

Instrumentação avançada em ciência do solo

Ladislau Martin Neto
Carlos Manoel Pedro Vaz
Silvio Crestana
Editores

Exemplares dessa publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 – São Carlos-SP
Fone: (16) 2107-2800
Fax: (16) 2107-2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
e-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo,
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Júnior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização Bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Alex Paixão e Valentim Monzane
Foto da capa: Lúcio André do Castro Jorge e Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Carlos Manoel Pedro Vaz e Emerson de Stefani

1ª edição

1ª impressão (2007): tiragem: 350

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

I59 Instrumentação avançada em ciência do solo. / Ladislau Martin Neto, Carlos
Manoel Pedro Vaz, Sílvio Crestana editores. – São Carlos:
Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.
438 p.

ISBN: 85-86463-14-0

1. Solos. 2. Métodos Avançados. 3. Equipamentos. 4. Instrumentos. 5. Modelamento
6. Imagem. I. Martin Neto, Ladislau. II. Vaz, Carlos Manoel Pedro. III. Crestana, Sílvio.

CDD 21 ED 681.763

©Embrapa 2007

Pesticidas: Mecanismos de reação no solo e técnicas não convencionais de análise

Ladislau Martin Neto

Carlos Manoel Pedro Vaz

Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Wilson Tadeu Lopes da Silva

Introdução

O advento da agricultura moderna, caracterizado pelo melhoramento genético, mecanização, uso intensivo do solo e aplicação de insumos como fertilizantes e pesticidas, fez aumentar a produtividade no campo, barateando o custo final dos produtos agrícolas e aumentando sua qualidade. Entretanto, apesar de seus benefícios inequívocos, problemas associados estão intimamente ligados às conseqüências destas ações, as quais, em muitos casos, ainda não são completamente conhecidas, como é o caso do uso de pesticidas.

Desde a antiguidade, quando o homem iniciou as primeiras atividades agrícolas cultivando plantas de uma mesma espécie ao seu redor, deu-se início também ao desenvolvimento das pragas e doenças. A preocupação do seu controle é, portanto, um problema tão velho quanto a agricultura. Segundo Newman (1979), os primeiros esforços para controlar quimicamente as pestes deram-se pelo uso de substâncias tóxicas de ocorrências naturais como mercúrio, enxofre e extratos de plantas como nicotina e piretro. A era dos modernos pesticidas sintéticos iniciou-se em 1939, quando as propriedades inseticidas do DDT foram descobertas. Os pesticidas têm hoje uma utilização bastante ampla, incluindo herbicidas, inseticidas, acaricidas, nematocidas, raticidas, fungicidas e bactericidas.

Basicamente, os pesticidas são usados na agricultura com três objetivos: obtenção de grandes produções com altas produtividades, boa qualidade dos produtos e redução do trabalho e gastos com energia. Sem dúvida esses objetivos foram alcançados nessas últimas décadas. No entanto, o uso indiscriminado, sem critérios e sem conhecimento aprofundado de

sua ação e efeito, trouxe e está trazendo problemas muito sérios ao meio ambiente e, conseqüentemente, à qualidade de vida do ser humano. Toda a experiência acumulada nesses sessenta anos de uso intensivo de pesticidas trouxe-nos, por um lado, uma maior conscientização e, por outro, muita preocupação. Mortes e intoxicações individuais e coletivas foram e têm sido relatadas com freqüência. Ferrer e Cabral (1991) revisaram 63 casos descritos na literatura científica, relatando alguns dos casos mais dramáticos de contaminações ocorridos.

São extensas também as notificações de contaminações de águas subterrâneas e superficiais e alimentos (frutas, verduras, carnes e produtos industrializados). Segundo Ritter (1990), que realizou uma revisão sobre a contaminação de águas subterrâneas nos Estados Unidos (país que mais utiliza pesticidas em todo o mundo), mais de setenta tipos diferentes de pesticidas já foram detectados em águas de lençóis freáticos de 38 estados até 1990. Dentre os pesticidas mais freqüentemente detectados, encontram-se o nematicida aldicarb, o herbicida atrazina e os fumigantes de solo EDB, DCP e DBCP.

Shattenberg e Hsu (1992) realizaram análises de resíduos de pesticidas de 6.970 amostras de frutas, verduras, legumes e tubérculos para 111 pesticidas. Dessas amostras, 2,4% continham níveis ilegais de resíduos, isto é, acima dos limites estabelecidos pela EPA ("United States Environmental Protection Agency"). Adicionalmente, foram encontrados 13,3% contendo resíduos dentro de uma faixa tolerável pela EPA. Domagalski e Dubrovsky (1992) realizaram estudos monitorando o vale do São Joaquim, na Califórnia, que é a região responsável por 10% do total de pesticidas usados nos EUA. Foram encontrados treze tipos de pesticidas, mas a conclusão é que somente algumas áreas limitadas são susceptíveis a contaminações das águas subterrâneas.

Um pesticida pode ser definido como qualquer substância ou mistura de substâncias destinadas para prevenir, destruir ou repelir qualquer inseto (inseticida), fungo (fungicida), nematóide (nematicida), erva daninha (herbicida) ou qualquer outra forma de vida terrestre ou aquática, animal ou vegetal ou microbiológica. Trata-se, geralmente, de composto orgânico sintético. Comercialmente, as formulações de pesticidas apresentam o princípio ativo, composto pela substância química responsável pela ação toxicológica da formulação e pelo diluente, cuja função principal está em diluir e estabilizar o princípio ativo além de facilitar a sua aplicação. Para uniformidade de nomenclatura, utilizar-se-á

o termo "pesticida" sempre que se referir ao princípio ativo da formulação.

Os resíduos de pesticidas constituem uma fonte significativa de contaminação do ar, água, solo e alimentos, podendo constituir uma ameaça para a existência de muitos seres vivos do ecossistema. Como resultado, os solos podem ficar saturados de resíduos de grande variedade de pesticidas, que podem passar para o ar e as águas, acumular-se nos invertebrados, serem absorvidos pelas plantas ou degradar-se em outros produtos, que também podem ser nocivos para o meio ambiente.

Os efeitos dos pesticidas no meio têm sido estudados em muitos países (REZENDE, 1999). Esses efeitos incluem a mortalidade excessiva de seres vivos expostos, o desenvolvimento de espécies resistentes aos pesticidas existentes e a intoxicação de seres humanos (e outros animais) por resíduos de pesticidas presentes nos alimentos e nas águas.

Os métodos de descontaminação ambiental e análise de resíduos têm sido objetos de interesse em vários países do mundo. No Brasil, isso não é diferente considerando-se as preocupações da sociedade com a questão ambiental, juntamente com a atuação de órgãos fiscalizadores do governo (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais – IBAMA, Secretaria de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – Sabesp, e outros). Além disso, começam a surgir as primeiras normas ambientais, particularmente a ISO 14000, que no caso de sistemas agrícolas preconizará a certificação do sistema produtivo e não somente do produto a ser exportado. Este capítulo tratará de algumas informações a respeito da discussão dos diversos mecanismos que atuam sobre o pesticida e seus resíduos, além de instrumentação analítica para a sua compreensão.

Classificação dos pesticidas

Os pesticidas geralmente são classificados conforme suas similaridades estruturais e propriedades químicas (GEVAO et al., 2000). Em termos gerais, são classificados como iônicos e não-iônicos, cada um com suas subdivisões. Nos pesticidas iônicos encontram-se os catiônicos (diquat, paraquat, etc.), básicos (ametrina, atrazina, simazina, etc.), ácidos (dicamba, 2,4-D, 2,4,5-T, etc.), além de outros como glifosato, bromacil, ácido cacodílico, etc. Nos pesticidas não-iônicos encontramos os clorados (DDT, endrim, lindano, dieldrin, etc.), fosforados (dimetoato, paration, etion, etc.), dinitroanilinas (benefin, trifluralina, nitalina, etc.),

carbanilatos (chlorprophan, bardan, etc.), tiocarbamatos (cycloste, metham, butilato, dialato, etc.), anilidas (alachlor, propanil, solan, etc.), uréias (norea, linuron, diuron, etc.), metil carbamatos (carbaril, terbutol, zectran, etc.) e outros grupos menores como benzonitrilas, ésteres, acetamidas e carbotioatos.

Pesticidas iônicos, principalmente os catiônicos, possuem forte capacidade de se ligar com a parte mineral do solo enquanto os não-iônicos possuem uma maior capacidade de serem influenciados pela matéria orgânica (COUTINHO e MAZO, 2005; GEVAO et al., 2000; BARRACLOUGH et al., 2005).

Fenômenos que ocorrem com os pesticidas após aplicação no solo

Além do seu destino fim, ou seja, a praga que se deseja combater, os pesticidas podem sofrer diversos processos físico-químicos no ambiente (JAVARONI et al., 1999), os quais alterarão a concentração e/ou a biodisponibilidade do produto. Estes fenômenos podem ser divididos em fenômenos de transporte, fixação e de degradação.

Fenômenos de transporte:

- Volatilização, quando o material passa para o estado de vapor e é transportado pelo ar.
- Escoamento superficial, quando o pesticida é transportado através do escoamento das águas pluviais, até as bacias hidrográficas da região.
- Lixiviação, quando o composto químico é transportado pela água da chuva ou de irrigação, até o subsolo, podendo atingir o lençol d'água subterrâneo.
- Difusão, quando o pesticida dissolve-se na solução do solo e, por diferença de concentração, tende a se espalhar pela maior região possível.

Fenômenos de degradação:

- Degradação biológica, quando o pesticida é degradado pela ação dos seres vivos, principalmente microorganismos. É o principal mecanismo de degradação dos pesticidas no ambiente.
- Degradação química, que ocorre por meio de reações químicas irreversíveis, muitas vezes catalisadas pela matéria orgânica do solo.

- Fotodegradação, quando o pesticida é transformado em outra substância química, pela ação direta ou indireta da luz solar.

Fenômenos de imobilização:

A adsorção é, provavelmente, o fenômeno mais importante e mais complexo de interação entre solos e pesticidas, controlando a concentração destes na solução do solo. Processos de adsorção podem variar desde a reversibilidade completa até a irreversibilidade total (GEVAO et al., 2000). A extensão da adsorção depende das propriedades do solo e do composto, o qual inclui tamanho, forma, configuração, estrutura molecular, função química, solubilidade, polaridade, polarizabilidade e distribuição de carga das espécies que interagem, e natureza ácido-básica da molécula do pesticida (SENESI, 1992; PIGNATELLO e XING, 1996). A adsorção pode ser puramente física, como forças de van der Waals ou de natureza química, como interações eletrostáticas. Reações químicas entre pesticidas inalterados ou seus metabólitos, muitas vezes, levam à formação de ligações químicas estáveis, resultando em um aumento da persistência do resíduo no solo, proporcionando a perda da identidade química do material (DEC e BOLLAG, 1997). Do ponto de vista toxicológico, ligações de xenobióticos com o húmus levam a: i) diminuição do material livre para interagir com a biota; ii) uma redução na toxicidade do composto e iii) imobilização do composto, reduzindo, dessa forma, sua lixiviação e propriedades de transporte (DEC e BOLLAG, 1997).

Um ou mais desses mecanismos podem estar agindo ao mesmo tempo sobre o material aplicado, tornando difícil uma análise completa do que pode estar ocorrendo, principalmente em um sistema heterogêneo como o que constitui o solo (BARRACLOUGH et al., 2005; GEVAO et al., 2000).

Enquanto as propriedades físicas desse sistema, responsáveis pelos processos de adsorção e translocação, podem ser medidas com relativa facilidade, a análise de sua capacidade de degradação química e bioquímica é complexa. A adsorção pela matéria orgânica do solo, no entanto, parece ser o principal mecanismo que rege a persistência, degradação, biodisponibilidade, lixiviação e volatilidade dos herbicidas. A adsorção reduz a concentração desses compostos na fração solubilizada do solo, removendo parte de sua ação potencial. O resultado é observado pelo decréscimo da disponibilidade biológica, na aceleração

da velocidade de degradação química ou, simplesmente, num retardamento do movimento de lixiviação. Os efeitos observados, entretanto, estão diretamente relacionados com a natureza da molécula de adsorbato e superfície adsorvente, com o ambiente químico do solo e sobre o modo da bioinfluência. O papel da matéria orgânica no estudo dessas interações pode ser considerado, então, a partir de dois aspectos principais: i) a adsorção, cuja extensão depende da natureza e propriedades do herbicida, do tipo e quantidade de matéria orgânica presente, e do ambiente providenciado pelo solo e ii) da degradação não biológica, onde a matéria orgânica pode servir de catalisador para processos abióticos (JAVARONI et al., 1999).

Efeito da matéria orgânica sobre os resíduos de pesticidas

Uma variável importante no estudo dos pesticidas e outros contaminantes ambientais é a interação que estas substâncias possuem com a matéria orgânica, mais especificamente as substâncias húmicas (SH) - ou húmus - presentes no meio. Segundo Wanner et al. (2005), a matéria orgânica do solo tem papel principal na formação de resíduos de pesticidas não extraíveis.

A matéria orgânica existente nos solos, turfas, sedimentos e águas, consiste de uma mistura de produtos em vários estágios de decomposição, que resultam da degradação química e biológica de resíduos de plantas e animais e da atividade sintética dos microrganismos. Esta matéria é o húmus, usualmente classificada como substâncias húmicas (SH) e substâncias não húmicas. Sua diferenciação reside no fato de que as substâncias não húmicas são de natureza definida, como por exemplo: aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos, ao passo que as SH não exibem características físicas e químicas específicas, como ponto de ebulição definido, índice de refração e composição elementar exata. As SH são normalmente de cor escura, com grupos aromáticos e alifáticos, predominantemente ácidas, amorfas, quimicamente complexas, com parte da cadeia hidrofílica e parte hidrofóbica (STEVENSON, 1982). O modelo estrutural mais aceito atualmente para as SH foi descrito por Picollo (2001), conhecido como modelo supramolecular, através do qual as substâncias húmicas seriam um conjunto de pequenas moléculas, as quais estão ligadas por meio de interações eletrostáticas do tipo ligação de hidrogênio e forças de van der Waals.

As SH são operacionalmente divididas em três grandes frações, segundo sua solubilidade:

- Ácidos Húmicos (AH), solúveis em solução alcalina diluída, que precipita após acidificação do extrato alcalino;
- Ácidos Fúlvicos (AF), fração que permanece em solução quando o extrato alcalino é acidificado e
- Humina, fração que não é extraída por ácido ou base diluída.

Cada uma dessas frações é apresentada como uma mistura extremamente heterogênea e complexa. Dos dados publicados na literatura (MARTIN-NETO et al., 2004) parece que estruturalmente as três frações húmicas são semelhantes, diferindo na massa molecular, quantidade de grupos funcionais e interação com os constituintes inorgânicos do solo. Em termos de composição química, as SH apresentam anéis aromáticos substituídos, os quais são geralmente grupos carboxílicos, hidroxílicos e carbonílicos. Em termos de propriedades físicas, as SH são materiais de carga variável nos quais os grupos carboxílicos e fenólicos dissociam-se gradualmente quando do aumento do pH. Isso leva à formação de cargas negativas que criam sítios trocadores de cátions (MARTIN-NETO et al., 2004). O AF tem massa molar média mais baixa, maior quantidade percentual de oxigênio e menor de carbono e nitrogênio que as outras SH.

Espaços intersticiais da molécula proporcionam a geometria necessária para o aprisionamento de outras substâncias. O pH influencia na ionização dos grupamentos ácidos, tendo como consequência uma variação da quantidade de cargas formais na cadeia. A repulsão dessas cargas, visando-se uma energia mínima, fará com que ocorra uma desagregação da estrutura supramolecular e, conseqüentemente, na geometria dos sítios de interação. Portanto, o pH e a força iônica apresentam-se como variáveis de grande importância na interação tanto de pesticidas quanto de metais com ácidos húmicos, pois elas alteram sua estrutura macromolecular e sua solubilidade (SIMÕES, 2005).

As interações, químicas ou físicas, de pesticidas com o húmus podem influenciar a atividade, a degradação, o transporte e a bioacumulação deles nos sistemas aquáticos e terrestres. Algumas substâncias orgânicas, que livres seriam insolúveis em meio aquoso, interagem com a parte lipofílica das SH, enquanto cátions metálicos complexam-se com os grupos ácidos da molécula. Desta forma, essas substâncias podem ser transportadas, através de lixiviação, para mananciais e lençóis freáticos,

contaminando não só a água, mas toda espécie de vida que se encontre no local afetado.

Métodos alternativos de análise de pesticidas

Os termos “livres” e “ligados” para resíduos foram criados para indicar que os primeiros podem ser facilmente extraídos do solo sem alterar suas estruturas químicas, enquanto os outros são resistentes à extração. Entretanto, a distinção entre estas duas frações não é sempre clara, porque, enquanto eles estão no solo, resíduos livres ou passíveis de extração não estão inteiramente livres de qualquer forma de ligação. Por outro lado, algum tempo depois do material depositado no solo, a fração passível de extração pode ser sorvida nas fases sólidas do solo, reduzindo sua biodisponibilidade e degradação (ALEXANDER, 1994). Em outras palavras, resíduos livres podem também exibir propriedades que tradicionalmente são atribuídas a materiais ligados (GEVAO et al., 2000).

A cromatografia é o principal método para a quantificação de resíduos livres. Para tal, é necessário algum procedimento prévio de extração, que deve ser bem avaliado. Torna-se importante ter em mente que a capacidade de extração de um composto será operacionalmente definida pela natureza do extrator e pelas condições experimentais nas quais ocorreu. A decisão de descontinuar uma dada extração pode ser tomada arbitrariamente, e quantidades adicionais de compostos ligados podem ser freqüentemente obtidas pelo aumento do tempo ou intensidade do procedimento de extração (ALEXANDER, 1995). Diferentes tipos de procedimentos de extração, como extração por fluido supercrítico (KOSKINEN et al., 1995), técnicas de destilação sob alta temperatura (YOU e BARTHA, 1982), extração por microondas (SANGHI e KANNAMKUMARATH, 2004) e silanização seguida de extração (DEC et al., 1997) possuem eficiência diferenciada daquela obtida pelo tradicional procedimento com Soxhlet.

Maior complexidade é adicionada ao conhecimento dos resíduos ligados pela introdução de técnicas espectroscópicas, como a Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Absorbância na Região do Ultravioleta e Visível (UV/Vis); além de técnicas eletroquímicas, através das quais os resíduos não são necessariamente extraídos do solo antes da análise de caracterização e identificação (VAZ et al., 1996a; MARTIN-NETO et al., 2001; FERREIRA et al., 2002;

CASTANHO et al., 2003; SIMÕES et al., 2006; SIMÕES, 2005). A definição de resíduos ligados proposta por Roberts (1984), adotada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e geralmente aceita na literatura relaciona-se a “espécies químicas originadas de pesticidas, usadas de acordo com as boas práticas de agricultura, que não são passíveis de extração sem que ocorram mudanças significativas na natureza química destes resíduos”.

Todos esses conceitos devem estar bem claros na mente do interessado quando for avaliar efeitos de resíduos de pesticidas no ambiente. A metodologia empregada deve levar em conta aspectos como sensibilidade, reprodutibilidade, possíveis interferentes, custos e, principalmente, de que forma o resultado da análise proposta reflete o que está ocorrendo efetivamente no ambiente do qual foi retirada (SKOOG et al., 2004). Em muitos casos, uma análise estatística mais aprofundada torna-se essencial (ZIMMERMANN, 2004; PESSOA e SCRAMIN, 2004).

A seguir, serão apresentados alguns exemplos de estudos que utilizam principalmente métodos espectroscópicos e métodos eletroquímicos no estudo de resíduos de pesticidas e suas interações com o solo, dando destaque para o húmus, como sendo o principal ator neste processo.

Exemplos de aplicações de metodologias avançadas na análise de resíduos ligados

A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) possibilita a observação de como determinadas funções químicas presentes na molécula húmica estão sendo envolvidas nos processos de sorção (SKOOG et al., 2004).

O mecanismo de sorção do herbicida atrazina (utilizada no controle de folhas largas) pela matéria orgânica do solo tem sido assunto de considerável controvérsia. Os primeiros trabalhos (WEBER et al., 1969; HAYES, 1970) mostraram que a sorção é inibida devido ao baixo valor do pK_a (1,68) do herbicida, e a transferência de próton e de carga entre este e os grupos carboxílicos a baixos valores de pH é proposta como provável mecanismo de retenção pelos colóides orgânicos. Esse mecanismo é também aceito em trabalhos mais recentes (WANG et al., 1990; WANG et al., 1991) sendo a capacidade de interação dependente do grau de ionização dos grupos carboxílicos e dos metais complexados à molécula húmica.

Martin-Neto et al. (2001) utilizaram a espectroscopia de FTIR nos estudos de interação entre a atrazina e substâncias húmicas (Figura 1) e observaram que, em valores de pH menores que 4, a banda de carboxilato (1610 cm^{-1}) é observada no espectro AH-AT, mas não é observada a diminuição do número de onda na vibração do estiramento C-H da atrazina (800 cm^{-1}). Esses dois resultados indicam que transferência de próton ou ligação de hidrogênio pode estar envolvida na interação AH-AT. Landgraf et al. (1998) apresentaram um interessante trabalho baseado em FTIR, que demonstra o mecanismo de degradação do herbicida metribizim pela matéria orgânica de turfa e, também, a obtida por vermicompostagem.

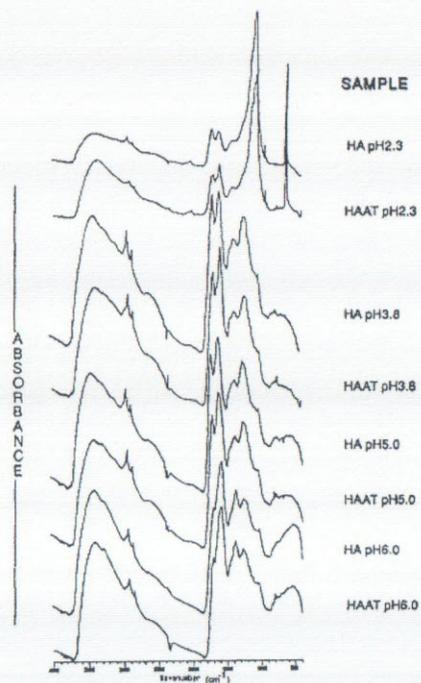


Figura 1. Espectros de FTIR de ácidos húmicos de turfa na presença e na ausência de atrazina em diversos valores de pH. (MARTIN-NETO et al., 2004).

Um possível efeito de transferência de carga entre a atrazina e a substância húmica pode ser observada pela espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Através dela, é possível observar elétrons desemparelhados presentes em alguns íons de metais de transição como Fe(III), Cu(II), Co(III), etc, e em radicais livres orgânicos

estáveis como o radical livre do tipo semiquinona (Figura 2). O nível de radicais livres do tipo semiquinona tem sido utilizado para conferir o grau de humificação da matéria orgânica do solo (MARTIN-NETO et al., 1994; MARTIN-NETO et al., 2001; FERREIRA et al., 2002).

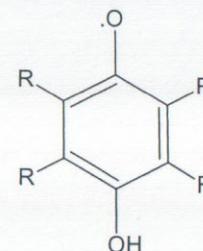


Figura 2. Fórmula estrutural do radical livre do tipo semiquinona.

O sinal típico do radical livre do tipo semiquinona é apresentado na Figura 3. Por meio da intensidade do sinal e da comparação com padrões internos, pode-se quantificar o nível de radicais livres orgânicos, enquanto a largura de linha pode indicar a homogeneidade do campo sobre o sinal e quão protegido encontra-se este radical dentro da estrutura húmica.

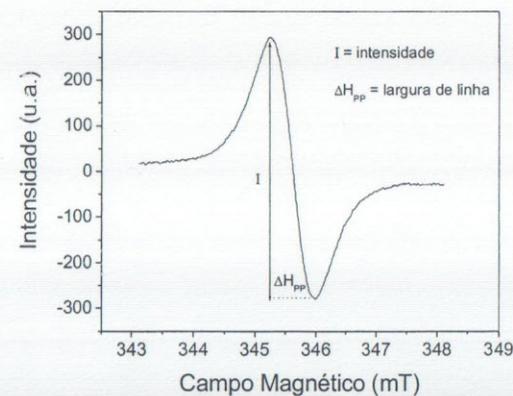


Figura 3. Espectro de RPE típico de um radical livre do tipo semiquinona.

A Tabela 1 apresenta resultados obtidos por RPE para amostras de AH e seu aduto com atrazina em vários valores de pH. Não são observadas mudanças no conteúdo de radicais livres semiquinona do AH após a

reação com a atrazina. Esses dados confirmam a hipótese lançada quando da análise por FTIR, na qual a atrazina não transfere elétrons quando interage com o AH. Resultados similares foram observados com outras amostras de substâncias húmicas e destas quando em contato com a hidroxiatrazina, um dos produtos de degradação da atrazina (MARTIN-NETO et al., 2001).

Tabela 1. Variação da intensidade e da largura de linha dos radicais livres do tipo semiquinona presentes em AH de turfa na presença e ausência de atrazina (MARTIN-NETO et al., 2001).

Amostra	pH	Semiquinona (10^{17} g^{-1})	Largura da linha (G)
AH	2,03	$9,2 \pm 1,0$	4,3
AH-AT		$9,4 \pm 1,0$	4,2
AH	4,5	$8,2 \pm 1,0$	4,6
AH-AT		$8,3 \pm 1,0$	4,5
AH	6,50	$10,9 \pm 2,0$	4,8
AH-AT		$10,8 \pm 2,0$	4,6

$$1 \text{ G (gauss)} = 10^{-4} \text{ Tesla}$$

Variações na intensidade do sinal dos radicais livres orgânicos das substâncias húmicas em função do pH são atribuídas a mudanças conformacionais ocorridas em função da densidade de cargas presentes na estrutura húmica (MARTIN-NETO et al., 1994). Esse resultado significa que, em baixos valores de pH, ocorrem estruturas mais organizadas (denominadas “supramoleculares”), onde existem os sítios hidrofóbicos. Estes sítios praticamente desaparecem quando do aumento do pH, devido à desprotonação dos grupos ácidos presentes nas substâncias húmicas, tendo como conseqüência o aumento da repulsão eletrostática intra e intermolecular (MARTIN-NETO et al., 2004).

Nos sítios internos da estrutura húmica, as interações dos radicais livres orgânicos com o ambiente externo são menos efetivas, resultando em um aumento do tempo de relaxação do radical livre do tipo semiquinona. De acordo com essa perspectiva, substâncias húmicas mais humificadas, que possuem maior sinal de radical livre semiquinona e menor largura de linha, apresentam melhor arranjo supramolecular e, conseqüentemente, sítios hidrofóbicos mais bem estruturados do que aquelas menos humificadas (FERREIRA et al., 2002; SIMÕES, 2005).

A Ressonância paramagnética eletrônica pode ser utilizada também para conhecer o efeito das substâncias húmicas em gerarem radicais através de fotocatalise. Garbin (2004), através do uso de uma substância denominada “spin-trap”, provou que as substâncias húmicas podem gerar radicais livres do tipo hidroxil ($\cdot\text{OH}$) quando colocadas na presença de luz UV/Vis (280-480 nm). O radical hidroxil, por si só, possui um tempo de meia vida muito curto (da ordem de nanosegundos) e não poderia ser detectado por RPE. O “spin-trap” se liga ao hidroxil produzindo um radical aduto estável, o qual pode então ser detectado por RPE. O DMPO (5,5 – dimethyl – 1 – pirrolyne – N – oxide) é uma das substâncias mais utilizadas como “spin-trap”. Neste trabalho foi apresentado que os pesticidas iprodione e atrazina podem ser degradados através da reação com o radical hidroxil gerado pela ação da luz sobre as substâncias húmicas. Nesses casos, a concentração de substância húmica deve ser baixa (da ordem de 10 mg L^{-1}), já que, em maiores concentrações, o húmus atua como um filtro, diminuindo a eficiência da fotodegradação dos pesticidas.

Outra técnica espectroscópica bastante usada nos estudos de pesticidas ligados à matéria orgânica do solo é a Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Por meio dela, é possível a determinação de isótopos que possuem spin nuclear desemparelhado, caso do ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{15}N , etc (SKOOG et al., 2004). Em alguns casos, a técnica permite análise estrutural da amostra de forma não destrutiva. Amostras que contêm uma grande quantidade de Fe(III) apresentam uma dificuldade técnica, porque este íon metálico distorce o campo magnético aplicado, inviabilizando, em alguns casos, a determinação. Solos tropicais geralmente apresentam uma grande quantidade de Fe(III) e, nesses casos, um procedimento de retirada deste íon torna-se necessário.

A espectroscopia de RMN de ^{13}C de resíduos ligados permite investigar possíveis ligações covalentes entre a matriz húmica e a estrutura do pesticida. Devido à baixa proporção isotópica do ^{13}C , o que dificulta a determinação, muitas vezes é necessário o enriquecimento do conteúdo de ^{13}C de alguns pontos da estrutura do pesticida, visando maior sensibilidade e seletividade da determinação, bem como maior facilidade na interpretação, se parte do pesticida está sendo incorporada à MO do solo (WANNER et al., 2005). Através de estudos envolvendo espectroscopia de RMN, associada a enriquecimento isotópico de ^{13}C , Wanner et al. (2005) observaram resíduos de pesticidas aprisionados em vazios estruturais, interiores hidrofóbicos e pseudomiscelas da matéria orgânica. Esse tipo de resultado também foi observado por Simões

(2005), que, por meio de espectroscopia de RPE, chegou a conclusões bastante parecidas. Wanner et al. (2000) apresentaram que o mecanismo de penetração de resíduos do fungicida dithianon ocorre nas cavidades hidrofóbicas das estruturas das substâncias húmicas. Segundo o autor, a energia de interação é grande, e somente uma pequena parte do resíduo seqüestrado pelo húmus pode ser removida. Geralmente, o impacto gerado pelos resíduos aprisionados pela matéria orgânica pode ser considerado limitado devido à reduzida biodisponibilidade (ALEXANDER, 1995).

Apesar de a MO possuir um papel primordial, alguns pesticidas podem se ligar também à fração mineral do solo. Serger e Maciel (2006), utilizando RMN no estado sólido de ^{31}P (rotação em torno do ângulo mágico e polarização cruzada-CPMAS) indicaram que o inseticida organofosforado chlorpyrifos é inicialmente sorvido de maneira fraca pela argila, exibindo mobilidade semelhante àquela observada em um espectro quando no estado líquido. Após períodos que podem variar de horas a anos, o sinal do inseticida fracamente ligado à argila tende a sumir, resultando em novos sinais relativos aos processos de hidrólise, isomerização, mineralização e oxidação. Esses produtos de degradação ficam, então, mais firmemente ligados à argila que o chlorpyrifos.

Outra metodologia de análise também utilizada baseia-se na eletroquímica. Os métodos eletroquímicos utilizam a propriedade de uma dada substância sofrer redução ou oxidação em uma dada superfície onde foi aplicado um potencial elétrico (SKOOG et al., 2004). Parâmetros como potencial redox, reversibilidade eletroquímica e corrente são muito importantes, pois indicam, além da quantidade de composto presente, seu estado de oxidação, o grau de complexação e a energia envolvida no processo. Nem todas as substâncias possuem essa propriedade, pois necessariamente devem ser sofrer um processo redox dentro das condições experimentais. Fatores limitantes como estabilidade do eletrodo e do eletrólito, bem como modificações da superfície do eletrodo em função de processos paralelos, podem interferir consideravelmente na resposta e devem ser considerados.

Geralmente, os métodos eletroquímicos têm sido utilizados na determinação de íons metálicos, entretanto o uso desta técnica para determinação de compostos orgânicos tem aumentado de forma considerável. A vantagem desta técnica consiste no fato de se obter, em muitos casos, uma análise em tempo real, sem a necessidade de extração prévia.

Métodos eletroquímicos possibilitam estudos de interação AH/pesticida em solução. A substância húmica não apresenta sinal eletroquímico nas condições que normalmente simulariam o meio ambiente (meio aquoso, temperatura ambiente e baixa concentração salina). Isso é uma vantagem, pois os estudos eletroquímicos envolvendo os pesticidas (que necessariamente devem apresentar características de óxidorredução) medirão o efeito que o húmus produz sobre o xenobiótico, por meio de mecanismos como transferência de carga, transferência de prótons ou proteção física devido a interações como ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. Como resultados dessa interação, serão observadas mudanças nos potenciais de óxidorredução e/ou nas correntes relativas ao processo.

Substâncias derivadas de nitrocompostos aromáticos como o paration e o p-nitrofenol podem ser analisadas eletroquimicamente, devido à facilidade da redução do grupo nítróxido sobre o mercúrio (SIMÕES et al., 2006). A redução eletroquímica do grupo nitro envolve, além da incorporação do elétron, a adição de H^+ , fazendo com que o potencial de redução seja influenciado pela concentração hidrogeniônica do meio. Subprodutos da eletrólise de nitrocompostos aromáticos geralmente não são estáveis e são facilmente transformados em outros compostos. Segundo Manzanilla-Cano et al. (1999), em valores de $\text{pH} \leq 6$, a concentração hidrogeniônica possibilita a formação de hidroxilamina, a qual pode ser oxidada para quinonas ou azo-derivados.

O p-nitrophenol (1,4 nitrofenol) é um dos principais produtos da degradação química (hidrólise) do paration, um dos inseticidas fosforados mais utilizados no mundo (Figura 4). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA), os efeitos na saúde humana devido à exposição crônica ao p-nitrofenol por longos períodos ainda não são bem compreendidos.

A Figura 5 apresenta os voltamogramas obtidos por voltametria de pulso diferencial dos ácidos húmicos e fúlvicos, bem como do p-nitrofenol. O voltamograma do p-nitrofenol mostrou que este se reduz em duas etapas, representados por um pico e um ombro com máximos em $-0,67$ e $-0,31$ V (Ag/AgCl) respectivamente, valores próximos aos observados na literatura (HERNÁNDEZ et al., 1993). Tanto o AH quanto o AF não apresentaram picos de redução nas concentrações de trabalho (50 mg L^{-1}), que é 10 vezes superior à concentração do p-nitrofenol.

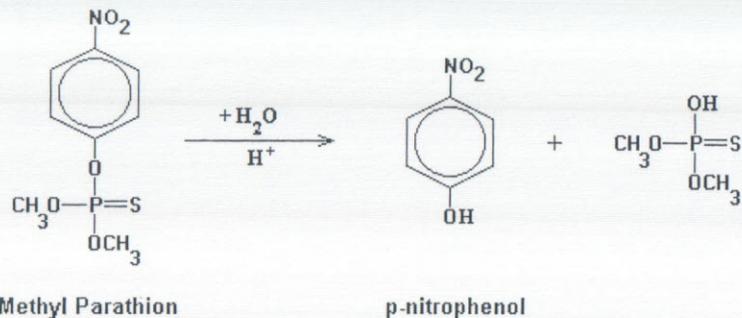


Figura 4. Hidrólise do paration metílico gerando o p-nitrofenol

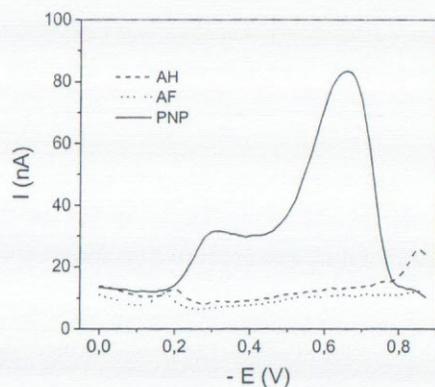


Figura 5. Voltametria de pulso diferencial do p-Nitrofenol (PNF - 5 mg L⁻¹), ácido húmico (AH - 50 mg L⁻¹) ou ácido fúlvico (AF - 50 mg L⁻¹). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito: Acetato de sódio 0,05 mol L⁻¹. Eletrodo de Trabalho: Eletrodo Pendente de Mercúrio. Referência: Ag/AgCl. Eletrodo auxiliar: Platina (SIMÕES et al., 2006).

Mudanças foram observadas após a adição de ácido húmico ou fúlvico nas soluções que continham p-nitrofenol. Imediatamente após a adição do AF (Figura 6a) ou AH (Figura 6b), foram observados aumentos na intensidade do pico de redução em -0,31 V e uma drástica diminuição na do pico centrado em -0,66 V para ambas as amostras de SH, sendo esse comportamento muito mais acentuado e homogêneo para a amostra de AF. Após 24 horas de interação, o pico em -0,31 V volta a reduzir de intensidade em comparação com o outro. Entretanto, o pico mais catódico desloca-se para valor menos negativo (-0,55 V). Tal comportamento pode ser atribuído a mudanças conformacionais da SH

devido a interações com o p-nitrofenol, o qual muda a distribuição eletrônica e de cargas do ambiente ao redor onde se encontra a molécula eletroativa ou uma degradação da substância.

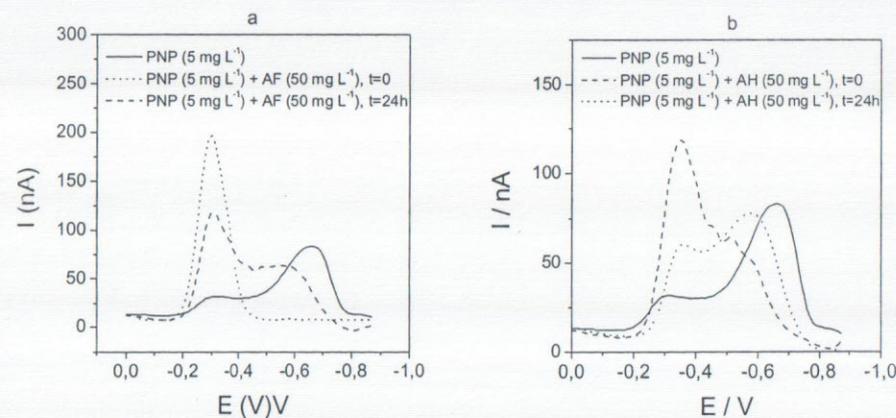


Figura 6. Voltamogramas de pulso diferencial do p-nitrofenol sem e com AF (a) e AH (b) imediatamente após a mistura ($t=0$) e 24 h após a mistura ($t=24$). Eletrólito: solução tampão acetato 0,05 mol L⁻¹ (pH 6,5), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ (SIMÕES et al., 2006).

Mudanças nos potenciais de pico para valores menos negativos indicam que um fenômeno de eletrocatalise está ocorrendo, fato que indica uma degradação do pesticida catalisada pela interação deste com a substância húmica. O processo de redução eletroquímica do p-nitrofenol é influenciado pela concentração hidrogeniônica do meio (CASTANHO et al., 2003). A interação entre o p-nitrofenol e a substância húmica pode ocorrer através de ponte de hidrogênio entre o grupo nitro do composto e o -OH de grupos fenólicos presentes nas substâncias húmicas. No caso, estas serviriam como doadoras de próton, favorecendo a redução eletroquímica do p-nitrofenol. Neste caso, mudanças eletrônicas que ocorrem no p-nitrofenol podem ser observadas nos espectro de absorvância na região do UV/Vis. A Figura 7 apresenta o espectro de UV/Vis do p-nitrofenol na presença e na ausência de substâncias húmicas (pH 6,0), bem como seu espectro em meio ácido.

O p-nitrofenol apresentou duas bandas com absorvância máxima em aproximadamente 320 nm e 400 nm, e o AF uma intensidade máxima em 210 nm e um decaimento em comprimentos de onda maiores,

característico da composição complexa das SH. Quando as SH são adicionadas à solução de p-nitrofenol, o espectro apresenta bandas características à soma dos espectros da SH e do p-nitrofenol em meio ácido. De acordo com Fourage et al. (1999), absorvâncias em 320 e 400 nm correspondem às formas nitrofenol e nitrofenolato, respectivamente. Estes resultados confirmam que o p-nitrofenol, quando em presença da SH, comporta-se como se estivesse em meio ácido, mesmo que o pH da solução esteja próximo de valores neutros, demonstrando a capacidade doadora de prótons das SH.

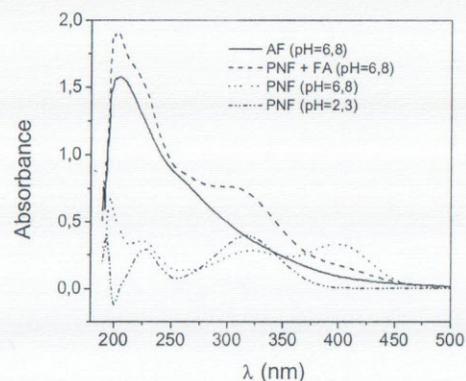


Figura 7. Espectros de UV/Vis de PNP (5 mg L^{-1}) + AF (50 mg L^{-1}), pH = 6,8; AF (50 mg L^{-1}), pH = 6,8; PNF (5 mg L^{-1}), pH = 6,8 e PNF (5 mg L^{-1}), pH = 2,3 (SIMÕES et al., 2006).

Tais fatos mostram que a eletroquímica associada à espectroscopia apresenta resultados interessantes na avaliação da interação entre as substâncias húmicas e o p-nitrofenol. No meio ambiente, condições redutoras são encontradas no fundo de lagos e sedimentos, e as SH que são encontradas naturalmente nestes locais podem atuar efetivamente na degradação de compostos antropogênicos, caso dos resíduos de pesticidas.

Determinação de pesticidas por técnicas eletroanalíticas

Os principais métodos de análise de pesticidas são os cromatográficos, destacando-se as cromatografias gasosa e líquida. Tais métodos são precisos, sensíveis e seletivos, mas são trabalhosos e relativamente caros. Técnicas eletroanalíticas têm sido também utilizadas como métodos de

determinação de pesticidas em águas puras, naturais, solos, frutas, etc (VAZ et al., 1996a). A principal vantagem desses métodos é a possibilidade de se determinar a concentração do pesticida diretamente na amostra sem pré-tratamentos ou separações químicas (RUPP et al., 1992). Em particular, é possível analisar materiais coloridos ou mesmo amostras que contêm partículas sólidas dispersas. Em geral, as técnicas eletroanalíticas são menos seletivas e sensíveis que as cromatográficas, mas elas são mais rápidas e baratas. A sensibilidade pode variar de alguns ppb ou menos até vários ppm. A seletividade é expressa pelo potencial de redução ou oxidação, que são característicos para cada substância e condição experimental, e a sensibilidade pela corrente das ondas ou picos gerados dos processos eletroquímicos em questão.

A polarografia foi a primeira técnica eletroanalítica a ganhar destaque e talvez seja, ainda hoje, uma das mais utilizadas, devido principalmente às vantagens inerentes ao eletrodo gotejante de mercúrio (STREET e PETERSON, 1986). A principal característica deste eletrodo é a renovação da superfície (gota) a cada passo de aplicação do potencial. A reprodutibilidade das gotas em termos de área superficial é de fundamental importância para o sucesso da técnica. Outra característica importante do eletrodo de mercúrio é seu alto sobre-potencial de evolução de hidrogênio, ou seja, o potencial onde se dá a decomposição da água. Além disso, a renovação da gota evita a contaminação da superfície por espécies adsorvidas, como ocorre na voltametria em eletrodos sólidos. A primeira técnica eletroanalítica desenvolvida foi a polarografia, descoberta por Jaroslav Heyrovsky, que iniciou seus trabalhos há mais de 70 anos atrás (HEYROVSKY, 1924). A partir desses estudos, houve um grande incremento no desenvolvimento da química eletroanalítica, resultando, em 1959, no agraciamento de Heyrovsky com o prêmio Nobel de química.

Em princípio, as técnicas eletroanalíticas podem ser utilizadas para analisar qualquer espécie química que seja eletroativa, ou seja, que possa ser oxidada ou reduzida na superfície de um eletrodo. Entretanto, verifica-se uma utilização mais freqüente na determinação de metais em amostras de águas, solos, sedimentos e plantas, e outros meios (OLSEN et al., 1994; WOJCIECHOWSKI E BALCERZAK, 1991; BABICH et al., 1993; NOR e MCNEAL, 1993; VONLAAR et al., 1994; OPYDO, 1989), principalmente por procedimentos de redissolução, após a aplicação de um potencial de pré-concentração (STREET E PETERSON, 1986).

Com relação à análise de substâncias orgânicas de interesse na agricultura, como herbicidas, inseticidas, fungicidas e outros, existe um número relativamente pequeno realizado (BOURQUE et al., 1989). Somente mais recentemente, a partir da década de 80, é que os trabalhos foram incrementados e diversificados para um número maior de ingredientes ativos de pesticidas.

Um dos primeiros trabalhos sobre o assunto foi realizado por Hance (1970), que conduziu um experimento para verificar a resposta polarográfica de 38 pesticidas em 5 eletrólitos suporte distintos. Antes disso, alguns trabalhos já haviam mostrado a eletroatividade de alguns pesticidas, em eletrodo de mercúrio, como dinitrofenóis, DNOC, dinoseb, Diquat e algumas triazinas simétricas. O trabalho de Hance mostrou que 23 dos 38 compostos testados eram eletroativos, em pelo menos um eletrólito suporte, os quais foram escolhidos de modo a proporcionar uma variação de pH de 1 a 13. Dos 38 pesticidas testados apenas dichobenil, bromoxynil, chlormequat, MCPA, 2,4-D, 2,4,5-T, chloramben, 2,3,6-TBA, dicamba, asulam, allidochlor, CDEA, fenuron, atraton, endothal não foram eletroativos. Dos eletroativos, o autor selecionou 16 pesticidas com as melhores respostas em correntes, para a determinação dos seus limites de detecção. O herbicida picloran e os herbicidas bipyridylum (paraquat, diquat e morfamquat) foram os compostos mais ativos, embora outros como ioxynil, chlorpropham, linuron, diuron, atrazina, ametrina, barban e pyrazon tenham apresentado respostas suficientes para estudos analíticos.

Vaz et al. (1996a) realizou uma revisão mostrando que mais de 60 ingredientes ativos de pesticidas já foram estudados por técnicas eletroanalíticas. Os pesticidas estudados pertencem às mais variadas classes como dos herbicidas triazinas, inseticidas organoclorados, inseticidas organofosforados, inseticidas carbamatos, compostos nitro, derivados da uréia, bipyridylum e dinitroanilinas, dentre outros.

Neste trabalho, observou-se que a família dos herbicidas triazinas é a mais estudada. Essas substâncias apresentam um ou mais picos ou ondas polarográficas devido a reduções de formas protonadas das moléculas (BOURQUE et al., 1989). O herbicida atrazina, por exemplo, apresenta dois picos, devido à redução das formas mono e di-protonadas da molécula, exibindo um máximo de corrente para pH igual a 2,3 (VAZ et al., 1996b). Os limites de detecção obtidos para as triazinas variaram de acordo com a técnica utilizada e as características das substâncias analisadas. Verifica-se que as técnicas de redissolução (BOURQUE et

al., 1989; OLMEDO et al., 1994; SZCZEPANIAK et al., 1995; PEDRERO et al., 1995) apresentaram limites de detecção bem menores que a polarografia DC (PRIVMAN et al., 1994) e as técnicas de pulso (VAZ et al., 1996b; BILEWICZ et al., 1992). Constata-se que, embora fornecendo limites de detecção mais baixos, as técnicas de redissolução não são aplicáveis a todos os pesticidas, pois necessitam de grupos funcionais que possam ser adsorvidos na superfície eletródica. Isso ocorre, em geral, com pesticidas que contenham enxofre na molécula, como a terbutrina (PEDRERO et al., 1993) ou a ametrina (BENADIKOVA e KALVODA, 1984). Entretanto, algumas moléculas sem enxofre também podem sofrer o processo de adsorção sobre mercúrio, como o metamitron (OLMEDO et al., 1994) e o dinoseb (PEDRERO et al., 1994), que são pesticidas da classe dos compostos nitro. A sensibilidade das técnicas de redissolução pode ser exemplificada com o metamitron, que apresenta um limite de detecção de 50 ppb por polarografia de pulso diferencial (PPD) e apenas 0,5 ppb por redissolução (OLMEDO et al., 1994).

Os inseticidas organoclorados têm sido determinados por meio de reações de hidrólise em meio alcalino e posterior análise dos produtos por PPD, como no caso do dieldrin, endosulfan, endosulfan-sulfato e heptachlor, em misturas (RIVIEJO et al., 1992). Nestes casos, o limite de detecção médio obtido com a técnica de PPD foi de cerca de 10^{-6} mol L⁻¹, que é um valor relativamente alto, quando comparado com resultados obtidos com outros pesticidas, para a mesma técnica. Correlacionando-se as estruturas químicas de oito inseticidas organoclorados com os limites de detecção encontrados (FAYYAD, 1989), observou-se que os limites são menores para compostos aromáticos, como p,p'-DDT e o,p'-DDT. Para compostos não aromáticos, os limites de detecção foram menores para aqueles sem duplas ligações nas moléculas (α -HCH, β -HCH e γ -HCH) do que para os com dupla ligação (aldrin, dieldrin e endrin).

Os inseticidas organofosforados monocrotofos, fosfamidon e diclorvos apresentaram picos simples, bem definidos em meios ácido, neutro e alcalino. Esses picos foram atribuídos à redução da dupla ligação carbono-carbono em cada um dos compostos (SUBBALAKSHAMMA e REDDY, 1994). Por comparação, observou-se que o diclorvos é mais facilmente reduzido que o fosfamidon, e este último mais que o monocrotofos. Isso ocorreu devido à presença de dois átomos de cloro ligados a um dos carbonos em questão no caso do diclorvos, um átomo de cloro para o fosfamidon e nenhum para o monocrotofos, pois a eletronegatividade do grupo Cl facilita a redução da dupla ligação

carbono-carbono. Os limites de detecção obtidos foram relativamente baixos e muito semelhantes, dentre os compostos analisados (BOURQUE et al., 1989; SMYTH e OSTERYOUNG, 1978; SUBBALAKSHAMMA e REDDY, 1994). Devido à possibilidade de se trabalhar em diversas condições de pH, é possível realizar análises de amostras naturais (águas de rios, solos e outros) nos seus pHs originais.

Os inseticidas carbamatos apresentam, em geral, limites de detecção relativamente altos, comparativamente com a classe dos organofosforados e triazinas, mas menores do que os obtidos para os organoclorados. No caso dos inseticidas carbaryl e carbofuran, a detecção só foi possível através da medida dos respectivos produtos de hidrólise em meio alcalino, com eletrodo de carbono vítreo, uma vez que os produtos originais não se mostraram eletroativos (GUILBERTEAU et al., 1995). Os pesticidas do grupo nitro apresentam espécies que favorecem a pré-acumulação em mercúrio, possibilitando a utilização das técnicas de redissolução, que permitem a obtenção de limites de detecção extremamente baixos, como no caso do dinobutone, dinoseb e nitrálin (BOURQUE et al., 1989; PEDRERO et al., 1994; VICENTE et al., 1994).

Considerações finais sobre o capítulo

Este texto abordou brevemente algumas possibilidades de uso de diversos instrumentais analíticos para o estudo de resíduos de pesticidas ligados ao solo com suas vantagens e limitações. Existe uma gama de outras técnicas que não foram citadas no texto e que podem ser utilizadas. Exemplos são as espectroscopias de fluorescência e de massa. microscopia de força atômica, espectroscopia na região do infravermelho próximo entre outras.

Análises de resíduos de pesticidas no ambiente devem ser consideradas por meio dessas diversas técnicas analíticas, das quais cada uma trará alguma informação nova a respeito do problema em que se deseja atuar. Uma equipe multidisciplinar, composta por agrônomos, físicos, químicos, biólogos, entre outros, facilita a elaboração dos experimentos e possibilita resultados mais abrangentes.

Mostrou-se que a matéria orgânica possui propriedades tanto de conservar quanto degradar os resíduos de pesticidas, e que esta ação dependerá tanto das propriedades físico-químicas do pesticida quanto das condições em que se encontram. Apesar de resíduos ligados

apresentarem baixa biodisponibilidade, deve-se considerar as suas possibilidades de acúmulo no solo. Este material aprisionado e, ainda, potencialmente tóxico pode ser liberado para a solução do solo, caso as condições deste, como manejo, pH, concentração de sais, entre outras, sejam alteradas de forma arbitrária.

Referências

- ALEXANDER, M. **Biodegradation and Bioremediation**. San Diego, CA: Academic Press, 1994.
- ALEXANDER, M. How toxic are toxic chemicals in soil? **Environ. Sci. Tech.**, Washington, DC, v. 29, p. 2713-2717, 1995.
- BABICH, G. A.; KRAVTSOVA, K. F.; MIRNAYA, A. P.; SHEVYAKOV, Y. M. Stripping voltammetric study of zinc, cadmium, lead and copper transformations in soils treated with waste water precipitate. **Journal of Analytical Chemistry**, New York, v. 48, n. 4, p. 494-499, 1993.
- BARRACLOUGH, D.; KEARNEY, T.; CROXFORD, A. Bound residues: environmental solution or future problem? **Environmental Pollution**, Barking, v. 133, p. 85-90, 2005.
- BENADIKOVA, H.; KALVODA, R. Adsorptive stripping voltammetry of some triazine and nitro group-containing pesticides. **Analytical Letters**, New York, v. 17, p. 1519-1531, 1984.
- BILEWICZ, R.; GLODOWSKI, S.; KUBLIK, Z. A comparison of several electroanalytical methods of determination of simazine. **Chemia Analityczna**, Warsaw, v. 37, p. 211-218, 1992.
- BOURQUE, C. L.; DUGUAY, M. M.; GAUTREAU, Z. M. The determination of reducible pesticides by adsorptive stripping voltammetry. **International Journal of Environmental and Analytical Chemistry**, New York, v. 37, p. 187-97, 1989.
- CASTANHO, G. M.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 14, p. 594, 2003.
- COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 1038-1045, 2005.

DEC, J.; BOLLAG, J. Determination of covalent and non-covalent binding interactions between xenobiotic chemicals and soil. **Soil Science**, Baltimore, v. 162, p. 858-874, 1997.

DEC, J.; HAIDER, K.; SCHAFFER, A.; FERNANDES, E.; BOLLAG, J. Use of a silylation procedure and ¹³C-NMR spectroscopy to characterize bound and sequestered residues of cyprodinil in soil. **Environ. Sci. Tech.**, Washington, DC, v. 31, p. 2991-2997, 1997.

DOMAGALSKI, J. L.; DUBROVSKY, N. M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley. **Journal of Hydrology**, California, v. 130, n. 1/4, p. 299-338, 1992.

FAYYAD, M. Differential pulse polarography determination of organochlorine pesticides. **Analytical Letters**, New York, v. 22, n. 9, p. 1939-1959, 1989.

FERREIRA, J. A.; MARTIN-NETO, L.; VAZ, C. M. P.; REGITANO, J. B. Sorption Interactions between Imazaquin and a Humic Acid Extracted from a Typical Brazilian Oxisol. **J. Environ. Qual.**, Madison, v. 31, p. 1665-1670, 2002.

FERRER, A.; CABRAL, R. Toxic epidemics caused by alimentary exposure to pesticides: a review. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 8, n. 6, p. 755-76, 1991.

FOURAGE, L.; HELBERT, M.; NICOLET, P.; COLAS, B., Temperature Dependence of the Ultraviolet-Visible Spectra of Ionized and Un-ionized Forms of Nitrophenol: Consequence for the Determination of Enzymatic Activities Using Nitrophenyl Derivatives: A Warning. **Anal. Biochem.**, New York, v. 270, n. 1, p. 184-185, 1999. short communication.

GARBIN, J. R. **Estudos espectroscópicos da fotólise de pesticidas em água na presença de substâncias húmicas**. 2004. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, IFSC, IQSC, EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos.

GEVAO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C. Bound pesticide residues in soils: a review. **Environmental Pollution**, Barking, v. 108, p. 3-14, 2000.

GUILBERTEAU, A.; GALEANO DÍAZ, T.; SALINAS, F.; ORTIZ, J. M. Indirect voltammetric determination of carbaryl and carbofuran using partial-least squares calibration. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 305, p. 219-226, 1995.

HANCE, R. J. Polarography of herbicides: a preliminary survey. **Pesticides Science**, [S. l.], v. 1, p. 112-113, 1970.

HAYES, M. H. B. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on organic matter chemistry. **Research Review**, Edinburgh, v. 32, p. 131-174, 1970.

HERNÁNDEZ, L.; HERNÁNDEZ, P.; VICENTE, J. **Fres. J. Anal. Chem**, Berlin, v. 345, p. 712, 1993.

HEYROVSKY, J. The process at the mercury dropping cathode. Part II: the hydrogen overpotential. **Transactions of the Faraday Society**, London, v. 19, p. 785-788, 1924.

JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D. L.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, 1999.

KHAN, S. U. **Pesticides in the soil environment**. New York: Elsevier, 1980. v. 2. 240 p.

KOSKINEN, W. C.; CHENG, N. N.; JARVIS, L. J.; SORENSON, B. A. Characterization of mechanisms of pesticide retention in soils using the supercritical fluid extraction technique. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, New York, v. 58, p. 379-385, 1995.

LANDGRAF, M. D.; SILVA, S. C. da; REZENDE, M. O. O. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 368, p. 155-164, 1998.

MANZANILLA-CANO, J. A.; REYES-SALAS, E. O.; BARCELÓ-QUINTAL, M. H. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, New York, v. 75, p. 387, 1999.

MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G. On the Interaction Mechanisms of Atrazine and Hydroxyatrazine with Humic Substances. **J. Environ. Qual.**, Madison, v. 30, p. 520-525, 2001.

MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E. M.; SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: A spectroscopy study. **Environ. Sci. Technol.**, Easton, v. 28, p. 1867-1873, 1994.

MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. P.; SILVA, W. T. L. da (Ed.). **Humic substances and soil and water environment** : proceedings 12th International Meeting of IHSS, São Pedro, São Paulo,

Brazil, July 25-30, 2004. São Pedro, SP : Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2004. 763 p. Título: International Humic Substances Society – IHSS.

NEWMAN, J. F. Pesticides. In: PESTICIDES application methods. Singapore: Logman & Technical, 1979. cap. 1. p. 1-16.

NOR, Y. M.; McNEAL, B. L. Square wave anodic stripping voltammetry: determination of trace metals in aqueous extracts of soil samples. **Chemical Speciation and Bioavailability**, Surrey, v. 5, n. 4, p. 135-140, 1993.

OLMEDO, C.; DEBAN, L.; VÁZQUES, D.; PARDO, R.; PALMERO, S. Polarographic study of the herbicide metamitron. **Electroanalysis**, New York, v. 6, p. 694-702, 1994.

OLSEN, K. B.; WANG, J.; SETIADJI, R.; LU, J. Field screening of chromium, cadmium, zinc, copper, and lead in sediments by stripping analysis. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 28, p. 2074-2079, 1994.

OPYDO, J. The determination of Zn, Cd, Pb and Cu in soil extracts by anodic stripping voltammetry. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 45, n. 1-2, p. 43-48, 1989.

PEDRERO, M. et al. Adsorptive stripping voltammetry in dispersed media. Application to the determination of the herbicide terbutryn. **Electroanalysis**, New York, v. 7, n. 7, p. 644-648, 1995.

PEDRERO, M. et al. Determination of Methoprotetryne and Terbutryn by adsorptive stripping voltammetry on the hanging mercury electrode. **Analyst**, London, v. 118, p. 1405-1410, 1993.

PEDRERO, M.; CASADO, B.; VILLENA, F. J. M.; PINGARRÓN, J. M. Determination of dinoseb by adsorptive stripping voltammetry using a mercury film electrode. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 349, p. 546-551, 1994.

PESSOA, M. C. P. Y.; SCRAMIN, S. Modelagem matemática e simulação da exposição do ambiente à aplicação de agrotóxicos. In:

PICOLLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil. Sci.**, Baltimore, v. 166, n. 11, p. 810-832, 2001.

PIGNATELLO, J. J.; XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. **Environ. Sci. Tech.**, Easton, v. 30, p. 1-11, 1996.

PRIVMAN, M.; RUPP, E. B.; ZUMAN, P. Hexazinone: polarographic reduction and adsorption on lignines. **Journal of Agricultural Food and Chemistry**, Washington, v. 42, p. 2946-2952, 1994.

REZENDE, M. O. O. **Importância ambiental das substâncias húmicas**. 1999. 150 f. Tese (Livre Docência) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

RITTER, W. F. Pesticide contamination of ground water in United States: a review. **Journal of Environmental Science Health**, London, v. B25, n. 1, p. 1-29, 1990.

RIVIEJO, A. J.; PINGARRON, J. M.; POLO, L. M. Differential pulse polarography study of the hydrolysis of endosulfan and endosulfan sulfate in emulsified medium: application to the determination of binary mixtures of organochlorine pesticides. **Talanta**, London, v. 39, n. 8, p. 899-906, 1992.

ROBERTS, T. R. Non-extractable pesticide residues in soils and plants. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 56, p. 945-956, 1984.

RUPP, E. B.; ZUMAN, P.; SESTAKOVA, I.; HORAK, V. Polarographic determination of some pesticides: application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 40, n. 10, p. 2016-2021, 1992.

SANGHI, R.; KANNAMKUMARATH, S. S. Comparison of extraction methods by Soxhlet, sonicator and microwave in the screening of pesticide residues from solid matrices. **Journal of analytical chemistry**, New York, v. 59, n. 11, p. 1032-1036, 2004.

SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 123/124, p. 63-76, 1992.

SERGER, M.; MACIEL, G. NMR Investigation of the Behavior of an Organothiophosphate Pesticide, Chlorpyrifos, Sorbed on Soil Components. **Environ. Sci. Technol.**, Easton, v. 40, p. 791-796, 2006.

SHATENBERG III, H. J.; HSU, J. P. Pesticide residue of produce from 1989 to 1991. **Journal of AOAC International**, Arlington, v. 5, n. 5, p. 925-33, 1992.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos e Ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p. 319-364.

SIMÕES, F. R.; SILVA, W. T. L. da.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L.; VAZ, C. M. P. Effect of humic substances on the

electrochemical reduction of p-nitrophenol. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, New York, v. 86, n. 10, p. 779-787, 2006.

SIMOES, M. L. **Estudos de interações hidrofóbicas em substâncias húmicas e componentes do solo utilizando análises espectroscópicas**. 2005. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, IFSC, IQSC, EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**. 5th ed. New York: Saunders Golden Sunburst, 2004.

SMYTH, M.; OSTERYOUNG, J. A pulse polarographic investigation of parathion and some other nitro-containing pesticides. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 96, p. 335-344, 1978.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: John Wiley & Sons, 1982. 443 p.

STREET, J. J.; PETERSON, W. M. Anodic stripping voltammetry and differential pulse polarography. In: **Methods of soil analysis**. Part 2. 2nd ed. Madison: SSSA, 1986. cap. 7. p. 133-148. (Agronomy Monography. 9).

SUBBALAKSHAMMA, M.; REDDY, S. J. Electrochemical behaviour of aldicarb. **Journal of the Indian Chemical Society**, Calcutta, v. 71, p. 547-550, 1994.

SZCZEPANIAK, W.; CZYZOWICZ, B.; REN, M. Voltammetric determination of prometryn in soil and water. **Analytica Chimica Acta**. Amsterdam, v. 305, p. 207-211, 1995.

VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A. Electroanalytical determination of the herbicide atrazine in natural waters. **International Journal of Environmental and Analytical Chemistry**, London, v. 62, p. 65-76, 1996a.

VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MASSAROPI, M. R. C.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A. Determinação de pesticidas por técnicas eletroanalíticas. **Pesticidas: revista técnico-científica**, Curitiba. v. 6, p. 55-74, 1996b.

VICENTE, A. S. et al. Simplex and classical methods for the selection of parameters for the adsorptive stripping voltammetric determination of nitralin. A comparative study. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 298, p. 87-89, 1994.

VONLAAR, C.; REINKE, R.; SIMON, J. Determination of Thallium in soils by differential pulse anodic stripping voltammetry by means of a mercury film electrode. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 349, n. 8-9, p. 692-693, 1994.

WANG, Z.-D.; GAMBLE, D. S.; LANGFORD, C. H. Interaction of atrazine with Laurentian fulvic acid: Binding and hydrolysis. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v. 232, p. 181-188, 1990.

WANG, Z.-D.; GAMBLE, D. S.; LANGFORD, C. H. Interaction of atrazine with Laurentian humic acid. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 244, p. 135-143, 1991.

WANNER, U.; BURAUDEL, P.; FÜHR, F. Characterization of soil bound residue fractions of the fungicide dithianon by gel permeation chromatography and polyacrylamide gel electrophoresis. **Environmental Pollution**, Barking, v. 108, n. 1, p. 53-59, 2000.

WANNER, U.; FÜHR, F.; GRAAF, A. A. de; BURAUDEL, P. Characterization of non-extractable residues of the fungicide dithianon in soil using ¹³C/¹⁴C-labelling techniques. **Environmental Pollution**, Barking, v. 133, p. 35-41, 2005.

WEBER, J. B.; WEED, S. B.; WARD, T. M. Adsorption of s-triazines by soil organic matter. **Weed Sci.**, Champaign, v. 17, p. 417-421, 1969.

WOJCIECHOWSKI, M.; BALCERZAK, J. Square-wave anodic stripping voltammetry of lead and cadmium at cylindrical graphite fiber microelectrodes with in situ plated mercury films. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 249, p. 433-445, 1991.

YOU, I.-S.; BARTHA, R. Evaluation of the Blieidner technique for analysis of soil-bound 3,4-dichloroaniline residues. **J. Agric. Food Chem.**, Easton, v. 30, p. 1143-1147, 1982.

ZIMMERMANN, F. J. **Estatística aplicada à pesquisa agrícola**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2004. 400 p.