

Correlação entre o pH do ambiente aquático superficial e subterrâneo e a pKa na ionização do agrotóxico e a contribuição para contaminação da água

Luzia Suerlange Araújo dos Santos Mendes

Doutoranda em Geologia, UFC, Brasil
luzia.suerlange@bol.com.br

Eveline Cunha Lima

Mestre em Engenharia Química, UFC, Brasil
evelineclima@yahoo.com.br

Joyce Shantala Fernandes de Oliveira Sousa

Doutoranda em Geologia, UFC, Brasil
joyceshantala@gmail.com

Tomaz Alexandre da Silva Neto

Mestre em Geologia, UFC, Brasil
tomaz.neto@alu.ufc.br

Itabaraci Nazareno Cavalcante

Professor Doutor, UFC, Brasil
itabaracicalcavalcante@gmail.com

RESUMO

O comportamento de um agrotóxico no ambiente depende das propriedades físicas e químicas do meio. A migração dessas substâncias entre as matrizes ambientais depende das propriedades físico-químicas como pH e a constante de equilíbrio de ionização ácido ou base (pKa), onde definem o tempo de permanência dessas substâncias no ambiente, tendo em vista que pH mais ácido são mais propícios um tempo maior de permeância no ambiente. Nesse contexto, a pesquisa teve como objetivo correlacionar os valores de pH, medidos nas amostras de águas coletadas em ambiente aquático superficial, canal de irrigação do Perímetro Irrigado tabuleiro de Russas (PITR), e subterrâneo no município de Russas – Ceará. As propriedades foram analisadas em quatro ciclos de coletas para os agrotóxicos: Acefato, Aldicarbe, Ametrina, Dimetoato, Imidacloprido, Permetrina e Tebuconazol. Os valores de pKa dos agrotóxicos foram obtidos da *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, as medidas de pH foram realizadas *in situ*. O estudo mostrou que os resultados apresentam tendência ácida das amostras coletada nos períodos chuvosos, o que favorece a lixiviação de substâncias e um maior tempo de permanência no ambiente. Observa-se, ainda, que as águas do PITR apresentaram tendência básica, e se deve, possivelmente, pela presença de matéria orgânica ao longo do canal. Nesse estudo foi observado que as substâncias, Acefato e Tebuconazol, são ácidos fracos de intensidade moderada, que pode permanecer maior tempo no ambiente; já o Aldicarbe e a Ametrina são ácidos muito fracos com intensidade moderada.

PALAVRAS-CHAVE: Constante de ionização. Potencial hidrogeniônico. Agrotóxicos.

1 INTRODUÇÃO

A presença de agrotóxicos no ambiente pode ser influenciada por determinados fatores e propriedades físico-químicas das substâncias, como: volatilidade, método de aplicação, tipo de formulação e solubilidade do composto em água; características do solo e plantas; adsorção das moléculas às partículas de solo; persistência e mobilidade dos compostos e condições climáticas do ambiente.

O comportamento de uma substância no ambiente, desde a sua aplicação até o destino final, é identificado através do estudo das propriedades físicas e químicas do meio ambiente. Cada agrotóxico tem sua própria estrutura molecular, individualizando a forma como vai interagir no ambiente.

Quando aplicados no campo, os agrotóxicos podem contaminar não somente o solo, a água e o ar, mas também podem atingir o sedimento (DELLAMATRICE; MONTEIRO, 2014). A migração dessas substâncias entre as matrizes ambientais depende das propriedades físico-químicas dos compostos, tais como a solubilidade em água (S), coeficiente de adsorção normalizado pelo carbono orgânico (K_{oc}), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), constante da Lei de Henry (K_H), pressão de vapor (P_v), constante de equilíbrio de ionização ácido ou base (pKa), coeficiente de sorção (K_d), tempo de meia vida no solo ($t_{1/2}$ solo), tempo de meia-vida água ($t_{1/2}$ sed/água) (CASSAMASSINO, 2005, p. 16-17) e também das condições ambientais como temperatura, umidade, velocidade e direção do vento (GAMA, 2018).

A hidrólise, um dos processos de transformação dos agrotóxicos na água é, provavelmente, a mais importante reação química de degradação de herbicidas. A hidrólise se refere à quebra de ligações químicas e a incorporação de componentes da água os íons hidrogênio (H^+) ou hidroxila (OH^-) na estrutura molecular do herbicida (BARROSO; MURATA, 2021). Outro processo químico importante para a transformação de herbicidas são as reações de oxidação-redução. Estas reações compreendem, principalmente, a transferência de elétrons

para compostos ionizáveis (SPADOTTO, 2010).

O pH da água é importante, tanto para a questão da degradação por hidrólise (cuja velocidade depende do pH), quanto para a questão da dissociação dos herbicidas ionizáveis (CARVALHO, 2013). Pelo valor do pH de uma solução, pode-se calcular a concentração dos íons (H^+) livres e, fazer a classificação quanto ao caráter iônico dos agrotóxicos. Os ionizáveis apresentam cargas dependentes de pH e podem ser ácidos quando se dissociam em um ânion (HA^-) liberando (H^+) e básicos quando se dissociam em um cátion (HB^+) liberando (OH^-). Os não-ionizáveis não apresentam cargas dependentes de pH e podem ser não-iônicos pois não apresentam carga livres (apolares) (CARVALHO, 2013).

Os herbicidas são classificados em ácidos fortes ou fracos. O termo ácido fraco ou forte relaciona-se com a facilidade do produto em perder íons hidrogênio (H^+), também chamado de próton, quando dissolvido em água. Algumas moléculas herbicidas perdem íons hidrogênio facilmente; outras não. Os herbicidas que fornecem hidrogênio (ou prótons) são chamados ácidos fracos. A solubilidade dos ácidos fracos depende do pH da solução (ROMAN; VARGAS, 2005, p. 12).

A constante de dissociação eletrolítica (pK) é definida como o potencial de dissociação de um ácido (pKa) ou uma base (pKb) em meio líquido (CARVALHO, 2013). Essa constante representa o valor de pH em que há equilíbrio entre as formas iônicas (polares e mais hidrofílicas) e não-iônicas (neutras ou apolares e mais lipofílicas) dos herbicidas ionizáveis (que se dissociam em meio líquido). Para herbicidas, usa-se pKa tanto para herbicidas ácidos quanto básicos. Dependendo do pH, herbicidas ácidos dissociam-se em ânions (HA^-) e liberam íons hidrogênio (H^+), acidificando o meio; no entanto, herbicidas básicos dissociam-se em cátions (HB^+) e liberam hidroxilas (OH^-) (CARVALHO, 2013).

O grau de ionização dos ácidos é dado pelo pKa, ou seja, o pH no qual 50 % das moléculas estão ionizadas, ou no qual há iguais quantidades de herbicida com e sem uma proteína ligada; herbicidas que se comportam como ácidos fracos têm pKa menor que 7,0 (ROMAN; VARGAS, 2005, p. 12).

A constante de ionização do ácido (Ka) é igual a concentração de hidrogênio ionizável ($[H^+]$). Pelo pH de uma solução podemos calcular a concentração dos íons (H^+) livres pois o $pH = (-\log[H^+])$ à 25°C. Os valores de K_W também variam com a temperatura, as concentrações dos íons H_3O^+ e OH^- em água aumentam com o aumento da temperatura. Consequentemente, o valor do K_W também aumenta (CARVALHO, 2013)

A constante de ionização (pKa) está relacionada com a possibilidade de ionização das moléculas de herbicidas na solução com diferentes valores de pH. É o valor de pH da solução em que 50% do herbicida estará na sua forma molecular e 50% na sua forma ionizada. Quanto maior o pKa do herbicida, menor a probabilidade de estar na forma iônica. A forma iônica é mais solúvel. Segundo Reis (2018) o comportamento de um agrotóxico em meio ácido depende do pH e da pKa:

- a. Se pH do meio $<$ pKa do agrotóxico \rightarrow forma molecular
- b. Se pH do meio $>$ pKa do agrotóxico \rightarrow forma dissociada

Herbicidas ácidos quando introduzidos em meio mais ácido ($pH < pKa$) não se dissociam, portanto, há maior porcentagem de herbicida na forma não-iônica (HA) e menor porcentagem de herbicida na forma iônica (dissociada $-HA^-$); porém, quando introduzidos em

meio mais básico ($\text{pH} > \text{pKa}$), esses herbicidas se dissociam, portanto, há menor porcentagem de herbicida na forma não-iônica (HA) e maior porcentagem de herbicida na forma iônica (dissociada – HA^-). Herbicidas básicos, por sua vez, quando introduzidos em meio mais ácido ($\text{pH} < \text{pKa}$) se dissociam, portanto, há menor porcentagem de herbicida na forma não-iônica (HB) e maior porcentagem de herbicida na forma iônica (dissociada – HB^+); porém, quando introduzidos em meio mais básico ($\text{pH} > \text{pKa}$), esses herbicidas não se dissociam, portanto há maior porcentagem de herbicida na forma não-iônica (HB) e menor porcentagem de herbicida na forma iônica (dissociada - HB^+). No caso de fungicidas e inseticidas, a maioria são compostos neutros que não se ionizam (CARVALHO, 2013).

A constante de ionização do ácido (K_a) é igual ao hidrogênio ionizável (H^+) e, quanto maior for o (K_a) mais forte o ácido ($K_a < 1$). De forma análoga a constante de dissociação da base (K_b) é igual a hidroxila (OH^-) liberada e, quanto maior (K_b) mais forte a base ($K_b < 1$). A constante de dissociação eletrolítica (pKa) é o potencial de dissociação de um herbicida ácido ou básico, em meio líquido, em relação ao pH do meio e, indica a capacidade do herbicida formar íons em solução (CARVALHO, 2013). Equações 1, 2, 3 e 4.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \text{ e } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad (1)$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad (2)$$

$$\text{pKa} = \text{pH} - \log ([\text{A}^-] / [\text{AH}]) \quad (3)$$

$$\text{pKa} = \text{pH} - \log([\text{B}^+] / [\text{BOH}]) \quad (4)$$

Onde:

pH = potencial hidrogeniônico do meio

A- = herbicida ácido na forma dissociada

AH = herbicida ácido na forma molecular

B+ = herbicida básico na forma dissociada

BOH = herbicida básico na forma molecular

Como $\text{pKa} = (-\log K_a) \rightarrow K_a = ([\text{H}^+]) \rightarrow$ logo menor (pKa) \rightarrow maior (K_a) e mais ionizável é a molécula do agrotóxico.

O valor da constante de ionização (pKa) é uma importante referência utilizada para classificar um ácido ou uma base quanto à força, ou seja, capacidade de se ionizar ou se dissociar quando dissolvidos em água.

1.1 Ácidos

Os ácidos, com relação à força, são classificados em fortes (ionizam-se muito), moderados ou fracos (ionizam-se pouco). Para realizar essa classificação, basta ter o valor da constante de ionização de um ácido. Em geral, quanto maior o valor da constante de ionização, maior será a força do ácido conforme tabela 1.

Tabela 1 - Relação entre pKa e a força do ácido.

Constante de dissociação (pKa)	Ácido	Intensidade
Baixa ($< 3,0$)	Ácido forte	Alta
Média ($\geq 3,0$ e $\leq 9,0$)	Ácido fraco	Moderada
Alta ($> 9,0$)	Ácido muito fraco	Baixa

Fonte: University of Hertfordshire, 2013.

1.2 Bases

As bases, com relação à força, são classificadas em fortes (dissociam-se muito) ou fracas (dissociam-se pouco). Para realizar essa classificação, basta ter o valor da constante de ionização de uma base, conforme tabela 2.

Tabela 2 - Relação pKa e força da base.

Constante de dissociação (pKa)	Base	Intensidade
Baixa (< 3,0)	Base muito fraca	Baixa
Média ($\geq 3,0$ e $\leq 9,0$)	Base fraca	Moderada
Alta (> 9,0)	Base forte	Alta

Fonte: University of Hertfordshire, 2013.

Agrotóxicos segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), são produtos químicos, físicos ou biológicos utilizados nos setores de produção agrícola, pastagens, entre outros, com o objetivo de alterar a composição química tanto da flora quanto da fauna a fim de preservá-las. O uso está associado a problemas ambientais e de saúde, segundo pesquisas feitas por órgãos como a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). São também conhecidos como defensivos agrícolas, agroquímicos e pesticidas.

Pesticidas podem entrar no ambiente aquático de diversas formas, sendo que as fontes principais são provavelmente seu uso na agropecuária e o controle de ervas aquáticas e insetos. Uma vez no ambiente aquático o pesticida pode sofrer uma série de interações e a natureza destas interações dependerá das características físico-químicas do ambiente aquático (DORES E FREIRE, 1999).

As características físico-químicas do ambiente aquático determinam a probabilidade de degradação de determinado composto e/ou seu destino nesse ecossistema. O potencial hidrogeniônico (pH) da água pode influenciar a decomposição de pesticidas. Por exemplo, a hidrólise de organofosforados e de inseticidas da classe dos carbamatos é fortemente influenciada pelo pH. Apesar de estáveis em pH ligeiramente ácido (5 – 7), estes inseticidas são rapidamente hidrolisados em pH mais básico (> 7 – 10). Por outro lado, herbicidas a base de triazinas são mais estáveis em pH maior do que (7) (DORES E FREIRE, 1999).

No município de Russas a contaminação das águas pelos agrotóxicos decorre, principalmente, pela liberação da água com resíduo das áreas de cultivo. Como os agrotóxicos mais comumente usados na região não se ionizam e/ou não se dissociam quando dissolvidos na água, para reduzir o risco de contaminação ambiental é importante conhecer a capacidade do agrotóxico de se ionizar ou dissociar, através dos valores de pH do ambiente aquático superficial e subterrâneo e da pKa do agrotóxico, com a finalidade de reduzir a concentração do agrotóxico na água.

1.3 Objetivo

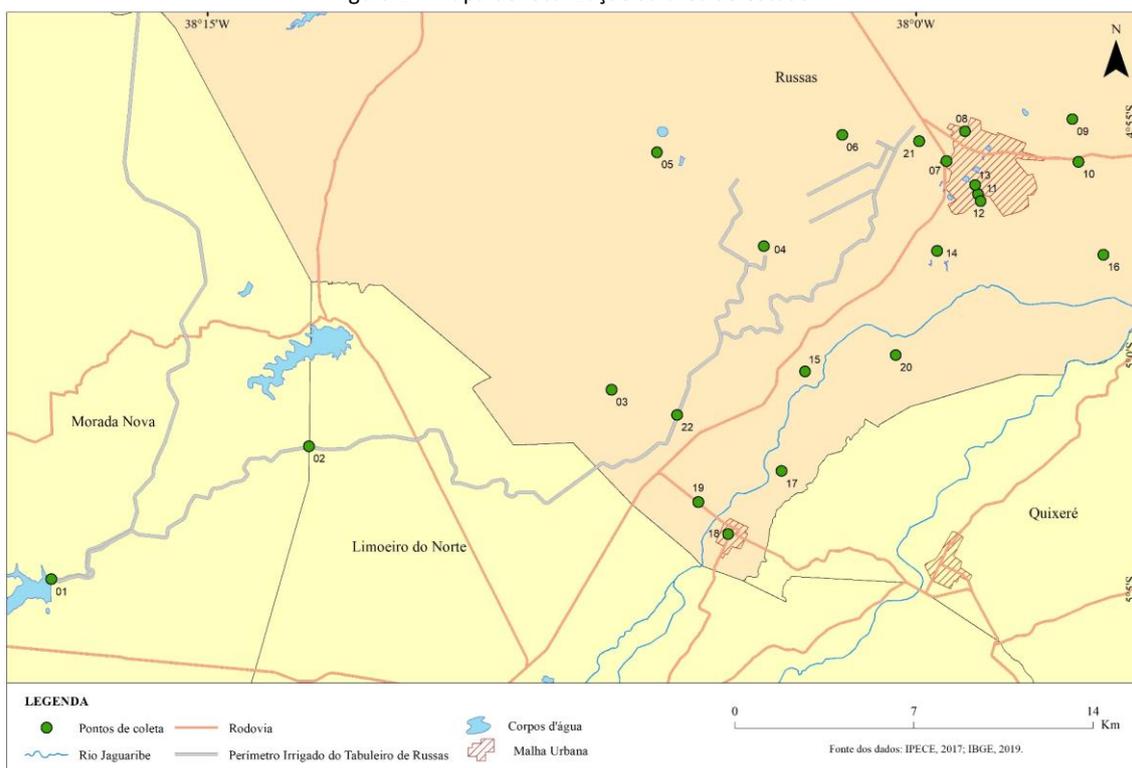
A pesquisa teve como objetivo correlacionar os valores de potencial hidrogeniônico (pH) medidos nas amostras de águas coletadas em ambiente aquático superficial e subterrâneo no município de Russas, estado do Ceará, nas quais foram analisados resíduos de agrotóxicos, com os valores das constantes de ionização (pKa) dos agrotóxicos que foram detectados, já que essa correlação é importante porque afetam a ionização e/ou dissociação da molécula.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Localização da Área de Estudo

O Perímetro Irrigado Tabuleiros de Russas está localizado nos municípios de Russas, Limoeiro do Norte e Morada Nova, mais precisamente no Baixo Vale do Jaguaribe e distante 160 km da capital cearense, Fortaleza. A área é constituída por uma faixa contínua de terras agricultáveis ao longo da margem esquerda do rio Jaguaribe, desde a cidade de Russas até a confluência do rio Banabuiú, na região nordeste do Ceará, figura 1.

Figura 1 – Mapa de localização da área de estudo.



Fonte: Autores, 2023.

2.2 Metodologia das coletas

As coletas foram realizadas em 24 pontos, em quatro ciclos de amostragem. Foram coletadas amostras de águas superficiais ao longo do Perímetro Irrigado Tabuleiro e Russas, nos municípios de Morada Nova, açude Curral Velho, Limoeiro do Norte e Russas. As amostras de águas subterrâneas foram coletadas apenas no município de Russas – CE.

2.3 Metodologia da coleta de dados e análises

As medidas do pH das amostras das águas coletadas foram realizadas em campo utilizando um pHmetro da marca Digimed. Em todos os períodos das coletas, o equipamento portátil, antes de serem utilizados para medidas em campos foi devidamente calibrado no Laboratório de Química Ambiental (LQA) do Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC). Para calibração do pHmetro o equipamento foi lavado com água destilada, em seguida foi usada solução tampão pH 7.

Para as propriedades dos agrotóxicos foram utilizadas as disponíveis na plataforma do site da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), (LEWIS, 2016).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 e a figura 1 mostram os resultados dos valores médios de pH medidos a 25°C nas amostras de águas coletadas no município de Russas/CE para análises de agrotóxicos. As amostras de águas foram coletadas durante os meses de maio, agosto, novembro de 2021 e maio de 2022, correspondentes aos 1°, 2°, 3° e 4° ciclos respectivamente. O mês de maio corresponde ao período chuvoso e os meses de agosto e novembro, ao período seco.

Do total de 24 amostras de águas coletadas, uma amostra, a amostra 1 foi coletada no açude Curral Velho no município de Morada Nova – CE; sete amostras, 2, 3, 4, 5, 6, 21 e 24 no canal do Perímetro Irrigado Tabuleiro de Russas; quatorze amostras, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 são águas subterrâneas; e as amostras 22 e 23 do Rio Jaguaribe no Município de Russas-CE.

Tabela 1 - Valores médios de pH medidos à 25°C para as amostras de águas coletadas.

Amostras	Resultados médios de pH obtidos nos 4 ciclos das coletas				Média
	1° Ciclo Mai/21	2° Ciclo Ago/21	3° Ciclo Nov/21	4° Ciclo Mai/22	
1	7,65	7,64	8,30	7,60	7,80
2	8,60	8,53	8,41	9,24	8,70
3	-	8,67	8,55	9,55	8,92
4	7,43	7,65	7,70	7,70	7,62
5	7,80	7,80	7,89	7,50	7,75
6	8,06	7,73	7,85	7,65	7,82
7	6,91	7,20	7,20	7,17	7,12
8	5,57	5,95	-	-	5,76
9	7,31	7,11	7,15	6,89	7,12
10	7,0	7,36	7,32	7,33	7,25
11	7,4	7,12	5,85	7,65	7,01
12	6,92	6,99	6,98	7,21	7,03
13	7,56	7,62	7,57	7,55	7,58
14	5,42	5,55	5,4	5,48	5,46
15	6,9	6,32	4,54	6,05	5,95

16	6,5	6,62	6,38	6,97	6,62
17	7,34	7,63	7,34	7,21	7,38
18	7,35	7,50	7,27	7,15	7,32
19	7,23	7,44	7,23	6,91	7,20
20	-	6,57	6,75	6,74	6,69
21	-	8,12	8,54	7,95	8,20
22	-	-	-	7,0	7,00
23	-	-	-	6,70	6,70
24	-	-	-	8,75	8,75

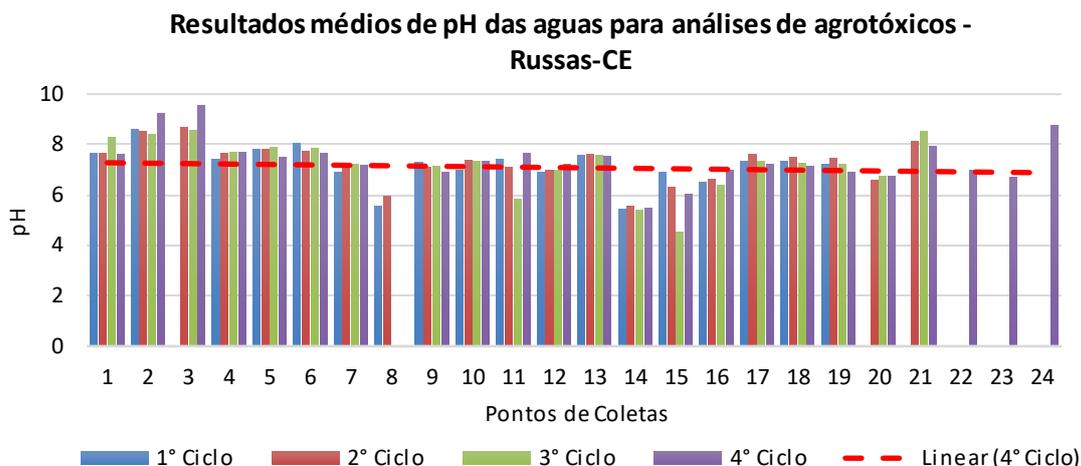
Fonte: Autores, 2023.

Em relação aos valores de pH: conforme se mostra na tabela 1, observou-se que os resultados variaram de (5,42 a 8,60) com média de (6,79) para o 1° ciclo, de (5,55 a 8,67) com média de 7,29 para o 2° ciclo, de (4,54 a 8,55) com média de 6,87 para o 3° ciclo e de (5,48 a 9,55) com média de 7,39 para o 4° ciclo. Em maio/2021 (chuvoso), agosto/2021 (seco), novembro/2021 (seco) e maio/2022 (chuvoso) 66,6%, 71,43%, 70,0% e 69,56% respectivamente das águas encontravam-se com pH mais básico ($\text{pH} < 7,0$). Em maio/2021 (chuvoso), agosto/2021 (seco), novembro/2021 (seco) e maio/2022 (chuvoso) 33,3%, 28,57%, 30,0% e 30,43% respectivamente das águas encontravam-se com pH mais ácido ($\text{pH} > 7,0$).

A variação da temperatura e a composição da água (concentrações de sais, ácidos, metais) influenciam no pH, pequenas variações no valor do pH representam alterações múltiplas de 10 na concentração dos íons hidrogênio (H^+). Armas et al. (2007, p. 1125), observaram em seus trabalhos, que persistência e particionamento das moléculas de agrotóxicos no meio aquático são amplamente dependentes da temperatura, do pH, do potencial redox e da quantidade de coloides e de íons (condutividade elétrica) no meio aquoso.

Exceto para as amostras 2 ($\text{pH} = 9,24$) e 3 ($\text{pH} = 9,55$) coletadas em maio 2022 no período chuvoso (4° ciclo), os valores médios de pH obtidos em cada ciclo, encontraram-se em concordância com o padrão de qualidade da Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que estabelece o padrão de pH para as águas superficiais, águas doces classes 1, 2, 3 e 4 o valor de pH 6,0 a 9,0. Para as águas salinas classes 1, 2 e 3 o valor de pH 6,5 a 8,5, não devendo haver uma mudança no pH natural maior que 0,2 unidades. Para as águas salobras classe 1 e 2 o valor de pH 6,5 a 8,5 e classe 3 o valor de pH 5,0 a 9,0. A figura 2 mostra a comparação entre os resultados médios de pH obtidos nos quatro ciclos de coletas para as amostras de águas superficiais e subterrâneas.

Figura 2 - Resultados médios de pH das águas coletadas no município de Russas-CE.



Fonte: Autores, 2023.

Pode-se observar na figura 2, que houve uma tendência ácida nas amostras coletadas nos ciclos de períodos chuvosos, o que favorece uma lixiviação das substâncias e um maior tempo de permanência no ambiente. Observa-se, ainda, que as águas do canal de irrigação apresentaram tendência básica, e se deve possivelmente pela presença de matéria orgânica ao longo do canal.

A constante de ionização pode ser referente ao ácido (pKa) ou à base (pKb), estando intimamente relacionada com a constante de equilíbrio ácido da substância (Ka). Sua equação 5 pode ser assim simplificada:

$$pKa = \log[A^-]/[HA] = \log Ka - \log (Y_{H^+} [H^+]) = pH - pKa \quad (5)$$

Onde:

[A⁻] = concentração do ânion do ácido a ser dissociado na solução

[HA] = concentração do ácido a ser dissociado na solução

[H⁺] = concentração dos íons de hidrogênio a ser dissociado do ácido na solução

YH⁺ = coeficiente de força iônica do ácido da solução ou coeficiente de atividade do soluto

Assim, ela interfere diretamente na proporcionalidade e na velocidade de degradação da substância em meio líquido, devendo ser levada em conta para os cálculos referentes à transformação e à degradação química da substância e às reações advindas desses processos. Portanto, deve-se sempre levar em conta que, ambientalmente, o comportamento de um agrotóxico que sofre dissociação é muito diferente de um não-dissociado (GEBLER; SPADOTTO, 2004).

Na água o agrotóxico será degradado, rápida ou lentamente, o tempo é variável de molécula para molécula. Isso porque esses herbicidas possuem grupos funcionais ionizáveis em sua estrutura que, de acordo com o pH do meio e a pKa do agrotóxico, podem apresentar-se na forma molecular ou na forma ionizada (CORREIA, 2018). As tabelas 2 e 3 mostram o efeito do pH e pKa na solubilidade em água em função do caráter básico ou ácido fraco da substância.

Tabela 2 - efeito do pH e pKa na solubilidade em água de substância de caráter básico fraco.

pH – pKa	Solubilidade em água
< -2,0	Solúvel
-1,0	Solúvel
0,0	Solúvel exceto em altas concentrações
+ 1,0	Solúvel em baixas concentrações
> +2,0	Insolúvel

Fonte: ANFARMAG, 2023.

A tabela mostra o efeito do pH e pKa na solubilidade em água de substância de caráter ácido fraco.

Tabela 3 - efeito do pH e pKa na solubilidade em água de substância de caráter ácido fraco.

pH – pKa	Solubilidade em água
< -2,0	Insolúvel
-1,0	Insolúvel
0,0	Solúvel em baixas concentrações
+ 1,0	Solúvel exceto em altas concentrações
> +2,0	Solúvel

Fonte: ANFAMARG.

A tabela 4 mostra os valores da constante de ionização (pKa) para os agrotóxicos que foram detectados nas amostras de águas coletadas no município de Russas/CE.

Tabela 4 - Constante de ionização (pKa) dos agrotóxicos analisados

Agrotóxicos	pKa à 25°C	Força do ácido/base
Acefato (inseticida)	8,35 (IUPAC)	Ácido fraco
Aldicarbe (inseticida)	NA (IUPAC)	Não sofre dissociação
Ametrina (herbicida)	10,07 (IUPAC)	Base muito fraca
Dimetoato (inseticida)	NA (IUPAC)	Não sofre dissociação
Imidacloprido (inseticida)	NA (IUPAC)	Não sofre dissociação
Permetrina (inseticida)	*	*
Tebuconazol (fungicida)	5,0 (IUPAC)	*

Legenda: NA = não aplicável, (*) dados não informados na IUPAC.

Fonte: Autores, 2023.

Na tabela 4, verifica-se que os agrotóxicos acefato tem o valor de (pKa = 8,35), ametrina tem o valor de (pKa = 10,07) e tebuconazol tem o valor de (pKa = 5,0), isso significa que nesses valores de pKa, (50%) da molécula do agrotóxico está na forma molecular e, (50%) está na forma iônica. Nota-se que quanto maior o valor de (pKa), mais fraco o ácido e/ou a base.

Para fins de classificação quanto à força de um ácido orgânico, se o pK_a estiver entre 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, entre 10,0 e 12,0, pode ser considerado um ácido fraco, e acima de 12,0, é um ácido orgânico muito fraco. Ácidos/bases fracos em solução apresentam dissociação parcial, estabelecendo equilíbrio químico entre as formas ionizadas (dissociadas) e moleculares (não dissociadas) (CHRISTOFFOLETI et al., 2008).

O herbicida Ametrina, grupo químico das triazinas comportam-se como bases fracas em solução e quando introduzido em meio mais ácido se dissocia (gerando o ácido conjugado ($pK_a = 4,1$) que é a espécie protonada). Herbicidas básicos são compostos cujas formas neutras (moleculares) são capazes de receber prótons e formar íons carregados positivamente. Uma vez que é comum encontrar valores de pK_a indistintamente para herbicidas ácidos e básicos, deve-se considerar que, a espécie química protonada é um ácido conjugado do herbicida básico. Por isso pode ser usada a mesma notação pK_a , para os herbicidas básicos, para os quais, quanto maior for o valor de pK_b do herbicida básico (ou menor valor de pK_a do herbicida básico), mais fraca será a sua força básica, isto é, menor a chance de o herbicida ficar catiônico (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011, p. 273).

Em relação ao grau de ionização/dissociação do herbicida ametrina, quando o valor do pH da água for menor que o pK_a do herbicida básico ($pH < pK_a$), há maior percentagem da forma dissociada (catiônica ou protonada) e menor percentagem da forma não dissociada (molecular neutra). Isso ocorre principalmente com uma ou mais unidades de pH abaixo do valor do pK_a do herbicida básico. Nestas condições o herbicida tem grandes probabilidades de ficar adsorvido aos componentes do sedimento e não ser transportado para outras partes do ambiente aquático.

De acordo com os resultados da tabela 1, os valores de pH mais básicos, duas unidades abaixo do valor de pK_a , foram obtidos para as amostras 2 ($pH = 8,60$) e 6 ($pH = 8,06$) coletadas em maio/21 (período chuvoso); para as amostras 2 ($pH = 8,53$), 3 ($pH = 8,67$) e 21 ($pH = 8,12$) coletadas em agosto/21 (período seco), para as amostras 1 ($pH = 8,30$), 2 ($pH = 8,41$), 3 ($pH = 8,55$) e 21 ($pH = 8,54$) coletadas em novembro/21 (período seco) e para as amostras 2 ($pH = 9,24$), 3 ($pH = 9,55$), 24 ($pH = 8,75$) coletadas em maio/22 (período chuvoso). Todos os valores de pH obtidos foram menores que o valor do $pK_a = 10,07$ do herbicida Ametrina e, portanto, teoricamente maior a percentagem da molécula na forma dissociada (catiônica ou protonada).

Uma base fraca tem elevada velocidade de dissolução em pH mais ácido (forma ionizada), mas, uma vez que o pH aumenta e a velocidade de dissolução diminui (forma não ionizada). Quanto maior é a fração molar ionizada (dissociada) maior é a solubilidade em água. Ou seja, quanto menor o pK_a de um herbicida, 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 agrotóxico permetrina é estável em meios ácidos neutros e fracos, mas a hidrólise pode ocorrer sob condições alcalinas ou fortemente ácidas (ZWEIG; SHERMA, 1984) e o agrotóxico aldicarbe é estável em condições ácidas, degradável em meios alcalinos concentrados, (XAVIER et al., 2007, p. 1207). Como regra geral podemos dizer que herbicidas, inseticidas e fungicidas, atuam melhor em águas levemente ácidas entre (pH 4 a 6).

4 CONCLUSÃO

A medida de pH “in situ” é importante para verificar qual será o grau de ionização/dissociação da molécula do agrotóxico no ambiente aquático em função do pKa. Isso é importante, porque dependendo dessa correlação as moléculas podem encontrar-se na forma molecular (neutra) ou dissociada (protonada) influenciando na degradação do agrotóxico, o que contribui para a presença dessa substância nas águas, tornando-se uma ameaça à saúde pública.

Observa-se que para a aplicação de agrotóxicos no agroecossistema é necessário considerar fatores importantes como a profundidade do lençol freático, práticas conservacionistas de solo, relevo do terreno (grau de inclinação do terreno e do tipo de solo), substância aplicada e suas propriedades, uma vez que ao serem carregadas ou lixiviadas podem atingir os ambientes aquáticos superficiais e subterrâneos.

Nesse estudo, foi observado que as substâncias Acefato e Tebuconazol são ácidos fracos de intensidade moderada, por isso que podem permanecer por mais tempo no ambiente; já Aldicarbe e Ametrina, são ácidos muito fracos com intensidade moderada, dessa forma, tem menor tempo de residência no ambiente.

5 REFERÊNCIAS

- ANFARMAG. **Influência do pH e do pKa na solubilidade de fármacos** - ANFARMAG. 2023. Disponível em: <<https://anfarmag.org.br/ler-comunicado/influencia-do-ph-e-do-pka-na-solubilidade-de-farmacos/>>.
- ARMAS, E. D. DE *et al.* Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v. 30, n. 5, out. 2007, p. 1119 –1127.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA) **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. Resolução CONAMA Nº nº 357, de 17 de março de 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.
- BARROSO, Arthur Arrobas Martins; MURATA, Afonso Takao. **Matologia: estudos sobre plantas daninhas**. Jaboticabal: Fábrica da Palavra, 2021, p.282.
- CARVALHO, Leonardo Bianco de. **Herbicidas** / Editado pelo autor, Lages, SC, 2013 vi, 62 p.
- CASSAMASSINO, Ricardo Eugênio. **Dissipação e mobilidade dos herbicidas glifosato e oxifluorfen em um solo manejado no sistema de cultivo mínimo e florestado com *Eucalyptus grandis***. Piracicaba-SP, 2005. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – USP.
- CHRISTOFFOLETI, Pedro Jacob; OVEJERO, Ramiro Fernando López; DAMIN, Virginia; CARVALHO, Saul Jorge Pinto de. NICOLA, Marcelo. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. 1ª Edição. PIRACICABA – SP. 2008.
- CORREIA, Núbia Maria. **Comportamento dos herbicidas no ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Hortaliças, 2018. p.30
- DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.** v.18 n. 12 Campina Grande, 2014

DORES, Eliana Freire Gaspar de Carvalho. FREIRE, Ermelinda Nara de Lamônica. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 9, 31 dez. 1999.

GAMA, Allyne Ferreira. **Avaliação espaço/temporal e influência da composição sedimentar na distribuição dos agrotóxicos mais utilizados na mesorregião do Rio Jaguaribe**. 174f. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais). Instituto de Ciências do Mar, da Universidade Federal do Ceará – Ceará, Em Fortaleza – CE, 2018.

GEBLER, Luciano; SPADOTTO, Cláudio Aparecido. Comportamento ambiental dos herbicidas. In: **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/543494>. Acesso em: 10 abr. 2023.

LEWIS, Kathleen A.; TZILIVAKIS, John; WARNER, Douglas J.; et al. An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 1050–1064, 2016.

OLIVEIRA, Maurílio Fernandes de. BRIGHENTI, Alexandre Mágnio. In: **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Embrapa, 2011. Cap 11. P. 263-304. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/904895/comportamento-dos-herbicidas-no-ambiente>. Acesso em: 4 mai. 2023.

REIS, Fabricia Cristina dos. **Comportamento de herbicidas no ambiente**. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA “LUIZ DE QUEIROZ”. Disciplina LPV0672 - Biologia e Manejo de Plantas Daninhas, 2014. Disponível em: <http://www.ipv.esalq.usp.br>. Acesso em: 4 mai. 2023.

ROMAN, Erivelton Scherer; VARGAS, Leandro. **Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação** / Editado por. Passo Fundo: Gráfica Editora Berthier, 2005, p. 12

SPADOTTO, Claudio Aparecido; SCORZA JUNIOR, Rômulo Penna; DORES, Eliana Freire Gaspar de Carvalho; GEBLER, Luciano; MORAES, Diego Augusto de Campos. **Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos** – Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010, p. 18.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. **Pesticide Properties Database**. PPDB: Pesticide Properties DataBase. 2013. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/>. Acesso em: 5 fev. 2023.

ZWEIG, Gunter.; SHERMA, Joseph. Synthetic pyrethroids and other pesticides. In: **Analytical methods for pesticides, plant growth regulators**. Orlando: Academic Press, 1984. v. 13.

XAVIER, Fabiana Galtarossa; RIGHI, Dario Abbud; SPINOSA, Helenice de Souza. Toxicologia do praguicida aldicarb (“chumbinho”): aspectos gerais, clínicos e terapêuticos em cães e gatos. **Ciência Rural**, v.37, n.4, jul-ago, 2007.