

I-040 – AVALIAÇÃO DO TEMPO NECESSÁRIO PARA VIABILIZAR O USO DA MEIA-VIDA NO SOLO PARA CONDIÇÕES DE LABORATÓRIO EM DETRIMENTO DA MEIA-VIDA DE CAMPO

Mônica M. D. Leão⁽¹⁾

Engenheira Química pela Escola de Engenharia da UFMG. Doutora em Génie del'Antipollution, pelo Institut National Des Sciences Appliquées. Pós-doutora em Tratamento de Águas de Abastecimento e Residuais pela UFMG.

Márcio R. Vianna Neto

Estudante de graduação em Engenharia Química pela Escola de Engenharia da UFMG.

Alexandra F. Saraiva Soares

Engenheira Civil pela Escola de Engenharia da UFMG. Doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Analista do Ministério Público do Estado de Minas Gerais.

Elizângela P. da Costa

Estudante de graduação em Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia da UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Av. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha – Belo Horizonte – MG
CEP: 31270-901 – Brasil - Fone: +55 (31) 3409.5000 – e-mail: monica@desa.ufmg.br

RESUMO

A meia vida do princípio ativo de um agrotóxico medida em laboratório difere, algumas vezes radicalmente, daqueles valores obtidos no ambiente (em campo). É válido, por isso, buscar algum critério que permita decidir se o uso da meia vida em laboratório em detrimento da meia vida em campo não acarreta grandes erros e durante quanto tempo esta aproximação se mantém válida. Um modelo simples para a degradação de princípios ativos - concentração em função do tempo - foi elaborado. Seus dados de entrada foram a meia vida em campo - $DT_{50}(F)$ - e a meia vida em laboratório - $DT_{50}(L)$ - de um dado princípio ativo, e a sua resposta é o tempo em que a diferença de concentração dada pelo uso de $DT_{50}(F)$ e $DT_{50}(L)$ era inferior a 5% do valor da concentração inicial - t_I . Dispondo-se de um levantamento contendo 40 ingredientes ativos, aplicou-se o modelo a cada um deles. Observando-se a estrutura química dos compostos, foram encontrados alguns padrões que podem ser indicadores da ordem de grandeza de t_I .

PALAVRAS-CHAVE: Meia Vida, Agrotóxicos, Estrutura Química, Princípio Ativo, Modelagem.

INTRODUÇÃO

A meia vida do princípio ativo de um agrotóxico é um parâmetro importante para a avaliação de sua permanência no meio ambiente. O tempo de meia vida pode ser medido em laboratório sob condições controladas e, se necessário, utilizado em modelagens de destino ambiental de agrotóxicos. No entanto, a meia vida de um princípio ativo medida em laboratório - $DT_{50}(L)$ - difere, algumas vezes radicalmente, daqueles valores obtidos no ambiente (em campo) - $DT_{50}(F)$. Isso é devido à presença de uma série de fatores presentes no ambiente que não são levados em conta nos ensaios de laboratório. Dentre estes fatores, citam-se: presença de microorganismos, pH do solo variável, exposição a radiações solares em diferentes intensidades e reação com substâncias presentes no solo.

De acordo com van der Werf (1996) os valores de meia-vida em condições de campo são geralmente menores que os medidos sob condições controladas de laboratório. Essa observação concorda com um levantamento realizado com 76 diferentes princípios ativos utilizados na região de Manhuaçu, Minas Gerais no 1º semestre de 2007, em que 62% dos princípios ativos se comportaram desta maneira. Este levantamento foi realizado a partir de relação de agrotóxicos comercializados na região e fornecidos pelo Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA).

Dado que esta diferença pode acarretar erros nas predições que se deseja fazer, torna-se importante buscar maneiras de se estabelecer condições em que a aproximação de se usar $DT_{50}(L)$ em detrimento de $DT_{50}(F)$ é válida. É ainda desejável que se possa prever se a aproximação é válida baseado em propriedades químicas do

composto, sendo a sua estrutura molecular uma boa guia. Parece natural que tal relação exista, já que, uma substância muito pouco reativa, mesmo que exposta aos fatores ambientais citados anteriormente, não deve ter sua cinética de decaimento bruscamente alterada, devido à sua baixa reatividade. Esta substância seria, portanto, uma boa candidata para a aproximação dos tempos de meia vida.

Neste trabalho, um modelo para quantificação do erro devido a esta aproximação foi proposto, e algumas relações entre a estrutura molecular da substância e o tempo em que esta aproximação ainda é válida foram sugeridas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Elaborou-se um modelo para a variação da concentração dos agrotóxicos no solo, devido à degradação, como sendo uma exponencial de primeira ordem, considerando a meia-vida da exponencial como sendo os valores de DT_{50} no solo para condições de laboratório e de campo. Cabe salientar que, por definição, a meia-vida consiste no tempo necessário para que a concentração do agrotóxico aplicado seja reduzida à metade da inicial. Esta definição motivou o uso do modelo exponencial proposto. O modelo é expresso pela equação (1):

$$C(t) = C_0 e^{\frac{-\ln(2)}{DT_{50}} t}$$

equação (1)

Considerando os valores de DT_{50} no solo para condições de laboratório - $DT_{50}(L)$ e para condições de campo - $DT_{50}(F)$, obtemos as equação (2) e equação (3):

$$C(t) = C_0 e^{\frac{-\ln(2)}{DT_{50}(L)} t}$$

equação (2)

e

$$C(t) = C_0 e^{\frac{-\ln(2)}{DT_{50}(F)} t}$$

equação (3)

A diferença entre os valores de concentração é dada, portanto, pela equação (4):

$$d(t) = C_0 \left(e^{\frac{-\ln(2)}{DT_{50}(L)} t} - e^{\frac{-\ln(2)}{DT_{50}(F)} t} \right)$$

equação (4)

Rearranjando a equação acima obtemos a equação (5):

$$\frac{d(t)}{C_0} = e^{\frac{-\ln(2)}{DT_{50}(L)} t} - e^{\frac{-\ln(2)}{DT_{50}(F)} t}$$

equação (5)

Pode-se também encontrar o tempo em que a diferença é máxima, derivando a equação (4) e igualando-a a zero - equação (6):

$$d'(t) = 0$$

equação (6)

Obtemos assim a equação (7):

$$t_{\text{máx}} = \frac{\ln\left(\frac{DT_{50}(F)}{DT_{50}(L)}\right)}{\ln 2 \left(\frac{1}{DT_{50}(L)} - \frac{1}{DT_{50}(F)} \right)} \quad \text{equação (7)}$$

O gráfico da equação (5) possui o aspecto mostrado na Figura 1: atinge um máximo e tende a zero à medida em que o tempo tende ao infinito. O objetivo da análise feita a seguir será encontrar valores de t para os quais o uso do valor de $DT_{50}(L)$ no lugar de $DT_{50}(F)$ não acarreta grandes diferenças de concentração. Mais precisamente, será desejado encontrar valores de t para os quais a equação (5) se iguala a 0,05. O número 0,05 foi escolhido arbitrariamente, e significa que a diferença entre as exponenciais $DT_{50}(L)$ e $DT_{50}(F)$ será igual a 5% do valor da concentração inicial.

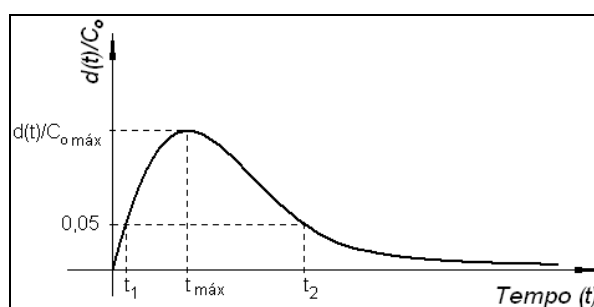


Figura 1: Aspecto geral do gráfico da equação (5).

A análise da Figura 1 permite inferir que o conjunto dos possíveis valores para t será um intervalo da forma $[0, t_1] \cup [t_2, +\infty)$.

Para que se possa encontrar os valores de t_1 e t_2 , a seguinte equação deve ser resolvida:

$$0,05 = e^{\frac{-\ln(2)}{DT_{50}(L)}t} - e^{\frac{-\ln(2)}{DT_{50}(F)}t} \quad \text{equação (8)}$$

A equação (8) deve ser alterada para levar em conta casos em que $DT_{50}(L) < DT_{50}(F)$. Neste caso, a equação a ser usada será a equação (9):

$$0,05 = e^{\frac{-\ln(2)}{DT_{50}(F)}t} - e^{\frac{-\ln(2)}{DT_{50}(L)}t} \quad \text{equação (9)}$$

Neste trabalho, apenas os valores de t_1 foram calculados, já que, em geral, os valores de t_2 são muito altos, inviabilizando aplicações práticas.

RESULTADOS

Com base no levantamento realizado, construiu-se uma lista no software Excel® com 40 ingredientes ativos e seus respectivos valores de $DT_{50}(F)$ e $DT_{50}(L)$. Os dados utilizados foram extraídos da *IUPAC Pesticide Properties Database*. Aplicou-se o software SciLab® a esta lista de modo a resolver as equações (8) ou (9) para cada composto. Os compostos foram organizados em grupos de acordo com a ordem de grandeza de seus valores de t_1 e de acordo com a similaridade entre suas estruturas químicas. O resultado é mostrado na tabela 1:

Tabela 1: Resultado da aplicação do modelo a 41 ingredientes ativos.

Ingrediente ativo	$DT_{50}(L)$ a 20°C dias	$DT_{50}(F)$ a 20°C dias	t_I dias	Grupo
Paraquat	5000,0	2800,0	506,10	1
Imidacloprid	187,0	174,0	260,15	
Trifluralin	181,0	170,0	254,50	
Acibenzolar-s-methyl	0,5	7,0	30,25	2
Metalaxyl-M	33,0	39,0	25,23	
Thiophanate-methyl	0,6	5,0	21,61	
Procymidone	784,5	208,3	21,40	
Dimethomorph	56,7	44,0	18,30	3
Benalaxyl	75,0	54,0	16,73	
Cymoxanil	1,4	3,5	15,07	
Deltamethrin	26,0	21,0	10,90	4
Fipronil	142,0	65,0	9,29	
Ethephon	16,5	13,4	7,21	
Clomazone	88,8	42,5	6,35	
Halosulfuron-methyl	18,0	14,0	5,89	
Endosulfan	39,0	86,0	5,53	
Clethodim	2,8	3,0	4,00	5
Fenoxaprop-P-ethyl	0,4	0,3	4,00	
Cyhexatin	50,0	50,0	4,00	
Paraquat dichloride	365,0	365,0	4,00	
Abamectin	28,7	1,0	4,00	
Acetamiprid	2,6	3,0	4,00	
S-metolachlor	14,5	22,0	3,53	
Lambda-cyhalothrin	65,0	25,0	3,11	
2,4-D	14,0	10,0	3,02	
Chlorothalonil	15,7	44,0	1,86	6
Alachlor	35,0	14,0	1,79	
Fenamidone	6,0	8,5	1,75	
Triflumuron	10,9	22,0	1,69	
Fludioxonil	239,0	20,5	1,67	
Fluazinam	72,5	16,4	1,59	
Beta-cyfluthrin	51,0	13,0	1,32	
Teflubenzurona	92,1	13,7	1,20	
Glyphosate	49,0	12,0	1,20	
Famoxadone	5,7	20,0	0,60	7
Indoxacarb	5,0	20,0	0,50	
Pyriproxyfen	10,0	3,5	0,41	
Zoxamide	2,8	6,0	0,41	
Trifloxystrobin	2,0	7,0	0,21	
Spiromesifen	23,5	2,1	0,17	

CONCLUSÕES

A análise da estrutura química dos compostos pertencentes a cada um dos 7 grupos indicados na tabela 1 fornece alguns indícios de sua relação com o valor de t_1 .

Os compostos do grupo 1 são altamente polares ou iônicos. Seu valor de t_1 é superior a 250 dias, tornando-os bons candidatos para a aproximação do uso de $DT_{50}(L)$ em detrimento de $DT_{50}(F)$. A elevada polaridade de um composto - que pode ser indicada, por exemplo, pela presença de muitos átomos de cloro ou grupos NO_2 ligados a um mesmo átomo ou anel benzênico - pode ser um indício de que ele pertence a este grupo. Compostos iônicos também podem se enquadrar nesta categoria.

Os indicadores do grupo 5, cujo valor de t_1 se situa entre 3,02 e 4,00 dias, parecem ser anéis benzênicos ligados a cadeias saturadas (podendo formar éteres na ligação) e a presença do grupo piretróide.

O grupo 6, cujo valor de t_1 se situa entre 1,20 e 1,86 dias, parece ter como indicadores a presença de grupos pirrol e imidazol, ou seja, ciclos de átomos de nitrogênio que apresentam ressonância. Nitrilas e amidas ligadas a átomos de carbono polarizados também parecem ser indicadores.

Podem constituir indicadores do grupo 7 a presença anéis contendo simultaneamente átomos de nitrogênio e oxigênio e a presença de ésteres ligados a cadeias altamente insaturadas. Seu valor de t_1 é inferior a 0,60 dias.

Não se observou padrões nas estruturas dos compostos pertencentes aos grupos 2, 3 e 4. Percebe-se ainda que o valor de t_1 cresce suavemente ao longo destes grupos, não havendo grandes diferenças que permitam demarcar com clareza as fronteiras dos grupos.

O próximo passo deste estudo será aumentar o número de substâncias e verificar se, de fato, os indicadores apontados são válidos. Será ainda possível encontrar novos indicadores e refinar a divisão de grupos de substâncias proposta.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) – processo APQ 00676-08.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VAN DER WERF, H. M. G. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, Ecosystems and Environment* v. 60, n.2, p. 81-96, dez. 1996.
2. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Pesticide properties database, disponível em <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>> Acesso: out. 2010.