

3 Revisão da Literatura

3.1 Matéria orgânica no solo

O conteúdo de matéria orgânica representa um fator muito importante no solo, pois afeta fortemente a sua fertilidade através do aumento da disponibilidade dos nutrientes das plantas, pelo melhoramento da estrutura do mesmo e da capacidade de reter água, e também pela ação de acumulação de fases tóxicas e metais pesados (Stevenson, 1982).

Para McBride (1994), a matéria orgânica em associação com os argilo-minerais, tem uma influência extremamente importante nas propriedades físicas e químicas do solo, que incluem:

- 1- Manutenção da estrutura do poro acompanhada pela melhoria da retenção de água;
- 2- Retenção de nutrientes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , NH^{+4} , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2}) pela troca catiônica;
- 3- Liberação de nitrogênio, fósforo, enxofre e elementos traços pela mineralização e,
- 4- Adsorção de orgânicos potencialmente tóxicos (pesticidas, rejeito industriais, etc...).

O teor de matéria orgânica no solo (MOS) dentre suas outras variáveis, é o fator que melhor representa a qualidade do solo, dentro da sustentabilidade de um sistema agrícola (Mielniczuk, 1999).

Dentre as características do solo capazes de detectar as alterações na sua qualidade, o carbono orgânico ou a matéria orgânica demonstram bastante sensibilidade às perturbações causadas pelos sistemas de manejo (Bayer & Mielniczuk, 1997).

O declínio da matéria orgânica do solo (MOS) ao longo do tempo pode ser um reflexo do sistema de manejo adotado, como: baixa adição de fertilizantes orgânicos, baixa produção de resíduos, excesso de revolvimento, erosão acelerada, e a persistência deste tipo de manejo, conduzirá a uma situação insustentável do ponto de vista econômico ou ambiental (Mielniczuk, 1999).

A matéria orgânica no meio ambiente (solos, sedimentos e água natural) pode ser dividida em duas classes de compostos, material não húmico (proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos e pequenas moléculas, tais como açúcares e amino ácidos) e substâncias húmicas (Kononova, 1966, Rowell, 1994).

Para Theng *et al.*, (1987), a matéria orgânica do solo (MOS) é resultante, principalmente, da deposição de resíduos de plantas (fonte primária) e animais (fonte secundária) em vários estágios de decomposição, além dos organismos, vivos ou mortos, microrganismos e das raízes dos vegetais. Os autores subdividem a matéria orgânica do solo em dois compartimentos: (a) matéria orgânica viva e (b) matéria orgânica morta (**Figura 3.1**).

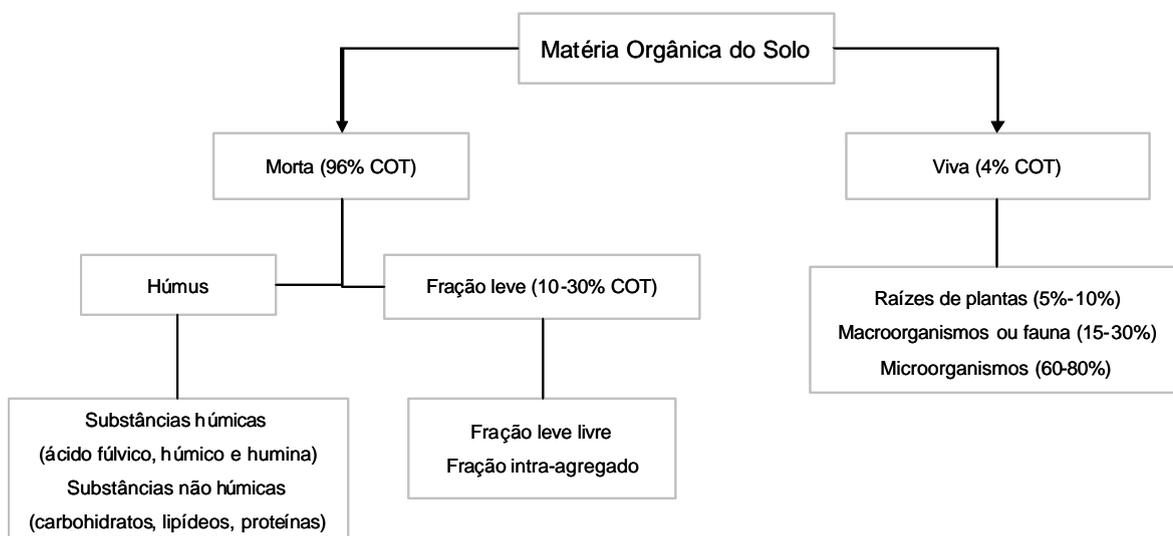


Figura 3.1- Divisão dos compartimentos da matéria orgânica do solo. COT - refere-se a carbono orgânico total. Os valores em parênteses denotam a quantidade relativa ao estoque (Modificado de Theng *et al.*,1987).

3.1.1 Carbono orgânico

O carbono orgânico do solo (COS) é um importante parâmetro indicador da qualidade do solo e da sustentabilidade agrônômica, por causa deste impacto em outros indicadores físico, químico e biológico da qualidade do solo (Reeves, 1997).

A quantidade de carbono orgânico da superfície do solo é altamente variável e influenciado por fatores de formação do solo como o clima, biota, topografia e material originário operando todos em conjunto (Essington, 2003)

Dependendo da sua taxa de transferência no solo, três conceitos de frações de C podem ser distinguidas: ativa-instável e frações ativas-intermediária – que permanecem no solo por anos ou décadas – e refratária ou passiva, matéria orgânica que permanecem no solo por séculos e milênios (Schulze *et al.*, 2000).

Durante a decomposição da matéria orgânica não-humificada (restos de plantas, animais e microrganismos) no solo, uma proporção variável de C orgânico (60-80%) é revertida para a atmosfera como CO₂. Isto é um rápido processo de mineralização que tem lugar durante os primeiros anos. O restante de C não mineralizado sofre lentamente processos de oxidação e, após complexas transformações, torna-se biomassa microbial ou é estabilizado na forma de substâncias húmicas (humificação) (Schulze *et al.*, 2000).

A humificação implica em severas mudanças na estequiometria e complexidade química do material macromolecular conduzindo a substâncias húmicas com resistência acentuada para a mineralização e biodegradação (Tate, 1987).

Estas mudanças não são somente uma consequência da atividade microbial, mas também das transformações induzidas por fatores físicos externos ou físico-químicos, incluindo o fogo (Hatchler & Spiker, 1988).

Os solos e sedimentos frequentemente contêm uma variação física e química de diferentes materiais orgânicos de biopolímeros, tais como

polissacarídeos, lipídios, proteínas e lignina, substâncias húmicas derivadas de biopolímeros, e querogênio maturado diageneticamente e carbono negro relacionado a combustão ou materiais carbonizados (Aiken *et al.*, 1985; Stevenson, 1994).

3.1.2 Substâncias húmicas

As substâncias húmicas constituem a maior fração de matéria orgânica (60-70%) do solo. Elas são geralmente divididas em 3 classes: ácidos fúlvicos que são solúveis em água sob todas as condições de pH, ácidos húmicos que são solúveis em pH>2 e humina que são insolúveis em todas as faixas de pH (Jones & Bryan, 1998).

Segundo Jones & Bryan (1998), as substâncias húmicas são estruturalmente complexas, macromoléculas que tem uma aparência escura, são ácidas e geralmente heterogêneas. Elas são constituídas de carbono, oxigênio e às vezes pequenas quantidades de nitrogênio e ocasionalmente fósforo e enxofre.

Para Kononova (1966); Schnitzer & Khan (1978); Stevenson (1994), a estrutura das substâncias húmicas pode ser descrita como assembléias aromáticas, mas a partir de estudos de espectroscopia de ressonância magnética realizados por Schulten & Schnitzer (1993), propuseram uma estrutura do ácido húmico incorporando grandes porções alifáticas.

Stevenson (1994) ressalta uma classificação com base nas características químicas de solubilidade, que tem como objetivo facilitar a aplicação de técnicas analíticas pela redução da heterogeneidade do material isolado. As frações comumente obtidas incluem ácido húmico, ácido fúlvico e humina, as outras frações são ácido himatomelanico, e ácidos marrons e cinza (**Figura 3.2**).

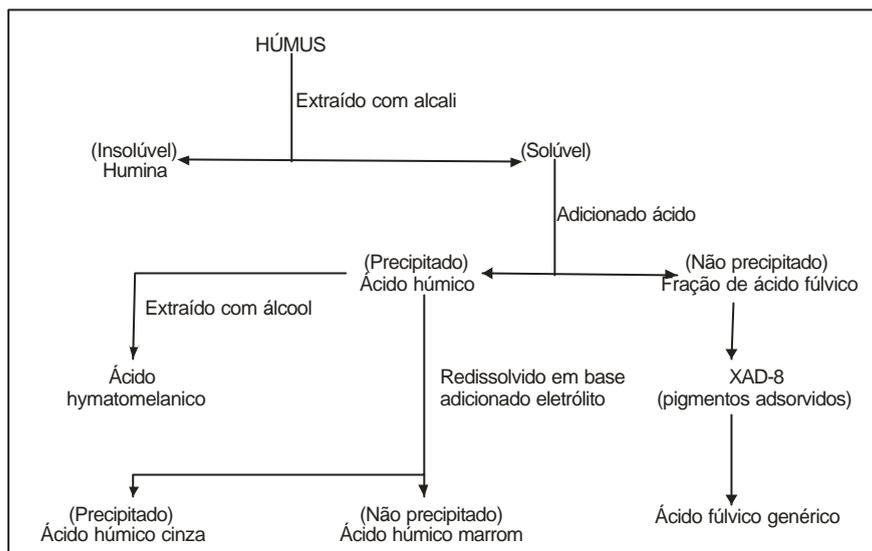


Figura 3.2- Esquema para o fracionamento da matéria orgânica do solo (húmus) a partir de sua solubilidade em meio alcalino ou ácido (Modificado de Stevenson, 1994).

Stevenson (1982) propõem que os húmus são formados a partir de resíduos de plantas e animais pelo decaimento microbial, através de processos de humificação que ocorre nos solos, sedimentos e águas naturais.

Os compostos orgânicos de origem vegetal são geralmente, de natureza complexa, mas de composição elementar conhecida, C, H, O, N, P, S, que fazem parte das unidades estruturais dos tecidos como as proteínas, celuloses, hemiceluse, amido, pectina, lignina e lipídeos (Pinheiro, 2002).

Apesar dos organismos vegetais serem constituídos dos mesmos grupos de substâncias (proteínas, carboidratos, ligninas e outros componentes) essa proporção varia muito, influenciando na velocidade de humificação, se decompõem mais rapidamente, quanto maior o conteúdo de carboidratos e proteínas e menor os componentes estáveis (lignina) (Kononova, 1982).

Existem vários mecanismos de humificação propostos incluindo reação envolvendo a lignina (Kononova, 1966), polifenóis (Kononova (1966), Flaig *et al.*, (1988)), e condensação de amino-açúcares (Stevenson, 1982).

Dado o conteúdo substancial de resíduos aromáticos e alifáticos presentes nos húmus e o conteúdo relativamente pequeno de grupos ionizáveis carboxílicos, os húmus são facilmente agregados e precipitados durante a

neutralização. Eles exibem propriedades características de partículas coloidais em solução ácida e em presença de íons metálicos (Jones & Bryan, 1998).

3.1.3

Fracionamento físico da matéria orgânica do solo

Vários estudos através de métodos de extração e fracionamento das substâncias húmicas da matéria orgânica do solo têm sido feitos para entender melhor parâmetros como: a pedogênese, a melhoria das propriedades físicas do solo, as interações organo-minerais, a diminuição da fixação do carbono, e o impacto da agricultura na qualidade do solo (Roscoe & Machado, 2002).

Os métodos físicos são considerados menos destrutivos e mais relacionados com a função e estrutura da MOS *in situ*, do que os métodos químicos (Christensen, 1992, 1996, 2000; Feller *et al.*, 2000)

Feller & Beare (1997), fizeram uma pesquisa sobre o controle físico da dinâmica da matéria orgânica do solo de regiões tropicais. Eles citaram duas prováveis razões para a utilização do fracionamento físico:

a) ácidos húmicos e fúlvicos apresentam baixa taxa de transformação, dificilmente relacionados com processos de curto prazo (dias a décadas) normalmente estudados em solos cultivados;

b) As extrações alcalinas/ácidas feitas no fracionamento químico são altamente seletivas e ligadas à solubilidade dos compostos orgânicos. Isso acarreta a extração de compostos semelhantes de compartimentos ou reservatórios (dinâmico e funcionais) da MOS completamente diferentes.

O fracionamento físico possibilita a separação de reservatórios da MOS mais relacionados com a suas características e dinâmicas no estado natural, ou seja, relaciona a MOS com a agregação e estabilidade de agregados ou ainda, quantifica os compartimentos da MOS visando estudos sobre a dinâmica da mesma (Roscoe & Machado, 2002). Para Christensen (1992), o fracionamento físico enfatiza o papel das frações minerais na estabilização e transformações da MOS.

O fracionamento físico tem se mostrado promissor na distinção dos comportamentos de carbono sujeitos à influência do manejo e na identificação

do mecanismo de controle físico da matéria orgânica, caracterizando também as relações entre matéria orgânica e a agregação em macroagregados e microagregados (Feller *et al.*, 2000)

Os procedimentos usados no fracionamento físico têm como embasamento teórico modelos descritivos do arranjo espacial das partículas minerais e orgânicas no solo.

Dependendo do grau de associação com a matriz do solo, a MOS pode estar livre ou fracamente associada às partículas de solo (matéria orgânica não complexada-MONC). Podem também estar fortemente ligada às partículas minerais, formando complexos organo-minerais (COM), que podem ser primários, resultante da interação direta das partículas minerais primárias e compostos orgânicos. Os COM-primários agrupam-se formando agregados ou COM-secundários, podendo ocorrer o aprisionamento de parte da MONC no interior dos COM-secundários, dividindo-os em MONC-livre (livre na superfície ou entre os agregados) e MONC-oclusa (dentro dos agregados em locais pouco acessíveis a microbiota) (Chistensen 1996, 2000).

A matéria orgânica presente nos reservatórios (MONC-livre, MONC-oclusa e COM-primário) está disponível para a micro biota em diferentes graus dependendo dos mecanismos específicos de proteção e estabilização.

Segundo a classificação de Golchin *et al.* (1994), a fração leve intra-agregada ou oclusa possui uma ciclagem mais lenta e sofre menor influência do manejo. A fração leve livre consiste de um comportamento transitório entre os resíduos vegetais e a matéria orgânica humificada e estabilizada, grande parte da população microbiana e da atividade enzimática está associada a esta fração (Gregorich & Ellert, 1993).

Os métodos de fracionamento físico visam à separação da matéria orgânica presente nos reservatórios tentando quantificar e caracterizar, para isso, são utilizados dois grupos de métodos: os métodos densimétricos, que tem como base a diferença de densidade entre a fração orgânica e mineral e permitem o isolamento e quantificação dos compartimentos mais labéis da MOS. E os métodos granulométricos, que levam em consideração os diferentes tamanhos de partículas e permitem o estudo dos compartimentos mais

humificados e tipicamente mais estáveis às mudanças no ambiente do solo provocada pelo manejo (Feller & Beare, 1997).

O fracionamento por granulometria, pode ser empregado para a separação de COM-secundários (agregados de diferentes classes de tamanho), ou para a separação de COM-primários, definidos em função de classes texturais: areia, silte e argila (Roscoe & Machado, 2002).

3.2 Micromorfologia dos solos

A micromorfologia é um estudo muito útil no estudo da gênese do solo e na avaliação e no monitoramento de diversas práticas agrícolas. A descrição das características dos solos referentes aos seus constituintes e estruturas como os tipos de poros, a distribuição dos grãos minerais e os vestígios de atividade biológica são os parâmetros utilizados neste estudo.

Podem-se distinguir os diferentes tipos de poros ou vazios através dos tons de azul proveniente da impregnação com material colorido. Os poros podem ser oriundos da atividade biológica que tem forma de canais e cavidades ou aqueles resultantes do empilhamento dos microagregados (poros interagregados) e os poros internos dos agregados (poros intra-agregados). Outros aspectos micromorfológicos também são descritos como o esqueleto, que é constituído principalmente de grãos de minerais, e o plasma (argilominerais) que provém da alteração dos minerais primários (Castro, 2002).

O processamento e análise digital de imagem são técnicas que auxiliam a micromorfologia fornecendo resultados de porosidade e permeabilidade, além de possibilitar a observação das alterações possíveis que relativas ao manejo e evolução natural da microestrutura do solo (Castro, 2002)

Os primeiros a trabalhar com micromorfologia dos solos foram Swanson e Peterson em 1942. Dorronsoro (1998) relata que a partir destas primeiras pesquisas, a micromorfologia veio se desenvolvendo bastante ganhando impulso na década de 60 com os estudos realizados por Kubiena e seus colaboradores.

Bullock *et al.* (1985) discutem a importância do estudo micromorfológico na descrição dos diferentes tipos de sistemas de macroporos e a influência que eles têm no maior impacto na movimentação de solutos e água. Para a agricultura a caracterização através da impregnação do solo é um importante incremento para o melhor entendimento de como ocorre a contaminação das águas seja por pesticida ou nitratos e como alcançam as águas subterrâneas Bullock *et al.* (1985).

3.3 Classificação e formulação dos pesticidas

As substâncias químicas usadas para destruir algumas espécies de pragas são chamadas de pesticidas. Os pesticidas consistem de uma mistura de ingredientes ativos, aqueles que têm atividade pesticida e ingredientes inativos (inerte). A formulação final do pesticida é indicada para o uso direto ou após a diluição com solventes (água ou petróleo) ou com outros carreadores (sílica ou silicatos) (Waxman, 1998).

Existem muitos tipos de formulação de pesticidas disponíveis à venda, a razão para isto é que a química dos ingredientes ativos impõem qual formulação é possível. Diferentes formulações oferecem diferentes vantagens, tais como, uma formulação pode ser melhor para uma dada aplicação (Waxman, 1998).

Dependendo do propósito para qual ela é usada, os pesticidas são divididos nos seguintes grupos: acaricidas, algicidas, antisepticas, arborecidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas entre outros (Melnikov, 1971).

(Tabela 3.1)

Tabela 3.1-Esquema de classificação dos grupos de pesticidas segundo a praga combatida. (Compilado de Waxman, 1998).

Grupo de pesticidas	Pestifícios controlados
Acaricidas	Ácaro, aranhas, carrapato
Avicidas	Pássaros
Bactericidas	Bactérias
Fungicidas	Fungo
Herbicidas	Erva daninha
Inseticidas	Insetos
Miticidas	Minúsculo parasita
Moluscocidas	Caracol, lesma
Nematicidas	Nematóides
Pesticidas	Peixe
Predadoras	Vertebrados
Rodenticidas	Rodedores

Destes, os compostos mais usados na agricultura são os herbicidas, inseticidas e fungicidas. A **tabela 3.2** apresenta a classificação dos pesticidas quanto à natureza da praga combatida e o grupo químico.

Tabela 3.2-Classificação quanto à natureza da praga combatida e o grupo químico a que pertence dos principais pesticidas (Modificada de Carvalho, 2005).

Classificação quanto à natureza da praga controlada	Classificação quanto ao grupo químico	Exemplos (produtos/substâncias/agentes)
Inseticidas (controle de insetos)	Inorgânicos	Fosfato de alumínio, arsenato de cálcio
	Extratos vegetais	Óleos vegetais
	Organoclorados	Aldrin, DDT, BHC
	Organofosforados	Fenitroton, Paration, Malation, Metil-paration
	Carbamatos	Carbofuran, Aldicarb, Carbaril
	Piretróides sintéticos	Deltametrina, Permetrina
Fungicidas (combate aos fungos)	Inorgânicos	Calda Bordalesa, enxofre
	Ditiocarbamatos	Maconzeb, Tiram, Metiram
	Dinitrofenóis	Binapacril
	Organomercuriais	Acetato de fenilmercúrio
	Antibióticos	Estreptomicina, Ciclo-hexamida
	Trifenil estânciao	Duter, Brestam
	Compostos Formilamina	Triforina, Cloraniformetam
Fentalamidas	Captafol, Captam	
Herbicidas (combate às plantas invasoras)	Inorgânicos	Arsenito de sódio, cloreto de sódio
	Dinitrofenóis	Bromofenoxim, Dinoseb, DNOC
	Fenoxiacéticos	CMPP, 2,4-D, 2,4,5-T
	Carbamatos	Profam, Cloroprofam, Bendiocarb
	Dipiridilos	Diquat, Paraquat
	Dinitroanilinas	Nitralin, Profluralin
	Benzonitrilas	Bromoxinil, Diclobenil
	Glifosato	Round-up

Os fungicidas usualmente são divididos em dois grupos principais: aqueles usados para controlar doenças do crescimento das plantas e como sementes desinfetantes que são usadas no pré-plantio para proteger as sementes de várias doenças (Melnikov, 1971).

Segundo Brady & Weil (2003), os fungicidas são usados principalmente no controle de frutas e hortigranjeiros tanto na lavoura, quanto após a colheita dos mesmos, para proteger os produtos contra a deteriorização e o apodrecimento, o que pode ser um risco para o consumidor. A **tabela 3.3** apresenta os principais produtos químicos fungicidas que se encontram disponíveis para a comercialização.

Tabela 3.3- Alguns dos principais fungicidas, seus compostos predominantes e subprodutos que podem ser gerados (Grisolia, 2005).

Compostos Predominantes	Subprodutos
Manconzeb	É um dos fungicidas mais utilizados, pois possui ampla atuação, atuando desde culturas de hortaliças até cereais.
Trifenil Hidróxido de Estanho (TPTH)	Este composto não é apenas utilizado como fungicida, mas também como herbicida e inseticida. Este fungicida apresenta um potencial bem elevado de toxicidade para o meio ambiente.
Hidróxido de Triciclo-Hexil Estanho (CIEXATIN)	A utilização deste produto foi proibida no Brasil no ano de 1987, mas voltou a ser permitido em 1989. Composto de elevado poder biocida e contaminante ambiental semelhante ao TPTH.
Benomyl	Este fungicida pode causar câncer e malformações congênitas.
Carbendazim	Mutação do fungicida Benomyl, ao ser degradado no meio ambiente. Sua meia vida pode durar de 3 a 25 semanas.
Captan	Possui um poder carcinogênico tão elevado que este fungicida deveria ter sua comercialização proibida.
Folpet	É um fungicida utilizado em uma grande variedade de frutas, vegetais e no tratamento de sementes. Não é solúvel em água e provoca lesões nas folhas das plantas devido a sua fitotoxicidade.
Clorotalonil	Fungicida organoclorado, atua sob diversas culturas, como vegetais e frutas. Possui potencial contaminante, sobretudo em meio aquático.
Quintozene – Pentacloronitrobenzeno (PCNB)	Fungicida organoclorado muito utilizado no tratamento de sementes e do solo, contra uma diversidade de fungos, e nas culturas de batata, cebola, tomate e alface. Este composto possui alta persistência no meio ambiente (mais de três anos). Em contato com o ser humano costuma acumular-se no tecido gorduroso e é carcinogênico

Os inseticidas são divididos de acordo com a sua penetração no organismo do inseto (Melnikov, 1971). E de acordo com a sua estrutura química, em orgânicos e inorgânicos:

Inseticidas orgânicos: Podem ser de origem animal ou sintética. Nos sintéticos, a substância gasosa fosfina é o composto responsável pela exterminação de insetos, ela penetra nos insetos em qualquer de suas fases.

Inseticidas inorgânicos: Apresentam um átomo de carbono na molécula, como compostos de arsênio, flúor e enxofre. Estes compostos estão em desuso ou uso muito restrito.

Na **tabela 3.4** são apresentadas alguns dos principais inseticidas organofosforados e carbamatos utilizados na agricultura, sua ação e o impacto que pode ser gerado pelo seu uso (Grisolia, 2005).

E os herbicidas são divididos de acordo com a sua ação nas plantas em: não seletivos, agindo em todas as espécies de plantas e os seletivos, perigos somente para algumas espécies de plantas e seguros para outras (Melnikov, 1971). A **tabela 3.5** apresenta de forma resumida os compostos predominantes e o subproduto gerado pelo uso de alguns herbicidas (Grisolia, 2005).

Tabela 3.4- Alguns dos principais inseticidas, seus compostos predominantes e subprodutos que podem ser gerados (Grisolia, 2005).

Inseticidas organofosforados	
Compostos Predominantes	Subprodutos
Acefato	Inseticida muito utilizado na horticultura e em diferentes culturas comerciais, possui baixo nível de toxicidade para mamíferos.
Dimetoato	Seus riscos à saúde superam seus benefícios na produtividade agrícola
Cloropirifós	Inseticida não persistente, e o produto da degradação é menos nocivo que o produto original, contudo é perigoso para a espécie humana, principalmente para os aplicadores da solução.
Monocrotofós	Possui grande grau de toxicidade para mamíferos e para humanos.
Metil paration	Este inseticida está sob sérias restrições de uso em países como Finlândia, Rússia e Hungria, devido à sua toxicidade. Atinge: o sistema imune, o hematológico e causa má formação fetal.
Inseticidas Carbamatos	
Compostos Predominantes	Subprodutos
Carbofuran	Composto usado também como inseticida, podendo ser aplicado em uma variedade de culturas agrícolas. Tem ação sistêmica, e sendo elevado seu uso tem o poder de contaminação do ar, do solo, e das águas (superficiais e subterrâneas). Nos últimos 20 anos seu uso tem sido contínuo e intenso o que tem acarretado muitos episódios de contaminação tanto animal como humana. Sua potencialidade tóxica é bastante elevada, assim é preciso muito cuidado ao aplicar este produto para evitar episódios de contaminação.
Aldicarb	Produto de elevada toxicidade por via oral e pela epiderme, assim como os organofosforados. Esse composto é classificado como extremamente tóxico. Em países subdesenvolvidos são comuns os casos de contaminação humana (animal) pelo consumo de alimentos contaminados por este composto

Tabela 3.5- Alguns dos principais herbicidas, seus compostos predominantes e os subprodutos que podem ser gerados (Grisolia, 2005).

Compostos Predominantes	Subprodutos
Arsenicais: Metano Arseniato de Sódio (MSMA)	Herbicida derivado do arsênio que pode ocorrer na forma orgânica ou inorgânica. Os agricultores expostos aos agrotóxicos arsenicais desenvolvem câncer. Apesar da periculosidade destes compostos, esses produtos ainda são comercializados no Brasil, visto que o IBAMA os classifica como de toxicidade aceitável.
Alaclor e Acetoclor	Herbicida à base de cloroacetoanilidas, podem apresentar efeitos genotóxicos em algumas espécies vegetais, entretanto este efeito contrário varia conforme o tipo de solo.
Grupo das Triazinas	As triazinas atuam impedindo a fotossíntese, levando a planta à morte por falta de energia. Os herbicidas que possuem este composto possuem um alto poder de contaminação do meio. Devido ao seu potencial de lixiviamento e escoamento, elevada persistência nos solos, solubilidade baixa em água, entre outros. Esses compostos costumam contaminar com grande frequência o lençol freático, Os compostos formados por este princípio ativo são: Ametrina, Atrazina, Cianazina e Simazina.
Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D)	Este ácido e o 2,4,5-triclorofenoxiacético combinados foram amplamente utilizados como desfolhates. O 2,4-D é um herbicida muito usado no controle de ervas daninhas latifoliadas. A combinação do 2,4-D com o 2,4,5-T formou o “agente laranja” veneno muito usado na Guerra do Vietnã.
Glifosato	É um herbicida não seletivo, atua depois de ser absorvido pelo vegetal. Tem persistência moderada, de mais ou menos 47 dias, é absorvido com facilidade pelo solo, assim não sofre lixiviamento em superfície

3.3.1 Efeito dos pesticidas sobre o meio ambiente

Pesticidas são usados inadequadamente contribuindo para a degradação do meio ambiente e para o aumento dos casos de intoxicação ocupacional. Dos países da América Latina, o Brasil aparece como o maior mercado consumidor de agrotóxicos, aproximadamente 50% da quantidade comercializada (Funcap, 2005).

O solo é o meio mais atingido pelos efeitos causados pelos pesticidas. É difícil determinar o que ocorrerá quando agroquímicos entram em contato com o solo devido às variações físico-químicas dos pesticidas.

Sete possíveis destinos dos pesticidas no solo são apresentados por Brady & Weil (2003):

- 1- Os pesticidas poderão ser volatilizados na atmosfera, sem nenhuma modificação química. Esta volatilização pode ser responsável pelo aparecimento de produtos químicos distante do local onde foi aplicado;
- 2- Os pesticidas podem ser absorvidos pelo solo. Absorção é determinada pelas características do solo e dos pesticidas, bem como da quantidade de matéria orgânica presente no solo. Este assunto será melhor discutido posteriormente;
- 3- Os pesticidas podem se infiltrar no solo, na forma líquida ou de solução e ser perdidos por lixiviação. A movimentação da água pode ajudar a lixiviação, que é maior em solos arenosos;
- 4- Poderão sofrer reações químicas dentro e fora do solo. Posteriormente ao contato com o solo, mesmo sem a interferência de organismos;
- 5- Poderão ser fragmentados pelos microrganismos, através do metabolismo microbiano presente no solo;
- 6- Eles poderão ser carregados para dentro de rios na superfície *runoff*;
- 7- Poderão ser absorvidos por plantas ou animais presentes no solo e entrar na cadeia alimentar (**Figura 3.3**).

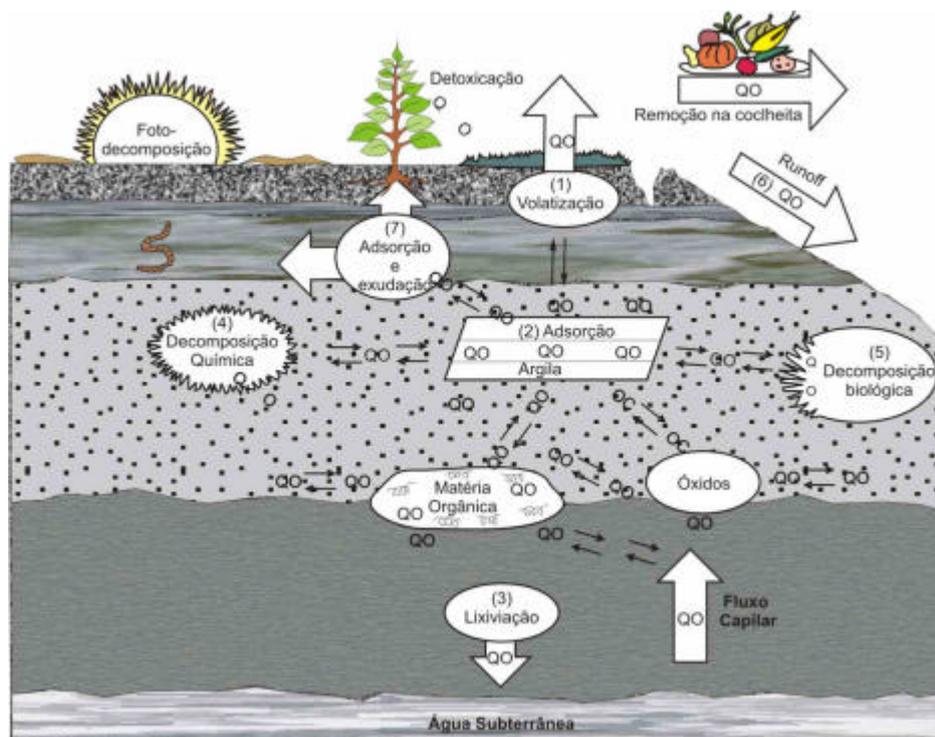


Figura 3.3-Os possíveis destinos dos pesticidas e os processos que afetam a sua dissipação deles no solo (Compilado de Brady & Weil, 2003).

Outro efeito dos pesticidas no meio ambiente é a sua persistência, que pode variar de semanas a anos para sair do solo. A persistência destes produtos químicos no solo é uma rede de resultados de todas as suas reações, movimentos e degradações.

Mido (2000), denomina persistência de um pesticida o tempo necessário para que 75 a 100% do composto não seja mais encontrado no local de aplicação e apresenta uma classificação dos pesticidas por tempo de permanência no ambiente:

Não persistentes ou ligeiramente residuais: São os inseticidas organofosforados, carbamatos e piretróides;

Moderadamente persistentes ou moderadamente residuais: herbicidas derivados da uréia;

Persistente ou altamente residuais: inseticidas organoclorados.

A classificação de acordo com toxicidade é baseada na dose letal 50 (DL₅₀), que é um valor estatístico que determina a quantidade de veneno em mg/kg de peso corporal necessária para matar 50% da amostra populacional em estudo por intoxicações agudas, estes valores são extrapolados para humanos a partir do peso (CETESB, 2005).

No Brasil, todos os produtos com pesticidas devem apresentar, no rótulo, a cor correspondente à classe toxicológica, conforme a **tabela 3.6** abaixo:

Tabela 3.6- Apresenta as classes indicativas de toxicidade dos pesticidas, segundo o Ministério da saúde.

Classe	Faixa	Classificação do Produto
I	Vermelha	Extremamente tóxico
II	Amarela	Altamente tóxico
III	Azul	Medianamente tóxico
IV	Verde	Pouco tóxico

3.4

Interação pesticida e solo

3.4.1

Sorção e desorção

Os solos são sistemas heterogêneos naturais, compostos de material orgânico e inorgânico, na qual são muito sensíveis a fatores ambientais. A principal característica da superfície é uma consequência do efeito da interação entre os constituintes orgânicos e inorgânicos, essas dinâmicas são governadas pelo ecossistema, e estes processos mudam as propriedades termodinâmicas do solo (Gu *et al.*, 1994).

Uma importante propriedade do solo está relacionada a presença de argila e da capacidade de troca catiônica dos argilominerais. Vários fatores influenciam no comportamento de íons na superfície, tais como, pH, estrutura da superfície, as características de concentração das espécies, reações de oxidação e redução, bem como o tempo de interação (Critter & Aioldi, 2003).

A sorção é um fenômeno físico-químico que se refere aos processos de retenção de forma geral, sem distinção aos processos específicos de adsorção, absorção ou precipitação (Regitano *et al.*, 2001).

A adsorção e a dessorção são processos que ocorrem na superfície, e este tipo de investigação proporciona informações no que concerne a seletividade e migração de íons no solo. O processo de adsorção se refere a acumulação de material na interface da solução sólido/líquido (Crittter & Airoldi, 2003).

Vários tipos de mecanismo acontecem simultaneamente nas interações adsorptivas entre solo e cátions. Complexos solúveis na solução do solo podem ser formados pela interação da esfera interior devido ao contato direto entre o grupo central e o ligante no complexo formado, ou pela interação da esfera exterior quando moléculas de água são colocadas entre o grupo central e o ligante, para formar complexos solvatados (Kowaska *et al.*, 1994).

A adsorção é um processo físico-químico, que ocorre quando moléculas de pesticidas são atraídas para a superfície da matéria sólida ou para a matéria orgânica do solo por mecanismo químico ou físico, tais como reações de coordenação, interações por transferência de cargas, trocas iônicas, forças de Van der Waals, ligações covalentes ou interações hidrofóbicas (Lavorenti *et al.*, 2003).

O processo de adsorção de cátions é importante para determinar a disponibilidade para plantas e seu movimento através do solo. A biodisponibilidade de um elemento é determinada pela competição entre o sistema de raízes das plantas, a solução do solo e a fase sólida do solo (Crittter & Airoldi, 2003).

A dessorção estabelece o equilíbrio no sistema do solo e dá informação sobre a reversibilidade das reações, na qual está associada com a superfície do solo. Em muitos casos, o complexo formado entre os íons e os compostos orgânicos do solo pode aumentar as camadas na matrix (Patzko & Dékany, 1993).

Em princípio, após a fase de equilíbrio alcançada, os meios heterogêneos contêm íons trocáveis em quantidade equivalentes. Mas, isto não é o comportamento geral, devido a preferência de mudança de certos íons.

Se um cátion trocável está em contato com uma solução aquosa de dois cátions diferentes, a preferência de troca por um dos cátions depende se a diferença esta na sua energia livre de hidratação ou na energia eletrostática de interação com a predominância de locais de cátions trocáveis (Reichenberg, 1966 *apud* Critter & Aioldi, 2003).

3.4.2

Sorção de substâncias húmicas no solo

A matéria orgânica tem um papel importante na troca de íons. A fração de matéria orgânica no solo é formada por uma variedade de compostos com polaridade ou grupo aromático característico, que pode contribuir para a mobilidade de espécies de íons na solução do solo e também para a deposição delas na superfície do solo. A variedade de funções orgânicas favorece a interação com cátions para formar complexos de distinta estrutura e estabilidade (Critter & Aioldi, 2003).

A natureza heterogênea dos ácidos húmicos e seus agregados coloidais eleva o número potencial de sítios de ligações para uma ampla faixa de materiais de diversas natureza químicas.

No meio ambiente os ácidos húmicos podem ligar íons metálicos dissolvidos de rochas e minerais, interagindo com outros componentes do solo, tais como as partículas de argilas, afetando, deste modo, a estabilidade coloidal, e com isso a estabilidade estrutural do solo e podendo ainda, ligar poluente e biocidas usados na agricultura, inibindo deste modo o seu transporte no meio ambiente (Jones & Bryan, 1998).

Este fato é discutido por Stevenson (1994), que ressalta a alta correlação entre a matéria orgânica e o conteúdo de argilominerais em muitos solos. Alguns tipos de substâncias húmicas servem de ligação para unir partículas de solo, formando assim agregados estáveis. Pesticidas de vários tipos são retidos,

tornando-se inativos, quando adsorvidos pelas argilas, e pelos materiais orgânicos.

Os argilominerais de maior importância no solo podem ser agrupados em quatro categorias: montmorilonita, illita, caulinita e vermiculita. As fontes negativas da bordas dos argilominerais são devido a dissociação do próton H⁺ exposto do grupo OH. Isto é possível por que os átomos de oxigênio presente nas bordas estão em contato com átomos numa razão 1:2 Si ou Al.

Os hidrogênios do OH tetraedral (que está associado com Si) se dissociam mais que o OH octaedral (que está associado com Al). Como isso dependendo do meio, a dissociação é fortemente dependente do pH (Stevenson, 1994).

Discretos sítios positivos são possíveis nas bordas das argilominerais, particularmente em pH baixo, através da protonação de grupos de OH.



Em estado natural a superfície das argilas é hidratada. Esta superfície aquosa acredita-se ser menos densa (mais ordenada) que a superfície normal.

3.4.3 Sorção de pesticidas no solo

O processo de sorção depende fortemente das características químicas intrínsecas do pesticida, pois a sorção de pesticidas ácidos, básicos ou catiônicos é influenciada pelo pH do solo, aumentando ou diminuindo as forças de atração entre as moléculas do pesticida e as moléculas dos constituintes da matéria orgânica ou da matéria sólida do solo (Nicholls & Evans, 1991a; Nicholls & Evans, 1991b)

A sorção dos pesticidas iônicos é fortemente dependente do conteúdo de carbono orgânico do solo, pois a matéria orgânica do solo é constituída por inúmeras substâncias quimicamente ativas que contribuem para isso (Briggs, 1981).

O aumento da sorção é diretamente proporcional ao acréscimo da superfície específica, a qual é função do decréscimo do tamanho das partículas do solo, que tendem a ter uma grande carga comparada à sua superfície específica (Freeze & Cherry, 1979)

Solos que contém grande quantidade de partículas coloidais como as argilas, exibem uma alta capacidade para sorver pesticidas em sua superfície. A superfície específica da matéria sólida do solo é um sítio importante para o processo de sorção, principalmente para os pesticidas polares em solos com baixo conteúdo volumétrico de matéria orgânica (Helling *et al.*, 1971)

A adsorção e dessorção de moléculas orgânicas no solo são controladas pelas propriedades químicas das moléculas e pelas propriedades superficiais dos solos. As propriedades relevantes de adsorção orgânica são relatadas por (McBride, 1994; Stevenson, 1994) como:

- 1- Natureza dos grupos funcionais anexados às moléculas, tais como, alcoólico (-OH), cetônico (>C=O), ácido carboxílico (-COOH), ou amina (-NH₂);
- 2- Acidez ou basicidade do grupo funcional;
- 3- Tamanho e forma da molécula;
- 4- Polaridade e mudança da molécula, na qual tende a alterar o comportamento dos grupos funcionais;
- 5- Polarizabilidade de moléculas, e
- 6- Presença e magnitude de moléculas insaturadas, na qual afeta o balanço liofílico-liofóbico.

Estas propriedades determinam a solubilidade da molécula em água, e a tendência das moléculas de se adsorver na superfície do solo, que podem ser de natureza física ou química. A polaridade e a carga é uma propriedade usada para classificar as moléculas orgânicas, como mostra a **Figura 3.4**.

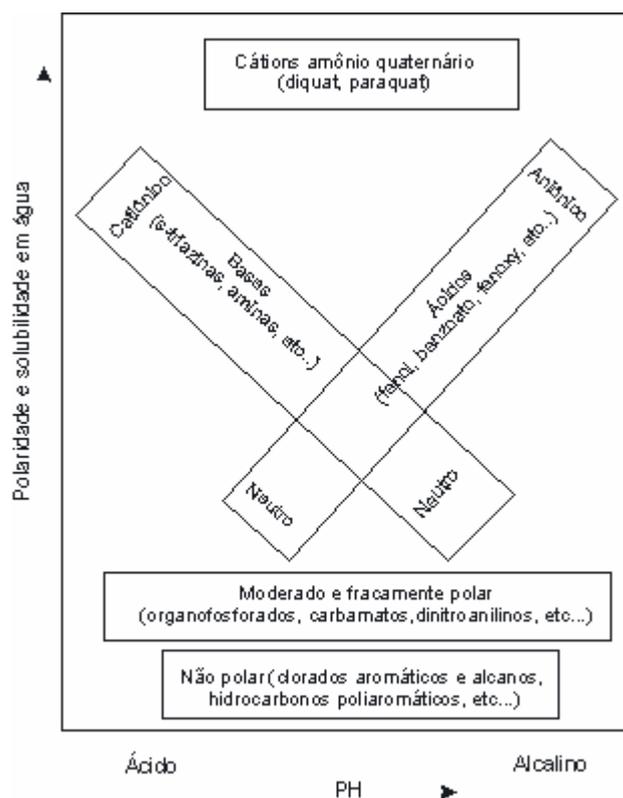


Figura 3.4- Classificação de compostos orgânicos com bases na sua polaridade e carga (Compilada de McBride, 1994).

A superfície de solos orgânicos e minerais (adsorventes¹) pode adsorver moléculas orgânicas (adsorbato²) fracamente ou fortemente, dependendo da força de interação adsorbato-adsorvente. Interação forte é indicativo de adsorção química, ou quimisorção, na qual ligações covalentes ou eletrostática, se forma entre as moléculas e a superfície (McBride, 1994).

Uma adsorção fraca, por outro lado, é característica de adsorção física, onde a interação da ligação não é muito energética (tipicamente <10Kcal/mole de adsorbato) (McBride, 1994).

Stevenson (1994) faz uma consideração para algumas sorções de classes específicas de compostos orgânicos, como: ácidos orgânicos, cátions orgânicos, amina e amino-ácidos e molécula polar não aniônica.

¹ Adsorvente: Composto que faz o processo de adsorção

² Adsorbato: Composto que é adsorvido no solvente.

3.4.4

Reações da matéria orgânica envolvendo pesticidas no solo

A matéria orgânica tem um papel importante na adsorção de pesticidas no solo. A adsorção depende das propriedades físicas e químicas dos pesticidas, natureza da matéria orgânica, e das propriedades do solo (conteúdo de matéria orgânica, tipo e quantidade de argila, pH, tipo de ânions trocáveis). A fração orgânica do solo também tem um potencial para promover a degradação não biológica de certos pesticidas (Stevenson, 1994).

Informações de como os pesticidas reagem com a matéria orgânica do solo pode fornecer uma base para o seu uso efetivo, bem como, reduzir efeitos indesejáveis de carreamento, contaminação do meio ambiente.

Stevenson (1994), relata vários aspectos da química da matéria orgânica que requer considerações para o destino dos pesticidas no solo:

3.4.4.1

Matéria orgânica *versus* argilominerais como adsorvente

A matéria orgânica e os argilominerais são componentes do solo que implicam na adsorção de pesticidas. Mas, individualmente os seus efeitos não são facilmente entendidos, por esta razão é que em muitos solos a matéria orgânica está intimamente ligada a argila. Portanto, dois tipos de superfícies adsorventes estão normalmente disponíveis para os pesticidas, argila-húmus e somente argila.

O argilomineral e a matéria orgânica funcionam mais como uma unidade só e a contribuição relativa de superfícies orgânicas e inorgânicas para adsorção dependerá da extensão da camada de argila em contato com a substância húmica (**Figura 3.5**).

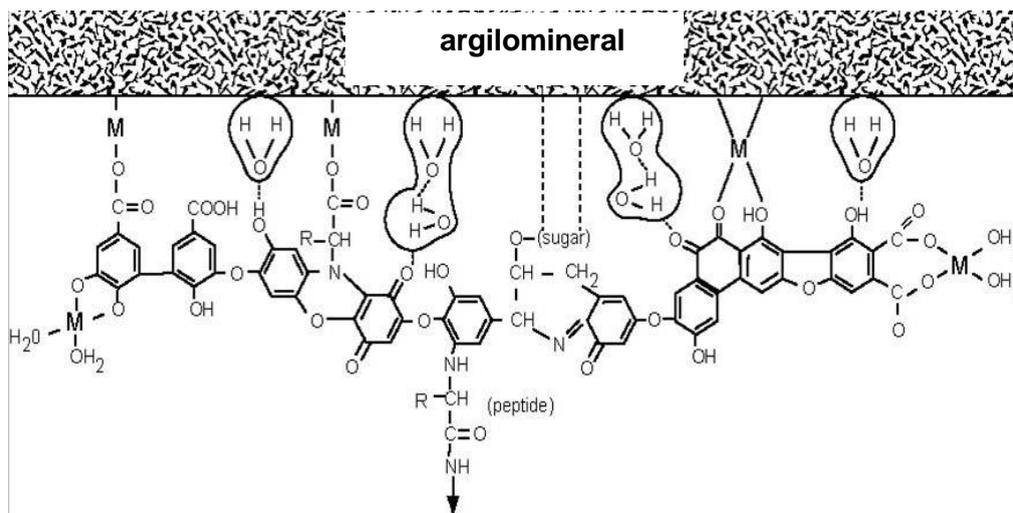


Figura 3.5- Ilustração esquemática da interação do complexo húmus-argila no solo. (Compilado de Stevenson, 1994)

Walker & Crawford (1968) citado por Stevenson (1994), sugerem que em altas concentrações de matéria orgânica a adsorção ocorre principalmente na superfície orgânica, mas a quantidade de matéria orgânica requerida para cada camada de argilominerais varia de um solo para outro e dependerá do tipo e quantidade de argilominerais presente no solo.

Para solo com a mesma quantidade de argilominerais e matéria orgânica, a contribuição de matéria orgânica será alta quando o argilomineral predominante é caulinita e menor quando for montimorilonita.

Bailey & White (1964) citado por Stevenson (1994), demonstraram que a capacidade de adsorção de um herbicida pelas argilas segue a seguinte ordem : montimorilonita > ilita > caulinita.

3.4.4.2 Diferentes qualidades de matéria orgânica no solo

Diferentes composições de matéria orgânica podem ter efeitos diferentes nas correlações do conteúdo de matéria orgânica e a retenção de herbicidas. Os estudos feitos por Hayes *et al.* (1968) *apud* Stevenson (1994), sugerem que ácidos fúlvicos podem ser menos efetivos adsorvendo de herbicidas s-triazina que ácidos húmicos. Já éter e álcool extraídos de componentes da matéria

orgânica do solo (gordura, cera e resina) têm uma capacidade pequena de adsorver atrazina (Dunigan & McIntosh, 1971 *apud* Stevenson, 1994).

3.4.4.3

Papel especial do ácido fúlvico

Por causa do baixo peso molecular e alta acidez, ácidos fúlvicos são mais solúveis que ácidos húmicos, e eles podem ter uma função importante para a transformação dos herbicidas. Primeiro agindo como agentes transportadores de certos pesticidas no solo e águas naturais. Substâncias húmicas solúveis podem agir como agentes carreadores de xenobióticos no meio ambiente aquático.

Segundo Ballard (1971) *apud* Stevenson (1994), o movimento decrescente de inseticidas DDT em camadas orgânicas de solos de floresta é devido a sua insolubilidade em água, e preferência de substância húmicas. Ácidos fúlvicos por virtude de seu alto conteúdo do grupo funcional, pode catalisar a decomposição química de certos herbicidas.

3.4.4.4

Possíveis reações químicas envolvendo pesticidas e substâncias orgânicas

Existe uma dúvida se a fração orgânica do solo tem o potencial para promover a degradação não biológica de muitos pesticidas. Compostos orgânicos contêm grupos reativos nucleofílicos do tipo que pode ocorrer em ácidos húmicos e fúlvicos (COOH, fenólico-, enólico, heterocíclico-, alifático-OH, semiquinonas e outros) e são conhecidos por produzir mudanças químicas em uma ampla variedade de pesticidas (Stevenson, 1994).

As substâncias húmicas são agentes redutores muito fortes e tem a capacidade de causar uma variedade de reações de redução. Pesquisas com espectroscopia de ressonância de elétrons têm fornecido evidências do papel de radicais livres estáveis em ácidos húmicos e fúlvicos na química dos pesticidas, tais como processo de transferência de carga (elétron doador-receptor).

Piccolo *et al.*, (1992) usando técnica de ERE (espectroscopia de ressonância de elétrons), descobriu que a adsorção de atrazina pelo ácido húmico aumenta com o aumento do tamanho da molécula e é favorecida pelo alto grau de aromaticidade.

3.4.4.5

Ligações químicas dos pesticidas e seus produtos de decomposição

Existem evidências substanciais para indicar que resíduos derivados de pesticidas podem formar ligações químicas estáveis com componentes da matéria orgânica do solo e que tais ligações aumentam grandemente a persistência dos resíduos de pesticidas (Stevenson,1994). Os principais mecanismos são:

- 1- Ligação química, direta, de resíduos à sítios reativos nas superfícies de orgânicos coloidais,
- 2- Incorporação na estrutura de ácidos fúlvicos e húmicos novamente formados durante o processo de humificação.

Os pesticidas de caráter básico, tais como triazina, tem o potencial para formar uma ligação química com constituintes carbonil da matéria orgânica do solo, aqueles contendo o grupo $C = O$, são teoricamente capazes de reagir com constituintes amino.

Considerações e reações conjugadas dos pesticidas com produtos metabólitos têm sido postuladas para constituir uma forma de transformação de pesticidas pelos microrganismos.

Outro fator a se considerar é que a degradação parcial de muito pesticidas pelos microrganismos leva a formação de reagentes químicos intermediários que possa se combinar com compostos contendo amina- ou carbonil- (**Figura 3.6**).

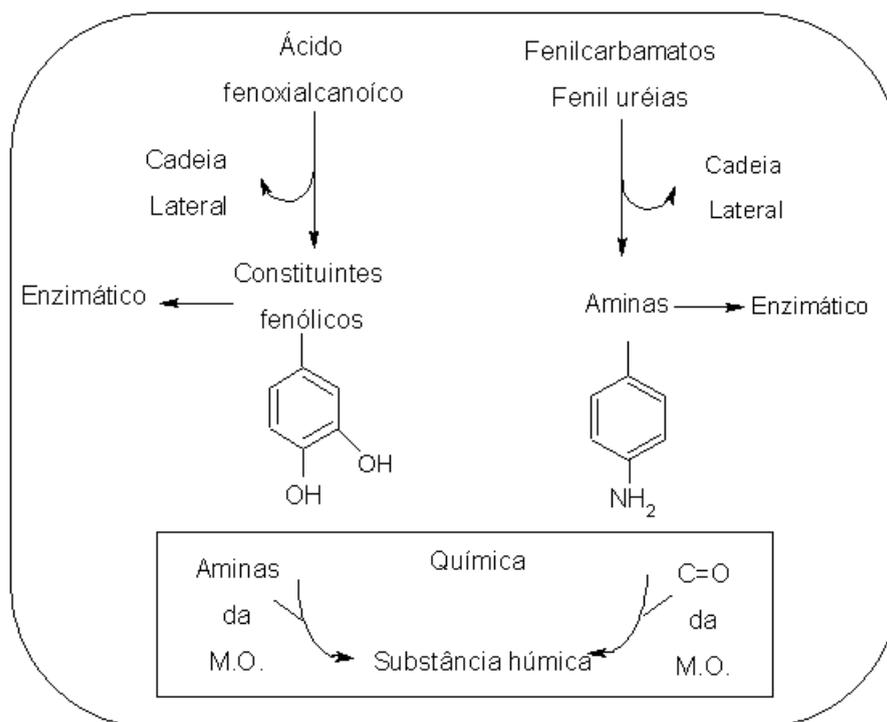


Figura 3.6- Reações químicas entre produtos intermediários da decomposição de herbicidas e os constituintes da matéria orgânica do solo (Compilada de Stevenson, 1994).

Por outro lado aminas (ou cloroaminas) produzidas pela decomposição de tais herbicidas, como acilanídeos, fenilcarbamatos e fenilureas podem reagir com constituintes carbonil da matéria orgânica do solo. A entrada no ciclo do C por este mecanismo pode constituir a forma natural de detoxificação.

Estudos feitos por Barta *et al.* (1970), concluíram que o volume de cloroanilinas liberadas pela degradação parcial de herbicidas fenilamidas torna-se imobilizadas no solo pela ligação química com a matéria orgânica.

3.5 Herbicida 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético)

Dos herbicidas ácidos o 2,4-D se destaca pela sua grande utilização em todo mundo. É utilizado para o controle de ervas daninhas, em diversos tipos de culturas. O 2,4-D pertence ao grupo químico conhecido como compostos fenoxi, na qual é potencialmente tóxico ao homem e tem sido frequentemente encontrado nos reservatórios de água subterrânea na Europa e na América do Norte (Boivin, A. *et al.* 2005a).

Os herbicidas fenoxiacético são compostos de baixa pressão de vapor e relativamente polares, a sua polaridade é associada à formulação, com uma maior polaridade nas formas salinas (Coquart *et al.* 1993).

Os nomes mais comuns de produtos contendo este princípio ativo são relatados por (Amarante Jr. *et al.* 2002) como: Hedonal (Bayer); U46D (BASF); Fernimine, Fernoxone, Agroxone (ICI); Desernone e Netagrone (Rhodia); Weedone e Weedar (Union Carbide). Na região de São Pedro da Serra encontramos o produto DMA*806BR (Dow AgroSciences).

➤ **Modo de Ação**

O herbicida 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) é transportado pelas plantas e se acumula nos tecidos das raízes em crescimento, agindo por inibição do crescimento das ervas (Amarante Jr. *et al.*, 2002)

➤ **Solubilidade**

É pouco solúvel em água na forma de ácido, geralmente a fórmula comercial consiste na forma de sal ou éster que são mais solúveis. Tem boa solubilidade em solventes orgânicos (IPCS-INCHEM, 2006). Segundo Vieira *et al.* (1999) a solubilidade do 2,4-D em água é de 45g/L, mas uma solubilidade de 600mg/L é reportada por Amarante Jr. *et al.* (2002), podendo chegar a 311mg/L em pH 1 a 25°C. Segundo Amarante Jr. *et al.* (2002), esta diferença de solubilidade é devido a formação da espécie não dissociada.

Na **Figura 3.7**, o gráfico mostra que em pH abaixo de 2,6, a maior parte do 2,4-D se apresenta totalmente protonado, em pH 2,6, tem-se 50% das moléculas dissociadas e, a partir deste valor, têm-se predominância da forma dissociada.

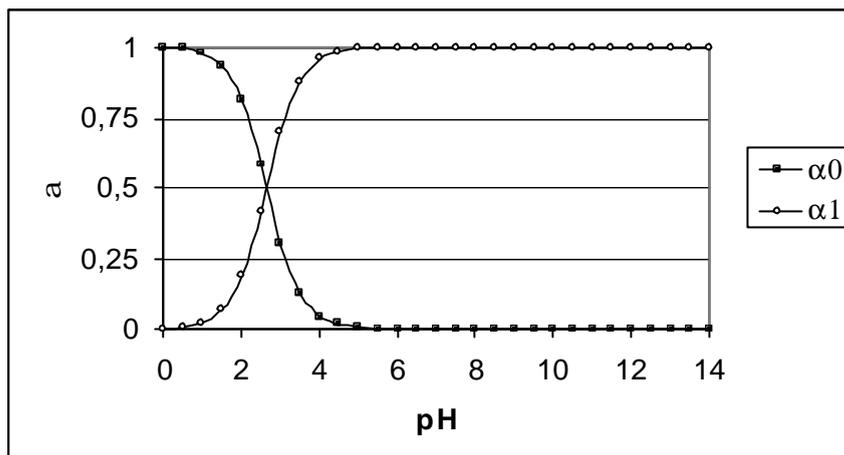


Figura 3.7- Grau de dissociação do 2,4-D em função do pH (α_0 , composto não dissociado; α_1 , composto apresentando dissociação (Compilado de Amarante Jr. *et al.* 2002),

➤ Volatilização

Na fórmula de éster é muito volátil, nas formas de sal e alcalina são menos voláteis e mais apropriadas para o uso segundo a Organização Mundial da Saúde. O potencial de volatilização aumenta com o aumento da temperatura e a mistura do solo e diminui com o conteúdo de M.O. e argilominerais do solo (Helling *et al.* 1971 *apud* Tu *et al.* 2001).

➤ Fotodegradação

A luz tem um papel de foto catalisador de reações químicas como hidrólise, oxidação e redução. No caso do 2,4-D o principal produto de degradação é o 2,4-DCF (diclorofenol). Amarante Jr. *et al.* (2003 a). Johnson *et al.* (1995 a & b) colocam que a taxa de degradação do 2,4-D no solo é relativamente constante, com ou sem a luz do sol, e sugerem que a fotodegradação, não é um processo importante no campo.

➤ Adsorção

Quando o 2,4-D está na forma de sal é solúvel em água e não está fortemente ligado com o solo. Na forma de éster ele tende a se hidrolisar para forma ácida, em condições alcalinas, e não se absorver na partícula de solo em quantidades significantes (Aly & Faust, 1964) *apud* Tu *et al.* (2001).

Para Johnson *et al.* (1995a) a adsorção de 2,4-D aumenta com a matéria orgânica e diminui com o pH. As argilas podem ligar partículas de 2,4-D, mas requer uma alta concentração. Com o aumento da concentração, a percentagem de herbicida adsorvido diminui, possivelmente por causa do número de sítios ligados no solo serem finitos e estarem preenchidos Johnson *et al.* (1995a).

➤ **Decomposição Química**

Geralmente ocorre a degradação via reação química. Os ésteres em meio alcalino se decompõem por hidrólise em compostos ácidos e álcool (Tu *et al.* 2001). Na forma de sal se dissocia para um sal e um ácido no meio ambiente (Smith, 1988) *apud* Tu *et al.* (2001)

➤ **Degradação Microbial**

No solo a degradação de 2,4-D é feita principalmente pela ação microbiana. Hemmett & Faust (1969) *apud* Tu *et al.* (2001), concluíram que a razão disso se dá pelo tamanho da população microbiana e pela concentração de 2,4-D que determina a taxa de degradação do mesmo no solo.

As condições do solo em que a população microbiana se encontra (quente e úmido) facilitam a degradação de 2,4-D. Alguns autores como Oh & Tuovinen, (1991); Smith & Aubin, (1994); Shaw & Burns, (1998), tem relatado que a degradação deste herbicida é mais rápida em solos que foram previamente tratados com 2,4-D, isso porque existe um aumento na degradação microbiana após a primeira aplicação.

➤ **Comportamento no Solo**

A taxa de dissipação no solo depende do tipo de formulação em que 2,4-D foi aplicado, mas em muitos casos as formulações de sal e éster são rapidamente convertida em ácido quando em contato com o solo. Geralmente o tempo de meia-vida é curto, variando de poucos dias a vários meses, mas resíduos podem persistir no solo por até anos (McCall *et al.* 1981).

Como já foi exposto anteriormente a degradação é quase inteiramente feita pelo metabolismo microbiano e algumas condições do solo que maximizam este tipo de degradação como calor, umidade e alto conteúdo de matéria orgânica (Johnson *et al.* 1995a). Em solos secos com baixo conteúdo bacteriano, os fungos

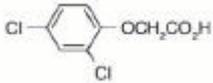
têm um papel importante na degradação (Ou, 1984; Han & New 1994). O tipo de cultivo não influencia na taxa de dissipação, deste modo não tendo um papel importante na degradação de 2,4-D no solo Johnson *et al.* (1995b).

Muitas formulações de 2,4-D não tem uma forte ligação com o solo e por isso o seu potencial de lixiviação na coluna do solo é grande movimentando-se em superfície ou em fluxo de água sub-superficial. A lixiviação de 2,4-D acima de 30 cm é reportada por Johnson *et al.* (1995a).

Amarante Jr. *et al.* (2003 b) estudaram um solo com elevado conteúdo de matéria orgânica que pode ter favorecido a retenção do herbicida 2,4-D diminuindo a sua mobilidade. Em muitos casos a lixiviação não ocorre devido a rápida degradação do herbicida. Onde o 2,4-D não foi lixiviado, o mesmo será mais persistente por causa da população de microorganismos responsáveis pela sua degradação e tenderá a diminuir com o aumento da profundidade (Wilson *et al.* 1997).

O 2,4-D pode também ser perdido através da volatilização. As taxas de volatilização são determinadas pela temperatura e forma molecular do herbicida na superfície do solo, na qual, é determinada primeiramente pelo pH do solo (McCall *et al.* 1981). Em geral solos secos, alcalinos e com alto conteúdo de matéria orgânica terão menos perda por volatilização (Que Hee & Sutherland 1981). A **tabela 3.7** apresenta as características físico-químicas do herbicida 2,4-D.

Tabela 3.7- Características físico-químicas do herbicida 2,4-D.

Algumas Características Químicas - 2,4-D		
Fórmula Química	Persistência	Toxicidade
(2,4-diclorofenox) ácido acético Comercializado na forma de sal, amina e éster (Amarante Jr. <i>et al.</i> 2003 a)	6-8 semanas dependendo da natureza, acidez e quantidade de matéria orgânica (Rosales-Conrado <i>et al.</i> 2002)	DL50 375 mg.kg-1 de massa corporal em ratos (Rosales-Conrado <i>et al.</i> (2002) Classe I (ANVISA)
Solubilidade em água	K _{oc} (mL/gOc)	Tempo de meia-vida
600mg/L a 311mg/L em pH 1 a 25°C (Amarante Jr. <i>et al.</i> 2002)	45 (Andreu, V. & Picó, Y.; 2004)	Aproximadamente de 1 a 5 meses (Vera-Avila <i>et al.</i> 1996)
Fórmula Estrutural	Pressão de Vapor	Perigo
	52.3 Pa a 160 °C (IPCS-INCHEN)	Moderadamente segundo a WHO (World Health organization)
Fórmula molecular	Massa molecular	K _{ow}
C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221 g. mol-1 (Boivin, A <i>et al.</i> 2005)	2.83 log Kow (Boivin, A <i>et al.</i> 2005)
pKa a 25 °C	CAS nº	
2.64-3.31(IPCS-INCHEN, 2001)	94-75-7	

K_{oc}= constante de sorção no solo; K_{ow}= coeficiente de partição octanol-água.

3.5.1 Análise cromatográfica do herbicida 2,4-D

Para o 2,4 D e o MCPA são degradados no solo para derivados fenol, principalmente 2-metilfenol (2-MP), 2-clorofenol (2-CP), 4-clorofenol (4-CP), 2,4 diclorofenol (2,4-DCP) e 4-cloro-2-metilfenol (4-C-2-MP). O monitoramento destes herbicidas e seus metabólitos no solo são importantes para o controle de seus impactos no meio ambiente (Moret *et al.* 2005).

Atualmente existe um aumento no interesse de estudar os produtos de transformação dos pesticidas, porque eles podem estar presentes em nível elevado no solo, muito maior que os próprios pesticidas. Em alguns casos os metabólitos são mais tóxicos, além de apresentar um comportamento diferente que os pesticidas de origem, representando um grande risco para o meio

ambiente, incluindo também o aumento da mobilidade no solo, mesmo quando ele é menos tóxico que os pesticidas de origem, podendo assim, ter potencial para produzir um impacto adverso (Andreu & Picó, 2004).

De maneira geral, o desenvolvimento e a aplicação de metodologias para determinação de pesticidas e seus metabólitos no solo é um desafio. Andreu & Picó (2004), cita que as metodologias desenvolvidas resultam das propriedades inerente do tipo de amostra:

Baixas concentrações do analito no solo requerem métodos de análises altamente sensíveis, adequado para a detecção e quantificação destas espécies neste nível.

A forte ligação do analito no solo, requer técnicas de extração especial e tem um papel crucial na subsequente análise destes compostos. A degradação dos compostos formados pode constituir um complexo extremamente combinado de substâncias.

➤ **Determinação dos pesticidas e seus metabólitos em amostra de solo**

A persistência e a movimentação dos pesticidas e seus metabólitos são determinados por alguns parâmetros tais como: solubilidade em água, constante de sorção no solo (K_{oc}), o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e o tempo de meio vida no solo (DT_{50}) (Aga & Thurman, 2001). Um pesticida é capaz de contaminar as águas subterrâneas se o coeficiente de sorção é baixo, tempo de meia vida longo e a solubilidade em água alta (Barceló & Hennion, 1997). Andreu & Picó (2004), agruparam os pesticidas em 2 grupos diferentes:

a) Pesticidas hidrofóbicos, persistentes e bioacumuláveis que estão fortemente ligados no solo, dentre estes estão os organoclorados DDT, endosulfan, endrin, heptaclor, lindane e seus metabólicos. Muitos destes foram banidos da agricultura, mas seus resíduos continuam presentes.

b) Pesticidas polares que são representados principalmente pelos herbicidas, também incluem carbamatos, fungicidas e alguns metabólitos de inseticidas organofosforados.

➤ Extração de herbicidas em amostras de solo

No caso dos herbicidas ácidos vários procedimentos de extração destes analitos em amostras de solo têm sido relatados (Lopez-Avila, 1999). O mais velho e comum método é a extração Soxhlet. Esta técnica tem muitas falhas como a necessidade de usar grandes volumes de solventes orgânicos e longo tempo de análise (Moret *et al.* 2005). Andreu & Picó (2004) citam também, que esta técnica usa condições dramáticas que quebram a integridade estrutural dos pesticidas termolabéis e de seus metabólitos. Uma alternativa a isto é o uso da extração no Shake mecânico ou ultra-sônica que trabalha em temperatura ambiente (Lopez-Avila, 1999), e utiliza diferentes solventes orgânicos ou uma mistura de água e solventes ou solução alcalina.

Outro método convencional é a extração sólido-líquido (SLE), que é feita com solvente orgânico, mas também consome muito tempo e grandes quantidades de solventes perigosos. A extração sólido-líquido, com solução aquosa alcalina tem se mostrado ser um procedimento rápido e simples para a extração de ácido fenoxiacético e fenol. Mais recentemente, métodos como a extração com fluido supercrítico (SFE), extração com solvente assistido por microonda (MASE) e extração com líquido pressurizado (PLE) tem demonstrado uma importante alternativa aos métodos convencionais, mas os instrumentos têm um inconveniente, pois tem um custo elevado (Moret *et al.*, 2005).

Na **tabela 3.8**, temos uma comparação feita por Andreu & Picó (2004) para estes métodos de extração de herbicidas ácidos mais utilizados, mostrando as vantagens e desvantagens de cada método.

Tabela 3.8- Comparação entre os métodos de extração de herbicidas (Compilado de Andreu & Picó, 2004).

Comparação das técnicas			
Técnica de extração	Características	Vantagens	Desvantagens
Soxhlet LSE (extração sólido-líquido)	Tempo: 3-48 h Amostra: 1-30 g Extratante: 100-500ml Somente solventes orgânicos	Amostra fresca em contato com o solvente durante toda a etapa de extração Não requer filtração após a extração Procedimento bem conhecido Grande experiência no campo da extração por mais de 1 século	Tempo de extração longo Grande consumo de solvente Degradação de alguns pesticidas, como N-metilcarbamato Requer purificação
LSE Descontinua (extração sólido-líquido)	Tempo: 10 min.-18 h Amostra: 1-30g Extratante: 30-200ml Solventes orgânicos, água e misturas Shake ou ultra-som	Múltiplas extrações Trabalha em temperatura ambiente Evitando a degradação de alguns pesticidas	Requer filtração ou centrifugação Grande consumo de solvente Requer purificação
MAE (extração por microondas)	Tempo: 3-30 min. Amostra: 1-10 g Extratante: 10-40 ml Solventes orgânicos, água e misturas	Requer purificação Degradação de alguns pesticidas Múltiplas extrações de amostras simultaneamente	O solvente de extração tem que ser capaz de absorver as microondas Requer purificação Degradação de alguns pesticidas
MASE (extração com solvente assistido por microonda)	Tempo: 10-60 min. Amostra: 1-30 g Extratante: 10-150 ml Somente solvente orgânico	Rápida extração Pequenos volumes de solvente	O solvente de extração tem que ser capaz de absorver as microondas Requer purificação Degradação de alguns pesticidas
PLE (extração com líquido pressurizado)	Tempo: 5-60 min Amostra: 0,4-30 g Extratante: 1-50 ml Solventes orgânicos, água e misturas	Requer purificação Degradação de alguns pesticidas Não requer filtração Sistema automático Acoplamento on-line para CL/SM	Requer purificação Degradação de alguns pesticidas Quando é acoplado on-line, o solvente usado tem um tempo de vida curto

➤ **Purificação de herbicidas extraídos de amostras de solo**

Durante a etapa de extração muitas interferências, principalmente orgânicas, são co-extraídas juntos com o analito alvo. O objetivo da etapa de purificação é remover estas substâncias que podem interferir na identificação e quantificação do analito alvo.

A extração em fase sólida é o método mais utilizado para a purificação dos extratos do solo (Andreu & Pico, 2004; Lopez-Avila, 1999). Um grande número de solventes são usados para isolar compostos orgânicos das soluções extraídas, como: alumina, Florisil, resina de troca iônica, sílica gel, solventes a base de sílica e carbono negro grafitado (Andreu & Pico, 2004).

Moret *et al.* (2005) citam que a extração na fase sólida por meio da convencional ligação de sílica tem sido aplicada para isolar e enriquecer traços de contaminantes orgânicos em amostras ambientais, antes de serem analisadas por técnicas cromatográficas. Herbicidas ácidos são geralmente retidos na sua forma não ionizada em solventes com ligação de sílica. Como os ácidos fenoxiacéticos são altamente ácidos é necessário trabalhar na ordem de $\text{pH} < 2$ para obter a forma protonada, onde pode ser retida pelos solventes de sílica, mas estes solventes não são estáveis nestes valores de pH e, portanto não reprodutíveis e pouco recuperáveis.

Outra interferência encontrada e citada por Moret *et al.*, (2005) e por Andreu & Pico, (2004) é a co-extração de ácidos húmicos e fúlvicos presentes no solo, que causa desvio da linha base. Estes problemas são resolvidos com uma etapa preliminar de enriquecimento do nível dos traços, antes da determinação dos herbicidas e seus metabólitos através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

➤ **Determinação de pesticidas no solo**

A cromatografia gasosa e cromatografia líquida são as técnicas analíticas mais utilizadas para a determinação de diferente classe de pesticidas no solo. Andreu & Pico (2004), sumarizaram em uma tabela as vantagens e desvantagens destas técnicas. A **tabela 3.9** apresenta uma comparação destas técnicas.

Tabela 3.9- Comparação entre as técnicas cromatográficas utilizadas para determinar herbicidas (Compilado de Andreu & Picó, 2004).

Técnica	Vantagens	Desvantagens	Soluções
CG	Alto poder de resolução e habilidade para resolver analitos individuais Alta sensibilidade e boa seletividade com detectores elemento-seletivo	Inadequado para polar, termolabéis e compostos de baixa volatilidade Alto consumo de expensivos, gases altamente purificados	Derivação (freqüentemente usada para glifosato e metabólicos)
CG/SM	Alto poder de resolução e habilidade para resolver analitos individuais Alta sensibilidade e boa seletividade Existência de catálogo de espectros de massa para verificar amostras conhecidas	Inadequado para polar, termolabéis e compostos de baixa volatilidade Alto consumo de expensivos, gases altamente purificados	Derivação (freqüentemente usada para glifosato e metabólicos)
CL-UV	Aplicação para alguns solutos orgânicos independente da sua volatilidade ou estabilidade termal A composição da fase móvel e estacionária são variáveis Baixo custo, simplicidade e larga faixa linear	Eficiência e seletividade de separação insuficiente Grande quantidade de expensivo, tóxico, solvente orgânicos usados como fase móvel Falta de matrix de interferência	Desenvolvimento de mais materiais materiais seletivos e eficiente para a purificação e separação
CL-Fluorescência	Alta eficiência de separação	Poucos compostos são fluorescentes	Derivação (N-metilcarbanato usando o-ftaldeído mercaptoetanol)
CL-SM	Aplicação para alguns solutos orgânicos independente da sua volatilidade ou estabilidade termal A composição da fase móvel e estacionária são variáveis	Afetado fortemente pela matrix de interferência Dificuldade de identificação usando interfaces que provém de ionização Falta de referência espectral	Bom desenvolvimento de separação e purificação das amostras

CG= cromatografia gasosa; CL= cromatografia líquida, SM= espectrometria de massa; UV= ultra violeta visível.