UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DO
HERBICIDA PICLORAM EM INTERAÇÕES
COM ÍONS METÁLICOS E SOB EFEITO DA
LUZ UV-VISÍVEL**

Dinis Gomes Traghetta

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos, para
obtenção do Título de **MESTRE EM
FÍSICA APLICADA**

Orientador : Prof. Dr. Ladislau Martin Neto

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos, 1992

SERVIÇO DE BIBLIOTECA, ARQUIVO E IFQSC
FÍSICA

128

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE Diniz Gomes Trachetta APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 18/09/1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Laçislau Martin Neto

Profa. Dra. Sônia Kensuiz Wanderley Loure

Prof. Dr. Hidetake Inasato

დავითი ა

მოხანგენ, ჯაბი,
ეუგენია, meus პატი e
ჰანაი

AGRADECIMENTOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho recebi a colaboração de inúmeras pessoas e algumas instituições. Gostaria de agradecer as mais importantes.

Ladislau Martin Neto - Orientador e Amigo

Prof. Otaciro Rangel Nascimento

Prof. Hidetake Imasato

Prof. Marcel Tabak

Profa. Leila Beltramine

Prof. José Pedro Donoso Gonzales

Aos colegas da Biofísica : Isabel, Roberto e Sueli

Maria Helena Tinto

Ao NPDIA todo, pelo acolhimento e colaboração durante todo este tempo, e em especial a algumas pessoas que colaboraram diretamente : Rubens, Wilson Seluque, Silvio Crestana, Andre Torre., Clovis, Valentim, Suzete, Ana, Elita, Herman.

À CAPES pelo apoio financeiro

Ao IFQSC pelas condições de trabalho e pela minha formação acadêmica.

À **ROSÂNGELA**, minha amiga e esposa, pelo apoio e dedicação de todos estes anos.

À minha Mãe Adélia.

Ao meu Pai Francisco.

Aos meus filhos **FÁBIO** e **LUCIANA**.

Aos meus irmãos Disney, Dieni e Djalma.

Aos Amigos : Miled, João Aiz, Jonhy, João E. Ferreira, Formiga, Sérgio, Paulinho, Ruberlei, Salviano, Virgílio, Joselaine , Cristina Lara, Washington, Marinônio, Cesar, Minduim, Pincel. José Eduardo, Rita, Silvana Terezinha, Silvana P., Paulão (Xuxa), Helião, Hiro, Bacana, Otil, Ghandi, Fátima.....

RESUMO

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (E.P.R.)* e absorção UV-Visível. A primeira foi utilizada para estudar a possível formação de complexos entre o herbicida picloram (4-Amino, 3,5,6 Tricloro Ácido Picolínico) e íons metálicos presentes no solo, como o ferro, cobre e manganês, bem como medidas da fotodecomposição do herbicida na forma policristalina para avaliar o possível papel de radicais livres no processo de degradação. Com a absorção em UV-visível estudou-se a fotodecomposição do picloram em solução, utilizando-se um Espectrofotômetro.

Foram identificados a formação de complexos íons metálicos-picloram para o ferro(III) e cobre(II). Para o íon cobre(II) foi possível a partir dos parâmetros espectroscópicos, identificar um complexo com simetria rômica, muito estável, existindo numa faixa de pH entre 2,00 e 7,00, envolvendo como ligantes ao menos duas moléculas de picloram. Para o íon ferro(III), um complexo típico e estável com valor de $g = 4,3$, característico de $S = \frac{5}{2}$ e simetria rômica foi obtido entre os pH's 2,00 e 5,00. Para o íon manganês(II) não ficou evidente a formação de complexos com picloram devido a semelhança dos espectros obtidos para o íon em etanol, solvente utilizado para dissolver o herbicida. Esses resultados mostraram a formação de complexos entre os íons metálicos ferro(III) e cobre(II) com o picloram, reforçando a proposta de um mecanismo efetivo de adsorção do herbicida no solo.

As medidas de fotodegradação do picloram em solução aquosa mostraram que ocorre uma redução de 50% da banda eletrônica de absorção ótica em 224 nm, associada ao anel piridínico do herbicida, após 30 minutos de exposição à uma lâmpada de mercúrio de 100 watts. A

exposição à luz solar por 6 horas levou à redução da banda de absorção eletrônica em 224 nm, em apenas 8,6%. O efeito reduzido da luz solar pode ser explicado pelo fato de que a maior parte da radiação que chega à Terra, tem comprimentos de onda acima de 292 nm, sendo portanto, pouco efetivo sobre o anel piridínico. Os radicais livres detectados por E.P.R. nas amostras policristalinas de picloram em comprimentos de onda superiores a 300 nm, podem estar ocorrendo também em solução e contribuindo para iniciar o processo de degradação das moléculas do picloram em solução aquosa. O picloram dissolvido em etanol, no entanto, mostrou uma relevante estabilidade frente a degradação. Após 2 horas de exposição à lâmpada de mercúrio, apenas 8,3% da intensidade da banda de absorção do anel piridínico diminuiu.

A relevância dos experimentos de fotodegradação reside no fato deste processo vir a ser utilizado como meio de despoluição de águas contaminadas por pesticidas.

(*) Em todo o texto utilizaremos a sigla **E.P.R.**, do inglês **Electron Paramagnetic Resonance**, para designar **Ressonância Paramagnética Eletrônica**, devido ao fato dela ser mais comumente usada, mesmo no Brasil.

ABSTRACT

In this work spectroscopic techniques as Electronic Paramagnetic Resonance (E.P.R.) was used to study the formation of possible complexes between the picloram (4 Amino-3,5,6-trichloropicolinic acid) herbicide and metallic ions presents in soils, such as iron, copper and manganese. Also measurement of photodecomposition of the picloram in the polycrystalline form were performed to evaluate the possible role of free radicals in the degradation process, and photodecomposition of the picloram in the solution form by a Spectrophotometer.

It was identified by E.P.R. technique complexes of iron(III)-picloram and copper(II)-picloram. For the copper(II) ion the spectroscopic parameters indicated a complex with rhombic symmetry, very stable in the range of pH's from 2,00 to 7,00 with at least of two picloram molecules. For Fe(III) a typic and stable complex with a g value of 4,3, characteristic of $S = \frac{5}{2}$ and rhombic symmetry was observed between pH 2,00 and 5,00 . For Mn(II) it was not confirmed the complex formation with picloram, due to identical E.P.R. spectra obtained between the solvent used to dissolve the herbicide. These results showed the formation of complexes between metallic ions Fe(III) and Cu(II) with picloram confirming that this reaction can be an effective mechanism of herbicide adsorption to soil.

Measurements of photodegradation of picloram in aqueous solution showed that occurs a reduction of 50% of the electronic band of optic absorption at 224 nm, associated with pyridyl ring of the herbicide, after 30 minutes of exposure to Hg lamp of 100 watts. The exposure of picloram to solar light during six hours reduced only 8.6% of electronic absorption band at 224 nm. The reduced effect of solar light can be explained because the principal part of radiation that reaches the Earth has wavelength greater than 292 nm, and it has no effect on pyridyl group. In this sense the free radicals created and detected by E.P.R. in picloram polycrystalline samples in wavelength greater than 300 nm can be occurring also in aqueous solutions. These

radicals would contribute to start the degradation process of picloram molecules. The picloram dissolved in ethanol however has a strong stability in photodegradation experiments. After two hours of exposure to Hg lamp only 8.6 % of the absorption band of pyridine ring has been decreased.

The relevance of the photodegradation experiment is the fact that this procedure can be used as an effective method to induce degradation of organic pollutants in wastewater.

In the whole text was used the symbol **E.P.R.** to designate **Electronic Paramagnetic Resonance**.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I INTRODUÇÃO

1.1 Motivação e Objetivos do Trabalho.....01

CAPÍTULO II MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO.....
DE HERBICIDAS NO SOLO.....04

2.1 Mecanismos de adsorção ao solo04

2.2 Degradação química e fotodegradação07

CAPÍTULO III TEORIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA
ELETRÔNICA.....09

3.1 O efeito Zeeman eletrônico e o termo Hamiltoniano correspondente.....09

3.2 A condição de ressonância num experimento de E.P.R.....12

3.3 Transições estimuladas pelo campo de microondas14

3.4 Relaxação spin-rede e saturação17

3.5 Interações Hiperfinas21

3.5.1 Interação de contato de Fermi21

3.5.2 Interação Dipolar22

3.6 Hamiltonianas de Spin23

3.6. 1 Hamiltoniana de Interação Zeeman e Hiperfina.....	24
3.6.2 Hamiltoniana de interação Zeeman, hiperfina e super hiperfina.....	25
3.6.3 Hamiltoniana envolvendo termos de interação fina	25
3.7 Teoria do Campo Cristalino	28
3.7.1.Campo Cristalino.....	28

CAPÍTULO IV MATERIAIS E MÉTODOS

36

4.1 Medidas da fotodecomposição do picloram na forma policristalina.....	36
4.1.1 Preparação das amostras.....	36
4.1.2 Sobre a detecção de radicais livres	37
4.2 Medidas da fotodecomposição do picloram em solução	39
4.2.1 Preparação das amostras.....	39
4.2.2 Instrumentos utilizados na detecção da fotodecomposição do picloram	40
4.3 Estudos da complexação do picloram com íons metálicos.....	41
4.3.1 Preparação das amostras.....	41
4.3.2 Condições de medidas de E.P.R.	42

CAPÍTULO V RESULTADOS.....

46

5.1 Fotodecomposição do picloram na forma policristalina	46
5.2 Fotodecomposição do picloram em solução aquosa	48
5.3 Complexação picloram-cobre(II)	51
5.4 Complexação picloram-ferro(III)	53
5.5 Complexação picloram-mangânês(II)	54

6.1 Fotodecomposição do picloram na forma policristalina	75
6.2 Fotodecomposição do picloram em solução aquosa	76
6.3 Picloram-Cobre(II).....	79
6.4 Picloram-Ferro(III)	86
6.5 Picloram-Manganês(II)	88

CAPÍTULO VII CONCLUSÃO

7.1 Fotodegradação do picloram na forma policristalina e em solução aquosa	89
7.2 Complexação do picloram com íons metálicos.....	90
7.2.1 Cobre(II)-Picloram.....	90
7.2.2. Ferro(III)-Picloram	91
7.2.3 Manganês(II)-Picloram.....	91
7.3 Sugestões para continuidade dos Estudos.....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

6

Figura (1) A molécula do herbicida Picloram.(4-amino-3,5,6-ácido tricloropicolínico)

Figura (2) Partícula de spin $s = \frac{1}{2}$ sujeita a um campo magnético estático H_0 na direção $\vec{z}$.

Figura (3) A degenerescência de um sistema de spins $s = \pm \frac{1}{2}$ para campo zero, e o desdobramento Zeeman quando $H_z \neq 0$.

Figura (4) Curva de saturação do sinal de E.P.R., através da potência de microonda, para uma amostra paramagnética submetida a um campo magnético estático H_0 .

Figura (5) Níveis de Energia de um íon com $S = \frac{1}{2}$ sujeito a um campo magnético externo H_0

Figura (6) Distribuição angular das funções de onda correspondente aos orbitais 3d. Orbitais 3d desdobrados por um campo cristalino de simetria octaédrica.

Figura (7) Configuração de spin alto e baixo para simetria octaédrica.e tetraédrica.

Figura (8) Distorções comumente observadas em simetrias octaédricas de complexos de cobre(II).

Figura (9) A montagem utilizada para se medir a potência da lâmpada de xenônio

Figura 10) Curva de saturação da intensidade do sinal de E.P.R. através da potência de microonda, para se quantificar o nível de radicais livres. A potência escolhida foi de 0,5 mW.

Figura (11.a) Nível de radicais livres da amostra policristalina de picloram antes de ser irradiada.

Figura (11.b) Nível de radicais livres formados após exposição com lâmpada de xenônio em $\lambda = 350$ nm, durante 60 minutos.

Figura (11.c) Curva da formação de radicais livres devido a exposição do picloram à lâmpada de xenônio de 150 Watts.

Figura (12.a) Nível de radicais livres da amostra policristalina de picloram antes de ser irradiada..

Figura (12.b) Nível de radicais livres formados após exposição à luz solar durante 180 minutos

Figura (13) Espectro ótico de absorção do picloram em água destilada sob radiação de luz U.V. em função do pH.

Figura (14) Espectro ótico de absorção do picloram em água destilada após exposição à luz solar.

Figura (15) Espectro ótico de absorção do picloram em solvente etanol.

Figura (16.a) Espectro de E.P.R. para o cobre(II) em solvente água à temperatura de -160°C .

Figura (16.b) Espectro de E.P.R. para o cobre (II) em solvente etanol. à temperatura de -160°C .

Figura (17) Espectros de E.P.R da solução picloram-cobre(II) à temperatura -160°C .

Figura (18) Espectros de E.P.R. na forma de 1ª e 2ª derivadas do complexo picloram-cobre(II) em pH = 4,00, à temperatura de -160°C .

Figura (19) Subtrações espectrais para os espectros de E.P.R. dos complexos de picloram-cobre(II) em vários pH's.

Figura (20) Espectros de E.P.R. do complexo picloram-ferro(III) à temperatura de -160°C em função do pH das soluções.

Figura (21) Espectros de E.P.R. das soluções de ferro(III)-etanol para dois valores de pH, à temperatura de -160°C .

Figura (22) Espectros de E.P.R. para o complexo picloram-ferro(III) em pH = 4.00. ::

a -) sobrenadante da solução.

b -) solução do precipitado após acidificação com HCl.

Figura (23 a) Primeira derivada do espectro de E.P.R. para o picloram-ferro(III) em pH = 1,50.

Figura (23.b) Segunda derivada do espectro de E.P.R. para o picloram-ferro(III) em pH = 1,50.

Figura (24) Subtração de espectros de E.P.R. do complexo picloram-ferro(III).

a -) espectro de picloram-ferro(III) à pH = 1,40

b -) espectro de ferro(III)-etanol à pH = 1,52

c -) espectro resultante da subtração.

Figura (25) Espectros de E.P.R. de picloram-manganês(II) em função do pH, à temperatura de -160°C .

Figura (26) Espectros de E.P.R. manganês(II)-etanol em função do pH à temperatura de -160°C .

Figura (27) Possível estrutura molecular do complexo cobre(II)-picloram com simetria quadrado planar distorcida.

LISTA DE TABELAS

Tabela (I) Preparação das soluções para as medidas por E.P.R. (30 ml de solução).

Tabela (II) Condições de medida das soluções picloram-metais em baixa teperatura.

Tabela (III) Porcentagem de formação de radicais livres nas amostras de picloram, após a exposição de 60 minutos a uma lâmpada de xenônio de 150 watts.

Tabela (IV) Porcentagem de formação de radicais livres nas amostras de picloram após exposição à luz solar para diferentes intervalos de tempo.

Tabela (V) Porcentagem de decaimento da banda principal (224.5 nm) da solução aquosa de picloram após 30 minutos de exposição à luz de mercúrio, em função do pH.

Tabela (VI) Cinética da fotodecomposição do picloram em água.

Tabela (VII) Porcentagem de decaimento da banda $\lambda = 224.5$ nm da solução picloram-etanol para diferentes intervalos de tempo.

Tabela (VIII) Valores de g_z, g_y, g_x e $A_{//}$ para os espectros da figura (17), em função do pH das soluções.

Tabela (IX) Valores de g e largura de linha para as soluções ferro(III)-picloram em função do pH.

Tabela (X) Valores de g_0, A_0 e intensidade I para soluções de manganês(II)-picloram em função do pH.

Tabela (XI) Valores de g_0, A_0 e intensidade I para soluções de manganês(II)-picloram em função do pH.

I - INTRODUÇÃO

1.1 -) Motivação e objetivos do trabalho

Os herbicidas fazem parte de uma família de substâncias químicas, denominadas pesticidas, que incluem também os inseticidas e fungicidas, utilizados respectivamente para o controle de ervas daninhas, insetos e fungos que prejudicam culturas agrícolas. A primeira impressão que se tem a respeito do uso de pesticidas na agricultura é sobre sua necessidade como um fator fundamental para uma boa produção agrícola, não só no aspecto da qualidade, mas também no volume de produção.

As pequenas culturas destinadas somente ao sustento do agricultor, são mais factíveis, desde a preparação da terra, até o acompanhamento pessoal e constante na verificação do surgimento de insetos, fungos e ervas nocivas à planta, tornando facultativo o uso de pesticidas. A realidade para grandes extensões de terra é bem diferente, e faz-se imprescindível um controle massivo e persistente no combate a fungos, insetos e ervas daninhas. Este controle em larga escala pode ser biológico ou à base de substâncias químicas. O controle biológico, como o próprio nome sugere, utiliza-se de vírus, fungos e insetos como agentes patogênicos para os parasitas-alvo, além de variedades de plantas resistentes. É uma área de pesquisa ecologicamente importante, mas relativamente recente. A principal via de preparação e manutenção de culturas agrícolas no Brasil e no mundo, tem sido através do uso de produtos químicos orgânicos e inorgânicos, utilizados em grandes quantidades há décadas. Somente no Brasil, no biênio 1988-1989, 300.729 toneladas de pesticidas foram

comercializadas, dentre os quais, um pouco mais de $\frac{1}{3}$ refere-se a herbicidas (ANDEF). Os pesticidas orgânicos acabaram sendo gradativamente os mais utilizados, seja tanto pela sua eficiente ação biológica como pela persistência prolongada no solo, dentre estes, os organoclorados são os mais utilizados.

O herbicida Picloram (4-amino-3,5,6-ácido tricloropicolínico), figura (1), é um membro importante da família de derivados da piridina, e é o mais potente e efetivo regulador do crescimento de plantas. A alta atividade herbicida desse composto é atribuída à sua eficácia inerente (sua formulação química), a grande mobilidade, e a certa resistência à degradação biológica. O picloram tem sido extensivamente utilizado no Brasil, principalmente em cana de açúcar e gramíneas. É considerado um herbicida pouco tóxico, porém de longa persistência no solo, chegando a permanecer ativo por até 20 meses. Esta persistência é desejada quando as culturas são feitas por longo período de tempo na mesma área, mas torna-se preocupante quando há rotação de culturas, tais como soja, feijão, amendoim, tomate, etc, que são susceptíveis à ação do picloram.

Com esse trabalho pretende-se dar início a uma linha de pesquisa sobre mecanismos de adsorção e degradação de herbicidas no solo, especialmente em regiões tropicais, utilizando técnicas espectroscópicas. Assim, abordamos os seguintes aspectos :

1.1.1 -) Fotodecomposição do picloram na forma policristalina e em solução aquosa, após exposição à luz ultravioleta-visível e luz solar. Identificar e quantificar a formação de radicais livres na amostra policristalina como um possível fator de degradação do mesmo, e sua dependência com o pH para as soluções aquosas,

1.1.2 -) Complexação picloram-íons metálicos presentes no solo tais como cobre(II), ferro(III) e manganês(II), como um dos possíveis fatores, responsáveis pela retenção do herbicida no solo. A dependência com o pH das soluções picloram-metais e a estabilidade temporal destes complexos.

A maioria destes estudos foram realizados em regiões de clima temperado. Em regiões tropicais, como o Brasil, poderão também ocorrer outras reações, devido a diferenças na composição do solo, tanto do ponto de vista orgânico como inorgânico, índice de precipitação pluvial, temperatura, período de radiação solar, pH do solo, atividades microbianas, profundidade do lençol freático e outras sabidamente com características muito distintas das regiões de clima temperado e portanto, as consequências são praticamente desconhecidas até o momento.

Figura (1) A molécula do herbicida Picloram.

II - MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO E ADSORÇÃO DE HERBICIDAS NO SOLO

2.1 -) Mecanismos de adsorção pelo solo.

Os produtos químicos usados como pesticidas representam diferentes classes de compostos que são agrupados de acordo com o propósito a que se destinam. Na agricultura, os herbicidas são utilizados para controlar ervas daninhas, com aplicação direta no solo ou usados primariamente em tratamentos foliares. Os herbicidas aplicados ao solo estão sujeitos a uma variedade de fenômenos. Estes incluem decomposição química e microbiológica, volatilização, lixiviação, movimentos por difusão, transporte por água da chuva, absorção pelas plantas, adsorção por colóides no solo e outros (Arnold, Farmer, 1979).

A persistência de um herbicida é frequentemente relacionada com sua estrutura química. Por outro lado, a adsorção e degradação podem variar enormemente em função das diferentes propriedades físicas e químicas do solo. Desta forma, a adsorção torna-se um processo chave no comportamento de herbicidas, pois está diretamente relacionada com a translocação, persistência, mobilidade e bioatividade. Ambas as superfícies do solo, orgânica e inorgânica, constituem o complexo de adsorção. Ainda que a adsorção orgânica seja predominante, a íntima associação que ocorre entre elas torna difícil isolar os efeitos individuais. Vários mecanismos foram propostos para a adsorção de herbicidas pelos constituintes do solo. Dois ou mais mecanismos podem ocorrer simultaneamente dependendo da natureza do herbicida e da superfície do solo. Os mecanismos mais comumente envolvidos na adsorção de herbicidas são os seguintes (Khan, S.U., 1980):

(1) Atrações de Van der Waals.

As forças de Van der Waals estão envolvidas na adsorção de moléculas ou grupos de moléculas não iônicas e não polares. Elas resultam de interações dipolares. A natureza aditiva destas forças entre os átomos do adsorvido e do adsorvente, podem resultar numa atração considerável para grandes moléculas.

(2) Ligação hidrofóbica.

Herbicidas não polares ou compostos cujas moléculas muitas vezes tem regiões não polares de tamanho significativo em relação a regiões polares, são provavelmente adsorvidas sobre regiões hidrofóbicas de matéria orgânica do solo. Moléculas de água presentes no sistema, não competirão com moléculas não polares para adsorção sobre superfícies hidrofóbicas.

(3) Ligação de hidrogênio.

Este é um tipo especial de interação dipolo-dipolo no qual os átomos de hidrogênio servem como uma ponte entre dois átomos eletronegativos, um sendo mantido por ligação covalente e outro por forças eletrostáticas. Existe um paralelo entre ligação de hidrogênio e protonação (Hadzi et al, 1968). A protonação pode ser considerada como uma transferência total de carga da base (doadora de elétrons) para um ácido (aceitador de elétrons). A ligação de hidrogênio é uma transferência de carga parcial.

(4) Transferência de carga

Na formação de complexos por transferência de carga, a atração eletrostática atua quando elétrons são transferidos de um doador a um aceitador deficiente de elétrons. A transferência de carga existirá somente a curtas distâncias de separação entre as espécies interagentes. A formação de complexos por transferência de carga, foi postulada como um possível mecanismo envolvido na adsorção de s-triazinas sobre matéria orgânica e minerais dos solos (Hayes, 1970; Haque et al, 1970). As reações de transferência de carga são particularmente importantes na explicação da alta adsorção de methilthiotriazinas sobre matéria orgânica (Hayes, 1970). No mecanismo de adsorção do paraquat por ácido húmico, postulou-se o envolvimento de mecanismos de transferência de carga (Burns, et al, 1973).

(5) Troca Iônica.

A adsorção por troca iônica é considerada para pesticidas que ou existem como cátions ou que tornam-se positivamente carregados, através da protonação. A adsorção de pesticidas catiônicos, tais como paraquat e diquat, ocorre através dos grupos COOH e OH fenólicos associados com as substâncias húmicas. A adsorção é sempre acompanhada pela liberação de uma concentração de íons hidrogênio. Utilizou-se espectroscopia de infravermelho (Khan, et al, 1974) para demonstrar que a troca iônica é o mecanismo predominante na adsorção de herbicidas bipiridiliuns por substâncias húmicas. O mecanismo de adsorção catiônica é também responsável pela adsorção de compostos menos básicos, como as s-triazinas. O máximo de adsorção pelas substâncias húmicas do solo ocorre à

níveis de pH próximo do pK_a do respectivo composto. Assim, a capacidade de adsorção das substâncias húmicas para s-triazina segue a ordem esperada sobre a base dos valores de pK_a para os compostos.

A adsorção do herbicida picloram no solo foi mostrada estar pouco correlacionada com o conteúdo de argila mas fortemente com o conteúdo de matéria orgânica (Hance, R.J., 1971). O picloram tem um pK_a de 3.6, indicando que quando o pH é reduzido existe um correspondente aumento na porcentagem do picloram em um estado molecular ou não ionizado. Mostrou-se que o picloram é preferencialmente adsorvido no estado molecular (Hamaker, et al, 1966). Também a influência de espécies catiônicas e reações de complexação sobre a adsorção do herbicida tem sido discutida por vários autores (Arnold, Farmer, 1979; Bailey, White, 1970; Hance, R., 1971). Bailey et al, 1968, propôs que a complexação pode estar envolvida na adsorção de vários herbicidas incluindo picloram em solos saturados com cátions polivalentes. O favorecimento da adsorção pode levar a um maior tempo de permanência do herbicida no solo, contudo, um estudo preciso dos possíveis complexos entre o picloram e íons metálicos presentes no solo, sua dependência com o pH e estabilidade com o tempo, não existe.

2.2 -) Degradação química e fotodegradação

A conversão química e degradação de herbicidas no solo é um fenômeno importante no que diz respeito aos processos de dissipação de muitos desses compostos. Muitas das reações são mediadas através da água, que funciona como um meio reagente. A degradação química de herbicidas por hidrólise e oxidação é um processo muito comum. Outras reações incluindo redução química ou isomerização são importantes para

certos compostos. Através da técnica de E.P.R. foi possível acompanhar a reação do íon metálico cobre com pesticidas (pentaclorofenol e dibenzo-p-dioxina) que degradaram a compostos menos tóxicos (Boyd, Mortland, 1985, 1986) Estes resultados sugerem e consideram promissora a possibilidade de utilizar minerais argilosos, como matrizes suporte para relevantes reações de descontaminação do meio ambiente (Zielke et al, 1989). Reações com radicais livres também são prováveis. Os radicais livres no solo podem induzir a degradação de herbicidas (Kochany, Bolton, 1992). Este tipo de reação foi considerado responsável pela degradação da amitrole (Kaufman, et al, 1968).

A interação com luz U.V. e visível é um processo importante na degradação de herbicidas, que vem merecendo atenção especial há algum tempo. Sob luz solar, foi constatado até 40% de degradação do picloram para uma exposição de 200 horas (Hall, R.C., et al , 1968). Um aspecto importante sobre a fotodecomposição de herbicidas, está na utilização deste fenômeno como despoluente de águas contaminadas com esses produtos. Um trabalho recente sobre o tema trata da influência de formação de radicais livres como iniciadores da degradação de compostos aromáticos (Benzeno e Halobenzenos) geralmente presentes num grande número de herbicidas orgânicos (Kochany, Bolton, 1992). Estudos sobre a fotodecomposição em diferentes solventes contribuem para a compreensão dos mecanismos de fotodegradação (Burkhard, Guth, 1979).

III -) TEORIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.

O fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica só é possível de ser observado quando a amostra a ser investigada contiver átomos ou moléculas com ao menos um elétron desemparelhado. É que neste tipo de experimento é preciso submeter a amostra a um campo magnético estático para que os átomos ou moléculas percam a degenerescência de spin e os níveis Zeeman eletrônicos sejam estabelecidos. Portanto, tudo o que for dito neste capítulo sobre teoria de E.P.R., refere-se a amostras paramagnéticas, ou seja, às que possuem ao menos um elétron desemparelhado.

3.1.-) O efeito Zeeman eletrônico e o termo hamiltoniano correspondente.

Quando uma amostra paramagnética está sujeita a um campo magnético uniforme H_0 , a degenerescência do spin total de seus átomos ou moléculas é levantada. Este fenômeno é atribuído ao desdobramento Zeeman eletrônico, que consiste na quantificação espacial dos momentos magnéticos $\vec{\mu}_e$ dos elétrons. Inicialmente quando $H_0 = 0$, os momentos magnéticos $\vec{\mu}_i$ de cada elétron estão orientados ao acaso, sujeitos apenas aos campos magnéticos locais de seus próprios vizinhos. Imaginemos apenas um elétron interagindo com H_0 para facilitar a notação das equações.

A energia adquirida por um elétron sujeito a um campo magnético uniforme H_0 , é dada por ;

$$H = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H}_0 \quad (1)$$

Um postulado da mecânica quântica associa o momento magnético $\vec{\mu}_e$ com o grau de liberdade interno do elétron, $\vec{S}$, da seguinte maneira :

$$\vec{\mu}_e = -g \cdot \frac{e}{2mc} \vec{S} \quad (2)$$

onde o fator g para o elétron livre é igual a 2.0023, m é a sua massa de repouso, c velocidade da luz, e a carga eletrônica e $\vec{S}$ é o spin, cujo módulo é dado por (Acosta, et al, 1975) :

$$|\vec{S}| = [s(s+1)]^{1/2} \cdot \hbar \quad (3)$$

onde $\hbar$ é a constante de Planck.

Para um elétron, o número quântico s associado a $\vec{S}$ pela equação (3), é igual a $\frac{1}{2}$. Portanto (3) fica :

$$|\vec{S}| = [\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)]^{1/2} \cdot \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (4)$$

O valor obtido em (4) é o módulo do spin para uma partícula como o elétron, que tem número quântico de spin $s = \frac{1}{2}$. Isto pode ser representado geometricamente como mostra a figura (2) :

Figura (2) Partícula de spin $s = \frac{1}{2}$ sujeita a um campo magnético estático H_0 na direção $\vec{z}$. Em (a) o spin alinha-se a favor do campo com projeção $S_z = \frac{1}{2}h$ e em (b) o spin alinha-se contrário ao campo, com projeção $S_z = -\frac{1}{2}h$.

Substituindo (2) em (1) obtemos :

$$H = g \cdot \frac{e}{2mc} \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0 \quad (5)$$

Supondo o campo H_0 na direção $\vec{z}$ e utilizando a matriz de Pauli, para spin $\frac{1}{2}$, correspondente a esta direção, temos :

$$H = \frac{1}{2} \cdot g\beta\vec{H}_0 \cdot \vec{\sigma} = \frac{1}{2} \cdot g\beta H_z \sigma_z \quad (6)$$

onde $\sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$, e $\beta = \frac{eh}{2mc}$ é o magneton de Bohr. Diagonalizando (6)

obtemos :

$E_+ = \frac{1}{2} \cdot g\beta H_z$ e $E_- = -\frac{1}{2} \cdot g\beta H_z$, que são os auto-valores do operador H para um sistema consistindo de um único elétron sujeito a um campo magnético de intensidade H_0 , aplicado na direção $\vec{z}$.

3.2 -) A condição de Ressonância num experimento de E.P.R.

Os auto-valores da Hamiltoniana da equação (6) podem ser colocados sob a forma :

$$E(m_s) = g\beta H_0 m_s \quad (7)$$

onde $m_s = \pm \frac{1}{2}$ para o elétron.

A diferença de energia entre os dois estados $m_s = \pm \frac{1}{2}$ é dada por :

$$\Delta E = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = g\beta H_0 \quad (8)$$

que é igual ao espaçamento entre os dois possíveis estados de spin de um elétron sujeito a um campo magnético H_0 . Podemos ilustrar a equação (8) através de um diagrama de níveis de energia :

Figura (3) A degenerescência de um sistema de spin $s = \pm 1/2$ para campo zero, e o desdobramento Zeeman quando $H_z \neq 0$.

A diferença de energia entre os dois níveis de spins é igual a um quantum $h\nu$ do campo magnético da microonda. A quantidade $h\nu = g\beta H_0$, como mostra a figura (3), é a condição de ressonância para um experimento de E.P.R. O campo magnético uniforme abre os níveis Zeeman de spin eletrônico até atingir um valor H_0 no qual os spins adquirem energia suficiente para transicionar entre os níveis $m_s = \pm 1/2$. Este fenômeno ocorre à frequência fixa ν , uma vez que neste tipo de experimento quem varia é o campo do eletroímã e não a frequência de microonda.

3.3 -) Transições estimuladas pelo campo de microondas

O sistema de spins de uma amostra paramagnética sente um campo magnético total dado por :

$$H = H_0 + H_1(t) \quad (9)$$

onde H_0 é o campo magnético estático dos eletroímãs e $H_1(t)$ é o campo de microondas, dependente do tempo, bem menor que H_0 [$H_1(t)/H_0 = 10^{-3}$], e que é o responsável pelas transições de spin num experimento de E.P.R..

O campo $H_1(t)$ é escrito como (Blinder, S.M., 1974)

$$H_1(t) = H_1^+ e^{i\omega t} + H_1^- e^{-i\omega t} \quad (10)$$

onde H_1^+ e H_1^- são operadores independentes do tempo.

Utilizando a equação temporal de Schrodinger para o desenvolvimento da teoria de perturbação dependente do tempo, encontraremos que os operadores $H_1^+ e^{i\omega t}$, $H_1^- e^{-i\omega t}$, são responsáveis pelos fenômenos de emissão e absorção de f'otons, respectivamente. Como estamos interessados no fenômeno de absorção de microondas pelo sistema de spins, ficaremos apenas com o termo que contém o operador H_1^- .

Em 1ª ordem, a amplitude de transição para o sistema sair do estado $|m\rangle$ e ir para o estado $|n\rangle$, é dada por :

$$a_n(t) = \frac{-i}{\hbar} \langle n | H_1^- | m \rangle \{ e^{-i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1 / \omega_{mn} - \omega \} \quad (11)$$

onde $w_{mn} = [\frac{E_n - E_m}{\hbar}]$

O termo de ordem zero, δ_{nm} , é nulo, pois estamos interessados na probabilidade de o sistema ser encontrado no estado $|n\rangle \neq |m\rangle$. O tratamento em 1ª ordem justifica-se por duas razões : estamos assumindo que o elemento de matriz H_{1mn}^- que acopla os estados $|m\rangle, |n\rangle$ seja diferente de zero, pois se ele fosse nulo, a transição seria proibida (em 1ª ordem) e teríamos de considerar termos de ordem superior; além disso, a perturbação $H_1(t)$ é muito pequena, e nos termos de 2ª, 3ª ordem , etc, ela aparece em forma de produtos, do tipo $|H_1(t)^2|^2, |H_1(t)^3|^2, \dots$, fazendo com que a amplitude $a_n(t)$ torne-se muito pequena.

Portanto, a probabilidade para a transição $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$ é dada por (Sakurai, J.J., 1985; Wieder, S., 1973)

$$P_{m \rightarrow n} = |a_n^1|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle n | H_1^- | m \rangle|^2 \{ \text{sen}[(w_{mn} - w)t/2] \}^2 \cdot \frac{1}{(w_{mn} - w/2)^2} \quad (12)$$

Quando $t = 0$, a equação (12) é nula, pois a perturbação $H_1(t)$ ainda não atua no sistema, que encontra-se no estado $|m\rangle$. O sistema de spins só vai "perceber" a perturbação de frequência w após vários ciclos de oscilação, quando t começa a ficar grande. No limite quando $t \rightarrow \infty$, a função $F[w_{mn} - w, t/2]$ pode ser identificada com a função delta

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F = \pi \delta[w_{mn} - w/2] = 2|\hbar| \pi \delta(E_n - E_m - \hbar w) \quad (13)$$

Se dividirmos a equação (12) pelo tempo t , e usarmos o limite dado pela expressão (13), obtemos :

$$W_{m \rightarrow n}(\omega, t) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n | H_1^- | m \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_m - \hbar\omega) \quad (14)$$

A equação (14) é conhecida como Regra de Ouro de Fermi, e é igual à razão temporal da probabilidade de transição entre os níveis E_m e E_n . Só não é nula quando a frequência ω da perturbação $H_1(t)$ coincide com a diferença de energia $\Delta E = E_n - E_m$ entre os estados $|m\rangle$ e $|n\rangle$. A equação (14) refere-se a absorção de fótons do sistema no estado $|m\rangle$ para o estado final $|n\rangle$. Como H_1^+ é o hermitiano de H_1^- , temos que $|\langle n | H_1^- | m \rangle|^2 = |\langle n | H_1^+ | m \rangle|^2$, o que faz com que $W_{m \rightarrow n}(\omega, t), W_{n \rightarrow m}(\omega, t)$ sejam iguais.

3.4 -) Relaxação spin-rede e saturação.

Quando uma amostra paramagnética de spin total $S = \frac{1}{2}$ é colocada num campo magnético estático de intensidade H_0 , teremos o aparecimento de um sistema de dois níveis de energia relacionados com as populações de spins paralelas e anti-paralelas ao campo $\vec{H}$. A amostra pode ser considerada uma representação real de um ensemble canônico, pois ela está em contato térmico com um reservatório de calor (o meio externo a ela) que fixa sua temperatura, além de conhecermos a sua energia média dada por (Reif, F., 1984) :

$$\bar{E} = \sum_r P_r \cdot E_r \quad (15)$$

onde P_r é a probabilidade, no ensemble canônico, de encontrarmos um dado sistema com a energia E_r . A probabilidade P_r é expressa como :

$$P_r = \frac{e^{-E_r/KT}}{Z} \quad (16)$$

onde K é a constante de Boltzman, T a temperatura absoluta e Z é a função de partição igual a $Z = \sum_r e^{-E_r/KT}$, e significa a soma sobre todos os estados r com energia E_r . Para o caso de uma amostra paramagnética de spin total $\frac{1}{2}$, temos apenas duas possíveis configurações r de energia : $\frac{1}{2}g\beta H_0$ para spins anti-paralelos ao campo H_0 e $-\frac{1}{2}g\beta H_0$ para spins paralelos ao campo. Portanto, as probabilidades de encontrar um elétron com spin anti-paralelo, P_+ , e paralelo, P_- , ao campo H_0 , são dadas por :

$$P_- = \frac{e^{g\beta H_0 / KT}}{e^{g\beta H_0 / KT} + 1} \quad \text{e} \quad P_+ = \frac{1}{e^{g\beta H_0 / KT} + 1} \quad (17)$$

Chamando n_+ a população de spins anti-paralelos e de n_- a população de spins paralelos ao campo H_0 , temos pela distribuição de Maxwell-Boltzmann no equilíbrio térmico entre a amostra e o meio externo (ou, entre o ensemble canônico e o reservatório de calor) (Feher, G., 1970)

$$n_- P_+ = n_+ P_- \quad (18)$$

o que nos dá

$$\frac{n_+}{n_-} = e^{-g\beta H_0 / KT} \quad (19)$$

o que implica $n_- > n_+$, ou seja, a população de spins no estado de mais baixa energia é sempre maior quando houver equilíbrio térmico entre a amostra e o meio que a contém. Para uma temperatura de $T = 300$ K e $H_0 = 3000$ Gauss, temos que $n_+/n_- = 0.9987$, portanto, confirmando o que foi dito acima. À medida que a razão n_+/n_- aproxima-se da unidade, o sistema vai tornando-se saturado, isto é , as populações igualam-se e o sistema passa a absorver menos energia, pois menos spins participam da transição $-1/2 \rightarrow +1/2$. Quando a razão n_+/n_- for igual à 1, a saturação é completa e a temperatura é infinita, denominada de temperatura de spin, T_s . Um outro fator que provoca saturação do sistema de spins, é a potência de microondas que interage com ele. Definamos a diferença de população entre os dois níveis de spins da seguinte maneira :

$$N = n_- - n_+ \quad (20)$$

A taxa de variação de N está relacionada ao campo de microondas e à rede :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dt_{micr}} + \frac{dN}{dt_{rede}} \quad (21)$$

Se $P(n_- \rightarrow n_+)$ for a probabilidade de transição por unidade de tempo que a microonda induz ao sistema de spins, vimos da equação (14) do item (2.3) (regra de ouro de Fermi), que $P(n_- \rightarrow n_+) = P(n_+ \rightarrow n_-) = P$. Então temos :

$$\frac{dN}{dt_{micr}} = n_+ \frac{dn_-}{dt} - n_- \frac{dn_+}{dt} = -2PN \quad (22)$$

Por outro lado, a rede tenta restabelecer a diferença de população a seu valor de equilíbrio N_0 (quando não há microonda interagindo com o sistema) que é dado pelo acoplamento dos spins com a rede. Este acoplamento é descrito por um tempo característico, denominado tempo de relaxação spin rede, T_1 . Portanto, a rede se contrapõe à potência de microonda como :

$$\frac{dN}{dt_{rede}} = (N_0 - N) \frac{1}{T_1} \quad (23)$$

Portanto, a taxa de variação total das populações de spin será :

$$\frac{dN}{dt} = -2PN + (N_0 - N) \frac{1}{T_1} \quad (24)$$

No estado de equilíbrio do sistema com a microonda, isto é, $dN/dt = 0$, obtemos

$$N = N_0 \frac{1}{1 + 2PT_1} \quad (25)$$

A última expressão mostra que para $P \gg 1/T_1$, isto é, a situação na qual a rede não consegue ser eficiente com relação às transições induzidas pela microonda (não consegue funcionar como um reservatório térmico), a diferença de população N , tende a zero. Em experimentos de E.P.R., esta é uma situação na qual o sistema encontra-se saturado devido ao campo de microondas. A figura (4) mostra uma curva característica de saturação por potência.

Figura (4) Efeito da potência P_0 de microonda incidente sobre uma amostra colocada na cavidade de E.P.R.

3.5 -) Interações Hiperfinas

Além da interação Zeeman eletrônica com o campo estático H_0 , existem outros tipos de interação em amostras paramagnéticas envolvendo absorção de microonda e consequentes transições de spins. Descreveremos a seguir as interações hiperfinas e super hiperfinas. A primeira refere-se à interação entre o spin eletrônico e o spin nuclear do próprio átomo ou molécula. Enquanto a super hiperfina é a interação entre o spin eletrônico e o spin nuclear de átomos ou moléculas vizinhas. Estas transições são apenas de spins eletrônicos, uma vez que para experimentos de E.P.R., as transições obedecem as regras de seleção $\Delta M_s = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$. Embora os núcleos, a rigor, não mudem de estado de spin, existem casos em que a regra $\Delta M_I = 0$ é violada e o spin nuclear muda de estado de spin junto com o eletrônico. São chamadas de transições proibidas, não sendo de ocorrência habitual, e com intensidades muito menores que as de spin eletrônico.

3.5.1 -) Interação de contato ou de Fermi.

É uma interação isotrópica, pois está sempre relacionada a elétrons de nível s, ou que tenham caráter s, isto é, simetria esférica. A interação de Fermi está relacionada à probabilidade finita de encontrar um elétron s na posição do núcleo, em $r = 0$. É a interação entre o momento magnético de spin eletrônico $\vec{\mu}_s$ com o momento magnético do próton $\vec{\mu}_I$, lembrando que o campo magnético gerador de $\vec{\mu}_I$, não é o campo externo a ele, dipolar, mas sim um campo de natureza uniforme, em 1ª aproximação, interno ao próton (Cohen, et al, 1977).

A expressão para esta interação é dada por

$$H_c = \left(\frac{8\pi}{3}\right) \vec{\mu}_s \bullet \vec{\mu}_I \cdot \delta(r) \quad (26)$$

onde a função delta é diferente de zero, e unitária, sómente para $r = 0$, justificando o nome de interação de contato. Outras expressões, que dão a dependência linear com a densidade de probabilidade de encontrar o elétron em $r = 0$ são :

$$H_c = \left(\frac{8\pi}{3}\right) g\beta g_n \beta_n \cdot \vec{S} \bullet \vec{I} |\Psi(0)|^2 \quad \text{para 1 elétron} \quad (27)$$

$$H_c = \left(\frac{8\pi}{3}\right) g\beta g_n \beta_n \cdot \vec{S} \bullet \vec{I} \cdot \rho(r_n) \quad \text{para mais de 1 elétron} \quad (28)$$

onde g, g_n, β, β_n são as razões giromagnéticas e magnetons de Bohr, respectivamente, do elétron e do núcleo, e $\rho(r_n)$ é a densidade de spins eletrônicos na posição do núcleo.

3.5.2 -) Interação Dipolar

Clássicamente é a interação entre os momentos magnéticos de dois dipolos. Pelo eletromagnetismo esta interação é dada por (Reitz, Milford, Christy, 1982) :

$$E = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left\{ \frac{\vec{\mu}_e \bullet \vec{\mu}_n}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_e \bullet \vec{r})(\vec{\mu}_n \bullet \vec{r})}{r^5} \right\} \quad (29)$$

A expressão quântica para a equação (29) é obtida substituindo-se as grandezas clássicas $\vec{\mu}_e, \vec{\mu}_N$ pelos operadores $\vec{S}$ e $\vec{I}$ da seguinte maneira : $\vec{\mu}_e = -g_e \beta \vec{S}$ e $\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}$. Portanto, temos :

$$H_{DD} = -\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) g \beta g_n \beta_n \left[\frac{\vec{S} \cdot \vec{I} - 3(\vec{S} \cdot \vec{n})(\vec{I} \cdot \vec{n})}{r^3} \right] \quad (30)$$

onde $\vec{n}$ é o versor da reta que une os dipolos.

A interação dipolar é essencialmente anisotrópica, pois além da dependência do módulo de $\vec{r}$, que é a distância entre o elétron e o núcleo, depende também do ângulo θ formado entre a reta $\vec{r}$ e a direção do campo H_0 aplicado e do ângulo φ formado pela projeção de $\vec{r}$ no plano perpendicular à direção de H_0 . Ela está relacionada tanto às interações hiperfinas, do elétron com seu próprio núcleo, como também às interações super hiperfinas, do elétron com o núcleo de átomos vizinhos.

3.6 -) Hamiltonianas de Spin.

O elétron desemparelhado de um átomo, ou molécula, interage com outros elétrons ou núcleos ao seu redor através de seu spin com os spins vizinhos. Os níveis de energia que surgem destas interações são determinados, analiticamente, pelas hamiltonianas de spin. Dependendo da simetria que o elemento paramagnético estiver envolvido, teremos diferentes tipos de hamiltonianas. Estas hamiltonianas são de grande relevância para estudos envolvendo a técnica de E.P.R., uma vez que seus termos contém apenas operadores de spin.

3.6.1 -) Hamiltoniana de Interação Zeeman e Hiperfina

Temos dois termos de interação, um devido ao efeito Zeeman eletrônico, e outro da interação do elétron com o seu núcleo. Como dissemos há pouco os termos da hamiltoniana dependerão da simetria dos campos ao redor do elemento paramagnético. Vejamos três simetrias que ocorrem com grande frequência.

Simetria Cúbica.

$$H = g\beta_e \vec{S} \cdot \vec{H} + A \cdot \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (31)$$

onde os auto-valores, supondo a direção do campo magnético como sendo a mesma do eixo $\vec{z}$, são :

$$E(m_s = -\frac{1}{2}) = -\frac{1}{2}g\beta_e H_z - \frac{1}{2}AM_I \quad (32)$$

$$E(m_s = \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}g\beta_e H_z + \frac{1}{2}AM_I$$

e $\Delta E = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = g\beta_e H_z + AM_I$ é a condição de ressonância para um experimento de E.P.R, onde $m_s = \pm \frac{1}{2}$ são as projeções de S_z ao longo da direção de H_0 .

Simetria Axial.

$$H = g_{||}\beta_e H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + A_{||} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (33)$$

onde $g_{\perp} = g_x = g_y$ e $g_{\parallel} = g_z$.

Simetria Rômbica.

$$H = \beta_e (g_x H_x + g_y H_y + g_z H_z) + A_x S_x H_x + A_y S_y H_y + A_z S_z H_z \quad (34)$$

3.6.2 -) Hamiltoniana de interação Zeeman, hiperfina e super hiperfina

Para íons cobre(II) uma hamiltoniana geral incluindo interação Zeeman eletrônica, e as interações hiperfinas pode ser escrita como :

$$H_{Cu} = \beta_e \cdot \vec{H} \cdot \vec{g}_{Cu} \cdot \vec{S}_{Cu} + \vec{S}_{Cu} \cdot \vec{A}_{Cu} \cdot \vec{I}_{Cu} + \sum_{Ni} \vec{S}_{Cu} \cdot \vec{A}_{Ni} \cdot \vec{I}_{Ni} \quad (35)$$

onde $\vec{S}_{Cu}$ é o spin eletrônico efetivo do cobre ($\vec{S}_{Cu} = \frac{1}{2}$) e $\vec{I}_{Cu}$ é o seu spin nuclear ($\vec{I}_{Cu} = \frac{3}{2}$). Os tensores $\vec{g}_{Cu}, \vec{A}_{Cu}$, dão a intensidade de acoplamento de $\vec{S}_{Cu}$ com o campo magnético $\vec{H}$ aplicado, e com o spin nuclear associado com $\vec{I}_{Cu}$, respectivamente. O último termo na equação (35) diz respeito à interação super hiperfina devido ao acoplamento de $\vec{S}_{Cu}$ com os spins nucleares $\vec{I}_{Ni}$ dos N átomos vizinhos ao cobre(II) que possuem spin nuclear não nulos.

3.6.3 -) Hamiltoniana envolvendo termos de interação fina.

Antes do campo magnético $\vec{H}$ ser aplicado, dependendo do íon paramagnético em questão e da distribuição de átomos ou moléculas ao seu redor, os elétrons desemparelhados podem assumir mais de um tipo de configuração, resultando em

valores de spin total diferentes. Isto é devido ao campo cristalino que os elétrons desemparelhados experimentam, gerado pelos átomos ou moléculas ligadas ao íon. Nos átomos de camada de valência $3d$, este efeito pode ser percebido, por exemplo, na configuração $3d^5$, onde encontramos os íons ferro(III) e manganês(II).

A Hamiltoniana conterá termos de 2ª ordem em operadores de spin, a qual assume a forma geral :

$$H = \beta_e (g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) + D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (36)$$

onde D e E são parâmetros de desdobramento de campo magnético zero, e estão associados a campos de natureza eletrostática ao redor do íon. Respectivamente referem-se a desdobramentos que dão origem a simetrias axial e rômica. Da equação (36), podemos constatar que íons com spin $\frac{1}{2}$ anulam os termos D e E , (levando-se em conta que $S(S+1) = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$), o que faz com que o campo cristalino não altere a configuração de spin para íons deste tipo. Se o campo cristalino estabelecer uma simetria axial ao íon, então, a hamiltoniana escreve-se da seguinte maneira :

$$H = \beta_e [g_{||} S_z H_z + g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y)] + D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] \quad (37)$$

onde as definições de $g_{||}$ e $g_{\perp}$, são as mesmas dadas anteriormente.

O estado fundamental para o íon ferro(III) livre é dado por ${}^6S_{5/2}$ e quando ele é submetido a um campo magnético externo, desdobra os seus três dubletos de Kramers ($\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$). A figura (5) mostra os níveis de energia de um íon com $S = 5/2$.

Figura (5) Níveis de energia de um íon com $S = 5/2$

- a -) íon livre em um campo magnético externo
- b -) íon num campo cristalino axial com o campo magnético $H_0 // z$
- c -) íon em campo cristalino axial com $H_0 \perp z$.

3.7 - TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

Os elementos de transição da tabela periódica caracterizam-se pelo preenchimento eletrônico parcial dos orbitais d. São especialmente importantes no estudo de íons complexos envolvendo estes metais, uma vez que possuem grande capacidade em formar compostos das formas mais variadas, além do paramagnetismo exibido por vários destes compostos(Orgel, L.E., 1970) Como íons complexos devemos entender uma espécie poliatômica que consiste em um íon metálico positivo central, rodeado por diversos ligantes, sendo estes últimos, qualquer ânion ou molécula polar ligada ao íon central (Russel, J.B., 1982).

No presente trabalho, estudamos complexos formados entre o herbicida picloram e íons metálicos cobre(II), ferro(III), e manganês(II).

3.7.1 -) Campo Cristalino.

Quando um átomo encontra-se isolado, isto é, livre de interações externas de qualquer natureza, os orbitais estão degenerados na energia. No caso dos metais de transição, que incluem os três íons metálicos citados acima, a degenerescência recai sobre os orbitais do nível 3d, que fazem parte da camada de valência destes metais. Estes orbitais são em número de cinco, uma vez que o nível de energia 3d pode abrigar no máximo 10 elétrons, dois elétrons em cada orbital, segundo o princípio de exclusão de Pauli. Estes orbitais podem ser representados de acordo com a distribuição angular das funções de onda, mostrados na figura (6). A cada distribuição possível, está associada uma função das coordenadas esféricas r , θ , ϕ , que quando

transformadas em coordenadas cartesianas xyz, denominam os cinco orbitais d.

Figura (6) - Acima vemos a distribuição angular da densidade eletrônica das cinco funções 3d reais. Abaixo, à esquerda, os orbitais 3d do átomo de metal isolado, e à direita, já desdobrados pelo campo cristalino dos ligantes em simetria octaédrica. A notação dos orbitais mostra claramente a dependência com as coordenadas cartesianas.

A teoria do campo cristalino é um modelo que procura dar uma descrição da influência de campos coulombianos dos ligantes sobre as energias dos elétrons em seus orbitais. O átomo já não está mais isolado, e sim rodeado por vários íons negativos ou moléculas polares, de tal maneira que a interação eletrostática quebra a degenerescência dos orbitais eletrônicos, surgindo uma distribuição destes, que depende da simetria da distribuição dos ligantes ao redor do íon metálico (Butler, Harrod, 1989). O desdobramento dos orbitais d e a distribuição dos elétrons nestes orbitais, varia de uma configuração geométrica do complexo à outra, dependendo, num determinado complexo, da intensidade do campo eletrostático produzido pelos ligantes no íon metálico e do número de ligantes. Este campo pode ser classificado, em intensidade, como forte ou fraco. O que determinará isto, será a natureza e a distância dos ligantes ao íon central. A geometria do íon complexo e a intensidade do campo cristalino, irá definir o desdobramento dos orbitais d em conjunto de orbitais de mais baixa e mais alta energia (e_g, t_{2g} , ou t_{2g}, e_g , dependendo da simetria do complexo). A distribuição eletrônica, em base do princípio de exclusão de Pauli e da regra de Hund, definirá a configuração de spin, alta ou baixa. O spin baixo ocorre quando o campo ligante é forte, pois a energia de desdobramento, Δ , entre os orbitais e_g e t_{2g} é grande o bastante, de tal maneira que os elétrons preferem (de acordo com a regra de Hund) ocupar o orbital de mais baixa energia do que espalharem-se pelos dois conjuntos de orbitais, vencendo a diferença de energia Δ . Para a situação de spin alto, o fenômeno é inverso. O espaçamento Δ é pequeno e os elétrons se espalharão pelos dois

conjuntos de orbitais, e_g, t_{2g} , resultando assim uma configuração de spin alto, uma vez que menos elétrons ficarão emparelhados. As figuras (7a) e (7b) mostram as situações de spin baixo e alto para os campos ligantes de simetria octaédrica e tetraédrica. Na octaédrica, o íon de transição localiza-se no centro de um cubo e os ligantes, em número de seis, aproximam-se dele ao longo dos três eixos cartesianos de coordenação. Na tetraédrica o íon localiza-se também no centro de um cubo, e os quatro ligantes aproximam-se dele por vértices separados pela diagonal da face que os contém.

Da figura (7a), vemos que para um complexo de simetria octaédrica, os orbitais mais energéticos são d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, enquanto os de menor energia são d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} . No caso do complexo com simetria tetraédrica, ocorre o oposto. Se olharmos as distribuições eletrônicas de cada orbital d, mostrados na figura (7a) veremos que os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, possuem a densidade eletrônica máxima distribuída ao longo dos semi eixos $\pm z$ e $\pm x, y$, respectivamente. A aproximação dos ligantes para formar um complexo octaédrico se dá ao longo dos eixos cartesianos, centrados no metal, portanto, os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ sentirão maior repulsão eletrostática dos ligantes do que os outros três orbitais, que possuem a densidade eletrônica máxima ao longo das bissetrizes dos planos xy, yz e xz , havendo neste caso, menor repulsão entre a nuvem eletrônica destes orbitais, e a carga negativa dos ligantes. Os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ serão degenerados e de maior energia que os orbitais d_{xy}, d_{yz} e d_{xz} , que também são degenerados. Num complexo tetraédrico, os ligantes aproximam-se do íon metálico pelas bissetrizes do plano xy , portanto, os orbitais d_{xy}, d_{yz} e d_{xz} , serão agora os mais energéticos.

Campo ligante forte

Figura(7a) Configurações de spin alto e baixo para a simetria octaédrica. Os elétrons dos orbitais d distribuem-se de maneira diferente nos orbitais e_g, t_{2g} , conforme a intensidade do campo eletrostático produzido pelos ligantes

Campo ligante
forte

Campo ligante
fraco

Figura (7b) Configurações de spin alto e baixo para a simetria tetraédrica. A intensidade do campo eletrostático determina a distribuição dos elétrons nos orbitais e_g, t_{2g}

Difícilmente encontraremos um íon complexo contido numa simetria geometricamente pura, isto é, uma simetria em que não haja distorção. É muito comum encontrarmos complexos com simetria distorcida, cuja origem deve-se ao fato de termos ligantes diferentes, ou no caso de ligantes iguais, à interação destes com os elétrons dos diferentes orbitais d não terem a mesma intensidade. A diferença na intensidade das interações entre os ligantes e os orbitais será devido ao número diferente de elétrons em cada orbital. A figura (8) mostra dois casos de distorção que frequentemente ocorre em complexos que contêm cobre(II). Na primeira delas, figura (8a), o cobre(II) encontra-se numa simetria octaédrica com distorção tetragonal, alongada. Na alongada, os ligantes axiais estão mais distantes do íon metálico que os outros quatro ligantes do plano, certamente pelo fato do elétron desemparelhado (configuração d^9) situar-se no orbital $dx^2 - y^2$, fazendo com que a repulsão aos ligantes do plano xy seja menor do que aos ligantes axiais, que interagem com dois elétrons do orbital dz^2 . Na simetria comprimida, figura (8b), ocorre que o elétron desemparelhado situa-se no orbital dz^2 , fazendo com que os ligantes axiais sintam repulsão eletrostática menor do que os ligantes do plano. Quando os ligantes planares não forem idênticos, além de termos uma simetria alongada ou comprimida, existirá também uma distorção rômbrica ocasionada pelas diferentes intensidades de interação entre o orbital $dx^2 - y^2$ e os ligantes, figura (8c).

Figura (8) Distorções comumente observadas em simetrias octaédricas de complexos de cobre(II) :

- a -) Distorção tetragonal alongada.
- b -) Distorção tetragonal comprimida.
- c -) Distorção rômbrica associada a uma compressão.

IV - MATERIAIS E MÉTODOS

As principais atividades realizadas com o herbicida picloram foram divididas em tres etapas, a saber :

4.1-) Medidas da fotodecomposição do picloram na forma policristalina através da detecção da formação de radicais livres utilizando a técnica de E P R .

4.1.1 -) Preparação das amostras e os instrumentos utilizados para a geração de radicais livres na amostra policristalina do picloram.

Nesta etapa foram utilizadas quantidades de picloram, tais que, um tubo de quartzo de 3.0 mm de diâmetro interno, fosse preenchido até a altura de 10 mm com o herbicida. Este procedimento foi utilizado com o intuito de não haver mudança no fator de preenchimento da cavidade. Assim, a quantidade de massa do herbicida foi em média de 45 miligramas. Como fonte de luz artificial foi utilizada primeiramente uma lâmpada de mercúrio de 100 watts, que foi descartada após algumas medidas do nível de radicais livres das amostras, uma vez que o percentual de crescimento destes ficava próximo ao erro experimental. A fonte de luz artificial escolhida como satisfatória foi uma lampada de xenônio de 150 watts, acoplada a um monocromador Bausch-Lomb. Para cada comprimento de onda selecionado no monocromador, três amostras foram submetidas à radiação, por 60 minutos cada, sendo que a distância monocromador-amostra foi de 5.0 cm. Foi montado um sistema para abrigar os tubos de quartzo com as amostras e protegê-las da luz presente no laboratório. Como a parte superior do tubo ficava livre, era possível girá-lo com o objetivo de que toda a amostra recebesse o feixe de luz vindo do monocromador. Isto era feito periodicamente ao longo do tempo de exposição do herbicida. Para as amostras que foram expostas à luz solar, o picloram era espalhado em toda a extensão do tubo, e

periódicamente, durante o tempo de exposição, o tubo agitado para que todo o herbicida recebesse luz solar igualmente.

Com a finalidade de medir a potência do espectro da lâmpada de xenônio, montou-se um sistema, como mostra a figura (9). Esta potência é relativa, ou seja, não obteve-se os valores exatos de potência do espectro, mas uma curva de potência idêntica (porém deslocada) à qual seria obtida se tivéssemos utilizado um medidor apropriado. Os valores obtidos no lock-in (que são dados em milivolts), são considerados como unidades arbitrárias, que serão utilizados para normalizar a amplitude dos sinais de radical livre, obtidos nas medidas de E.P.R., nos respectivos comprimentos de onda. Ao maior valor obtido no lock-in, associa-se à unidade, e a partir daí, à medida que varia-se o comprimento de onda no monocromador, obtemos valores relativos à unidade. A normalização consiste na razão das amplitudes dos sinais de radical livre, pelos valores arbitrários referentes ao mesmo comprimento de onda. As amplitudes dos sinais de radical livre também foram normalizados pelo ganho, como é habitual. Os instrumentos utilizados foram : 01 lock-in, 01 fonte de alta tensão, 01 fotomultiplicadora, 01 chopper, 01 lente com foco de 5.0 cm, 01 controlador do chopper, além da fonte de luz de xenônio e o monocromador. .

4.1.2. -) Sobre a detecção do nível de radicais livres.

Para a detecção do nível de radicais livres foi utilizado um Espectrômetro de E.P.R. Varian modelo Century E-109, operando em Banda X (9.0 GHz), cavidade retangular ("multi-purpose cavity E-231 "), à temperatura ambiente. O sinal de absorção da microonda foi modulado em 100 KHz e as condições de medida foram as seguintes : $H_0 = 3400$ G, $\Delta H = 100$ G, Frequência = 9510 MHz, tempo de varredura = 4 minutos, amplitude de modulação (A.M.) = 2,0 G, constante de tempo = 0,128 segundos, ganho = 10^4 , potência = 0,5 mW.

Para a quantificação do nível de radicais livres optou-se pelo método do padrão secundário (Singer, L.S., 1959), onde utiliza-se um cristal de rubi (Al_2O_3) contendo 0,5% de Cr^{3+} por peso, e cujo fator g é igual a 1,2629.

O cristal de rubi é fixo na cavidade de tal maneira que apenas as amostras são trocadas. As condições de medida do sinal de rubi são as seguintes : $H_0 = 5400$ G, $\Delta H = 200$ G, amplitude de modulação = 5,0 G, tempo de varredura = 4 minutos, constante de tempo = 0,128 segundos, ganho = 8×10^2 , potência = 2,0 mW, Frequência = 9500 MHz.

A equação utilizada para a determinação do nível de radicais livres foi (Andrew, R., 1953; Halbach, K, 1960; Caracelli, I. 1981) :

$$N = K \left| \frac{I_A \cdot M_R \cdot (\Delta H_{Ap})^2 \cdot G_R}{I_R \cdot M_A \cdot G_A} \right| \quad (38)$$

onde $I_A, I_R, M_A, M_R, G_A, G_R$, são respectivamente intensidade do sinal, modulação e ganho da amostra e do rubi, ΔH_{Ap} a largura de linha pico a pico da amostra e K é uma constante calculada da seguinte maneira :

Introduz-se um pitch de KCl (padrão da Varian) que contém 10^{13} spins/cm, na cavidade, mede-se quantos cm estão na cavidade, e conseqüentemente o número de spins. Junto com o pitch coloca-se o padrão secundário (rubi). Após a aquisição dos parâmetros intensidade, ganho, amplitude de modulação do pitch e do rubi, e da largura de linha do sinal do pitch, ΔH_p , montamos a seguinte equação :

$$N_0 = K \left| \frac{I_P \cdot M_R \cdot (\Delta H_p)^2 \cdot G_R}{I_R \cdot M_P \cdot G_P} \right| \quad (39)$$

onde $N_0 = 10^{13}$ spins para cada cm do pitch na cavidade, portanto, a constante K é determinada por :

$$K = N_0 \left| \frac{I_R \cdot M_P \cdot G_P}{I_P \cdot M_R \cdot (\Delta H_P)^2 \cdot G_R} \right| \quad (40)$$

que será utilizada na equação (38) para a determinação do número de radicais livres das amostras de picloram. Foi feita uma curva de saturação do sinal de E.P.R. com a potência da microonda, para a escolha do valor de potência adequado a ser utilizada na determinação do número de radicais livres, mostrada na figura (10). O valor escolhido foi de 0,5 mW.

4.2. -) Medidas da fotodecomposição do picloram em solução aquosa por Absorção Eletrônica.

4.2.1 -) Preparação das amostras de picloram em solução aquosa

As soluções aquosas foram preparadas de tal maneira que a concentração de picloram não excedesse um limite máximo estipulado, ou seja, com intensidade da absorbância entre 0 e 1, onde a lei de Beer-Lambert, $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$, pudesse ser usada com confiabilidade (Swinehart, D.F., 1962), onde ε é o coeficiente de extinção, c a concentração da solução, e l o caminho ótico na amostra a ser percorrido pelo feixe de luz. As unidades usuais para estes parâmetros são : $[\varepsilon] = M^{-1} \cdot cm^{-1}$, $[c] = M$, e $[l] = cm$, onde $1 \left(\frac{mol}{l} \right)$.

Nas soluções aquosas, a quantidade de picloram foi de 3,0 mg dissolvidos em 100 ml de água destilada. Após isso, 12 ml desta solução era acrescentado a 50 ml de água, para obtermos a concentração desejada, de $c = 0,024$ mM. Este procedimento teve o objetivo de não precisarmos preparar quantidade maior de solução, uma vez que as cubetas (de quartzo) foram preenchidas com 3,5 ml cada uma, perfazendo um total de 10 amostras por experimento. Preparou-se também soluções de picloram tendo como solvente o etanol, onde a concentração foi de 0,15 mM. Em todas as medidas realizadas foram usadas cubetas de referência, com os respectivos solventes.

4.2.2. -) Instrumentos utilizados na fotodecomposição e medidas de absorção eletrônica.

Na fotodecomposição do herbicida, utilizou-se uma fonte com lâmpada de mercúrio de 100 watts de potência, da marca Bausch-Lomb. Para verificar a fotodecomposição a determinados comprimentos de onda, utilizou-se um monocromador e uma fonte com lâmpada de xenônio de 150 watts de potência, ambos da mesma marca acima referida. A distância entre a fonte e a amostra foi de 5,0 cm.

As soluções aquosas de picloram foram medidas variando-se o pH de 2,00 a 10,00, em dez alíquotas. Foram obtidos espectros antes e após a iluminação, de 30 minutos por amostra. As soluções etanólicas de picloram foram em número de cinco, variando-se apenas o tempo de exposição à luz de mercúrio : 5, 10, 20, 60 e 120 minutos. Mediu-se também a fotodecomposição via luz solar com apenas uma amostra exposta por 360 minutos, e com luz visível utilizando um projetor de slides, com tempos de exposição de 10, 15 e 45 minutos. O espectrofotômetro utilizado em todos os experimentos foi um Shimadzu, modelo UV-180 Double Beam.

4.3-) Estudos da complexação do picloram com íons metálicos : Cobre(II), Ferro(III), Manganês(II), utilizando a técnica de E.P.R.

4.3.1 -) Preparação das amostras.

Na preparação das soluções de picloram com os metais cobre(II), ferro(III), manganês(II), utilizou-se etanol P.A. como solvente para o herbicida e água destilada para os metais, sendo que os metais utilizados estavam na forma de sulfatos.

O etanol foi o solvente escolhido entre dois outros testados : água destilada e acetona P.A.. A solubilidade do picloram em água é de 430 ppm enquanto em etanol e acetona são respectivamente de 10.500 ppm e 19.800 ppm (Kearney , Kaufman, 1976). A proporção metal-picloram em todas as soluções foi de 1 para 10. As concentrações foram escolhidas de modo a evitar possíveis interações dipolares magnéticas entre os íons, as quais interferem no espectro de E.P.R.. A excessão desta proporção ocorreu quando da necessidade de obtenção da 2ª derivada para uma melhor resolução de estruturas super hiperfinas para o complexo cobre(II)-picloram, e para avaliação da simetria do complexo ferro(III)-picloram. A proporção nestes dois casos foi de 2 metais para 10 moléculas de picloram, melhorando desta maneira a relação sinal-ruído, aumentando assim a resolução dos espectros. As concentrações dos metais nas soluções foram : 2,49 mM para o cobre, 2,24 mM para o ferro e 2,45 mM para o manganês.

A água como solvente foi descartada após algumas medidas preliminares de E.P.R.. Como a solubilidade do picloram em água era muito baixa (1,2 mM) e as concentrações dos metais, deveriam ser portanto dez vezes menor, a relação sinal/ruído era muito pequena, inviabilizando a medida. No caso da acetona, embora a solubilidade do picloram seja a maior entre os três solventes, a rápida evaporação, já

no manuseio das soluções, foi um fator negativo, o que desmotivou o seu uso. As soluções picloram-metais foram preparadas nas seguintes quantidades :

Tabela (I) - Preparação das soluções para as medidas por E.P.R. (30 ml de solução).

Picloram/etanol (molar)× 10 ⁻³	Solução estoque aquosa de Sal (molar)×10 ⁻³	Alíquota da solução estoque do metal (molar)×10 ⁻³
24,8	145 de CuSO ₄	526
24,8	210 de MnSO ₄	348
24,8	22,6 de Fe ₂ (SO ₄) ₃	3292

Dissolvia-se o herbicida em etanol e os sulfatos dos metais em água destilada. Após isso a solução metal-água era acrescida à solução picloram-etanol, observando a proporção de 1 metal para 10 ligantes. como mostrado na tabela (I).

4.3.2 -) Condições de medida das amostras utilizando E.P.R.

Todas as amostras picloram-metal foram medidas em baixa temperatura(-160 ° C), utilizando para isso fluxo de nitrogênio líquido. As condições de medida estão resumidas na tabela (II).

Tabela (II) - Condições de medida das soluções picloram-metais em baixa temperatura. O tempo de varredura para todas as amostras foi de 4 minutos.

	H_0 (Gauss)	ΔH (Gauss)	Freq. (MHz)	AM (Gauss)	Ganho	Pot. (mWatt)
Cobre(II) (1ª deriv.)	3000	1000	9160	2.0	10×10^3	40
Cobre(II) (2ª deriv.)	3000	1000	9150	4.0	5×10^3	60
Ferro(III) (1ª deriv.)	2100	4000	9155	5.0	10×10^3	20
Ferro(III) (2ª deriv.)	2100	4000	9150	4.0	1.25×10^3	40
Mn(II)	3300	2000	9150	5.0	10×10^3	50

As segundas derivadas dos espectros de absorção de E.P.R., foram obtidas por dois métodos distintos : utilizando o 2º harmônico, e através de 2 modulações. No método do 2º harmônico, o sinal da 1ª derivada é modulado em 50 Khz. Ou seja, a frequência de 50 KHz vai para a cavidade, enquanto o detetor é sintonizado em 100 KHz, obtendo-se assim, o 2º harmônico da frequência de modulação. Em geral, o fator de amplificação (ganho) será maior quando da obtenção da 2ª derivada. Uma maneira de evitar ganhos muito grandes, se dá pelo aumento da potência de microondas, desde que não saturemos a amostra. O espectro de 2ª derivada da solução picloram-cobre(II) (proporção 2 metais para 10 moléculas de picloram) foi

obtido com um ganho de 5×10^3 , enquanto o da 1ª derivada foi de 4×10^2 . No caso do picloram-ferro(III), o método utilizado para a obtenção dos espectros de 2ª derivada foi o de 2 modulações. Neste método o campo magnético é modulado simultaneamente por duas frequências. A frequência alta de 100 KHz foi modulada em 5,0 Gauss e a baixa frequência, 1,0 KHz, foi modulada em 4,0 Gauss. A potência da microonda utilizada na obtenção do espectro de 2ª derivada foi dobrada de valor (40 mW) em relação ao espectro de 1ª derivada.

Figura (9) Montagem utilizada para se medir a potência da lâmpada de xenônio.

Figura (10) Curva de saturação da intensidade do sinal de E.P.R. através da potência de microonda, para se quantificar o nível de radicais livres. A potência escolhida foi de 0,5 mW.

V- RESULTADOS

5.1 -) Fotodecomposição do picloram na forma policristalina.

Estas medidas foram realizadas com o objetivo de quantificar a possível degradação do picloram via formação de radicais livres, pela exposição do mesmo à radiação U.V.-visível utilizando uma fonte de luz com lâmpada de xenônio e luz solar.

Todas as amostras apresentaram um pequeno nível de radicais livres ($\sim 10^{13}$ spins/g) antes de serem submetidas à radiação, como é mostrado na tabela (III). Após a exposição de 60 minutos para os experimentos utilizando luz monocromática, e de tempos diferentes para os experimentos envolvendo luz solar, o nível de radicais livres presente era novamente medido. O número de spins nas duas fases das medidas foi calculado pela equação (38) do capítulo IV. Para as amostras que foram expostas à lâmpada de xenônio, variou-se o comprimento de onda no monocromador de 300 a 650 nm, com intervalos de 50 nm. Para cada comprimento de onda selecionado, foram utilizados três amostras. A figura (11) mostra dois espectros de amostras contendo radicais livres, um deles diz respeito a amostra antes de ser irradiada, e o outro, após radiação de luz U.V. de $\lambda = 350$ nm. A tabela (III) traz uma média da densidade (nº de spins pela massa da amostra) de radicais livres gerados pela radiação, e da porcentagem de crescimento da concentração destes radicais, calculada para três amostras. Na figura (11.b) podemos ver o gráfico desta tabela .

T

Tabela III -) Porcentagem de formação de radicais livres nas amostras de picloram após a exposição de 60 minutos a uma lâmpada de xenônio de 150 watts

Densidade média de spins antes (nº de spins/g) $\times 10^{13}$	Comprimento de onda λ (nm)	Densidade média de spins após 60 minutos(nº spins/g) $\times 10^{13}$	Porcentagem média de crescimento da concentração de radicais livres
1.21 $\pm$ 0.11	300	3.20 $\pm$ 0.26	164
1.28 $\pm$ 0.12	350	5.55 $\pm$ 0.44	334
1.33 $\pm$ 0.12	400	3.27 $\pm$ 0.26	146
1.29 $\pm$ 0.12	420	2.89 $\pm$ 0.23	124
1.30 $\pm$ 0.12	450	2.28 $\pm$ 0.18	75
1.30 $\pm$ 0.12	500	1.78 $\pm$ 0.14	37
1.18 $\pm$ 0.11	550	1.50 $\pm$ 0.14	27
1.16 $\pm$ 0.10	600	1.35 $\pm$ 0.12	16
1.24 $\pm$ 0.11	650	1.39 $\pm$ 0.12	12

Quatro amostras foram expostas à luz solar, onde variou-se o tempo de exposição. A densidade de spins antes, depois e a porcentagem de crescimento de radicais livres, estão na tabela (IV). Na figura (12) mostramos dois espectros, um da amostra antes e o outro após uma exposição à luz solar, de 180 minutos.

Tabela IV. -) Porcentagem de formação de radicais livres nas amostras de picloram após exposição à luz solar para diferentes intervalos de tempo

Densidade de spins antes (nº de spins/g) $\times 10^{13}$	Tempo de exposição à luz solar (min.)	Densidade de spins após (nº de spins/g) $\times 10^{14}$	Porcentagem de crescimento da concentração de radicais livres
1.52	30	1.99	1209
1.74	60	2.67	1434
1.75	120	3.29	1780
1.66	180	4.44	2575

5. 2 -) Fotodecomposição do picloram em solução aquosa

As medidas da fotodecomposição do picloram em água destilada foram realizadas em função do pH da solução. A figura (13) mostra alguns destes espectros, de uma série de 10 amostras, onde a curva de maior intensidade refere-se à absorção do picloram antes de ser "irradiado" e a de menor intensidade, após "irradiação" de 30 minutos com luz de mercúrio, como descrito no capítulo IV, item 4.2. A tabela (V) fornece a porcentagem de degradação do herbicida, referente ao pico mais intenso (~ 224.5 nm)

Tabela V -) A porcentagem de decaimento da banda principal (224.5 nm) da solução aquosa de picloram após 30 minutos de exposição à luz de mercúrio, em função do pH.

pH	Absorbância antes de irradiar	Absorbância após irradiar	Porcentagem decréscimo da banda
2,48	0.733	0.338	54
3,00	0.745	0.330	56
3,45	0.745	0.337	54
4,25	0.750	0.351	53
5,03	0.745	0.361	52
5,67	0.760	0.364	52
6,34	0.764	0.380	50
7,20	0.742	0.356	52
8,70	0.730	0.355	51
10,03	0.760	0.275	63

Foram realizadas cinéticas da decomposição do picloram em água, com luz de mercúrio. Estes experimentos não tiveram suas curvas de absorção registradas, apenas as intensidades para algumas bandas, as quais mostramos mostramos na tabela (VI), para comprimentos de onda $\lambda = 224$ e 310 nm.

Tabela VI -) Cinética da fotodecomposição do picloram em água. Os valores de absorbância representam a média de dois experimentos independentes.

Tempo de exposição	Absorbância em $\lambda = 310$ nm	Absorbância em $\lambda = 224$ nm	Porcentagem decaimento da banda principal
0	0.0205	0.760	0
5	0.0310	0.645	15
10	0.0520	0.575	24
20	0.0625	0.540	29
30	0.0720	0.340	55

Mediu-se também a fotodecomposição através da luz solar, e com luz de mercúrio em solução picloram-etanol. A amostra exposta à luz solar apresentou na banda principal, um decaimento de apenas 8,6% após 360 minutos, como mostrado na figura (14). Para as soluções com etanol fez-se uma cinética, cujos resultados estão na tabela (VII), e um dos espectros, na figura (15).

Tabela VII -) Porcentagem de decaimento da banda $\lambda = 224$ nm da solução picloram-etanol para diferentes intervalos de tempo.

Tempo de exposição (minutos)	Absorbância antes de irradiar	Absorbância após irradiar	Porcentagem decréscimo $\lambda =$ 224nm
5	0.950	0.940	1.0
10	0.940	0.930	1.1
20	0.942	0.927	1.6
60	0.967	0.930	4.0
120	0.938	0.860	8.3

5.3 -) Complexação picloram-cobre(II).

O herbicida picloram tem tempo de permanência no solo que pode chegar aproximadamente a 02 anos (Khan, S.U., 1989). Vários são os fatores que influenciam o período de permanência de um herbicida, entre os quais podemos citar: umidade do solo, pH, temperatura, conteúdo e qualidade da matéria orgânica e mineral, ação dos ventos, luz solar, chuva, a formulação dos herbicidas, entre outros. Um provável mecanismo de retenção do herbicida proviria da parte mineral do solo, através da complexação com íons metálicos, tais como cobre(II), ferro(III) e manganês(II), como estudados neste trabalho.

Várias soluções de picloram com sulfato de cobre foram preparadas na proporção 1 metal para 10 ligantes, como descritas no capítulo IV. Soluções de sulfato de cobre com água e com etanol, também foram preparadas, cujos espectros estão mostrados nas figuras (16a) e (16b) respectivamente. Os espectros da solução cobre(II)-

picloram em etanol, estão mostrados na figura (17). O pH foi variado de 1.30 a 9.39 em 16 amostras; a tabela (VIII) contém valores de g e de separação hiperfina (A_{zz}) para alguns pH's.

Tabela VIII -) Valores de g_z , g_y , g_x , e A_{zz} para os espectros da figura (17), em função do pH das soluções.

pH	g_z	g_y	g_x	A_{zz} (Gauss)
1,30	2.4129	2.0918	2.0918	115
1,76	2.3795	2.1294	2.0550	111
2,47	2.3457	2.1132	2.0269	105
4,00	2.3462	2.1135	2.0269	107
5,17	2.3468	2.1135	2.0270	108
8,00	2.3484	2.1136	2.0275	110
9,39	2.2674	2.0263	2.0632	_____

Podemos ver dos espectros da figura (17), compreendidos entre pH's 1,76 e 5,17, o aparecimento de linhas (não muito bem resolvidas) entre g_y e g_x . Estas linhas são um indício de que na estrutura do complexo cobre(II)-picloram, o cobre esteja próximo a átomos de nitrogênio , ocorrendo assim, interação super hiperfina entre o elétron desemparelhado do cobre e os spins nucleares dos nitrogênios. Para uma melhor resolução destas linhas, utilizou-se o recurso de 2ª derivada, cujos espectros estão mostrados na figura (18) para uma solução de pH = 4,00.

Com o objetivo de se verificar a estabilidade do complexo cobre(II)-picloram, realizou-se periodicamente medidas das soluções,

que foram mantidas em tubos de ensaio vedados cuidadosamente. A forma dos espectros e os dados espectroscópicos mantiveram-se os mesmos para todas as medidas durante quase 7 meses. A figura (19) mostra algumas subtrações espectrais que foram realizadas em pH's diferentes, para se determinar a formação de diferentes complexos, entre o cobre(II)-picloram.

5.4 -) Complexação picloram-ferro(III)

Foram preparadas soluções de sulfato de ferro com picloram em etanol, tendo o pH variado num intervalo de 1,40 a ~ 7,00. Alguns destes espectros estão mostrados na figura (20) e os valores de g e largura de linha, ΔH_{pp} , encontram-se na tabela (IX). Soluções de sulfato de ferro com etanol também foram preparadas e medidas, contudo mostramos apenas dois espectros com pH's de 2,00 e 2,90 (figura (21)), pois para valores de pH maiores, a intensidade foi muito pequena. . Também foram realizadas medidas com soluções armazenadas para verificação da estabilidade no tempo, obtendo-se espectros semelhantes em forma e parâmetros espectroscópicos, aos obtidos quando da preparação das amostras. A figura (22) mostra dois espectros a pH = 4,00; um deles com o precipitado da solução, acidificado com HCl, e o outro do sobrenadante. O objetivo foi de confirmar a formação de hidróxido de ferro, precipitado, como causador da redução de intensidade dos espectros com o aumento do pH. Como um recurso de confirmação da simetria dos complexos de ferro, revelada pelos parâmetros espectroscópicos, obteve-se também a 2ª derivada do espectro, que é mostrada na figura (23). A figura (24) mostra uma subtração espectral do

complexo de ferro(III)-picloram com o complexo ferro(III)-etanol, para pH's próximos.

Tabela IX -) Valores de g e largura de linha para as soluções ferro(III)-picloram em função do pH.

pH	g	Largura de linha (Gauss)
1,40	4.19	80
2,53	4.19	80
3,39	4.19	75
4,00	4.19	75
5,11	4.19	75
5,46	4.19	60

5.5 -) Complexação picloram-manganês(II).

Foram preparadas soluções de picloram com sulfato de manganês em etanol, variando-se o pH de aproximadamente 2,00 a 7,00. Alguns dos espectros de E.P.R. destas soluções estão mostrados na figura (25). A tabela (X), contém valores de g_0 , separação hiperfina A_0 (para todas as transições de spin) e de intensidade destes espectros. Espectros de sulfato de manganês com etanol também foram registrados em função do pH, como podemos ver da figura (26) e os parâmetros espectroscópicos estão na tabela (XI).

Tabela X -) Valores de g_0 , A_0 e intensidade (I) para soluções de manganês(II)-picloram em função do pH. Todos os valores de I estão normalizados pelo espectro de maior intensidade, I_0 , correspondente a pH = 2.65. Os valores de separação hiperfina, ($m_{Si} \rightarrow m_{Sf}$), estão dados em Gauss.

pH	g_0	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{5}{2}$	I/I_0
2,65	1.992	42.0	85.5	95.0	100.0	129.5	1.00
3,19	1.992	45.0	85.0	94.5	100.0	130.0	0.81
4,37	1.991	45.0	85.0	94.5	100.5	129.5	0.54
5,11	1.993	44.5	87.5	94.5	100.0	127.5	0.41
6,35	1.992	45.0	85.0	95.5	100.0	127.5	0.26
7,27	1.991	46.5	86.5	94.8	100.0	129.8	0.15

Tabela XI -) Valores de g_0 , A_0 e intensidade (I) para soluções de manganês(II)-etanol em função do pH. Todos os valores de I estão normalizados pelo espectro de maior intensidade, I_0 , correspondente a pH = 6.96. Os valores de separação hiperfina ($m_{Si} \rightarrow m_{Sj}$), estão dados em Gauss.

pH	g_0	$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{5}{2}$	I/I_0
1,69	1.994	45.0	85.0	96.0	104.0	129.3	0.63
2,16	1.992	45.0	87.5	94.5	104.5	124.5	0.80
3,36	1.994	46.0	85.5	95.0	96.0	132.5	0.70
4,43	1.992	42.0	82.5	100.0	96.0	130.0	0.87
6,96	1.994	48.5	86.0	92.5	100.0	133.5	1.00

Figura (11a) Nível de radicais livres da amostra policristalina de picloram antes de ser irradiada.

Figura (11b) Nível de radicais livres formados após exposição com lâmpada de xenônio em $\lambda = 350 \text{ nm}$, durante 60 minutos.

Figura (11c) Curva de formação de radicais livres em função do comprimento de onda nas amostras de picloram após exposição de 60 minutos a uma lâmpada de xenônio de 150 Watts

Figura (12a) Nível de radicais livres da amostra policristalina de picloram antes de ser irradiada.

Figura (12b) Nível de radicais livres formados após exposição à luz solar durante 180 minutos.

Figura (13a) Absorbância do picloram em água destilada sob radiação de luz U.V. em função do pH. A banda principal em $\lambda = 224$ nm corresponde à absorção da cadeia piridínica do herbicida. O espectro de maior intensidade corresponde à solução antes de ser irradiada, e o de menor intensidade à solução após 30 minutos de irradiação.

Figura (13b) Absorbância do picloram em água destilada sob radiação de luz U.V. em função do pH. A banda principal em $\lambda = 224$ nm corresponde à absorção da cadeia piridínica do herbicida. O espectro de maior intensidade corresponde à solução antes de ser irradiada, e o de menor intensidade à solução após 30 minutos de irradiação.

Figura (14) Absorbância do picloram em água destilada após exposição à luz solar. O espectro maior corresponde à solução antes de ser irradiada. O segundo em intensidade, após 6 horas de exposição à luz solar, e o menor, à irradiação U.V. após 30 minutos.

Figura (15) Absorbância do picloram em solvente etanol. O pico de maior intensidade corresponde à solução não irradiada, e o pico menor após exposição de 120 minutos à irradiação U.V. .

Figura (16a) Espectro de E.P.R. do cobre(II) em solvente água à temperatura de -160°C .

Figura (16b) Espectro de E.P.R. do cobre(II) em solvente etanol à temperatura de -160°C .

Figura (17) Espectros de E.P.R. da solução cobre(II)-picloram à temperatura de -160°C .

Figura (18) Espectros de E.P.R. na forma de 1ª e 2ª derivadas para o complexo cobre(II)-picloram em pH = 4,00 à temperatura de $-160^\circ C$. Notam-se linhas da interação super hiperfina de nitrogênios piridínicos com o elétron desemparelhado do cobre(II).

Figura (19) Subtrações de espectros de E.P.R. dos complexos de cobre(II)-picloram para os seguintes valores de pH's :

a -) pH = 4,78, b -) pH = 2,47, c -) pH = 5,98 - 2,47, d -) pH = 4,78-2,47, e -) pH = 5,98 - 3,52, f -) pH = 6,98 - 2,47 .

Figura (20) Espectros de E.P.R. do complexo ferro(III)-picloram à temperatura de -160°C em função do pH das soluções.

Figura (21) Espectros de E.P.R. das soluções de ferro(III)-etanol para dois valores de pH, à temperatura de -160° C .

Figura (22) Espectros de E.P.R. da solução ferro(III)-picloram em pH = 4,00 :

a -) sobrenadante da solução

b -) solução do precipitado após acidificação com HCl.

Figura (23a) Primeira derivada do espectro de E.P.R. da solução ferro(III)-picloram à $\text{pH} = 1.50$.

Figura (23b) Segunda derivada do espectro de E.P.R. da solução ferro(III)-picloram à $\text{pH} = 1,50$.

Figura (24) Subtração de espectros de E.P.R. para complexos de ferro(III)-picloram :

a -) espectro de ferro(III)-picloram à pH = 1,40.

b -) espectro de ferro(III)-etanol à pH = 1,52.

c -) espectro resultante da subtração.

Figura (25) Espectros de E.P.R. da solução de manganês-picloram em função do pH à temperatura de -160°C .

Figura (26) Espectros de E.P.R. da solução de manganês-etanol em função do pH à temperatura de -160° C.

6.1 -) Fotodecomposição do picloram na forma policristalina

Podemos ver da tabela (III) que o comprimento de onda $\lambda = 350$ nm forma o maior número de radicais livres nas amostras de picloram, diminuindo, a formação, à medida que o comprimento de onda vai aproximando-se do visível, chegando a ser quase nulo para $\lambda > 700$ nm. A redução do número de radicais livres está em torno de 30% para algumas amostras que foram irradiadas e medidas após 15 dias. Radicais livres são altamente reativos em meios que tenham baixa viscosidade ou alta concentração de moléculas ao redor, recombinao-se rapidamente, num processo de terminação. O fato de termos observado que os radicais formados não se recombinaram significativamente num período de 15 dias, é devido aos poucos pontos de contato entre os policristais de picloram, o que certamente não acontece num líquido, devido à grande mobilidade dos radicais e das moléculas.

A quantidade de radicais livres formados é muito pequena se compararmos com a massa total da amostra utilizada. Mesmo sob radiação solar, tabela (IV), embora a porcentagem de formação de radicais livres seja bem maior, comparada à luz U.V., o número de moléculas de picloram degradadas via esse mecanismo ainda é muito pequeno. Considerando o maior tempo de exposição à luz solar, de 180 minutos, e massa da amostra de 45 mg, chegamos a uma massa de moléculas degradadas, de aproximadamente 2×10^{-7} g ; isto corresponde a uma concentração de radicais dada por $[\text{radicais}] = 1,71 \times 10^{-7}$ mol radicais/mol de picloram. Para o herbicida exposto à luz UV de $\lambda = 350$ nm, temos $[\text{radicais}] = 1,71 \times 10^{-8}$ mol radicais/mol de picloram.

6.2 -) Fotodecomposição do picloram em solução aquosa.

Compostos aromáticos, de um modo geral, absorvem na região ultravioleta geralmente de 180 a 300 nm, envolvendo quase que totalmente elétrons π (Pesce, A.J., et al, 1971; Dyer, J.R., 1977). A piridina, é um composto aromático heterocíclico, C_5H_5N , bastante estudado por espectroscopia. O nitrogênio fornece um elétron à nuvem eletrônica π do anel, ficando com dois elétrons não compartilhados num orbital sp^2 , que é um orbital não ligante n. Sabe-se que ela absorve na região ultravioleta, de 215 a 290 nm, tendo um máximo em torno de 250 nm correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Além de transições $\pi \rightarrow \pi^*$, observa-se na piridina, transições $n \rightarrow \pi^*$ (exclusiva de compostos orgânicos contendo heteroátomos) embora de intensidade muito pequena. Os elétrons σ , que constituem o esqueleto do anel piridínico, têm muito pouco ou nenhum efeito nas transições eletrônicas observadas no ultravioleta; eles são considerados espectroscopicamente inertes, como se fossem elétrons de camada interna de átomos isolados (Platt, J.R., 1953).

A figura (13) do item 5.2 mostra os espectros de absorção ótica da solução de picloram em água, antes e após iluminação por 30 minutos com lâmpada de mercúrio. Podemos constatar a redução da banda de absorção, referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, numa média de 53,7%, correspondente ao pico maior localizado em $\lambda = 224$ nm, e a independência desta fotodegradação com o pH, na faixa de 2,00 a 9,00 em todos os experimentos realizados, conforme tabela (V). O decréscimo da banda principal está relacionado à degradação do herbicida, possivelmente pelo processo de clivagem do anel piridínico (Hall, R.C., et al, 1968). Hall e colaboradores, pesquisaram a fotodegradação do picloram através de luz U.V., com comprimento de

onda definido (253.7 nm) e via luz solar. Propuseram que a degradação do picloram está relacionada com a clivagem do anel piridina e a consequente liberação de dois íons cloro por molécula de picloram degradada. Estudos de fotodecomposição em solução aquosa, com concentração próxima à utilizada neste trabalho (0,040 mM), mostraram que após 1 hora de exposição à luz ultravioleta, quase 60% de picloram foi degradado. Adicionaram ainda hidroquinona à uma amostra semelhante, e após o mesmo tempo de exposição apenas 15% do picloram foi degradado, levando à hipótese de que o processo de fotodecomposição do herbicida seria via formação de radicais livres, uma vez que a hidroquinona é conhecida como inibidora de reações deste tipo.

Ainda em solução aquosa, observamos que a degradação do picloram via luz solar, mostrou-se muito pequena, em torno de 8,6% para um tempo de exposição de 6 horas. Estudos semelhantes mostram que a fotodecomposição do picloram induzida pela luz solar corresponde à metade do valor obtido por luz ultravioleta, mesmo sendo a potência da luz solar incidente muito maior (Hall, R.C., et al, 1968). A potência da luz que chega do Sol na superfície da Terra, é de aproximadamente 134 mW/cm². (Oldenberg, Holladay, 1971), maior que a potência de muitas fontes de luz convencionais utilizadas em experimentos de fotodegradação. A pouca influência da luz solar na degradação do picloram, por exemplo, está no fato de que o mais baixo comprimento de onda ultravioleta, que atinge a superfície da Terra, está em torno de 292 nm (Brown, A.W.A., 1978), ou seja, no limite superior do ultravioleta que a molécula de piridina absorve. (220 a 290 nm). Portanto, a luz solar é pouco eficiente para decompor moléculas sensíveis a esta região do espectro. Nesse sentido os radicais livres formados e detectados nas amostras policristalinas em comprimentos de onda superiores a 300 nm (tabela (III)) podem estar ocorrendo também em solução, contribuindo para iniciar o processo de degradação das

moléculas de herbicidas e portanto precisam ser melhor estudados. Uma possibilidade seria utilizar a metodologia de "spin trap" por E.P.R. Dados recentes na literatura (Kochany, Bolton, 1992) usando "spin-trap" mostraram envolvimento de radicais livres na fotodegradação do Benzeno e de Halobenzenos.

Da figura (13) podemos notar nos espectros de solução irradiada, o aparecimento de uma pequena banda em $\lambda \cong 310$ nm. Se considerarmos que a absorção em 224 nm é devida a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, e que a transição $n \rightarrow \pi^*$ está associada ao comprimento de onda $\lambda = 248$ nm, a pequena banda que aparece após a solução ser irradiada (em 310 nm), deve estar envolvida com produtos de degradação do picloram. Alguns experimentos de cinética realizados com solução aquosa, conforme tabela (VI) do capítulo V, mostram que à medida que o picloram vai sendo degradado (a banda em 224 nm diminuindo), a absorbância em $\lambda \cong 310$ nm aumenta, reforçando a hipótese acima referida.

Nos experimentos que utilizaram etanol como solvente, o decaimento da banda $\lambda = 224$ nm foi menos significativo, chegando a uma redução de 8.3% após 120 minutos de exposição à luz U.V. A tabela (VII) contém a porcentagem de decaimento desta banda, devido a um experimento de cinética realizado. A água sob a ação de determinadas radiações eletromagnéticas, forma radicais dos tipos : H_2O^+ , e^- , $H\cdot$, $\cdot OH$, etc. Uma possibilidade para explicar o efeito do solvente etanol na estabilização do picloram, seria a ausência destes radicais inicializadores.

6.3) Picloram-cobre(II)

Como podemos ver das figuras (16a e 16b) do ítem 5.3, os espectros de cobre(II) em água e em etanol exibem uma simetria axial revelada tanto pelos parâmetros espectroscópicos $g_{//}$ e $g_{\perp}$ quanto se comparados a espectros de simetria semelhante (Sands, 1953; Windle, et al, 1963). O fato de termos utilizado cúprico ($CuSO_4$) diluído em água, figura (16a), faz com que ocorra um processo de hidratação no qual o íon cobre(II) complexa-se fortemente com quatro moléculas de H_2O no plano xy e duas outras não tão fortemente ligadas, no eixo z, formando uma simetria octaédrica distorcida. Esta simetria pode ser considerada como quadrado planar, devido aos dois ligantes que interagem com o orbital dz^2 , ao longo do eixo z, estarem mais distantes deste orbital que outros quatro ligantes estão do orbital $dx^2 - y^2$. A aproximação dos quatro ligantes aos lobos do orbital $dx^2 - y^2$ vai ocorrer quando tivermos uma configuração $(t_{2g})^6(dz^2)(dx^2 - y^2)(t_{2g})^6(dz^2)^2(dx^2 - y^2)^1$, que resultará numa repulsão maior dos ligantes na direção z, afastando-os mais, e na maioria dos casos sendoremovidos completamente (Orgel, L.E., 1966; Butler, Harrod, 1989). No caso da figura (16b), cobre(II) em etanol, ocorre um processo de solvatação e o íon cobre(II) complexa-se com o etanol, provavelmente da mesma maneira que ocorre com as moléculas de água, formando um complexo, se não com simetria quadrado planar puro, ao menos octaédrica distorcida.

Na figura (17) temos os espectros do picloram com cobre(II) em etanol. É fácil vermos a rombicidade de tais espectros, através dos três valores de g; precisamos no entanto descobrirmos de onde ela vem. Podemos imaginar que seis ligantes aproximam-se do íon cobre(II)

conforme uma simetria octaédrica, ou seja, o cobre no centro de um cubo e os seis ligantes aproximando-se dele ao longo dos eixos cartesianos de coordenação. O efeito Jahn-Teller afirma que, em geral, nenhuma molécula angular (não linear) pode ser estável num estado eletrônico degenerado, a menos que todos os átomos da molécula situem-se numa mesma direção (Jahn, Teller, 1937). A molécula sofrerá uma distorção para remover a degenerescência e abaixar a sua energia. O complexo cobre(II)-picloram para ser mais estável, supondo octaédrico, deveria então ter uma distorção ao longo do eixo z (a mais comum entre os complexos de cobre(II)) que expressa-se pelo alongamento ou distanciamento dos ligantes em relação ao orbital d_{z^2} (Butler, Harrod, 1989). na verdade o efeito Jahn-Teller pode somente identificar uma geometria instável, ele não prediz a distorção preferida, no entanto, uma elongação axial é de observação mais comum que a compressão axial. Sendo o complexo um octaedro alongado é comum termos o elétron desemparelhado no orbital $d_{x^2-y^2}$. Se estas estruturas fossem comprimidas, o único elétron ocuparia o orbital d_{z^2} , entretanto, cálculos detalhados têm mostrado que as estruturas alongadas são em geral mais energeticamente favoráveis que as comprimidas, o que é consistente com a frequente constatação experimental (Pryce, M.H.L., 1964; Hathaway, B.J., Billing, D.E., 1970). Para o complexo em questão, o alto valor de g_z sustenta a hipótese do elétron desemparelhado ocupar o orbital $d_{x^2-y^2}$, contido numa simetria octaédrica alongada, ligeiramente distorcida (McMillan, J.A., et al, 1971). Como veremos mais adiante, figura (18), interações super hiperfinas com ligantes nitrogênio, apontam para uma alta densidade eletrônica no plano do complexo cobre(II)-picloram, confirmando a configuração $(d_{x^2-y^2})^1$. Neste caso os ligantes sentirão

uma repulsão eletrostática maior na direção do orbital dz^2 , tal que na maioria das vezes são removidos do complexo, restando apenas quatro ligantes no orbital $dx^2 - y^2$. A simetria quadrado planar para o cobre(II), na maioria dos casos, é a situação limite da simetria octaédrica distorcida (Jolly, W.L., 1976). Uma constatação a favor desta hipótese, é o fato da constante de formação do complexo, K , do íon cobre(II) decrescer rapidamente a partir do quinto ligante. Um exemplo disso é o complexo cobre(II)-amônia, no qual o quinto ligante é adicionado somente na presença de um excesso de amônia, e o sexto não é nem considerado, refletindo uma tendência geral dos íons d^9 , em especial o cobre(II), em formar quatro ligações fortes no plano xy e duas axiais, muito longe e fracas completando um octaedro distorcido (Mackay, Mackay, 1989; Moeller, T, 1982). Portanto, a semelhança entre os espectros da figura (16) com os da figura (17), reside na conformação espacial do íon cobre(II) com os ligantes, a menos de uma distorção no plano xy , envolvendo o orbital $dx^2 - y^2$, responsável pela anisotropia dos espectros da figura (17).

Um dos mecanismos de adsorção do picloram ao solo seria devido à formação de quelato com o íon cobre(II), através do nitrogênio do anel da piridina e um dos oxigênios do grupo funcional ácido carboxílico, formando um anel bidentado (Arnold, Farmer, 1979). Este complexo está ilustrado na figura (27), da qual podemos ver que o cobre(II) possui ligantes distintos, dois a dois, nos lobos do orbital $dx^2 - y^2$. O fato de termos ligantes diferentes, faz com que haja uma distorção na configuração quadrado planar, quebrando a simetria axial, como podemos ver pelos espectros da figura (17). Contudo esta distorção não é muito grande, fazendo com que g_x e g_y não difiram muito, conforme dados da

tabela (VIII). Esta diferença no entanto é suficiente para caracterizar a anisotropia dos espectros, uma vez que $|g_x - g_y|$ não é muito menor que $|g_{||} - g_{\perp}|$, onde $g_{\perp} = \frac{1}{2}(g_x + g_y)$. Caso contrário, $|g_x - g_y| \ll |g_{||} - g_{\perp}|$, poderíamos considerar $g_x = g_y = g_{\perp}$, e os espectros como sendo axiais (Calvo, R., et al, 1990). Esta rombicidade na simetria deve estar relacionada com as distâncias diferentes entre os ligantes N e O ao íon central, causando uma distorção angular do quadrado constituído pelos ligantes situados nos vértices.

Um indício de que átomos de nitrogênio das moléculas de picloram estejam coordenados ao íon cobre(II), formando assim um complexo planar, são as estruturas que aparecem nos espectros da figura (17) entre g_y e g_x , na faixa de pH que varia de 2,00 a 7,00. Uma resolução melhor destas estruturas é conseguida pela obtenção da 2ª derivada do espectro, mostrada na figura (18), onde pode-se observar algumas linhas da interação do elétron do orbital $dx_2 - y_2$ com os spins nucleares dos nitrogênios. É possível contarmos até cinco linhas nesta região, o que torna possível que tenhamos ao menos dois nitrogênios, pertencentes a duas moléculas de picloram, contribuindo para a interação super hiperfina. O número de cinco linhas é obtido de $2 \cdot n \cdot I + 1$, onde n é o número de átomos equivalentes com spin nuclear I diferente de zero (Campbell, Dwek, 1984).

Quanto à estabilidade do complexo cobre(II)-picloram. algumas soluções foram preparadas e medidas à baixa temperatura (-160° C) em 13/12/91 e após isso, obtidos espectros nas mesmas condições de medida, periodicamente até 29/06/92, completando quase sete meses desde que a amostra foi preparada. A forma dos espectros, as

separações hiperfinas e os valores de g_z, g_y, g_x mantiveram-se constantes em todas as medidas. Complexos de cobre(II) com as mesmas características de simetria que os da figura (2) são muito estáveis, pois, comodiscutido até agora, as quatro ligações planares são em geral muito fortes, formando um quelato bidentado, com ligações covalentes coordenadas entre o cobre(II) e os ligantes oxigênio e nitrogênio. A constante de formação (que traduz a estabilidade de um complexo) entre o íon metálico cobre(II) e a piridina ou a bipyridina, é bastante alta (Butler, Harrod, 1989). Dos metais divalentes, do Mn ao Zn, segundo observação bem generalizada, o cobre(II) tem a maior constante de formação, para vários tipos de ligantes, e também maior estabilidade com ligantes que contenham nitrogênio como átomo doador de elétrons (Irving, H., Willians, J.P., 1953; Butler, Harrod, 1989; Cotton, Wilkinson, 1980), como é o caso do picloram, devido ao mesmo ser constituído por um anel piridínico, como podemos ver da figura (1). A constante de formação do cobre(II) refere-se a soluções aquosas, na qual os ligantes, principalmente os portadores de nitrogênio, coordenam-se ao metal (doam elétrons) mais eficazmente do que a água, dificultando assim a substituição posterior de novas moléculas de água, uma vez que a afinidade eletrônica do metal tenha sido melhor satisfeita do que no hidrato (Orgel, L.E., 1970). As soluções de cobre(II)-picloram, como descritas no capítulo (IV), são preparadas de tal maneira que o sulfato de cobre é dissolvido primeiramente em água e só depois adicionado à solução de picloram-etanol. Assim, o cobre(II) primeiro hidrata-se, formando complexos que dão espectros axiais como os da figura (16a). Quando a solução é adicionada à solução picloram-etanol, o nitrogênio

piridínico e o oxigênio (do grupo carboxílico), substituem as moléculas de água ligadas ao cobre(II), formando provavelmente um complexo como o da figura (27), cujos espectros acabamos de discutir.

Olhando a figura (17) vemos que o espectro de $\text{pH} = 1,30$ tem característica axial, enquanto para pH 's maiores que 8,00 a intensidade do sinal decai bastante. A formação de um complexo metálico pode ser considerada como uma reação ácido-base, onde o íon metálico e os ligantes atuam respectivamente como ácido e base de Lewis (Russel, J.B., 1982; Douglas, et al, 1983). As mudanças de simetria e diminuição de intensidade de determinados espectros a particulares valores de pH , refletem variações estruturais que ocorrem no complexo cobre(II)-picloram, quando adicionamos à solução, ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH). Para pH 's menores que 1,70 os espectros vão tendendo a axiais, semelhantes aos da figura (1). Podemos ver da figura (17), que no espectro da solução com $\text{pH} = 1,30$, os prováveis ligantes do cobre(II) seriam o próprio etanol, originando um complexo com simetria axial, envolvendo como átomos ligantes, somente o oxigênio, uma vez que a pH 's baixos, aumenta a porcentagem de moléculas de picloram protonadas (Nearpass, D.C., 1976). À medida que aumentamos o pH , começa a desprotonação do oxigênio do grupo carboxílico e do nitrogênio piridínico, e numa ampla faixa de pH (entre 2,00 e 7,00), o complexo mais provável, compatível com as características espectrais de E.P.R. é aquele envolvendo átomos de O e N, conforme mostra a figura (27). Para pH 's acima de 7,00, a presença de hidróxido de sódio deve favorecer a formação de hidróxido de cobre, o qual precipita e explica a redução da intensidade dos espectros de E.P.R. nessa faixa de pH (Russel, J.B., 1982; McBride, M.B., 1991), chegando

ao ponto ($\text{pH} > 10,00$) de não termos resolução para definir o sinal do complexo. Com a formação preferencial de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, não foi possível avaliar o provável envolvimento do nitrogênio do grupo amina do picloram na formação de complexo com cobre(II), pois em pH's básicos ele estaria disponível para coordenação, com a saída do próton adicional, presente em pH's ácidos. As subtrações espectrais da figura (19) mostram que numa faixa de pH que vai de $\approx 2,00$ a $5,00$, a coexistência de dois complexos não é muito provável, devido à subtração ser quase nula. Para a subtração de pH's de $6,00$ e $2,47$, constatamos que a diferença entre os espectros começa a ser significativa, o que pode indicar uma simples distorção na simetria do complexo, com nitrogênio do anel piridínico e oxigênio da carboxila, ou o envolvimento de outros ligantes como o próprio OH^- na direção z do complexo.

Figura (27) Possível estrutura molecular do complexo cobre(II)-picloram com simetria quadrado planar distorcida.

6.4 -) Picloram-ferro(III)

Como podemos ver da figura (20) do item (5.3), os espectros de ferro(III)-picloram, exibem uma simetria rômica, conforme os valores de g mostrados na tabela IX, e pela forma dos espectros (Campbell, Dwek, 1984; Aasa, R., 1970). A anisotropia do complexo formado, está relacionada ao valor de g ser menor que 4,3, ou seja, a relação E/D é um pouco menor que $1/3$, gerando assim três valores distintos de g , embora muito próximos (Wickman, et al, 1965). Esta anisotropia torna-se mais clara nos espectros de 2ª derivada mostrado na figura (23), onde podemos observar três valores diferentes de g , de acordo com espectros semelhantes da literatura (Windle, et al, 1963). Podemos ver da figura (20), que à medida que elevamos o pH da solução ferro(III)-picloram, a intensidade do espectro cai bastante. Isto é devido à hidrólise com a formação de hidróxido de ferro ($Fe(OH)_3$), que precipita, causando a redução na intensidade do sinal. A confirmação deste fato, deu-se quando o precipitado de duas soluções de pH's = 4,00 e 5,46, foram dissolvidas com HCl e medidas novamente, obtendo-se espectros com valores de g e largura de linha iguais ao do sobrenadante original. Estes espectros estão mostrados na figura (22). A figura (24) traz algumas subtrações espectrais das soluções ferro(III)-picloram e ferro(III)-etanol, com pH's próximos. Partindo destas subtrações, podemos distinguir com mais clareza, dois tipos de complexos de ferro(III). Um complexo com picloram, com g característico de simetria rômica, e largura de linha num valor médio de 75 Gauss e outro com etanol, valor de g indicando simetria rômica, mas largura de linha em torno de 180 Gauss. O espectro resultante da subtração possui largura

de linha menor que a do complexo ferro(III)-picloram obtido experimentalmente, o qual deve conter misturas dos dois complexos (ferro(III)-picloram e ferro(III)-etanol). Esta tendência de estreitamento de linha é observada nos espectros que formam a tabela (IX) à medida que aumentamos o pH, refletindo desta maneira, uma redução na concentração de complexos ferro(III)-etanol. Isto é devido ao fato de que em pH's baixos, os grupos tituláveis do picloram estão protonados e complexos ferro(III)-etanol estão presentes em número maior, alargando a linha dos espectros.

Quanto à estabilidade dos complexos ferro(III)-picloram, as amostras foram medidas periodicamente durante cinco meses, e os valores espectroscópicos foram os mesmos no decorrer das medidas.

65 -) Picloram-Manganês(II).

Da figura (25) vemos que a intensidade do sinal do manganês(II). decai à medida que aumentamos o pH. Isto é devido à hidrólise do manganês(II) com a formação de hidróxido de manganês, $Mn(OH)_2$, que precipita-se, como ocorreu com outros íons metálicos estudados. As pequenas estruturas que aparecem entre as componentes hiperfinas, são devido às transições proibidas de spin nuclear, na qual a regra de seleção $\Delta M_I = 0$ é violada (Drumheller, Rubins, 1964; Wolga, Tseng, 1964). A figura (26) traz espectros de manganês em etanol, onde podemos observar bastante semelhança com os espectros da figura (25). Os parâmetros espectroscópicos medidos para as duas soluções são muito parecidos, conforme nos revela dados das tabelas (X) e (XI), o que dificulta afirmarmos sobre a formação de complexos manganês(II)-picloram, podendo ser explicado pela complexação do íon metálico com o solvente. Podemos notar que a razão de diminuição das intensidades dos sinais tem sentido oposto para as duas soluções. Enquanto na solução que contém picloram, a intensidade do sinal diminui à medida que aumentamos o pH, na solução que contém apenas manganês(II), ocorre o contrário. Quando a solução manganês-picloram é preparada, o meio resultante é bastante ácido, em torno de 2,00, o que faz com que tenhamos de adicionar NaOH para variá-lo. Como consequência disto, há a formação de hidróxido de manganês, como mencionado há pouco, reduzindo a intensidade do sinal. Para a solução manganês-etanol, o meio é neutro (em torno de 7,00), quando da sua preparação. A diminuição na intensidade do sinal está relacionada à formação de complexos de manganês(II) com o ânion Cl^- do ácido clorídrico , à medida que a concentração deste aumenta (Levanon, Luz, 1968). O efeito de redução na intensidade do sinal de E.P.R., pode ser interpretado devido a uma mistura de complexos manganês(II)- Cl^- com simetrias pseudo tetraédrica e octaédricas, nas quais a interação de campo zero provoca uma relaxação eletrônica muito rápida , fazendo com que a largura de linha aumente muito para o sinal de E.P.R. ser observado. Este fenômeno ocorre quando sais de manganês são dissolvidos em solventes anidros, tais como etanol, metanol, e outros. (Levanon, Luz, 1968)

VII - CONCLUSÃO

7.1 -) Fotodegradação do picloram na forma policristalina e em solução aquosa.

O herbicida picloram na forma policristalina, não é facilmente degradado, no que se refere à quantidade de massa, via luz solar. Com fonte de luz U.V.-visível, (lâmpada de xenônio) , a degradação é bem menor, pelo menos para a fonte utilizada, de 150 watts de potência. Com luz solar, mesmo sendo grande o aumento no nível de radicais livres relativos ao nível inicial, que estariam associados a porcentagem de degradação do picloram, mais de 2500 % para 3 horas, a massa relativa a isso é muito pequena. Para os quatro valores de tempo de exposição do picloram à luz solar exibidos na tabela (IV), a porcentagem de degradação demonstrou ser aproximadamente linear. Se supusermos que a sequência de degradação varia linearmente com o tempo de exposição à radiação, este processo de degradação do picloram na forma policristalina, não mostra-se significativo, chegando a $10^{-4}\%$ em 3 horas, ou uma concentração igual a $[\text{radicais}] = 1,71 \times 10^{-7}$ mol de radicais/mol de picloram.

Para soluções aquosas a degradação do picloram mostrou ser independente do valor do pH, havendo um decaimento da banda principal ($\lambda = 224 \text{ nm}$) em torno de 50%, em 30 minutos de exposição à luz de Hg, que contém uma quantidade razoável de radiação ultravioleta. O picloram dissolvido em etanol, por sua vez, mostrou uma relevante estabilidade frente a fotodegradação. Mesmo após 120 minutos de exposição à luz de Hg, houve uma degradação de apenas 8,3%. A degradação via luz solar também foi pouco eficiente, chegando a 8,6% em solução aquosa após 6 horas de iluminação. Isto pode ser explicado pelo fato do menor

comprimento de onda da luz solar que atinge a Terra, ser de 292 nm, e a banda de absorção principal do picloram é em 224 nm. Nesse sentido os radicais livres formados e detectados nas amostras policristalinas em comprimentos de ondas superiores a 300 nm, tabela (III), podem estar ocorrendo também em solução e contribuindo para iniciar o processo de degradação das moléculas de picloram, e portanto precisam ser melhor estudados. A relevância dos experimentos de fotodegradação, reside no fato desse procedimento vir a ser utilizado como um meio de degradação de herbicidas orgânicos que sejam fotosensíveis. Muitas substâncias químicas orgânicas despejadas em meios aquáticos, além de serem tóxicas, são somente parcialmente biodegradáveis, mantendo contaminação residual destes meios. Atualmente algumas técnicas de despoluição de água (como fotodegradação), via utilização de fontes de U.V., tem sido utilizadas com sucesso (Kochany, Bolton, 1992).

7.2 -) Complexação do picloram com íons metálicos.

7.2.1 -) Cobre(II)-Picloram.

A hipótese inicial de que um dos mecanismos de adsorção do picloram ao solo fosse devido a uma quelação com o íon cobre(II), ficou confirmada pelos parâmetros espectroscópicos obtidos, como a anisotropia dos valores de g, simetria rômica, e o aparecimento de ao menos cinco linhas super hiperfinas reforçando a hipótese da estrutura proposta para o complexo mostrado na figura (27). Ficou evidente também a questão sobre a estabilidade desses complexos através de medidas realizadas periodicamente com soluções preparadas e armazenadas por 7 meses, numa faixa de pH entre 2,00 a 7,00.

7.2.2. -) Ferro(III)-Picloram.

Os complexos formados com o ferro(III) exibem uma simetria rômica, com g próximo a 4,3 , o que caracteriza também uma anisotropia dos valores de g , como foi confirmada quando obtivemos a 2ª derivada dos espectros. São bastante estáveis numa faixa de pH entre 2,00 a 5,00, dado que após cinco meses as soluções terem sido preparadas, os espectros mantiveram as mesmas características espectroscópicas obtidas inicialmente.

7.2.3 -) Manganês(II)-Picloram.

Não foi possível confirmar a formação de complexos com o picloram, uma vez que os espectros com o etanol, utilizados como solvente para o picloram, mostraram-se muito parecidos a esses, na mesma faixa de pH , que foi 2,00 a 7,00.

7.3 -) Sugestões para Continuidade dos Estudos

7.3.1 -) Estudos por E.P.R e Absorção Eletrônica da interação de íons metálicos com herbicidas para avaliação de possível degradação química, na linha de resultados recentes obtidos para o íon cobre(II) em interação com os pesticidas pentaclorofenol e dibenzo-p-dioxina (Boyd, Mortland, 1985, 1986).

7.3.2 -) Estudos de E.P.R. da fotodegradação de herbicidas em solução utilizando a metodologia de "spin-trap ".

7.3.3 -) Utilização de outras técnicas tais como infravermelho, fotoacústica e cromatografias, para estudos de adsorção e degradação de herbicidas no solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AASA, R., **J. Chem. Phys.**, v.52, n. 8, 1970
- ANDREW, E.R., **Phys. Rev.**, 91: 425, 1953
- ARNOLD, J.S., FARMER, W.J., **Weed Science**, v. 27, p.257-62, 1979
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS, **ANDEF**
- ATKINS, P.W., SHIVER, D.F., LANGFORD, C.H.- **Inorganic Chemistry**, Oxford University Press, 1990
- BAILEY, G.W., WHITE, J.L., AND ROTHBERG, T., **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, 32 : 222-234, 1968
- BAILEY, G.W., WHITE, J.L., **Residue Rev.** v.32, p. 29-92., 1970
- BLINDER, S.M., **Foundations of Quantum Dynamics**, 1974, Academic Press.
- BOYD, S.A., MORTLAND, M.M., **Nature** 316: 532-35, 1985
- BOYD, S.A., MORTLAND, M.M., 1986, **Environ. Sci. Technol.**, 20 : 1056-1058.
- BROWN, ANTHONY WILLIAM ALDRIDGE, **Ecology of Pesticides**, A Willey-Interscience Publications, John Wiley & Sons, 1978
- BURKHARD, N., GUTH, J.A., 1976. **Pestic. Sci**, 7 : 65-71.

- BURNS, I.G. , HAYES, M.H.B., STACEY, M., **Weed Res.**, v. 13, p.79-90., 1973
- BUTLER, H., 1989, **Inorganic Chemistry Principles and Applications**, The Benjamin Cummings Publishing Company, Inc.
- CALVO, R., PASSEGGI, M.C.G., ISAACSON, R.A., OKAMURA, M.Y., FEHER, G. , Bi., **Biophysical Journal**, v. 58, p. 149-165, 1990.
- CAMPBELL, I. DWEK, R.A., **Biological Spectroscopy**, 1984, The Benjamin/Cummings Pub. Co, Inc
- CARACELLI, I. **Propriedades dosimétricas dos ossos**, IFQSC, dissertação, 1981.
- COHEN, .,TANNOUDJI, 1977, **Quantum Mechanichs** Vol II, Wiley Sons.
- COTTON, F.A., WILKINSON, G., 1980, **Advanced Inorganic Chemistry**, . New York : Wiley.
- DOUGLAS, B.E., McDANIEL, D.H., ALEXANDER, J.J., **Concepts and Models of Inorganic Chemistry**, 2ed. , Jonh Wiley, Sons Inc, 1983.
- DRUMHELLER, J.E., RUBINS, R.S., **Phys. Rev. A**, v. 133, n. 4b, p. 1099-103, 1964
- DYER, JOHN R., 1977, **Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos**, Ed. Edgar Blucher Ltda, 2ª ed.

- FEHER, G. **Electron Paramagnetic Resonance with Applications to Selected Problems in Biology**, Gordon & Breach, New York, 1970
- HALBACH, K., **Physical Review**, vol. 119, 4, 1230-33, 1960
- HADZI, D., KLOFUTAR, C., OBLAK, S., **J. Chem. Soc.**, v. 49, p. 905-908, 1968
- HALL, R.C., GIAM, C.S., MERKLE, M.G., **Weed Res.**, v. 8, p. 292-297, 1968
- HAMAKER, J.W., GORING, C.A.I. and YOUNGSON, C.R., **Advanced Chem. Ser.**, 66 : 23-27, 1966
- HANCE, R.J., **Weed Res.**, v. 11, p. 106-110, 1971
- HAQUE, R. LILLEY, S., COSHOW, W.R., 1970, **J. Colloid Int. Sci.** 33, p. 185-188.
- HATHAWAY, B.J., BILLING, D.E., 1970, **Coordin. Chem. Rev.**, v.5, p. 143-207.
- HAYES, M.H.B., **Residue Rev.**, v. 32:131-174, 1970
- IRVING, H., WILLIAN, R.J.P., 1953, **Nature**, 162, p 746
- JOLLY, W., L. , , 1976, **The Principles of Inorganic Chemistry**, Prentice-Hall, Inc, Englewood cliffs, N.J.
- JAHN, H.A., TELLER, E., ,.1937, **Proc. Roy. Soc.**, A 161, 220-235

- KAUFMAN, D.D., PLIMMER, J.R., KEARNEY, P.C., BLAKE, J., GUARDRA, F.S., 1968, **Weed Sci.** 16, p. 266-272.
- KEARNEY, P.C., KAUFMAN, D.D., **Herbicides - Chemistry, Degradation and Mode of Action**, 1976
- KHAN, S.U. AND MAZURKEWICH, R., 1974, **Soil Sci.**, 118:339-343.
- KHAN, S.U., **Pesticides in the Soil Environment**, Elsevier Scientific Publishing Company, 1980
- KOCHANY, J., BOLTON, J.R., **Environ.Sci.Technol.**, v. 26, n. 2, p. 262-265, 1992
- LEVANON, H., LUZ, Z., **J. Chem. Phys.**, v. 49, n. 5, p. 2031-40, 1968
- MACKAY, K.M., MACKAY, R.A., **Introduction to Modern Inorganic Chemistry**, 4ed., 1989.
- McMILLAN, J.A., DIXON, N.S., HALPERN, T., **J. Chem. Phys.**, v. 55, n. 1, p. 452-4, 1971
- MCBRIDE, M.B., **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 1991, v. 55, p. 979-985.
- MOELLER, T. , 1982, **Inorganic Chemistry- A Modern Introduction** A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons
- NEARPASS, B. , 1976, **Soil Science**, v. 121, 5, p. 272-277.

- ORGEL, L.E., 1970, **Introdução à Química dos Metais de Transição**, 2 ed., Editora Edgar Blucher, Ltda., .
- OLDENBERG, O, HOLLADAY, W. G., **Introdução à Física Atômica e Nuclear**, 1971, Edgar Blucher, Ltda, Edusp
- PESCE, A.J., ROSEN, C.G., PASBY, T.L., **Fluorescence Spectroscopy An Introduction for Biology and Medicine**, 1971, Ad. Marcel Dekker, Inc,
- PLATT, J.R., **Journal of the Optical Society of America**, vol. 43, 4, 252-57, 1953
- PRYCE, M.H.L., SINHA, K.P., AND TANABE, Y., 1965, **Molecular Phys.**, 9 ,33; ,
- REIF, F.,. **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**
McGraw-Hill Int.Book Company, 1984, 17ª ed.
- REITZ, J.R., MILFORD, F.J., CHRISTY, R.W., **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**, 1982, Ed. Campus Ltda, 5ª ed.
- RUSSEL, J.B., **General Chemistry**, McGraw-Hill, 1982
- SANDS, R.H., **Physical Review**, vol. 99, 4, 1222-26, 1955.
- SINGER, L. S., **J. Appl. Phys.**, v. 30, p. 1463-4, 1959
- SAKURAI, J.J., **Modern Quantum Mechanics**, 1985, The Benjamin Cummings Publishing Company, Inc

SWINEHART, D.F., **Journal of Chemical Education**, 1962, v. 39, n° 7, p. 333-335

WICKMAN, H.H., KLEIN, M.P., SHIRLEY, D.A., **The Journal of Chemical Physics**, vol. 42, 6, 2113-17, 1965

WIEDER, S. **The Foundations of Quantum Theory**, 1973, Academic Press, Inc.

WINDLE, J.J., WIERSEMA, A.K., CLARK, J.R., FEENEY, R.E., **Biochemistry**, 2, 6, 1341-5, 1963

WOLGA, J.G., TSENG, R., **Phys. Rev. A**, v.133, n.6A, 1563-7, 1964

ZIELKE, R.C., ET AL, Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soil, **SSSA**, n-22, 1989