



## Capítulo 5

# Dispersão de Poluentes e seu Monitoramento na Agropecuária

*Luciano Gebler  
Gilmar Luiz Espanhol  
Ioana Nicoleta Firta  
Claudio A. Spadotto*



## Introdução

Na natureza, quando não há interferência humana, as cadeias tróficas do ecossistema estão equilibradas, não havendo sobras e evitando a poluição natural do ambiente. Desde o momento em que o homem moderno começou a domesticação das espécies vegetais e de animais selvagens, muitos desses ciclos foram alterados ou definitivamente rompidos. Durante os milênios seguintes, esse problema foi se acumulando em maior ou menor escala, vinculado diretamente à densidade populacional de determinada região e suas fontes produtoras de alimentos.

No último século, a partir da década de 1950, foi iniciado um movimento mundial focando a relação do ser humano com o ambiente, principalmente devido aos altos níveis de *stress* ambiental existentes em determinadas áreas do planeta. Apesar da grande carga poluente ser produzida nas aglomerações humanas e nos centros industriais, a agricultura foi um dos pontos de origem desse movimento, concretizado diante da preocupação sobre risco de contaminação dos recursos hídricos e alimentos pelos agrotóxicos.

A partir daí, a humanidade vem buscando formas mais apropriadas de produzir alimentos sem poluição, ou reduzindo-a ao mínimo, adotando a denominação de agropecuária sustentável. Apesar disso, as práticas convencionais de produção agropecuária ainda são as mais utilizadas, uma vez que a demanda social pela produção de alimentos baratos ainda é mais forte que a pressão ambiental. Isso tem levado os produtores a buscar a maximização econômica da produção, mesmo que o resultado seja o desequilíbrio ambiental.

Uma das formas baratas e disponíveis ao técnico de campo para evitar grandes danos ao ambiente e ao futuro das áreas produtivas passa, então, pelo planejamento e pela prevenção. Para isso, um dos primeiros passos necessários é a compreensão das rotas e do comportamento dos agroquímicos<sup>1</sup> e contaminantes<sup>2</sup> no ambiente, a influência de fatores internos e externos à sua composição, tais como a estrutura molecular, as características físico-químicas, temperatura e umidade do ambiente, tipo de solo, presença de matéria orgânica, modo de aplicação dos produtos, dentre outros.

<sup>1</sup> Agroquímicos devem ser compreendidos como os insumos utilizados na agropecuária atual, orgânicos ou inorgânicos, que por meio de reações físicas, químicas ou biológicas têm potencial de alterar os ciclos geoquímicos num ecossistema.

<sup>2</sup> São consideradas contaminantes as substâncias presentes no ambiente em tal concentração que não são mais consideradas como componentes naturais, mesmo que não tenham ultrapassando os limites impostos pela legislação, e haja, sim, um risco potencialmente alto de que isso venha a ocorrer em curto período de tempo.

O conhecimento de tais características permitirá avaliar a distribuição dos contaminantes na atmosfera, no solo, na água e na biota, e a forma que sofrerá ações de degradação até sua transformação final em substâncias simples, como C (carbono), N (nitrogênio), P (fósforo), dentre outros.

Para se compreender melhor sua distribuição e a forma de facilitar seu monitoramento, os possíveis contaminantes ambientais resultantes das atividades rurais foram divididos a seguir em três grandes grupos:

- a) Oriundos dos agroquímicos e afins.
- b) Oriundos de metais pesados.
- c) Oriundos dos resíduos orgânicos.

Muitas vezes, apesar de serem de difícil separação, essa divisão permite uma análise geral de suas rotas.

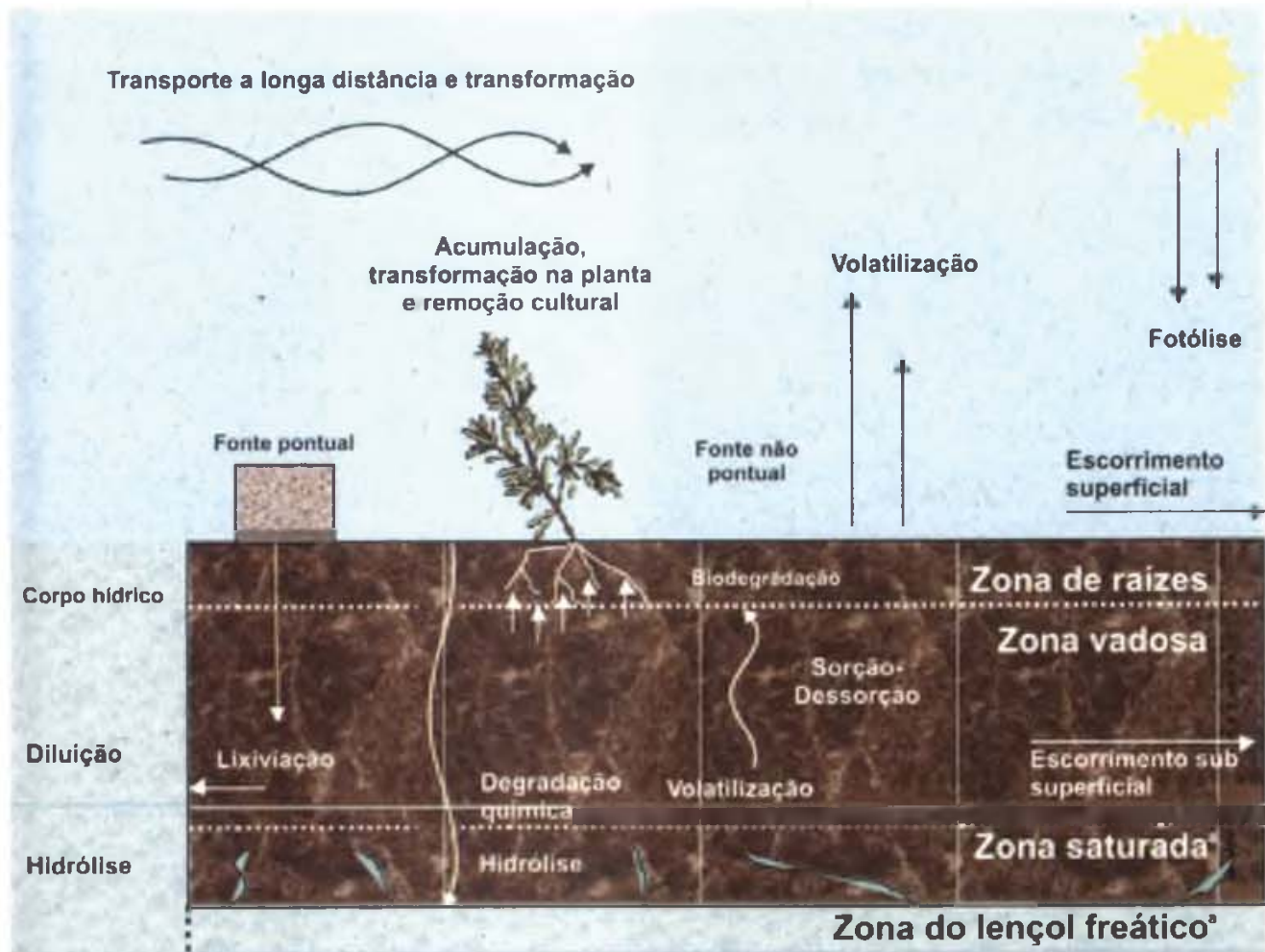
## **Grupo de contaminantes oriundos de agrotóxicos, combustíveis e produtos domissanitários<sup>3</sup>**

Apesar de os agrotóxicos utilizados na agricultura terem sempre sido considerados como os mais prejudiciais do grupo, é importante lembrar que muitos outros produtos de uso veterinário, domissanitários e os próprios combustíveis utilizados na agropecuária algumas vezes apresentam os mesmos princípios ativos que seus similares de uso agrícola, em concentração muitas vezes superior a eles, e às vezes mais problemáticos. Sendo assim, essas substâncias químicas apresentam rotas, formas e velocidades de degradação próprias para cada princípio ativo diferente, mas todas se enquadram nas chamadas rotas tradicionais de degradação (Fig. 1).

Um dos principais fatores que deve ser levado em conta na análise e planejamento ambiental, envolvendo os agrotóxicos e produtos domissanitários, é a quantidade do princípio ativo que não atinge o alvo e chega aos demais compartimentos ambientais, onde pode sofrer degradação ou provocar prejuízo ao ambiente. Por exemplo, no caso de agrotóxicos, a massa e a concentração de produto que atinge o solo é relativamente incerta.

---

<sup>3</sup> Domissanitários são produtos químicos destinados ao controle de pragas no âmbito doméstico. Têm a mesma composição e formulação dos agrotóxicos comerciais, só diferenciando sua destinação de uso. Exemplos desses produtos são aqueles aplicados em campanhas governamentais ou os inseticidas e cupinicidas vendidos em supermercados.



**Fig. 1.** Principais rotas e processos de degradação de xenobióticos na natureza.

a) Dependendo do autor, a referência à zona saturada se limita ao lençol freático, ou pode determinar a região de variação do lençol, também conhecida como Franja Capilar. Na figura acima, ela é utilizada para distinguir a região não saturada do solo da região onde a saturação interfere nos mecanismos de transporte/degradação, sem as características da saturação total do solo na região do lençol freático.

Fonte: Gebler e Spadotto (2004).

Plimmer (1992) sugere que, dependendo das condições ambientais e características físico-químicas do princípio ativo, 5 % do produto se perdem por escorrimento superficial, em torno de 1 % por lixiviação e de 40 % a 80 % por volatilização.

## **Ação de fatores externos à composição dos produtos químicos orgânicos**

A partir de sua aplicação, os princípios ativos de um produto e seus resíduos se distribuem nos diversos compartimentos ambientais (atmosfera,

solo, água e biota). Variáveis como o tamanho de gota, forma de aplicação, tipo de formulação comercial, qualidade da água de pulverização, condições ambientais durante a aplicação, ou suas conjugações, influenciam essa distribuição. Isso pode acontecer com o atraso ou impedimento da chegada do produto ao alvo, desvio de rota, erro do alvo, além de outros.

O ajuste correto desses itens pode ser considerado o primeiro passo para o sucesso da ação dos agrotóxicos e produtos domissanitários e a redução de seu impacto no ambiente. Exemplos comuns desses desajustes podem ser observados na formação de grandes nuvens de vapor de calda durante a aplicação desses produtos, geradas por erros na forma de aplicação, podendo resultar em gotas muito pequenas, que rapidamente evaporam antes de chegar ao alvo ou ao solo, ou ainda em gotas normais, que devido às questões climáticas impróprias (alta temperatura, baixa umidade ou ventos fortes), são carregadas para a atmosfera, onde parte é inativada por fotólise e o restante poderá provocar impactos ambientais negativos em outras áreas.

Outro erro comum é a utilização de água contaminada por sedimentos em suspensão, principalmente argila e matéria orgânica que, ainda dentro do tanque do pulverizador, podem desativar o ingrediente ativo, por adsorção, e, além disso, produzir colóides de diâmetro excessivo, provocando alterações nos bicos dos equipamentos de pulverização, e formando gotas muito grandes, que atingirão diretamente o solo com concentrações acima do planejado, favorecendo o surgimento e deslocamento de resíduos com maior velocidade, diminuindo sua degradação.

Um aspecto a ser averiguado é a composição do solo onde esses insumos serão aplicados, principalmente quanto aos teores de argila e de matéria orgânica. Eles influenciam diretamente a disponibilidade dos produtos para a solução do solo, desde que apresentem uma força de adsorção molecular fraca ou moderada, regulada pelos coeficientes de distribuição solo/água ( $K_d$ ) ou coeficiente de distribuição normalizado para carbono orgânico ( $K_{oc}$ ), procurando-se prever, em caso de acidentes, a probabilidade de ocorrer lixiviação acentuada em produtos de  $K_d$  ou  $K_{oc}$  muito baixos, ou a retenção de produtos em condição inversa.

Assim, a aplicação, manejo e armazenagem de produtos químicos orgânicos na agricultura deve, sempre que possível, ser pautada por orientações básicas como:

- Utilizar formulações compatíveis com a forma de aplicação e com o alvo.
- Manter o equipamento regulado e em condições ótimas de uso.

- Evitar que o sistema crie gotas diferentes do previsto para a otimização da atuação do produto.
- Procurar aplicar em condições ambientais e climáticas ótimas (boa umidade do ar e solo em capacidade de campo, temperaturas mais baixas, ventos de menos de 10 km/h, sem a possibilidade de chuva próxima).
- Utilizar produtos e dosagens recomendados para as condições de solo existentes.
- Sempre utilizar água de boa qualidade (ausência de partículas em suspensão, pH entre 5,5 e 7,5; sem excesso de sais), cujos parâmetros numéricos podem ser encontrados na resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) (CONAMA, 2005).
- Seguir as orientações normativas de ordem legal existentes, quando houver necessidade de construir estruturas de suporte ou manusear tais produtos.
- Em construções rurais que exijam obras de escavação ou irão concentrar o uso e o armazenamento de produtos orgânicos tóxicos, tais como os tanques de imersão para tratamento de animais (banheiros carrapaticidas), tanques de combustíveis, pontos de carregamento de pulverizadores de agrotóxico, as antigas fossas de embalagens e os depósitos de agrotóxicos, verificar a composição do solo e a profundidade efetiva do lençol freático, planejando a localização e evitando combinações que facilitem a lixiviação em profundidade de moléculas de contaminantes a altas velocidades, além de utilizar materiais e métodos construtivos adequados, para evitar a formação de rachaduras ou vazamentos na estrutura, que também beneficiem o transporte de contaminantes, obedecendo sempre às respectivas normas técnicas (por exemplo, Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), legislação referente a agrotóxicos ou normativa nº 273 do Conama), quando existentes (CONAMA, 2001).

## **Fatores internos atuantes na degradação de produtos químicos orgânicos**

Como observado na Fig. 1, os agrotóxicos e produtos domissanitários, bem como seus resíduos, se movimentam no ambiente por processos físicos, tais como escoamento superficial, lixiviação, translocação pelas plantas e volatilização, sendo então degradados pelos processos químicos e biológicos.

Com o conhecimento de em qual compartimento ambiental o produto se encontra, é possível determinar quais as principais formas de degradação que ele sofrerá, possibilitando uma previsão de seu deslocamento, concentração e o tempo para seu desaparecimento.

Os processos químicos acontecem preferencialmente no ar e na água (oxidação, redução, hidrólise e fotólise). Já no solo e nos organismos vivos, ocorre principalmente o processo de biodegradação (oxidação, redução, hidrólise e suas conjugações, intermediadas por microrganismos), que é mais eficiente na degradação dos resíduos. Baseado nessa maior eficiência, Wolfe (1992) sugere que não haveria realmente uma degradação puramente física e química dos agrotóxicos, e, sim, mediante a ação enzimática da biota presente. Isso seria devido à dificuldade de separar o que é transformado biologicamente daquilo que o é abioticamente. Isso também pode ser extrapolado para alguns dos domissanitários.

Essas rotas de degradação não excluem ações paralelas ou conjuntas. Por exemplo, no solo, a biodegradação é mais ativa na chamada zona de raízes (profundidade que varia entre 0 cm a 40 cm), tendo sua ação diminuída à medida que o produto se aprofunda no perfil, enquanto a degradação química direta tem, proporcionalmente, menor importância junto à superfície, aumentando à medida que o resíduo lixivia.

Por isso, no campo, é aconselhável evitar rotas preferenciais de exposição, como rachaduras no solo, causados por longos períodos de seca, arações ou subsolagens profundas que deixem sulcos ou obras envolvendo escavações, como as antigas fossas de agrotóxicos e as fossas para banho de inseticidas e carrapaticidas em animais, que favorecem a descida do resíduo do agrotóxico no perfil do solo de forma acelerada, sem sofrer ataques.

Além disso, como exemplo, pode-se citar também a água, onde, apesar dos processos químicos serem mais importantes, existe também biodegradação, desde que os microrganismos utilizem as moléculas do produto, ou parte delas, como substrato para o crescimento.

Na degradação química, pode ocorrer um maior número de processos envolvidos simultaneamente do que na biodegradação. Alguns produtos podem ser suscetíveis a todos eles ou a algum, em especial.

Deve-se levar em conta que após a ocorrência parcial da degradação, já pode haver inativação ou não do produto, e, ainda, essa degradação pode ser requerida como ação ativadora do princípio ativo do agente químico.

Os principais processos e rotas envolvidos na degradação dos agrotóxicos, segundo Schonoor (1992), Havens et al. (1995) e Radosevich et al. (1997), são: fotólise, volatilização, hidrólise, oxidação/redução, sorção (adsorção), biodegradação, retirada de restos culturais, lixiviação e escoamento superficial, conforme detalhado a seguir.

**a) Fotólise** – A luz visível<sup>4</sup> pode provocar a quebra das ligações químicas entre as moléculas dos produtos, primariamente por meio de reações fotoquímicas e secundariamente, pela reação de radicais livres.

A maioria dos poluentes orgânicos da superfície terrestre é afetada pela energia solar transmitida entre os comprimentos de onda de 290 nm a 600 nm, faixa que inclui a luz visível e o ultravioleta.

Para os agrotóxicos, por exemplo, a maior ação situa-se na faixa entre 290 nm a 400 nm, que compreende aproximadamente 4 % do volume da luz emitida pelo sol, uma vez que comprimentos de onda menores de 290 nm são filtrados pela camada de ozônio e comprimentos maiores de 400 nm não possuem energia suficiente para provocar a quebra de suas moléculas. Esse processo atinge, principalmente, moléculas que apresentam alto grau de volatilidade.

Além da fotólise direta, pode ocorrer, também, a fotólise indireta, onde a luz funciona como um catalisador para outros processos físico-químicos, especialmente na água. Como é um processo que atinge a qualquer produto que esteja sobre a superfície das plantas, do solo e da água, é considerado o de maior espectro de ação.

Na água, a fotólise pode sofrer influência da qualidade de água, fato este verificado entre as diferenças de degradação em água destilada e águas de superfície, observado em laboratório.

A presença de diferentes tipos de radicais livres também afeta a taxa de degradação do agrotóxico, sendo que radicais hidróxi (OH) são os que mais aceleram a taxa, enquanto radicais ozona ( $O_3$ ) são os de menor influência. Assim, os principais fatores que influenciam a fotólise são:

- A hora do dia, devido à maior ou menor quantidade de energia luminosa disponível.

<sup>4</sup> Forma de radiação eletromagnética, cuja faixa radiante se situa entre 0,39 e 0,70  $\mu\text{m}$ , composta por “pacotes” de energia denominados fótons, que se movimentam na forma de ondas.



- As condições climáticas, sendo que em dias com muitas nuvens haverá menor fotólise.
- Presença de radicais, onde a maior concentração de radicais livres irá acelerar o processo de degradação.
- Presença de particulados no meio, poeiras no ar ou matéria em suspensão na água reduz a ação da fotólise, inclusive favorecendo a adsorção em sua superfície, além do efeito da profundidade, onde, quanto mais fundo está o contaminante, menor será a ação.

**b) Volatilização** – É um processo de transferência, onde um elemento químico passa de uma superfície seca ou molhada para a atmosfera. Portanto, é um processo mais ligado com o transporte, do que propriamente com a transformação química em si, sendo que em casos de condições climáticas e micro-climáticas não ideais, pode haver perdas de 80 % a 90 % do produto, pouco tempo (horas ou dias), após a aplicação.

Assim, no processo de volatilização, ao passar pela mudança de estado físico, que está intimamente relacionada com a taxa da pressão de vapor e a Constante de Henry, o composto se torna mais exposto no ambiente, contribuindo para que sua taxa de degradação seja acelerada. Portanto, haverá menos produto adsorvido aos particulados do solo e da água, onde estaria relativamente protegido da ação das forças químicas e biológicas, sofrendo também a influência da fotólise.

Não existe uma taxa fixa de transferência de produto por volatilização, já que ela depende de variáveis físico-químicas da molécula e das condições climáticas, bem como é praticamente impossível medir a volatilização de um produto diretamente do solo, uma vez que as rotas de escape são inúmeras. Ainda assim, podem-se prever com alguma segurança as quantidades envolvidas, sempre levando em conta o fluxo de volatilização por unidade de área e a meia-vida de volatilização do produto.

Espera-se que em temperaturas altas, céu claro, solos leves em capacidade de campo, com baixos teores de matéria orgânica, presença de vento e de baixa umidade no ar, haja maior volatilização que em condições de frio, céu encoberto, solos argilosos secos, com altos teores de matéria orgânica, ausência de vento e umidade relativa (UR) do ar próxima a 100 %.

Outro fator que influencia a taxa de volatilização do produto é seu grau de solubilidade em água, uma vez que quanto menos miscível em água (apolar), o produto estará mais exposto tanto na superfície da água como do solo. Nesse caso, só haverá redução na taxa de volatilização se os índices de matéria orgânica do solo forem bastante altos.

Em animais, isso só ocorre nos casos em que houver excesso de água sobre a pele, retardando o contato com esta, como aplicações de produtos em dias muito úmidos (UR próxima aos 100 %). No caso de produtos polares, haverá a tendência inversa, de menor volatilização, por maior miscibilidade em água.

Em águas de superfície, essa característica também é chave quanto à exposição, pois ao se tratar de um produto apolar de baixa densidade, este ficará mais tempo na superfície ou próximo a ela, facilitando as trocas gasosas.

Se for um produto apolar de alta densidade, apresentará a tendência de afundar e manter-se entre a água do fundo e a superfície do solo, penetrando lentamente. Nesse caso, a volatilização é mais lenta e passa a ser um componente do processo de fugacidade da substância.

É importante lembrar que mesmo nessas condições críticas, com o produto contaminante no subsolo, no fundo de um corpo d'água, ou num lençol subterrâneo, pode ainda estar havendo a volatilização, podendo-se lançar mão de metodologias de remediação que envolvam esse processo.

**c) Hidrólise** – É considerada o processo físico-químico mais relevante para a degradação da maioria das espécies de agrotóxicos e de boa parte dos produtos domissanitários, uma vez que pode estar presente, também, como processo intermediário na biodegradação. Para agir, ela necessita de água, pois envolve a quebra de ligações químicas nas moléculas e sua substituição por componentes da água ( $H^+$  e  $OH^-$ ), formando novos compostos.

Havens, et al. (1995), sugerem que a principal transformação que a molécula sofre por hidrólise é a conversão de éster para ácido, sendo que outros grupos funcionais também sofrem alterações (amidas, anilidas, carbamatos, epóxidos, haletos, nitrilas, oximas e triazinas).

A hidrólise é o principal meio de degradação química de agrotóxicos em corpos de água. Dependendo do grau de umidade do solo, a exemplo do

que ocorre a outros contaminantes, pode apresentar ação intensa, principalmente conjugada com outros processos físico-químicos e biológicos, como a adsorção ou a biodegradação.

Em alguns casos, essa reação pode ser utilizada como ativadora do mecanismo de ação do produto, sendo prevista sua ação em determinada faixa de umidade do solo, para um melhor efeito a campo. Isso é possível pelo fato de a hidrólise não inativar o produto em somente uma etapa, exigindo diversos passos que podem resultar numa meia-vida bastante longa.

A meia-vida da hidrólise do produto deve ser conhecida, pois ajudará a estimar quanto tempo estará presente na natureza. Se o tempo de meia-vida da hidrólise for muito grande, torna-se possível estimar quais outros processos de degradação poderão agir.

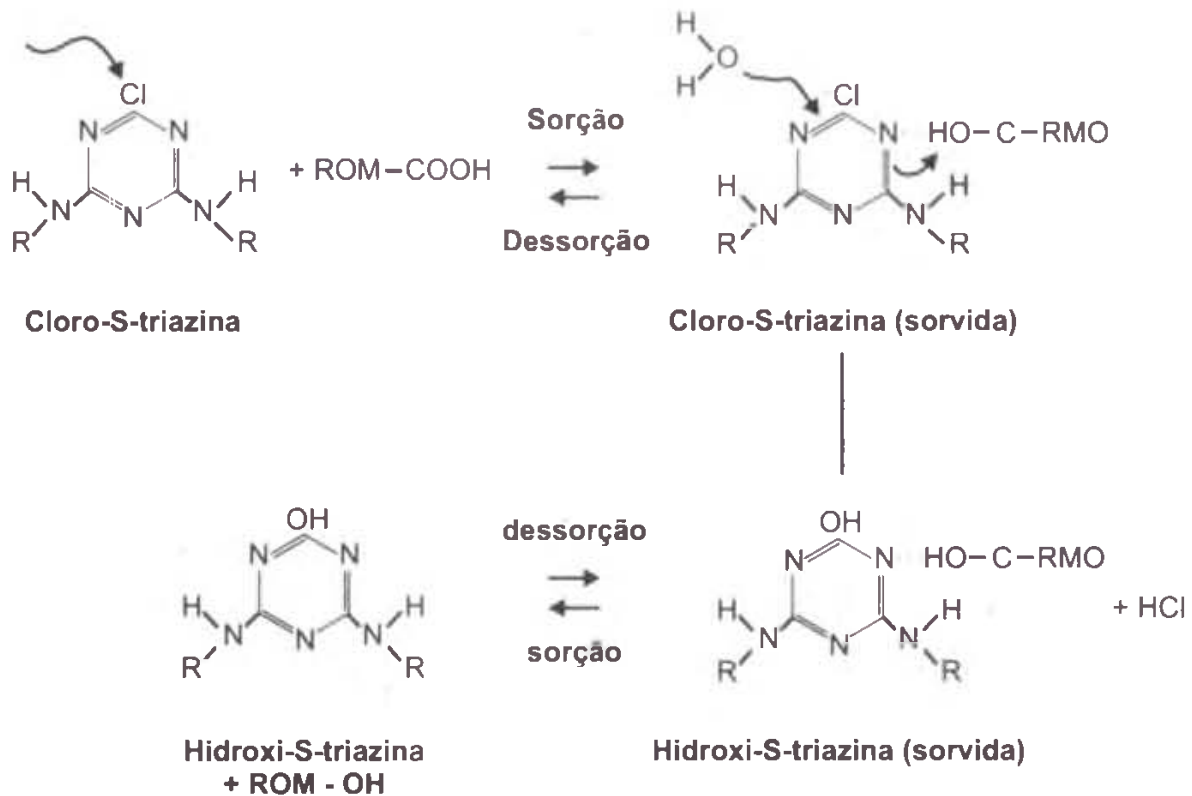
Outras variáveis que influenciam grandemente o processo são a composição do solo e a presença de matéria orgânica. Solos ricos em argilas são mais eficientes na degradação por hidrólise dos produtos do que solos arenosos. Na classificação das argilas, as que apresentam minerais 2:1 como a montmorilonita, são mais eficientes que as que apresentam minerais 1:1, como a ilita e a caulinita.

Em relação à matéria orgânica, as ações podem envolver a adsorção do produto nos sítios de troca, ou sua composição com os ácidos orgânicos, principalmente havendo presença de íons metálicos dissolvidos, que podem servir de catalisadores da reação. Fay (1997) cita que, no caso das triazinas, normalmente solos com alto teor de matéria orgânica e baixo pH apresentam uma taxa de degradação extremamente acentuada.

Na Fig. 2, são apresentadas as rotas de hidrólise da cloro-s-triazina, catalisada pela ação da adsorção ao solo e à matéria orgânica em meio ácido (pH 3,9).

O pH do meio interfere na hidrólise de alguns dos produtos químicos orgânicos devido à interação com as características físico-químicas inerentes à sua molécula, que podem torná-la reativa em meio ácido, meio básico ou em ambos.

Além disso, a temperatura também apresenta uma grande influência na taxa de reação da hidrólise, sendo que o aumento de 1 °C pode incrementar



ROM-OH = Grupo funcional carboxila na matéria orgânica do solo

**Fig. 2.** Modelo de hidrólise da cloro-S-triazina no solo.

Fonte: Armstrong e Konrad (1974 citado por FAY, 1997).

a taxa em 10 % e um aumento de 10 °C pode elevar a taxa a um multiplicador na ordem de 2,5 vezes (LINDE, 1994).

**d) Oxidação-Redução** – Esse processo atua principalmente nas trocas químicas em que os produtos são submetidos a reações de fotodegradação ou biodegradação, sendo catalisado pela ação da luz ou de microrganismos. Compreende, principalmente, a transferência de elétrons de ou para compostos ionizáveis.

Entretanto, em algumas situações muito especiais, essas reações podem ocorrer sozinhas, sendo relacionadas a ambientes sem luz e praticamente à ausência de microrganismos, vinculados a perfis de solo de grande profundidade ou ao lençol subterrâneo, como no caso da degradação de plumas contaminantes de combustíveis. Além disso, as reações de oxi-

redução também são afetadas pelo tipo de argila e a presença de matéria orgânica no local.

**e) Sorção (adsorção)** – Um conjunto de processos que incluem tanto a adsorção quanto a absorção, descrevendo a atração e retenção reversível (mesmo que não completamente) de um composto nas partículas do solo.

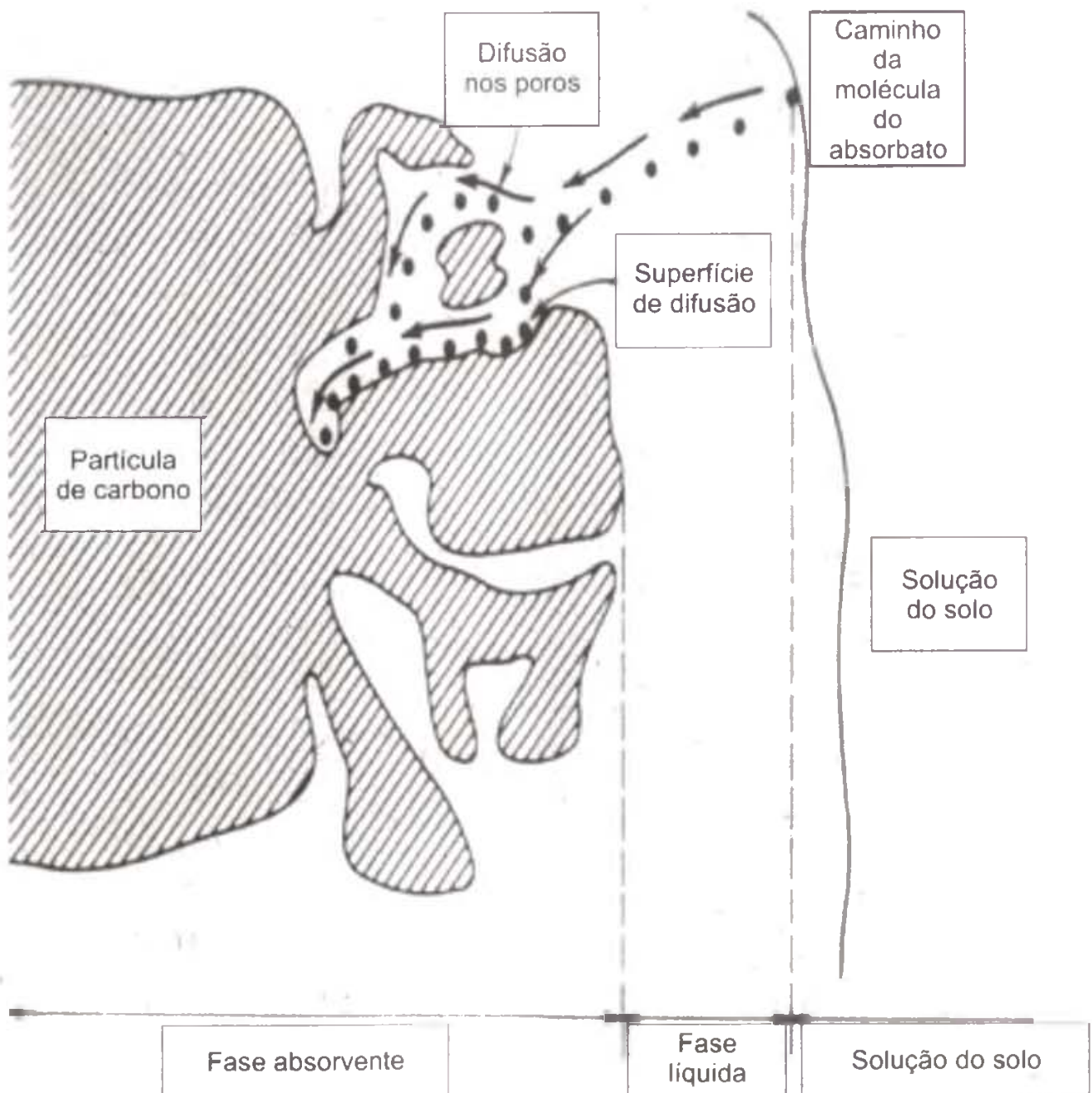
O que diferencia a adsorção da absorção é que a absorção envolve organismos do solo e plantas. Além disso, para existir absorção é preciso haver também a interpenetração do composto de uma fase em outra, sem que haja perda de suas características iniciais como, por exemplo, na osmose celular, caracterizando um processo de profundidade. A adsorção envolve processos hidrofóbicos, físicos e químicos, em que o composto passa da solução do solo para a superfície das partículas minerais e orgânicas do solo, sendo essa superfície entendida tanto como a superfície externa, como a superfície dos poros, ou interna, caracterizando um fenômeno de superfície.

Resumidamente, na absorção há a penetração do composto num organismo, através da membrana celular, para então sofrer alterações, enquanto na adsorção, o composto fica aderido à superfície das partículas, podendo sofrer influências da solução do solo.

Os grupos carboxílicos, fenólicos e hidroxílicos são os que mais contribuem para a capacidade de troca catiônica da matéria orgânica, enquanto os grupos amino são mais responsáveis pela produção de cargas positivas no solo. Na Fig. 3, pode-se visualizar a capacidade de troca da matéria orgânica.

Várias propriedades dos solos têm sido identificadas como afetando o mecanismo e o grau de sorção de combustíveis, agrotóxicos, produtos veterinários e domissanitários. No entanto, a predominância da sorção de compostos orgânicos não-iônicos na matéria orgânica do solo tem sido extensivamente documentada. Por exemplo, o movimento desses produtos no perfil do solo tem sido mostrado como inversamente proporcional à sorção, e diversos pesquisadores também têm sugerido que processos de sorção tendem a limitar sua taxa de biodegradação.

Portanto, sorção tem um grande impacto na distribuição, biodisponibilidade e persistência de contaminantes orgânicos no ambiente. Produtos excessivamente móveis podem se deslocar para camadas mais profundas do solo, onde a atividade



**Fig. 3.** Esquema do processo de adsorção de uma molécula de produto químico orgânico numa partícula de matéria orgânica do solo.

Fonte: adaptado de Weber Junior (1972).

microbiana é freqüentemente menor que aquela nas camadas superficiais, o que pode representar importantes implicações na persistência dos resíduos. Exemplo disso foi citado por Fontaine et al. (1991), onde, numa série de experimentos em laboratório, a taxa de degradação do herbicida flumetsulam foi mais rápida em solos com menor capacidade de sorção.

Além disso, a sorção foi maior em solos com pH mais baixo e maior teor de carbono orgânico. Ogram et al. (1985) sugeriram que degradação microbiana do 2,4-D ocorreu apenas quando estava em solução, e não quando o herbicida estava adsorvido.

Quando um produto químico orgânico de caráter iônico atinge o solo, pode se ligar com as cargas positivas ou negativas presentes nos componentes do solo. Muitos solos apresentam uma característica eletronegativa, ou seja, as cargas negativas são superiores às positivas. Disso resulta que os produtos de caráter catiônico podem ser firmemente ligados ao solo, enquanto os de caráter ácido na forma aniônica tendem a lixiviar.

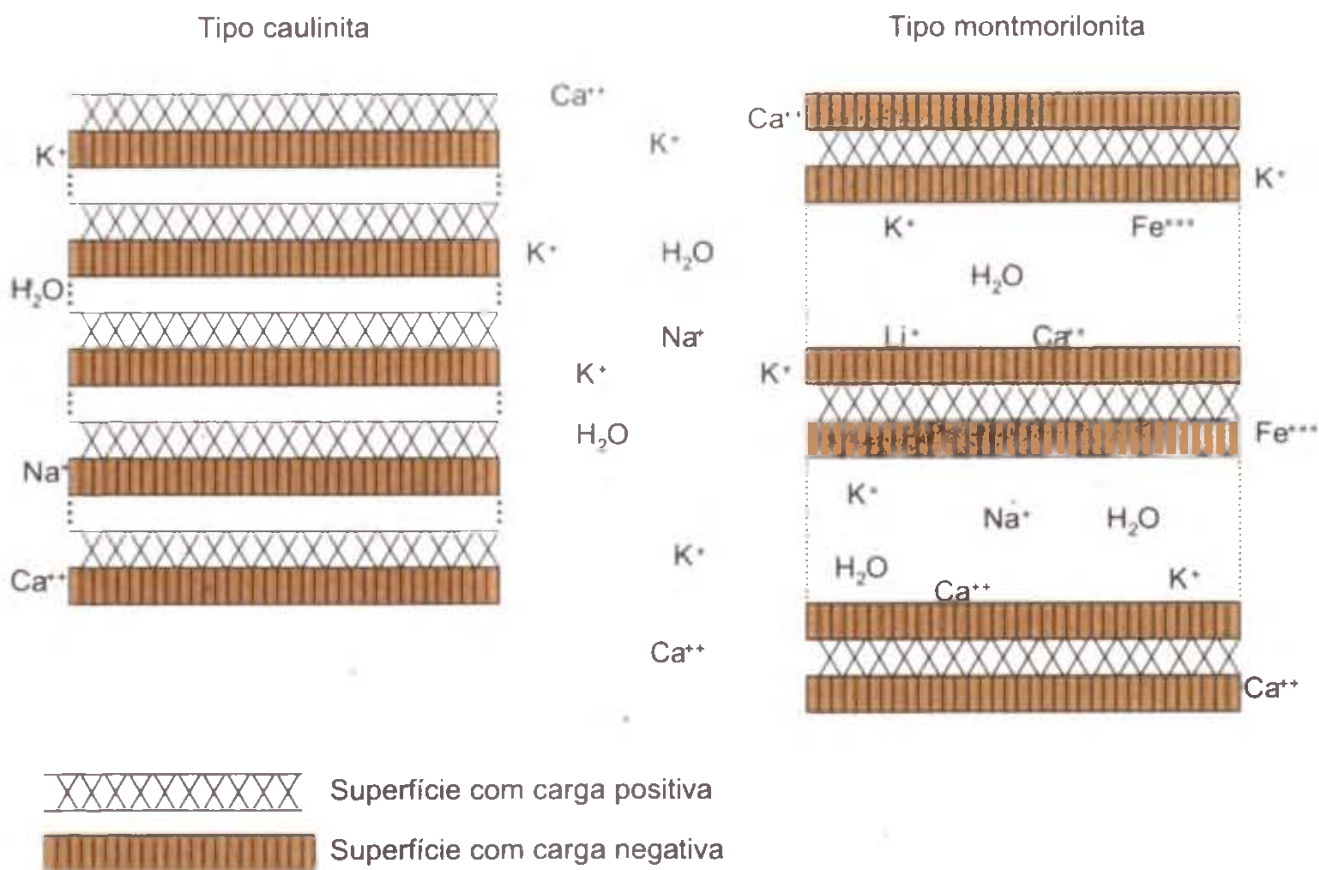
Esse caráter eletronegativo pode não ocorrer em solos brasileiros, especialmente em horizonte B de alguns dos nossos Latossolos, devido à presença de argilas silicatadas 1:1 como a caulinita, cuja substituição isomórfica é vinculada ao pH (cargas pH dependentes), assim como de óxidos de ferro e alumínio. Em solos das regiões de clima temperado, com maior presença de argilas silicatadas 2:1, como a montmorilonita, as cargas não dependem do pH, devido à forma da constituição das argilas e como os íons substituintes atingem esses sítios de troca.

No caso das argilas 2:1, a aderência entre as camadas internas da argila é relativamente débil, permitindo a penetração de água e íons dissolvidos. Já nas argilas 1:1 (caulinita e ilita), a trama de sustentação é bastante rígida, normalmente impedindo a entrada de componentes estranhos (KIEHL, 1979). Isso é apresentado na Fig. 4.

Isso resulta em áreas superficiais bastante diferentes, com conseqüente diferença de reação. O mesmo pensamento pode ser aplicado à matéria orgânica, que apresenta uma eletronegatividade também dependente do pH, mas com uma superfície de reação por grama muito maior que a das argilas, sendo, assim, mais eficiente na adsorção de cátions.

A formulação do produto também é uma variável importante na consideração da adsorção do produto. As soluções ácidas ou ésteres são respectivamente de baixa ou nenhuma solubilidade em água, sendo influenciadas pela elevação do pH, que, quanto mais alto, maior a solubilidade da solução ácida.

O produto formulado como um sal irá depender do tipo de cátion que o compõe, sendo altamente hidrolisável no solo e de alta solubilidade em água.



**Fig. 4.** Representação esquemática das argilas minerais.

Fonte: Guimarães (1986) e Kiehl (1979).

Ele é mais adsorvido em solo seco, uma vez que na presença de umidade, tende a hidrolisar.

A seguir, na Tabela 1, pode-se constatar a influência das diferentes superfícies específicas sobre a capacidade de troca de cátions de cada substância.

**f) Biodegradação** – A degradação biológica (degradação intermediada por microrganismos), dos produtos no solo é a forma mais eficiente e barata de eliminar substâncias indesejadas do ambiente. Em solo e água, é o processo mais importante para eliminação do resíduo de produtos químicos orgânicos, pois, segundo Schwarzenbach (1993), esses processos bioquímicos, semelhantes à reação química ou fotoquímica, alteram a estrutura do composto químico orgânico em questão, removendo aquele componente em particular de um sistema ambiental, reduzindo a molécula inicial até seus componentes básicos, como o C (carbono), N (nitrogênio) e P (fósforo). Esse processo age sobre a maioria dos produtos, apesar de



**Tabela 1.** Comparação da capacidade de intercâmbio de superfícies de colóides orgânicos e inorgânicos do solo.

Tipo de material	Capacidade de troca de cátions (mval/100 g)	Superfície específica (m <sup>2</sup> /g)
Matéria orgânica (Humus)	100 – 300	500 – 800
Montmorilonita	100	600 – 800
Ilita	30	65 – 100
Caulinita	10	7 – 30

Fonte: Guimarães (1986).

existirem alguns que podem ser bastante recalcitrantes. Nesses casos, o produto apresenta grande resistência à quebra de sua molécula, seja no início do processo, seja em alguma etapa já avançada, fazendo com que sua persistência no ambiente seja maior.

Os agentes biodegradantes estão em todo o perfil do solo, mas o processo tem uma ação mais acentuada nas camadas superficiais, até em torno dos 40 cm de profundidade, reduzindo, a partir daí, sua efetividade. Isso se deve, principalmente, à grande presença de bactérias aeróbicas, cuja eficiência em degradar produtos xenobióticos, é bem superior às bactérias anaeróbicas, por utilizar o oxigênio como agente oxidante, e, às relações solo-água-ar dessa região serem ótimas para essa biota.

À medida que a substância a ser degradada se aprofunda no solo e o oxigênio vai rareando, os microrganismos vão substituindo o oxigênio por outros elementos, como agente oxidante.

A afinidade de elementos em que isso ocorre é  $O_2 > NO_3 > Fe_3O_4 > SO_4 > CO_2$ . O nome dado aos processos que utilizam esses elementos é degradação aeróbica, desnitrificação, redução do ferro, redução do sulfato e degradação metanogênica respectivamente (CORSEUIL et al., 2001).

Na coluna d'água, ocorrem processos idênticos. Em condições onde há renovação de oxigênio constantemente, os microrganismos o utilizam como agente oxidante principal, tornando rápido o processo de degradação, e, à medida que a substância se aprofunda, suas reações de degradação vão se tornando mais lentas, pela substituição do oxigênio por agentes menos eficientes e pela própria troca de microrganismos degradadores, alterando a especificidade àquele novo agente oxidante.

O conhecimento da seqüência da preferência desses agentes oxidativos para cada produto contaminante, tanto em solo como na água, pode ser de grande utilidade para o planejamento da execução ou não de ações de mitigação em determinado lugar, ou se bastaria somente o monitoramento do contaminante, sendo então aplicada a técnica de atenuação natural no problema.

Outro fator que influi no tipo de biodegradação é o pH do solo, pois em valores de pH próximos da neutralidade ou levemente alcalinos ( $\text{pH} > 5,5$ ), há a predominância de bactérias e actinomicetos (em torno de 65 % da biota), enquanto em solos ácidos, há a predominância de fungos, que são menos eficientes (GUIMARÃES, 1986; LINDE, 1994; MONTEIRO, 1997).

Na natureza, os microrganismos conduzem a degradação utilizando quatro categorias de reações ou suas conjugações (LINDE, 1994). O comum a todas elas é que os micróbios utilizam a parte com cadeias carbônicas da molécula como substrato, retirando ou trocando os radicais presentes na molécula por substituintes, que permitirão a degradação final da molécula até  $\text{CO}_2$ . Na Tabela 2, essas reações estão reunidas com as substituições mais comuns de seu grupo.

Para que tais reações ocorram, é necessária a conjunção de alguns fatores como temperatura, umidade, população inicial de microrganismos, presença de substrato apropriado e meio de suporte:

- **Temperatura** – A temperatura afeta diretamente a velocidade do metabolismo dos microrganismos. Os mais afetados são as bactérias, com menor influência sobre os fungos. Como a maior taxa de eficiência da biodegradação de agrotóxicos está presente nas camadas iniciais do horizonte A do solo, as variações podem afetar acentuadamente a degradação de um composto aplicado, fazendo variar sua meia-vida no meio.
- **Umidade** – Demonstra uma ação numa faixa, onde, no solo, o ótimo para a degradação situa-se próximo às condições de capacidade de campo. Solos muito encharcados são menos prejudiciais que solos secos demais, pois ao primeiro falta volume de oxigênio para manter a taxa de degradação, mantendo a população em nível relativamente alto, e no segundo caso, falta a própria umidade para a manutenção da população.

**Tabela 2.** Comparação da capacidade de intercâmbio de superfícies de colóides orgânicos e inorgânicos do solo.

Reações químicas de degradação			
Redução	Hidrólise	Oxidação	Conjugação
Nitro $-NO_2 \Rightarrow NH_2$	Epóxido $\begin{array}{c} = C - C = \Rightarrow \\ \quad \quad   \\ \quad \quad O \\ = C \quad - \quad C = \\   \quad \quad   \\ OH \quad \quad OH \end{array}$	Sulfoxidação $-S- \Rightarrow \begin{array}{c} O \\   \\ -S- \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c} O \\   \\ -S- \\   \\ O \end{array}$	Metilação (fungos) $\equiv C-OH \Rightarrow C-OCH_3$
Cl alifático $\equiv C-Cl \Rightarrow \equiv C-H$	Éster carboxílico $\begin{array}{l} -COOR \Rightarrow \\ -COOH \end{array}$	Dessulfuração $P-S \Rightarrow P-O$	Acetilação (bactérias) $\begin{array}{l} \equiv C-NH_2 \Rightarrow \\ \equiv C-O-NHCOCH_3 \end{array}$
Carbonila $= C = O \Rightarrow R \equiv C-OH$	Éster fosfato $\begin{array}{l} \equiv P - OR \Rightarrow \\ \equiv P - OH \end{array}$	N-Dealquilação $\begin{array}{l} = NCH_3 \Rightarrow \\ = NCH_2OH \Rightarrow = NH \end{array}$	Glicosilação (bactérias) $\begin{array}{l} \equiv C-OH \Rightarrow \\ \equiv C-O-Glucose \end{array}$
	Amida $\begin{array}{l} -CONH_2 \Rightarrow \\ -COOH \end{array}$	Epoxidação $\begin{array}{c} = C = C = \Rightarrow \\ = C - C = \\ \quad \quad O \end{array}$	
		Hidroxilação do carbono $\begin{array}{l} \equiv CH \Rightarrow \equiv COH \\ -COOH \end{array}$	
		Hidroxilação do anel benzênico $\text{C}_6\text{H}_6 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-OH$	

- **População inicial de microrganismos** – Condição básica para o processo de biodegradação, pois sem ela, poderá haver somente degradação físico-química. Também é necessário que a população presente seja composta por elementos que atuem sobre o produto que se quer degradar. Existem famílias de microrganismos não específicos, mas a maior eficiência de degradação envolve a presença de espécies especialistas naquele substrato (MONTEIRO, 1997). Algumas vezes, as espécies envolvidas exigem algo mais, o que funcionaria como catalisador, tais como as espécies que só agem em presença de luz.
- **Substrato apropriado** – É necessário para que haja o desenvolvimento da população, quebrando e utilizando partes das moléculas dos herbicidas em suas estruturas de crescimento. Esse fator também pode atuar de forma contrária, pois quase metade dos agrotóxicos e alguns produtos domissanitários existentes no mercado atuam de forma negativa sobre a população de microrganismos, seja por inibição de atividade metabólica, supressão ou por morte da população. Também é necessário respeitar a faixa de concentração de produto que a microbiota suporta e tem capacidade de utilização.
- **Meio de suporte** – Biologicamente, para haver a ação de degradação por microrganismos, é necessário que a molécula do produto atravesse a membrana celular. Para que isso ocorra, é necessário que o microrganismo esteja fixado num suporte apropriado. Assim, em solos excessivamente secos, também se espera a redução da reação de degradação por não haver uma população inicial devidamente fixada e preparada para a ação de metabolização dos produtos que lhe chegam (HAVENS et al., 1995). Em água, isso também ocorre, com os microrganismos fixando-se aos colóides em suspensão, entretanto, muitos microrganismos podem não necessitar desse suporte, conseguindo executar a biodegradação de um composto, sendo categorizados como microrganismos de vida livre.

Essas variáveis influenciam na determinação da persistência de um contaminante no solo e água, mas outro fator tem peso ainda maior, a adaptabilidade das populações ao substrato.

Sob esse aspecto, é conveniente lembrar que, quando se está trabalhando com agrotóxicos como ferramenta agrícola, é necessário utilizá-lo sempre da maneira correta, pois uma das conseqüências de seu mau uso é que isso poderá resultar numa população local de microrganismos adaptada ao produto comumente aplicado, acelerando suas taxas de degradação, que poderão

aumentar exponencialmente, podendo reduzir sua meia-vida no campo, a ponto de afetar seu desempenho agrônômico.

**g) Retirada de restos culturais** – Essa rota de degradação envolve a retirada do contaminante do solo através do sistema radicular das plantas, onde irá ser transformado ou acumulado em tecidos vivos. É considerada como uma ação física, pois a degradação do produto se dá dentro da planta, após a absorção pelo tecido vegetal.

Também pode ser considerada como uma forma de mitigação de problemas ambientais, por meio da técnica de fitorremediação, onde uma cultura é implantada em áreas contaminadas, para retirada total ou parcial da massa contaminante, além da ativação ou incremento da biodegradação na zona radicular.

Na avaliação de sua influência nos processos de degradação, deve-se levar em conta as características fisiológicas da planta, que regulam a entrada do produto por suas raízes e os pontos de acúmulo e degradação, as condições de solo e umidade existentes e as características físico-químicas do produto.

Por isso, na avaliação dessa retirada, por meio de equações e simuladores matemáticos, as variáveis consideradas normalmente envolvem a profundidade (raramente o volume) do sistema radicular da cultura, a área foliar da planta e um coeficiente de seqüestro, sugerindo a percentagem de produto que será bombeado livremente para dentro dos tecidos.

Apesar de valores relativos, não pode ser totalmente desconsiderado, uma vez que normalmente os resíduos acabam sendo acumulados nos órgãos reprodutivos, que são o objeto da colheita e total retirada da área.

**h) Lixiviação** – A lixiviação compreende o transporte em profundidade, através do perfil do solo, da fração dos sólidos dissolvidos na solução do solo.

A adsorção é o processo que mais influi na lixiviação de produtos químico-orgânicos no solo, mas as condições de umidade e temperatura têm também papel relevante.

Esse movimento está relacionado com a mecânica de fluidos em meio particulado, e dependendo do caso, pode ser vertical ou horizontal, variando o regime envolvido.

Em casos de solos bem estruturados, com poros grandes, ou em casos de solos com excesso de rachaduras naturais ou provocadas, pode ser assumido que o regime envolvido no transporte de massa é o convectivo.

Ele se caracteriza como um sistema de transporte de pistão, também conhecido como *plug flow* ou *piston flow*, onde a massa de soluto está concentrada num ponto específico da coluna do solvente, e não dispersa em toda ela (WEBER JUNIOR, 1972; HAVENS et al., 1995). Esse sistema é predominantemente vertical, muitas vezes fazendo com que o soluto (contaminante) desça excessivamente rápido a grandes profundidades.

Em casos em que o solo não apresente boa porosidade, esteja excessivamente compactado, ou mesmo desestruturado, o transporte da massa do soluto é feito por difusão e por dispersão.

Na difusão, predomina a influência dos movimentos vibratórios das moléculas – e outras forças moleculares – para produzir o movimento do soluto, enquanto na dispersão, predomina o movimento segundo os gradientes de concentração, em que os solutos mais concentrados deslocam-se para as regiões de menor concentração (HAVENS et al., 1995; SCHONNOOR, 1992).

Esses são movimentos em microescala, com a diferença que podem ser executados nas três dimensões do solo. Assim, esses movimentos podem ser classificados como um sistema de mistura completa, pois o soluto deverá estar presente em toda a solução do solo (WEBER, 1972; SCHONNOOR, 1992).

Em qualquer análise de localização do produto no solo, a lixiviação entra como importante variável, sendo que as equações que descrevem o transporte de massa do soluto na solução do solo irão variar segundo a umidade contida no solo e a porosidade deste.

**i) Escorrimento superficial** – O escoamento superficial deve ser compreendido como a água que escorre sobre uma superfície, que atingiu seu ponto de saturação, somado com o material dissolvido ou em suspensão, como sólidos do solo, produtos químicos e biológicos, além de restos culturais. Geralmente, o destino final do escoamento superficial é um ponto de captação de água, como um reservatório, curso d'água, lago...

Assim, o escoamento superficial pode se configurar como uma importante rota de deslocamento dos agrotóxicos e produtos domissanitários em dois casos:

1) Quando o produto é carregado para fora da área em solução na água de escoamento.

2) Quando estão adsorvidos fortemente às argilas e à matéria orgânica, sendo transportados pelo arraste das partículas de solo na água.

Além disso, pode configurar-se como um dos processos físicos da dissipação, pois diminuiria a concentração inicial do contaminante no solo, favorecendo a ação dos demais agentes.

No caso de agrotóxicos, os sistemas de previsibilidade e modelagem da influência do escoamento superficial tradicionais utilizam as equações de perda de solo, bastante conhecidas pelas disciplinas que envolvem a conservação de solos (PESSOA et al., 1999).

No Brasil, a equação mais pesquisada – e com maior banco de dados prontos para uso geral – é a *Universal Soil Loss Equation (Usle)*, derivada das equações americanas de mesma finalidade (PEDRO; LORANDI, 2004). Para outros xenobióticos, incluindo-se os combustíveis e domissanitários, muitas vezes são adotadas outras equações de transporte.

## **Propriedades físico-químicas dos produtos químicos orgânicos**

O conhecimento das propriedades físico-químicas de um princípio ativo pode servir de apoio para a tomada de decisão num plano de gestão ambiental, envolvendo a utilização ou não de produtos em situações-limite, como a proximidade de corpos d'água, lençol subterrâneo raso, cumulatividade do produto no meio, dentre outros.

Ao se trabalhar diretamente com a rastreabilidade e a avaliação de risco de combustíveis, agrotóxicos e produtos domissanitários, as propriedades físico-químicas são freqüentemente exigidas, além de serem solicitadas como dados de entrada dos simuladores matemáticos existentes (PESSOA et al., 1999).

As funções físico-químicas dos produtos mais importantes para a utilização em agropecuária são a pressão de vapor, a Constante de Henry, a Constante de Ionização, a solubilidade em água, a Constante de Partição n-octanol/água e os coeficientes de partição no solo na matéria orgânica (carbono orgânico). Além desses constantes de biodegradação e bioacumulação, podem

ser utilizadas como um indicador da capacidade do produto de se acumular e se mover na cadeia produtiva. Contudo, podem ser aplicadas equações diversas que apresentem resultados semelhantes.

Também a meia-vida de um produto em solo, água, atmosfera ou plantas, é uma característica do produto de extrema importância, mas depende de outras variáveis, como pH do meio, temperatura, umidade, população microbiana, tipo de vegetação, dentre outras.

**a) Pressão de vapor ( $P_0$ )** – Pode ser compreendida como a “solubilidade do produto no ar”. Segundo Schwarzenbach (1993), pressão de vapor é a pressão do estado de vapor de um composto em equilíbrio com sua fase condensada, seja ela líquida ou sólida. Seu conhecimento é importante para determinar se um determinado produto irá permanecer numa determinada área de superfície, ou se irá volatilizar, passando para uma área muito maior na atmosfera. Avaliando quimicamente, a pressão de vapor e a solubilidade em água do produto são úteis para se estimar a tendência relativa da partição ar – água e da Constante de Henry (MACKAY et al., 1997). Essa função é crítica para predizer tanto a distribuição do equilíbrio químico entre as fases, como as taxas de trocas entre os meios, fornecendo uma indicação da taxa de evaporação do agrotóxico para a atmosfera.

Geralmente, a pressão de vapor é expressa em pascal (Pa), mm Hg ou atmosferas (atm). As relações entre essas grandezas são (GIECK; GIECK, 1996):

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ Torr} = 101325 \text{ Pa} = 0,1 \text{ Mpa} \quad (1 \text{ Mpa} = 10^6 \text{ Pa})$$

Para se obter a pressão de vapor de um produto químico, pode-se empregar métodos experimentais, normalmente de difícil execução, pois grande parte dos produtos orgânicos de interesse ambiental apresenta pressão de vapor menor que 1 mm Hg, ou seja, estão na forma gasosa (MACKAY et al., 1997).

Assim, pode-se utilizar equações que levam em conta o ponto de ebulição, polaridade ou calor de vaporização de um produto para obter o valor da pressão de vapor.

Em termos práticos, quanto maior for esse valor, mais volátil é o produto, enquanto valores baixos indicam a tendência do produto em ser mais estável e mais solúvel em água.



**b) Solubilidade em água ( $C_w^{sat}$ )** – É a abundância de um produto químico, por unidade de volume, na fase aquosa, quando a solução está em equilíbrio com o composto puro em seu atual estado de agregação (sólido, líquido ou gasoso), a uma temperatura e pressão específicas (normalmente 25 °C e 1 atm). O quanto um determinado elemento “gosta” ou “desgosta” de ser cercado por moléculas de água é um dos fatores-chave para determinar seus impactos no meio e o comportamento ambiental dos produtos (SCHWARZENBACH et al., 1993). Portanto, essa medida da quantidade de produto químico que pode se dissolver em água é expressa em miligramas por litro (mg/L).

A solubilidade de um produto orgânico em água é um fator importante para a avaliação da volatilidade, capacidade de adsorção e absorção de uma molécula. Ambientalmente, quanto maior for a solubilidade de um produto em água, menor sua capacidade de volatilização e menor sua chance de ser adsorvido ao solo e matéria orgânica, além de diminuir as chances de ser absorvido por microrganismos.

Assim, um produto altamente solúvel apresenta grande potencial de lixiviação no perfil ou escoamento à superfície do solo.

**c) Constante da Lei de Henry ( $K_H$ )** – O conjunto dessa constante, da pressão de vapor e da solubilidade do produto em água, explicam a volatilidade de uma substância. Representa a razão em que há uma divisão da população de moléculas de um dado composto entre duas fases, determinando a compatibilidade relativa do composto para cada meio até o equilíbrio entre o vapor e a fase de solução (SCHWARZENBACH et al., 1993).

A Constante de Henry foi determinada para concentrações de soluções diluídas de substâncias neutras em água pura, enquanto essa mesma relação para substâncias com maior quantidade de outros solutos presentes, recebe a denominação de Razão de Distribuição Ar/Água”. Entretanto, para fins práticos, ela é aceita como uma aproximação também nessas situações.

Em caráter prático, a  $K_H$  é importante para se estimar a probabilidade de trocas gasosas de um determinado composto diluído em água e a atmosfera. Quanto maior o valor do  $K_H$ , menor a solubilidade do gás na água (MAHAN; MYERS, 2000).

**d) Constante de Ionização ( $pK_a$ ;  $pK_b$ )** – Também denominada de Constante de Partição Iônica ou Constante de Dissociação. Para o

entendimento dessa constante, é necessário recorrer ao conceito de ácidos e bases de Bronsted-Lowry, que classifica as substâncias em ácidas e básicas, segundo seu grau de transferência de prótons. Assim, um ácido forte é a substância com maior capacidade de transferir um próton, e uma base forte é a substância capaz de retê-lo. Associando isso à Teoria dos Ácidos e Bases de Arrhênius, onde qualquer soluto dissolvido num solvente irá ser fracionado em cátions e ânions e se ligar com os íons  $H^+$  e  $OH^-$  da solução, resultantes da dissociação do solvente, gerando assim ácidos e bases, pode-se compreender o embasamento teórico que dá significância à Constante de Ionização (MAHAN; MYERS, 2000; RUSSEL, 1994).

Assim, ela interfere diretamente na proporcionalidade e velocidade de degradação da substância em meio líquido, devendo ser levada em conta nos cálculos referentes à transformação e à degradação química da substância e nas reações advindas desses processos (SCHWARZENBACH et al., 1993). Para fins de classificação quanto à força de um ácido orgânico, se o  $pK_a$  estiver entre 0,0 e 3,0, ele pode ser considerado um ácido forte.

Variando entre 4,0 e 10,0, ele está situado na faixa existente nas águas naturais, existindo principalmente em suas formas dissociadas e, entre 10,0 e 12,0, pode ser considerado um ácido fraco, sendo que acima de 12,0, é um ácido orgânico muito fraco. Ou seja, quanto menor o  $pK_a$ , maior e mais rápida será sua dissociação em água, na faixa de pH existente nas águas naturais no Brasil, sendo seu ponto de máxima dissociação quando  $pK_a = pH$ . O  $pK_b$ , a exemplo do  $pOH$ , segue o princípio inverso do  $pK_a$ , e conhecendo-se um deles é possível obter o outro por meio de cálculo estequiométrico.

**e) Coeficiente de partição N-Octanol/água ( $K_{ow}$ )** – É o coeficiente que gera uma estimativa direta da hidrofobicidade ou da tendência de partição de determinado produto de um meio aquoso para um meio orgânico, tais como lipídeos, ceras e matéria orgânica (húmus ou os ácidos húmicos) (MACKAY et al., 1997).

Ele é derivado da razão de partição da concentração de uma substância entre dois meios não miscíveis (fase orgânica e água), e é utilizado para avaliar o grau de transporte do produto entre esses meios. Essa equação geral pode ser aplicada a qualquer solvente orgânico, mas devido a determinadas características químicas que o diferenciaram já nos primeiros trabalhos científicos publicados, normalmente o solvente orgânico escolhido é o

n-octanol. Sua importância se deve à capacidade dessa relação repetir as condições naturais de partição entre água e a matéria orgânica contida no solo, ou entre a água e a biota, como tecidos vivos de peixes, aves, microrganismos, dentre outros.

Assim, quanto maior o valor do logaritmo do  $K_{ow}$  de uma substância, maior sua afinidade por substâncias apolares, como as gorduras, sendo maior o risco de ser acumulado em animais. Normalmente, estão incluídas nessa categoria substâncias com  $K_{ow}$  maior que 2,0, sendo que acima de 3,0 são consideradas substâncias de alto risco toxicológico e ambiental (PARAÍBA; SAITO, 2004; LINDE, 1994)

**f) Coeficiente de distribuição do produto no solo e na matéria orgânica ( $K_d$ ,  $K_{oc}$ )** – Esse coeficiente deriva do mesmo princípio do anterior, mas a distribuição do soluto é verificada entre a fase líquida (água) e fase sólida de um solo (argilas ou matéria orgânica), sendo de grande importância no estudo do comportamento da atividade de contaminantes orgânicos e seus resíduos no solo.

O coeficiente de distribuição do soluto em solo ou em matéria orgânica descreve a movimentação potencial ou a mobilidade do agrotóxico no solo, sedimento e água subterrânea.

É importante recordar que os efeitos do pH, propriedades de solo, cargas de superfície e outros fatores podem influenciar a adsorção, existindo então outros coeficientes que podem também ser utilizados como o coeficiente de distribuição sorção solo/água ( $K_d$ ) e o coeficiente de distribuição matéria orgânica/água ( $K_{OM}$ ) (MACKAY et al., 1997).

Para efeito no ambiente, quanto maior for o valor de  $K_d$  ou  $K_{oc}$  apresentado pelo produto, maior será sua tendência a ser adsorvido ao solo, imobilizando-o.

Na Tabela 3, como exemplo, são apresentadas as faixas de classificação de alguns herbicidas utilizados no mundo, segundo seu  $K_{oc}$ .

**g) Meia-vida no solo e na planta ( $T_{1/2 \text{ SOLO}}$  e  $T_{1/2 \text{ Planta}}$ )** – Meia vida é um termo químico relacionado ao tempo que 50 % da massa de determinado produto leva para degradar ou ser degradado na natureza (MAHAN; MYERS, 2000). Apesar de ser estipulada por isótopos, quando aplicada em questões ambientais, ela dificilmente pode ser datada com precisão, uma vez que o ambiente apresenta variações severas, provocando a

**Tabela 3.** Classificação de alguns herbicidas segundo sua força de adsorção à matéria orgânica.

Força de adsorção	Princípio ativo de herbicida
Muito forte ( $K_{oc} > 5.000$ )	Bipiridiliuns, diclofop, fluazifop, glifosate, MSMA, pendimentalin, oxyfluorfen e trifluralina.
Forte ( $K_{oc} 600 - 4.999$ )	Bensulide, napromide, oryzalin e thiobencarb.
Moderado ( $K_{oc} 100 - 599$ )	Alachlor, amitrole, bensulfuron, diuron, EPTC, glufosinate e a maioria das triazinas.
Fraco ( $K_{oc} 0,5 - 99$ )	Bromacil, chlorsulfuron, dicamba, hexazinona, imidazolinás, metribuzin, picloram e triclopyr.

Fonte: Linde (1994).

alteração da taxa de degradação do contaminante. Por isso, sua equação normalmente envolve uma derivação de ordem variável, dependendo também do tipo de produto que está sendo degradado.

Assim, essa propriedade pode ser apresentada como valor único ou como um espaço de tempo. Dentre os diversos fatores que podem alterá-la no ambiente, está a intensidade da radiação solar, a temperatura do solo, a concentração de radicais hidroxil ou a natureza da população microbiana (MACKAY et al, 1997).

Em caráter prático, a meia-vida é muito importante, pois seu conhecimento permite estimar o intervalo de tempo necessário entre as aplicações de um mesmo produto ou a necessidade de sua variação, levando em conta somente o aspecto ambiental.

## **Grupo dos metais pesados, produtos químicos inorgânicos e patógenos provenientes de lodos de esgoto**

O crescimento alarmante da população, o desenvolvimento econômico e a melhoria da qualidade de vida da sociedade leva ao aumento das atividades na área industrial e agrícola, atividades que, geralmente resultam em enorme geração de resíduos. Os impactos ambientais causados pela

produção crescente dos resíduos representam assuntos muito importantes, sendo discutidos ao nível de tomadores de decisão e órgãos ambientais.

O problema da geração dos resíduos, tanto provenientes da coleta de esgoto como dos resíduos sólidos urbanos, está diretamente relacionado ao crescimento populacional e à intensidade de industrialização. O aumento da população exige maior demanda de bens de consumo, da produção dos alimentos e da expansão do processo de industrialização e agrícola (LIMA, 1995).

Apesar dos vários esforços realizados para reduzir as emissões decorrentes das atividades humanas, é impossível evitar a contaminação do meio ambiente. Rocha, et al. (2004) descrevem a ocorrência dessa contaminação, que acontece quando alguma substância estranha está presente no ambiente. Já os impactos podem ser aqueles causados pela atividade humana, como geralmente ocorre, ou pela atividade geológica, incluindo a ação vulcânica, atividades hidrotérmicas e longos períodos de chuva, como por exemplo, a presença dos metais na litosfera, que podem ciclar no ambiente.

## **Metais pesados**

Os metais pesados são micropoluentes inorgânicos, que fazem parte da composição da crosta terrestre, que, ao contrário dos contaminantes orgânicos, já estão normalmente em sua forma mais simples, e que, mesmo em pequenas concentrações, têm efeitos potenciais deletérios à saúde humana e ao ambiente.

Quanto a isso, um dos problemas é que eles não podem ser degradados, mas apenas sofrer alterações em sua composição de forma a colocá-los num estado inerte ou menos agressivo, ambientalmente.

Além das formas naturais, as principais fontes de liberação de metais pesados ao meio ambiente são provenientes de atividades humanas, como os grandes centros urbanos e industriais, as atividades agropecuárias, as estações de esgoto, os depósitos de lixo e aterros sanitários, os esgotos pluviais e escoamento urbano das ruas, a extração de recursos minerais, dentre outros.

Todos os poluentes contendo metais pesados podem acabar se infiltrando no solo – de forma natural ou não – e através da precipitação e lixiviação, contaminando as águas subterrâneas ou as fontes de águas superficiais. Os metais

pesados podem ser encontrados tanto em solo, como na água e no ar, sendo também transportados de um lugar para outro de diversas formas, incluindo a via aérea, sob forma de gases ou adsorvidas em material particulado ou em suspensão (PEAVY et al., 1985; BAIRD, 2002).

Em águas superficiais, eles podem ser encontrados na forma coloidal, de partículas e como fase dissolvida, e, nesse caso, em concentrações geralmente baixas. O metal na forma coloidal ou de partículas pode ser encontrado em hidróxidos, óxidos, silicatos ou sulfetos, ou ainda adsorvido em argila, sílica ou matéria orgânica.

As formas solúveis são geralmente os íons ou os complexos organometálicos não-ionizados. A concentração dos metais em águas superficiais é controlada principalmente pelo pH das águas, pelo tipo e a concentração dos ligantes que o metal adsorveu, estado de oxidação dos compostos minerais e meio redox do sistema (OSMOND et al., 1995).

Em corpos d'água, a tendência dos metais pesados é a de aderir aos sólidos em suspensão, aumentando o peso específico do agregado, e sedimentando no fundo. As concentrações de metais pesados nos sedimentos podem ser analisadas e quantificadas em laboratórios apropriados, ou ainda, por meio de testes de toxicidade com espécies indicadoras (peixes, algas, microfauna aquática, dentre outros), para avaliar o risco de contaminação. Geralmente, os metais são medidos em miligramas por grama ou microgramas por grama, expressos em peso seco.

A química da água do sistema controla a taxa de adsorção, absorção e mobilização dos metais pesados em suspensão, na biota e nos sedimentos (OSMOND et al., 1995). Isso se dá por meio da remoção do metal da coluna de água por fenômenos como a recirculação ou a acumulação de metais na biomassa da cadeia trófica.

Além da absorção, a remoção dos metais pesados em águas naturais por adsorção também é influenciada pela composição e a qualidade do substrato de sedimentação e da própria composição do material em suspensão. Por exemplo, geralmente materiais sedimentares compostos de argila e silte apresentam maior capacidade de adsorção de metais do que os sedimentos compostos de quartzo, feldspato e sedimentos ricos em detritos carbonatos.

Os metais também têm afinidade com o ácido húmico, argilas orgânicas e óxidos revestidos com matéria orgânica (CONNELL; MILLER, 1984).

Os principais metais pesados encontrados na água, em forma dissolvida, são: Cd (cádmio), Cr (cromo), Hg (mercúrio), Ni (níquel) e Zn (zinco). Eles podem se incorporar na cadeia biológica e, em alguns casos, como chumbo, Cd (cádmio) e Hg (mercúrio), têm efeito cumulativo, podendo provocar graves problemas de saúde.

Segundo Rocha et al. (2004), que estudaram o comportamento ambiental e a destinação final dos contaminantes químicos, a mobilização de poluentes a partir do material em suspensão e sedimentos apresenta um grande perigo para ecossistema e pode influenciar a qualidade e potabilidade da água tratada usada para o abastecimento público.

A mobilização dos metais no sistema aquático é causada por efeitos como o aumento da salinidade na água, modificações do potencial redox e a diminuição do pH, além do aumento de agentes complexantes naturais e sintéticos. No solo, as reações de adsorção acabam preponderando, uma vez que a água livre para a difusão dos metais na solução do solo nem sempre está presente. Assim, processos como a difusão têm importância acentuada no controle dessas substâncias para a solução do solo, quando então, elas poderão migrar para fontes de água e lençóis subterrâneos, causando algum dano ao ambiente.

Ainda quanto ao movimento dos metais pesados nos solos e sedimentos, é importante ressaltar que a matéria orgânica desempenha papel fundamental na regulação do sistema, afetando inclusive as propriedades físico-químicas.

Segundo Rocha et al. (2004), dependendo do meio no qual se encontram, as substâncias húmicas apresentam características oxi-redutoras, influenciando na redução de espécies metálicas e definindo o impacto que terão naquele ambiente.

Na litosfera e na hidrosfera, essas substâncias atuam ainda no mecanismo de sorção de gases orgânicos e inorgânicos, influenciando no transporte, acúmulo, toxicidade, biodisponibilidade de espécies metálicas e nutrientes para plantas ou outros microrganismos.

Os metais pesados são perigosos por serem tóxicos em quantidades muito pequenas, e alguns, apresentarem tendências acumulativas com grande afinidade de concentração na biomassa dos organismos vivos. Essa fração disponível para acúmulo em organismos vivos é definida como fração biodisponível.

A biodisponibilidade depende das formas físico-químicas nas quais os metais são encontrados: íons livres, formas orgânicas ou inorgânicas complexadas e material particulado. Por exemplo, o cromo pode apresentar duas formas reativas, em diferentes estados de oxidação, cromo III<sup>+</sup> e cromo IV<sup>+</sup>, sendo que esta última é exponencialmente mais tóxica que a anterior, causando muito mais dano, quando se compara a presença da mesma concentração de ambos no ambiente.

O acúmulo pode se dar de duas formas: passivo e ativo. O acúmulo passivo pode ocorrer via pele e mucosas, bastando que o indivíduo esteja exposto à substância na forma disponível. O acúmulo ativo geralmente acontece por ingestão e inalação, seja de maneira voluntária ou involuntária, ao se consumir água e alimentos contaminados, ou respirando ar poluído pelo agente causal.

Os processos de transporte no ambiente são praticamente os mesmos apontados para os produtos químicos orgânicos, destacando-se a volatilização, dispersão, difusão, a convecção e adsorção.

Podem ser citadas, ainda, a deposição úmida e seca (por chuva e vento) a sedimentação e ressuspensão (fundo do leito de corpos d'água) e a mistura de solos e sedimentos (movimentação de solos e aterros), que podem ajudar a definir a variação espacial e temporal da distribuição de substâncias no meio ambiente, e, dependendo da reatividade da substância e parâmetros ambientais como temperatura, pH, intensidade de radiação luminosa, tipo e população de microrganismos presentes, o mecanismo de transformação varia (ROCHA et al., 2004).

## **Fontes principais de metais pesados e os impactos na saúde e no meio ambiente**

A seguir, serão apresentadas algumas fontes contendo os metais pesados mais comuns encontrados no ambiente. O conhecimento dessas fontes poluidoras permite a separação adequada de cada material e evita a contaminação do solo, das águas subterrâneas e superficiais, da atmosfera e ser humano (BAIRD, 2002).

**a) Cádmio** – Tubulações residenciais, papel de cigarro, frutos do mar, fumaça de automóveis, poluição industrial, café, chá, água potável e suplementos de cálcio.



O cádmio é emitido no ambiente pelo processo de incineração dos plásticos ou outros materiais que o utilizam como pigmento ou estabilizante. Quando aquecido, ele se torna razoavelmente volátil, sendo emitido para a atmosfera.

Uma parte da contaminação humana com o cádmio ocorre por meio da dieta alimentar, com o uso de batatas, trigo, arroz, outros cereais e frutos do mar, previamente contaminados.

**b) Chumbo** – Aditivos de combustíveis (tetra etilo de chumbo), água potável, suplemento de cálcio (dolomita), contaminação dos alimentos por pesticidas e produtos domissanitários, poluição atmosférica, antigas embalagens de creme dental, baterias, tintas de cerâmica, latas com solda de chumbo, fertilizantes, tintas de cabelo (acetato de chumbo) e o fumo.

Boa parte da existência do chumbo no ambiente é devida à emissão veicular, quando é utilizado combustível aditivado com chumbo, ocorrendo principalmente na forma inorgânica (uso do chumbo tetra-etila, já banido no Brasil).

O óxido de chumbo transportado pelo ar se deposita no solo, na água, nas culturas de frutas, cereais entrando na cadeia alimentar. O chumbo permanece em organismos humanos por vários anos, produzindo efeitos tóxicos graves.

**c) Arsênio** – Água, fumo (cachimbo), pesticidas, desfolhantes, cerveja, frutos do mar e cosméticos. Arsênio é um elemento carcinogênico e a fonte principal de contaminação do ser humano é por ingestão de água, que pode provocar câncer de pulmão, pele, fígado, bexiga e rins. A presença do arsênio no meio ambiente vem do uso dos seus compostos em antigas formulações de pesticidas, das emissões de mineração e fundição de ouro, da produção de ferro e aço, e da combustão do carvão.

**d) Mercúrio** – Amálgamas dentais, acidentes com termômetros e barômetros, antigas formulações de fungicidas, contaminação de peixes e plâncton marinho, poluição de rios pelo garimpo de ouro, filtros de ar condicionado, baterias, poluição do ar, cosméticos, calomelano (utilizado nos talcos) e alguns supositórios.

O mercúrio é o mais volátil dentre todos os metais e seu vapor é altamente tóxico. No ambiente, existem grandes emissões de vapor de mercúrio devido ao processo de combustão descontrolada de carvão e óleo combustível e da incineração do lixo municipal.

O vapor de mercúrio do ar é transportado pela massa de ar e é dissolvido na água da chuva, depositando-se no solo ou cursos de água e provocando graves impactos. Curiosamente, o mercúrio na forma metálica não é diretamente tóxico, mas ao se ligar com substâncias orgânicas, como húmus e fezes, gera compostos organo-metálicos, que geralmente apresentam alta toxicidade ao sistema nervoso central dos animais.

**e) Níquel** – Soja, lentilha, nozes, avelãs, trigo, marisco e cereais integrais, ligas metálicas e poluição industrial. O níquel está naturalmente presente no ambiente, em pequenas quantidades. Em micro-dosagem, o níquel é necessário ao organismo humano, na produção dos glóbulos vermelhos do sangue.

A exposição a maiores quantidades de níquel ou seus compostos pode provocar dermatites ou outras doenças de pele e a inspiração pode provocar irritações respiratórias ou até pneumonias.

No ambiente, o níquel é liberado no ar pelas usinas elétricas e incineração de resíduos. Ao longo do tempo, será depositado no solo por meio da precipitação pluvial.

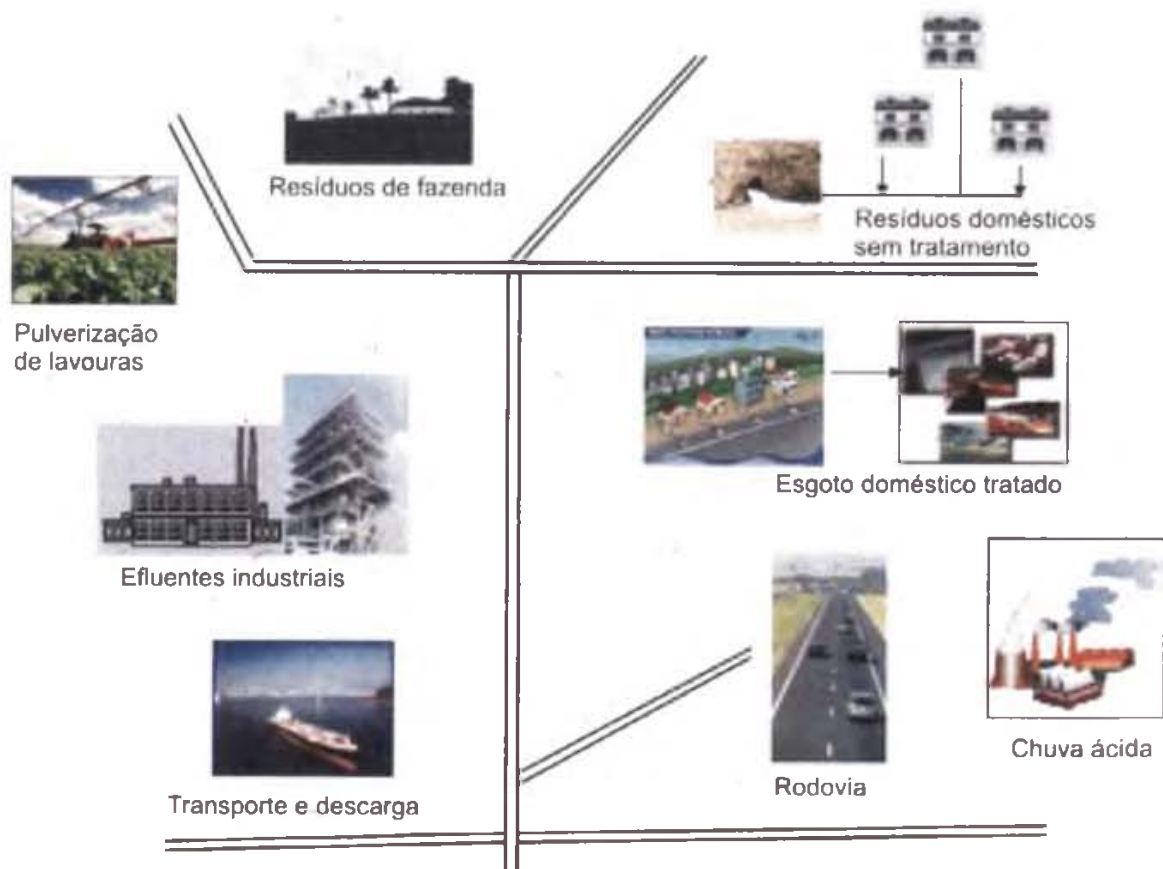
Geralmente, a remoção do níquel do ar é um processo de longo prazo. Parte dos compostos liberados no ambiente é absorvida pelos sedimentos ou partículas de solo e ficam inertes.

Em solos ácidos, a tendência do níquel é voltar a ter mobilidade, passar para a solução do solo e migrar no perfil, aparecendo nas fontes de água subterrânea.

**f) Bário** – Usado como contraste medicinal, indústria cerâmica, plásticos, tintas e em alguns pesticidas e combustíveis. Devido ao seu grande uso nas indústrias, pode ser encontrado em concentrações elevadas tanto no ar, na água, como no solo. Sua presença no ar é devido aos processos de mineração, de polimento, formação de compostos e os processos da combustão de carvão e óleo. Alguns compostos de bário emitidos por processos industriais se dissolvem facilmente na água e são encontrados em lagos, rios e cursos d'água. Devido à solubilidade em água, esses compostos se espalham rapidamente por longas distâncias. A fauna aquática (peixes e outros organismos) absorve o bário, acumulando-o nos seus organismos e potencializando o efeito na cadeia alimentar.

## Tipos e fontes de emissão de poluentes contendo metais pesados

Os principais meios pelos quais os poluentes chegam aos recursos hídricos são: efluentes da estação de tratamento de água e esgoto, resíduos domésticos não tratados, resíduos de fazendas, efluentes industriais, rodovia e chuva ácida. Na Fig. 5, são apresentados, esquematicamente, os principais meios de transporte e descarga dos contaminantes metálicos no ambiente.



**Fig. 5.** Principais rotas de aporte de poluentes aos recursos hídricos.

Fonte: Adaptado de Rocha et al. (2004).

Uma das formas de contaminação de metais na agropecuária que mais vem chamando atenção nos últimos tempos é pela utilização de biossólido ou lodo de esgoto como fertilizante de pastagens, áreas agrícolas ou simplesmente descartado, resultado do tratamento do esgoto urbano e industrial nas estações de tratamento das cidades.

O esgoto doméstico é constituído aproximadamente de 99 % de água, sendo que a fração restante inclui sólidos orgânicos, inorgânicos, suspensos, dissolvidos e microrganismos que formam o lodo de esgoto.

Esse lodo higienizado, quando estabilizado e seco, é denominado biosólido. O objetivo desses processos é reduzir o conteúdo dos microrganismos patogênicos e inibir, reduzir ou eliminar o potencial de putrefação responsável pelos odores desagradáveis.

Geralmente, o biosólido apresenta as seguintes alternativas de reaproveitamento (TSUTIYA et al., 2002):

- Uso agrícola: aplicação direta do solo, fertilizante e solo sintético.
- Aplicação em plantações florestais.
- Disposição em aterros sanitários como materiais de cobertura ou co-disposto com os resíduos sólidos urbanos.
- Reuso industrial: fabricação de tijolos, cerâmica, produção de cimento.
- Incineração.
- Recuperação dos solos: recuperação de áreas degradadas e áreas de mineração.
- Disposição oceânica.

Os componentes perigosos contidos no lodo de esgoto são os metais pesados, as bactérias, vírus, protozoários e helmintos. A presença desses metais no lodo é diretamente relacionada ao lançamento dos efluentes industriais nas redes de esgoto municipal.

Essas situações ocorrem com frequência e a maior preocupação é o impacto dos metais pesados e outros elementos tóxicos na saúde humana e dos animais, tanto através da utilização das águas subterrâneas ou superficiais contaminadas, quanto pela absorção através da cadeia alimentar. Outra fonte de contaminação é por meio do processo de irrigação, quando os contaminantes são transportados nas áreas agrícolas através da água utilizada na irrigação.

A contaminação com metais pesados ou outros elementos tóxicos pode ocorrer, também, através das enxurradas de rodovias. Os contaminantes provêm do tráfego por meio de fuligens, gases de escapes e particulados, manutenção ou derramamentos acidentais.

A chuva ácida é um dos sérios problemas ambientais onde a concentração industrial e urbana propicia a liberação dos compostos ácidos para atmosfera. Uma das principais causas da chuva ácida é o dióxido de enxofre.

As fontes naturais que emitem esse gás são: os vulcões, gotículas de águas dos oceanos e a decomposição dos restos vegetais. A chuva ácida resulta na deposição úmida de constituintes ácidos que se dissolvem nas nuvens e nas gotas de água de chuva, formando uma solução com  $\text{pH} < 5.6$ .

A água e o solo têm capacidade para neutralizar essas adições de ácidos e bases e geralmente o meio ambiente começa sofrer mudanças após essa capacidade ser esgotada (quebra de resiliência). A capacidade de neutralização varia dependendo da geologia do solo e da intensidade e frequência de precipitação. As rochas de calcário possuem um nível alto de alcalinidade com grande capacidade para neutralização da acidez. Rochas silicatadas como granito, gnaisses, quartzito e arenito, possuem menor alcalinidade e menor capacidade de neutralização.

Uma vez que essa capacidade de neutralização é esgotada, se inicia o processo de degradação ambiental, provocando acidificação das águas e dos solos. Como consequência, a biodiversidade no ambiente agropecuário, começando pela fauna e flora microbiana, pode sofrer diminuição e graves alterações em suas cadeias ecológicas. Outra fonte de contaminação com metais pesados são os aterros sanitários e os lixões, onde são depositados resíduos sólidos urbanos, industriais e hospitalares.

Os resíduos sólidos urbanos contêm teores de metais pesados provenientes dos plásticos, que são uma importante fonte de Cd (cádmio) e Ni (níquel); o chumbo e o Cu (cobre) encontrados nos metais ferrosos; mercúrio, chumbo e Zn (zinco) encontrados na composição do papel, o zinco contido na borracha e o mercúrio, cádmio, zinco e níquel encontrados nas pilhas e baterias (SISINNO et al., 2002).

## **Patógenos originários dos lodos de esgoto e biossólidos**

Uma definição simples do patógeno considera-o como sendo um organismo que provoca doenças. Esse organismo não é nativo do meio aquático e geralmente precisa de um animal hospedeiro para crescimento e reprodução.

A contaminação por meio de patógenos é uma forma de poluição orgânica, que ocorre nas contaminações fecais da água e do solo. A contaminação fecal em água pode introduzir variedades de espécies patogênicas no meio aquático, incluindo bactérias, vírus, protozoários e vermes parasitos.

A determinação dos agentes patogênicos acima mencionados é difícil sem um laboratório adequado, devido às baixas concentrações e suas diminutas dimensões. Por isso, o grupo dos coliformes é utilizado como indicador de contaminação fecal, pois é um microrganismo representativo de um grupo maior de patógenos e sua técnica de identificação é bem conhecida, existindo inclusive *kits* descartáveis para indicação de sua presença ou ausência.

Os indicadores mais utilizados são os coliformes totais (CT), coliformes fecais (CF) e os *Streptococcus* fecais (EF). Os coliformes totais são constituídos por um grupo de bactérias que, isolados de amostras de águas e solos poluídos e não poluídos, representam um indicador de contaminação fecal.

Os coliformes fecais são um grupo de bactérias indicadoras de organismos provenientes do trato intestinal de animais de sangue quente, incluindo-se aí o ser humano. A principal bactéria desse grupo é a *Escherichia coli*. Outra espécie são os *Streptococcus* de origem fecal, constituídos por várias espécies de *Streptococcus*, presentes no intestino humano e de animais. As principais doenças vinculadas a estas bactérias e que podem ser detectadas por análise de coliformes são: a diarreia, infecções tifóides, febres entéricas, cólera ou outras infecções generalizadas.

Assim, pela maior facilidade de detecção e quantificação desse grupo em comparação aos agentes patogênicos mais agressivos ligados a eles (*Salmonella*, vibrião da cólera, agentes da hepatite, dentre outros), os padrões de potabilidade e qualidade microbiológica de água geralmente são feitos por meio da quantificação desse grupo, mais especificamente do grupo dos coliformes fecais. Esses padrões podem ser encontrados junto à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), órgão do Ministério da Saúde, e ao Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama), vinculado ao Ministério do Meio Ambiente.

As mais importantes e freqüentes fontes de contaminação com os patógenos são os esgotos domésticos e os resíduos sólidos urbanos, que contêm material fecal tanto de origem humana como animal, os quais refletem diretamente o estado geral de saúde da população contribuinte no sistema de esgoto e de resíduos sólidos produzidos.

Na zona rural, além dos esgotos domésticos não tratados, as principais fontes são as fezes de animais de sangue quente, como os bovinos, suínos, aves, incluindo-se, também, animais domésticos como cães e gatos. Geralmente, as bactérias penetram no corpo humano por meio da ingestão de alimentos, água

contaminada, pelo contato das próprias mãos contaminadas com a boca, olhos, alimentos, ou por inalações e aerossóis. Essas bactérias serão eliminadas do corpo humano pelas fezes, por onde novamente alcançarão e serão encontradas nos esgotos, iniciando-se um novo ciclo com novos riscos de contaminação.

Estudos em andamento têm demonstrado que os coliformes totais e fecais, provenientes de fontes de água contaminada, quando aplicados à superfície de frutas e de outros vegetais, podem manter a viabilidade do agente patogênico, mesmo após a superfície do fruto haver secado, e, dependendo da posição deste na planta, sobreviver por vários dias, desde que haja sombreamento que o isole da radiação solar.

Estudos na área de disposição de lixo apresentados por Sisino et al. (2002) relatam a presença de vários patógenos, conforme apresentado na Tabela 4.

**Tabela 4.** Patógenos presentes nos resíduos sólidos urbanos.

Microorganismo	Danos à saúde
<i>Clostridium</i> sp.	Intoxicação alimentar, diarreia
<i>Listeria</i> sp.	Abscessos
<i>Moraxella</i> sp.	Infecção no trato urinário
<i>Pasteurella</i> sp.	Distúrbios gastrointestinais
<i>Salmonella</i> sp.	Intoxicação alimentar
<i>Shigella</i> sp.	Infecção intestinal

Fonte: Sisino et al. (2002 citado por SCARPINO et al., 1979).

Os agentes patogênicos presentes no lodo do esgoto ou nos resíduos sólidos não implicam uma imediata transmissão das doenças, mas constituem um risco potencial. Esse risco depende também de uma série de fatores e suas combinações como a resistência dos organismos patogênicos ao tipo de tratamento recebido e às condições ambientais, a suscetibilidade e grau de imunidade do hospedeiro, o grau de exposição humana às fontes de contaminação.

Chagas (2000) apresenta uma classificação para os microrganismos patogênicos em ordem decrescente, segundo a capacidade de se manifestar como risco ambiental:

**Risco alto** – Helmintos (*Ascaris lumbricoides*, *Trichuris trichiura*, *Necator americanus* e *Ancylostoma duodenalis*).

**Risco médio** – Bactérias (*Vibrio cholerae*, *Salmonella typhi* e *Shigella* sp.) e protozoários (*Entamoeba histolytica* e *Giardia lamblia*).

**Risco baixo** – Vírus (vírus entéricos e vírus da hepatite).

As espécies de protozoários consideradas patogênicas são: *Balantidium coli*, *Entamoeba histolytica* e *Giardia lamblia*. Geralmente, a causa das infecções é o contato direto com a água e com os alimentos, provocando sintomas como: diarreia, disenteria e ulcerações.

Quanto a animais macroscópicos, existe ainda o risco de que certas espécies de helmintos, que habitam o trato intestinal humano e animal, possam causar sérias doenças com seqüelas. Cada tipo de helminto tem sua própria manifestação de sintomas, os mais importantes resumidos na Tabela 5.

**Tabela 5.** Tipo de helmintos mais importantes e respectiva doença causada e meio de transmissão.

Helminto	Nome popular	Doença	Transmissão
<i>Ancylostoma duodenale</i>	Amarelão	Ancilostomíase	Humano-solo-humano
<i>Ascaris lumbricoides</i>	Lombriga	Ascaridíase	Humano-solo-humano
<i>Necator americanus</i>	Amarelão	Necatorose	Humano-solo-humano
<i>Trichuris trichiura</i>		ou opilação Tricurose	Humano-solo-humano
<i>Taenia saginata</i>	Solitária	Teníase	Humano-ovino-humano
<i>Taenia solium</i>	Solitária	Teníase	Humano-suíno-humano

Fonte: Sisino et al. (2002 citado por SCARPINO et al., 1979).

Num planejamento de gestão de meio ambiente, onde se busca prevenir os possíveis impactos e diminuir os riscos de contaminação, é necessário considerar todas as condições possíveis de higiene, tanto de ordem pessoal quanto nos processos de tratamento de esgoto, disposição e uso de lodo e biossólidos. Isso proporcionará maior segurança ao ambiente, tanto na hipótese do uso de tais resíduos como fertilizante, como na possibilidade de que esses materiais estejam contaminando fontes de água que possam ser utilizadas para aplicação na agropecuária.



## Grupo dos resíduos orgânicos provenientes de animais

Nas últimas décadas, o crescimento acentuado do setor agroindustrial de carnes, principalmente da avicultura e suinocultura, tem gerado mudanças significativas na estrutura organizacional da propriedade rural. Uma delas – a especialização da produção como mecanismo para atingir a economia de escala – vem acentuando diversos problemas ambientais vinculados à atividade. Essa estratégia tem provocado aumento na produção e na concentração de resíduos orgânicos de origem animal nas propriedades agrícolas que adotam esse sistema de produção, diretamente vinculado à agroindústria.

Dentre os resíduos orgânicos animais com potencial poluidor e de uso como fertilizantes, destaca-se o esterco de suínos, seja pelo volume de produção, seja pelo teor de nutrientes. Assim, ele é o modelo-padrão das análises feitas neste capítulo, subentendendo-se que os dejetos das demais espécies sigam aproximadamente os mesmos princípios, embora com intensidades distintas.

O uso da adubação orgânica vem crescendo a cada dia, devido ao custo elevado de adubos industrializados e pela crescente oferta dos resíduos procedentes dos criatórios intensivos. Pode-se definir a adubação orgânica como prática que consiste em se adicionar ao solo materiais orgânicos como esterco, urina e restos de animais, palhas, serragem, restos de culturas, cama de estábulos ou de galinheiros, bagaços, turfas, adubos comerciais (farinha de ossos, de carne, etc.), adubos verdes, etc. Entretanto, o uso desse procedimento – sem o devido planejamento – pode continuar ou aumentar os danos que tradicionalmente são debitados à atividade agropecuária.

Por exemplo, a aplicação de grandes quantidades de dejetos suínos ao solo, de maneira continuada, considerada por muitos a maneira mais prática e econômica de retirá-los das esterqueiras, pode ocasionar acúmulo de elementos químicos contaminantes e de agentes biológicos, causando problemas de ordem ambiental e de saúde pública.

Assim, a abordagem sistêmica da influência causada pelos principais elementos químicos e biológicos proveniente de adubos orgânicos de origem animal, bem como os mecanismos de deslocamento e suas conseqüências para o meio ambiente, servirão de suporte ao planejamento e execução de um plano de gestão ambiental para a área em análise.

## Principais contaminantes de águas e solos

As perdas de poluentes através das fezes, urina e gases demonstram que a eficiência do processo de digestão dos animais é limitada. No caso da atividade suinícola, ela é considerada uma das atividades agropecuárias com maior impacto ambiental e, como tal, vigiada com maior intensidade pelos órgãos de proteção ambiental.

Na maioria dos casos, os dejetos suínos são adicionados ao solo como fonte de nutrientes para as plantas (adubação orgânica), podendo conter ainda elementos poluentes (MEURER, 2000). Entre eles, destacam-se o nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ), o fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e metais pesados como Cu (cobre) e o Zn (zinco), além de bactérias do grupo dos coliformes, estreptococos e salmonelas.

O balanço de nutrientes no solo, ou seja, a diferença entre o que é adicionado e o que é retirado do sistema quer pelas plantas, quer por perdas por lixiviação e volatilização, determina as quantidades que ficam acumuladas no solo e através do escoamento superficial e lixiviação, nas águas superficiais e sub-superficiais.

Esses acúmulos são cada vez mais comprovados por análises de solos e de águas, chegando a extremos, como é o caso apresentado na Tabela 6, referente à região oeste de Santa Catarina, onde cerca de 80 % a 84 % dos postos de amostragem de qualidade de água apresentavam altos graus de contaminação (OLIVEIRA, 1993; SANTA CATARINA, 1994), e ainda, o caso apresentado pela Embrapa Suínos e Aves, que entre 1998 e 1999 estimou em 60 % a contribuição da suinocultura para as altas taxas de nitrato (48,6 mg/L) encontradas em períodos de baixa vazão no Rio do Lageado dos Fragosos (Concórdia, SC).

**Tabela 6.** Resultados das análises de água de corpos d'água na região oeste de Santa Catarina.

Região	Número de amostras	Potáveis		Contaminadas	
		Número	%	Número	%
São Miguel do Oeste	159	16	10	143	90
Chapecó	525	142	27	383	73
Concórdia	716	69	10	647	90
Joaçaba	128	26	20	102	80
Videira	137	16	12	121	88

Fonte: Santa Catarina (1994).

É oportuno lembrar que a legislação atual permite o máximo de 10 mg/L de N-nitratos, tanto segundo os padrões de qualidade como de potabilidade das águas (SEGANFREDO, 2000).

Assim, é cada vez mais destacada a atuação de centros de pesquisa e universidades, necessitando-se investir em trabalhos que proporcionem a geração de dados relativos às melhores formas de tratamento e de aplicação dos dejetos, bem como as quantidades periódicas a serem aplicadas por área, levando em consideração as características do local, da cultura, do dejetos utilizado, o tempo de utilização e a necessidade do agricultor em aproveitá-lo como fonte de nutrientes.

## **O potencial de uso de dejetos: fertilização do solo por dejetos suínos**

Uma das alternativas de reciclagem dos dejetos é sua utilização como fertilizante. Essa forma de utilização é a mais aceita pelos agricultores, desde que a propriedade esteja direcionada para tal.

No caso da suinocultura agroindustrial, onde isso acontece, sua operacionalização na propriedade é mais fácil, mas não é um critério suficiente para considerar como a solução única e/ou definitiva para o problema dos dejetos suínos (SEGANFREDO, 2000).

Os dejetos suínos utilizados como fertilizante do solo apresentam em sua composição elementos químicos capazes de serem absorvidos pelas plantas após sua mineralização no solo. Isso é apresentado na Tabela 7, em dados reunidos por Seganfredo (2000).

Em função de dietas e manejos de água diferenciados de granja para granja, a composição química dos dejetos varia, sendo que diversos nutrientes se encontram em quantidades desproporcionais em relação à capacidade de extração pelas plantas (SEGANFREDO, 2000).

Assim, a utilização dos dejetos com essa variação na composição química, baseada numa tabela de valores única, pode ocasionar desequilíbrios no solo, vindo a afetar suas propriedades químicas, físicas e biológicas, com conseqüências indesejáveis na produção de alimentos (queda de rendimento, fitotoxidez), para o meio ambiente (eutrofização das águas) e para saúde humana (doenças infecciosas).

**Tabela 7.** Composição química de algumas amostras de dejetos líquidos de suínos, em teores totais.

Amostras <sup>1</sup>	Nutrientes							
	Ca g/L	Mg g/L	P g/L	K g/L	Cu g/L	Zn g/L	Mn g/L	N g/L
A	2,22	0,74	1,83	0,63	34,8	119,0	24,8	3,45
B	2,50	0,74	1,80	0,44	36,5	120,0	30,0	3,40
C	3,34	1,30	3,18	0,94	31,9	159,0	39,2	5,9
D	2,25	0,82	1,89	0,58	42,7	134,1	23,0	3,12
E	5,70	0,96	2,50	1,20	11,7	72,4	49,2	6,00
F	3,50	1,50	3,90	6,80	51,0	51,0	-	6,50

A, B, C = Seganfredo (1998 citado por SEGANFREDO, 2000).

D = Seganfredo (1997 citado por SEGANFREDO, 2000).

E = Konzen (1980 citado por SEGANFREDO, 2000).

F = Hoeksma (1998 citado por SEGANFREDO, 2000).

Ao mesmo tempo, para ilustrar o potencial dos dejetos suínos como fertilizante que é desperdiçado a cada ano, analisa-se o caso da região oeste de Santa Catarina, que apresenta uma produção estimada de 8,8 milhões de metros cúbicos de esterco líquido.

Seguindo a idéia de uma produção diária do plantel na ordem de 30.000 t de esterco, que contêm cerca de 10 kg de NPK, eles poderiam fornecer anualmente 65.700 t de nitrogênio ou 146.000 t de uréia. Também resultam em 21.900 t de cloreto de potássio e 23.375 t de fósforo, que perfazem 136.875 t de superfosfato simples, o que significa 2,8 milhões de sacos de 50 kg de fertilizante. Esse valor representaria uma economia anual de 40 milhões de dólares aos agricultores da região, referente ao dispêndio com fertilizantes químicos (GUIVANT, 1998).

A análise acima retrata somente uma das potencialidades dos dejetos suínos, que ainda podem ser utilizados, para fins energéticos e combustíveis, pois cada metro cúbico de dejetos produz 50 m<sup>3</sup> de biogás e 1 m<sup>3</sup> de biogás equivale a 0,55 L de diesel e cerca de 0,8 L de gasolina, e cujo aproveitamento evitaria a emissão de gás metano, um dos principais componentes e "vilões" do aquecimento global pelo efeito estufa e cujo resíduo final seria somente vapor d'água e CO<sub>2</sub>.

Conforme observado, os dejetos suínos e os dejetos animais podem vir a ser uma grande fonte de renda indireta para a agropecuária, mas seu uso não planejado pode causar, também, danos diretos e indiretos ao meio ambiente.

## Nutrientes contaminantes de solo e de água

Quando os dejetos animais são aplicados sobre o solo – na forma líquida e em grandes quantidades – ou depositados de forma irregular em locais não apropriados (sem revestimento que possibilite sua impermeabilização), ocorrerá uma sobrecarga da capacidade de filtração do solo e retenção de nutrientes (OLIVEIRA, 1993). Assim, esses nutrientes podem atingir as reservas de água superficiais e subsuperficiais contaminando-as.

Os principais nutrientes utilizados pelas plantas que, dependendo da concentração, se destacam como contaminantes, são o fósforo e o nitrato. Frequentemente, o fósforo não apresenta a característica de contaminar as águas subterrâneas, pois na maioria dos solos, é fortemente retido por sua fase sólida pelo mecanismo da adsorção. O P (fósforo) presente nos dejetos suínos difunde-se mais rapidamente no solo que aquele presente nos fertilizantes comerciais, pois a matéria orgânica do dejetos favorece a solubilização do fósforo (OLIVEIRA, 1993).

Isso ocorre mais facilmente em solos arenosos que em argilosos, pois os baixos teores de argila, de óxidos e de matéria orgânica favorecem a percolação do fósforo no perfil do solo (MEURER, 2000), acumulando-se nas camadas inferiores. Além disso, o pH pode ser um interferente desse processo, uma vez que em pHs acima de 5,0, o fósforo precipita-se em sua forma indisponível, permanecendo apenas uma pequena fração disponível na solução do solo, de onde poderia ser carregado.

A ação da água das chuvas e da erosão são os mecanismos físicos mais prováveis que contribuem para o carregamento superficial do fósforo contido nos dejetos. O resultado seria a contaminação das águas, tendo na eutrofização e na redução do oxigênio dissolvido, as causas prováveis da mortalidade de peixes e outros organismos vivos.

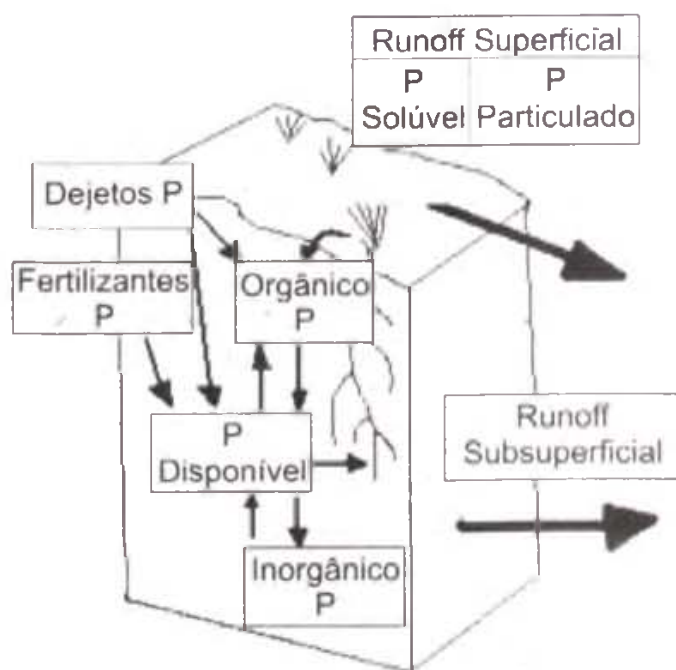
A eutrofização é o crescimento excessivo das plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, a níveis tais que seja considerado como causador de interferências com os usos desejáveis do corpo d'água. O estágio de eutrofização em que se encontra um corpo d'água pode ser caracterizado segundo os níveis de fósforo presente (Tabela 8), o qual possibilita a tomada de medidas preventivas e/ou corretivas, para diminuir os impactos causados pelos dejetos.

**Tabela 8.** Faixas aproximadas de valores de P (fósforo) total para os principais graus de trofia.

Classe de trofia	Concentração de P(fósforo) total na represa (mg/m <sup>3</sup> )
Ultraoligotrófico	< 5
Oligotrófico	< 10 – 20
Mesotrófico	10 – 50
Eutrófico	25 – 100
Hipereutrófico	> 100

Fonte: Von Sperling (1996).

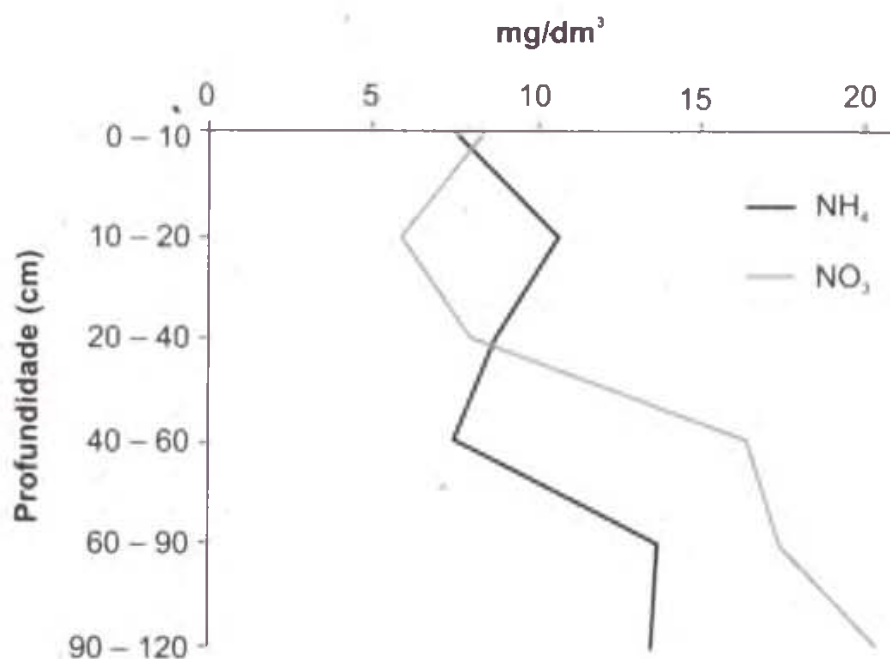
Podem-se ilustrar os fatores que influenciam a disponibilidade de fósforo no sistema solo e água, demonstrando a importância do manejo de terras agricultáveis por meio da correta aplicação dos dejetos (Fig. 6).



**Fig. 6.** Fatores que influenciam a disponibilidade de P (fósforo) no solo e na água.

Fonte: adaptado de Sharpley e Halvorson (1994).

Em 2001, estudos realizados em projeto conjunto com a Fundação de Ensino Superior de Rio Verde, GO, Embrapa Milho e Sorgo, e Perdigão Agroindustrial S.A. demonstraram que, utilizando-se dosagens máximas de 100 m<sup>3</sup>/ha de dejetos líquidos de suínos, há risco potencial de contaminação de águas subterrâneas por nitrato, conforme a Fig. 7:



**Fig. 7.** Distribuição de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) no perfil do solo após aplicação de dejetos líquidos de suínos em Rio Verde, GO, em 2001.

Fonte: Menezes (2004).

O nitrato é outro nutriente que deve ser levado em consideração sob o ponto de vista ambiental. Os teores de nitrato encontrados no lençol freático de terras tratadas com altos níveis de dejetos suínos ( $160 \text{ m}^3/\text{ha}$ ) durante vários anos, foram dez vezes maiores que os encontrados nas terras não tratadas (OLIVEIRA, 1993). É importante lembrar que o nitrato é fracamente adsorvido no solo, percolando com mais facilidade no perfil deste. Em solos arenosos, devem-se observar maiores cuidados quando são aplicados dejetos líquidos de suínos e de outras espécies animais.

Os compostos nitrogenados podem ser acumulados nos solos, em consequência do mau uso dos dejetos. Podem estar presentes nas águas de superfície e subsuperfície, como visto anteriormente. O nitrogênio, na forma de nitrato e de nitrito – em grandes concentrações nessas águas – associado à ação de certas bactérias, converte esses compostos em nitrosaminas, as quais podem causar defeitos em recém-nascidos, distúrbios no sistema nervoso central, tumores nos trato digestivo e urinário, e outros efeitos adversos na saúde humana e animal (SHIRLEY, 1975).

Altas concentrações de nitrato em águas utilizadas para consumo humano ( $> 10 \text{ mg/L}$ ), podem causar methegloboinemia ou síndrome-do-bebê-azul (dificulta o transporte de oxigênio na corrente sangüínea) que ocorre em crianças (USEPA, 1997; MEURER, 2000).

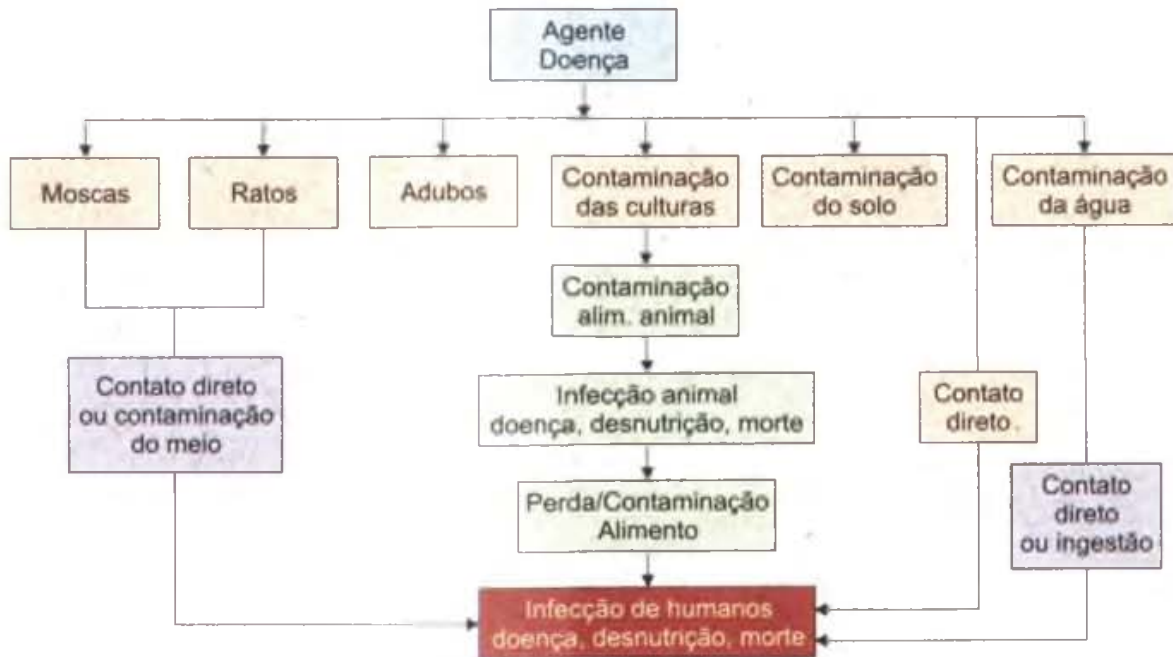
## Agentes biológicos e doenças infecciosas

As bactérias, parasitas e vírus estão presente em fezes e urinas dos animais criados em sistemas de confinamento, como os suínos. Geralmente, esses agentes são depositados sob o piso de instalações construídas de forma imprópria e em tanques de estocagem dos dejetos.

Na maioria das propriedades, a estocagem dos dejetos se dá muito rapidamente sem que esses agentes sofram ações de controle de sua população. Para desinfecção dos vírus, é necessário o armazenamento por mais de 3 meses (OLIVEIRA, 1993).

Uma vez depositados nos solos, a ação biológica se dá mais intensamente na superfície destes, pela ação dos processos aeróbicos, aumentando a população desses microrganismos. Pela ação das chuvas e da erosão, esses agentes biológicos atingem as águas de superfície e subsuperfície contaminando-as, provocando doenças como disenterias, cólera, febre tifóide e paratifóide, gastroenterites, hepatites infecciosas e poliomielites (USEPA, 1997).

Na Fig. 8, são apresentadas algumas formas pelas quais os dejetos animais podem afetar o ser humano e/ou os animais.



**Fig. 8.** Interação entre os dejetos animais e as doenças infecciosas em humanos e em animais.



Como podem ser observados, os dejetos animais constituem grande problema ambiental para a agropecuária. A cada dia, é mais presente a chamada pressão socioambiental, pela qual os consumidores aumentaram tanto a exigência pela quantidade e a qualidade da carne, como também, com o modo de produção atual, o qual pode afetar a qualidade de vida das futuras gerações, tanto para quem reside no campo como para quem mora na cidade.

Há a necessidade de se estabelecer limites na utilização desse resíduo. Isso deve ser abordado de maneira a visar a sustentabilidade ambiental, econômica e social da atividade, envolvendo de forma responsável todos os setores da sociedade interessados em manter o Brasil como um dos grandes produtores de carne no mundo.

## Monitoramento de poluentes

Quanto ao cuidado com os poluentes no ambiente, uma das preocupações deve ser a implantação do processo de monitoramento, que servirá, entre outras coisas, para a execução de ações corretivas, sempre que necessárias. A estratégia de monitoramento deve estar vinculada ao grau de detalhamento e objetividade que se propõe alcançar, uma vez que, para o planejador, deve estar claro que, na natureza, é impossível de se medir ou quantificar todas as variáveis, simultaneamente.

Não se deve esquecer que à medida que se exige maior detalhamento ou precisão no monitoramento, aumentam-se os custos envolvidos para sua execução, devendo-se, então, buscar o equilíbrio na relação custo/benefício em cada parâmetro escolhido.

Baseando-se nisso, a aplicação da metodologia de análise de risco em conjunto com o plano de monitoramento, nas diversas fases que envolvam a produção de frutas, pode trazer uma série de vantagens. Exemplo disso é que por meio dessa coordenação de ações, a análise de risco poderá direcionar os esforços do monitoramento para os pontos que apresentem maior probabilidade de provocar o *stress* ao meio ambiente.

## Delimitação da ação

Havendo consenso em relação aos parâmetros a serem utilizados, há necessidade da delimitação da metodologia de coleta de dados e amostras.

Em primeiro lugar, deve-se determinar qual o detalhamento que o trabalho necessita. Para isto se pode fazer uso de uma matriz, adaptada de alguns sistemas de coleta de material contaminado, determinando a sistemática como:

- *Screening*.
- Amostragem aleatória (confirmatória).
- Amostragem sistemática (confirmatória).
- Amostragem dirigida (confirmatória).

*Screening* (rastreamento, varredura ou exploração) é considerado um método prático para identificar e detectar alterações ambientais nas áreas em estudo. Normalmente, ele carece de técnicas mais apuradas, procurando-se efetuar as coletas em pontos em que haja maior probabilidade de se encontrar tais alterações.

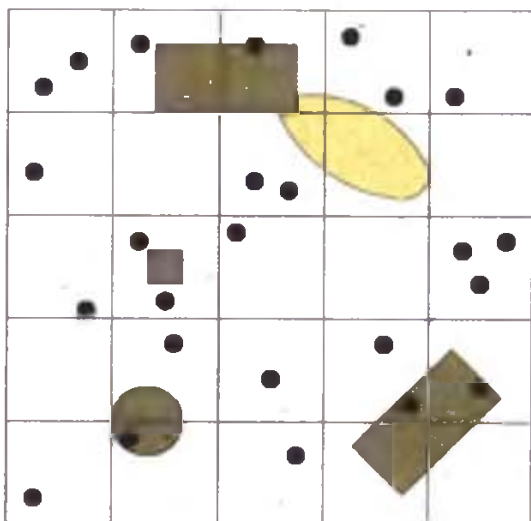
No *screening*, pode-se lançar mão da coleta de águas superficiais na entrada (ou nascente) e no ponto onde o curso d'água deixa a área de produção, em alguns poços de monitoramento, em locais de fácil percepção de presença de água subsuperficial (cabeceiras de banhados ou de pântanos, áreas que permanecem encharcadas alguns dias após chuvas rápidas, em áreas de ocorrência de afloramento, dentre outras).

A amostragem aleatória não denota a inexistência de um plano de monitoramento prévio, mas a necessidade de se executar um levantamento sem grande preocupação estatística quanto ao número de pontos a serem levantados. Normalmente, ela se torna dispendiosa, uma vez que a contaminação já foi detectada na área e o levantamento deve continuar até que sejam encontrados os pontos focais.

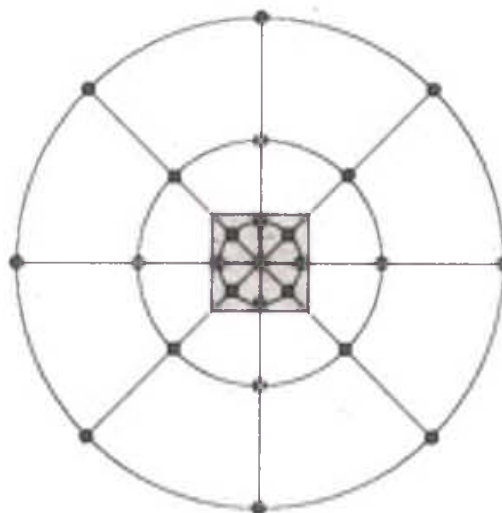
A amostragem sistemática é dispendiosa, mas proporciona o melhor perfil da área a ser estudada. Normalmente, é a mais eficiente, tanto em termos técnicos como em custos. A amostragem dirigida só deve ser utilizada como suporte ao *screening* ou quando houver prévio conhecimento da área, sabendo-se, com precisão razoável, a situação dos pontos de contaminação. Na Fig. 9, é apresentado um esquema dos três sistemas:

No meio urbano, a amostragem sistemática tem demonstrado ser a melhor escolha na maioria das ocasiões, mesmo em casos com presença de

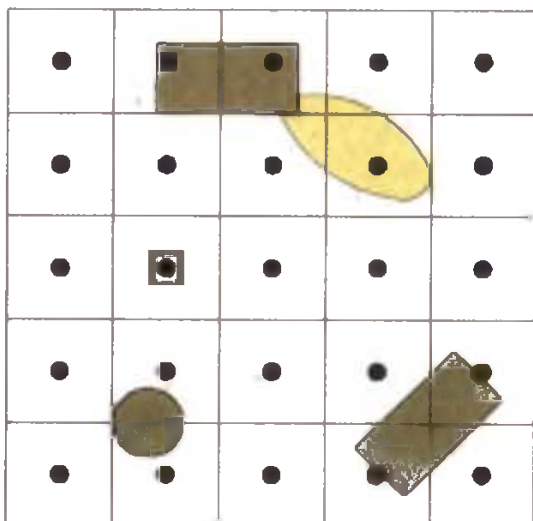
1) Aleatório



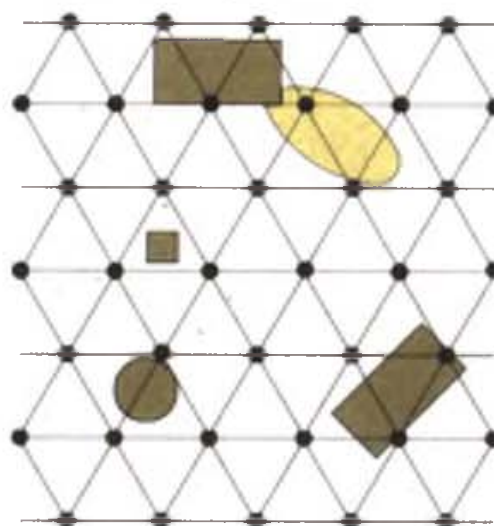
4) Sistemática com área de ocorrência suspeita



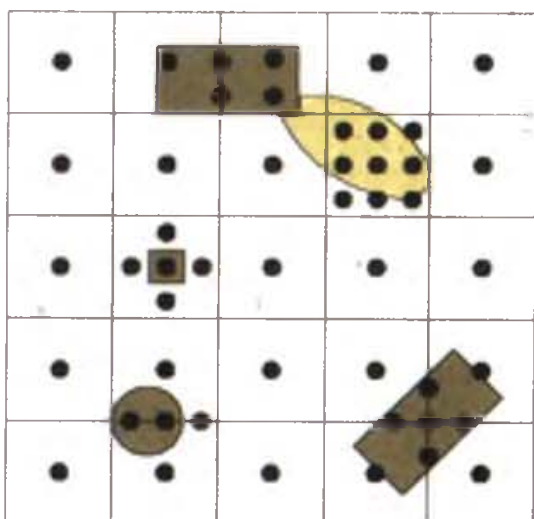
2) Sistemática



5) Amostragem sistemática com malha triangular



3) Sistemática dirigida



**Fig. 9.** Diferentes meios de distribuição dos pontos de amostragem a campo.

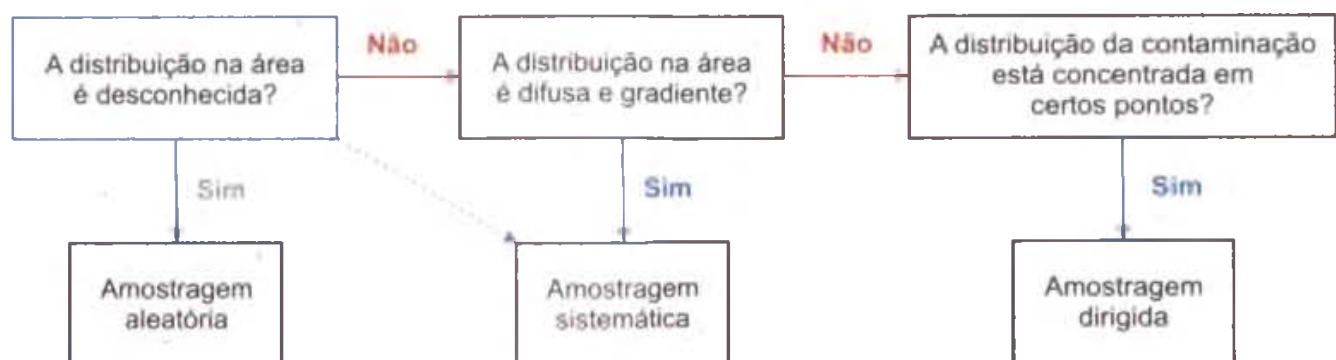
Fonte: Cetesb (2001).

*hot spots*<sup>5</sup> (também conhecidos como pontos quentes ou pontos de concentração). Já no meio rural, devido à extensão da área de estudo, uma junção entre o método de *screening* com o método de amostragem confirmatória – dirigida para os pontos previamente identificados – é uma alternativa economicamente viável, principalmente se existirem pontos suspeitos facilmente identificáveis, como depósitos de água para enchimento de pulverizadores, depósitos de agrotóxicos, oficinas mecânicas, rodolúvios, *packing houses*, dentre outros.

As amostragens confirmatórias – aplicáveis quando às suspeitas da presença da contaminação no campo são bastante fortes – necessitam de um sistema mais preciso, visando mapear os pontos de contaminação. Normalmente, pode-se determinar qual dos três tipos de amostragem confirmatória será usado, enquadrando a distribuição do poluente na área nas situações descritas na Fig. 10.

A correta determinação dos locais de amostragem pode significar sucesso ou fracasso de um programa de monitoramento ambiental. Essa análise poderá ser feita em solo, água e tecido, envolvendo parâmetros como contaminação por produtos químicos orgânicos e seus resíduos, metais pesados comuns na região e resíduos de fertilizantes minerais e orgânicos.

Especificamente, no caso de água, convém avaliar, também, o excesso de material terroso em suspensão, originado de processo erosivo. Isso pode



**Fig. 10.** Chave para escolha de plano de amostragem.

Fonte: adaptado de Cetesb, 2001; Usepa, 2002; Suter, 1996.

<sup>5</sup> *Hot spots* são pontos onde há concentração da contaminação, tornando-se fonte de emissão de longo prazo. A contaminação concentrada nesses pontos permite remediação ambiental mais fácil e rápida, apesar dos altos custos (CETESB, 2001; USEPA, 2002).

indicar deficiências de cobertura vegetal no sistema produtivo, ou deficiências nos métodos de contenção de erosão – nem sempre claramente visíveis – e que podem contribuir para incrementar o potencial poluidor de determinada substância ou resíduo.

Havendo problemas de restrição de orçamento ou custos, recomenda-se centrar esforços do monitoramento na matriz água, pois ela permite um resumo razoável do que pode estar acontecendo na área em estudo, e, periodicamente, uma análise em outras matrizes, como metodologia confirmatória. Opcionalmente, como apoio à metodologia de análise de risco, pode-se utilizar análises de tecido de plantas e animais como indicador ambiental indireto, já implicando em acúmulo na cadeia trófica.

## **Especificação de Metodologia e Materiais de Coleta**

A metodologia a ser usada para coleta de amostras de água serve tanto para águas superficiais como para águas subsuperficiais. A coleta superficial poderá ser em cursos de água, açudes e em instalações industriais (*packing house*, abatedouros, etc.), para abastecimento de banco de dados do entorno da área de produção.

Para monitoramento de águas subterrâneas (ou águas subsuperficiais) suspeitas de contaminação nos *hot spots*, recomenda-se obter um mapa hidrogeológico de fluxo do lençol, para se saber onde e a que profundidade trabalhar. Na falta deste, deve-se implantar ao menos um poço à montante do local suspeito da contaminação como forma de estabelecer um padrão das condições naturais do lençol, e pelo menos três outros à jusante. Assim, deve-se perfurar um conjunto mínimo de quatro poços, seguindo-se as orientações dos pontos cardeais ou a posição do terreno (morro acima, abaixo e nos lados).

No caso de *screenings*, podem-se distribuir aleatoriamente pontos de monitoramento no campo com eficácia, desde que a maioria atinja o lençol d'água (subsuperficial ou de profundidade). Nesse caso, deve-se priorizar lugares que concentrem maior volume de fluxos de água.

Recomenda-se retirar a amostra com mangueira e sistema mecânico de sucção e evitar utilizar a boca. Para segurança em coletas de resíduos químicos orgânicos, usar material revestido com *teflon*. Em águas de superfície (rios, riachos, lagos e reservatórios), a coleta deve ser feita logo abaixo da

flor d'água, evitando-se recolher resíduos sólidos maiores para dentro do frasco (pedaços de folhas, galhos, torrões de solo, dentre outros).

O volume de água a ser coletado – e o material dos frascos – são fatores determinantes para o sucesso da amostragem. Não se pode esquecer de que a água é um meio de transporte. Logo, deve-se ter em conta que uma amostragem mal feita pode significar que o contaminante que estava presente naquele ponto, num primeiro momento, poderá não estar em outro, principalmente se a contaminação for resultado de um derrame, formando uma pluma móvel de resíduos. Deve-se ter cuidado com o tipo de material que compõe o frasco de coleta, pois determinadas substâncias podem reagir com as paredes dos frascos de armazenamento. Em alguns casos, é necessário armazenar a amostra por tempo mais longo (para envio a laboratórios distantes ou mesmo para guardar uma contra-prova), também sendo obrigatório conhecer as condições em que o material deve ser armazenado.

Na Tabela 9, são indicados alguns volumes, tipos recomendados de materiais dos frascos, método de preservação e tempo máximo de armazenagem para alguns tipos de poluentes. Para solos, recomenda-se usar sacos de plástico de polietileno em amostras destinadas a análises físico-químicas e biológicas, com exceção de agrotóxicos, que podem ser acondicionados em bandejas metálicas ou papelão revestido de alumínio descartável, comuns nas embalagens para alimentos.

No caso do uso de análise de tecidos, como indicador indireto, o volume individual de coleta deve ser de 2 kg por amostra. Para análise de resíduos de agrotóxicos, as amostras só devem ser embaladas em sacos de polietileno, próprios para refrigeração, devendo ser rapidamente resfriados (em torno 4 °C), e enviados até o laboratório.

As análises devem ser executadas até 48 horas, sob pena de inviabilização da amostra. Em caso de impossibilidade de envio imediato, as amostras devem ser congeladas a uma temperatura mínima de -20 °C. Para as demais análises (biológicas e químicas, com exceção de pH, DBO<sub>5</sub>, turbidez, oxigênio dissolvido, N amoniacal e sólidos totais), deve-se separar volume de tecido vegetal igual (2 kg), seguindo-se os mesmos prazos recomendados para a tabela de amostras de água.

**Tabela 9.** Procedimentos para transporte e armazenagem de amostras de água para análise laboratorial.

Variáveis	Material do frasco	Volume necessário	Método de preservação	Tempo máximo de armazenagem
pH	T, V, P	200 mL	Campo	Nenhum
DBO <sub>5</sub>	V, P	200 mL	Refrigerar até 4 °C	6 h
Turbidez	V	200 mL	Campo	Nenhum
Sólidos dissolvidos totais ou condutividade	T, V, P	200 mL	Campo	Nenhum
Fosfato total	P, V	500 a 1.000 mL	Acidificar com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH 1,0	60 dias
Nitrato e nitrito	T, V, P	200 mL	Refrigerar < 4 °C/ acidificar com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH 2,0	14 dias
N amoniacal	V, P	200 mL	Refrigerar < 4 °C	14 dias
Oxigênio dissolvido	T, V, P	200 mL	Campo	Nenhum
Coliformes totais	V, P Esterilizado	250 mL	Refrigerar até 4 °C	6 h
Coliformes fecais	V, P Esterilizado	250 mL	Refrigerar até 4 °C	6 h
<i>Escherichia coli</i>	V, P Esterilizado	250 mL	Refrigerar até 4 °C	6 h
Coliformes termotolerantes	V, P Esterilizado	250 mL	Refrigerar até 4 °C	6 h
<i>Giardia</i> spp. e oocistos de <i>Cryptosporidium</i> sp.	V, P Esterilizado	250 mL	Refrigerar até 4 °C	6 h

Continua

Tabela 9. Continuação

Variáveis	Material do frasco	Volume necessário	Método de preservação	Tempo máximo de armazenagem
Metal Cromo III	T, P	1.000 mL	Acidificar com HNO <sub>3</sub> até pH 1,0	30 dias
Metal Cromo IV	T, P	250 mL	Refrigerar até 4 °C	24 h
Metal Cobre	T, P	1.000 mL	Acidificar com HNO <sub>3</sub> até pH 1,0	30 dias
Metal Zinco	T, P	1.000 mL	Acidificar com HNO <sub>3</sub> até pH 1,0	30 dias
Metal Cádmi	T, P	1.000 mL	Acidificar com HNO <sub>3</sub> até pH 1,0	30 dias
Metal Chumbo	T, P	1.000 mL	Acidificar com HNO <sub>3</sub> até pH 1,0	30 dias
Agrotóxicos	V - Lavar o frasco com produtos próprios e água ultrapura	2.000 mL	Refrigerar até 4 °C/congelar a -20 °C	24 h a 7 dias

Fonte: Adaptado de Clesceri et al., 1998.



**Nota:** quando o congelamento for recomendado para água ou outras finalidades, desconsiderar outros métodos de conservação que não sejam a refrigeração.

Devido aos altos custos envolvidos na análise de agrotóxicos, desde que não haja problemas já determinados, pode-se efetuar a análise biológica e físico-química, incluindo-se os metais pesados, como rotina de monitoramento, e periodicamente, efetuar a análise de resíduos.

A avaliação final será a comparação dos resultados laboratoriais com os parâmetros estabelecidos pelas legislações federal ou estadual, e pelo *Codex Alimentar*, para a análise dos limites máximos de resíduos (LMRs), no caso dos agrotóxicos.

Deve-se lembrar sempre que para a coleta dos dados de algumas variáveis, é necessário contar com equipamentos específicos no local, como por exemplo, pHmetro, condutivímetro, oxímetro, turbidímetro, e executá-las no campo, de preferência, enquanto outros elementos exigem laboratórios especializados. Assim, uma das condições que deve ser avaliada no momento da inclusão do plano de monitoramento, é a logística de análise desse material, pois não se pode pretender monitorar determinados elementos sem a disponibilidade de um laboratório apropriado, ou, na hipótese de remeter por serviço de entrega, o tempo de envio e recepção não ser compatível com a necessidade da análise.

Em resumo, o monitoramento é um passo importante no processo de gestão, por que permite estabelecer níveis de qualidade ambiental em relação ao planejado ou à legislação vigente e verificar sua conformidade com as condições-padrões (*benchmarks*), quantificar a exposição – quando houver – gerenciar os recursos naturais e a forma de sua conservação, avaliar os impactos trans-fronteiriços e garantir a sustentabilidade na produção.

## Considerações finais

Nos últimos anos, a atividade agropecuária brasileira atingiu índices invejáveis de crescimento. Isso aconteceu devido a um expressivo crescimento na produtividade no setor agroindustrial, que gradualmente, desde as últimas

décadas do século passado, foi se tornando altamente tecnificado. Contudo, a sociedade também passou a exigir melhor qualidade ambiental no campo e começa a pressionar alguns centros produtivos e determinadas culturas pela manutenção do meio ambiente, segurança dos alimentos e garantia de produção.

A exigência – por parte do mercado – pela produção agropecuária mais segura leva o profissional a buscar tais conhecimentos, em áreas correlatas às ciências agrárias, antes não consideradas. Muito ainda há que se fazer quanto à adaptação de processos e tecnologias, mas isso reforça a necessidade da busca e da pesquisa contínua, seja nos centros de pesquisa e universidades, seja na própria propriedade rural, uma vez que cada caso representa um ambiente único de estudos.

Assim, o conhecimento dos processos, características e das rotas de degradação que um produto e seus resíduos podem utilizar no ambiente, valoriza o profissional que o aplica, garantindo a acuidade do plano de gestão ambiental em execução, possibilitando a redução de eventuais impactos negativos, e fornecendo respostas à sociedade no que diz respeito ao uso de tecnologias mais limpas e seguras ambientalmente, e às questões de segurança alimentar e do alimento.

## Referências

BAIRD, C. **Química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

CETESB. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. 2. ed. São Paulo: CETESB: GTZ, 2001. 389 p.

CHAGAS, W. F. **Estudo de patógenos e metais em lodo digerido bruto e higienizado para fins agrícolas das estações de tratamento de esgoto da Ilha do Governador e da Penha no Estado do Rio de Janeiro**. Tese (Mestrado em Saúde Pública) – FIOCRUZ, Rio de Janeiro, 2000. p. 40-55.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, DC: American Public Health Association, 1998. p. 1-34.

CONNELL, D. W.; MILLER, G. J. **Chemistry and Ecotoxicology of Pollution**. New York: John Wiley, 1984.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil). Resolução nº 273 de 29 nov. 2000. Dispõe sobre prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 08 jan. 2001. Seção 1, p. 20-23.

\_\_\_\_\_. Resolução nº 357 de 17 mar. 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 18 de mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.

CORSEUIL, H. X.; POWERS, S. E.; HUNT, C. S.; HEERMANN, S. E.; RICE, D.; ALVAREZ, P. J. J. The transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, Boca Raton, v. 31, n. 1, p. 79-131, 2001.

FAY, E. F.; SILVA, C. M. M. S.; MELO, I. S. Degradação abiótica de xenobióticos. In: MELO, I. S. (Org.). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: Embrapa, 1997. p. 125-140.

FONTAINE, D. D.; LECHMANN, R. G.; MILLER, J. R. Soil Adsorption of neutral and anionic forms of a sulfonamide herbicide, Flumetsulan. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 20, n. 4, p. 759-762, 1991.

GEBLER, L.; SPADOTTO, C. A. Comportamento ambiental dos herbicidas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. (Org.). **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. p. 59.

GIECK, K.; GIECK, R. **Manual de fórmulas técnicas**. 4. ed. São Paulo: Hemus, 1996. p. A3.

GUIMARÃES, D. R. **Herbicidas: comportamento dos herbicidas no solo**. Florianópolis: Secretaria da Agricultura e do Abastecimento, 1986. 31 p. Curso de aperfeiçoamento em agrotóxicos: II etapa.

GUIVANT, J. S. Conflitos e negociações nas políticas de controle ambiental: o caso da suinocultura em Santa Catarina. **Ambiente e Sociedade**, Campinas, SP, v. 1, n. 2, p. 101-123, 1998.

HAVENS, P. L.; SIMS, G. K.; ERHARDT-ZABIK, S. Fate of herbicides in the environment. In: SMITH, A. **Handbook of weed management systems**. New York: John Wiley, 1995. p. 245-278.

KIEHL, J. I. **Manual de edafologia: relações solo-planta**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1979. 264 p.

LIMA, L. M. Q. **Lixo: Tratamento e biorremediação**. São Paulo: Hemus, 1995. p. 9-15.

LINDE, C. D. **Physico-chemical properties and environmental fate of pesticides**. Sacramento: EPA, Environmental Hazards Assessment Program, 1994. 53 p.

MACKAY, D.; SHIU, W.; MA, K. **Illustrated handbook of physical-chemical and environmental fate for organic chemicals**. Boca Raton: Lewis, 1997. v. 5, 812 p.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química, um curso universitário**. São Paulo: Edgar Blücher, 2000. 582 p.

MENEZES, J. F. S.; ANDRADE, C. de L. T. de; ALVARENGA, R. C.; KONZEN, E.; PIMENTA, F. F. **Utilização de resíduos orgânicos na agricultura**. Disponível em: <[www.planetaorgânico.com](http://www.planetaorgânico.com)>. Acesso em: 12 out. 2004.

MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Gênese, 2000. 147 p.

MONTEIRO, R. T. R. Degradação de pesticidas. In: MELO, I. S. (Org.). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: Embrapa, 1997. p. 107-124.

OLIVEIRA, P. A. V. de (Coord.). **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos**. Concórdia: EMBRAPA-CNPSA, 1993. 188 p.

- OGRAM, A. V.; JESSUP, R. E.; OU, L. T.; RAO, P. S. C. Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlororophenoxy)-acetic acid in soils. **Applied Environmental Microbiology**, v. 49. p. 582-587, 1985.
- OSMOND, D. L.; LINE, D. E.; GALE, J. A.; GANNON, R. W.; KNOTT, C. B.; BARTENHAGEN, K. A.; TURNER, M. H.; COFFEY, S. W.; SPOONER, J.; WELLS, J.; WALKER, J. C.; HARGROVE, L. L.; FOSTER, M. A.; ROBILLARD, P. D.; LEHNING, D. W. **Watershedss: water, soil and hydro-environmental decision support system**. Disponível em: <<http://h2osparc.wq.ncsu.edu>>. Acesso em: 25 mar. 1995.
- PARAIBA, L. C.; SAITO, M. L. Distribuição ambiental de poluentes orgânicos encontrados em lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 40, n. 9, p. 853-860, 2005.
- PEAVY, H. S.; ROWE, D. R.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Environmental engineering**. Singapore: McGraw-Hill, 1985. p. 11-56.
- PEDRO, F. G.; LORANDI, R. Potencial natural de erosão na área periurbana de São Carlos-SP. **Revista Brasileira de Cartografia**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 56, p. 28-33, 2004.
- PESSOA, M. C.; LUCHIARI JUNIOR, A.; FERNANDES, E. **Principais modelos matemáticos e simuladores utilizados para análise de impactos ambientais das atividades agrícolas**. Jaguariúna: Embrapa CNPMA, 1999. 83 p.
- PLIMMER, J. R. Dissipation of pesticides in the environment. In: SCHONNOOR, J. L. **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley, 1992. p. 79-90.
- RADOSEVICH, S. R.; HOLT, J.; GHERSA C. **Weed ecology**. New York: John Wiley, 1997. 589 p.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004.
- ROQUE, O. C. C. **Sistemas alternativos de tratamento de esgoto aplicáveis as condições brasileiras**. 1997. 153 p. Tese (Doutorado em Saúde Pública) – FIOCRUZ, Rio de Janeiro.
- RUSSEL, J. B. **Química geral**. São Paulo: Makron Books, 1994. 1268 p.
- SANTA CATARINA, Secretaria de Estado da Agricultura e Abastecimento. **Manual de uso, manejo e conservação do solo e da água**. 2. ed. Florianópolis: EPAGRI, 1994. 384 p. Projeto de recuperação, conservação e manejo do recursos naturais em microbacias hidrográficas.
- SCARPINO, P. V.; DONNELLY, J. A.; BRUNNER, D. Pathogen content of landfill leachate. In: WANIELISTA, M. P.; TAYLOR, J. S. **Municipal solid waste: land disposal**. Cincinnati: EPA, 1979. p. 138-167. Proceedings of the Fifth Annual Research Symposium at Orlando, Florida.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. New York: John Wiley, 1993. 681 p.
- SCHONNOOR, J. L. Chemical fate and transport in the environment. In: SCHONNOOR, J. L. **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley, 1992. 436 p.
- SEGANFREDO, M. A. **A questão ambiental na utilização de dejetos suínos como fertilizantes do solo**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves. 2000. 35 p. (Embrapa Suínos e Aves. Circular Técnica, 22).
- SHARPLEY, A. N.; HALVORSON A. D. The management of soil phosphorus availability and its impact on surface water quality. In: LAL, R.; STEWART, B. A. (Ed.). **Soil progress and water quality: advances in soil science**. Boca Raton: Lewis, 1994.

SHIRLEY, R. L. Nutritional and Physiological Effects of Nitrates, Nitrites and Nitrosamines. **Bioscience**, Washinton, v. 25, n. 12, p. 789-794, 1975.

SISINNO, C. L. S.; OLIVEIRA, R. M.; FERREIRA, J. A.; DIAS, A. E. X. O.; KLIGERMAN, D. C.; FREITAS, C. M.; VALADARES, J. C. **Resíduos sólidos, ambiente e saúde**. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2002. p. 41-78.

SUTTER, G. W. I. **Guide for developing conceptual models for ecological risk assessment**. Oak Ridge: Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 1996. 14 p.

TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; SOBRINHO, P. A.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, P. C. T.; MELFI, A. J.; MELO, W. J.; MARQUES, M. O. **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: ABES, 2002.

USEPA. U. S. Enviromental Protection Agency. **Agricultural drainage well guidance**. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Office of Ground Water and Drinking Water, 1997. 42 p.

USEPA. U. S. Enviromental Protection Agency. **RCRA orientation manual**. Washington DC: US Environmental Protection Agency, 2002. 259 p.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. DESA-UFMG, 1996. Disponível em: <[www.etg.ufmg/tim1/eutrofiz](http://www.etg.ufmg/tim1/eutrofiz)>. Acesso em: 16 out. 2004.

WEBER JUNIOR, W. **Physicochemical processes for water quality control**. New York: John Wiley, 1972. 640 p.

WOLFE, N. L. Abiotic transformations of pesticide in natural waters and sediments. In: SCHONNOOR, J. L. **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley, 1992. p. 93-104.