

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA “LUIZ DE QUEIROZ”
Disciplina LPV0672 - Biologia e Manejo de Plantas Daninhas



COMPORTAMENTO DE HERBICIDAS NO AMBIENTE

Dra. Fabrícia Cristina dos Reis

**Pós-doutoranda - Centro de Energia Nuclear
na Agricultura**

OBJETIVOS

- Conhecer e entender os principais processos que determinam o destino ambiental de herbicidas
- Fatores que influenciam estes processos
- Avaliação
 - Questionário antes do intervalo e no final da aula

DEFINIÇÃO COMPORTAMENTO

Maneira que reage
ou atua

Maneira como o
herbicida age em
resposta ao
ambiente

Comportamento do
herbicida: Estrutura
química (formulação)
+ Ambiente

COMPORTAMIENTO DE HERBICIDA NO SOLO/AMBIENTE



COMPORTAMENTO DE HERBICIDA NO SOLO/AMBIENTE



- Contaminação de águas superficiais e subsuperficiais
- Toxicidade a organismos não-alvo
- Fitointoxicação em culturas subsequentes
- Afetar culturas vizinhas
- Dose recomendada de herbicidas
- Registro de produtos

COMPORTAMENTO DE HERBICIDA NO SOLO/AMBIENTE

- Dose recomendada

Dose de aplicação recomendada para o herbicida Front (diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl)

Cultura	Textura do Solo	Dose (kg/ha)
Cana-de-açúcar (período seco)	Leve	1,3 - 1,7
	Médio	1,5 - 1,9
	Pesado	1,7 - 2,3

COMPORTAMENTO DE HERBICIDA NO SOLO/AMBIENTE

- IBAMA – Anexo IV da Portaria 06, IBAMA 2012

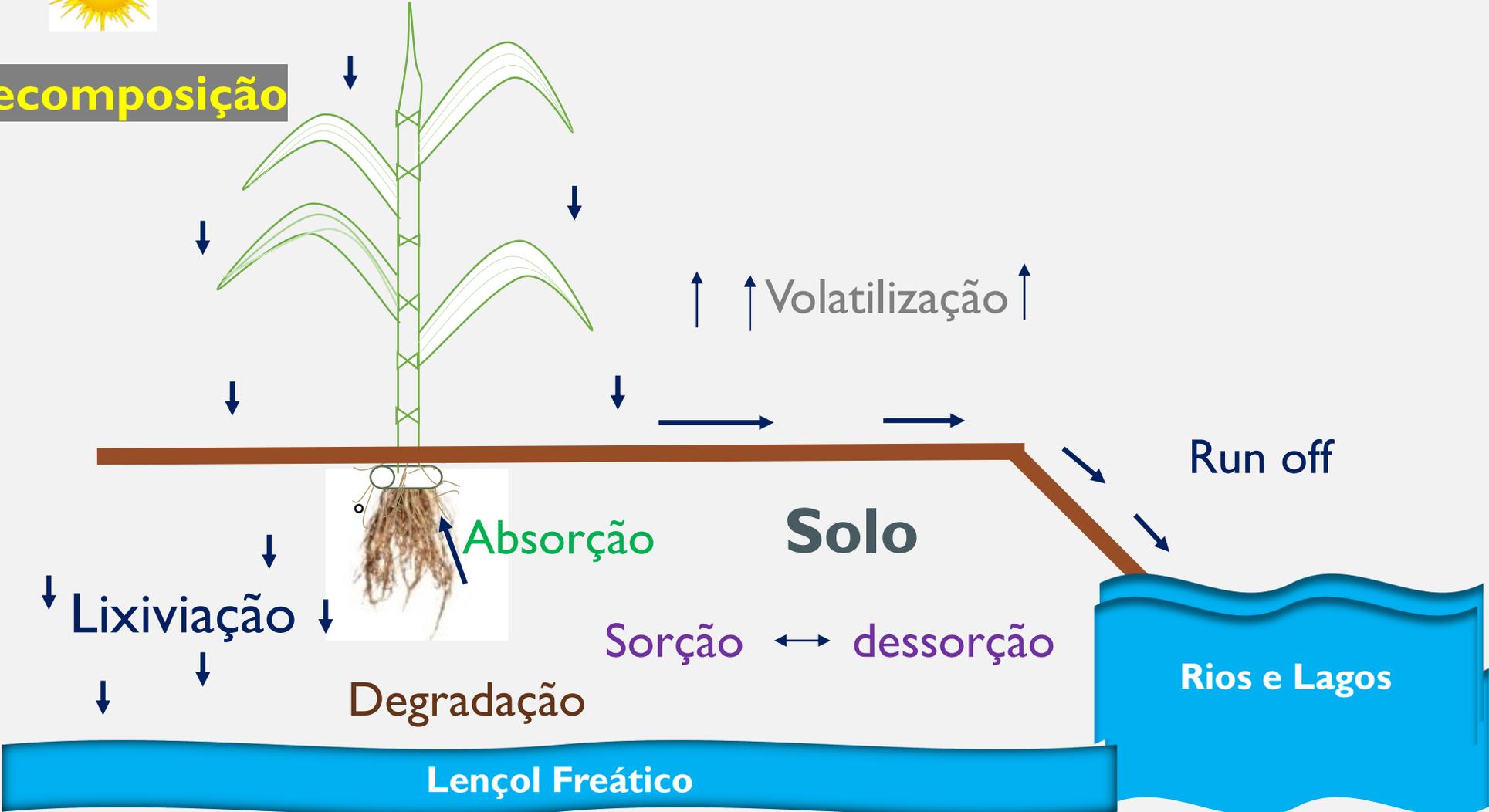
Protocolo	No. OECD / USEPA	Tipo	Requisito	Classificação? ^a
Mobilidade-transporte				
Solubilidade em água	105 / 830.7840, 830.7860	PT e PF	R	Sim
Lixiviação ou mobilidade em solo	312 / 835.1230	PT ou i.a.	R	Sim
Adsorção/Dessorção em solo	106 / 835.1240	PT ou i.a.	R	Sim
Pressão de Vapor	104 / 830.7950	PT ou i.a.	R	Não
Volatilidade	- / 835.1410	PT	R	Não

Classe	Classificação
I	Altamente perigosos para ambiente
II	Muito perigosos
III	Perigosos
IV	Pouco perigosos

APÓS A APLICAÇÃO....



Fotodecomposição



DESTINO AMBIENTAL DE HERBICIDAS

RETENÇÃO sorção e dessorção

TRANSFORMAÇÃO degradação (química, biológica ou fotoquímica)

TRANSPORTE volatilização, lixiviação e run-off/run-in

Características do solo

M.O/Minerais de argila

Textura/estrutura/relevo

pH

Teor de Água

Micro-organismos

Condições ambientais

Temperatura

Pluviosidade

Luminosidade

UR (%) do ar

Vento

FATORES

Características do herbicida

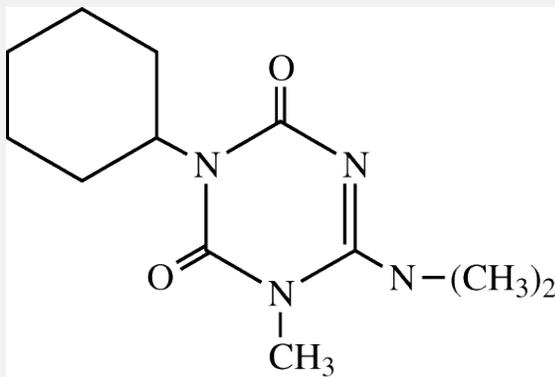
Pka

Kow

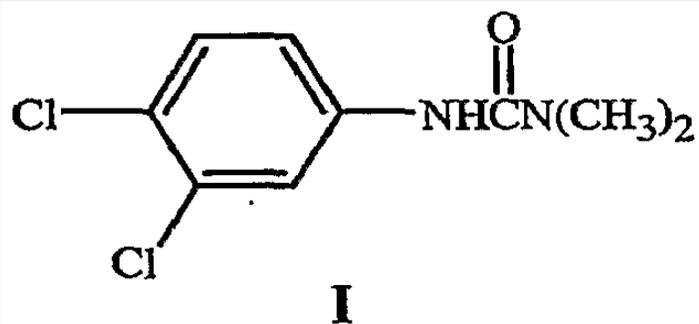
Meia-vida

Solubilidade

Pressão de vapor

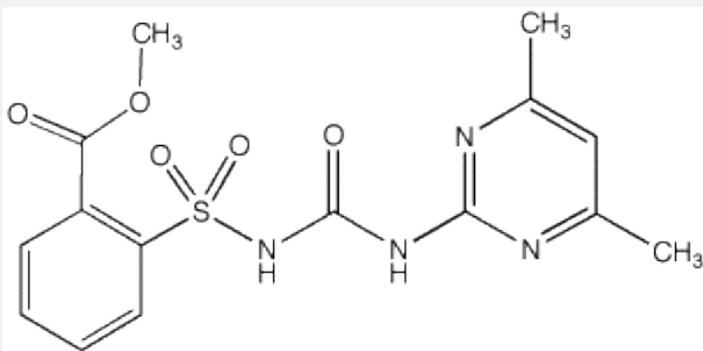


Hexazinone



Diuron

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
DOS HERBICIDAS QUE
INFLUENCIAM NO SEU
COMPORTAMENTO



Sulfometuron-methyl

PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS
DO HERBICIDAS

Constante de dissociação ácido (pK_a)

Pressão de vapor (P)

Solubilidade em água (S_w)

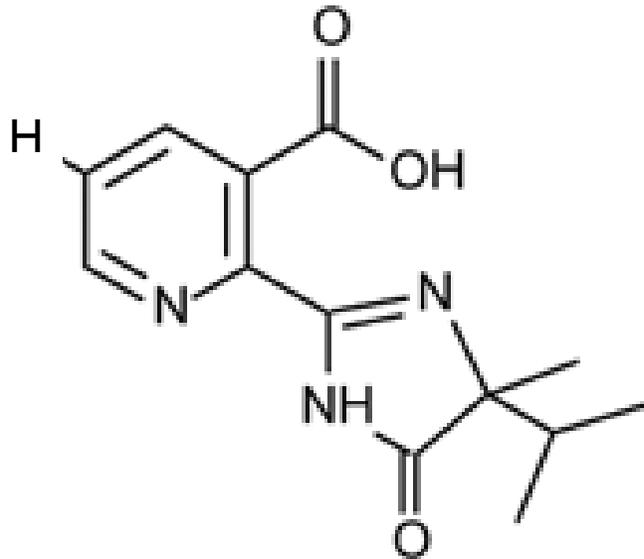
Coeficiente partição octanol-água (K_{ow})

Meia-vida ($T_{1/2}$)

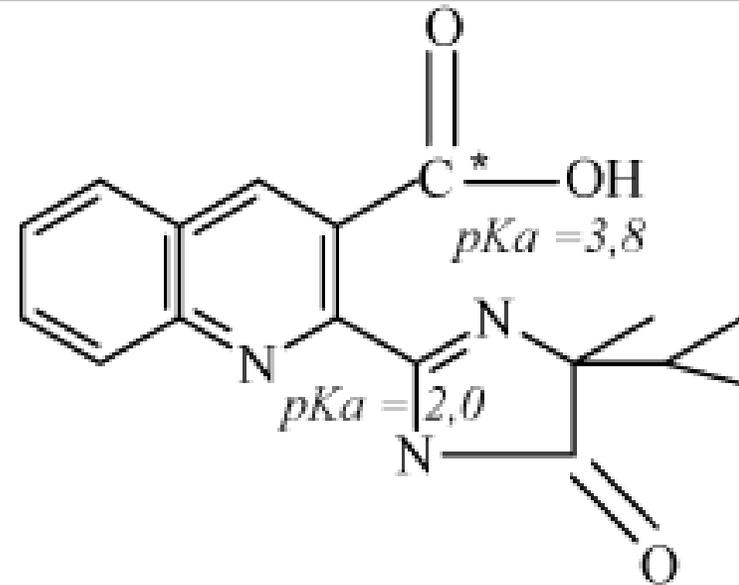
Lei de Henry

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO HERBICIDAS

- Produtos seletivos → alta eficácia e menor dano ao meio-ambiente



Imazapyr.



Imazaquin

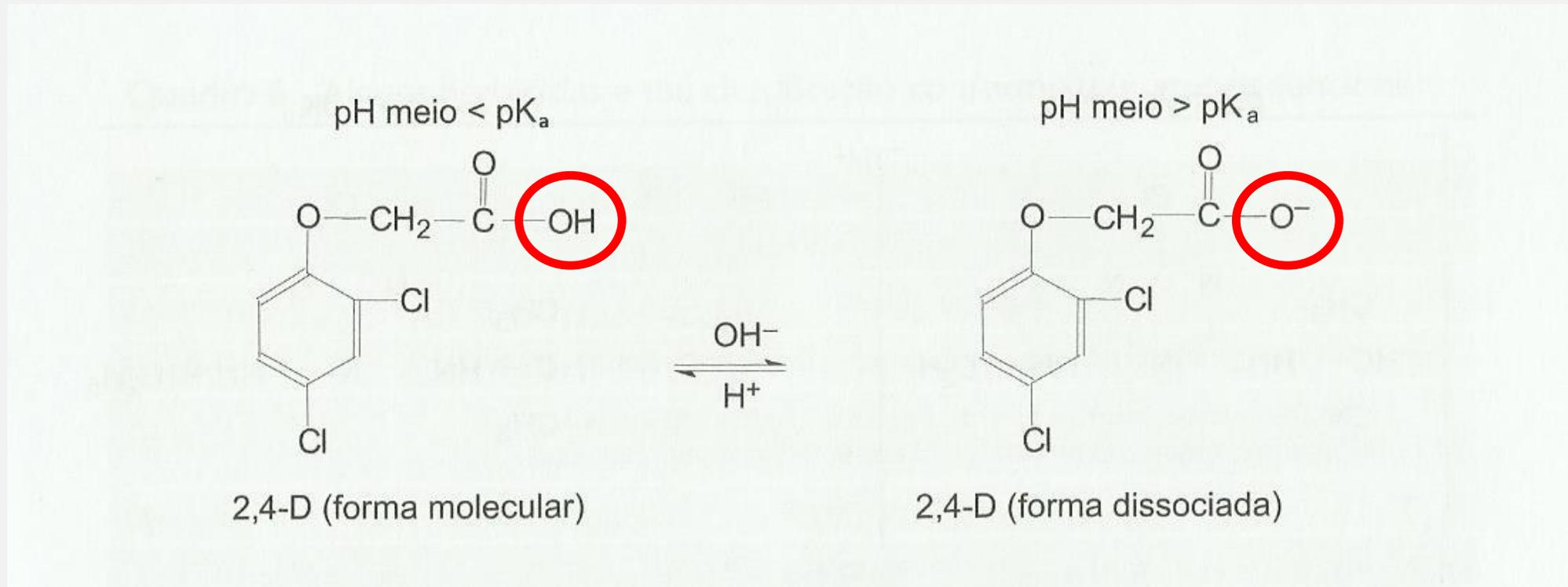
CONSTANTE DE IONIZAÇÃO (pKa)

Está relacionada com a possibilidade de ionização das moléculas de herbicidas na solução com diferentes valores de pH

Valor de pH da solução em que 50% do herbicida estará na sua forma molecular e 50% na sua forma ionizada

MOLÉCULAS IONIZÁVEIS

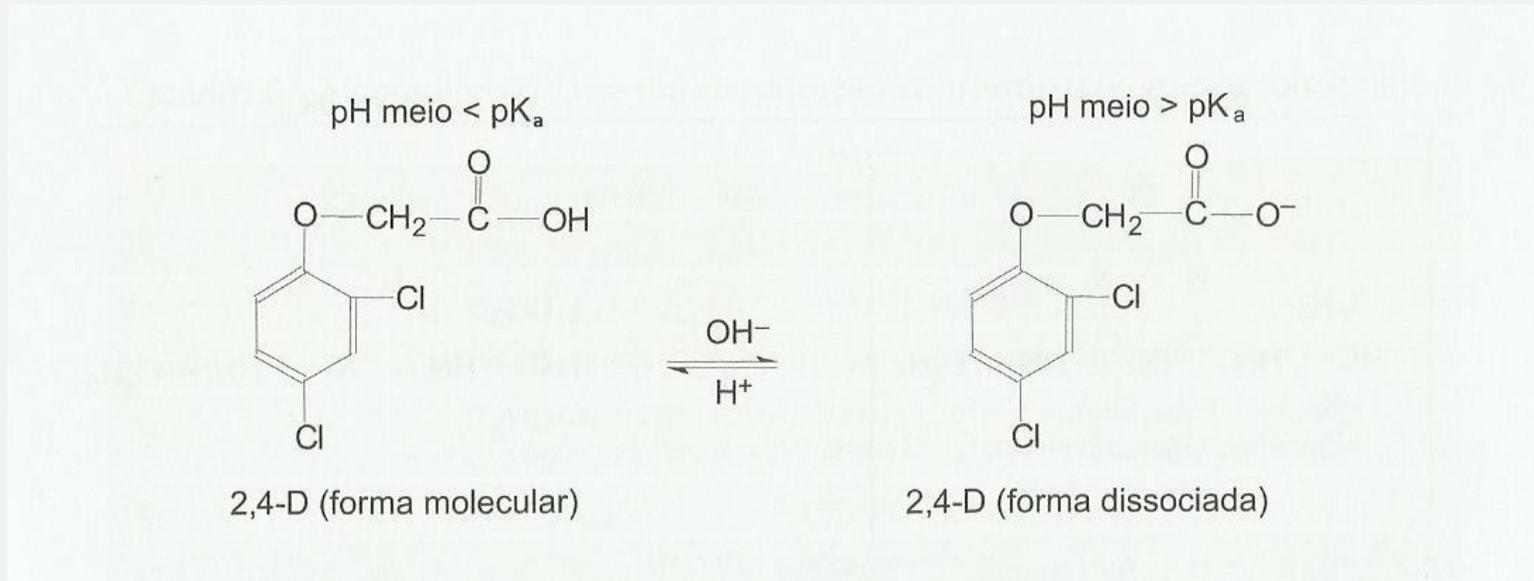
- Ácidos fracos – capacidades de doar prótons e formar íons carregados negativamente.



pK_a do 2,4-D = 2,8

MOLÉCULAS IONIZÁVEIS

- Ácidos fracos – capacidades de doar prótons e formar íons carregados negativamente.

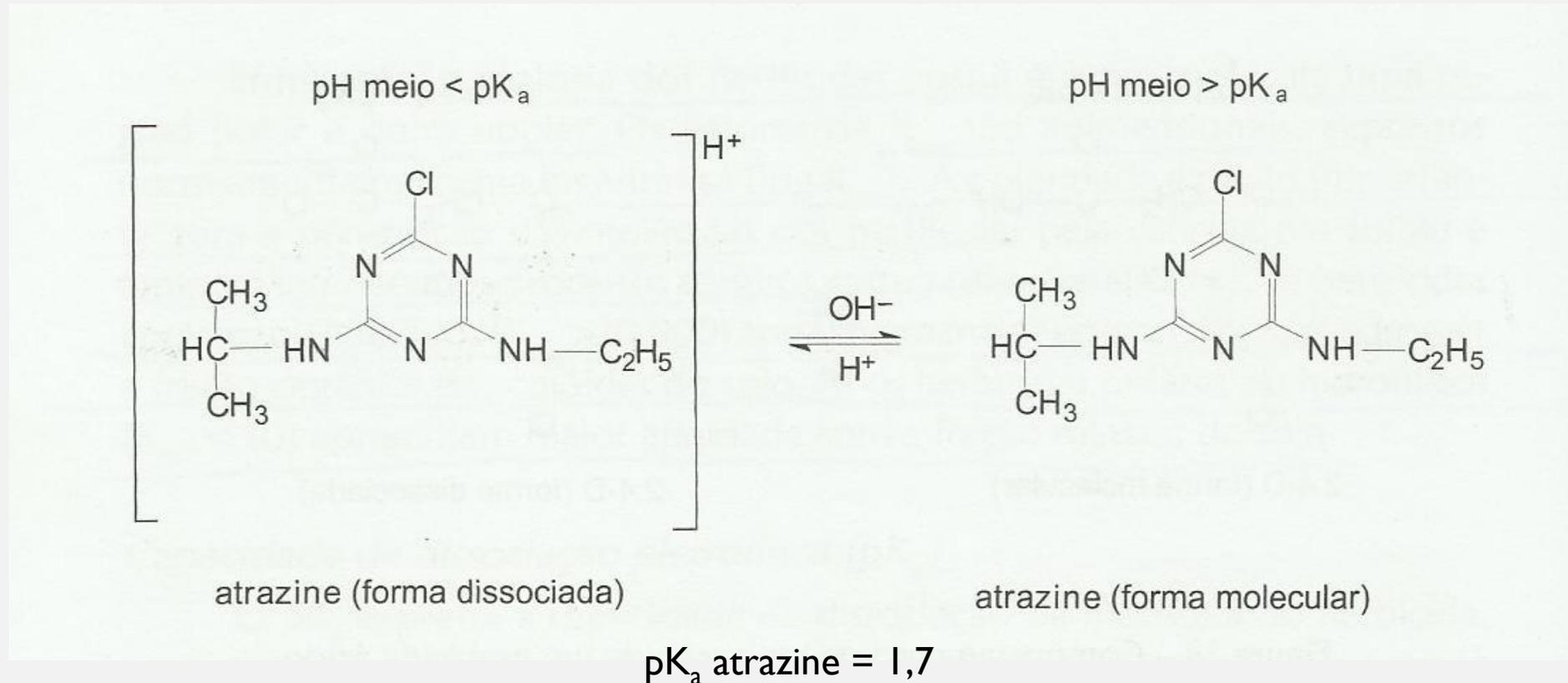


pK_a do 2,4-D = 2,8

- pH solo agricultável
- Quando maior o pK_a do herbicida → menor probabilidade de estar na forma aniônica
- Forma aniônica → mais solúvel

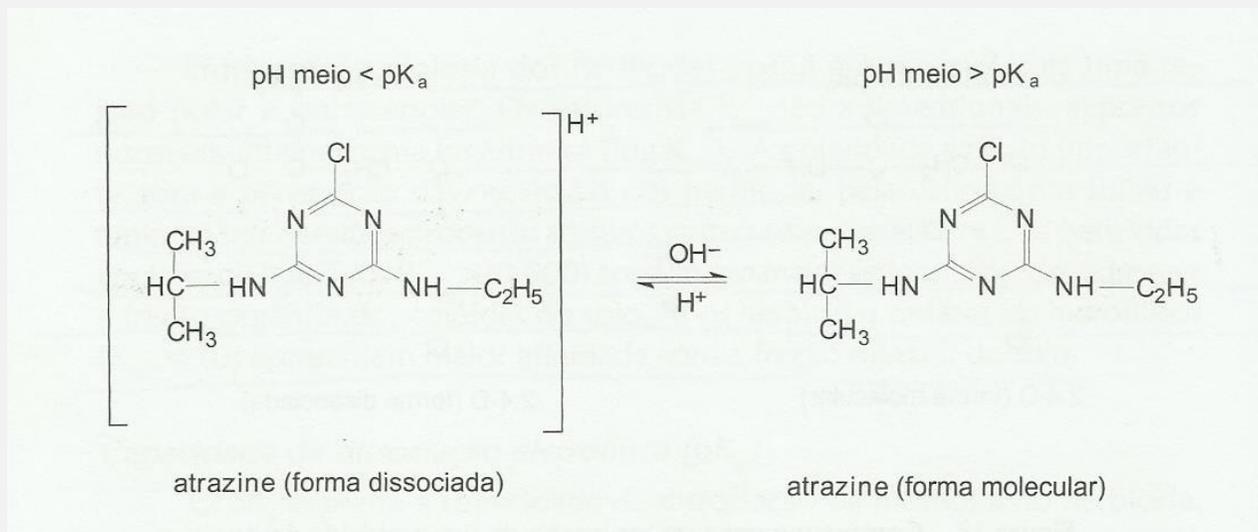
MOLÉCULAS IONIZÁVEIS

- Bases fracas – capazes de receber prótons



MOLÉCULAS IONIZÁVEIS

- Bases fracas – capazes de receber prótons



$$pK_a \text{ atrazine} = 1,7$$

- pH do solo > pK_a → tendência a estar na forma molecular
- Paraquat e diquat são tão básicos que apresentam carga positiva em todos os solos

CATEGORIA QUÍMICA DOS HERBICIDAS

Categoria química	Grupo químico (herbicidas)	Sorção
Não iônicos	Dinitronilinas (trifluralina, pendimethalin)	Moderadamente alta
	Tiocarbamatos (MSMA)	Baixa a moderada
	Chloroacetamidas (alachlor, metolachlor)	Baixa
	Uréias substituídas (diuron, tebuthiuron)	Baixa a Alta
	Isoxazolidinona (isoxaflutole, clomazone)	Baixa
Ácidos (aniônicos)	Fenoxis/benzoicos/picolínicos (2,4-D)	Muito baixa
	Imidazolinonas (imazapic, imazapyr)	Muito baixa
	Sulfoniluréia (trifloxysulfuron, sulfometuron-methyl)	Muito baixa
	Glyphosate	Muito alta
	Aril triazolinonas (sulfentrazone)	baixa
Básicos (catiônicos)	Triazinas (ametrina, hexazinone)	Baixa a alta
Fortemente básicos	Dipridilos (paraquat)	Muito alta

COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO OCTANOL-ÁGUA (K_{ow})

$$K_{ow} = \frac{\text{Concentração na fase n-octanol}}{\text{Concentração na fase aquosa (polar)}}$$

Coeficiente de distribuição entre octanol-água (kow)

$Kow = 100$ $\frac{100}{1}$  Herbicida oleoso (lipofílico) "amigo do óleo"

Alta adsortividade à M.O.S. (interações hidrofóbicas)

$Kow = 0,01$ $\frac{1}{100}$  Herbicida aquoso (hidrofílico) "amigo da água"

Baixa adsortividade à M.O.S. (alta solubilidade em água)

COEFICIENTE DE
DISTRIBUIÇÃO
OCTANOL-ÁGUA (K_{ow})

Normalmente expresso em $\text{Log } K_{ow}$

Log K_{ow}	Lipofilicidade
< 0,1	Hidrofílico
0,1 a 1	Medianamente hidrofílico
1 a 2	Lipofílico
2 a 3	Muito lipofílico
> 3	Extremamente lipofílico

SOLUBILIDADE EM ÁGUA

- Quantidade máxima do herbicida que se dissolve em água pura em determinada temperatura
 - Hexazinone = 33000 mg/L a 25°C
 - Diuron = 42 mg/L a 25°C

SOLUBILIDADE EM ÁGUA

Efeito do pH sobre a solubilidade em água de algumas sulfoniluréias e imidazolinonas.

Herbicidas	Constante de (pK _a)	Solubilidade em Água (mg L ⁻¹ a 25°C)	
		pH 5	pH 7
Chlorimuron ethyl	4,2	587	31.800
Chlorsulfuron	3,6	548	2.790
Imazapyr	1,9 e 3,6		11.272
Imazaquin	3,8	60	
Imazethapyr	3,9		1.400
Metsulfuron methyl	3,3	1.100	9.500
MON 37500	3,51	18	1.627
Nicosulfuron	4,3	360	12.200
Sulfometuron methyl	5,2	10	300

(Rodrigues e Almeida, 2011)

PRESSÃO DE VAPOR

- É a pressão exercida por um vapor em equilíbrio com um líquido a uma determinada temperatura

- Tendência de se perder para a atmosfera na forma de gás

PRESSÃO DE VAPOR

Classificação	Categoria	Pressão de vapor	
		(mm Hg)	(Pa) Pascal
1	Não volátil	$< 10^{-8}$	$< 10^{-6}$
2	Pouco volátil	$10^{-7} - 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-3}$
3	Mediamente volátil	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-2} - 10^{-1}$
4	Muito volátil	$> 10^{-2}$	> 1

A volatilidade de um herbicidas vai ser maior em condições de ALTA TEMPERATURA e baixa UMIDADE RELATIVA DO AR.

MEIA-VIDA ($T_{1/2}$)

- Tempo necessário para que 50% da molécula que foi inicialmente aplicada seja degradada

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

C_0 concentração inicial do herbicida; C_t concentração do tempo (t); k constante de degradação.

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

Meia-vida pode ser alterada: doses mais altas, condições ambientais e aplicações repetidas do herbicida

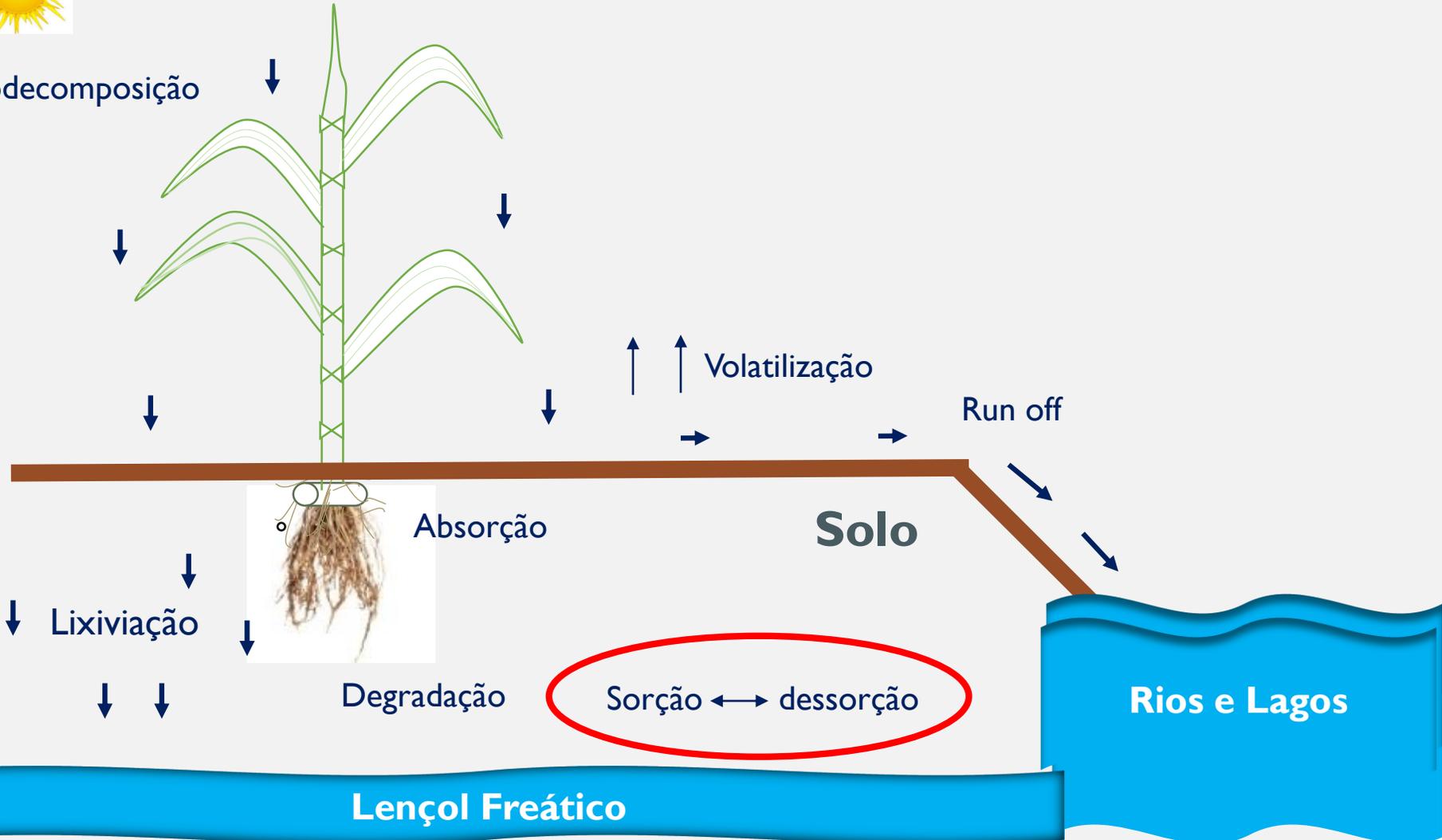
QUAL O HERBICIDA IDEAL???

- Aquele que efetuasse o controle de plantas daninhas com maior eficácia possível, e se dissipasse sem deixar vestígios e sem causar nenhum dano ao ambiente (Oliveira e Brighenti, 2011)

RETENÇÃO



Fotodecomposição



Lençol Freático

Rios e Lagos



RETENÇÃO

- Habilidade do solo reter um herbicida (compostos orgânicos) evitando que este se mova dentro como para fora da matriz do solo.

ADSORÇÃO X SORÇÃO

Adsorção: é o processo que o herbicida se adere a superfície do coloide do solo

Fenômeno temporário

Interações físicas ou químicas que ocorrem entre o herbicida (adsorvado) e os colóides do solo (adsorvente)

ADSORÇÃO X SORÇÃO

$$\text{Sorção} = \text{Adsorção (Matriz do solo)} + \text{Precipitação (Resíduo ligado)} + \text{Absorção (Microorganismos/plantas)} + \text{Partição hidrofóbica (MOS)}$$

Por não saber exatamente qual a taxa de cada um desses processos quando ocorre a retenção dos herbicidas, é utilizado normalmente o termo SORÇÃO.

SORÇÃO

- É um processo dinâmico



- Ligações hidrofóbicas, pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, ligações iônicas ou covalentes

DESSORÇÃO

Liberação da molécula
anteriormente sorvida



Fenômeno de histerese
(H)

- Dificuldade do herbicida retornar a solução do solo.
- Também podem formar ligações fortes → resíduo ligado

ESTIMATIVAS DE SORÇÃO

- Coeficiente de sorção

$$K_d = C_s / C_w \text{ (L kg}^{-1}\text{)}$$

- Normalizado para carbono orgânico do solo

$$K_{oc} = 100 * K_d / f_{oc} \text{ (L kg}^{-1}\text{)}$$

↓ K_d ou K_{oc} → maior proporção de herbicida disponível na solução do solo

Valores de K_{oc} de alguns herbicidas

Força de sorção	K_{oc} (kg L⁻¹)	Pesticidas
Muito forte	>5000	Paraquat, diquat e glifosato
Forte	600 - 4999	
Moderado	100-599	Diuron e alachlor
Fraco	0,5 a 99	Hexazinone, sulfometuron-methyl

(Gleber e Spadotto, 2004)

ISOTERMAS DE SORÇÃO



C1 (D) C2 (2x D) C3 (4x D) C4 (8x D) C5 (10x D)

Tempo de equilíbrio ~ 24 h

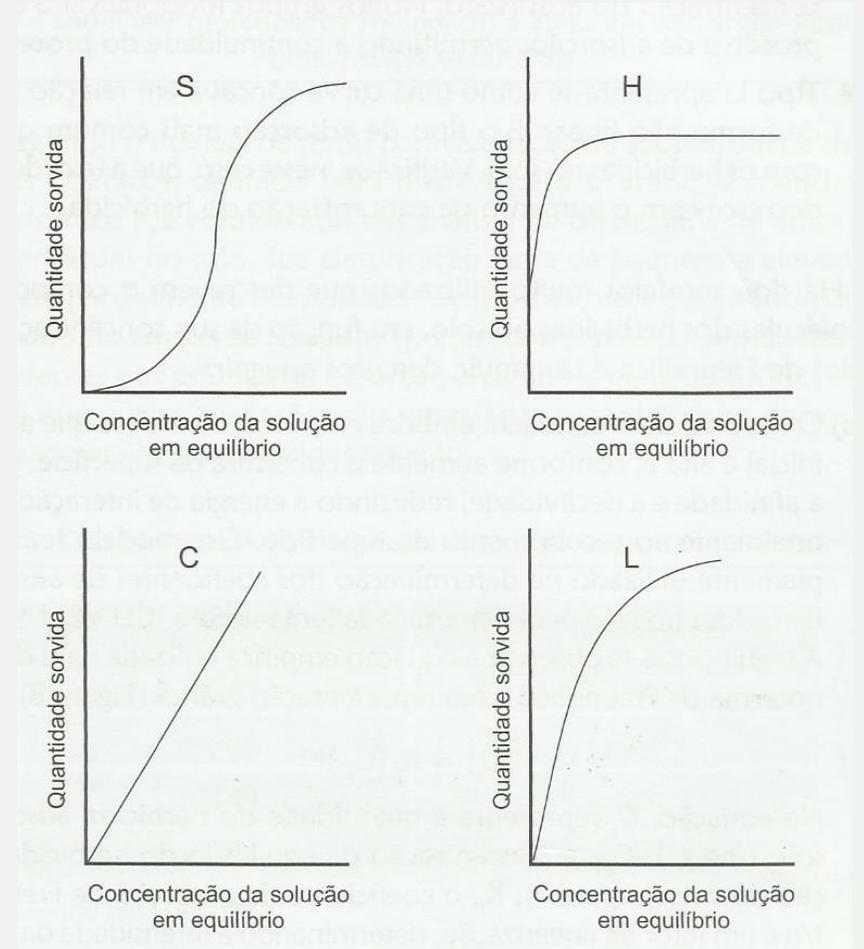


Figura: Comportamento de isoterma de sorção (Silva et al., 2014)

MODELOS DE SORÇÃO

- Modelo de Freundlich

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

C_s quantidade herbicida adsorvido no solo (mg g^{-1});

C_{aq} concentração de equilíbrio na solução mg mL^{-1} ;

K_f coeficiente de adsorção de Freundlich.

$1/n$ é fator de linearização,

.Modelo de Langmuir

Kf	Classificação
0-24	Baixa
25-29	Média
50-149	Grande
>150	elevada

(Silva et al., 2014)

O QUE DETERMINA A
CAPACIDADE DE RETENÇÃO
DE HERBICIDAS NO SOLO????

FATORES QUE AFETAM A SORÇÃO DE HERBICIDA NO SOLO

Estrutura química e propriedades do **herbicida**
Características físicas, químicas e biológicas do **solo**
Condições do **ambiente**



A interação destes fatores

Eficácia e seletividade do herbicida
Efeito residual para o controle de plantas daninhas e resíduos para cultura em sucessão
Perdas: volatilização, lixiviação, resíduo ligado e degradação



Retenção do herbicida pelas partículas minerais e orgânicas
Degradação dos herbicidas

CARACTERÍSTICAS DO SOLO QUE INFLUENCIAM NA RETENÇÃO

- pH → importante para moléculas iônicas
- Textura: solo argiloso > retenção
- Teor de água → importante para absorção dos herbicidas pelas plantas
- MATÉRIA ORGÂNICA PRINCIPAL FATOR DE RETENÇÃO DE HERBICIDAS NO SOLO

CARACTERÍSTICAS DO SOLO QUE INFLUENCIAM NA RETENÇÃO – TIPOS DE ARGILA/MOS

Constituinte do solo	CTC (cmol kg⁻¹)	SE (m² g⁻¹)
Matéria orgânica	200-400	500-800
Vermiculita	100-150	600-800
Montmorilonita	80-150	600-800
Ilita	10-40	65-100
Clorita	10-40	25-40
Caulinita	3-15	7-30
Óxidos de Fe e Al	2-6	1-8

Além da quantidade, a constituição da fração argila é determinante no processo de sorção

CARACTERÍSTICAS DO SOLO QUE INFLUENCIAM NA RETENÇÃO

- Matéria orgânica do solo

↑ MOS → maior sorção de herbicidas

Herbicidas com maior K_{ow} → mais sorvidos na matéria orgânica

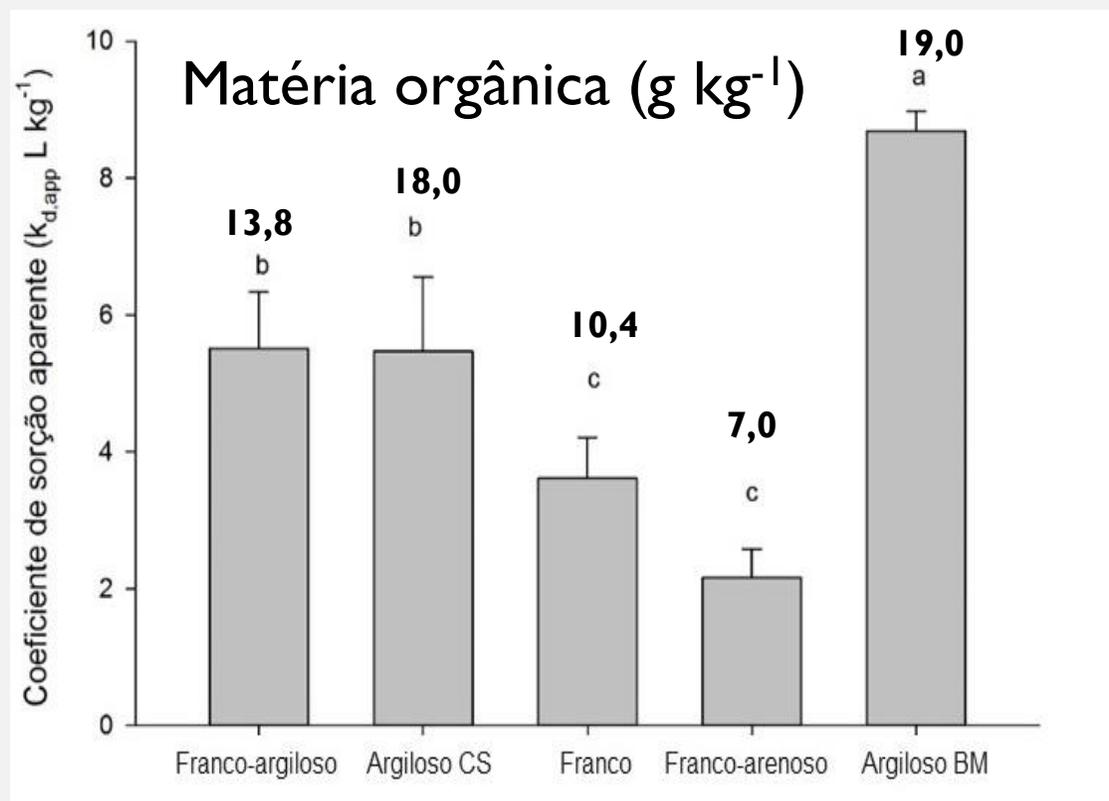
CARACTERÍSTICAS DO
SOLO QUE INFLUENCIAM
NA RETENÇÃO

- Matéria orgânica do solo
 - Solos intemperizados
 - Alta variabilidade
 - Substâncias humificadas e não-humificadas
 - Humificadas: ácidos fúlvicos, húmicos (tridimensional) e humina
 - mais ativos, grupos funcionais expostos a interações hidrofílicas e estruturas de anel aromático.
 - pH

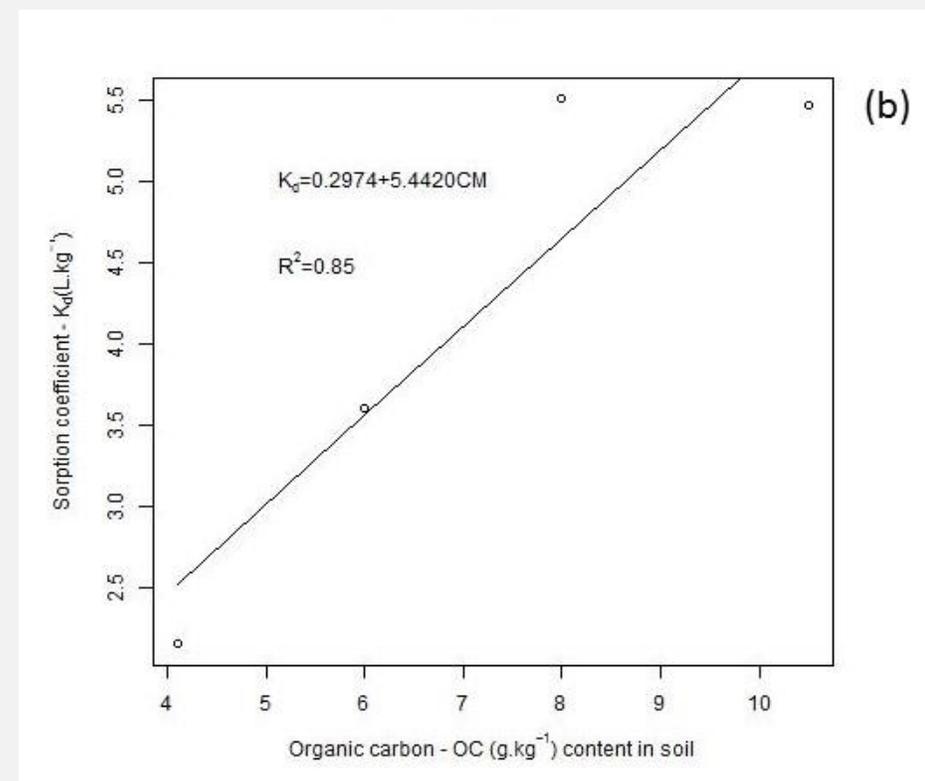
CARACTERÍSTICAS DO SOLO QUE INFLUENCIAM NA RETENÇÃO

MOS

(Reis et al., 2017)



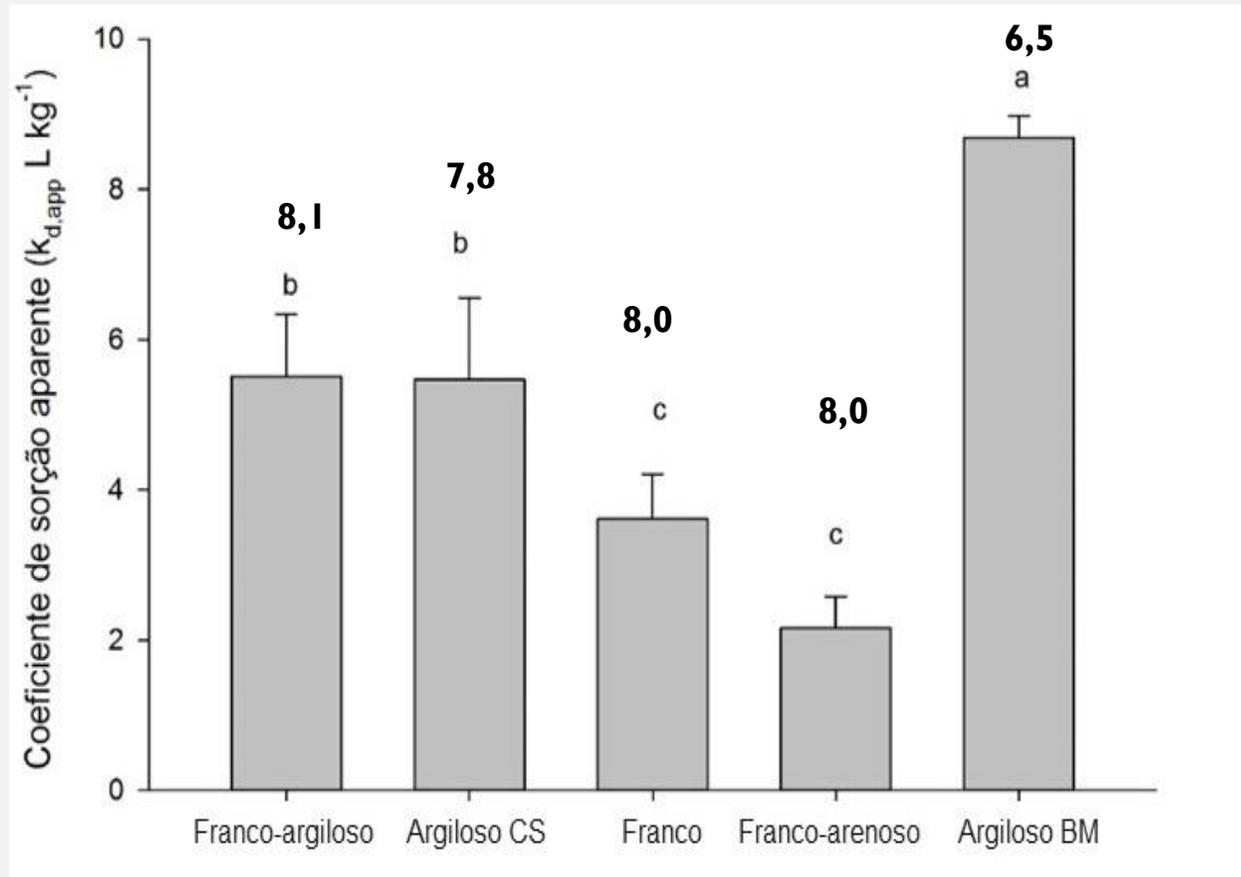
Sorção de diuron em solos com diferentes teores de MOS



Correlação entre as estimativas de sorção de diuron e carbono orgânico do solo

MOS + pH

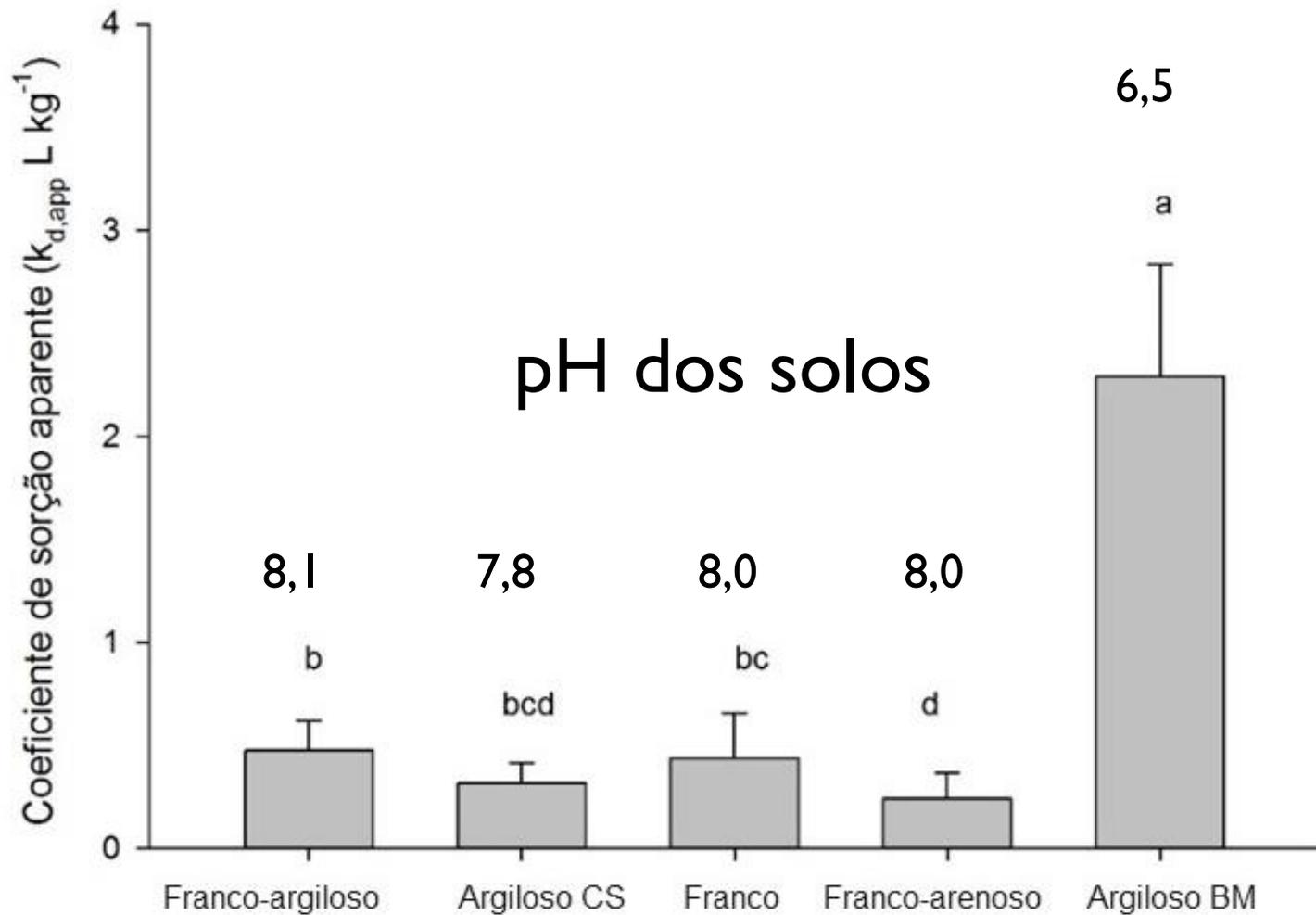
CARACTERÍSTICAS
DO SOLO QUE
INFLUENCIAM NA
RETENÇÃO



Sorção de diuron em solos com diferentes valores de pH

CARACTERÍSTICAS DO SOLO QUE INFLUENCIAM NA RETENÇÃO

- Textura e mineralogia
 - Teores de silte, areia e argila
 - Atualmente, recomendação de herbicidas realizado de acordo com teor de argila



**CARACTERÍSTICAS DO SOLO
QUE INFLUENCIAM NA
RETENÇÃO**

- pH
- Herbicidas ácidos fracos e bases fracas
- Herbicidas não-ionizáveis
- pKa → forma molecular mais lipofílico

Sorção de sulfometuron-methyl em solos com diferentes valores de pH

PROCESSOS DE TRANSPORTE



Fotodecomposição



Volatilização

Run off

Absorção

Solo

Lixiviação

Degradação

Sorção ↔ dessorção

Rios e Lagos

Lençol Freático

ESCORRIMENTO
SUPERFICIAL (RUN-OFF)
E SUBSUPERFICIAL
(RUN-IN)

Movimento ou escozimento
em superfície ou subsuperfície

Perdas não ultrapassam 1%

Metolachlor → 5-58%

PERDAS DO HERBICIDAS NO AMBIENTE

Processos	Perdas totais máximas (%)
Escoamento superficial	10
Lixiviação	0 - 4
Volatilização	10 a 90
Absorção	0- 10

Fonte: Oliveira Júnior (2002) e Plimmer (1992)

VOLATILIZ.

- Herbicida passa para a forma de vapor –
- Fatores: Elevada temperatura e ↓UR; umidade do solo

Categoria	Pressão de vapor	
	(mm Hg)	(Pa) Pascal
Não volátil	$< 10^{-8}$	$< 10^{-6}$
Pouco volátil	$10^{-7} - 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-3}$
Mediamente volátil	$10^{-4} - 10^{-3}$	$10^{-2} - 10^{-1}$
Muito volátil	$> 10^{-2}$	> 1

Tabela. Efeito da temperatura de incubação na distribuição de ^{14}C -clomazone (PV= $1,44 \times 10^{-4}$ mm Hg, 25°C) aos 84 dias após aplicação no solo.

Distribuição	^{14}C recuperado (% do total de ^{14}C -clomazone aplicado)				
	Temperatura de incubação ($^\circ\text{C}$)				
	5	15	25	35	DMS _{5%}
Volatilizado	1,4	2,1	3,3	7,2	0,8
Mineralizado	2,8	9,8	15,4	15,0	0,5
Total extraído do solo	92,8	78,4	68,4	60,0	4,4
Não extraído (resíduos ligados)	1,1	5,5	9,7	10,8	4,5
Total recuperado	98,1	95,7	96,8	93,0	NS

VOLATILIZAÇÃO

- ↑ PRESSÃO DE VAPOR → ↑ VOLATILIZAÇÃO

Princípio ativo	PV (mm Hg, 25°C)	Potencial volatilização
Nicosulfuron	$1,2 \times 10^{-16}$	Muito baixo
Aalachlor	$1,6 \times 10^{-6}$	Baixo a moderado
Trifluralin	$1,1 \times 10^{-4}$	Volátil
EPTC	$3,4 \times 10^{-2}$	Muito alto

VOLATILIZAÇÃO

- Alternativas
 - Incorporação do herbicida:
 - implementos ou irrigação
 - Formulação do produto → adjuvantes



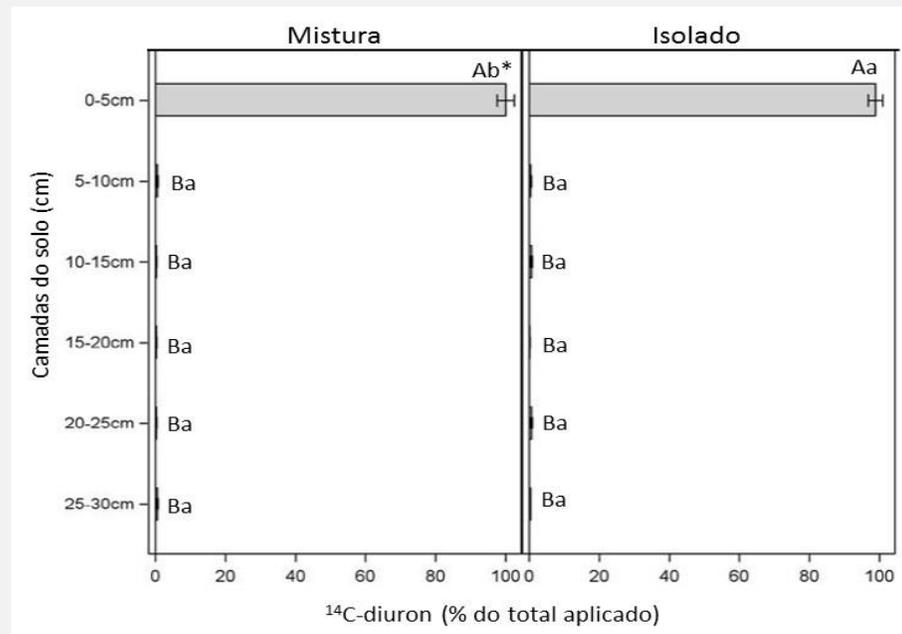
LIXIVIAÇÃO

- Movimento descendente do herbicidas pela matriz solo

- Depende das propriedades químicas dos herbicidas

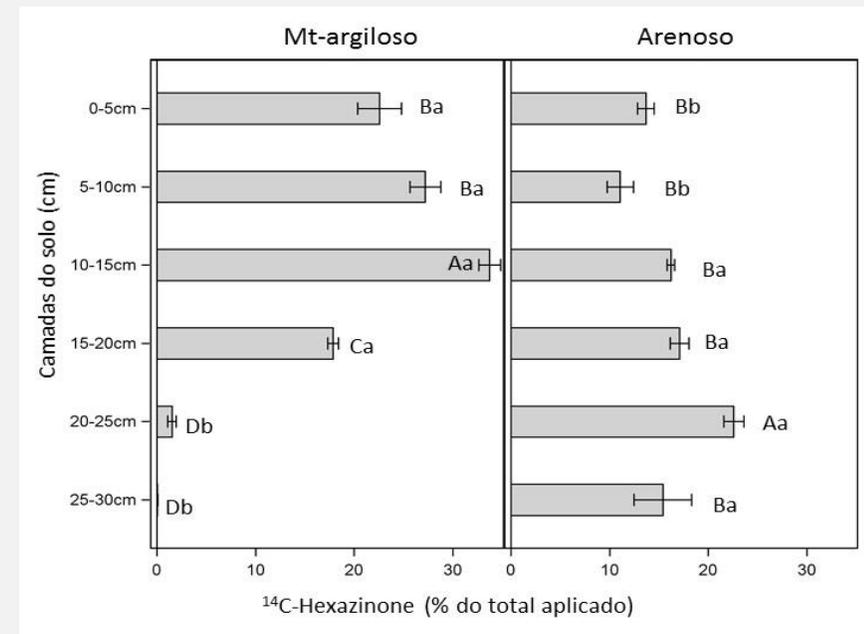
LIXIVIAÇÃO

Diuron



Solubilidade em água 42 mg/L a 25°C
 $K_{oc} = 624 \text{ L.kg}^{-1}$

Hexazinone



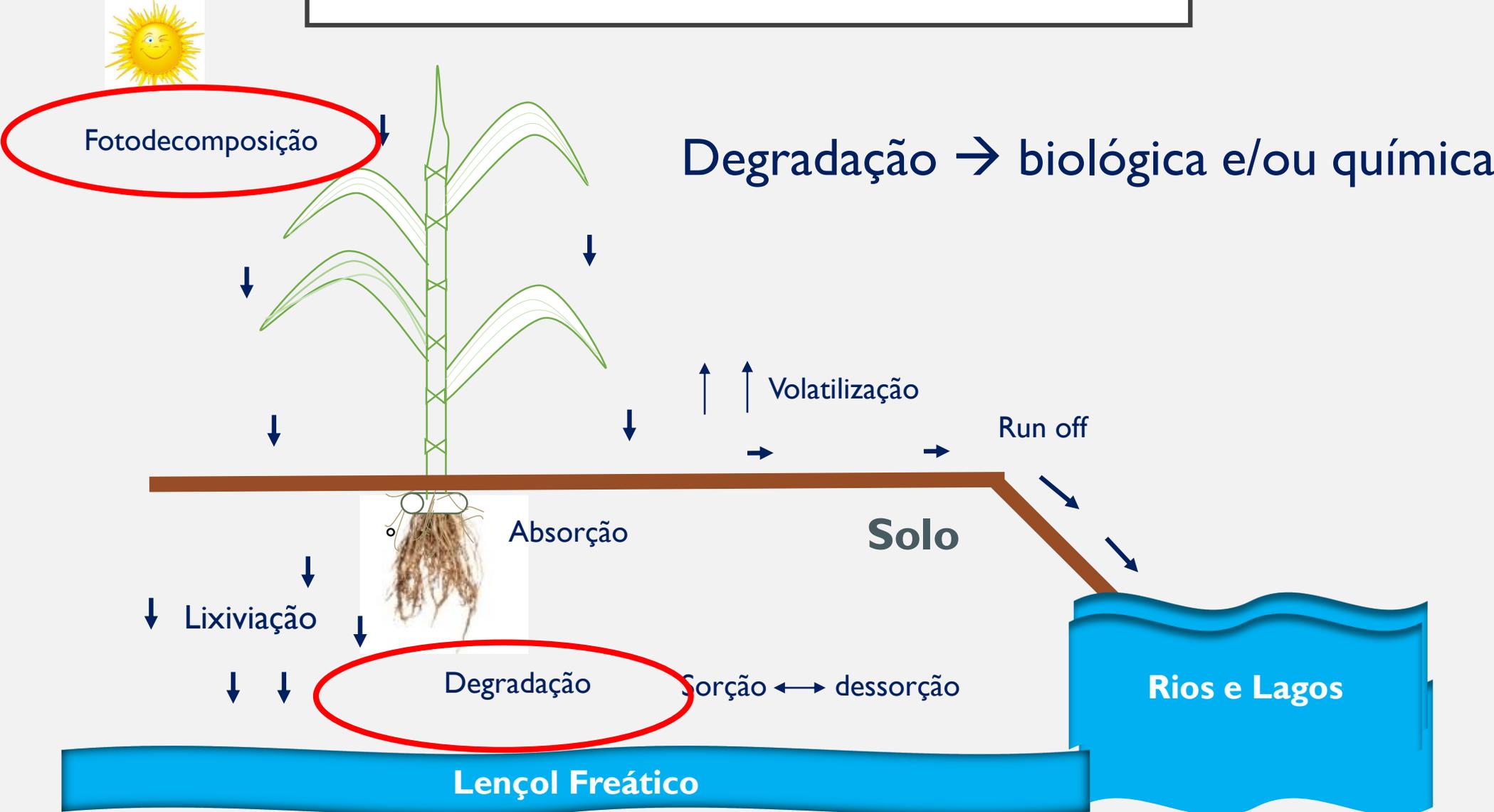
Solubilidade em água 33000 mg/L a 25°C
 $K_{oc} = 108 \text{ L.kg}^{-1}$ (Reis et al., 2017)

LIXIVIAÇÃO

- Sorção (K_{oc}) e persistência ($T_{1/2}$)
- Índice GUS = groundwater ubiquity score

Índice de Gus	Classificação
<1,8	Não lixiviável
1,9 a 2,7	Transitório
>2,8	Lixiviável

TRANSFORMAÇÃO





PERSISTÊNCIA

- Habilidade que um composto tem para reter a integridade de sua molécula e consequentemente sua características físicas, químicas e funcionais no ambiente.

PERSISTÊNCIA

Inglaterra

Classe	T _{1/2} (dias)
Não-persistente	<5
Levemente persistente	5-21
Moderadamente persistente	22-60
Muito persistente	>60

Brasil

Classe	T _{1/2} (dias)
Não-persistente	<30
Levemente persistente	30-180
Moderadamente persistente	180-360
Muito persistente	>360

Adaptado de Roberts (1996) e Foloni (1997)

HERBICIDAS MAIS PERSISTENTES → carryover

FITOINTOXICAÇÃO EM CULTURAS SUBSEQUENTES



Rachaduras em tubérculos de batata causadas pelos resíduos de tembotrione no solo evidenciado em Rio Paranaíba, Minas Gerais, Brasil. **Fonte:** Reis et al. (2017).

DEGRADAÇÃO

Química

Microbiológica

Fotodecomposição

FOTODECOMPOSIÇÃO OU FOTÓLISE

Radiação ultravioleta
290 – 450 nm

Herbicidas superfície

Exemplos: trifluralina, napropamid e paraquat
Feniluréias → podem ser fotodegradadas se expostas a longos períodos de luz

Oxidação
Redução
Hidrólise

Hidrólise: quebra da
ligação química devido
a substituição de
átomos por íons
hidroxila (OH⁻)

Responsável pelo
início do processo de
transformações

Sulfometuron-methyl
triazinas

DEGRADAÇÃO QUÍMICA

DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA

- Microbiana ou biodegradação
- Principal via de degradação de herbicidas
- Mineralização → CO_2 e nutrientes
- Fatores que influenciam

DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA

- Metabolismo ou co-metabolismo
- Diuron → 19 espécies, nenhuma capaz de utilizar como única fonte de carbono
- Hexazinone → de 7 isolados do solo apenas 1 foi capaz de degradar o herbicida.
- 2,4-D → 20 espécies

DEGRADAÇÃO BIÓLOGICA

- Plantas → podem absorver e metabolizar os herbicidas
- Adição de compostos orgânicos no solos podem acelerar a degradação de herbicidas.

REFERÊNCIAS

- OLIVEIRA, M. .; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). **Biologia e Manejo de Plantas Daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 263–304.
- REIS, F. C.; TORNISIELO, V. L.; PIMPINATO, R. F.; MARTINS, B. A. B.; VICTÓRIA FILHO, R. Leaching of Diuron, Hexazinone, and Sulfometuron-methyl Applied Alone and in Mixture in Soils with Contrasting Textures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 13, p. 2645–2650, 5 abr. 2017. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jafc.6b05127>>.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. L. S. **Guia de herbicidas**. 6. ed. Londrina: Edição dos autores, 2011.
- SILVA, A. A. da; D'ANTONINO, L.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR., R. S. Comportamento de herbicidas no solo. In: MONQUERO, P. A. (Ed.). **Aspectos da Biologia e Manejo das Plantas Daninhas**. São Carlos: Rima, 2014. p. 165–216.
- UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. **Pesticide properties database**. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>>. Acesso em: 4 fev. 2017.

Herbicida ideal é aquele que controle de forma eficaz a planta daninha, seja seletivo para cultura e se dissipe sem deixar vestígios e sem causar nenhum dano ao ambiente
(Oliveira e Brighenti, 2011)

Dra. Fabrícia Cristina dos Reis

fabriciareis@msn.com