UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO

**Desenvolvimento de uma câmara para avaliação comparativa das
volatilidades de formulações de agrotóxicos contendo dicamba**

João Alves de Sousa Neto

Ribeirão Preto

2019

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DE RIBEIRÃO PRETO
JOÃO ALVES DE SOUSA NETO

**Desenvolvimento de uma câmara para avaliação comparativa das
volatilidades de formulações de agrotóxicos contendo dicamba**

Ribeirão Preto

2019

JOÃO ALVES DE SOUSA NETO

Desenvolvimento de uma câmara para avaliação comparativa das volatilidades de formulações de agrotóxicos contendo dicamba

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciências Farmacêuticas da
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de
Ribeirão Preto/USP para obtenção do
Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Medicamentos e
cosméticos.

Orientador(a): Prof. Dr. Jonas Augusto
Rizzato Paschoal

Versão corrigida da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas em 06/12/2019. A versão original encontra-se disponível na Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP

Ribeirão Preto

2019

LOMBADA

DE SOUSA NETO, J. A.	Desenvolvimento de uma câmara para avaliação comparativa das volatilidades de formulações de agrotóxicos contendo dicamba	Espaço de 2,5 cm reservado para etiqueta de localização da biblioteca	MESTRADO FCFRPUSP 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

De Sousa Neto, João Alves

Desenvolvimento de uma câmara para avaliação comparativa das volatilidades de formulações de agrotóxicos contendo dicamba. Ribeirão Preto, 2019.

58 p. : il. ; 30cm.

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Medicamentos e Cosméticos.

Orientador: Paschoal, Jonas Augusto Rizzato.

1. Agrotóxico. 2. Volatilidade. 3. Dicamba

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome do autor: João Alves de Sousa Neto

Título do trabalho: Desenvolvimento de uma câmara para avaliação comparativa das volatilidades de formulações de agrotóxicos contendo dicamba.

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Toxicologia da Faculdade
de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão
Preto/USP para obtenção do Título de
Mestre em Ciências

Área de Concentração:
Medicamentos e cosméticos.

Aprovado em: 06/12/2019.

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado a oportunidade de conhecer mais de sua grandeza através da realização desse trabalho.

À minha mãe Eunice, que sempre me orientou e ensinou que a educação é o melhor caminho para me tornar o homem que sou hoje, agradeço também por todo seu carinho, amor, dedicação esse projeto é fruto do seu trabalho.

À minha esposa Danielle, que nesse período sofreu junto comigo cada pressão e comemorou cada conquista, nossa união vem nos deixando mais fortes e capazes de coisas inimagináveis.

Aos meus avós João e Maria (Lili), que apesar da idade até hoje me ensinam a sabedoria da vida.

Aos demais familiares, que não deixam de ser importantes, sempre dando apoio e amor incondicional, em especial quero agradecer à minha Tia Neusa por ser peça chave na minha formação, e ser minha inspiração profissional. Também não poderia deixar de agradecer ao meu tio Paulinho que foi propulsor de minhas forças nesse período, sei que onde está tem orgulho de mim e de meus feitos, e com toda certeza cada conquista em minha vida você será lembrado com sua alegria, carinho e amor. E meus primos tão especiais quanto os pais Rafael, Renato e Bárbara.

Aos familiares de minha esposa, em especial a minha sogra Edna e meu sogro Sebastião, que mostram com sua garra e luta como é importante conquistar nossos sonhos.

Ao Professor Dr. Jonas Augusto Rizzato Paschoal, por acreditar em mim, pelas orientações e conhecimentos transmitidos.

Aos meus colegas de trabalho do laboratório de pesquisa e desenvolvimento da UPL do Brasil, Bruna, Ana Flávia, Ana Clara, Leonardo, Gabriela, Tatiane, Felipe, Bruno, Denise, Camila, João que me apoiaram e acreditaram em mim, demonstrando a mim meu próprio potencial. Em especial à Natália Gonçalves que me disponibilizou tempo e me encorajou a seguir esse projeto.

Aos meus colegas do laboratório Juliana, Marina, Carol, Carlos, Pedro, Jonas e Sarah, pela amizade e por me socorrer nas horas necessárias.

Ao Agnaldo por sempre me auxiliar, ensinar quando precisei e por sempre se preocupar comigo.

À UPL do Brasil que disponibilizou a infraestrutura do laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento para realização do meu trabalho e apoiou financeiramente esse projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

DE SOUSA NETO, J. A., **Desenvolvimento de uma câmara para avaliação comparativa das volatilidades de formulações de agrotóxicos contendo dicamba**. 2019. 54f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

O uso de produtos químicos na agricultura, conhecidos como agrotóxicos, faz-se muitas vezes necessário para assegurar ou até aumentar a produtividade dos alimentos a partir do controle da incidência de pragas, doenças e plantas daninhas. Apesar da reconhecida importância dos agrotóxicos para a produção agrícola, o seu uso também vem sendo discutido frente aos riscos que representa à saúde humana, seja para o trabalhador rural (exposição ocupacional) ou para o consumidor (alimentação), e ao meio ambiente (resíduos). Um dos pontos críticos que mais se discute sobre o emprego dos agrotóxicos consiste no risco do efeito de deriva durante a sua aplicação, a qual consiste no deslocamento de um produto para locais não alvos, seja por ação de evaporação, escoamento e/ou mediante ação do vento. A deriva pode gerar danos econômicos e socioambientais, aumentar os custos de produção e ocasionar deposição de agrotóxicos em lugares indesejados, prejudicando não apenas o meio ambiente, como a população que reside próximo às lavouras também. Para reduzir os riscos de deriva proveniente da ação dos ventos, algumas tecnologias são voltadas ao desenvolvimento de formulação dos produtos mediante a introdução de adjuvantes. Desta forma, a volatilidade das formulações é muito importante de ser considerada. Neste contexto, o presente trabalho visou o desenvolvimento de um sistema modelo para a avaliação da volatilidade comparativa entre quatro formulações comerciais diferentes contendo um importante ingrediente ativo empregado na agricultura, o dicamba, sendo duas delas do tipo concentrados emulsionáveis (EC1 e EC2), uma do tipo concentrado solúvel (SL) e outra do tipo microemulsão (ME). O sistema modelo consistiu numa Câmara de Volatilidade, a qual permite comparar a volatilidade do ativo dicamba, visando oferecer condições para a seleção daquela formulação que causar menor risco à deriva devido à volatilidade, porém, sem que a ação defensiva esperada do agrotóxico seja comprometida. Os estudos foram conduzidos com o sistema submetido à temperatura de 54°C durante 24 horas, visando-se oferecer condições favoráveis à volatilização dos produtos. Os estudos mostraram que a formulação SL foi a formulação menos volátil e a formulação EC1 a mais volátil. Para complementar os estudos e validar os resultados encontrados na câmara de volatilidade comparativa, foram realizados testes em plantas de algodão, submetidas ao contato com as formulações do ativo dicamba por 24 horas em uma casa de vegetação. Os resultados foram avaliados através da resposta de fitotoxicidade e pelo monitoramento da presença de dicamba na superfície foliar. Os resultados encontrados no modelo *in vivo* corroboraram com aqueles obtidos a partir do estudo com a câmara de volatilidade comparativa. Esses resultados demonstram que a câmara de volatilidade pode ser utilizada como um método alternativo de comparação de volatilidade para o desenvolvimento de novos produtos com maior tecnologia e menor impacto ao ambiente.

Palavras-chave: dicamba, herbicida, agricultura, agrotóxicos, CLUE-DAD, efeito de deriva, volatilidade.

ABSTRACT

DE SOUSA NETO, J. A., **Development of a chamber for comparative evaluation of the volatility of formulation contain dicamba.** 2019. 54f. Dissertation (Master). Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

The use of chemicals in agriculture, known as pesticides, is often necessary to ensure or increase food productivity by controlling the incidence of pests, diseases and weeds that compete with production. Despite the recognized importance of pesticides for agricultural production, their use has been discussed in view of the risks to human health, whether for the rural worker (occupational) or for the consumer, and the environment. One of the most discussed critical points about the use of pesticides is the risk of drift effect during its application, which consists in the application of a product that reaches non-target sites, either by evaporation, runoff and / or displacement. to other areas by wind action. Drifting can cause economic and socio-environmental damage, increase production costs and cause the deposition of pesticides in unwanted places, harming not only the environment, but also the population that lives near the crops, which also promotes the presence of a pesticide in an agricultural crop for which it is not indicated. To reduce the risk of wind drift, technologies are considered during product formulation development by introducing adjuvants. Thus, the volatility of the formulations is very important to consider. In this context, the present work aimed at the development of a model system for the volatility evaluation of four different commercial formulations with the agricultural asset dicamba, two of them emulsifiable concentrates (EC1 and EC2), one of the soluble concentrated (SL) and one of the microemulsion (ME) type. The model system consisted of a comparative Chamber of Volatility, which allows comparing the volatility of the dicamba asset among the formulations evaluated, aiming to offer conditions for the selection of the one that causes the lowest risk of drift due to volatility, but without pesticide action. compromised. The studies were conducted with the system subjected to a temperature of 54 ° C for 24 hours, aiming to offer favorable conditions for the volatilization of the products. Studies have shown that the SL formulation was the least volatile formulation and the EC1 formulation the most volatile. To complement the studies and validate the results found in the comparative volatility chamber, tests were carried out on cotton plants subjected to contact with dicamba active formulations for 24 hours in a greenhouse. The results were evaluated by phytotoxicity response and by monitoring the presence of dicamba on the leaf surface by using an analytical method associated with the use of CLUE-DAD. The results found in the in vivo model corroborate those obtained from the study with the comparative volatility chamber. These results demonstrate that the volatility chamber can be used as an alternative in the development of new products with higher technology.

Keywords: dicamba, herbicide, agriculture, pesticides, UHPLC-DAD, drift effect, volatility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção de grãos comparada com consumo de ingrediente ativo, no intervalo de 2010 a 2017. (VASCONCELOS, 2018).....	18
Figura 2: Consumo em dólares de agrotóxicos em 2013 (VASCONCELOS, 2018).	19
Figura 3: Razão do consumo de agrotóxicos por produção agrícola em 2013 (VASCONCELOS, 2018).	19
Figura 4: Estrutura molecular do herbicida dicamba.	22
Figura 5: Representação do sistema desenvolvido para avaliação da volatilidade em formulações de herbicidas: A) Câmara de isolamento em polipropileno (tubo falcon de 50 mL de capacidade); B) Tampa do duto de escoamento do solvente de captura (tampa luer); C) Duto de escoamento (ponta da seringa de 20 mL) D) Suporte (algodão) de contenção do solvente de captura (água); E) Câmara de volatilização em polipropileno (corpo de uma seringa de polipropileno de 20 mL de capacidade); F) Recipiente da solução teste (tampa amarela de tubo falcon de 15 mL de capacidade). G) Base de rosca, seladora do sistema (tampa laranja de tubo falcon de 50 mL de capacidade).	Erro! Indicador não definido.
Figura 6: Imagem da câmara de volatilidade comparativa desenvolvida.	Erro! Indicador não definido.
Figura 7: Representação do sistema para extração de solvente de captura: A) Câmara de contenção do solvente de captura. E) Câmara de volatilização. D) Suporte do solvente de captura. H) Espaçador para extração.	Erro! Indicador não definido.
Figura 8: Plantas de algodão submetidas ao teste de volatilidade comparativa de dicamba.	Erro! Indicador não definido.
Figura 9: Representação do sistema usado para avaliar a fitotoxicidade das formulações à base de dicamba: A) Câmara de contenção, B) Plantas de algodão e C) Recipiente da substância teste.	Erro! Indicador não definido.

Figura 10: Curvas analíticas para determinação de dicamba em solvente de captura (A) em solução e (B) na matriz..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 11: Cromatogramas obtidos no teste de seletividade do método: A) Padrão de Dicamba 100 ng mL⁻¹; B) Cromatograma da injeção do solvente de captura – Branco; C) Cromatograma da injeção do solvente de captura extraído do suporte de contenção – matriz isenta do analito. .... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 12: Curvas analíticas para determinação de dicamba em solvente de lavagem (A) em solução e (B) na matriz..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 13: Cromatogramas obtidos no teste de seletividade do método: A) Padrão de Dicamba 70 ng mL⁻¹; B) Cromatograma da injeção do solvente de lavagem - branco; C) Cromatograma da injeção do solvente de lavagem de folha testemunha – matriz isenta do analito. .... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 14: Imagens das folhas de algodão vista em lupa, à esquerda a parte adaxial (superior) e à direita a parte abaxial (inferior), A) imagem após um dia da exposição às soluções de dicamba e B) imagem após 14 dias. .... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 15: Folhas de algodão do teste de monitoramento da ocorrência de fitotoxicidade 1 – Folha cotiledonar e 2 – Folha verdadeira que não teve contato com o herbicida. A1 e A2 Testemunha; B1 e B2 formulação ME; C1 e C2 formulação EC1; D1 e D2 formulação EC2; E1 e E2 Solvente EC1; F1 e F2 Solvente EC2; G1 e G2 formulação SL.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 16: Resultados obtidos nos 3 estudos realizados, relativos à formulação EC1. .... **Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Área Plantada em grãos nas últimas 3 safras (MAPA,2019).	17
Tabela 2: Produtividade em grãos nas últimas 3 safras (MAPA, 2019).	17
Tabela 3: Distribuição percentual nacional da quantidade de agrotóxicos registrados por classe (VELASCO, CAPANEMA e DE, 2006).	21
Tabela 4: Categorias de volatilidade em função da pressão de vapor (VIDAL, 2002).	22
Tabela 5: Categorias de solubilidade em mg L-1 de herbicidas (VIDAL, 2002).	23
Tabela 6: Formulações e características (KNOWLES, 2005).	24
Tabela 7: Descrição dos reagentes e substâncias que compõem as formulações do presente estudo. Esclarece-se que a discriminação das quantidades de cada item nas diferentes formulações é de sigilo da empresa fornecedora das formulações (UPL do Brasil).	Erro! Indicador não definido.
Tabela 8: Concentrações das formulações de Dicamba utilizadas no teste em plantas de algodão.	Erro! Indicador não definido.
Tabela 9: Limite de quantificação e detecção do método para dicamba.	Erro! Indicador não definido.
Tabela 10: Limite de quantificação e detecção do método para dicamba.	Erro! Indicador não definido.
Tabela 11: Resultados do estudo de variação de volume de solvente de captura no suporte e recuperação média encontrada.	Erro! Indicador não definido.
Tabela 12: Resultados do estudo de variação de concentração da solução teste, avaliado pela concentração de dicamba encontrada no solvente de captura. ..	Erro! Indicador não definido.
Tabela 13: Resultados de estudo de adição de padrão interno no solvente de captura, avaliado pela concentração de dicamba encontrada nele.	Erro! Indicador não definido.

Tabela 14: Parâmetros definidos para a realização da medida de volatilidade relativa na câmara desenvolvida. .... **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 15: Concentração de Dicamba determinada em solvente de captura.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 16: Resultados de fitotoxicidade observado nas plantas de algodão**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 17: Resultados da quantificação de dicamba em superfície foliar determinado nas plantas de algodão ..... **Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-D	Herbicida de nome químico - 4-amino-3,5,5-tricloropicolínico
ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
CV	Coefficiente de variação
Dicamba	Herbicida de nome químico - 2-metoxi-3,6-diclorobenzóico
DPR	Desvio padrão relativo à média
EC	Formulação de agrotóxico tipo concentrado emulsionável
EPI	Equipamentos de proteção individual
IBAMA	Instituto brasileiro do meio ambiente e dos recursos naturais renováveis
IUPAC	União Internacional de química pura e aplicada
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MAPA	Ministério da agricultura pecuária e abastecimento
ME	Formulação de agrotóxico tipo micro-emulsão
PEAD	Polietileno de alta densidade
SL	Formulação de agrotóxico tipo concentrado solúvel
CLUE-DAD	Cromatografia Líquida de ultra eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos

Sumário

1. Introdução.....	17
2. Objetivos	Erro! Indicador não definido.
3. Material e métodos	Erro! Indicador não definido.
3.1 Equipamentos.....	Erro! Indicador não definido.
3.2 Reagentes e soluções	Erro! Indicador não definido.
3.3 Formulações contendo dicamba.....	Erro! Indicador não definido.
3.4 Avaliação da volatilidade comparativa de dicamba nas diferentes formulações..	Erro! Indicador não definido.
3.4.1 Avaliação da volatilidade por câmara experimental	Erro! Indicador não definido.
3.5 Avaliação da volatilidade por indicador vegetal.....	Erro! Indicador não definido.
3.5.1 Monitoramento da ocorrência de fitotoxicidade	Erro! Indicador não definido.
3.5.2 Monitoramento da presença de dicamba na superfície foliar	Erro! Indicador não definido.
3.6 Métodos analíticos para determinação de dicamba	Erro! Indicador não definido.
3.6.1 Validação de método analítico para determinação de dicamba em solvente de captura	Erro! Indicador não definido.
3.6.2 Validação de método analítico para determinação de dicamba em superfície foliar	Erro! Indicador não definido.
4. Resultados e Discussão	Erro! Indicador não definido.
4.1 Desenvolvimento e validação de métodos.....	Erro! Indicador não definido.
4.1.1 Validação de método analítico para determinação de dicamba em solvente de captura	Erro! Indicador não definido.
4.1.2 Validação de método analítico para determinação de dicamba na superfície foliar	Erro! Indicador não definido.

- 4.2 Seleção e otimização de variáveis da câmara experimental**Erro! Indicador não definido.**
- 4.3 Determinação da volatilidade relativa das diferentes formulações de dicamba ...**Erro! Indicador não definido.**
- 4.4 Monitoramento da ocorrência de fitotoxicidade ..... **Erro! Indicador não definido.**
- 4.5 Monitoramento da presença de dicamba na superfície foliar**Erro! Indicador não definido.**
5. Conclusões 52
6. Referências bibliográficas 53

1. Introdução

A agricultura é uma das atividades mais antigas exercidas pelo homem, nascida de uma das necessidades primárias da humanidade, a alimentação (LOPES, 2006). Constitui-se numa das atividades mais importantes para a economia brasileira. O Brasil destaca-se no cenário mundial dentre os países mais importantes na produção de alimentos, tendo a agricultura grande destaque na economia nacional, compreendendo 21,1% do PIB no ano de 2018 (MAPA, 2017). Até abril de 2019 o país teve um faturamento bruto de R\$ 588,76 bilhões, sendo que dos estados que contribuem para esse faturamento destacam-se o Mato Grosso, São Paulo, Paraná, Minas Gerais e Rio Grande do Sul, com mais de 59% do valor em reais. Em área, o Brasil possui aproximadamente 851,6 milhões de hectares, onde aproximadamente 300 milhões são destinadas à agricultura e pecuária. O país tem expandido sua produção ampliando a área plantada, conforme mostrado na Tabela 1 (GAZZIERO, 2015; MAPA, 2019).

Tabela 1: Área Plantada em grãos nas últimas 3 safras (MAPA,2019).

Safra (Ano)	Área Plantada em grãos (milhões de hectares)
2016/2017	60,9
2017/2018	61,7
2018/2019	63,0

Apesar disso, dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) mostram que a produtividade apresentou queda nas 3 últimas safras, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2: Produtividade em grãos nas últimas 3 safras (MAPA, 2019).

Safra (Ano)	Produtividade em grãos (mil t/hectare)
2016/2017	3,9
2017/2018	3,7
2018/2019	3,7

Reconhece-se que para suprir a demanda crescente pela produção de alimentos, é necessário aumentar a produtividade das áreas (sistema intensivos de produção) já existentes, porém, a clara demanda por alimentos não torna a agricultura e pecuária isentas de avaliação dos riscos em gerar impactos ambientais (LOPES, 2006; MAPA, 2019). Além do evidente benefício de suprimento de produtos agrícolas, o alto desempenho da agricultura também representa cenários de risco inerentes à ação humana, como por exemplo, a prática da monocultura, a vasta extensão das áreas agrícolas e o modelo de agricultura intensiva, os quais geram ambientes propícios à ocorrência de doenças em plantas, ataque de pragas, surgimento de plantas daninhas, contribuindo para a redução da produtividade agrícola (GAZZIERO, 2015; SCOLARI, 2006). Para manter os níveis elevados na produção, o uso de recursos que possam amenizar as perdas devido a doenças nas plantas causadas principalmente por fungos, insetos ou ervas daninhas, são importantes. Dentre esses recursos está o uso de agrotóxicos (COJOCARU et. al., 2013; GAZZIERO, 2015).

O Brasil se destaca não somente como o maior produtor de alimentos, mas também como o maior consumidor de agrotóxicos. A demanda por agrotóxicos também pode ser explicada pela prevalência do clima tropical, não havendo um inverno rígido para interromper o ciclo das pragas (DOLINSKI e LACEY, 2007). Na Figura 1 é demonstrado o aumento do consumo nacional de ingredientes ativos (substâncias responsáveis pela ação do agrotóxico) comparado com o aumento da produção de grãos, nele é possível observar um aumento de aproximadamente 59% da safra em grãos e de 49% do aumento do consumo de ingrediente ativo (VASCONCELOS, 2018).

Figura 1: Produção de grãos comparada com consumo de ingrediente ativo, no intervalo de 2010 a 2017. (VASCONCELOS, 2018).

É importante considerar a vasta extensão territorial e a dimensão da produção agrícola nacional ao se avaliar o consumo nacional por agrotóxicos. Apesar de ser considerado o maior consumidor desses produtos (Figura 2), ao avaliarmos a relação entre produção e consumo no ano de 2013 como exemplo, verifica-se que o Brasil ocupa apenas o 13º lugar mundial (Figura 3), conforme VASCONCELOS (2018).

Figura 2: Consumo em dólares de agrotóxicos em 2013 (VASCONCELOS, 2018).

Figura 3: Razão do consumo de agrotóxicos por produção agrícola em 2013 (VASCONCELOS, 2018).

O uso de agrotóxicos é bastante polêmico na discussão da balança entre custo e benefícios, pois envolve grandes preocupações da sociedade relacionadas à alimentação e

saúde. Os defensores alegam que o uso do produto químico é importante para a manutenção e ampliação da produção de alimentos e os opositores alegam que o mesmo pode causar danos à saúde humana, tais como má formação fetal, mutação genética, podendo causar também doenças graves como o câncer (SAMANIC *et al.*, 2006). Ainda, a exposição ocupacional de trabalhadores aos agrotóxicos pode aumentar o risco de surgimento de doenças, enquanto que estudos sobre o consumo dessas substâncias presentes na forma residual nos alimentos são menos conclusivos (VASCONCELOS, 2018).

Em meio a adversidades e controvérsias existentes, a ciência pode contribuir para reduzir os impactos causados por esses produtos químicos, tanto no desenvolvimento de novas moléculas que ofereçam menos riscos ao meio ambiente e à saúde humana, quanto em formulações de agrotóxicos com maior desenvolvimento tecnológico visando aumentar a segurança do seu emprego (MILLER e BUTLER-ELLIS, 2000; SANDERSON *et al.*, 1997).

Um dos fatores que mais causa insegurança no manuseio dos agrotóxicos é o efeito conhecido como *deriva*, que consiste na porção do agrotóxico aplicado que não atinge o local alvo, podendo ocorrer devido à evaporação do produto, escorrimento e/ou deslocação para outras áreas por ação do vento, o que pode ampliar os impactos indesejáveis do uso desses produtos (MUELLER, WRIGHT e REMUND, 2013). Portanto o desenvolvimento de tecnologias antideriva são de muita importância para a redução dos impactos do uso de agrotóxicos ao meio ambiente (LAN *et al.*, 2007; SPANOGHE *et al.*, 2007; OLIVEIRA, 2011; GANDOLFO *et al.*, 2013). Para isso, o desenvolvimento de instrumentos com melhor precisão e eficácia de aplicação auxilia conjuntamente com o desenvolvimento de formulações que possuem tecnologias para redução de deriva.

A deriva de um agrotóxico também pode ser atribuída à volatilidade dos ingredientes ativos e suas formulações (STRACHAN, FERRY e COOPER, 2013; COJOCARU *et al.*, 2013). As tecnologias de aplicação desenvolvidas para reduzir esse tipo de efeito são várias, podendo-se citar como principais: os ajustes no volume de assistência do ar dos pulverizadores, novos modelos de bicos para os pulverizadores, distribuição e posicionamento dos jatos, padronização e uniformização do tamanho das gotas (DECARO JUNIOR, 2016). Para produtos com efeito de deriva atribuído à volatilidade, o uso de alguns adjuvantes pode ajudar durante a aplicação e também após a aplicação, como por exemplo óleos minerais, espalhantes adesivos, óleos vegetais (ANDRADE ET AL., 2010; CUNHA e ALVES, 2009; FERREIRA *et al.*, 2013; SASAKI *et al.*, 2013; SPANOGHE *et al.*, 2007; TANG, DONG e LI, 2008; THEBALDI *et al.*, 2009).

Dentre os agrotóxicos mais utilizados no mundo todo, os produtos pertencentes ao grupo dos herbicidas, aqueles usados para o controle de plantas daninhas (RANKINS JR *et al.*, 2005), tem recebido um olhar mais crítico frente aos riscos associados à deriva, principalmente devido à contaminação nas plantações vizinhas e nas reservas ambientais (GRAY, 2017). Dessa forma, estudos voltados à análise da volatilidade de formulações dos herbicidas compõem um fator muito importante na avaliação geral do produto final a ser disponibilizado no mercado, frente ao seu impacto no risco de deriva do ingrediente ativo para fora do alvo de ação pretendido (STRACHAN, FERRY e COOPER, 2013). Em estudo realizado por Velasco e Capanema (2006), mostrou-se que o uso de herbicidas tem se tornado o grupo de agrotóxicos mais empregados no Brasil, sendo que em 43 anos o número de herbicidas registrados mais que dobrou, conforme mostra a Tabela 3:

Tabela 3: Distribuição percentual nacional da quantidade de agrotóxicos registrados por classe (VELASCO, CAPANEMA e DE, 2006).

Classe de Uso	1960	1970	1980	1996	2003
Herbicida	20	35	41	48	50
Fungicida	40	22	19	19	18
Inseticida	37	37	35	28	25
Outros	3	6	5	5	7

Dos grupos existentes de herbicidas, um dos mais voláteis são as auxinas sintéticas e dentre elas o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), o ácido 4-amino-3,5,5-tricloropicolínico (picloram) e o ácido 2-metóxi-3,6-diclorobenzóico (dicamba) são destacados como os mais utilizados dessa classe. Das auxinas citadas, o dicamba vem se tornando alvo de questionamento em alguns países no mundo, principalmente nos Estados Unidos, devido à utilização de produtos à base desse ingrediente ativo (COJOCARU *et. al.*, 2013; ROBINSON, SIMPSON e JHONSON, 2013).

O dicamba (Figura 4) é uma auxina sintética, absorvida pelas folhas e translocada através da planta (IUPAC AGROCHEMICALS, 2019), utilizada principalmente nas culturas de algodão e soja geneticamente modificada para controle de plantas daninhas perenes, tais como: Amendoim bravo, Buva, Caruru de espinho, Corda de viola, Picão preto, Carrapicho de carneiro, entre outras, (IUPAC AGROCHEMICALS, 2019). As auxinas atuam principalmente

no crescimento do caule e da raiz, portanto essa classe de produto impede que esse desenvolvimento da planta ocorra, causando a morte ou atrofia das plantas (HERRERA, ONO e LEAL, 2004). Apesar dos problemas citados sobre volatilidade o dicamba é classificado como um herbicida pouco volátil, conforme escala descrita na Tabela 4, por possuir pressão de vapor de $9,2 \cdot 10^{-7}$ mmHg e extremamente solúvel em água, conforme descrito na Tabela 5, por solubilizar 720000 mg L⁻¹ (VIDAL, 2002).

Figura 4: Estrutura molecular do herbicida dicamba.

Tabela 4: Categorias de volatilidade em função da pressão de vapor (VIDAL, 2002).

Categoria	Pressão de vapor em mmHg
Não volátil	Menor que 10^{-8}
Pouco volátil	Entre 10^{-7} e 10^{-5}
Moderadamente volátil	Entre 10^{-4} e 10^{-3}
Muito volátil	Maior que 10^{-2}

A volatilidade é uma propriedade que pode ter várias influências externas, tais como temperatura, umidade, método de aplicação e tipo de formulação. Alguns estudos apontam que o dicamba pode volatilizar por até 2 dias após a aplicação e que quanto maior a umidade relativa do ar, menor a volatilidade do ingrediente ativo dicamba e chuvas de até 1 mm podem eliminar a deriva por volatilidade desse ingrediente ativo. Outro fator importante que deve ser considerado, até mesmo para aplicação de herbicidas, é a temperatura ambiente pois quanto maior for essa variável, maior será a deriva por volatilidade, uma das indicações para uso desses produtos é que a aplicação seja feita em temperaturas amenas (20 a 27° C) (STRACHAN, et. al., 2013).

Tabela 5: Categorias de solubilidade em mg L⁻¹ de herbicidas (VIDAL, 2002).

Categoria	Solubilidade em mg L⁻¹
Insolúvel	Menor que 1
Solubilidade muito baixa	Entre 1 e 10
Solubilidade baixa	Entre 11 e 50
Solubilidade média	Entre 51 e 150
Solubilidade alta	Entre 151 e 500
Solubilidade muito alta	Entre 501 e 5000
Solubilidade extremamente alta	Maior que 5000

Agrotóxicos à base de dicamba já apresentaram problemas relacionados à contaminação de reservas florestais nos EUA, de forma que hoje esse ativo é considerado de uso restrito ou vetado em alguns estados daquele país (GRAY, 2018). Ainda, alguns estudos toxicológicos realizados em trabalhadores expostos ao dicamba indicam uma incidência de mieloma múltiplo (câncer das células plasmáticas) e linfoma não Hodgkin (câncer no sistema linfático), além de ter sido associado a alguns casos de câncer de pulmão. Nos Estados Unidos, o ingrediente ativo foi encontrado em poeira de carpetes em altas concentrações em estados que tinham grandes áreas cultivadas (COLT *et al.*, 2005; SAMANIC *et al.*, 2006).

No Brasil, há registros no Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) relativos à dicamba como ativo e que foram obtidos entre o final do ano de 2016 e início de 2017 para dois produtos comerciais (Atectra SL – Basf, Dicamax SL – Monsanto), sendo que atualmente já existem mais 54 requerimentos de registro protocolados no MAPA, entre produtos técnicos e produtos formulados (GIAGRO, 2018).

Visando-se reduzir a volatilidade e, consequentemente, os riscos associados para os produtos à base de dicamba, utilizam-se tecnologias de formulações que visam proporcionar um produto mais seguro e com efetividade de ação na planta-alvo (SINDICATO RURAL DE CASCÁVEL, 2019; MILLER e BUTLER-ELLIS, 2000; SPANOGHE *et al.*, 2007). Dentre as alternativas de alteração nas formulações estão as diferentes opções de solventes (água, hidrocarbonetos derivados de petróleo, amidas, álcoois, entre outros) e tensoativos (catiônicos, aniônicos, poliméricos, entre outros) a serem empregados, além da forma com que o ativo pode estar presente na formulação (solubilizado ou em suspensão) (KNOWLES, 2005). Há ainda

diferentes tipos de apresentações dos produtos, sendo que os agrotóxicos mais modernos geralmente consistem em formulações do tipo líquidas por oferecerem maior segurança durante o uso e manuseio, pois evita que ocorra a formação de pós e névoas durante o preparo antes da aplicação (KNOWLES, 2005; SAMANIC *et al.*, 2006). Na Tabela 6 estão demonstradas algumas formulações líquidas comuns e suas características principais.

Tabela 6: Formulações e características (KNOWLES, 2005).

Formulação	Descrição
Concentrado emulsionável (EC)	• Formulação líquida límpida onde o ingrediente está solúvel e ao ser misturado em água forma uma emulsão branca com micelas em torno de 1 a 10 μm.
Concentrado solúvel (SL)	• Formulação líquida límpida onde o ingrediente ativo está solúvel e ao misturar em água a solução permanece translúcida.
Microemulsão (ME)	• Formulação líquida límpida onde o ingrediente está solúvel e ao ser misturado em água forma uma microemulsão transparente azulada com micelas em torno de 10 a 300 nm.

O processo envolvendo desde o desenvolvimento de produtos agrotóxicos até o registro no MAPA é considerado moroso no Brasil, somente para obtenção de licença para comercialização de um novo agrotóxico é estimado em média de 4 a 6 anos. De acordo com a Portaria Normativa 84 do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) de 15/10/1996, as análises físico-químicas exigidas para o produto formulado visam a discriminação das seguintes características: estado físico, cor, odor, solubilidade/miscibilidade, pH, densidade, tensão superficial, viscosidade, distribuição do tamanho de partículas, corrosividade, estabilidade térmica e ao ar e ponto de fulgor. Entretanto, algumas moléculas possuem algumas características que podem ser muito importantes para a avaliação do seu uso seguro, como por exemplo, a volatilidade da formulação (Global Crop Protection, 2019, NGOK et al, 2015).

Apesar da volatilidade não ser um item obrigatório para avaliação de uma formulação, segundo a legislação brasileira, ela vem sendo explorada em vários trabalhos, tanto em campo, quanto em laboratório e casas de vegetação. Por exemplo, Strachan, Ferry e Cooper (2013), estudaram o movimento do vapor de aminociclopiraclor, aminopiralde e dicamba em campo e casa de vegetação, observando a fitotoxicidade dos ingredientes ativos nas plantas vizinhas. Alguns estudos também foram realizados com 2,4-D para verificar a diferença entre

formulações, Sosnoskie *et al.* (2015) comparou em campo a três variações de 2,4-D, na forma éster e de sal de amina e cloreto, aplicados diretamente no solo misturados com glifosato, a comparação consistiu em colocar plantas de algodão sensíveis nas proximidades do local de aplicação para avaliar o efeito da volatilidade das formulações. Estudos semelhantes também foram realizados em casa de vegetação, com câmara de volatilidade desenvolvida para coletar o vapor de 2,4-D emergido do solo (GAVLICK *et al.*, 2016). Cojocarú *et al.* (2013) avaliou a eficácia da redução da volatilidade de acordo com os ligantes iônicos usados em formulações de dicamba.

Como visto a volatilidade dos herbicidas em especial das auxinas sintéticas tem chamado a atenção da sociedade, estudos em casa de vegetação tornam-se necessários para uma avaliação de produtos novos que são desenvolvidos, o presente trabalho busca relacionar os resultados de estudo em casa de vegetação com testes realizados com uma câmara de volatilidade desenvolvida em laboratório, sem uso de modelos *in vivo*.

5. Conclusões

Com os estudos realizados pode-se concluir que:

A câmara de volatilidade comparativa, mostrou-se eficiente como um método para comparar as volatilidades de diferentes formulações de dicamba, efetividade evidente quando comparada com os testes complementares realizados nas plantas de algodão. Portanto a câmara pode vir a compor um item de avaliação complementar durante o desenvolvimento de novas formulações com maior tecnologia, em que se vise a segurança durante e após a aplicação do produto.

Os métodos para determinação de dicamba em solvente de captura e superfície foliar, possuem precisão, exatidão, linearidade e LQ e LD dentro dos limites exigidos no guia ABNT 14029.

Os resultados obtidos nos estudos de comparação das formulações conduzidas em laboratório e casa de vegetação indicam que a formulação mais adequada, ou seja, a que possui menor volatilidade comparativa é a SL, enquanto a EC1 apresentou maior volatilidade comparativa.

6. Referências bibliográficas

- ANDRADE, D. J. DE; FERREIRA, M. C.; SANTOS, N. C. DOS; Efeito da adição de óleos ao acaricida cyhexatin sobre o ácaro *Brevipalpus phoenicis* e na retenção de calda por folhas de citros. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 32, n. 4, p. 1055 – 1063, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14029: Agrotóxicos e afins: validação de métodos analíticos, Rio de Janeiro, 2016.
- ATKINS, P., DE PAULA, J. *Físico química*, v.1. Tradução de Edilson Clemente da Silva. 8ª ed. LTC, p. 134 – 142, 2008.
- BAUERLE, M. J.; GRIFFIN, J. L.; ALFORD, J. L.; CURRY III, A. B.; KENTY, M. M., Field evaluation of auxin herbicide volatility using cotton and tomato as bioassay crops, v. 29, n. 2, p. 185-197, 2015.
- COJOCARU, O. A.; SHAMSHINA, J. L., GURAU, G.; ET AL., Ionic liquids forms of the herbicide dicamba with increased efficacy and reduced volatility. *Green Chemistry*, v. 15, p. 2110 – 2120, 2013.
- COLQUHOUM, J. B.; HEIDER, D. J.; RITTMAYER, R. A., Relationship between visual injury from synthetic auxin and glyphosate herbicides ad snap bean and potato yield. *Weed technology*, v. 28, n. 4, p. 671-678, 2014
- COLT JS, SEVERSON RK, LUBIN J, ROTHMAN N, CAMANN D, DAVIS S, ET AL. Organochlorines and carpet dust in non-Hodgkin lymphoma. *Epidemiology*, v.16, p.516–525, 2005.
- CUNHA, J. P. A. R. DA; ALVES, G. S. Características físico-químicas de soluções aquosas com adjuvantes de uso agrícola. *Interciência*, v. 34, n. 9, p. 655 - 659, 2009.
- DECARO JUNIOR, S. T., Avaliação de um pulverizador e volume ultra baixo e de adjuvantes em caldas fitossanitárias na cultura de citros, Tese de doutorado, UNESP, 2015.
- DOLINSKI, C., LACEY, L. A., Microbial control of arthropod pests of tropical tree fruits, *Neotropical Entomology*, Vol. 36 (2), p. 161-179, 2007.
- FERREIRA, M. C.; LASMAR, O.; DECARO JUNIOR, S. T.; NEVES, S. S.; AZEVEDO, L. H. Qualidade da aplicação de inseticida em amendoim (*Arachis hypogaea* L.), com e sem adjuvantes na calda, sob chuva simulada. *Bioscience Journal*, Uberlândia, v. 29, p. 1431-1440, 2013.

GANDOLFO, M. A.; CHECHETTO, R. G.; CARVALHO, F. K.; GANDOLFO, U. D.; MORAES, E. D. DE, Influência de pontas de pulverização e adjuvantes na deriva em caldas com glyphosate. *Revista Ciência Agronômica*, v. 44, n. 3, p. 474-480, 2013.

GAVLICK, W. K.; WRIGHT, D. R.; MACLNNES, A.; HEMMINGHAUS, J. W.; WEBB, J. K.; YERMOLENKA, V. I.; SU, W., A method to determine the relative volatility of auxin herbicide formulations. *Pesticide formulation and deliverrey systems*, v. 35, p. 24-32, 2016.

GAZZIERO, D. L. P., Misturas de agrotóxicos em tanque nas propriedades agrícolas do Brasil, *Planta Daninha*, v.33, n.1, p.81-92, Viçosa, 2015.

GIAGRO, Sistema de gestão de registro de agrotóxicos, Versão C.2.13.0, Disponível em: <<http://www.giagro.com.br/>>. Acesso em 25 de mar. de 2018)

GLOBAL CROP PROTECTION, Bayer debate manejo de resistência de plantas e aplicação de herbicidas, Global crop protection, 2019. Disponível em: <<http://globalcropprotection.com/2019/06/06/122267/>>. Acesso em 05 de jul. de 2019)

GRAY, B., Missouri and Arkansas ban dicamba herbicide as complaints snowball, St. Louis post-dispatch, 2017. Disponível em: <http://www.stltoday.com/business/local/missouri-and-arkansas-ban-dicamba-herbicide-as-complaints-snowball/article_2f0739e8-1b7f-5759-81b2-d78b7e249bac.html>. Acesso em 25 de mar. de 2019)

HERRERA,T. I., ONO, E. O., LEAL, F. P., Efeitos de auxina e boro no enraizamento adventício de estacas caulinares de louro (*Laurus nobilis L.*), *Biotemas*, v.17, n.1, p.65-67, Florianópolis, 2015.

IBAMA. Instituto brasileiro do meio ambiente e dos recursos naturais renováveis. Portaria normativa n. 84 de 15 de outubro de 1996. Estabelece procedimentos a serem adotados junto ao IBAMA, para efeito de registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental de agrotóxico, seus componentes e afins. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 1996.

IUPAC AGROCHEMICALS, Dicamba, International union of pure and applied chemistry, c2019. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/213.htm>>. Acesso em 25 de mar., 2019)

KNOWLES, A., New developments in crop protection product formulation, *Agrow Reports*, T&F Informa UK Ltd., London, 2005.

LAN, Y.; HOFFMANN, W. C.; FRITZ, B. K; MARTINS, D. E.; LOPEZ, L. E. Drift reduction with drift control adjuvants. *ASABE*. St. Joseph. 14 p, 2007

LOPES, H. S. M. Agricultura, modernização e uso corporativo do território. Tese de doutorado, USP, 2006.

MAPA - Centro oeste lidera produção agrícola brasileira, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2017. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/centro-oeste-lidera-producao-agricola-brasileira>>. Acesso 20 de mar. de 2019

MAPA, Agropecuária brasileira em números – Abril de 2019, Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento, 2019. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/publicacoes-politica-agricola>>. Acesso em 26 de maio de 2019)

MILLER, P. C. H.; BUTLER-ELLIS, M. C. Effects of formulation on spray nozzle performance for applications from ground-based boom sprayers. Crop Protection, v. 19, n. 8, p. 609- 615, 2000.

MUELLER, T. C., WRIGHT, D. R., REMUND, K. M., Effect of formulation and application time of day on detecting Dicamba in the air under field conditions, Weed Science, vol. 61, p. 586-593, 2013.

NGOC, K.D.; BERG, F.V.D.; HOUBRAKEN, M.; SPANOGHE, P. Volatilisation of pesticides after application in vegetable greenhouses. Science of the Total Environment, vol.505, p.670-679, 2015.

OLIVEIRA, R. B. Caracterização funcional de adjuvantes em soluções aquosas. 2011. 134 f. Tese de Doutorado - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2011.

RANKINS JR, A.; BYRD JR, J. D., MASK, D. B.; ET. AL, Survey of Soybean Weeds in Mississippi, Weed technology, vol 19, p. 492-498, 2005.

ROBINSON, A. P., SIMPSON, D. M., JHONSON, W. G., Response of Glyphosate-tolerant soybean yield components to dicamba exposure. Weed Science, vol. 61, p. 526-536, 2013.

SANDERSON, R.; HEWITT, A. J.; HUDDLESTONT, E. W.; ROSS, J. B. Relative drift potential and droplet size spectra of aerially applied propanil formulations. Crop Protection, Guildford, v. 16, n. 8, p. 717-721, 1997.

SASAKI, R. S.; TEIXEIRA, M. M.; ALVARENGA, C. B.; SANTIAGO, H.; MACIEL, C. F. S. Spectrum of droplets produced by use of adjuvants. Idesia, Chile, v. 31, n. 1, p.27 – 33, jan/abril, 2013.

SBCPD-Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas. Procedimentos para instalação, avaliação e análise e experimentos com herbicidas. Londrina: SBCPD, 1995. 42p.

SCOLARI, D. D. G., Produção agrícola mundial: o potencial do Brasil., Revista da Fundação Milton Campos, n. 25, p. 9 -81, 2006.

SOSNOSKIE, L. M.; CULPEPPER, A. S.; BRAXTON, L. B.; RICHBURG, J. S. Evaluating the volatility of three formulations of 2,4-D when applied in the field. Weed technology, v. 29, n. 2, p. 177-184, 20015.

SPANOGHE, P.; DE SCHAMPHELEIRE, M.; DER MEEREN, P. V.; STEURBAUT, W. Influence of agricultural adjuvants on droplet spectra. Pesticide Management Science, v. 63, p. 4 - 16, 2007.

STRACHAN, S. D., FERRY, N. M., COOPER, T. L., Vapor movement of aminocyclopyrachlor, aminopyralid, and dicamba in the field, Weed technology, n.27, p.143-155, 2013.

SAMANIC, C., RUSIECKI, J., DOSEMECI, M., ET. AL., Cancer incidence among pesticide applicators exposed to dicamba in the agricultural health study, Enviromental Health Perspectives, v. 114, n. 10, p.1521 - 1526, 2006.

SINDICATO RURAL DE CASCÁVEL, Nova soja vai exigir mais cuidados, Sindicato rural de Cascável, 2018. Disponível em: http://www.sindicatorural.com/noticias_listar.php?ident=Not%C3%ADcias&id=8510. Acesso em 26 de maio de 2019)

TANG, X.; DONG, J.; LI, X. A comparison of spreading behaviors of Silwet L-77 on dry and wet lotus leaves. Journal of Colloid and Interface Science, v. 325, p. 223–227, 2008.

THEBALDI, M. S.; REIS, E. F. DOS; GRATÃO, P. T. S.; SANTANA, M. S. Efeito da adição de adjuvante na redução de deriva em pontas de pulverização tipo cone vazio. Ciencias Técnicas Agropecuarias, v. 18, n. 2, p. 1 – 6, 2009.

VASCONCELOS, Y., Agrotóxicos na berlinda, Revista pesquisa FAPESP, FAPESP, 1 Ed 271, p.18 – 27, 2018.

VELASCO, L. O. M. DE; CAPANEMA, L. X. DE L. O setor de agroquímicos. BNDES setorial, n.24, p.69-96, 2006.

VIDAL, R., Ação dos herbicidas, v.1. 1ª edição, Editora Ribas Vidal, p. 70 – 75, 2002.