

Pesticidas, Agricultura e Recursos Hídricos

Introdução

Pesticidas ou agrotóxicos têm sido amplamente utilizados na agricultura moderna com o objetivo de controlar pragas, doenças e impedir o desenvolvimento e crescimento de plantas daninhas. O termo pesticida é usado para designar, de maneira geral, qualquer composto manufaturado a ser empregado na agricultura visando atender aos objetivos acima citados, incluindo os inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, fumigantes, reguladores de crescimento, dessecantes, etc.

Nas últimas décadas, o consumo de pesticidas no Brasil tem aumentado a taxas bem elevadas. Em 1964, o consumo total de pesticidas foi de 16 mil toneladas, enquanto em 1991 passou para 60 mil toneladas e, em 2000, para 140 mil toneladas. Isso representou um aumento no consumo de pesticidas de 276% entre 1964 e 1991 e de 176% entre 1991 e 2000.

A importância dos pesticidas em garantir patamares elevados de produtividade das principais culturas tem sido inquestionável. No entanto, existem questionamentos referentes ao meio ambiente e à saúde humana que têm preocupado a população mundial por causa da utilização excessiva ou inadequada desses compostos. Para estas condições, diversos têm sido os estudos mostrando resíduos de pesticidas acima dos valores máximos permitidos pela legislação em alimentos e água potável.



Foto: Edvaldo Sagrilo

Autor

Rômulo Penna Scorza Júnior
Eng. Agrôn., Ph.D.,
Embrapa Agropecuária Oeste
Caixa Postal 661,
79804-970 Dourados, MS
E-mail: romulo@cpao.embrapa.br

Diante desse cenário, é de fundamental importância avaliar o potencial de contaminação dos recursos hídricos (água superficial e subterrânea) por pesticidas utilizados em nossa agricultura, pois medidas para remediação ou eliminação da poluição por alguns compostos são, em geral, onerosas, além de demandarem muito tempo e, em alguns casos, pouco eficientes.

Comportamento de Pesticidas nos Solos

Os pesticidas são aplicados diretamente ao solo ou sobre as plantas. Mesmo quando aplicados sobre as plantas, parte significativa da dose acaba chegando ao solo direta ou indiretamente (pela ação da chuva que pode "lavar" as folhas, funcionando como um veículo carreador de pesticidas destas para o solo). Uma vez no solo, os pesticidas estão sujeitos à ação de diversos processos (Fig. 1), os quais influenciam direta ou indiretamente sua eficiência no controle de algumas plantas daninhas, pragas e fungos de solo, como também governam o destino desses produtos no ambiente solo. No entanto, para melhor entendimento dos processos que governam o destino de pesticidas nesse ambiente, é necessário conhecer os mecanismos envolvidos na interação desses produtos com o solo e, com isso, usar esse conhecimento para minimizar os efeitos negativos que seu uso possa provocar com relação à contaminação dos recursos hídricos.

De maneira geral, os pesticidas no ambiente solo estão sujeitos à ação de três tipos de processos principais: retenção, transformação e transporte. Esses processos não ocorrem isoladamente, mas ao mesmo tempo e, em algumas situações, com predomínio de algum deles. A **retenção** se refere à capacidade das partículas minerais e/ou orgânicas do solo de reterem um determinado composto ou

molécula orgânica, evitando que esta se mova para dentro ou para fora da matriz do solo. Sendo assim, a retenção se refere principalmente ao mecanismo de adsorção (Fig. 1), que pode ser definido como um processo que envolve a atração e retenção de uma molécula de pesticida à superfície de uma partícula de solo. A adsorção é um processo reversível e, portanto, o tempo que uma partícula de solo reterá a molécula de um pesticida é função da afinidade entre ambas. O grau de afinidade entre uma molécula de pesticida e as partículas (minerais ou orgânicas) ou solução do solo pode ser expressa por meio do coeficiente de partição ou distribuição K_D (mL g^{-1}):

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

onde C_s corresponde à concentração do pesticida adsorvido no solo ($\mu\text{g g}^{-1}$) e C_w à concentração do pesticida na solução do solo ($\mu\text{g mL}^{-1}$). Estudos têm mostrado que o valor de K_D medido para um determinado pesticida em diferentes tipos de solos varia proporcionalmente ao teor de carbono orgânico desses solos. Diante disso, valores de K_D somente são válidos para comparação entre pesticidas se vierem acompanhados dos teores de carbono orgânico dos solos nos quais foram determinados, o que torna essa comparação complicada. Com intuito de facilitar essa comparação e torná-la independente do teor de carbono orgânico do solo, estabeleceu-se o coeficiente de partição entre o carbono orgânico e a solução do solo, K_{oc} (mL g^{-1}):

$$K_{oc} = \frac{K_D \cdot 100}{f_{oc}}$$

onde f_{oc} é o teor de carbono orgânico no solo (%).

Ilustração: Nilton Pires de Araújo

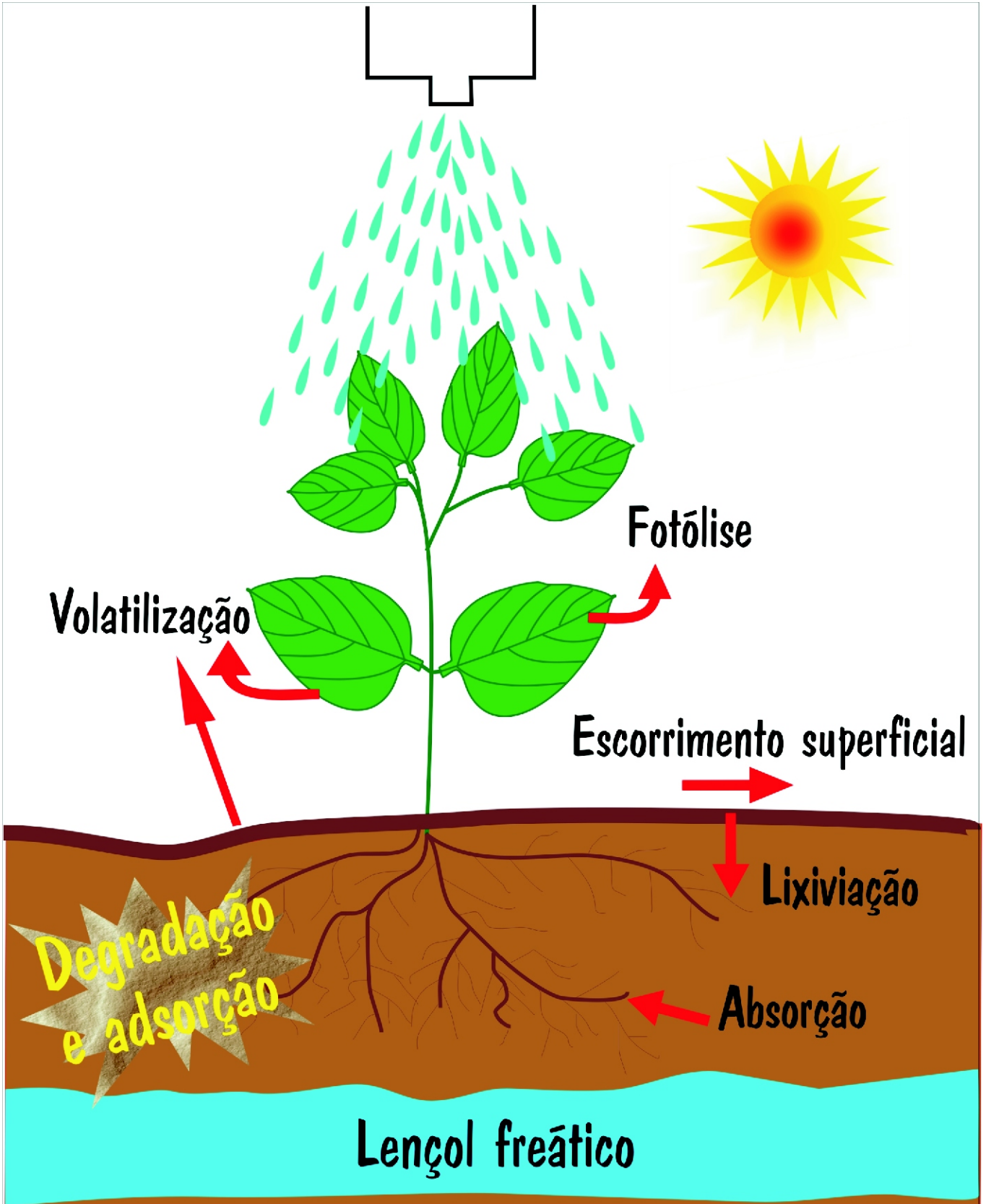


Fig. 1. Principais processos que governam o destino de pesticidas no solo.

Na Tabela 1 são apresentados valores de K_{OC} para alguns pesticidas atualmente em uso. Quanto maior o valor de K_{OC} , maior a afinidade de um pesticida com a fração orgânica do solo. Por exemplo, o inseticida-nematicida aldicarbe apresenta um valor de K_{OC} igual a 30 mL g^{-1} e o herbicida clomazone igual a 300 mL g^{-1} . Isso indica que o mecanismo de adsorção do herbicida clomazone está mais relacionado ao carbono orgânico do solo quando comparado ao do aldicarbe e, portanto, é um composto com menor potencial de mobilidade no solo quando comparado a este último, para solos com teores de carbono orgânico mais pronunciados.

A **transformação** de pesticidas nos solos ocorre normalmente por meios bióticos (biodegradação) e abióticos (transformação química e fotólise). Quando a transformação de um pesticida orgânico é total, ou seja, resulta na formação de dióxido de carbono (CO_2), água e minerais, esta é denominada mineralização. No entanto, quando a transformação é parcial, dando origem a subprodutos, esta é denominada metabolização. Importante ressaltar que a transformação parcial de pesticidas nos solos, geralmente origina compostos com menor toxicidade aos seres humanos e com menor potencial de contaminação dos recursos hídricos. No entanto, em alguns casos como, por exemplo, para o inseticida-nematicida aldicarbe, os compostos iniciais da sua transformação podem, ainda, apresentar grupamentos ativos e maior potencial de mobilidade no solo (maior solubilidade).

A biodegradação corresponde às transformações bióticas que ocorrem extra ou intracelularmente através da ação de enzimas secretadas por microrganismos presentes no solo. Processos de biodegradação podem

ocorrer mediante atuação de uma ou várias espécies de microrganismos do solo, os quais podem utilizar os pesticidas como substrato para o fornecimento de energia ou nutrientes ou, em algumas situações, apenas alteram essas moléculas sem qualquer benefício para seu crescimento.

As transformações químicas correspondem àquelas que não necessitam de enzimas, mas envolvem espécies químicas reativas no solo. Os principais mecanismos relacionados à transformação química de pesticidas nos solos são as reações de hidrólise e de oxirredução. Alguns pesticidas, após serem depositados nas superfícies das folhas ou do solo são expostos à radiação solar. A radiação solar na faixa do ultravioleta (290-400 nm) contém energia suficiente para transformar quimicamente alguns pesticidas, sendo esse processo denominado de fotodecomposição. Geralmente, a radiação solar na forma de luz apresenta um papel catalisador das reações químicas como a hidrólise, a oxidação e a redução. Pesticidas incorporados ao solo dificilmente sofrem fotodecomposição, já que a penetração da luz ultravioleta no solo é bastante limitada. Exemplos de pesticidas que podem sofrer fotodecomposição são a trifluralina, o paraquat e o diquat.

A dissipação de um pesticida no solo é normalmente expressa por meio de seu valor de meia-vida (DT_{50}), que corresponde ao tempo, em dias, necessário para que 50% de sua dose inicial presente no solo desapareça. Na Tabela 1 são apresentados valores de DT_{50} para pesticidas atualmente em uso para as principais culturas. De maneira geral, quanto menor o valor de DT_{50} para um determinado pesticida, menor o tempo necessário para que 50% de sua dose aplicada desapareça e, portanto, maior a dissipação deste no solo. Os valores de DT_{50} para os inseticidas paration

Tabela 1. Valores do coeficiente de partição (K_{oc}), meia-vida (DT_{50}) e índice GUS para alguns pesticidas.

Classe	Princípio Ativo	K_{oc} (mL g ⁻¹)	DT_{50} (dias)	GUS
HERBICIDAS	2,4-D	20	10	2.70
	Alaclor	161	14	2.06
	Atrazina	107	60	3.50
	Bentazona	34	20	3.21
	Cianazina	190	14	1.97
	Clomazone	300	80	2.90
	Clorimuron etil	110	40	3.14
	Diclosulam	55	50	3.84
	Diquat	1 000 000	1 000	-6.00
	Diuron	480	90	2.58
	Flumetsulam	35	60	4.37
	Fomesafen	60	100	4.44
	Glifosato	24 000	46	-0.63
	Imazaquin	100	90	3.91
	Imazetapir	10	60	5.33
	Lactofen	10 000	3	0.00
	Metolaclo	200	90	3.32
	Metribuzina	60	41	3.58
	Paraquat	10 000 000	1 000	-9.00
	Picloram	16	90	5.46
Simazina	130	58	3.33	
Sulfentrazone	42	200	5.47	
Tebutiuron	80	365	5.37	
Trifluralina	6 417	170	0.43	
INSETICIDAS	Aldicarbe	30	30	3.73
	Carbofuran	22	50	4.52
	Clorpirifós etil	4 981	94	0.60
	Deltametrina	460 000	23	-2.26
	Disulfoton	600	30	1.80
	Endosulfan	12 400	50	-0.16
	Forato	1 000	63	1.80
	Imidacloprid	81	85	4.04
	Lambda cialotrina	180 000	30	-1.85
	Metamidofós	5	6	2.57
	Monocrotofós	1	30	5.91
	Paration Metílico	5 100	5	0.20
	Permetrina	100 000	30	-1.48
	Thiamethoxam	35	100	4.91
FUNGICIDAS	Azoxystrobin	500	40	2.08
	Carbendazin	200	20	2.21
	Ciproconazole	700	90	2.26
	Epoxiconazole	1 000	70	1.85
	Propiconazole	950	55	1.78
	Pyraclostrobin	6 000	20	0.29
	Tebuconazole	468	45	2.20
	Tiofanato metílico	1 830	25	1.03
Trifloxystrobin	1 700	8	0.69	

metílico e thiamethoxam são de 5 e 100 dias, respectivamente. Em síntese, a dissipação do thiamethoxam no solo é mais lenta que a do paration metílico. Isso indica que este inseticida permanece maior tempo no ambiente solo em relação ao segundo. Portanto, sua probabilidade de transporte em relação ao paration deve ser maior.

O **transporte** de pesticidas em solos ocorre, basicamente, por meio da lixiviação, escoamento superficial e volatilização. O entendimento desses três tipos de transporte é de fundamental importância para avaliação do potencial de contaminação dos recursos hídricos (água subterrânea e superficial) por pesticidas.

A **lixiviação** corresponde ao movimento vertical de pesticidas ao longo do perfil do solo juntamente com a água da infiltração proveniente da chuva ou irrigação (Fig. 1). Alguns estudos chegam a mostrar valores de lixiviação da ordem de 5%, em situações de elevada percolação da água no solo (por exemplo, solos com elevada macroporosidade) e/ou alta precipitação logo após aplicação do pesticida. Pesticidas que apresentam baixos valores de K_{oc} (maior afinidade pela solução do solo) e altos valores de DT_{50} (mais persistente no solo) tendem a apresentar maior potencial de lixiviação (Tabela 1). Pesticidas como o glifosato, paraquat e diquat tendem a ser praticamente imóveis, ao passo que o aldicarbe, carbofuran, metamidofós, monocrotofós e 2,4-D já apresentam potencial de mobilidade.

O **escoamento superficial** corresponde ao transporte de pesticidas na superfície do solo juntamente com a água e sedimentos provenientes da enxurrada (Fig. 1). A intensidade desse tipo de transporte é influenciada por práticas de manejo do solo, declividade da área, forma de aplicação do pesticida, tipo de solo, etc. A quantidade de

pesticida transportada por escoamento superficial é maior em situações onde não há práticas adequadas de manejo do solo e se chuvas intensas ocorrerem logo após a deposição ou aplicação do pesticida. Quanto maiores os valores de K_{oc} e DT_{50} , maior o potencial de um pesticida ser transportado por escoamento superficial, já que este terá maior afinidade pelas partículas do solo que estão sendo transportadas pela enxurrada e maior sua persistência nessas partículas (Tabela 1). Pesticidas como, por exemplo, o glifosato, paraquat e diquat apresentam um elevado potencial de serem transportados por escoamento superficial, em situações onde práticas conservacionistas adequadas de manejo do solo não são executadas. Importante ressaltar que práticas conservacionistas como, por exemplo, o sistema plantio direto tendem a reduzir a formação de enxurradas e, conseqüentemente, o escoamento superficial de pesticidas.

A principal forma de contaminação de águas superficiais (lagos, rios e nascentes) por pesticidas é por meio do escoamento superficial. No entanto, uma outra forma de transporte que tem despertado bastante atenção recentemente é a volatilização, devido à sua capacidade de transporte de pesticidas para grandes distâncias.

A **volatilização** corresponde à passagem do pesticida presente na solução do solo ou na superfície das plantas (forma líquida) para a atmosfera (forma gasosa). Uma vez presente na atmosfera, o pesticida pode ser transportado pelas correntes de vento para grandes distâncias em um curto espaço de tempo. Uma forma simples de se avaliar a ocorrência da volatilização de pesticidas em uma determinada área agrícola é a coleta da água da chuva e posterior identificação e quantificação dos resíduos de pesticidas. A

presença de resíduos de pesticidas em amostras de água da chuva é uma forte indicação da ocorrência da volatilização na área agrícola ou em áreas próximas. Felizmente, a maior parte dos princípios ativos em uso atualmente são pouco voláteis. O potencial de volatilização de um pesticida pode ser determinado por meio de suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, sua pressão de vapor que indica a capacidade de uma molécula no estado líquido passar para o estado gasoso. Diversos fatores abióticos afetam a volatilização de um pesticida como, por exemplo, a temperatura, umidade e pH. Pesticidas considerados pouco voláteis em países de clima temperado podem sofrer alta volatilização em países tropicais devido às altas temperaturas que ocorrem nessas regiões.

Métodos para Avaliar o Potencial de Lixiviação de Pesticidas em Solos

O potencial de lixiviação de pesticidas em solos pode ser avaliado através de métodos experimentais, tais como os estudos de mobilidade em placas de solo (soil TLC), lixiviação em colunas, comportamento em lisímetros, ou mesmo experimentos a campo. No entanto, a predição de lixiviação pode ser realizada via modelagem matemática. No Brasil, atualmente, ou os estudos de mobilidade em placas de solo ou o de lixiviação em colunas, necessariamente, são requeridos, dentre uma série de outros testes, para que um defensivo seja registrado no País. Muito embora a avaliação do potencial de lixiviação através de métodos experimentais seja sempre mais desejável, face à amplitude e diversidade de cenários num país com dimensões continentais como o Brasil, a predição deste potencial via modelagem

matemática passa a ter papel de grande importância. Os modelos matemáticos têm sido utilizados para essas avaliações permitindo a diminuição dos custos e a obtenção de resultados rápidos e confiáveis. Inúmeros modelos matemáticos têm sido construídos para esse propósito diferenciando-se com relação ao nível de detalhamento da abordagem teórica dos principais processos de retenção, transporte e transformação. Quanto maior o nível de detalhamento desses processos, maior o número de parâmetros requeridos pelos modelos matemáticos, o que limita seu uso como ferramenta para tomada de decisão. Um dos modelos matemáticos bastante utilizados atualmente para avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas em solos é o índice *GUS* (**G**roundwater **U**biquity **S**core), dado por:

$$GUS = \log(DT_{50}) \cdot [4 - \log(K_{oc})]$$

onde DT_{50} é a meia-vida do pesticida em dias e K_{oc} é o coeficiente de partição entre o carbono orgânico e a solução do solo (mL g^{-1}). Importante ressaltar que o índice *GUS* leva em consideração a persistência e a retenção do pesticida no solo, através dos valores de DT_{50} e K_{oc} . Quanto maior o valor da meia-vida do pesticida (DT_{50}) no solo e menor for sua retenção, maior será o valor do índice *GUS*, ou seja, maior será sua tendência de lixiviação e, conseqüentemente, maior o potencial de contaminação da água subterrânea. As faixas de classificação de um pesticida quanto ao potencial de lixiviação segundo o índice *GUS* é a seguinte:

$GUS < 1,8$ (**BAIXO** potencial de lixiviação)

$GUS > 2,8$ (**ALTO** potencial de lixiviação)

$1,8 \leq GUS \leq 2,8$ (**TRANSIÇÃO**)

Na Tabela 1 são apresentados os valores do índice *GUS* para alguns herbicidas, inseticidas e fungicidas. Com relação aos herbicidas, os princípios ativos atrazina, bentazona, clomazone, clorimuron etil, diclosulam, flumetsulam, fomesafem, imazaquin, imazetapir, metolacoloro, metribuzina, picloram, simazina, sulfentrazone e tebutiuron apresentam alto potencial de lixiviação. Por sua vez, os princípios ativos diquat, glifosato, lactofen, paraquat e trifluralina apresentam baixo potencial de lixiviação, segundo classificação pelo método *GUS*. Já os princípios ativos 2,4-D, alaclor, cianazina e diuron se enquadram na faixa de transição, necessitando de uma investigação mais detalhada quanto ao seu comportamento no solo como, por exemplo, estudos de lixiviação utilizando colunas de solo ou lisímetros. Já para os inseticidas, de acordo com o índice *GUS*, os princípios ativos aldicarbe, carbofuran, imidacloprid, monocrotofós e thiamethoxam apresentam alto potencial de movimentação no solo, enquanto os princípios ativos clorpirifós etil, deltametrina, endosulfan, lambda cialotrina, paration metílico e permetrina apresentam baixo potencial. Os princípios ativos disulfoton, forato e metamidofós enquadram-se na faixa de transição e, portanto, necessitam de um estudo mais detalhado para avaliar seu potencial de contaminação. Nenhum dos princípios ativos dos fungicidas apresentados na Tabela 1 apresentou alto potencial de lixiviação segundo o método *GUS*. No entanto, os princípios ativos azoxystrobin, carbendazin, ciproconazole, epoxiconazole e tebuconazole enquadram-se na faixa de transição,

requerendo assim estudos para avaliação do seu potencial de lixiviação. Os princípios ativos propiconazole, pyraclostrobin, tiofanato metílico e trifloxystrobin apresentam um baixo potencial de lixiviação.

Tomadas de decisões pelos técnicos e agricultores quanto aos princípios ativos a serem utilizados em uma determinada cultura são feitas, geralmente, com base na eficiência desses em controlar uma determinada praga, doença ou planta daninha. É inquestionável o critério da eficiência nessa tomada de decisão, já que o retorno econômico da atividade agropecuária é um fator importante. No entanto, é necessário que se considere também a sustentabilidade da atividade agropecuária do ponto de vista ambiental, respeitando-se sempre as recomendações do rótulo/bula. É interessante salientar que o índice *GUS* é uma importante ferramenta a ser utilizada de forma fácil e rápida como um indicativo do potencial de mobilidade. No entanto, deve-se levar em consideração que este é um método simplista que, por exemplo, não considera outros fatores do solo e do ambiente, como condutividade hidráulica, porosidade total e taxa de recarga do lençol freático. Dessa forma, essa ferramenta deve ser utilizada apenas como um indicador do potencial de lixiviação de pesticidas. Estudos adicionais e mais detalhados envolvendo modelos matemáticos mais complexos e/ou estudos de lixiviação em colunas de solo, lisímetros ou em parcelas experimentais no campo são necessários para confirmar o potencial de lixiviação de pesticidas.

Literatura Recomendada

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas, estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso análise preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, p. 27-36, 2001.

FAY, E. F.; SILVA, C. M. M. S. Comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente solo-água. In: SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. (Ed.). **Agrotóxicos e ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p. 107-143.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Pensacola, v. 8, p. 339-357, 1989.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos fundamentos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 3, p. 335-400, 2003.

PARAÍBA, L. C.; CERDEIRA, A. L.; SILVA, E. F.; MARTINS, J. S.; COUTINHO, H. L. C. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. **Chemosphere**, Oxford, v. 53, p. 1087-1095, 2003.

SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 69-78, 2002.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; HORNSBY, A. G. Pesticide leaching potential assessment in multi-layered soils. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 1-12, 2002.

WAGENET, R. J.; RAO, P. S. C. Modeling pesticide fate in soils. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 351-399.

Circular Técnica, 12

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento



Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Agropecuária Oeste
 Endereço: BR 163, km 253,6 - Caixa Postal 661
 79804-970 Dourados, MS
 Fone: (67) 3425-5122
 Fax: (67) 3425-0811
 E-mail: sac@cpao.embrapa.br

1ª edição
 (2006): online

Comitê de Publicações

Presidente: Renato Roscoe
Secretário-Executivo: Edvaldo Sagrilo
 Membros: André Luiz Melhorança, Clarice Zanoni Fontes, Eli de Lourdes Vasconcelos, Fernando Mendes Lamas, Vicente de Paulo Macedo Gontijo e Walder Antonio de Albuquerque.

Expediente

Supervisão editorial: Eliete do Nascimento Ferreira
Revisão de texto: Eliete do Nascimento Ferreira
Editoração eletrônica: Eliete do Nascimento Ferreira.
Normalização bibliográfica: Eli de Lourdes Vasconcelos.

Porte Pago
DR/MS
Contrato ECT/EMBRAPA
n° 2205010054

Agropecuária Oeste
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
BR 163, km 253,6 - Trecho Dourados-Caarapó
Caixa Postal 661 - 79804-970 Dourados, MS
Telefone (67) 3425-5122 Fax (67) 3425-0811
www.cpao.embrapa.br



**Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento**



IMPRESSO