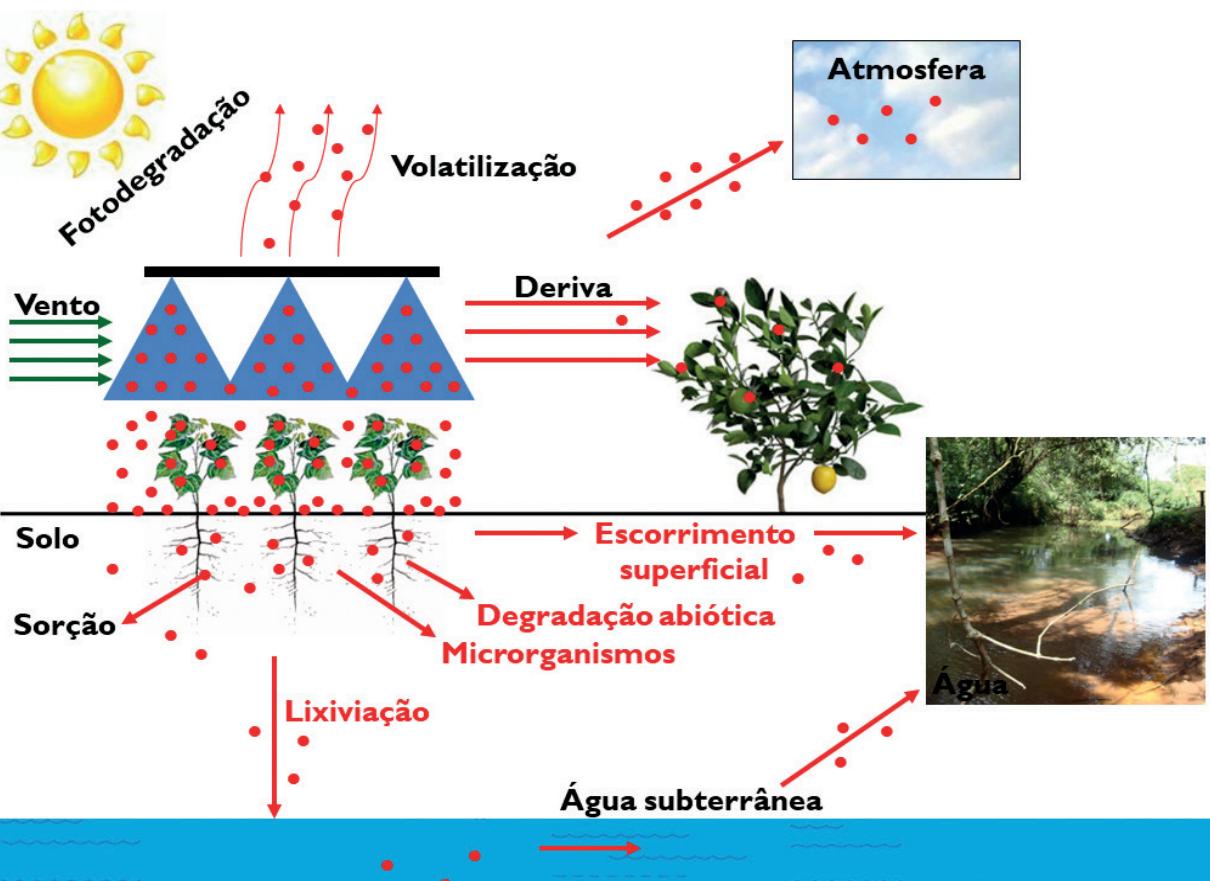


Comportamento dos herbicidas no ambiente



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Hortalícias
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

DOCUMENTOS 160

Comportamento dos herbicidas no ambiente

Núbia Maria Correia

*Embrapa Hortalícias
Brasília, DF
2018*

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na

Embrapa Hortaliças

Rodovia BR-060, trecho Brasília-Anápolis, km 9
Caixa Postal 218
Brasília-DF
CEP 70275-970
Fone: (61) 3385.9000
Fax: (61) 3556.5744
www.embrapa.br/fale-conosco/sac
www.embrapa.br

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Hortaliças

Presidente

Jadir Borges Pinheiro

Editora Técnica

Mariana Rodrigues Fontenelle

Secretária

Gislaine Costa Neves

Membros

Carlos Eduardo Pacheco Lima

Raphael Augusto de Castro e Melo

Aliton Reis

Giovani Olegário da Silva

Iriani Rodrigues Maldonade

Alice Maria Quezado Duval

Jairo Vidal Vieira

Rita de Fátima Alves Luengo

Supervisora Editorial

Caroline Pinheiro Reyes

Normalização bibliográfica

Antônia Veras de Souza

Tratamento das ilustrações

André L. Garcia

Projeto gráfico da coleção

Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica

André L. Garcia

Foto da capa

Núbia Maria Correia

1^a edição

1^a impressão (2018): 1.000 exemplares

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Embrapa Hortaliças

Correia, Núbia Maria.

Comportamento dos herbicidas no ambiente / Núbia Maria Correia - Brasília,
DF: Embrapa Hortaliças, 2018.

30 p. : il. color. ; 21 cm x 27 cm. (Documentos / Embrapa Hortaliças, ISSN
1415-2312 ; 160).

1. Erva daninha. 2. Herbicida. 3. Lixiviação. 4. Meio ambiente. I. Título. II.
Embrapa Hortaliças. III. Série.

CDD 632.954

© Embrapa, 2018

Autores

Núbia Maria Correia

Engenheira agrônoma, doutora em Agronomia (Produção Vegetal), pesquisadora da Embrapa Hortaliças, Brasília, DF

Apresentação

Grande parte do total dos herbicidas aplicados nos campos agrícolas não atinge a superfície alvo (solo ou planta) e acaba alcançando direta ou indiretamente o solo. Assim, mesmo em uma aplicação em pós-emergência (sobre as plantas), parte do herbicida atingirá o solo. No solo, inicia-se o processo de redistribuição e degradação dos produtos aplicados, que pode ser extremamente curto ou durar por meses ou anos.

O comportamento de herbicidas no ambiente é regulado por processos de transporte, retenção e/ou transformação, que interagem entre si, embora sejam descritos de forma isolada. Perdas por volatilização, deriva, lixiviação e escorrimento superficial e subsuperficial, são exemplos de transporte. Nesse caso, o herbicida não perde o efeito fitotóxico, apenas transfere-se de uma matriz para outra no ambiente. O produto poderá se acumular em culturas vizinhas sensíveis, na atmosfera e/ou em recursos hídricos subsuperficiais e superficiais. A absorção do herbicida pelas plantas e microrganismos ou a sua sorção ao solo contemplam os processos de retenção.

A transformação da molécula do herbicida inclui reações químicas de natureza abiótica (degradação química), biológica (biodegradação) ou promovida pela radiação solar (fotodegradação). De forma geral, a biodegradação dos herbicidas é a principal forma de dissipação dos herbicidas no ambiente. É importante promover a conscientização dos produtores rurais e profissionais da área sobre o uso racional dos herbicidas nas lavouras. Para tal, deve-se entender a dinâmica desses produtos no sistema solo-água-atmosfera, assim como, o uso correto de herbicidas e as boas práticas agrícolas, para prevenir perdas e contaminação ambiental.

*Warley Marcos do Nascimento
Chefe Geral da Embrapa Hortaliças*

Sumário

Introdução.....	11
Transporte da molécula do herbicida	14
Retenção da molécula do herbicida	21
Transformação da molécula do herbicida	23
Considerações finais	27
Referências	27

Introdução

Após a pulverização, os herbicidas estão sujeitos a uma série de processos ou fenômenos que podem levar a perdas, intoxicação ou poluição ambiental. É óbvio que esses produtos não foram desenvolvidos com essa finalidade, porém, quando isto ocorre no campo é porque houve o manejo errado dos produtos. Para exercer a sua função, que é controlar as plantas daninhas, o herbicida deve atingir o alvo (o foco) da pulverização (e não ficar fora deste). Mas, o que é planta daninha? Herbicida? Ou alvo da pulverização?

Planta daninha é um termo agronômico e leva em consideração os danos (diretos e indiretos) causados às culturas agrícolas ou alguma outra atividade econômica. Trata-se de uma planta que naquele determinado momento está indo contra os interesses do homem, de forma direta ou indireta. As plantas daninhas interferem nas culturas agrícolas, tanto pela competição por água, nutrientes, luz e espaço como pela liberação de substâncias químicas, os aleloquímicos, que podem comprometer o desenvolvimento das plantas cultivadas. Além dos danos diretos causados às culturas, como perdas na produção e qualidade do produto colhido, as plantas daninhas servem como hospedeiras alternativas de pragas, doenças e nematóides.

Qualquer espécie pode ser uma planta daninha, dependendo do momento e local de ocorrência. Assim, plantas de milho (do cultivo anterior) infestando a cultura da soja são consideradas daninhas, conhecidas pelos populares como planta voluntária, tiguera, resteva, etc. Mas, é claro, têm-se as plantas daninhas verdadeiras, que não foram melhoradas geneticamente e sobrevivem em condições adversas, como a tiririca (*Cyperus rotundus*), picão-preto (*Bidens pilosa*), Maria-pretinha (*Solanum americanum*), etc. Ecologicamente essas plantas são consideradas espécies pioneiras, porque são as primeiras a crescerem e fecharem o dossel na sucessão florestal⁽¹⁾.

Herbicida é um produto químico que, em concentrações convenientes, tem a finalidade de inibir o desenvolvimento ou provocar a morte das “plantas

¹ Processo de ocupação do solo por plantas, de ervas a árvores, depois que a vegetação original foi retirada. Em áreas de floresta, as primeiras espécies da capoeira são as pioneiras e as do capoeirão são as secundárias, enquanto as da floresta madura, que geralmente necessitam de sombra na fase jovem, são as climáticas ou do clímax.

daninhas". Esses produtos exigem cuidados especiais na manipulação e aplicação. Para muitos se trata de mais um defensivo agrícola, agrotóxico ou veneno a ser colocado no tanque do pulverizador. Porém, não é tão simples assim. Os herbicidas em doses adequadas controlarão um grupo de espécies, preservando a cultura de interesse. No entanto, se não forem respeitados os limites de doses ou as épocas de aplicação recomendados, poderão matar ou causar danos irreversíveis de produção na cultura de interesse comercial. A etiologia da palavra é clara: *Herbi* - planta, *cida* - mata, ou seja, mata planta.

Dentre o grupo de herbicidas têm-se os seletivos (ex. atrazine para o milho, metribuzin para o tomate), que podem ser pulverizados nas culturas indicadas sem causar danos à produção (desde que respeitado o limite de doses indicado na bula e a época de aplicação), e os não-seletivos (ex. glyphosate, paraquat), que não podem ser aplicados diretamente em nenhuma cultura, seja antes ou após a emergência das plantas no campo, pois ocasionarão a sua mortalidade.

Alvo é aquilo que o produto fitossanitário deve atingir no momento da pulverização. No caso dos herbicidas, o alvo pode ser uma planta indesejável ou o solo. Nas aplicações em pós-emergência, a planta daninha já emergiu na superfície do solo (consegue-se visualizá-la no campo); então, o alvo é a planta. Quando isto ainda não ocorreu, o alvo é o solo e a aplicação é feita em pré-emergência, ou seja, antes da emergência da planta no solo. Quando a semente da planta daninha iniciar o processo de germinação (dentro do solo) serão emitidos a radícula e o caule. Essas estruturas é que absorverão o herbicida que atingiu o solo.

Nas aplicações em pós-emergência, parte do produto fica retida nas plantas e o restante atinge o solo. Assim, seja em pré ou pós-emergência, o reservatório final dos herbicidas no ambiente é o solo. Esse fato é importante, pois é no solo que a molécula do herbicida será degradada a uma forma não tóxica. Essa degradação é um processo natural, comum para todos os produtos, e não apenas para os mais modernos. O que existe é uma variação (de herbicida para herbicida) do tempo que o processo de transformação ocorrerá no solo, podendo ser mais longo para alguns herbicidas ou mais curto para outros. Caso o herbicida não tenha sido aplicado diretamente na água, o produto somente atingirá um manancial hídrico em superfície (como lagoas, represas, córregos e rios), se houver algum erro na aplicação ou erosão hídrica (enxurrada). Na

água, o herbicida também será degradado, rápida ou lentamente. Da mesma forma que no solo, o tempo é variável de molécula para molécula. É um erro comum achar que os herbicidas são produtos químicos muito tóxicos que permanecem indefinidamente no solo ou na água, assim contaminando áreas de cultivo e mananciais hídricos, com consequentes danos irreversíveis ao meio ambiente.

O resumo esquemático da dinâmica dos herbicidas no ambiente (sistema solo-água-atmosfera) está apresentado na Figura 1. Após ou no momento da aplicação no campo, a molécula do herbicida pode ser transportada, transformada ou retida. No transporte a molécula é desviada do alvo da aplicação, mas continua ativa (tóxica). A transformação trata-se da degradação da molécula, a qual perde a atividade biológica (capacidade de matar a planta daninha). E, na retenção, o herbicida é adsorvido (retido, aderido) à fração sólida do solo (argila ou matéria orgânica) ou absorvido pelas plantas ou outros organismos vivos.

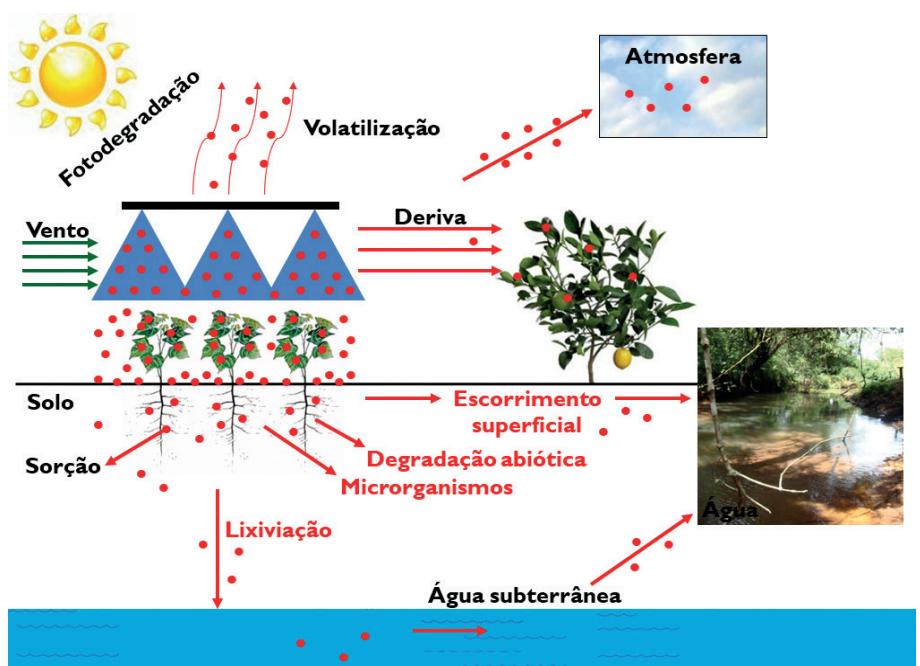


Ilustração: Núbia Maria Correia

Figura 1. Resumo esquemático da dinâmica dos herbicidas no sistema solo-água-atmosfera.

Transporte da molécula do herbicida

A molécula do herbicida pode ser desviada do alvo da pulverização por diferentes formas. Inicialmente, já no momento da aplicação, o produto pode ser perdido para o ambiente por meio da deriva. Contrário aos fungicidas e inseticidas, a deriva da aplicação de um herbicida pode ter ação fitotóxica em culturas vizinhas sensíveis. A deriva é definida como o depósito de agroquímicos fora do alvo da aplicação durante um tratamento fitossanitário (Antuniassi; Baio, 2008). Além do prejuízo agronômico devido à perda de eficácia - pois o produto não atingirá o alvo em concentração adequada, tem-se o prejuízo da contaminação. No momento da aplicação a molécula do herbicida também pode ser perdida para a atmosfera por volatilização (vaporização). O produto passa para a forma de vapor, mas a sua propriedade tóxica é preservada, pois é apenas uma mudança de estado físico da matéria. Observações a campo indicaram que esse “vapor tóxico” pode contaminar uma cultura sensível até 15 km do local de aplicação (deriva química) ou retornar ao solo junto com a água da chuva, no processo de condensação das moléculas.

Uma das propriedades químicas que regula a capacidade de volatilização da molécula é a pressão de vapor. A pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor em equilíbrio com um líquido, em determinada temperatura, sendo expressa normalmente em mm de Hg (Silva et al., 2007). De acordo com esses valores, o herbicida é classificado em não volátil; pouco, moderadamente ou muito volátil. A pressão de vapor é estipulada em condições de temperaturas amenas (em torno de 25 °C), em laboratório. Por isso, mesmo um herbicida classificado como não volátil, quando pulverizado em condições de alta temperatura do ar (ex. 35 °C), poderá ter parte das suas moléculas volatilizadas; mas, será bem menor do que um herbicida moderadamente volátil. Atualmente, preconiza-se no descobrimento/desenvolvimento de herbicidas, moléculas mais estáveis, classificadas como não ou pouco voláteis. Para melhorar a estabilidade do produto e reduzir perdas por volatilização, têm-se variações nas suas formulações. Esse fato foi observado para o herbicida clomazone, para o qual a formulação “concentrado solúvel - CS” (p.c. Gamit CS®) causou

menor fitointoxicação às plantas bioindicadoras de milho, sorgo e arroz, devido à menor volatilização do ingrediente ativo; em relação à formulação “concentrado emulsionável - CE” (p.c. Gamit 500 EC® e Gamit Star®) (Schreiber et al., 2015).

Os prejuízos relacionados à deriva e volatilização só ocorrem no campo em condições não apropriadas de aplicação, como umidade relativa do ar menor que 55%, temperatura do ar maior que 30 °C, e velocidade do vento acima do indicado para a tecnologia de aplicação adotada. Outro fator importante se refere ao tamanho das gotas, que pode condicioná-las a maior ou menor propensão a perdas por deriva. Por exemplo, pontas de pulverização com indução de ar geram gotas extremamente grossas, que são menos favoráveis a perdas por deriva e toleram uma condição maior de vento, quando comparado com as gotas finas. Por isso, o herbicida é um produto seguro, desde que usado de forma adequada, respeitando-se as doses recomendadas e as condições edafoclimáticas no momento da aplicação.

Ao atingir o solo, o herbicida pode ser lixiviado (transporte em profundidade - vertical, dentro do solo) no perfil do solo ou escorrer superficialmente, podendo contaminar corpos hídricos subterrâneos ou em superfície, respectivamente. Porém, esse fenômeno não é particular dos herbicidas, mas de qualquer outra classe de produto fitossanitário.

O escorramento superficial, conhecido popularmente como enxurrada, trata-se do movimento (horizontal) na superfície do solo de água, solo e resíduos vegetais. O herbicida dissolvido na água ou retido à argila ou à matéria orgânica seguirá o fluxo, podendo atingir algum reservatório de água superficial. O escorramento superficial ocorre no campo em situações de chuva intensa, devido à saturação do solo com a água, e ausência de práticas conservacionistas de solo, como o plantio direto sob cobertura morta (palha) e a construção de terraços. Essas práticas beneficiam a infiltração de água no solo, evitando a erosão hídrica.

Na Figura 2 são apresentados mananciais de água (ou corpos hídricos) superficial que podem ser contaminados com herbicidas.



Figura 2. Mananciais de água em superfície: (a) rio, (b) córrego, (c) nascente, (d) represa, (e) lagoa, que podem ser contaminados com herbicidas.

Existem situações críticas cuja ausência de estratégias integradas ou planejadas para evitar problemas dessa natureza é notória. Como o apresentado na Figura 3, que ilustra dois campos, um de produção de amendoim e outro, um pomar de goiaba (Figura 3a). O terreno é acidentado (com declive suave) e solo leve (arenoso). Logicamente, no encontro das duas culturas, na baixada, há um córrego, que está tomado por planta daninha aquática, onde um boi “tenta” saciar a sua sede (Figura 3 c).

Ao observar a Figura 3b, percebe-se a erosão do solo, ocasionada pelo escorramento superficial, que resultou na perda de solo, água, fertilizante, herbicida, plantas de amendoim, etc., até alcançar o ponto mais baixo do terreno, onde se encontra um córrego, bastante assoreado e com a superfície coberta de plantas aquáticas. Esse excesso de planta daninha aquática é sinal de desequilíbrio, devido, entre outros fatores, ao excesso de nutrientes

na água, principalmente fósforo e nitrogênio. Em relação a esse exemplo de escorramento superficial, o que faltou? Qual foi o problema? A aplicação do herbicida? O uso do fertilizante? Não, o que faltou foi o conhecimento associado à prática (execução) de estratégias de manejo correto do solo.

Pesquisa sobre o monitoramento de resíduos de herbicidas na água de dois rios no Rio Grande do Sul, durante o período de cultivo do arroz, indicou que, dos três herbicidas avaliados (clomazone, propanil e quinclorac), pelo menos um deles foi detectado em 41% das amostras no rio Vacacaí e 33% das amostras no rio Vacacaí-Mirim; e o clomazone foi o herbicida registrado com maior frequência nos dois rios (Marchesan et al., 2007). Segundo os autores, a contaminação das águas dos rios pelos herbicidas utilizados no arroz, decorre, provavelmente, do manejo de água adotado na região. Para reduzir o risco de contaminação ambiental é necessária à adoção de medidas que evitem a saída e a liberação da água com resíduo das áreas de cultivo, mantendo-a na lavoura durante o tempo suficiente para a redução da concentração do herbicida.



Figura 3. (a) Áreas de produção de amendoim e goiaba na região de Monte Alto - SP, (b) erosão ocasionada pelo escorramento superficial de água no solo, (c) córrego que separa as duas áreas (amendoim e goiaba).

Em estudo desenvolvido na sub-bacia hidrográfica do Rio Samambaia no Distrito Federal e leste de Goiás²⁾, para identificar e quantificar resíduos de herbicidas em amostras de águas de chuva, cisterna, córrego, lagoa, nascente, represa, poço artesiano e rio, constatou-se que, dos 26 compostos analisados, o metribuzin foi o que teve maior frequência de detecção, em 65% das 287 amostras de água. No entanto, embora a frequência de detecção fosse alta, os valores quantificados (0,0007 ng/mL-0,8217 ng/mL) foram menores que o limite de quantificação (2,3755 ng/mL) do herbicida. Esse fato indica que, o composto foi detectado na amostra, mas as quantidades foram extremamente baixas. O metribuzin é o principal herbicida das culturas de batata e tomate, e é usado, nessas culturas, em quase 20% das propriedades rurais avaliadas. Apesar do baixo uso na sub-bacia, o herbicida foi um importante contaminante dos mananciais, sejam estes subterrâneos ou superficiais. Acredita-se que esses resultados estejam associados ao manejo de hortaliças, sobretudo, exaustivo preparo do solo, como aração, gradagem e enxada rotativa (para batata) e aplicação do metribuzin em pré-emergência, direto ao solo, que podem favorecer as perdas do herbicida por lixiviação e escorramento superficial. As características físicas e químicas do metribuzin, como fraca adsorção ao solo e solubilidade em água muito alta, também afetam a sua maior persistência e contaminação dos corpos hídricos.

Contrário ao escorramento superficial, na lixiviação o transporte é em profundidade (vertical, dentro do solo), através do perfil do solo, da fração dos sólidos dissolvidos na solução do solo. A lixiviação é influenciada por vários fatores, entre eles a solubilidade da molécula em água (a classificação vai de insolúvel até solubilidade extremamente alta) e a sua adsorção ao solo (argila e matéria orgânica). A solubilidade é a quantidade máxima de produto que se dissolve em água formando uma única fase sob determinada temperatura. Refere-se à afinidade do herbicida com a molécula da água. Já a adsorção é a atração e adesão do herbicida à argila ou matéria orgânica do solo e envolve processos hidrofóbicos, físicos e químicos.

De forma simplificada, o solo é constituído pela fração sólida (argila, silte, areia e matéria orgânica), solução (água do solo) e ar (principalmente CO₂ e O₂). No solo, o herbicida pode ocupar esses três espaços, como mostra

² Informação do autor. Dados ainda não publicados, pesquisa realizada com suporte financeiro da Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAP-DF).

a Figura 4. Para ser lixiviado, a molécula deve estar dissolvida na água do solo, pois, quando retida (adsorvida) à argila ou à matéria orgânica, está protegida desse tipo de perda. Por isso, as duas características, solubilidade em água e adsorção ao solo são importantes e devem ser avaliadas em conjunto e não separadamente. Herbicidas fortemente adsorvidos ao solo, mesmo extremamente solúveis em água, não estão propensos a perdas por lixiviação no solo.

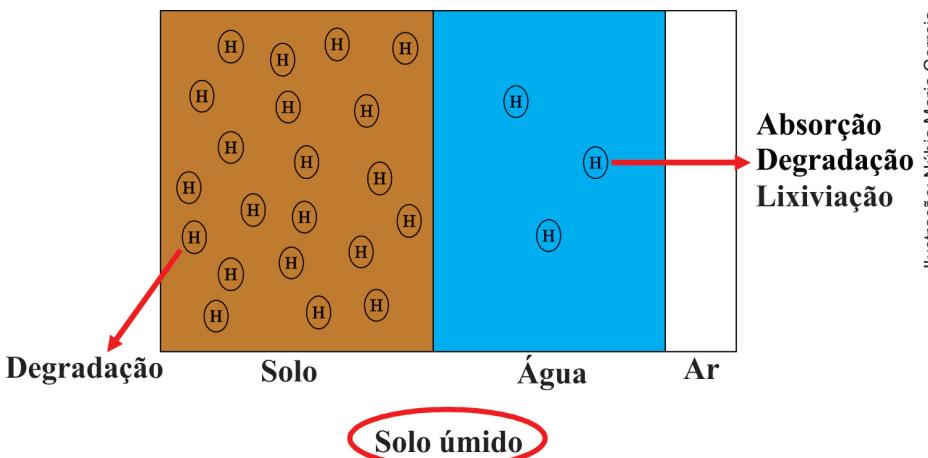


Figura 4. Esquema da distribuição das moléculas do herbicida no solo: adsorvido à fração sólida ou dissolvido na solução (água).

A esse respeito, Pereira et al. (2017) relataram que, o herbicida clomazone teve menor potencial de ser lixiviado em solos com maior teor de matéria orgânica. Segundo os autores, em solos com menores porcentagens desse atributo, como a maioria dos Latossolos e Neossolos, há grande risco desse herbicida ser lixiviado através do perfil do solo. Em outro trabalho, o herbicida tebutiuron aplicado no Neossolo Quartzarênico e no Latossolo Vermelho Distrófico psamítico apresentou boa lixiviação através da camada de 50 cm; mas, o seu potencial de lixiviação no primeiro foi cerca de 6,7 vezes maior em relação ao segundo solo (Gomes et al., 2006). Isto, justificado, de acordo com os autores, aos teores mais baixos de matéria orgânica e de argila do Neossolo Quartzarênico, que são os parâmetros determinantes na lixiviação mais elevada do tebutiuron nesse solo, comparado ao Latossolo Vermelho Distrófico psamítico.

Outros fatores que afetam a lixiviação dos herbicidas no solo são a quantidade e a frequência de água que atravessa o perfil do solo. Uma chuva de 100 mm em duas horas é extremamente prejudicial para perdas de produto por lixiviação e escorramento superficial comparada à mesma intensidade distribuída em um período de uma semana, por exemplo. O produtor não tem como alterar o fluxo de chuvas, contudo, pode posicionar os produtos menos passíveis a perdas por lixiviação para os meses do ano com histórico de alta intensidade de chuvas, como dezembro e janeiro no Centro-Sul do Brasil.

O prejuízo ambiental causado pela lixiviação do herbicida no solo é a contaminação da água subterrânea. À medida que a água se aproxima da superfície, a possibilidade de contaminação é maior. A altura do lençol freático depende do relevo do terreno, da vegetação e da época do ano, e é bastante variável. Pode-se observar o afloramento da água na superfície do solo, formando as nascentes ou minas d'água, até profundidades maiores.

Ao avaliar resíduos de herbicidas em poços semiartesianos e nascentes da microbacia do Córrego Rico na região de Jaboticabal, SP; Santos et al. (2015) detectaram os herbicidas ametryn, atrazine, clomazone, diuron, hexazinone, imazapyr, isoxaflutole, s-metolachlor, sulfentrazone e tebuthiuron nas nascentes, e desses, apenas o isoxaflutole não foi detectado nos poços; mas, a quantidade de herbicidas detectada nos poços foi maior do que nas nascentes. Para os autores, a contaminação dos poços estava relacionada à finalidade do uso destes que, na maioria das vezes, a água destinava-se ao preparo da calda, lavagem de equipamentos e embalagens de herbicidas. Provavelmente, os resíduos de herbicidas detectados em alguns poços, atingiram o fundo destes por escoamento ou infiltrações sem suas paredes.

A lixiviação, porém, também traz prejuízos agronômicos, relacionados à remoção do produto para profundidades, não agregando vantagens para o controle das plantas daninhas. No solo, o herbicida se distribui uniformemente ao longo do perfil, na horizontal e vertical, nos primeiros 10 cm. É nessa camada superficial que se encontram as sementes, radículas ou caulículos das plantas que os herbicidas inibirão. Essa distribuição é feita pela própria umidade do solo. Por isso, não há interesse agronômico da permanência do herbicida em camadas mais profundas do solo (a partir de 10 - 20 cm). Além disso, com o aprofundamento no perfil do solo, a degradação da molécula é mais lenta, devido à menor atividade microbiana do solo.

Na busca por uma agricultura ambientalmente aceitável, preconiza-se, portanto, que a aplicação de herbicidas no agroecossistema considere outros fatores, além da planta daninha ou da cultura a serem pulverizadas, como a profundidade do lençol freático (se este é mais superficial, não usar produtos com maior solubilidade em água), presença de nascentes ou minas d'água, práticas conservacionistas de solo (como o sistema de plantio direto na palha), relevo do terreno (dependendo do grau de inclinação do terreno e do tipo de solo, aplicar os herbicidas após a emergência das plantas), etc.

Retenção da molécula do herbicida

A sorção é a atração e a retenção do composto no solo. Refere-se à adsorção do herbicida à fração sólida do solo ou à sua absorção pelas plantas ou outros organismos vivos (Gebler; Spadotto, 2008). O processo inverso da sorção é a dessorção (Figura 5).

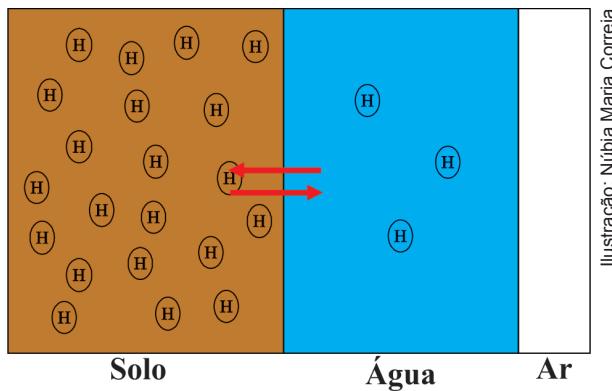


Ilustração: Núbia Maria Correia

Figura 5. Esquema da sorção e dessorção do herbicida ao solo.

A adsorção envolve processos hidrofóbicos, físicos e químicos, em que a molécula do herbicida fica aderida à superfície dos colóides minerais (argila) ou orgânicos (matéria orgânica) do solo. As forças responsáveis pelas reações de adsorção podem ser fracas ou extremamente fortes. No último caso, a molécula do herbicida não retorna para a solução do solo (não é dessorvida). É o caso do paraquat e glyphosate, que não possuem ação de solo, para o controle em pré-emergência ou absorção pelas raízes das plantas daninhas.

A capacidade de troca catiônica, o teor de carbono orgânico, o pH, a textura e a mineralogia do solo influenciam na adsorção dos herbicidas. Então, a retenção é variável de solo para solo e não pode ser analisada da mesma forma para todos estes. Por exemplo, solos com altos teores de matéria orgânica possuem maior capacidade de adsorção, devido à maior superfície específica da matéria orgânica, comparada aos principais tipos de argila dos solos brasileiros, principalmente aqueles da região originalmente sob cerrado.

Por outro lado, as características físico-químicas dos herbicidas também afetam a adsorção, como a solubilidade em água, a polaridade, a ionização da molécula, a volatilidade e o coeficiente de distribuição do herbicida no solo. Esse coeficiente, conhecido como Koc, é a relação entre a concentração do herbicida retido aos colóides do solo e a sua concentração na solução do solo (Figura 6). Com base no Koc da molécula, a adsorção do herbicida ao solo pode ser classificada em muito forte, forte, moderada ou fraca.

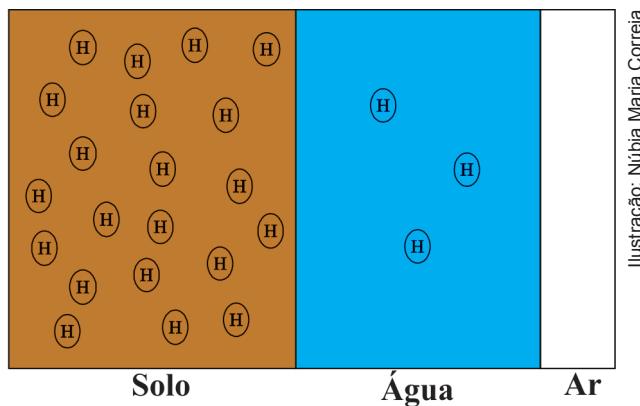


Ilustração: Núbia Maria Correia

$$\text{Koc} = 7 \text{ (21 moléculas adsorvidas/3 na solução)}$$

Figura 6. Representação esquemática do Koc - coeficiente de distribuição do herbicida no solo.

A adsorção do herbicida regula a sua biodisponibilidade no solo, pois, quando retido, não estará disponível na solução do solo para absorção pelas plantas. A entrada do herbicida na plântula, no início do seu desenvolvimento (ainda dentro do solo), ocorrerá pelo caule ou radícula. Esse processo é

primordial para a inibição dos fluxos de emergência da planta no campo e a manutenção do controle.

A escolha da dose adequada dos herbicidas aplicados em pré-emergência (em que o alvo é o solo) deve considerar, além do histórico de infestação, a textura e o teor de matéria orgânica do solo. Geralmente, solos de textura arenosa (menor superfície de retenção) e com baixo teor de matéria orgânica, necessitam de menor quantidade de herbicida do que solos argilosos e com alto teor de matéria orgânica. O uso correto das doses dos herbicidas é de grande importância não para o sucesso do controle das plantas daninhas, pois será pulverizada na cultura uma quantidade ideal de produto, sem excessos que poderiam levar a perdas ou contaminação ambiental.

Transformação da molécula do herbicida

É importante que o herbicida permaneça certo tempo disponível na solução do solo, para exercer o seu efeito de controle. Contudo, essa permanência deve ser restrita ao exigido pela cultura, em função de uma série de fatores. Por exemplo, para a cultura do tomate rasteiro (para processamento industrial), trabalhando-se com uma cultivar de ciclo de 120 dias, não significa que o herbicida deverá ter residual (concentração) no solo para o controle de plantas daninhas por todo esse período. O controle químico deverá controlar as plantas daninhas nos primeiros 40 dias a 50 dias, até o fechamento do dossel das plantas de tomate. A partir daí, pelo sombreamento exercido pela própria cultura, ela é que será responsável pela manutenção do controle das plantas daninhas.

A molécula do herbicida, além disso, não pode persistir no solo por muito tempo, pois poderia prejudicar o estabelecimento de outras culturas em rotação ou sucessão. Esse fenômeno indesejado é denominado de *carryover* e pode ser definido como os resíduos fitotóxicos que permanecem no solo e que afetam culturas sensíveis em rotação ou sucessão após aquelas culturas em que foi utilizado o herbicida (Santos et al., 2007). Nos sistemas de produção, em que diferentes culturas ocupam o mesmo espaço ao longo do ano, o uso de herbicidas com efeito residual longo no solo poderá inviabilizar o cultivo de diferentes espécies em sucessão ou rotação. Então, a degradação

da molécula do herbicida é importante não apenas para o ambiente, mas também para a agricultura.

As principais formas de transformação da molécula são: abiótica (ou química), microbiana (ou biodegradação) ou pela ação da luz (fotodegradação). Nas três, a degradação ocorre por meio de reações químicas (hidrólise, oxidação, redução, etc.) que resultará em uma forma não tóxica da molécula ou até a sua completa mineralização, tendo como produtos finais CO_2 , H_2O , NH_3 e íons inorgânicos.

Na degradação abiótica (ou química) as reações químicas não têm origem biológica. É diferente da biodegradação (ou degradação microbiana), cujas reações químicas acontecem devido à ação catalítica de enzimas produzidas pelos microrganismos. Esta última é a principal forma de degradação da maioria dos herbicidas. Atividades enzimáticas microbianas são consideradas indicadores sensíveis a mudanças no ambiente, causadas por fatores naturais ou induzidos pelo homem (Andrigatti et al., 2014). Condições ideais que favoreçam a microbiota decompositora no solo favorecerão a biodegradação dos herbicidas, com reflexo na sua persistência no solo. Tais condições são: umidade do solo entre 50%-100% da capacidade do campo, boa aeração do solo, temperatura entre 27°C-32°C, pH entre 6,0-8,0 e altos teores de matéria orgânica.

A comunidade microbiana da rizosfera também está relacionada à capacidade de degradação de compostos xenobióticos. Nesse sentido, Roque e Melo (2000), ao isolar e caracterizar bactérias degradadoras do herbicida diuron, constataram que, comparado às amostras de solo das entrelinhas de cana-de-açúcar, as amostras provenientes de solos rizosféricos (a maioria destas) apresentaram maior número de bactérias.

O herbicida glyphosate afetou negativamente a multiplicação de bactérias dos solos contaminados; mesmo assim, o herbicida foi utilizado como fonte de nutrientes por toda a microbiota, como fungos e actinomicetos (Andrigatti et al., 2014). Somado a isto, as bactérias presentes nos solos com menor histórico de aplicação do glyphosate apresentaram maior capacidade de degradação do produto, quando comparadas àquelas existentes nos solos com maior histórico de aplicação do herbicida. O mesmo foi verificado em

outro trabalho, no qual a biomíneralização do glyphosate diminuiu com o número crescente de aplicações, em decorrência do seu efeito sobre a atividade microbiana do solo (Andréa et al., 2003). Segundo os autores, as aplicações repetidas de glyphosate resultaram em dificuldade gradual da degradação da molécula total no solo.

A dinâmica dos herbicidas no solo é muito complexa, pois o declínio da população de uma determinada espécie de microrganismos pode ocorrer em detrimento ao desenvolvimento de outra população, para a qual o efeito tóxico do produto não é tão pronunciado. As espécies ou indivíduos sobreviventes passam a utilizar os nutrientes (como carbono, enxofre e nitrogênio) e a energia química das moléculas dos herbicidas, que são liberados durante a degradação. Assim, nos estudos sobre influência de herbicidas na microbiota do solo, pouco ou nada é alterado quando se avalia apenas a respiração edáfica (liberação de CO₂). Por isso, são necessárias avaliações mais detalhadas, como a identificação e a contagem de espécies, que seriam mais efetivas no diagnóstico da capacidade de sobrevivência da microbiota após a exposição ao herbicida.

A comunidade microbiana adapta-se aos herbicidas e, isto, ocorre para todos os produtos. Inicialmente, há uma fase de “choque”, na qual o herbicida afeta drasticamente a microbiota, o que é agronomicamente aceitável, para que o produto não seja biodegradado de forma rápida; e, com isto, ter um período residual de controle. Mas, dentro da comunidade microbiana há indivíduos que sobrevivem e se multiplicam, constituindo a fase de adaptação, até níveis similares ao inicial (fase de recuperação).

A microbiota do solo, portanto, também pode adquirir “resistência” ao herbicida, devido ao uso frequente e constante da mesma molécula, que favorece a “seleção” de indivíduos tolerantes e cada vez mais adaptados ao herbicida. Isto resulta na perda do período residual do herbicida no decorrer dos anos. Por isso, até mesmo tratando-se de biodegradação é importante rotacionar herbicidas, nesse caso, pela substituição de ingredientes ativos. Contrário à resistência de plantas daninhas a herbicidas, em que a rotação deve ser por mecanismo de ação diferentes.

Na fotodegradação (ou fotólise) as reações químicas acontecem na presença de luz - radiação solar na faixa do ultravioleta. O herbicida fica exposto a perdas

por fotodegradação quando está na superfície da planta, antes da absorção, ou na superfície do solo, antes da sua distribuição na camada superficial, e será maior ou menor dependendo da sensibilidade da molécula. A maioria dos herbicidas tolera esse tipo de degradação, com perdas insignificantes, mas outros são bem sensíveis.

Dependendo da molécula de herbicida, esta pode permanecer no solo na forma tóxica por longo período de tempo, inviabilizando o cultivo de culturas sensíveis em sucessão ou rotação. Uma técnica usada para descontaminar solos ou água com resíduo de herbicida é a fitorremediação, que consiste no uso de espécies vegetais, que irão absorver, acumular e/ou metabolizar o herbicida. Com isto, culturas sensíveis poderão ser instaladas em sucessão ou rotação, devido a despoluição do solo. Nesse sentido, o cultivo prévio de *Canavalia ensiformis* (feijão de porco) reduziu os efeitos tóxicos em solo contaminado com sulfentrazone (Ferraço et al., 2017). Esse herbicida é registrado para as culturas de abacaxi, café, cana-de-açúcar, citros, fumo, soja e eucalipto, e pode deixar resíduo no solo de até 18 meses para a cultura do algodão, dependendo de diversos fatores, como da dosagem pulverizada (Rodrigues; Almeida, 2011).

Em outro estudo, o cultivo prévio de *Urochloa brizantha* cv. Piatã, por 300 dias, possibilitou maior descontaminação do solo pulverizado com o herbicida picloram e, consequentemente, melhor desenvolvimento morfológico e menor efeito negativo na fisiologia das plantas de feijão (espécie bioindicadora) (Franco et al., 2014). O herbicida picloram é registrado para uso em pastagem e cana-de açúcar, isolado ou em mistura com outros herbicidas, e pode deixar um residual no solo de até 3 anos para culturas sensíveis, como soja, algodão, amendoim e feijão (Rodrigues; Almeida, 2011).

Em uma agricultura moderna, é importante conhecer todos os aspectos relacionados à degradação, em especial a biodegradação, dos herbicidas no solo, inclusive para evitar prejuízos por *carryover*. A biodegradação é a via natural de transformação dos produtos a uma forma não tóxica. Claro, em um ambiente não favorável aos microrganismos do solo, como seca, temperaturas menores e pH mais ácido, a atividade da microbiota decompositora será menor; consequentemente, o herbicida permanecerá por mais tempo (ativo) no solo.

Considerações finais

O uso de herbicidas como única estratégia de manejo pode levar ao insucesso, em virtude da seleção de plantas daninhas resistentes ou de difícil controle e do aumento exponencial do “banco de sementes” do solo. Além, é claro, do aumento sucessivo das doses, do uso de misturas tríplices ou quádruplas no tanque do pulverizador, com reflexo direto no custo de produção. Não existem milagres e, sim, estratégias integradas: o Manejo Integrado de Plantas Daninhas, no qual os herbicidas fazem parte, combinados a outros métodos de manejo.

Controlar não é o mesmo que manejar. O controle consiste na supressão do crescimento e/ou redução do número de plantas daninhas na área até níveis aceitáveis para convivência, sem ocasionar danos à cultura. O manejo engloba a adoção de várias estratégias de controle, procurando-se trabalhar de forma integrada. Exige a avaliação de todos os impactos a médio e longo prazo no agroecossistema. O ajuste das doses dos herbicidas em função do tipo de solo, da espécie e do tamanho da planta daninha, associado ao levantamento prévio da infestação e da catação manual dos possíveis escapes, exemplifica uma estratégia de manejo. Na catação, devido à baixa densidade, as plantas daninhas, possivelmente, não estariam competindo com a cultura, mas poderiam servir como hospedeiras de pragas, doenças e nematóides e ainda favorecer o aumento do banco de sementes desta espécie no solo.

É importante promover a conscientização dos produtores rurais e profissionais da área sobre o uso racional dos herbicidas nas lavouras. Entender a dinâmica desses produtos no sistema solo-água-atmosfera é essencial para prevenir perdas e contaminação ambiental.

Referências

ANDRÉA, M. M. de; PERES, T. B.; LUCHINI, L. C.; BAZARIN, S.; PAPINI, S.; MATALLO, M. B.; SAVOY, V. L. T. Influence of repeated applications of glyphosate on its persistence and soil bioactivity. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 11, p. 1329-1335, nov. 2003.

ANDRIGHETTI, M. S.; NACHTIGALL, G. R.; QUEIROZ, S. C. N. de; FERRACINI, V. L.; AYUB, M. A. Z. Biodegradação de glifosato pela microbiota de solos cultivados com macieira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 5, p. 1643-1653, 2014.

ANTUNIASSI, U. A.; BAIO, F. H. R. Tecnologia de aplicação de defensivos. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2008. p. 173-212.

FERRAÇO, M.; PIRES, F. R.; BELO, A. F.; CELIN FILHO, A.; BONOMO, R. Efeito da densidade populacional de *Canavalia ensiformis* na fitorremediação de solo contaminado com sulfentrazone. **Revista Ciência Agronômica**, v. 48, n. 1, p. 32-40, 2017.

FRANCO, M. H. R.; FRANÇA, A. C.; ALBUQUERQUE, M. T.; SCHIAVON, N. C.; VARGAS, G. N. Fitorremediação de solos contaminados com picloram por *Urochloa brizantha*. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 44, n. 4, p. 460-467, out./dez. 2014.

GEBLER, L.; SPADOTTO, C. A. Comportamento ambiental dos herbicidas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2008. 780 p.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; PEREIRA, A. S.; MARCUS B. MATALLO, M. B.; LUCHINI, L. C. Movimento do herbicida tebuturon em dois solos representativos das áreas de recarga do aquífero Guarani. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 479-483, 2006.

MARCHESAN, E.; ZANELLA, R.; AVILA, L. A.; CAMARGO, E. R.; MACHADO, S. L. de O.; MACEDO, V. R. M. Rice herbicide monitoring in two brazilian rivers during the rice growing season. **Scientia Agricola**, v. 64, n. 2, p. 131-137, 2007.

PEREIRA, G. A. M.; BARCELLOS JUNIOR, L. H.; GONÇALVES, V. A.; SILVA, V.; SILVA, A. A. Clomazone leaching estimate in soil columns using the biological method. **Planta Daninha**, v. 35, e017163378, 2017.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. L. S. **Guia de herbicidas**. 6. ed. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2011. 697 p.

ROQUE, M. R. de A.; MELO, I. S. de. Isolamento e caracterização de bactérias degradadoras do herbicida diuron. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 4, p. 723-728, 2000.

SANTOS, E. A.; CORREIA, N. M.; SILVA, J. R. M.; VELINI, E. D.; PASSOS, A. B. R. J.; DURIGAN, J. C. Herbicide detection in groundwater in córrego rico-sp watershed. **Planta Daninha**, v. 33, n. 1, p. 147-155, 2015.

SANTOS, J. B. dos; SILVA, A. A. da; FERREIRA L. R.; PROCÓPIO, S. de O.; PIRES, F. R. Fitorremediação de áreas contaminadas por herbicidas. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. 367 p.

SCHREIBER, F.; AVILA, L. A.; SCHERNER, A.; GEHRKE, V. R.; AGOSTINETTO, D. Volatility of different formulations of clomazone herbicide. **Planta Daninha**, v. 33, n. 2, p. 315-321, 2015.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. 367 p.

