

# **ESTUDO ACERCA DA INTERAÇÃO E DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO COM AGROTÓXICOS**

**Raíssa Ventura Bambirra**

São João del-Rei – 2016

# **ESTUDO ACERCA DA INTERAÇÃO E DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO COM AGROTÓXICOS**

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado no 1º semestre do ano de 2016 ao Curso de Química, Grau Acadêmico Bacharelado, da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para obtenção do título Bacharel em Química.

**Autor:** Raíssa Ventura Bambirra

**Docente Orientador:** Honória de Fátima  
Gorgulho

**Modalidade do Trabalho:** Revisão Bibliográfica

São João del-Rei – 2016

## RESUMO

O trabalho apresenta o estudo de alguns mecanismos que possibilitam as interações entre a matéria orgânica (MO) presente no solo com os agrotóxicos, bem como a dinâmica destes no solo. Para tanto, são consideradas propriedades coloidais da MO e as cargas presentes nesta, além dos aspectos químicos apresentados pelo próprio agrotóxico, tais como, ligações e interações químicas e propriedades físico-químicas (solubilidade em água, pressão de vapor, coeficiente de partição octanol-água, constante da lei de Henry, constante de equilíbrio de ionização do ácido ou base e meia vida ) que propiciam a permanência deste no solo. Levando-se em consideração o fato de que no meio ambiente nenhum fator ocorre de forma isolada, foi de extrema importância trabalhar na contextualização da área de estudo no que diz respeito as condições ambientais já que estas deveriam ser levadas em consideração quanto a destinação final dos agrotóxicos após sua aplicação.

## **SUMÁRIO**

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>5</b>
<b>2. SOLO: AMBIENTE REACIONAL.....</b>	<b>7</b>
<b>3. ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA NO SOLO.....</b>	<b>9</b>
<b>4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.....</b>	<b>11</b>
<b>5. MECANISMOS DE INTERAÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>5.1 Relações de troca catiônica .....</b>	<b>17</b>
<b>5.2 Processos físico - químicos dos agrotóxicos.....</b>	<b>18</b>
<b>5.3 Mecanismos de Interação entre agrotóxicos e MO.....</b>	<b>22</b>
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>27</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>28</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O progresso da agricultura está atrelado a evolução da indústria agroquímica, na medida que essa passou a fornecer insumos químicos, biológicos e mecânicos marcadamente após a II Guerra Mundial. No Brasil, o uso e a comercialização destes insumos se intensificou ao longo dos anos de 1970, com a criação de um parque industrial de insumos voltados à agricultura, resultante da política de substituição de importações, bem como do Sistema Nacional de Crédito Rural em 1965 <sup>1</sup>.

A ineficácia da legislação brasileira na regulamentação dos agrotóxicos\*, como são conhecidos os insumos destinados à agricultura, facilitou o registro dessas substâncias oriundas de outros países, muitas delas já proibidas em diversos países. Apenas em 1989, ano que entrou em vigor a Lei n. 7.802/1989 <sup>3</sup>, que regulamenta a fabricação e o uso dos agrotóxicos na União, foram normatizadas exigências e medidas fundamentais para minimizar os riscos e perigos ao meio ambiente, à saúde do consumidor e aos trabalhadores rurais, que o uso de tais insumos poderiam provocar, conforme prescrito pela Agência reguladora de Vigilância Sanitária e pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis<sup>1</sup> (IBAMA).

Para Pelaez, Terra e Silva <sup>1</sup> (2010, *apud* Silveira 1993), as indústrias produtoras de agrotóxicos consideradas inovadoras buscam aprimorar novas moléculas, com efeitos específicos ou de amplo espectro, de modo a alcançar uma baixa permanência no solo e minimizar os impactos sobre organismos não alvos, bem como uma baixa toxicidade.

A interação da matéria orgânica (MO) presente no solo com compostos orgânicos de origem antropogênica, tais como agrotóxicos, adubos e fertilizantes pode ocasionar uma imobilização, bem como no seu transporte ao longo do perfil e encostas. A ocorrência dessa imobilização se dá pela interação que ocorre com estruturas micelares ou poliméricas da matéria orgânica do solo, Zandonadi <sup>4</sup>(2006, *apud* Wershaw 1993) propõe que resíduos orgânicos de caráter anfifílico (por exemplo, resíduos de polissacarídeos como a hemicelulose e ligninas) em contato com a fração mineral do solo poderiam se rearranjar em estruturas do tipo micelas com a parte

---

\* O Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei 7.802/1989, dispõe em seu artigo 1º, inciso IV, a definição de agrotóxico e afins: “são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”<sup>2</sup>.

hidrofílica volvida para fora e a parte hidrofóbica volvida para dentro. Essa particularidade hidrofóbica estaria encarregada da captura de uma série de compostos orgânicos modificados ou produtos resultantes do metabolismo microbiano, por meio do fenômeno de partição\*, que posteriormente viriam a ser armazenados nesses arranjos estruturais formado pelas SH. O resultado dessa interação pode repercutir em um efeito descontaminante, imobilizador ou facilitador da degradação dos compostos capturados e de todos os materiais resultantes dessa captura<sup>6</sup>.

A intensificação da utilização de agrotóxicos está intimamente relacionada ao processo de modernização/tecnização do campo, ao aumento populacional e consequentemente a maior produção de alimentos, tudo isso relacionado a um “menor custo”. Contudo, a utilização excessiva e por vezes indiscriminada desses produtos, fez com que as preocupações com a contaminação de solos e águas superficiais e subterrâneas, também aumentassem, devido aos efeitos danosos sobre os seres vivos em geral.

O estudo da dinâmica de agrotóxicos no solo e no ambiente visa descobrir as interações moleculares com os componentes do solo de modo a atenuar os efeitos negativos que estes possam causar ao ambiente. E para compreender esse processo faz-se necessário o entendimento de certas propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, tais como solubilidade em água, pressão de vapor, coeficiente de partição octanol-água, constante da lei de Henry, constante de equilíbrio de ionização do ácido ou base e meia vida; e também do solo. Não obstante, essas variáveis por si só não conseguem definir um quadro, já que várias condições ambientais influenciam no destino final de um agrotóxico após sua aplicação, as quais se inclui - temperatura, umidade, aeração, granulometria, mineralogia da fração argila, matéria orgânica, agregação, biomassa e atividade microbiana, biodiversidade e finalmente o tipo de cobertura vegetal<sup>7</sup>.

Pesquisas atuais têm demonstrado que a sorção e mobilidade dos agrotóxicos no solo são influenciadas por diversos fatores, mas aponta-se como um dos fatores mais importantes a presença da matéria orgânica do solo, além da presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, encontrados em todos os organismos vivos e que possuem um ou mais grupos carboxílicos, por meio dos quais podem interagir com a

---

\* O fenômeno de partição se encontra frequentemente presente nos alimentos em fases solventes imiscíveis, nos quais um soluto pode ter solubilidade limitada ou diferenciada. O conceito ainda é aplicado em química analítica, particularmente para a separação de misturas químicas complexas durante a utilização do processo cromatográfico<sup>5</sup>.

fração mineral do solo. Em concomitância, a presença de inúmeros sítios ativos presentes na superfície da MO atuam na retenção e estabilização estrutural, bem como formam um tampão químico para estes agrotóxicos<sup>7,8</sup>.

Nesse sentido, o presente estudo, se propõe a verificar as interações dos agrotóxicos com as substâncias húmicas presentes no solo, de modo a poder estimar a influência da presença desses insumos no meio ambiente.

O presente trabalho buscou demonstrar a importância de compartilhar o conhecimento em inúmeras áreas de estudo, para tanto, procurou se apropriar de fundamentos químicos relacionados a outras esferas científicas, tais como a geografia, para elucidar uma das inúmeras formas de interação dos agrotóxicos com o solo, bem como suas implicações ambientais e sociais. A isso se deve a pormenorização de alguns conceitos químicos e biológicos, que de outra forma não seria cabível.

A guisa de conclusão, destaca-se que as características químicas atribuídas aos agrotóxicos, bem como as propriedades presentes na MO no solo e nos seus constituintes, SH, permitem que esta interaja com agrotóxicos de inúmeras maneiras e estes processos acabam por influenciar em todo o sistema solo. Dessa forma, informações acerca da reatividade, toxicidade e mobilização, entre outras, dos agrotóxicos permitem a previsão e remediação das áreas afetadas de forma negativa pelo uso desse insumo<sup>9</sup>.

## **2. SOLO: AMBIENTE REACIONAL**

Os solos são compostos por três fases, quais sejam sólida, líquida e gasosa. Em sua parte sólida mineral ou inorgânica, os solos são constituídos basicamente por areia, silte e argila, sendo que, os dois primeiros, por não possuírem cargas, não participam de nenhuma interação com a matéria orgânica. Essas frações são classificadas segundo o tamanho de sua partícula, diâmetro, se maiores que  $2 \times 10^{-3}$  centímetros como a areia, de  $2 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-3}$  centímetros como o silte, e menores que  $2 \times 10^{-3}$  centímetros como a argila<sup>6</sup>.

Ainda em relação à composição pertencente a fração sólida do solo, cerca de 90% de sua composição inorgânica tem origem no intemperismo de rochas, em sua maioria silicatadas<sup>6</sup>, contudo observa-se que em solos de regiões quentes e úmidas – como a maior parte do Brasil – são pobres em bases e ricos em óxidos e hidróxidos de

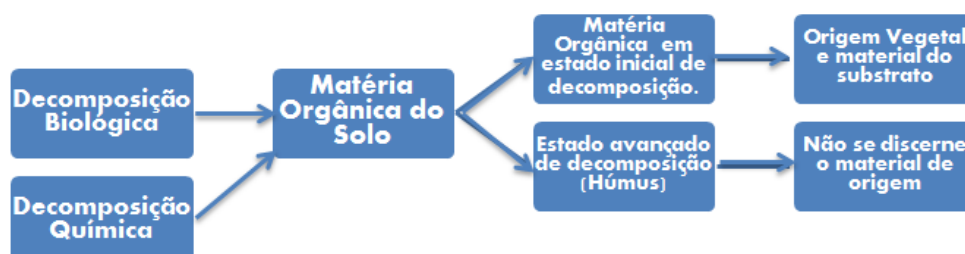
de Fe e Al, que se concentram no solo por serem materiais mais difíceis de serem removidos<sup>10</sup>, e o restante, cerca de 10%, se divide em matéria orgânica e espaços porosos, ocupados por ar e água<sup>6</sup>.

As argilas são resultantes do intemperismo químico dos minerais primários. O processo químico de intemperismo das argilas ocorre por meio de reações de hidrólise e pela reação com ácidos produzidos no solo favorecendo os processos que envolvem troca de íons <sup>6</sup>. As argilas estão presentes nos solos em proporção variada de 5 a 15% em solos arenosos e 30 a 60% em solos argilosos <sup>10</sup>. A formação e o tipo de argila estão totalmente condicionados ao ambiente de onde provêm, por exemplo, em ambientes tropicais úmidos uma das formas de ocorrência da argila ocorre por meio do intemperismo, resultando então nos minerais secundários devido as reações desencadeadas na solução do solo <sup>11</sup>. Sabe-se ainda que as partículas de argila possuem uma camada externa de cátions que estão ligados eletrostaticamente a uma camada interna eletronicamente carregada, o que as torna susceptível a trocas iônicas <sup>6</sup>.

Além disso, existe uma correlação entre a argila e a matéria orgânica - que pode ser verificada em condições específicas do solo -, o manejo do material vegetal, a natureza da argila, clima e pH, onde o teor encontrado de matéria orgânica vai ser proporcional ao teor da argila, apontando a alta afinidade química da carga negativa da matéria orgânica (grupo carboxílico e fenólico) com a carga positiva presente na argila<sup>12,13</sup>.

Sendo a matéria orgânica um processo advindo da decomposição da biomassa vegetal e animal, a evolução da decomposição da matéria orgânica do solo está representado conforme fluxograma abaixo <sup>14</sup>.

Fluxograma 1. Evolução da decomposição da matéria orgânica do solo



Fonte: autora.



Ao que se conhece da fração orgânica presente no solo, estima-se que 80 a 90% é constituída por substâncias húmicas, que são fruto da decomposição/mineralização da matéria orgânica que se subdividem em frações de ácidos fúlvicos, ácidos húmicos, as huminas e como parte das substâncias não húmicas (carboidratos, proteínas, peptídios, aminoácidos, gorduras, ceras e ácidos orgânicos de baixo peso molecular) <sup>15</sup>. A separação da fração é convencionalizada tecnicamente, pois esta avalia apenas as características de solubilidade em meio aquoso e não as propriedades atribuídas a essas substâncias <sup>16</sup>.

### 3. ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA NO SOLO

A importância da matéria orgânica pode ser atribuída a sua participação em diversos mecanismos do solo, tais como a ciclagem e a disponibilidade de nutrientes, a solubilização de fertilizantes, a complexação de metais tóxicos, o poder tampão, o fluxo de gases para a atmosfera e a estabilidade de agregados. Processos esses essenciais a toda manutenção da vida macro e microbiológica, bem como do ecossistema terrestre.

Em condições específicas de baixa concentração de oxigênio, há a formação de ácidos orgânicos, com predominância dos alifáticos, tais como, ácido acético, o propiônico e o butírico, advindos da exsudação radicalar\* e da decomposição da matéria orgânica <sup>18</sup>.

A evolução da matéria orgânica envolve transformações que podem ser divididas em: degradação ou mineralização e a humificação. A mineralização ainda se subdivide em primária e secundária. A primária consiste na transformação de 70 a 80% da matéria orgânica em moléculas simples, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, conservando-se no solo apenas uma porção de compostos fenólicos solúveis e lignificados\* em inacabada alteração, que irão evoluir a processos subsequentes. A secundária envolve a degradação da matéria orgânica em estabilidade, os microorganismos utilizam no seu metabolismo o nitrogênio presente em cadeias alifáticas de moléculas orgânicas diminutamente condensadas, como as que são encontradas em ácidos fúlvicos e húmicos castanhos. Os compostos resultantes da mineralização são estabilizados por

---

\* A Instrução Normativa Conjunta N° 17 de 28 de maio de 2009 dispõe em seu Art. 2º, inciso VII, que exsudados são “os materiais produzidos pelas plantas, associados à sua seiva, excretados de forma natural ou provocada, como látex, resinas, óleos-resinas e gomas;”<sup>17</sup>.

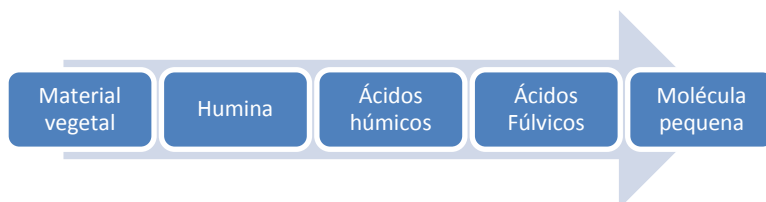
\* Lignificação é o processo de incrustação da lignina na parede primária e posteriormente secundária das plantas, de forma a garantir a formação de uma rede ao redor das microfibrilas, fornecendo maior força e rigidez à parede celular <sup>19</sup>

processos físicos, químicos e biológicos, que decorrem dos estados pedoclimáticos <sup>20</sup>. Estes compostos posteriormente originarão as frações ou substâncias humificadas, ou seja, o processo de humificação corresponde a formação de húmus promovida por fatores químicos, físicos e biológicos, durante o processo de decomposição da MO.

Várias hipóteses têm sido propostas para elucidar a síntese da matéria orgânica na natureza. Do ponto de vista químico, é possível apresentar algumas das rotas de formação do material húmico, quais sejam, o degradativo e o sintético.

A princípio propõe-se que macromoléculas lábeis, tais como carboidratos e proteínas, são degradadas e perdidas durante o ataque microbial, enquanto que compostos mais resistentes ou biopolímeros, como a lignina, são transformados em produtos de alta massa molar precursor da humina. Além disso, a oxidação desses materiais provoca um aumento do oxigênio contido na forma do grupo funcional típico, como ácidos carboxílicos, e segue até tornarem-se moléculas pequenas e hidrofílicas o suficiente para serem solubilizadas em meio alcalino. O fluxograma 2 exemplifica esse processo <sup>21</sup>.

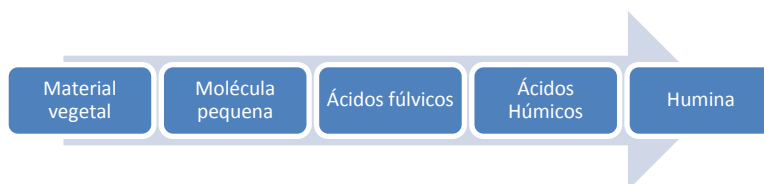
Fluxograma 2. Rota degradativa das Substâncias Húmicas



Fonte: VANLOON, G. W., DUFFY, S. J., 2005.

Uma alternativa proposta a esse método sugere que o material de origem vegetal é inicialmente degradado a moléculas pequenas e posteriormente essas moléculas são repolimerizadas para formar substâncias húmicas. Tem sido proposto que polifenóis sintetizados por fungos e outros organismos, juntamente com aquelas formas liberadas pela oxidação da lignina, sofram polimerização oxidativa. O resultado deste esquema é que ácidos fúlvicos poderiam ser os precursores dos ácidos húmicos e posteriormente da humina, processo reverso a teoria de degradação, conforme observa-se no fluxograma 3 <sup>21</sup>.

Fluxograma 3. Rota sintética das Substâncias Húmicas



Fonte: VANLOON, G. W., DUFFY, S. J., 2005.

Das rotas de formação das substâncias húmicas (SH) existentes, as que envolvem a síntese de SH a partir da condensação de polifenóis e compostos aminados, são as mais aceitas atualmente. No entanto, ressalta-se que a ocorrência de uma rota de humificação não exclui a ocorrência de qualquer uma das outras, podendo ocorrer simultaneamente, ou uma predominar sobre a outra, dependendo principalmente do tipo de substrato que originará a SH e das condições ambientais <sup>22</sup>.

#### **4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**

A diversidade de solos existentes enseja variações em relação aos teores de matéria orgânica. Assim, em solos do cerrado brasileiro, mas especificamente os tipicamente caracterizados como latossolos apresentam um percentual médio de 1 a 4% de matéria orgânica, sendo, por vezes, caracterizados como solos minerais, uma vez que se encontram em regiões de clima tropical quente e subúmido, onde se tem uma rápida decomposição da matéria orgânica e raro acúmulo de húmus<sup>23,24</sup>. Apesar da baixa representatividade da MO, quando presentes, essas influenciam nas propriedades químicas, físicas e biológicas de águas, solos e sedimentos, isso ocorre devido a baixa atividade dos minerais argilosos comuns em solos tropicais <sup>25</sup>.

Usualmente, a quantificação do teor de carbono relacionado às SH tem sido utilizada como forma de avaliação da qualidade da MO do solo. As substâncias húmicas representam cerca de 70% a 80% da MO do solo, por meio de seus grupos carboxílicos, fenólicos e aminos <sup>26</sup>.

A caracterização das substâncias húmicas e suas proporções na MO do solo são de extrema importância para compreender a sustentação dos diferentes sistemas agrícolas, o ciclo global do carbono, a lixiviação de espécies químicas causando poluição das águas e empobrecimento do solo <sup>25</sup>.

Todo composto orgânico tem em sua constituição básica átomos de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S). Em relação a

MO, sabe-se que 90% de sua estrutura é composta por C, O, seguido por N e H em menor quantidade e P e S em quantidade menor que 2% <sup>6</sup>.

O resultado de uma análise de uma grande variedade de substâncias húmicas, revelou a presença de C, H, O e N nas proporções apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Presença de C, H, O e N em substâncias húmicas

<b>C%</b>	<b>O%</b>	<b>H%</b>	<b>N%</b>	<b>Elementos inorgânicos%</b>
45-60	25-45	4-7	2-5	0,5-5

Fonte: VANLOON, G. W., DUFFY, S. J., 2005.

A separação de substâncias húmicas em fração húmicas, fúlvicas e huminas, possibilita a identificação da composição química e de grupos funcionais. Quanto à composição destas, observa-se que geralmente os ácidos húmicos (AH) apresentam quantidade de carbono superior ao dos ácidos fúlvicos (AF), enquanto esses possuem quantidade maior de oxigênio. A porção humina pode variar de acordo com o material que a originou. E embora as substâncias húmicas não apresentem fórmula molecular definida, as razões atômicas (ou razões molares) H/C e O/C são variáveis úteis quanto a investigação e semelhanças de sua composição química <sup>6</sup>.

Sabe-se que umas das características essenciais a uma substância química é a sua composição elementar <sup>27</sup>, e com a determinação dessa obtém-se a fórmula molecular. Não obstante, observa-se que em casos de materiais não estequiométricos como as substâncias húmicas, o conceito de uma fórmula molecular precisa é extremamente complexa, e devido a essa complexidade atualmente tem-se inúmeras teorias quanto a fórmula e estrutura dessas substâncias.

Reporta-se na literatura que o uso da análise de composição elementar, tais como, espectroscopia do visível (UV- visível) e infravermelho (IV), torna passível a forma de diferenciar ácidos fúlvicos, húmicos e huminas e suas origens, delimitando a relação entre o processo de formação das substâncias húmicas e a repartição relativa dos átomos que as constituem. As relações atômicas obtidas a partir da composição da molécula fornecem dados tanto à identificação dos tipos de substâncias húmicas, quanto ao controle das mudanças da estrutura e nos fracionamentos das substâncias húmicas <sup>28</sup>. Segundo Fontana <sup>28</sup>(2009, *apud* Steelink 1985), parâmetros como as relações H/C e O/C são considerados os melhores indicadores para a comparação entre ácidos fúlvicos e

húmicos, sendo das razões H/C e O/C de 1,0 e 0,5, para ácidos húmicos e 1,4 e 0,7, respectivamente para ácidos fúlvicos.

Segundo o diagrama apresentado por Van Krevelen em 1950, infere-se que a correlação H/C pode fornecer uma análise indireta quanto às propriedades estruturais das substâncias húmicas além da qualidade e uso do solo, e se tratando da magnitude, tem-se que quanto maior a relação H/C maior a colaboração de compostos alifáticos e/ou maior alifaticidade nas substâncias húmicas. E quanto menor a relação, maior será o valor encontrado de aromaticidade ou de instauração<sup>28,29</sup>.

Ainda se faz necessário uma avaliação cuidadosa quanto a generalização da aromaticidade – alifaticidade, pois o fato das insaturações presentes em grupos carboxílicos e carbonilas primárias comporem os cálculos da relação H/C não as tornam representantes da aromaticidade - alifaticidade em substâncias húmicas. O alto fator O/C presente nos ácidos fúlvicos implica em maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, como COOH e carboidratos<sup>29</sup>.

Sabe-se que a maior parte da matéria orgânica do solo e, em especial as substâncias húmicas podem ser representadas por sistemas coloidais com pelo menos uma de suas dimensões ocorrendo dentro do limiar de 1 - 1000nm<sup>30</sup>.

Canellas et al.<sup>29</sup>(2005, *apud* Flaig *et al.* 1975; Van Dijk, 1972) argumenta que um aspecto que contribui ao fato das substâncias húmicas serem consideradas como um macropolímero são as propriedades coloidais apresentadas pelas substâncias húmicas análogas às de um polieletrólito em meio aquoso. Verifica-se ainda que a maior parte das propriedades dos colóides, tais como, processos de floculação e dispersão, respostas aos eletrólitos e comportamento de dupla camada, também foram observadas para as substâncias húmicas. Dessa forma pôde se transferir, facilmente, para o extrato de substâncias húmicas o conceito de macromoléculas de elevada massa molecular<sup>30</sup>.

As macromoléculas apresentam diferentes “níveis” de ordem estrutural, podendo subdividi-las em primária, secundária e terciária. Dentro dessa ordem, a primária pode ser entendida como a sequência das unidades estruturais que compõem a cadeia, e, em caso de ligações cruzadas, o retículo, ela será compreendida como uma estrutura primária de proteínas que constitui uma sequência de aminoácidos. Quanto à secundária atribui-se ao arranjo espacial da cadeia onde pode ser retratada sob a conformação de hélice ou lâminas em várias seções da molécula. Por estrutura terciária compreende-se a conformação tridimensional total da macromolécula<sup>31</sup>.

Os colóides de húmus apresentam, em geral, um balanço de cargas negativas, desenvolvido durante o processo de formação. Este balanço de cargas possibilita a atração e retenção de íons com cargas positivas. Em certos casos, os colóides podem, chegar a desenvolver cargas positivas<sup>32</sup>.

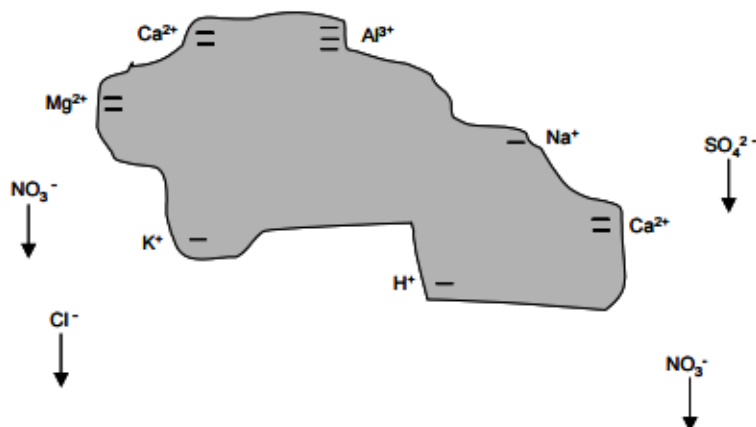


Figura 1. Semelhança ilustrativa de como as cargas negativas dos colóides do solo atraem ou repelem os cátions e ânions.

Fonte: Lopes et al, 2004 , adaptado de Instituto da Potassa & Fosfato, 1998.

Diretamente ligada à superfície do sólido, encontra-se a camada de adsorção primária, que se reduz basicamente a íons carregados positivamente. Ao redor da partícula carregada encontra-se uma camada de solução, denominada também como camada do contra - íon, que contém excesso suficiente de íons negativos, para balancear a carga da superfície da partícula. Os íons positivos adsorvidos na camada primária, e a camada do contra - íon constituem a dupla camada elétrica, que tem como função a estabilidade da suspensão coloidal. No decorrer da aproximação das partículas coloidais, a dupla camada aplica uma força eletrostática repulsiva, evitando a colisão e aderência das partículas<sup>33</sup>.

Há estudos que apresentam inúmeros modelos que descrevem a estrutura das substâncias húmicas e com base em técnicas analíticas como espectroscopia de ressonância e magnética nuclear, observou-se que embora as substâncias húmicas possuíssem uma quantidade significativa de seu C associado a núcleos de natureza aromática o grau de aromaticidade das SH era muito menor. Contrapondo essa ideia Schulten e Schnitzer (1993), sugeriram uma estrutura de ácidos húmicos introduzindo um grande número de grupo alifáticos, conforme Figura 2<sup>31</sup>.

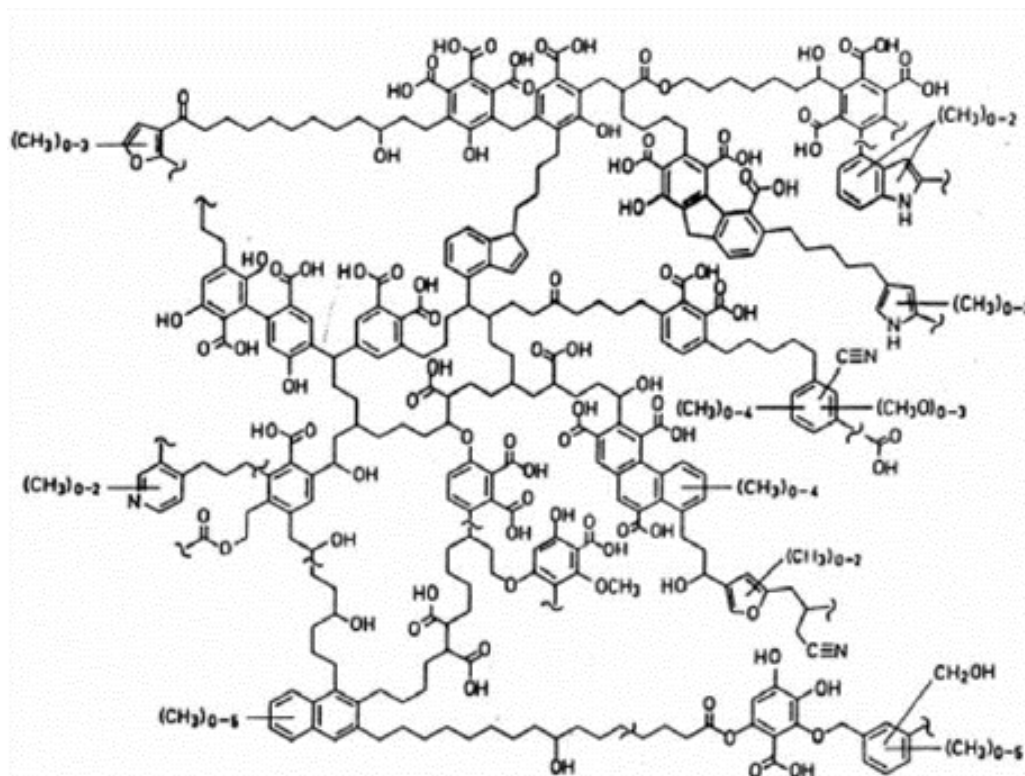


Figura 2. Modelo do ácido húmico com presença de grupos alifáticos e aromáticos. Fonte: Tese de Santos, C. H. 2014 - adaptado de Schulten e Schnitzer, 1993. \*O sinal ~ se refere a sequências de cadeias alifáticas que variam em comprimento.

A estrutura representada na Figura 2, apresenta grandes porções alifáticas, e as funções oxigenadas estão representadas pelos grupos carboxílicos, hidroxílicos, fenólicos, éter e éster, e os grupos funcionais que apresentaram o nitrogênio foram as nitrilas e estruturas heterocíclicas. Dessa forma, a composição elementar da estrutura do ácido húmico pôde então ser expressa por  $C_{308}H_{326}O_{90}N_5$  e o tamanho molecular foi dimensionado em 5540 Daltons<sup>34</sup>.

Em modelos recentes observa-se que as estruturas de ácidos húmicos apresentam espaços vazios de distintos tamanhos (Figura 3), o que possibilitaria a entrada de outros compostos orgânicos, ou ainda elementos inorgânicos como argilas e óxidos – hidróxidos<sup>31</sup>.

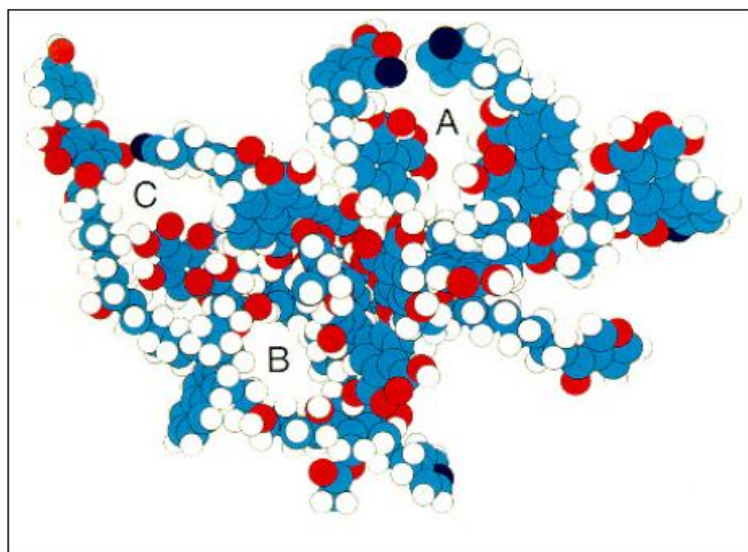


Figura 3. Modelo tridimensional de ácidos húmicos proposto por Schulten e Schnitzer, 1997. Fonte: Tese de Santos, C. H. 2014.

(C=azul claro; O= vermelho; N= azul escuro e H=branco. As letras A,B e C indicam possíveis espaços vazios presentes na estrutura).

Então constata-se que a estrutura e a constituição das substâncias húmicas favorecem reações de troca e complexação com outras substâncias e íons, corroborando ainda mais com a ideia da importância das substâncias húmicas em vários aspectos do solo.

## 5. MECANISMOS DE INTERAÇÃO

Como já mencionado anteriormente, as substâncias húmicas e a sua dinâmica no solo abrangem os seguintes âmbitos:

- ✓ Estrutura, o que inclui porosidade e estado de agregação dos solos;
- ✓ Processos químicos, aos quais se incluem trocas catiônicas, e neste processo a nutrição das plantas e reações com agrotóxicos e metais pesados;
- ✓ Ciclo do carbono, e, associado a este, o efeito estufa.

A maior parte dos efeitos mencionados acima pode estar associado à natureza coloidal do húmus, esse fato está atrelado à alta superfície de contato e a carga negativa, que são similares por unidade de volume para aquelas de alta atividade de argila, mas muito maior que a argila por unidade de massa. Dependendo do pH, o cátion permuta a capacidade do húmus podendo variar de 150 para 500 centimol de carga por quilograma, ou unidade de capacidade de troca, cmol<sub>c</sub>/Kg (cerca de 40 para 120cmol<sub>c</sub>/L). Outro aspecto bem característico das substâncias húmicas se encontra associado às moléculas altamente complexas do húmus que contém estruturas químicas



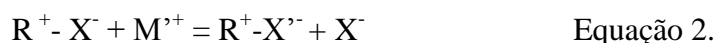
que absorvem quase todos os comprimentos de onda da luz visível, atribuindo a substância a cor preta <sup>35</sup>.

No subitem a seguir será discutida com mais detalhes a capacidade de troca catiônica, juntamente com os aspectos químicos envolvidos neste processo.

### 5.1 Relações de troca catiônica

Pode-se inferir que a capacidade tamponante e a Capacidade de Troca de Cátions (CTC) do solo tem o seu valor aumentado devido à presença da matéria orgânica, isso pode ser observado em solos altamente intemperizados dos climas tropicais, pois a baixa CTC dos minerais de argila presentes nestes solos possuem uma compensação nas propriedades físico-químicas, mesmo quando a MO é encontrada em pequenas proporções <sup>23</sup>.

O processo de troca ocorre devido a uma variedade de íons sólidos que possui em sua superfície íons ligados fracamente a sítios de carga fixa. Estes podem ser trocados pelos íons que se encontram em solução, que por sua vez podem estar carregados positivamente (cátions) ou negativamente (ânions), a este processo denomina-se respectivamente capacidade de troca catiônica (CTC) e capacidade de troca aniônica (CTA), Equação 1 e 2.

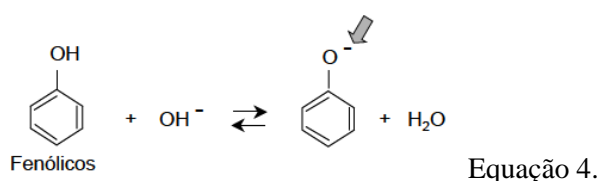
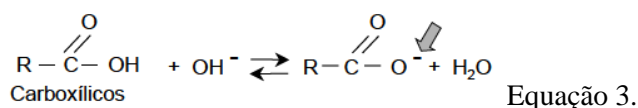


Nas equações 1 e 2, R representa um sítio carregado positiva ou negativamente, o qual atrai íons de carga oposta. A força de atração gerada é proporcional à razão carga/raio, em casos que há íons de carga múltipla, é usual que estes ocupem mais de uma sítio de troca iônica. Esse mecanismo é o mesmo observado para resinas de troca iônica e polímeros orgânicos que possuem numerosos grupos carregados que estão ligados covalentemente a estrutura <sup>36</sup>.

A característica coloidal atribuída à fração orgânica do solo possibilita que, mesmo em baixa porção, seja responsável por elevada porcentagem da CTC e CTA <sup>37</sup>. A CTC, por exemplo, é dada como a quantidade de cátions que são reversivelmente adsorvidos por unidade de massa seca do material. A quantificação desses cátions é apresentada como o número de mol de carga positiva (comumente expressa como centimol ou milimol, e a massa do solo dada em 100g ou 1,00Kg, ou seja, o valor da

CTC é dado pela área superficial por grama do mineral. Os componentes orgânicos do solo apresentam, por exemplo, alto valor de CTC, devido a abundância de grupos carboxílicos (-COOH) presentes em sua superfície <sup>37</sup>.

E grupos funcionais das substâncias húmicas, tais como carboxílicos e fenólicos, equação 3 e 4, resultantes das reações de desprotonação dos ácidos carboxílicos e fenólicos respectivamente:



Em síntese, a CTC é a característica química apresentada pelo solo que o torna capaz de interagir com minerais (nutrientes) catiônicos ( $\text{H}^{+1}$ ,  $\text{K}^{+1}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Al}^{+3}$ ), essa atribuição faz com que esses minerais catiônicos se fixem e se mantenham disponíveis para às plantas, e ainda os retém de forma a não perde-los pela lixiviação ou por reações fortes de fixação, que os tornem indisponíveis <sup>38</sup>.

Além disso, as substâncias húmicas, têm destacada capacidade para ligar-se, e reter os ânions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) por possuir grupos amino, amido, ligações peptídicas, polipeptídicos e outros nitrogenados. Estes ânions, ligados diretamente ou através de metais no caso dos fosfatos, são facilmente assimilados pelas plantas. Todos esses mecanismos caracterizam bem o processo que define a ação tampão das substâncias húmicas nos solos <sup>36,38</sup>.

## 5.2 Processos físico - químicos dos agrotóxicos

Os fenômenos de adsorção são processos físico-químicos que representam provavelmente o modo mais importante de interação entre as substâncias húmicas (SH) e os agrotóxicos. Neste processo, os agrotóxicos são atraídos 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 London, ligações covalentes ou interações hidrofóbicas<sup>23,39</sup>.

Os processos de adsorção podem variar de completa reversibilidade a irreversibilidade total, ou seja, uma vez adsorvido em SH, um agrotóxico pode ser dessorvido, dessorvido parcialmente, ou não ser dessorvido<sup>40</sup>. A amplitude desta adsorção vai depender da quantidade de SH e do agrotóxico, bem como de seus aspectos físicos e químicos conforme será descrito a seguir.

- **Solubilidade em água ( $S_w$ ):** O processo de solubilização de uma substância química resulta da interação entre a espécie que se deseja solubilizar (soluto) e a substância que a dissolve (solvente), e pode ser definida como a quantidade de soluto que se dissolve em uma determinada quantidade de solvente, em condições de equilíbrio<sup>41</sup>. Há que se considerar que a temperatura só influenciará na solubilidade do agrotóxico a depender do estado físico deste. Vale lembrar a importância desse parâmetro na medida em que, os agrotóxicos altamente solúveis se inclinam a apresentar baixos coeficientes de sorção em solos e sedimentos, em razão da baixa afinidade aos colóides do solo, a baixa retenção favorece a percolação deste no solo<sup>23</sup>, podendo atingir e contaminar os lençóis freáticos.

- **Pressão de vapor:** A pressão de vapor de uma determinada substância é aquela exercida pelo vapor que está em equilíbrio dinâmico com a fase condensada<sup>42</sup>. Fatores que afetam esse parâmetro são temperatura, velocidade do vento e as condições do solo, estes associados à retenção do composto e a solubilidade deste, influenciam na volatilização do agrotóxico. O cálculo de volatilização ao qual se emprega esse fator prevê, por exemplo, a quantidade de agrotóxico que entra na atmosfera e se esta concentração é significativa<sup>43</sup>.

Em termos de valores observa-se que:

$P_v > 10^{-8}$  mmHg infere que o composto está primariamente associado ao material particulado.

$P_v > 10^{-4}$  mmHg infere que o composto está na fase vapor.

O valor intermediário encontrado entre as diferentes pressões de vapores poderão estar em ambos os estados, ou seja, tanto associados ao material, quanto na fase de vapor.

- **Coefficiente de partição octanol – água ( $K_{ow}$ ):** o uso deste coeficiente pretende estimar a intensidade da afinidade da molécula pela fase polar, a água, e apolar, octanol, ou seja, a medida da lipoficidade da molécula (Equação 3). Essa grandeza é adimensional e dada de maneira logarítmica valores obtidos permanecem constantes para uma dada molécula a uma determinada temperatura <sup>44</sup>.

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

Equação 5.

- **Constante da Lei de Henry ( $K_H$ ):** a Lei de Henry enuncia que a solubilidade de um gás é diretamente proporcional à sua pressão parcial. A constante resultante dessa Lei depende do gás, do solvente e da temperatura <sup>42</sup>. Este parâmetro é também conhecido como coeficiente de partição ambiental ar-água, e aponta a tendência de volatilização de um agrotóxico ou a sua capacidade de permanecer ligado à fase aquosa, Equação 4. De acordo com Deubber (1992), quanto maior a constante  $K_H$  maior a tendência de volatilização <sup>44</sup>. E associado a perspectiva de volatilização há a preocupação da deslocalização da contaminação, passando esta de um problema pontual a difuso.

Onde:

$P_i$  é a pressão parcial na interface ar - água

$C_i$  é a concentração na interface ar - água

$$K_H = \frac{P_i}{C_i}$$

As constantes podem ser assim interpretadas:

Equação 6.

$K_H > 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$  = alta volatilidade à temperatura ambiente;

$10^{-7} \leq K_H \leq 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$  = média volatilidade à temperatura ambiente;

$K_H < 10^{-7} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$  = baixa volatilidade;

Em suma, entende-se que, quanto maior o  $K_H$ , maior a volatilidade da molécula de agrotóxico, logo maior o risco de contaminação difusa <sup>44</sup>.

- **Constante de equilíbrio e ionização do ácido ou da base  $K_a$  e  $K_b$ :** relaciona-se com a possibilidade de ionização das moléculas em solução em distintos valores de pH. Conforme o valor dessa constante, os agrotóxicos são classificados como ácidos, básicos ou neutros, conforme se observa na Quadro 1 <sup>23</sup>.

**Quadro1** – Constantes de equilíbrio segundo o tipo de Herbicida

Forma	Característica	Valor de pKa	pH s = pKa h	pH s < pKa h	pH s > pKa h
Herbicidas ácidos	Fórmula molecular neutra capaz de doar um próton e formar íons carregados negativamente.	Quanto > pKa - Mais fraca é sua força ácida; - Menor a chance do herbicida se tornar aniônico;	A concentração da forma molecular e ionizada serão iguais.	A concentração da forma molecular será maior que a ionizada.	A concentração da fórmula molecular será menor do que a ionizada.
Herbicidas básicos	Fórmula molecular neutra capaz de receber um próton e formar íons carregados positivamente.	pKa < ou pKb> - Mais fraca é sua força básica; - Menor a chance do herbicida ficar catiônico;	A concentração da forma molecular e associada, catiônica, serão iguais	A concentração da forma catiônica será maior do que a forma molecular.	A concentração da forma molecular será maior do que a catiônica.
Herbicidas neutros	Não doam nem recebem prótons em solução, sendo então considerados não iônicos, permanecendo em sua fórmula molecular não iônica.	_____	_____	_____	_____

Fonte: autora.

Quando o pH da solução do solo (pH s) for maior que o pKa do herbicida (pKa h), a forma iônica mais abundante faz com que o herbicida tenha mais mobilidade no solo, situação que pode ser afetada, caso o herbicida forme reações de complexação. Nas condições em que se tem pH s < pKa do herbicida básico há grande possibilidade

do herbicida ficar adsorvido aos componentes do solo e não ser transportados para outras partes do ambiente <sup>29</sup>.

- **Meia vida ( $t_{1/2}$ ):** A meia vida para um agrotóxico refere-se ao tempo em que este leva para decair exponencialmente à metade da sua concentração inicial. Esta variável é fundamental na determinação do potencial de contaminação do composto e usualmente a componente pode ser interpretada como quanto maior esta se apresenta maior a persistência do agrotóxico no ambiente e maior a sua força contaminante <sup>44</sup>.

### 5.3 Mecanismos de Interação entre agrotóxicos e MO

As forças envolvidas e os tipos de mecanismos que operam concomitantemente na interação entre a adsorção de SH e agrotóxicos são vastos. O estudo dessas forças e interações pode contribuir com a determinação da intensidade da poluição ou toxicidade por agrotóxicos, em solos, rios e cursos d' águas, por exemplo, fazendo com que estes posteriormente venham a se tornar uma contaminante e dessa forma favorecerem a existência de seres patogênicos que provocam doenças, ou de substâncias em concentração nociva ao ser humano <sup>45</sup>. A seguir, serão discutidas as principais interações entre agrotóxicos e matéria húmica.

Existem diferentes formas de interação da matéria húmica com os agrotóxicos, sendo que, as que ocorrem mais fracamente são as forças de London <sup>29</sup>. As forças de London têm curto alcance, devido a inconstância dos dipolos que advém de dipolos momentâneos de átomos e moléculas causados por pequenos desarranjos dos movimentos eletrônicos, esses dipolos induzem a pequenos dipolos em átomos vizinhos <sup>46</sup>.

A ligação iônica ocorre entre a matéria húmica e os herbicidas, quando esses estão carregados positivamente, ou sob a forma catiônica.

As ligações covalentes ocorrem pelo compartilhamento de um par de elétrons, uma vez formada essa ligação esta dificilmente virá a se romper. Em estudos realizados a respeito de moléculas organocloradas, observou-se que a liberação de íons cloros presentes nas moléculas de agrotóxicos propicia a ligação covalente entre os clorofenóis e as SH. Esta ligação estável permite que na maioria das vezes a ligação entre substâncias húmicas e agrotóxicos seja irreversível <sup>21,43</sup>.

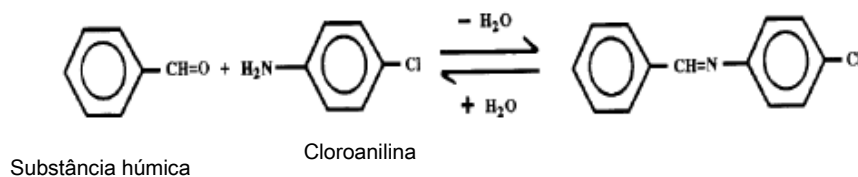


Figura 4. Ligação de caráter covalente entre SH e cloroanilina  
 Fonte: Javaroni, R. C. A., Landgraf, M. D., Rezende, M. O. O. 1999.

Na ocorrência de reações orgânicas, a atração eletrostática ocorre entre espécies carregadas positivamente e os sítios húmicos carregados negativamente resultantes da desprotonação de alguns grupos funcionais da MO, dos minerais de argila e das reações de substituição isomórfica dentro do minerais de argila. Dessa forma, a sorção por troca iônica e/ou interação eletrostática envolve, na maior parte, pesticidas catiônicos ou aqueles com grupos funcionais ionizáveis à forma catiônica <sup>43</sup>.

A exemplo da reação eletrostática há a atrazina (Figura 5), um herbicida amplamente utilizado na classe triazina. Em condições normais da molécula a atrazina está carregada positivamente, devido à protonação de um dos azotos do anel, isso permite a reação com os grupos carboxílicos do material húmico <sup>21</sup>.

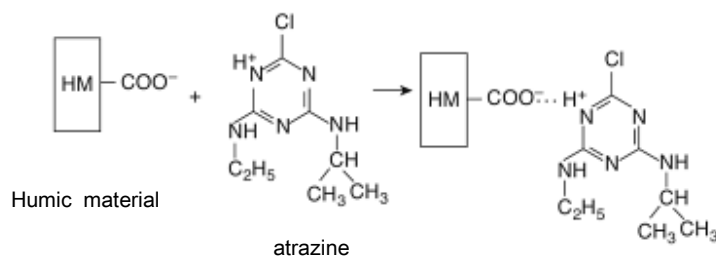


Figura 5. Ligação da atrazina por forças eletrostáticas  
 Fonte: Vanloon et al., 2005, p. 267.

A ligação de Hidrogênio é uma interação intermolecular, na qual um átomo de hidrogênio fica entre dois átomos pequenos, fortemente eletronegativos e que possuem pares isolados de elétrons <sup>42</sup>. A maioria das moléculas de agrotóxicos apresentam grupos funcionais com grande potencial para formar ligações de hidrogênio com as SH presentes no solo <sup>43</sup>. Na Figura 6, o inseticida carbaril faz ligações de hidrogênio com a substância húmica usando dois átomos eletronegativos, nitrogênio e oxigênio, presentes no carbaril resultando na estrutura de carbamato <sup>21</sup>.

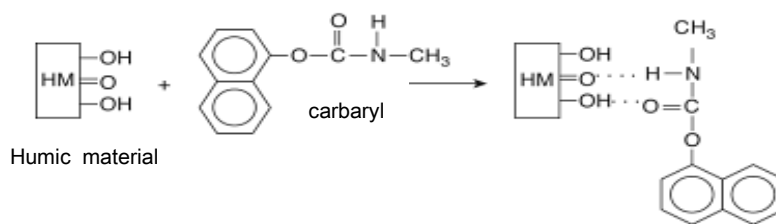


Figura 6. Ligação de hidrogênio entre as SH e o carbaril

Fonte: Vanloon et al., 2005, p. 267

No mecanismo de troca de ligantes, formam-se complexos e quelatos pela existência de ligantes, que fornecem um par de elétrons para ser compartilhado com o íon metálico central. Em casos que se observa um complexo ou quelato já formado, frente a outros ligantes que poderiam conferir maior estabilidade ao íon ou átomo metálico central desse complexo, pode haver a formação de um novo complexo mais estável mediante o mecanismo de troca de ligante<sup>40,43</sup>. Como exemplo de mecanismo de troca de ligantes, ao assumir um valor de pH neutro perto de 6 a 8, o ácido acético herbicida clorfenóxido estaria presente em solução com o seu grupo carboxilo desprotonado - como também é o caso para os grupos carboxilo do material húmico. Metais de transições ou cátions comuns, tais como íon cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) encontrados em sistemas aquosos, incluindo a água dentro da matriz do solo, são então capazes de formar uma ponte metálica ou uma ligação de sal (ponte salina – provavelmente uma ligação iônica) de modo que o herbicida é ligado ao particulado solúvel do material húmico (Figura 6)<sup>21</sup>.

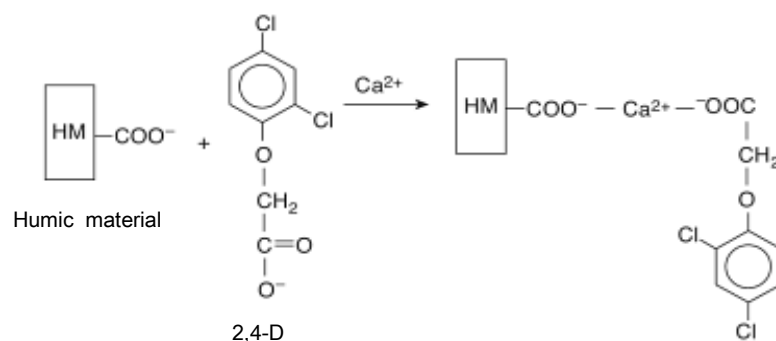


Figura 7. Ligação do pesticida ácido 2,4 – diclorofenoxiacético com substância húmica por meio de uma ponte de um íon metálico.

Fonte: Vanloon et al., 2005, p. 268.

A propriedade quelante da matéria orgânica são de fundamental importância em sistemas florestais, observa-se que em locais de maior quantidade de vegetação possuem maior quantidade de matéria orgânica, e esta por apresentar propriedades coloidais atua por exemplo na retenção de sedimentos e agrotóxicos, fato observado em ambiente que



possuem florestas ciliares, essa retenção favorece a não contaminação dos corpos d'água por agrotóxicos e também no processo de desassoreamento dos mesmo<sup>48</sup>.

E por último há as interações hidrofóbicas, também conhecidas como partição hidrofóbicas, que se relacionam à afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica solo, devido à baixa afinidade desta molécula pela água, ou solução do solo. Essa interação relaciona-a aos valores de  $K_{OW}$  e a natureza e quantidade da MO, sendo essencial para a sorção de agrotóxicos não iônicos<sup>43</sup>.

Interações hidrofóbicas aplicam-se a moléculas não polares especificamente, como os conhecidos (e controversos) inseticidas diclorodifenildicloroetano, as moléculas se arranjam em configurações compatíveis com a maior parte das regiões dos hidrocarbonetos das moléculas húmicas. Esta associação envolve uma perda de energia líquida uma vez que pequenas moléculas hidrofóbicas continuam com a mesma estrutura ordenada de quando pertenciam ao solvente aquoso depois que este passa da fase aquosa para as substâncias húmicas. Esse tipo de processo frequentemente se refere às interações hidrofóbicas<sup>21</sup>.

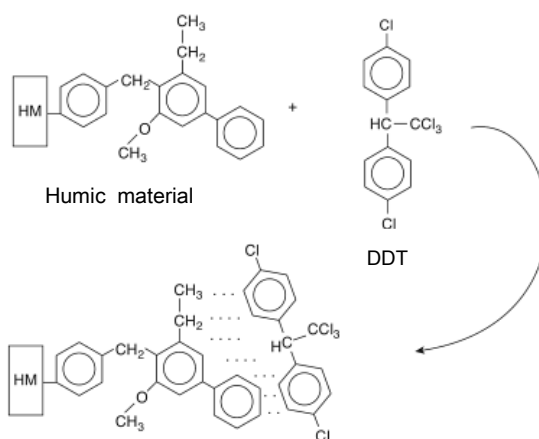


Figura 8. Interações hidrofóbicas com o inseticida diclorodifenildicloroetano, Fonte: Vanloon et al., 2005, p. 268.

A existência de componentes no solo, tais como argilas e substâncias húmicas, gera uma infinidade de possibilidades de interação e inúmeros produtos, conforme verifica-se em estudos onde observa-se que a constituição da MO, apresenta uma natureza polidispersa e um caráter polieletrólítico. Além das propriedades de atividade superficial e a presença de vários grupos funcionais quimicamente reativos, radicais livres, e ainda sítios hidrofílicos e hidrofóbicos na sua estrutura molecular, que fazem com que estas substâncias sejam potenciais meios reacionais nas interações com agrotóxicos orgânicos<sup>40</sup>.

Dessa forma, o rumo e o modo de ação dos agrotóxicos no ambiente do solo envolvem vários acontecimentos distintos e esses por vezes podem ocorrer simultaneamente. Listados os aspectos físico-químicos anteriores, bem como as interações moleculares, e conhecendo os aspectos climáticos do ambiente, é possível sintetizar alguns possíveis destinos dos agrotóxicos nos solos, apresentados no Quadro 2.<sup>23,29</sup>

**Quadro 2-** Consequência dos agrotóxicos conforme o meio de inserção

<b>Agrotóxicos no ambiente</b>	<b>Implicação</b>
Volatilizados na atmosfera, sem alteração química.	Pode gerar produtos químicos distante do local onde foi aplicado.
Adsorção pelo solo (Retenção dos agrotóxicos e demais compostos orgânicos, solos, argila e sedimentos pela processo de sorção)	O mecanismo de sorção tem papel fundamental na dinâmica do transporte adsorvido - dispersivo, persistência, transformação e bioacumulação de agrotóxicos.
Infiltração no solo (forma líquida ou de solução)	Os compostos são perdidos pelo processo de lixiviação em forma de solução.
Interação com o solo	Podem sofrer reações de decomposição.
-Biodegradação (fragmentação por microorganismos) -Fotodecomposição na superfície do solo.	São modificados quimicamente, e o produto gerado fica disponível no meio ambiente sob diversas formas sendo difícil a previsão final desse resíduo.
Carreados para dentro de rios e outros corpos d'água (Ocorre através do carreamento superficial "runoff" ou erosão)	Podem contaminar os afluentes, solos e também interagir com a matéria orgânica desses ambientes.
Quando absorvidos por plantas ou animais presentes no solo ou águas.	São inseridos na cadeia alimentar

Fonte: autora.

Os aspectos ambientais apresentados no Quadro 2, reforçam a ideia da importância ecológica de se conhecer o meio no qual se trabalha (solo e toda sua composição) e as propriedades das substâncias de trabalho, neste caso, os agrotóxicos que são utilizados no processo agrícola.

## 6. CONCLUSÃO

A tecnização agrícola associada ao emprego cada vez maior dos agrotóxicos trouxe consigo benefícios questionáveis quanto a produção agrícola. O aumento da utilização desses insumos se tornou preocupante devido a aplicação não cautelosa e indiscriminada dessas formas químicas fazendo com que estas se acumulem tanto em ambientes aquáticos quanto em solos, o que pode causar sua dispersão no ambiente, além de afetar a biodiversidade local.

Os aspectos físico-químicos e as características químicas apresentadas pelos agrotóxicos, bem como as propriedades presentes na MO e nos seus constituintes, SH, permitem que estas interajam com agrotóxicos de inúmeras maneiras. Tais interações acabam por influenciar todo o sistema solo por meio de processos como adsorção, infiltração, fotodecomposição e ainda biodegradação, ocasionando dessa forma a persistência, transformação e bioacumulação dos agrotóxicos.

Quando volatilizados na atmosfera, o que seria uma contaminação de cunho local, pode se expandir até atingirem extensões de contaminação bem maiores, podendo inclusive ser carregados para ambientes aquáticos. Além do mais, os agrotóxicos podem ser inseridos na cadeia alimentar por meio da absorção por animais e plantas.

Nesse sentido, verifica-se a importância de se conhecer a dinâmica dos agrotóxicos, suas características físico-químicas, bem como as propriedades do solo. Isso porque, quando associados aos fatores ambientais e climáticos, os agrotóxicos influenciam no modo de interação destes fatores com o solo. Essas medidas podem vir a atenuar a nocividade dos agrotóxicos no meio ambiente, bem como tornar o uso destes mais econômico. Ademais, para além dessas medidas, deve-se abrir o olhar para o uso de meios naturais ou ecologicamente corretos para combater, por exemplo, pragas e ervas daninha e demais agentes prejudiciais à produção agrícola.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PELAEZ, V., TERRA, F.H.B., SILVA, L. R.; A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. *Revista de Economia*, v.36, n. 1 (ano 34) , p. 27-48; Editora UFPR jan/abr. 2010.
- [2] BRASIL. DECRETO Nº 4.074, DE 4 DE JANEIRO DE 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em:< [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/2002/d4074.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm)>. Acesso em 30 mar. 2016.
- [3] BRASIL. LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L7802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7802.htm)>. Acesso em 30 mar. 2016.
- [4] ZANDONADI, D. B.; Bioatividade de substâncias húmicas: promoção do desenvolvimento radicular e atividade das bombas de  $H^+$  . Tese apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos Dos Goytacazes ,2006.
- [5] CAMPBELL-PLATT, G.; CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. Tradução: Sueli Rodrigues Coelho e Soraya Imon de Oliveira. 1ª Edição .Barueri-SP :Ed. Manole (saúde-tecnico) – Grupo Manole,2015.
- [6] MELO, V. F., CASTILHOS, R. M. V., PINTO, L. F. S.; *Reserva Mineral do Solo*, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (Química e Mineralogia do Solo- Parte II) 2009, 252.
- [7] OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. Química e mineralogia do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.187-248.
- [8] CARVALHO, S. A., LIMA, J. M., CURI, N., SILVA, C. A., TOLEDO, J. P.V. F., SOARES, F. V.; *Coeficiente de distribuição do inseticida tiametoxam na fração mineral de solos sob efeito de ácidos orgânicos mono, di e tricarboxílicos*. Química Nova, Vol. 36, No. 9, 2013.
- [9] JARDIM, I.C.S.F., ANDRADE, J.A.; Resíduos de agrotóxicos em alimentos: Uma preocupação ambiental global – Um Enfoque Às Maçãs. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 4, 996-1012, 2009.
- [10] MENDONÇA, E. S., MATOS, E. S.; *Matéria Orgânica do Solo: Métodos de análises*. Ed. Viçosa- MG, 2005.
- [11] LEPSCH, I. F.; *19 Lições de Pedologia*. Oficinas de Textos, SP, Brasil, 2011.
- [12] STEVENSON, F. J. Humus chemistry genesis, composition, reaction. New York: John Wiley & Sons, 1982. 443p.
- [13] GOLDBERG, S.; LEBRON, I.; SUAREZ, D. L. Soil colloidal behavior. In: Summer, M. E. Handbook of soil science. New York: CRC Press, 2000. Cap. 6, p. B195-B240.
- [14] DICK, D. P., NOVOTNY, E. H., DIECKOW, J., BAYER, C.; *Química da matéria orgânica do solo*. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. Química e mineralogia do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.1-67.
- [15] MIYAZAWA, M., BARBOSA, G. M C.; *Efeitos da agitação mecânica e matéria orgânica na análise granulométrica do solo*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, PB, Brasil, 2011,15,680-685.

- [16] SANTOS, C. H.; Estudo da Matéria Orgânica e composição elementar de solos arenosos de regiões próximas a São Gabriel da Cachoeira no Amazonas. Tese apresentada ao Instituto de Química– Universidade São Paulo, São Carlos- SP, 2014.
- [17] BRASIL. MAPA. Instrução Normativa Conjunta Nº 17 de 28 de maio de 2009. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/barreirastecnicas/pontofocal/..%5Cpontofocal%5Ctextos%5Cregulamentos%5CBRA\\_342.pdf](http://www.inmetro.gov.br/barreirastecnicas/pontofocal/..%5Cpontofocal%5Ctextos%5Cregulamentos%5CBRA_342.pdf)>. Acesso em 31 mar. 2016.
- [18] CAMARGO, F. A. de O.; SANTO, G. de A.; ZONTA, E. *Alterações eletroquímicas em solos inundados*. Ciência Rural, Santa Maria, v. 29, p 171-18, 1999.
- [19] CASTRO, N. M.; Esclerênquima. Ana Carolina Cordeiro Dias - Projeto PIBEG responsável pela criação desta página.- Disponível em: <<http://www.anatomiavegetal.ib.ufu.br/exercicios-html/esclerenquima.htm>> Acesso em 30 mar. 2016.
- [20] MIELNICZUK, J.; *Matéria orgânica e a Sustentabilidade de Sistemas Agrícolas* In; SANTOS, A. G., SILVA, L. S., CANELLAS, L. P., CAMARGO, FLÁVIO, A.O.; Fundamentos da Matéria Orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. 2ª Ed. Revista revisada e atualizada, Porto Alegre, 2008. p 27-43.
- [21] VANLOON, G. W., DUFFY, S. J.; *environmental chemistry a global perspective*. Ed. 2ª Oxford University Press, New York, 2005.
- [22] SILVA, I. R.; Constituição, Propriedades e Classificação de solos- Química do solo. Viçosa – MG, pg. 28 2007.
- [23] OLIVEIRA, M. F., BRIGHENTI, A. M.; Comportamento dos Herbicidas no Ambiente. In: OLIVEIRA, R. S. Jr., CONSTANTIN, J., INOUE, M. H.; *Biologia e Manejo de plantas daninhas*. Omnipaz Editora Ltda, 2011, Cap. 11.
- [24] Disponível em: <<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:MtJbvGxpIFsJ:ftp://www.ufv.br/dns/NUT392/CERRADO.DOC+&cd=12&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>> Acessado em: 30-04-2016.
- [25] BAYER, B.; MIELNICZUK, J.; MARTIN-NETO, L.; ERNANI, P.R. *Stocks and humification degree of organic matter fractions as affected by no-tillage on a subtropical soil*. Plant and Soil, v.238, p.133–140, 2002.
- [26] CUNHA, T.J.F.; MENEGUELLI, N.A.; CONCEIÇÃO, M.; MACHADO, P.L.O.A.; FREIXO, A.A. *Avaliação de extratores de substâncias húmicas de um Latossolo Vermelho Distroférrico*. Rio de Janeiro. Embrapa Solos, 2000. 15p. (Embrapa Solos. Boletim de Pesquisa, n.7)
- [27] RICE, J. A. & MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. Org. Geochem., 17: 635-648, 1991.
- [28] STEELINK, C. Implications of elemental characteristics of humic substances. In Tese de Fontana, A., 1979- Fracionamento da matéria orgânica e caracterização dos ácidos húmicos e sua utilização no sistema brasileiro de classificação de solos. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ 2009.
- [29] CANELLAS, L.P.; GURIDI, F.; VELLOSO, A.C.X.; SANTOS, G.A. Isolamento, purificação e métodos químicos de análise de substâncias húmicas. In: CANELLAS, L.P. & SANTOS, G.A. (Eds.) *Humosfera – Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*. Campos dos Goytacazes, UENF, 2005, 309p.
- [30] GUERRA, J. G. M.; SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A.O. Macromoléculas e substâncias húmicas. In; SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (Eds) *Fundamentos de Matéria Orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. 2ª Revista revisada e atualizada, Porto Alegre, 2008. P.19-26.
- [31] NOVOTNY, E. H. e NETO, L. M.; Propriedade Coloidais da Matéria Orgânica do Solo In; SANTOS, A. G., SILVA, L. S., CANELLAS, L. P., CAMARGO, FLÁVIO, A.O.;

Fundamentos da Matéria Orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. 2ª Ed. Revista revisada e atualizada, Porto Alegre, 2008.p 27-43.

[32] LOPES, A. S., GUILHERME, L. R. G.; Interpretação de análise de solo conceitos e aplicações. Boletim Técnico, nº 2. Associação Nacional para Difusão de Adubos- ANDA, 2004.

[33] SKOOG, A. D., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, R. S.; Fundamentos de Química Analítica, Ed. Thonson, Learning, 2006. Tradução da 8ª Ed. Norte americana.

[34] SANTOS, C. H.; Estudo da Matéria Orgânica e composição elementar de solos arenosos de regiões próximas a São Gabriel da Cachoeira no Amazonas. Tese apresentada ao Instituto de Química– Universidade São Paulo, São Carlos- SP, 2014.

[35] BRADY, N.C., WEIL, R.R.; The Nature and properties of soils. Ed. Pearson/Prentice Hall. Fourteenth edition revised, New Jersey, 2008.

[36] COLIN, B., CANN, M.; Química Ambiental. Tradução: Grassi, M. T., Kondo, M. M., Canella, M. C., Nonnenmacher, F. J.; 4ª edição – Porto Alegre: Bookman, 2011.

[37] SPIRO, T. G., STIGLIANI, W. M.; Química ambiental. Tradução: Yamamoto, S.M.; Revisão: Bazito, R. C., Freire, R. S.; 2ª edição- São Paulo: Pearsom Prentice Hall, 2009.

[38] FILHO, A. V. da S., SILVA, M. I. V.; Importância das Substâncias Húmicas para a Agricultura.

[39] PÉREZ, D. V.; Química na Agricultura. Disponível em : < [http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL\\_quimica\\_na\\_agricultura.pdf](http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_quimica_na_agricultura.pdf)> Acesso em: 28 mar. 2016.

[40] SENESI, N.; Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. The Science of the Total Enviromental. Elsevier Science Publishers b. v., Amsterdam, pg 63-76,1992.

[41] MARTINS, C.R., LOPES, W. A., ANDRADE, J. B.; Solubilidade das substâncias orgânicas. Química NOVA, Vol. 36, nº8, 2013.

[42] ATKINS, P., JONES, L.; Princípios de Química- Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Ed. Bookman, Porto Alegre, 2001.

[43] LAVORENTI, A .; PRATA, F. & REGITANO, JB Comportamento de Pesticidas em solos - Fundamentos. In: CURI, N .; MARQUES, JJ; GUILHERME, LRG;LIMA, JM; LOPES, AS & ALVAREZ V., VH, eds.Tópicos Ciência em fazer carreira solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3. p.346-348.

[44] SOUZA, M. A.; Risco de Contaminação da água por glifosfato: validação do modelo ARCA em uma lavoura de soja no entorno do Distrito Federal. Tese em Ciências Florestais. Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2014.

[45] NASS, D. P.; O conceito de poluição. Revista Eletrônica de Ciências, São Carlos, 2 abr. 2016, Nº13, Nov. 2002. Disponível em : < [http://www.cdcc.sc.usp.br/ciencia/artigos/art\\_13/poluicao.html](http://www.cdcc.sc.usp.br/ciencia/artigos/art_13/poluicao.html)> Acesso em: 30 Mar. 2016.

[46] FRANCISCO, M. S. P.; Estudos espectroscópicos de mecanismos de sorção e reação do herbicida 2,4 – D com substâncias húmicas. Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Ciências: Física aplicada. Universidade de São Paulo, São Carlos 1996.

[47] JAVARONI, R. C. A., LANDGRAF, M. D., REZENDE, M. O. O.; Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. Universidade de São Paulo, SÃO CARLOS – SP, 1999.

[48] ATTANASIO C. M.; RODRIGUES R. R.; GANDOLFI S.; NAVE A. G. Adequação Ambiental de Propriedades Rurais Recuperação de Áreas Degradadas Restauração de Matas Ciliares. Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Departamento de Ciências Biológicas Laboratório de Ecologia e Restauração Florestal. Piracicaba – SP, 67p, 2006.