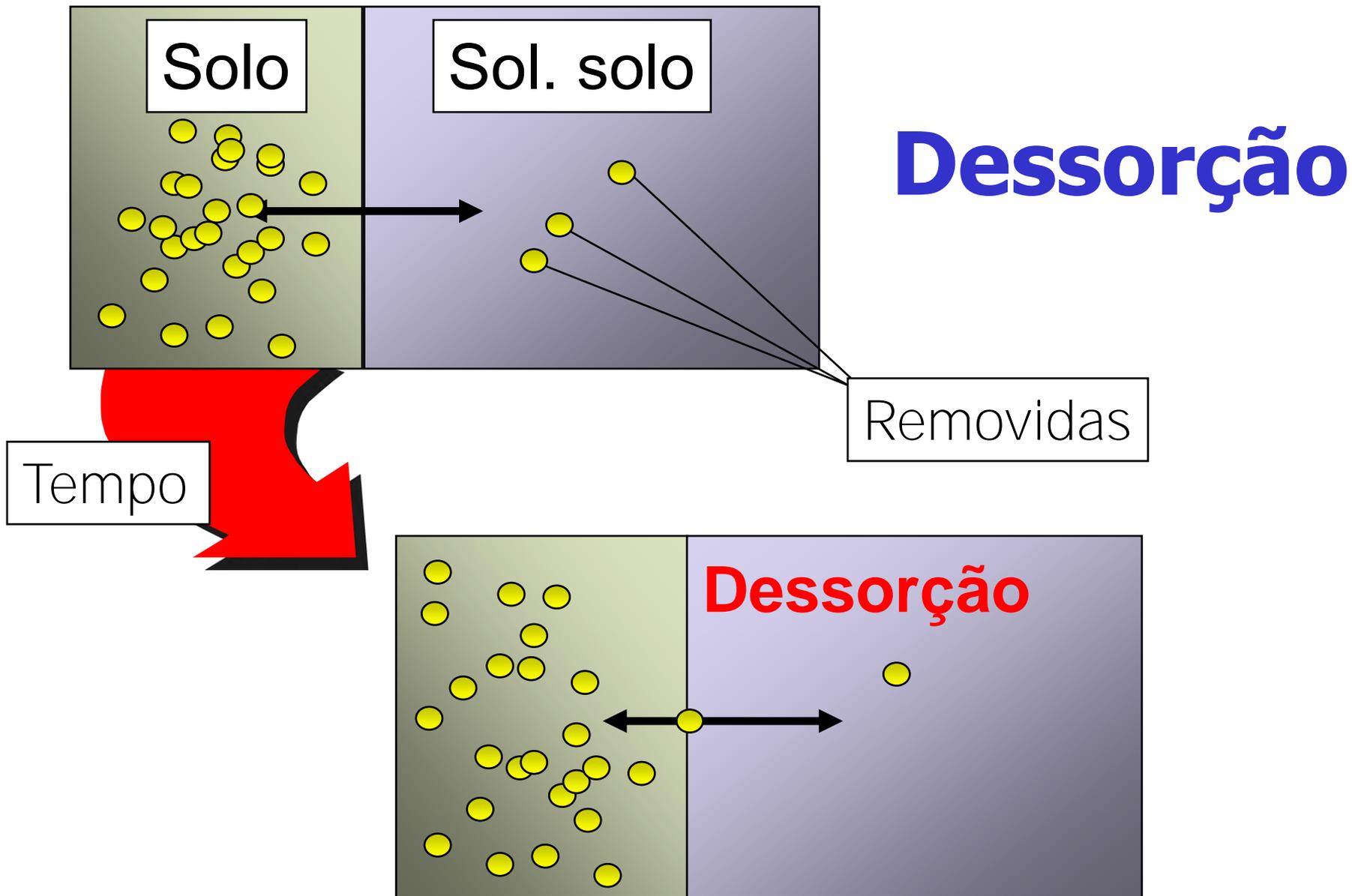


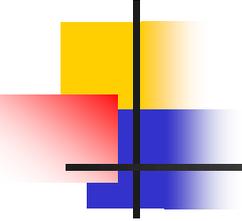
EEFEITO DA SORÇÃO

Mineralização do diquat

Afeta a **biodisponibilidade** do herbicida







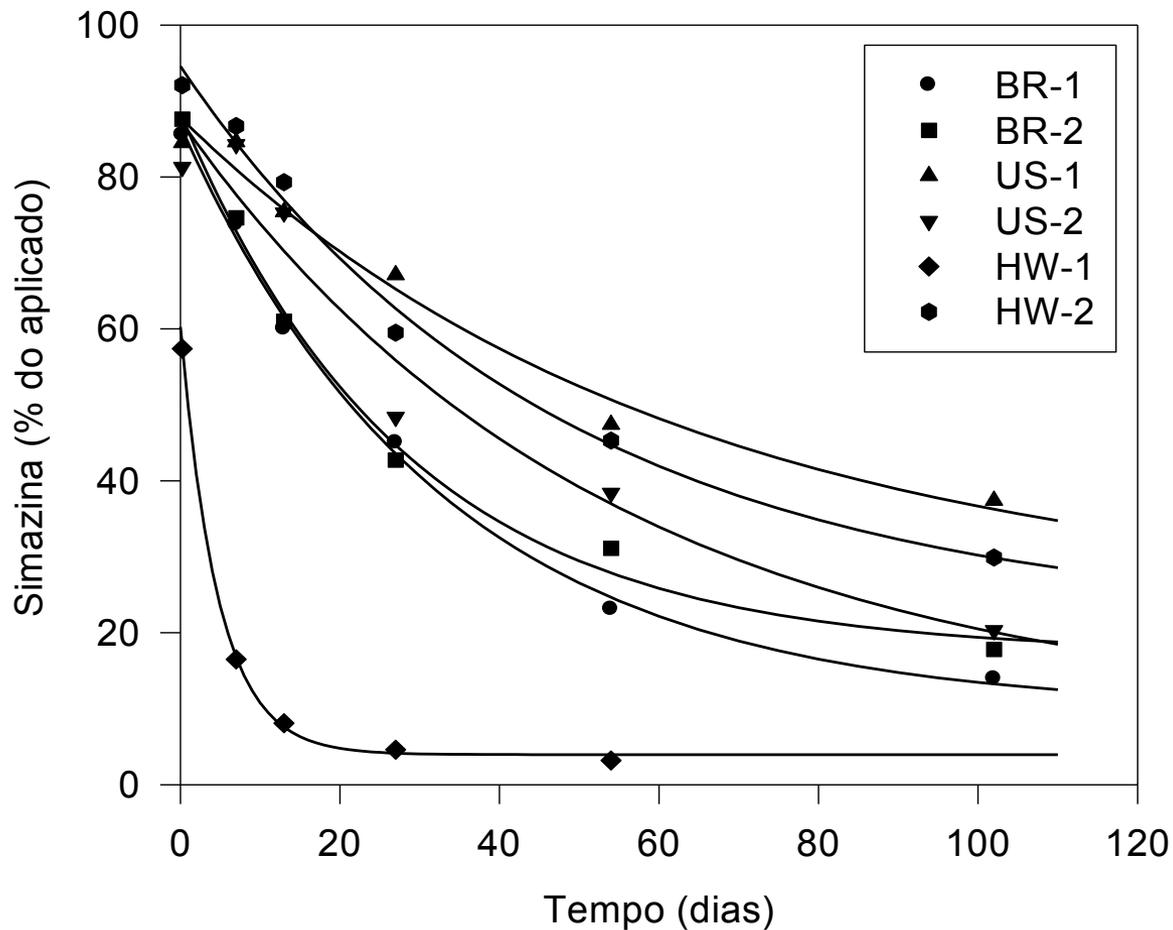
Biodisponibilidade simazina

Propriedades físico-químicas dos solos

Solo	Argila	Silte	Areia	C _{org}	pH	K _d
	%	%	%	%		L kg ⁻¹
BR-1	22	11	67	0,98	5,6	3,6
BR-2	40	8	52	1,34	5,5	4,0
US-1	4	3	93	0,95	6,3	0,7
US-2	19	56	25	2,26	6,3	3,6
HW-1	15	66	19	2,62	8,0	6,2
HW-2	*	*	*	*	5,5	1,0

* Amostra de solo em re-análise

Dissipação da simazina



Solos	$t_{1/2}$	DT_{50}
dias.....	
BR-1	30,4	21,3
BR-2	34,9	22,0
US-1	75,4	55,5
US-2	45,1	34,0
HW-1	4,1	1,0
HW-2	55,3	44,3



Envelhecimento da simazina

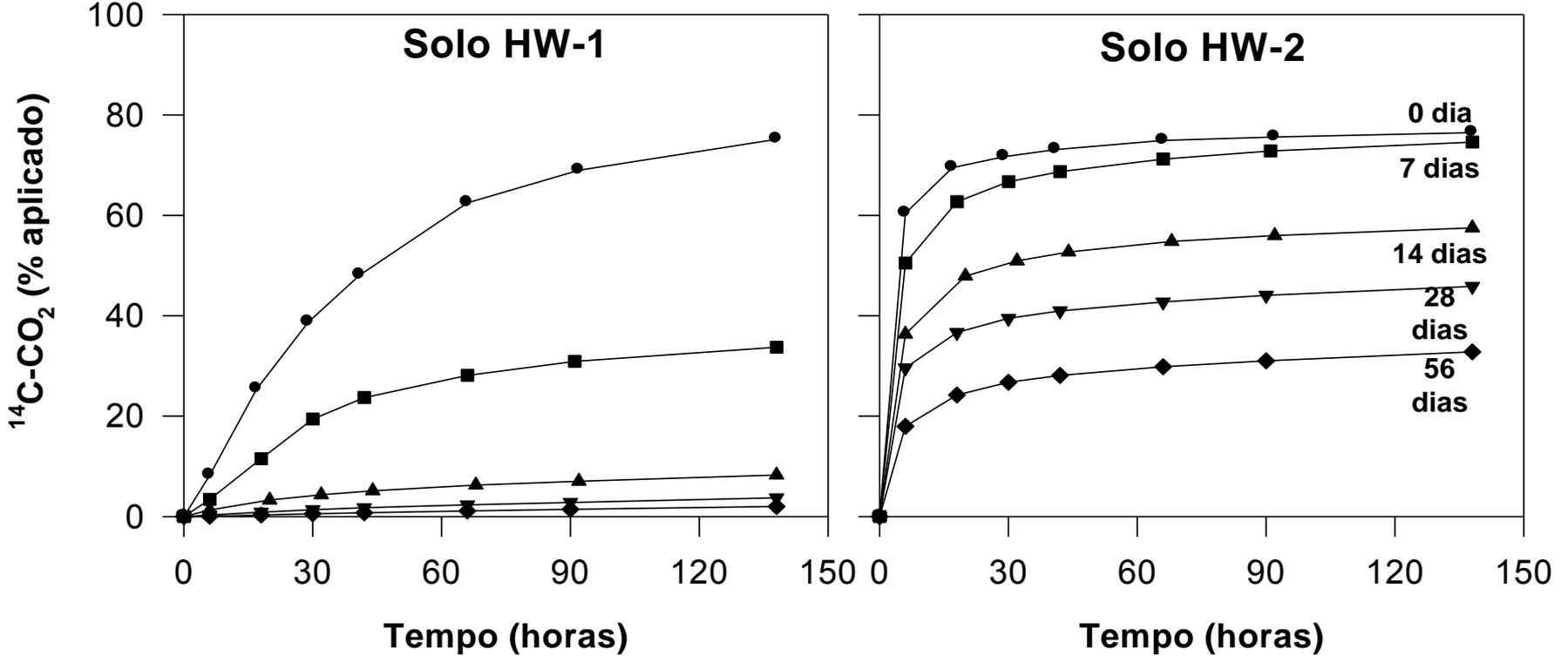
Valores de K_d^{ap} determinados para o herbicida simazina nos diferentes períodos de incubação.

Tempo	Valores de K_d^{ap}					
	BR-1	BR-2	US-1	US-2	HW-1	HW-2
dias L kg ⁻¹					
0	3,7	4,0	0,5	3,0	7,0	1,0
7	8,1	10,3	1,0	5,2	-	1,9
13	8,4	9,5	0,9	4,7	-	2,0
27	9,3	8,2	1,2	3,4	-	2,0
54	14,7	14,6	1,1	6,7	-	3,4
102	25,5	17,2	1,3	8,1	-	3,5

Biodegradação real (Pseudomonas)

$^{14}\text{C-CO}_2$ (% aplicado)

0 dia
7 dias
14 dias
28 dias
55 dias





Características do Plantio direto

◆ Plantio direto (ou cultivo mínimo) x Plantio convencional

- Adotado com objetivo de reduzir erosão do solo
- Diminui o uso de herbicidas a longo prazo
- Maior teor de MO na superfície (até 1,5 cm)
(↑ Sorção e ↑ atividade microbiana e a biomassa)
- Presença da palhada (restos culturais)
- Maior teor de água em superfície
- ~~↑ Taxa de biodegradação dos herbicidas~~

Lixiviação X Escoamento superficial



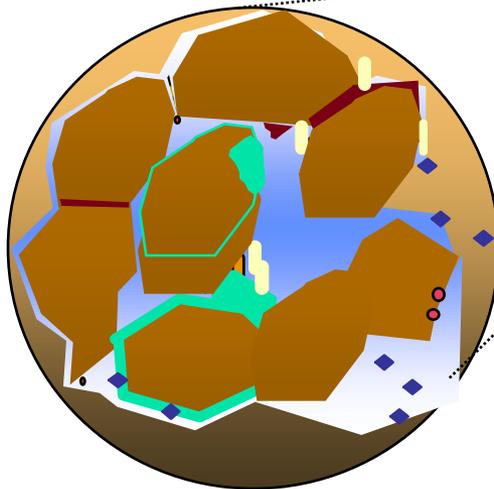
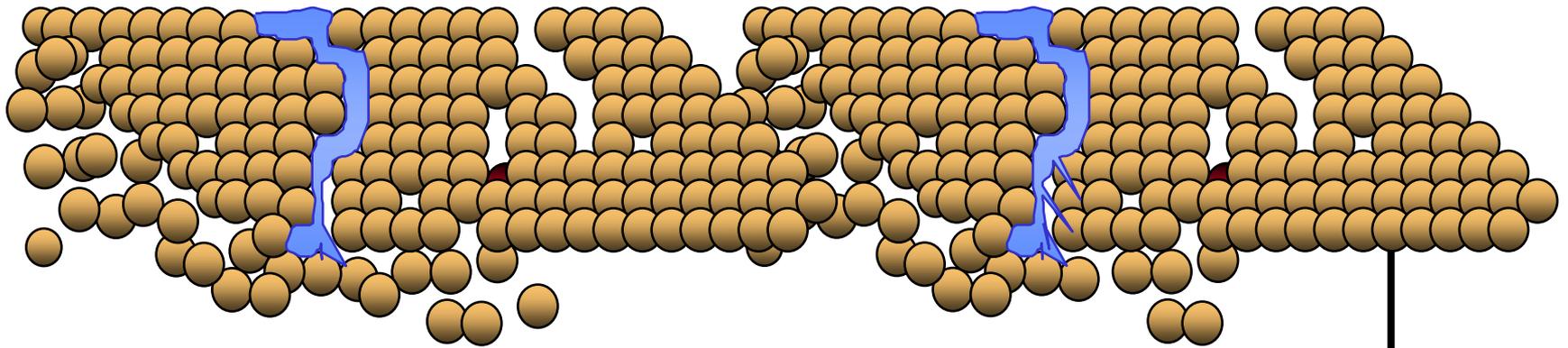
- ◆ **Lixiviação:** refere-se ao **movimento vertical** do herbicida, pela ação da água.
- ◆ **Escoa/o superficial:** refere-se ao **movimento horizontal** do herbicida, pela ação da água.

Em ambos os casos, o herbicida pode ser carregado:

- "livre" na solução do solo
- "sorvido" junto aos sedimentos

Natureza dos Solos

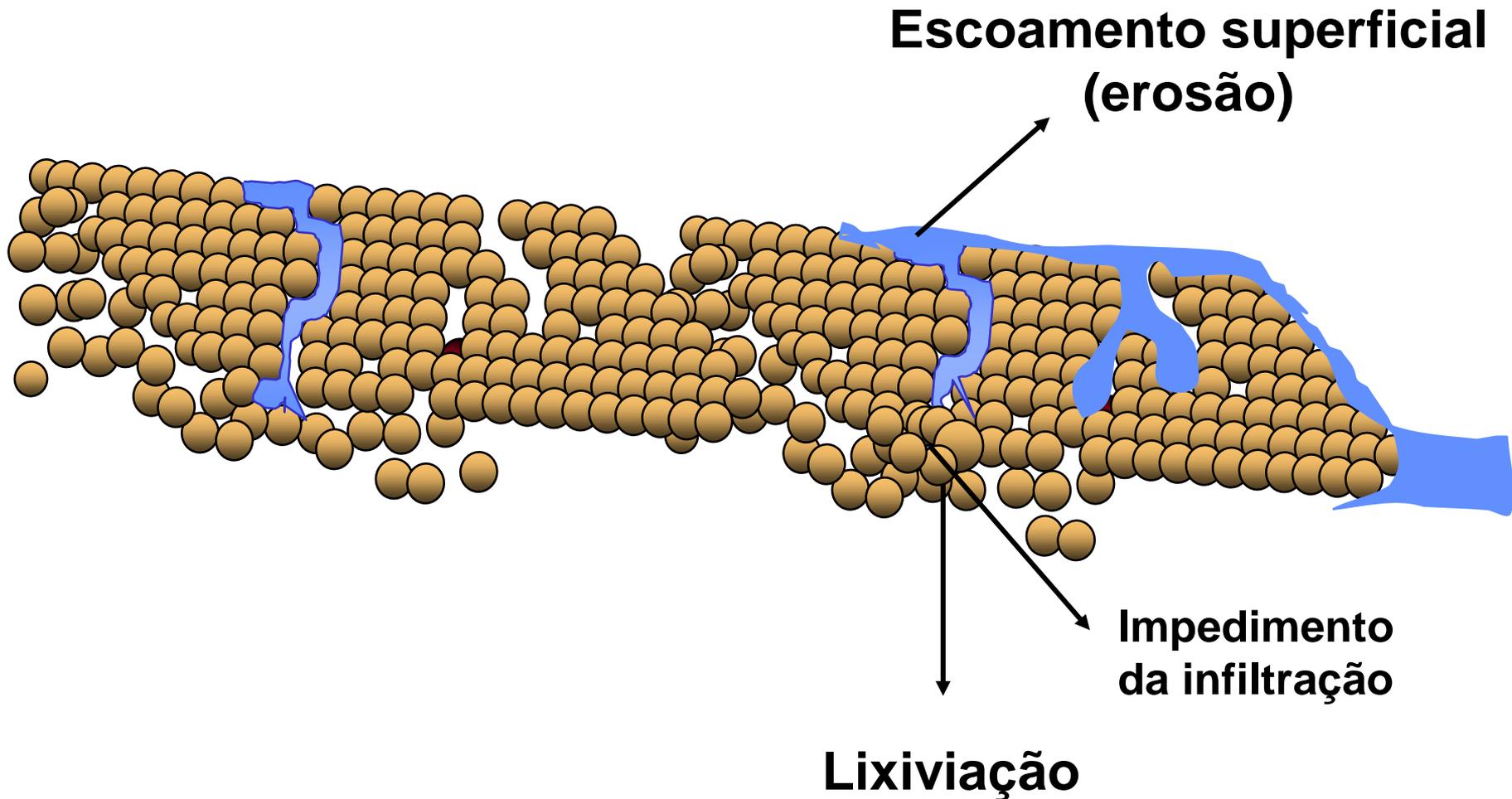
Coleção de agregados conectados



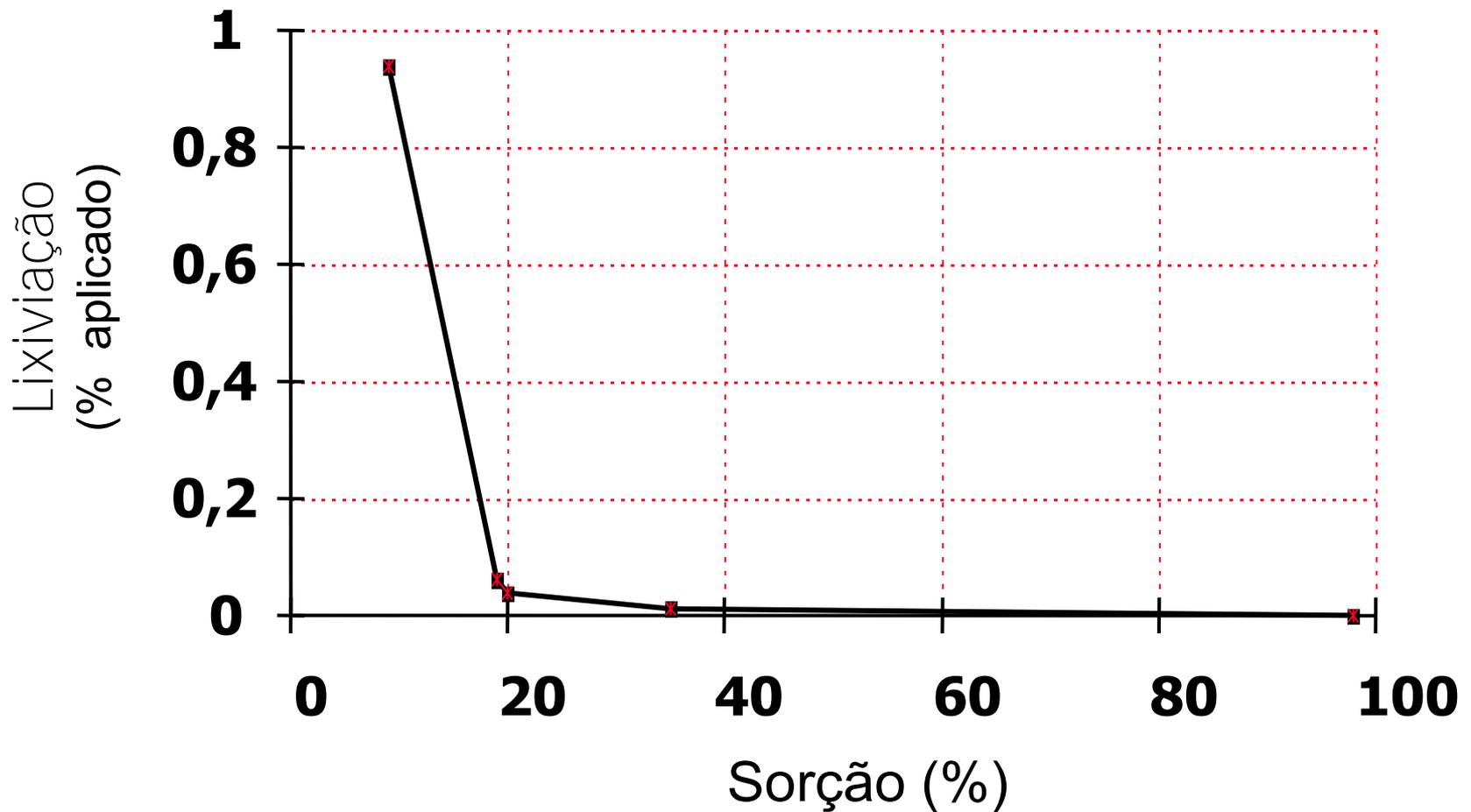
Agregados do solo

Natureza dos Solos

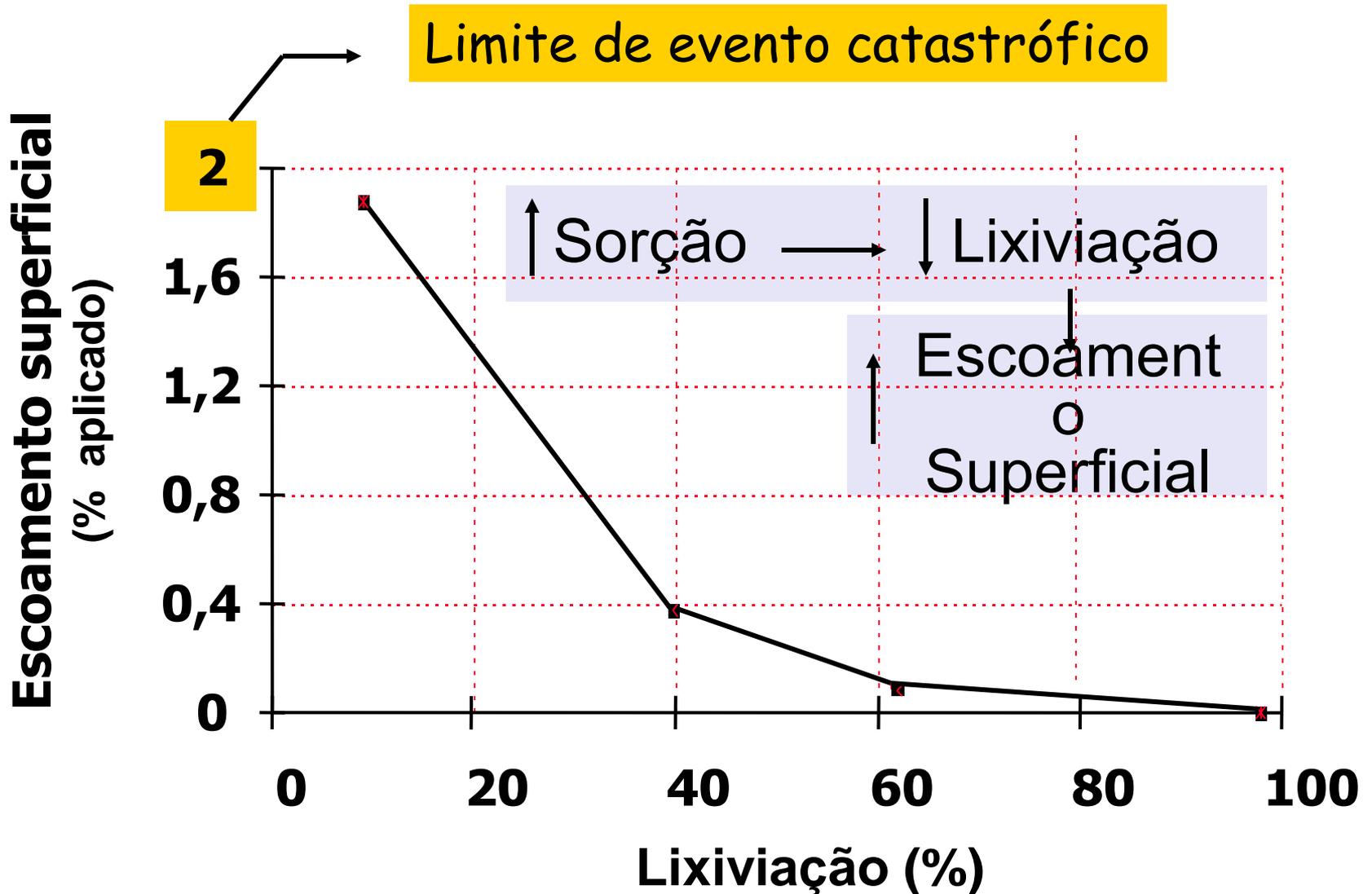
Coleção de agregados conectados

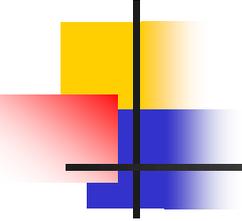


Lixiviação em f (sorção)



Lixiviação x Escoamento superficial





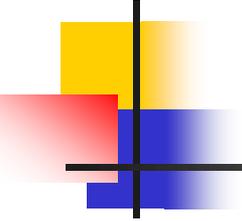
Comercialização de herbicidas no Estado do Paraná

Miriam Inoue/Rubem Silvério - UEM

- **Ano da coleta dos dados:** 2000
- **Herbicida comercializado:** 15283,2 ton de i.a.
(68% total de herbicidas)
- **Áreas milho e soja:** 2,79 e 2,78 milhões de ha
- **Parâmetros levantados (mobilidade):** K_{oc} e $t_{1/2}$

Comercialização de herbicidas no Paraná

Herbicida	Total comercializado		60,8 %
	ton i.a.	%	
Glifosato	4562	29,8	60,8 %
Atrazina	3076	20,1	
2,4-D	1659	10,9	
Sulfosate	632	4,1	
Simazina	568	3,7	
Trifluralina	551	3,6	
MSMA	437	2,6	
Metolaclor	388	2,5	
Diuron	362	2,4	
Ametrina	300	2,0	
Paraquat	236	1,5	
Alaclor	198	1,3	
Bentazon	126	0,8	
Imazaquin	119	0,8	
Acetoclor	98	0,6	
Cloransulam-metil	89	0,6	
Fomesafen	86	0,6	
Outros	932	6,1	

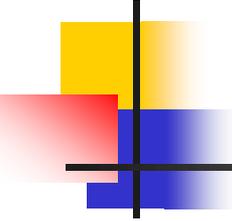


Critérios de mobilidade:

◆ GUS (Groundwater Ubiquity Score)

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

- **GUS < 1,8** - não lixiviável
- **GUS > 2,8** - lixiviável
- **1,8 < GUS < 2,8** - intermediário



Critérios para mobilidade:

- ◆ **CDFA (California Dep. of Food and Agric.)**

$K_{oc} < 512 \text{ L kg}^{-1}$ e $t_{1/2} > 11$ dias - lixiviável

- ◆ **Cohen et al. (1984)**

$K_{oc} < 300 \text{ L kg}^{-1}$ e $t_{1/2} > 21$ dias - lixiviável

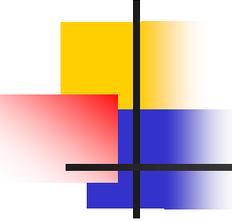
$K_{oc} > 500 \text{ L kg}^{-1}$ e $t_{1/2} < 14$ dias - não lixiviável

Mobilidade dos herbicidas

Herbicidas	K_{oc}	t_{1/2}	GUS	CDFA	Cohen
Glifosato	24000	47	NL	-	-
Atrazina	100	60	L	L	L
2,4-D	60	10	IN	-	-
Sulfosate	57000	-	NL	-	-
Simazina	<97	22	IN	L	L
Trifluralina	7000	45	NL	-	-
MSMA	7000	185	NL	-	-
Metolaclor	200	195	L	L	L
Diuron	480	90	IN	L	-

Mobilidade dos herbicidas

Herbicidas	K_{oc}	t_{1/2}	GUS	CDFA	Cohen
Ametrina	300	60	IN	L	L
Paraquat	1000000	1000	NL	-	-
Alaclor	124	80	L	L	L
Bentazon	34	20	L	L	-
Imazaquin	20	60	L	L	L
Acetoclor	55	20	L	L	-
Cloransulan-m	485	9	NL	-	-
Fomesafen	60	100	L	L	L



Critérios para escoamento superficial:

◆ Goss (1992)

- $K_{oc} \geq 1000$ e $t_{1/2} \geq 40$ dias
- $K_{oc} \geq 500$, $t_{1/2} \geq 40$ dias e $S_w \leq 0,5 \text{ mg l}^{-1}$
- Transporte associado a sedimentos

◆ Leonard (1990)

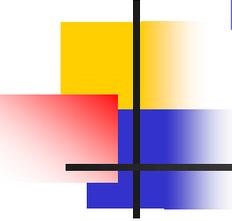
- $S_w > 30 \text{ mg l}^{-1}$
- chuva logo após aplicação ($> 10 \text{ mm}$, 14 d)
- Transporte "livre" em solução (na água)

Escoamento dos herbicidas

Herbicidas	K_{oc}	t_{1/2}	S_w (mg l ⁻¹)	Goss
Glifosato	24000	47	11600	ES
Atrazina	100	60	33	-
2,4-D	60	10	890-45000	-
Sulfosate	57000	-	-	ES
Simazina	<97	22	6,2	-
Trifluralina	7000	45	0,22	ES
MSMA	7000	185	-	ES
Metolaclor	200	195	488	-
Diuron	480	90	42	ES

Escoamento dos herbicidas

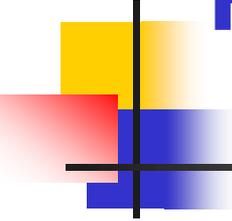
Herbicidas	K_{oc}	t_{1/2}	S_w (mg l ⁻¹)	Goss
Ametrina	300	60	200	-
Paraquat	1000000	1000	700000	ES
Alaclor	124	80	170	-
Bentazon	34	20	-	-
Imazaquin	20	60	60	-
Acetoclor	55	20	233	-
Cloransulam-m	485	9	3	ES
Fomesafen	60	100	50	-



Fatores que afetam o escoamento superficial dos herbicidas

◆ Climáticos:

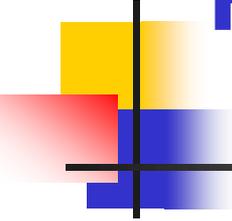
- Intervalo de chuva em relação à aplicação:
- Intensidade de chuva: chuva > infiltração
- Duração da chuva: lavagem folhas e lixiviação
- Tempo de ocorrência da erosão: antes, ↑ escoamento



Fatores que afetam o escoamento superficial dos herbicidas

◆ Solo:

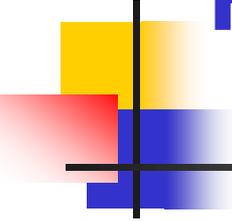
- Textura e mat.orgânica: solo com text. fina:
↓ infiltração, ↓ tempo para escoar/o e ↑ escoar/o
- Compactação: ↓ infiltração, ↓ tempo e ↑ escoar/o
- Teor de água: ↓ tempo, ↑ escoar/o
- Declividade: ↑ erosão, ↑ escoar/o
- Grau de agregação: melhor, ↑ infiltr., ↓ escoar/o



Fatores que afetam o escoamento superficial dos herbicidas

◆ Pesticida:

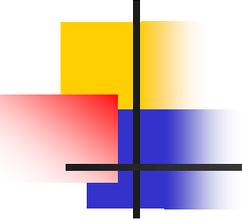
- Solubilidade: ↑ lixiviação e ↓ escoamento
- Sorção: ↓ lixiviação e ↑ escoamento
- Persistência: ↑ tempo de residência, ↑ escoamento
- Formulação: Pó molhável, líquida > granular
- Dose de aplicação: ↑ escoamento
- Local de aplicação: incorporação ↓ escoamento



Fatores que afetam o escoamento superficial dos herbicidas

◆ Práticas de manejo

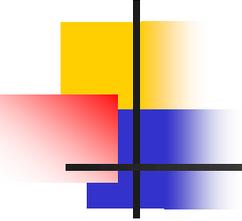
- Controle da erosão: ↓ transporte, ↓ escoamento
- Restos culturais:
 - ↑ tempo, ↓ vol. água, ↓ erosão, ↓ escoamento
 - ↑ S_w , chuva intensa, lavagem direto, ↑ escoamento
- Linhas de contorno vegetada: ↑ infiltr., deposição de sedimentos, ↓ erosão, ↓ escoamento
- Plantio direto: ↓ escoamento



Plantio convencional e Qualidade da água

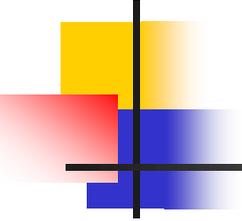
◆ Aração:

- Destrói os macroporos "ativos" (↓ fluxo preferencial)
- Altera suas propriedades (tortuosidade e continuidade)
- Altera propriedades do solo (condutividade hidráulica)
- ↑ tempo de percolação (redistribuição às paredes)
- ↓ lixiviação e ↑ escoamento superficial



Plantio direto e Qualidade da água

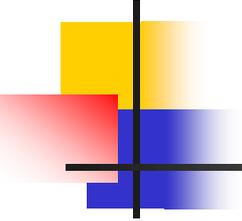
- ◆ **Plantio direto:** proporciona ↑ [herbicidas] em águas percoladas, rasas e de drenagem.
 - Mantém integridade dos macroporos
 - Presença da palhada: ↓ impacto da gota
 - ↓ tempo de percolação (+ rápido o fluxo)
 - ↑ lixiviação e ↓ escoamento superficial



Plantio direto e Qualidade da água

◆ Casos contrários: ↑ escoamento superficial

- Moléculas com ↑ S_w ($> 30 \text{ mg l}^{-1}$)
- Aplicadas sobre os restos culturais (palha)
- Ocorrência de chuva logo após a aplicação (14 d)
- Chuvas intensas
- ↑ teor de água no solo
- ↓ taxa de infiltração (compactação ou solo argiloso)



Conclusões:

- ◆ Necessidade de estabelecer a **persistência** ($t_{1/2}$) e a **sorção** (K_d) dos herbicidas sob condições **brasileiras de clima e solo**,
- ◆ Necessidade de **monitorar a qualidade da água** (sub e superficial), devido ao uso intenso de herbicidas,
- ◆ **No Brasil**: 60 % de latossolos (> 4 m de prof.), chuvas intensas e menor duração da palhada (Cerrados) → **maiores cuidados com problemas de erosão e escoamento superficial**