UNIVERSIDADE SÃO PAULO
Instituto de Química de São Carlos

**UTILIZAÇÃO DE METODOLOGIA ELETROANALÍTICA
PARA ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE PESTICIDAS
TRIAZÍNICOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO RIO
MOGI-GUAÇU- SP**

MARIA RAIMUNDA CHAGAS SILVA

*Tese de apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade
de São Paulo para a obtenção do título de
Doutoramento (Química Analítica)*

Orientador: *Prof. Dr. Sergio. António Spinola Machado*

São Carlos
2006

Lenda Tupy- Guarani- Origem do rio Mogi-Guaçu

Há muito tempo um chefe guerreiro se enamorou de duas formosas índias.

O regime monogâmico tribal o impedia de se casar com as duas e ele não sabia como decidir. Até que numa noite teve um sonho: deveria propor um torneio de flechas entre as duas amadas e aquela que melhor acertasse o alvo seria a esposa do guerreiro. Toda a aldeia se reuniu para assistir à disputa e perdeu a índia Obiraci, dentre as duas, aquela que mais amava o índio- guerreiro.

Assim perdendo, o seu amor, Obiraci se refugiou numa mata e pediu a Monã, Deus supremo, que lhe desse a maior dor, e esta veio em forma de lágrimas - pela primeira vez entre os índios. E Obiraci chorou dias e noites seguidos; as lágrimas banharam o seu corpo correram pelos seus pés e formaram um pequeno regato que deu origem ao Mogi-Guaçu. Mas, Obiraci continuou chorando e naquele êxtase de “dor” Monã veio buscá-la, porém, ela quis ficar nesta terra, perto dos seus, e se transformou numa montanha – “a Maan Tiqueira” Coisa que verte”- a Mantiqueira de hoje, que continua a chorar, formando as vertentes que correm para Minas Gerais e São Paulo.

(Manuel de Godoy, 1974)

A DEUS
por seu infinito amor e
Ao Senhor JESUS,
meu salvador, com quem habitarei para
sempre no lar celestial.

O coração do homem considera o seu caminho, mas o Senhor lhe dirige os passos. Prov. 16:9.

Aos meus pais, **ANACLETA e HIPÓLITO** (In memorien)
incentivo com amor e saudade
Á minha irmã **IVONE e FRANCISCO CAMPOS** responsáveis pela
minha formação
intelectual e moral.

Aos meus Queridos amigos

AUGUSTO FREATO e SEBASTIANA MENDONÇA (Tiana),
sem eles este trabalho não aconteceria,
pelo amor e cuidado do meu filho **AUGUSTO HIPÓLITO** ao longo desse
trabalho, com muito carinho e amor.

Deus que irá retribuir minha eterna gratidão.

Meu muitíssimo obrigado.

.

Dedico ao meu querido filho **AUGUSTO
HIPÓLITO**, com todo amor e carinho.

Ao meu esposo, **LUCIANO FREATO**,
pelo incentivo, paciência e amor
constante em todos os momentos

AGRADECIMENTOS

Em Primeiro lugar agradeço a Deus por me dar disposição, força de vontade e saúde para realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr.Sérgio Antonio. Spínola Machado, pela orientação e confiança em ajudar
À Prof. Dra. Maria Teresa do Prado Grambardela, por incentivo, apoio no mestrado e minha amizade.

À Dra. Janete Brigante, pelo apoio à pesquisa e presença constante em todas as fases de realização deste trabalho; por seu auxílio nas dificuldades, e pela amizade, carinho e paciência sempre. Minha eterna gratidão.

Ao Prof. Dr. Carlos Vaz, por toda ajuda prestada e informações sobre adsorções no solo.

Ao Dr. Evaldo L. Espíndola, pela credibilidade em mim depositada, que foi fundamental para minha vida em São Carlos, sempre gentil e amigo.

À Prof. Dra. Eny M. Vieira pelo incentivo, oportunidade oferecida e amizade neste 7 anos de São Carlos.

Ao Prof. Dr. Luis Alberto Avaca, pelo apoio e amizade neste grupo do Gmeme.

Ao Prof. Dr. Luis Henrique Mazo, pelo apoio quando solicitada.

À Dra. Djenaine, pelo apoio dado e amizade neste final deste trabalho.

Ao Prof. Gilberto Chierice, pela amizade e carinho.

Aos funcionários do posto e ao amigo Dr. Valter Fausto, pelos seus cuidados e carinho durante minha gravidez.

Ao grupo deRadioquímica e química ambiental (IQSC-USP): À Dra. Maria Olímpia, Dra. Maria Diva e Ms.Frank, pelo apoio e empréstimo do equipamento Polarografo e sempre solicito em ajudar neste trabalho.

Aos Professores da Química Estrutural, Regina Santos, Regina Porto, Nana e Albérico pela amizade e aconchego.

Aos funcionários da Cristalografia, Ângela e Joel pela valiosa amizade.

À Vânia Cardoso pela colaboração, assistência no laboratório, carinho e amizade sempre.

À amiga Giuliane Castanho, pelo apoio e ajuda neste trabalho no início.

Aos funcionários do laboratório de Ensino, Cidoca (Maria Aparecida), Valter, Germano, Fernando, Macedo, Silvana, Carlinho e Paulo, Mauro, pela amizade e bons papos gostosos e sempre solícitos em ajuda-me, Meus sinceros carinhos.

Aos funcionários do Crhea, Amândio, contribuição no campo e laboratório.

Aos funcionários da Geotécnia, Oscar e Antonio, pela contribuição no laboratório e boa amizade.

As funcionárias da Biblioteca do IQSC e CRHEA, em especial a Wilneide Marchi e pelo sorriso sempre presente, pelas conversas amigas e conselheiras e as amigas Eliana, Lia e Mara pelo apoio bibliográfico.

À CAPES pela bolsa de estudo.

Às funcionárias do IQSC, Moisés, Maria, Maria do Carmo, pela paciência e amizade.

Às funcionárias da pós- graduação do IQSC, Silvia e Andréa, pela paciência e orientação solicitada, obrigada.

Ào funcionário e amigo João Tiengo e irmão em Cristo, pelo seu apoio sempre no laboratório.

Aos amigos Ângela Gian e Marcio, pela paciência em ensinar com dedicação o inglês tornaram-se velhos amigos com carinho.

Aos irmãos em Cristo do projeto Raízes, que sempre deu-me apoio e amizade no decorrer da minha morada em São Carlos.

Aos irmãos em Cristo (Família Castro), meu eterno carinho.

Aos irmãos em Cristo Maria Ferreira, Alcino, Fernanda, meu eterno carinho

Aos Profs. Barbieri, Policarpo, Paulo Cavalcante, Marlúcia, Adenilde e Mouchereck, meus professores em São Luis, pela minha iniciação na pesquisa e pela grande amizade.

Aos colegas da Química Estrutural Káthia, Paulinha, Flávia, Melissa, Marcelo, Agnaldo, pela amizade e carinho em todos os momentos.

Aos amigos do Gmeme, Lidia, Katlin, Giancarlo, Jociane, Andréa, Alexandra, Renata, André, Hugo, Mauro, Milena, Murilo, Michele, Fabiano, Soninha, Cláudia Coutinho, Cláudia Razzine, Osmair, Marcelo Calegaro, Andressa, sempre alegres e festivos, minha amizade.

Aos amigos Giancarlo e Katlin, pelo apoio e conselho amigos e a contribuição de ajuda neste trabalho obrigado.

À amiga Lisbeth, pelo apoio e sempre solícita em ajuda-me ao chegar no Gmeme, meu eterno obrigado.

À Dra. Naiza Nogueira, sempre amiga, as boas conversas do tempo de São Carlos e D. Maria de Jesus e Caio pela sua amizade.

Aos colegas doutores, Ozelito Amarante, Natilene, Silvia Freitas Sergio Sancha, Renata Portugal, pelas agradáveis alegrias nesta cidade de São Carlos.

À D. Didi e Família, que deu sempre carinho e amizade neste 7 anos de São Carlos.

Aos meus irmãos (Ivone, Vanda Cláudia, Ana Lúcia, João, Pedro, José, Manuel e Edelson), aos segundos irmãos (Sheila, Joicy e Cleyton e as cunhadas pelo apoio, incentivo e compreensão pela ausência e saudades).

À família Freato, pela amizade, nesta cidade (M. Aparecida, D. Lúcia, Marcelo, Marilda e todos os lindos filhos).

Ao Luciano, por todo seu amor e paciência, presença ativa em todos os momentos difíceis e alegres desta jornada.

Aos meus amigos de São Luís, São Carlos com todo amor e carinho minha velha e amiga bússola, leste, oeste, norte e sul, sombra e água fresca, forças para seguir adiante.

As minhas amigas D. Dica, Rosângela Santiago, Kátia, Uchôa Duarte, Rodiney, Jaqueline e Ediane com muitas saudades.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE ABREVIATURAS	
RESUMO	
ABSTRACT	
1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Considerações Gerais.....	13
1.2. Características da contaminação do ambiente por pesticidas.....	14
1.2.1 Contaminação aquática por pesticidas.....	16
1.3. Bacia Hidrográfica do rio Mogi-Guaçu.....	18
1.3.1.O compartimento Alto Mogi.....	20
1.4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	23
1.4.1. Os Pesticidas Ametrina e Atrazina	23
1.4.2. Voltametria de onda quadrada (SWV).....	25
1.4.3. Formas das isotermas de adsorção	28
1.4.3.1. Isotermas do tipo S	29
1.4.3. 2. Isotermas do tipo L	29
1.4.3.3. Isotermas do tipo H	30
1.4.3.4. Isotermas do tipo C	31
1.5. Tratamento matemático das isotermas de adsorção	31
1.5.1. Isotermas Lineares	31
1.5.2. Isotermas de Langmuir	31
1.5.3. Isotermas de Freundlich	31
1.6. Fotodegradação dos pesticidas	31
1.7. Eletroanalítica: Estado da Arte.	35
2. OBJETIVOS.....	41
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	42
3.1. Instrumentação.....	42
3.2. Materiais e Reagentes.....	42
3.3. Equipamentos.....	43
3.4. Local de amostragem.....	44
3.5. Coleta de água.....	46
3.6. Coleta de sedimento.....	46
3.7. Metodologia.....	47
3.7.1. Estudos da atividade eletroquímica dos pesticidas.....	47
3.7.2 Determinação do teor de matéria orgânica do sedimento.....	50
3.7.3. Determinação granulométrica do sedimento	51
3.7.4. Determinação do tipo de minerais presentes na amostras de sedimentos	52
3.7.5. Estudos de adsorção dos pesticidas em sedimento.....	52
3.7.6. Preparo das Amostras de Águas Naturais.....	54
3.7.7. Estudo de fotodegradação dos pesticidas em águas naturais e sedimento.....	55

3.7.7.1. Procedimentos de exposição.....	55
3.7.7.2 Sedimento.....	56
4. RESULTADOS EDISCUSSÕES.....	57
4.1. Estudo eletroquímico e determinação eletroanalítica da Ametrina e Atrazina.....	57
4.1.1. Variação do eletrólito de suporte da Ametrina e Atrazina.....	57
4.1.2. Influência do pH do meio.....	58
4.1.3 Componente de corrente.....	61
4.1.4. Influência da frequência.....	62
4.1.5. Influência da amplitude.....	65
4.1.6. Efeito do incremento de varredura.....	67
4.1.7. Determinação da Curva analítica da Ametrina.....	69
4.1.8. Determinação cromatográfica líquida de alta eficiência (HPLC-UV).....	72
4.2. Análises em amostras de águas naturais do rio Mogi- Guaçu.....	76
4.2.1 Caracterização física e química das amostras naturais do rio Mogi- Guaçu.....	76
4.2.2 Aplicação da metodologia eletroanalítica para a determinação dos pesticidas em água do rio Mogi- Guaçu.....	79
4.3. Estudo de fotodegradação do pesticida Ametrina em água natural e sedimento do rio Mogi Guaçu.....	85
4.3.1. Em água natural.....	85
4.3.2. Em sedimento.....	91
4.4. Estudos da adsorção dos pesticidas Ametrina e Atrazina no sedimento do rio Mogi – Guaçu.....	98
4.4.1 Curvas de adsorção da Ametrina em sedimento.....	99
4.4. 2 Curvas de adsorção da Atrazina em sedimento.....	105
4.4.3 Interações ambientais dos pesticidas Ametrina e Atrazina	108
5. CONCLUSÕES	113
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

LISTA DE FIGURAS

Figura1. Movimento de pesticidas no ambiente [87].....	16
Figura 2. Bacia Hidrográfica do rio Mogi-Guaçu. Foto superior desta que para a foz do rio Mogi-Guaçu na região de pontal, SP	19
Figura 3. Localização dos compartimentos ambientais ou econômico-ecológicos e municípios que compõem a bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu em território paulista	21
Figura4. Estrutura molecular do herbicida Ametrina.....	23
Figura 5. Estrutura molecular do herbicida Atrazina.....	24
Figura 6. Variação de potencial em função do tempo para a SWV	27
Figura 7. Voltamogramas esquemáticos de SWV onde: (1) representa um processo redox de sistema reversível e (2) de um sistema irreversível.....	28
Figura 8. Classificação das isotermas de adsorção.....	29
Figura 9. Célula convencional utilizada, 01 (A) Entrada de nitrogênio, (B) Eletrodo auxiliar.(um fio de platina), (C) Eletrodo de trabalho (gota de mercúrio) e (D) Eletrodode referência (Ag/AgCl _s) nos experimentos com HMDE.....	42
Figura 10. Mapa com a localização dos pontos de coleta de amostras fonte: Brigante (2001).....	45
Figura11. Curva teórica apenas para ilustra o cálculo da adsorção.....	54
Figura 12. Correntes resultantes dos voltamogramas de onda quadrada para (A) Ametrina em solução $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina em solução $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Na ₂ SO ₄ (1) e CaCl ₂ (2), $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ $f=100 \text{ s}^{-1}$; $a= 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s= 3,0$ e $10,0 \text{ mV}$ em $\text{pH}= 3,0$ e $2,3$	58
Figura 13. Voltamograma de onda quadrada de (A) Ametrina solução de $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina para solução de $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de CaCl ₂ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em função da variação do pH do meio $f=100 \text{ s}^{-1}$; $a= 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s= 3,0$ e $10,0 \text{ mV}$	59
Figura 14. Variação da intensidade de corrente de pico para a redução da (A) Ametrina e (B) Atrazina na solução de CaCl ₂ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	60

Figura 15. Variação da potencial de pico versus o pH para (A) Ametrina e para (B) Atrazina (dados extraído da Figura 14).....	61
Figura 16. Voltamograma de onda quadrada com diferentes componentes de corrente na concentração de $5,18 \times 10^{-4}$ para (A) Ametrina e (B) Atrazina, na concentração de $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para em ($a = 50 \text{ m V}$, $\Delta E_s = 2 \text{ m.V}$ e 2,3 em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH =3,0. e 2,3).....	62
Figura 17. Influência da variação das freqüências da onda quadrada no aspecto geral dos voltamogramas da (A) Ametrina na concentração de $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina na concentração de $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Freqüência 10 (1); 20 (2); 30 (3); 40 (4); 50 (5); 60 (6); 70 (7); 80 (8); 90 (9); 100 (10) s^{-1} nas condições: ($a = 50 \text{ m V}$, $\Delta E_s = 2 \text{ m.V}$ e 10,0 em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH =3,0. e 2,3).....	63
Figura 18. Dependência da corrente de pico com a freqüência para a redução de (A) Ametrina e (B) Atrazina (dados extraídos da Figura 17).....	64
Figura 19. Dependência do potencial de pico com o logaritmo da freqüência da SWV, (A) para Ametrina e (B) para Atrazina (dados extraídos da Figura 17).....	69
Figura 20. Voltamogramas da onda quadrada para em função da variação da amplitude 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) mV($f = 100 \text{ s}^{-1}$ $\Delta E_s = 2 \text{ m.V}$ e 10,0 em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 3,0. e 2,3) (A) Ametrina, na concentração de $5,18 \times 10^{-4}$ e (B) Atrazina, na concentração de $6,50 \times 10^{-4}$	66
Figura 21. Dependência da Intensidade da corrente de pico com variação de amplitude da SWV, ($f = 100 \text{ s}^{-1}$ $\Delta E_s = 2 \text{ m.V}$ e 10 em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH =3,0. e 2,3). (A) Ametrina, $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina, $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	67
Figura 22. Voltamograma de influência da variação do incremento de varredura da onda quadrada para (A) Ametrina, na $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina, na $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Incremento: 2 (1); 4 (2); 6 (3); 8 (4); 10 (5).mV. com ($f = 100 \text{ s}^{-1}$ $a = 50 \text{ m V}$, em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH =3,0. e 2,3)..	68
Figura 23. Efeito do incremento de varredura sobre as correntes de pico para (A) Ametrina $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com: $a = 50 \text{ mV}$. $f = 100 \text{ s}^{-1}$	68
Figura 24. SWV para (A) Ametrina em diferentes concentrações: 0,0 (br); 1,03 (1); 2,07 (2); 3,10 (3); 4,14 (4); 5,18 (5); 5,68 (6); $6,65 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (7) e (B) Atrazina em diferentes concentrações: 0,0 (br); 1,94 (1); 3,91 (2); 5,85 (3); 7,81 (4); 9,95 (5); 11,70 (6); $13,36 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ m V}$, $\Delta E_s = 2$ e 10 mV , CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em pH =3,0 e 2,3).....	69

Figura 25. Dependência da intensidade da corrente de pico com a concentração para (A) Ametrina $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ m V}$, $\Delta E_s = 2$ e 10 m V , CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ e $2,3$	70
Figura 26. Cromatogramas para as diferentes concentrações de (A) Ametrina: $0,4$ (1); $1,3$ (2); $2,2$ (3); $3,5$ (4); $4,4$ (5); $5,27$ (6) e $6,59$ (7) $\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e para (B) Atrazina: $0,6$ (1); $2,0$ (2); $3,3$ (3); $5,3$ (4); $6,6$ (5); $8,0$ (6) e $10,0$ (7) $\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e as inserções: curva analítica para cada pesticida desenvolvido na solução composta na fase móvel acetronitrila /água (70:30, v/v).....	74
Figura 27. SWV para (A) Ametrina em diferentes concentrações:(0) branco; (1) $0,77$; (2) $1,55$; (3) $2,33$; (4) $2,59$; (5) $3,35$; (6) $3,89 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina (0) (branco; (1) $1,94$; (2) $3,91$; (3) $5,85$; (4) $7,81$; (5) $9,95$; (6) $11,70 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ m V}$, $\Delta E_s = 2$ e (B) 10 mV , CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ (B).....	80
Figura 28. SWV para (A) Ametrina em diferentes concentrações:(0) branco; (1) $0,77$; (2) $1,55$; (3) $2,33$; (4) $2,59$; (5) $3,35$; (6) $3,89 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina (0) (branco; (1) $1,94$; (2) $3,91$; (3) $5,85$; (4) $7,81$; (5) $9,95$; (6) $11,70 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ m V}$, $\Delta E_s = 2$ e (B) 10 mV , CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ (B).....	80
Figura 29. SWV para (A) Ametrina em diferentes concentrações:(0) branco; (1) $0,77$; (2) $1,55$; (3) $2,33$; (4) $2,59$; (5) $3,35$; (6) $3,89 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina (0) (branco; (1) $1,94$; (2) $3,91$; (3) $5,85$; (4) $7,81$; (5) $9,95$; (6) $11,70 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ m V}$, $\Delta E_s = 2$ e (B) 10 mV , CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ B).....	81
Figura 30. Curvas analíticas obtidas para (A) Ametrina e para (B) Atrazina nas diferentes amostras de água do rio Mogi-Guaçu. P1 (■), P2 (●) e P3 (▲) (dados extraídos das Figuras 27, 28 e 29).	82
Figura 31. Voltamogramas de onda quadrada para (A) Ametrina em $5,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina em $6,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em água Milli-Q em função do tempo de radiação solar $0,0$ (br); (1) água Milli-Q no tempo inicial (zero) sem radiação solar (2); água Milli-Q após 7 horas com radiação solar.e (3); água Milli-Q após 32 horas ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ (B).....	86

Figura 32. Voltamogramas de onda quadrada para (A) Ametrina em $5,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina em $6,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo de exposição à radiação solar com água coletada no ponto 1 0,0 (br); (1) no tempo inicial (zero) sem radiação solar (2) após 7 horas com radiação solar.e (3) após 32 horas ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ (B)..... 86

Figura 33. Voltamogramas de onda quadrada para (A) Ametrina em $5,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina em $6,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo de exposição à radiação solar com água coletada no ponto 2; 0,0 (br); (1) no tempo inicial (zero) sem radiação solar (2) após 7 horas com radiação solar.e (3) após 32 horas ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ (B)..... 86

Figura 34. Voltamogramas de onda quadrada para (A) Ametina em $5,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina em $6,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo de exposição à radiação solar com água coletada no ponto 3; 0,0 (br); (1); água do rio após 32 horas com radiação solar, (2) água do rio no tempo inicial (zero) sem radiação solar.e para ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ (B)..... 88

Figura 35. As porcentagens de fotodegradação em solução de $5,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de (A) Ametrina e (B) Atrazina em solução de $6,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ preparado em água Milli-Q e água de rio Mogi-Guaçu.(dados extraído da Tabela10)..... 91

Figura 36. Voltamogramas de onda quadrada para (A) Ametina em $1,42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina em $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no sedimento do rio no tempo inicial (zero) sem radiação solar. nos três pontos de coletas (1) P1, (2) P2 e (3) P3 em ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ (B) 93

Figura 37. Voltamogramas de onda quadrada (A) Ametina em $1,42 \times 10^{-4}$ e (B) Atrazina em $4,63 \times 10^{-4}$ no sedimento do rio no tempo de 20 dias com radiação solar. nos três pontos de coletas (1) P1, (2) P2 e (3) P3 em ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ (B) 93

Figura 38. Voltamogramas de onda quadrada (A) Ametina em $1,42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Atrazina em $4,63 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no sedimento do rio no tempo de 48 dias com radiação solar. nos três pontos de coletas (1) P1, (2) P2 e (3) P3 com ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ (B)..... 94

Figura 39. As porcentagens de degradação em solução de $1,43 \times 10^{-4}$ de (A) Ametrina e (B) Atrazina em solução de $1,50 \times 10^{-4}$ preparado em sedimento do Rio Mogi-Guaçu nos três pontos de coleta.(dados extraído da Tabela11)..... 97

Figura 40. Voltamogramas de onda quadrada da Ametrina em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sem (A, B e C) e com (D, E e F) sedimentos de coletados nos três pontos 1, 2 e 3 do rio Mogi Guaçu. Concentrações: (1) 0,1, (2) 0,2, (3) 0,3, (4) 0,4, (5) 0,5, (6) 0,6 mg L^{-1} $f = 100 \text{ s}^{-1}$ $a = 50 \text{ mV}$, e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ 102

Figura 41. Curvas analíticas da Ametrina em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, onde A, B e C (sem sedimento) e D, E e F (com sedimento) com diversas concentrações de Ametrina (1) 0,1, (2) 0,2, (3) 0,3, (4) 0,4, (5) 0,5, (6) 0,6 mg mL^{-1} 103

Figura 42. Isotermas de Freundlich, para os três pontos de amostras de sedimento..... 103

Figura 43. Voltamogramas de onda quadrada da Atrazina em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sem (A, B e C) e com (D, E e F) sedimentos de coletados nos três pontos 1, 2 e 3 do rio Mogi Guaçu. Concentrações: (1) 0,1, (2) 0,2, (3) 0,3, (4) 0,4, (5) 0,5, (6) 0,6 mg L^{-1} $f = 100 \text{ s}^{-1}$ $a = 50 \text{ mV}$, e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ 106

Figura 44. Curvas analíticas da Atrazina em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, onde A, B e C (sem sedimento) e D, E e F (com sedimento) com diversas concentrações de Atrazina (1) 0,1, (2) 0,2, (3) 0,3, (4) 0,4, (5) 0,5, (6) 0,6 mg mL^{-1} 107

Figura 45. Isotermas de Freundlich para Atrazina nos três pontos de amostras de sedimento..... 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação da adsorção para diversos solos de acordo com Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), em função de K_d	34
Tabela 2. Resultados experimentais da regressão linear e testes analíticos da curva analítica, utilizando a técnica de SWV para Ametrina e Atrazina.....	71
Tabela 3. Resultados experimentais da regressão linear da curva analítica em eletrólito de suporte preparado com água purificada pelo sistema Milli-Q, utilizando as técnicas de HPLC para Ametrina e Atrazina.....	75
Tabela 4. Resultados das curvas de recuperação obtidos para Ametrina e Atrazina utilizando as técnicas de SWV e HPLC-UV em água Milli-Q.....	75
Tabela 5. Parâmetros físicos e químicos obtidos em tempo real nos pontos de coleta do rio Mogi- Guaçu.....	77
Tabela 6. Resultados experimentais das curvas analíticas obtidas para as amostras de água do rio Mogi-Guaçu, utilizando a técnicas de SWV para o pesticida Ametrina.....	83
Tabela 7. Resultados experimentais das curvas analíticas obtidas para as amostras de água do rio Mogi-Guaçu, utilizando a técnicas de SWV para o pesticida Atrazina.....	83
Tabela 8. Curvas de recuperação da Ametrina obtidas nos três pontos de coletas da água do rio Mogi-Guaçu, utilizando a técnicas de SWV.....	84
Tabela 9. Curvas de recuperação da Atrazina obtidas nos três pontos de coletas da água do rio Mogi-Guaçu, utilizando a técnicas de SWV.....	85
Tabela 10. Tabela 10: Resultados obtidos com a fotodegradação dos pesticidas Ametrina e Atrazina nas diferentes condições de eletrólito estudadas.....	89
Tabela 11. Caracterizações granulométricas, matéria orgânica e tipos de argila (muscovita, gibbsita, vermiculita, haloisita quartzo e kaulinita) para os três pontos de amostras de sedimentos.....	92
Tabela 12. Resultados experimentais de corrente de pico após a exposição	

à luz solar da solução de $1,42 \times 10^{-4}$ de Ametrina e $1,50 \times 10^{-4}$ de Atrazina
solução na presença dos sedimentos..... 95

Tabela 13. Valores obtidos para os coeficientes de Freundlich (K_f) e grau de
linearidade das isotermas ($1/n$), pH da solução de CaCl_2 no sedimento e
coeficiente de correlação (r^2) para a Ametrina nos três pontos de amostras
de sedimento..... 104

Tabela 14. Valores obtidos para os coeficientes de Freundlich (K_f) e grau de
linearidade das isotermas ($1/n$), pH da solução de sedimento com CaCl_2 e
coeficiente de correlação (r^2) para a Atrazina nos três pontos de amostras de
sedimento..... 108

LISTA DE ABREVIATURAS

HPLC/UV	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta- Visível
HMDE	Eletrodo de gota suspensa de mercúrio
SWV	Voltametria de onda quadrada
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
LMR	Limite máximo de resíduo
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
LD	Limite de Quantificação
LQ	Limite de Detecção
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis.
EPA	Agência de Proteção Ambiental
A	Amplitude de pulsos de potenciais
F	Frequência de aplicação de pulso de potenciais
ΔE_s	Incremento de varredura de potenciais
S_b	Desvio padrão
S	Sensibilidade
DO	Oxigênio dissolvido
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
T	Temperatura
Cond	Condutividade
Ph	Potencial hidrogeniônico
K_d	Coeficiente de partição
K_f	Coeficiente de adsorção Freundlich
1/N	Grau de linearidade
X/M	Quantidade de pesticida adsorvido por grama de sedimento
C_e	Concentração de equilíbrio
MO	Matéria Orgânica

RESUMO

Neste trabalho foi utilizada uma metodologia eletroanalítica para o estudo do comportamento dos pesticidas triazínicos, Atrazina e Ametrina em água e sedimentos do rio Mogi-Guaçu. Para isto utilizou-se a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) e o eletrodo de gota suspensa de mercúrio (HMDE). Inicialmente, os parâmetros experimentais (e voltamétricos) foram otimizados a fim de se obter a melhor resposta, em termos de intensidade de corrente de pico e definição do perfil voltamétrico. As melhores condições encontradas foram: eletrólito suporte CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3,0 e 2,3, para Ametrina e Atrazina, respectivamente, $f = 100 \text{ s}^{-1}$; $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2,0$ e $10,0$, para Ametrina e Atrazina respectivamente. Após a otimização, curvas de trabalho foram construídas para os dois pesticidas. Foram determinados os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), fatores de recuperação, repetibilidade, reprodutibilidade e sensibilidade da metodologia utilizada. Os resultados obtidos utilizando esta metodologia eletroanalítica foram comparados com os obtidos por HPLC-UV. Para Ametrina e Atrazina em eletrólito preparado com água do Milli-Q, os valores de LD encontrados foram de $2,12 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,16 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e os de LQ foram de $7,06 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $3,90 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os valores de LD obtidos utilizando HPLC-UV para Ametrina e para a Atrazina foram de $2,69 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,37 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto aqueles para o LQ foram de $9,01$ e $10,62 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Observou-se, desta maneira, que os resultados obtidos usando as duas técnicas são muito próximos e inferiores aos valores recomendados pela Consisção Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para águas residuais e efluentes industriais, $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para a Atrazina. Além disto, os valores reportados acima são tão baixos quanto os valores máximos aceitos pela Environmental Protection Agency (EPA - USA) para águas potáveis, $3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), também para águas potáveis, $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

A aplicação da mesma metodologia para águas naturais forneceu parâmetros importantes para verificar o comportamento destes pesticidas em águas, principalmente no que se refere à sua persistência. Foram determinados os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), assim como os fatores de recuperação para amostras de água do Rio Mogi-Guaçu, coletadas em três pontos diferentes, utilizando a técnica de SWV. Para Ametrina em eletrólito preparado com água do rio,

os valores de LD variaram entre 15,41 e 29,54 $\mu\text{g L}^{-1}$ enquanto que os valores de LQ situaram-se entre 51,38 e 98,49 $\mu\text{g L}^{-1}$. Já para a Atrazina, os valores de LD variaram entre 4,90 e 6,19 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os valores de LQ entre 16,36 e 20,65 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Os fatores de recuperação para Ametrina variaram entre 98,12 e 98,50% e para Atrazina entre 98,00 e 98,80%. As fotodegradações dos pesticidas foram estudadas com a exposição à radiação solar de soluções contendo os pesticidas e preparadas com água do Milli-Q, água de rio e água de rio contendo amostras de sedimentos. Os decaimentos da corrente de pico de redução da Ametrina e da Atrazina com o tempo de exposição à luz solar variaram conforme o ponto de coleta da água do rio Mogi-Guaçu e a natureza do pesticida. Assim, para a Ametrina as porcentagens de decaimento de corrente, após 32 horas de exposição, foram de 19,10% (água do Milli-Q); 28,24% (ponto 1); 47,62% (ponto 2) e 30,92% (ponto 3). Já para a Atrazina, as respectivas porcentagens de decaimento das correntes de pico de redução foram de 37,50%; 45,90%; 46,10% e 36,53%. Para soluções contendo os sedimentos, a porcentagem de decaimento ficou por volta de 30% para Ametrina enquanto que para a Atrazina a diferença foi marcante, ficando em torno de 86%. Os valores dos coeficientes das isotermas de adsorção de Freundlich obtidos indicaram uma dependência da adsorção com o teor de matéria orgânica e argila no sedimento para os três pontos de coleta do sedimento. Os pesticidas Ametrina e Atrazina apresentam adsorção baixa, ficando pouco adsorvidos nos sedimentos.

Os valores do $1/n$ da isoterma de Freundlich variaram entre 1,00 e 1,15 indicando uma característica de partição linear para todos os pontos. Os valores de matéria orgânica para os três pontos de coleta, variaram de 5,45 a 15,16%. A matéria orgânica encontra-se revestindo grande parte das frações minerais do solo e sedimento. Estas frações minerais variam de 15,7 a 20,8%, sendo os teores de silte de 12,3 a 16,3%.

ABSTRACT

An electroanalytical methodology was employed aiming to study the behaviour of the triazinic pesticides Atrazine and Ametrine in water and sediment collected from the Mogi-Guaçu River. The square wave voltammetry (SWV) and the hanging mercury drop electrode (HMDE) were employed. In a first step, the experimental (and voltammetric) parameters were optimized in order to yield the highest current signals as well as the most well defined voltammetric profiles. The best conditions were achieved as: 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ as the support electrolyte at pH 3.0 and 2.3 for Ametrine and Atrazine respectively, $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ and $\Delta E_s = 2.0$ and 10.0 for Ametrine and Atrazine respectively. After this initial step, analytical curves were obtained for both pesticides. The corresponding detection (LD) and determination (LQ) limits were calculated, as well as the recovering factors, repeatability, reproducibility and sensibility for the analytical methodology, which was compared with those, obtained using the HPLC-UV. For Ametrine and Atrazine, in pure electrolyte the LD values were 2.12 and 1.16 $\mu\text{g L}^{-1}$, while the LQ ones were 7.06 and 3.90 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The same parameters, obtained with HPLC-UV yielded LD values of 2.69 and 1.37 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Ametrine and Atrazine, respectively, while the LQ ones were 9.01 and 10.62 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. In this way, it is apparent that the results obtained in this work were very close for both techniques and lower than the minimum limit allowed by the Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) for waste water or industrial effluents, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Moreover, they are close to the maximum allowed value for drinking water postulated by the Environmental Protection Agency (EPA – USA), 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ and the Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 2 $\mu\text{g L}^{-1}$.

The application of the same methodology for natural water samples yielded important parameters to establish the behaviour of pesticides, mainly concerning with its persistency. It were determined the detection and quantification limits and recovering factors by the SWV technique, for river water samples collected in three different points.

For Ametrine, the LD values for electrolytes prepared with river waters, varied between 15.41 and 29.54 $\mu\text{g L}^{-1}$, while the values for LQ were between 51.38 and 98.49 $\mu\text{g L}^{-1}$. The same values for Atrazine were determined between 4.90 and 6.19

for LD and 16.36 and 20.65 for LQ. The recovering factors for Ametrine were found to be between 91.12 and 98.50% and for Atrazine between 98 and 98.8%. The photodegradations of pesticide molecules were studied by exposition to daylight of solutions containing the pesticides prepared with Milli-Q water, river water and river water containing sediments. The peak current decaying for Ametrine and Atrazine with exposition time varied accordingly the water collection point in the Mogi-Guaçu River and the nature of the pesticide. In this way, for Ametrine the percentage of decaying after 32 hours of exposition were 19.10% for Milli-Q water, 28.24% point 1, 47.62% point 2 and 30.92% point 3. For Atrazine, the respective decaying percentages of peak currents were 37.5%, 45.90%, 46.10% and 36.53% respectively. For solutions containing sediments (also collected in points 1, 2 and 3) the degradation percentage was around 30% for Ametrine, while for Atrazine the difference, around 86%. The coefficients from Freundlich adsorption isotherms presented values depending on the organic matter and clay present in the sediment samples. The pesticides presented low adsorption characteristic on the sediments.

The $1/n$ values from Freundlich isotherm varied between 1.00 and 1.15, indicating a linear partition coefficient characteristic in all points. In this way, it is possible to associate the K_f values with the partition coefficients (K_d). The organic matter content for the three collection points varied between 5.45 and 15.15. The organic matter is found to be covering the mineral fractions of soils and sediments. These mineral fractions varied from 15.7 to 20.8%, while silt content were among 12.3 and 16.3%.

1. INTRODUÇÃO

1.1.Considerações Gerais

Apesar das controvérsias e radicalização de opiniões sobre o uso de pesticidas, têm-se verificado na agricultura mundial um constante aumento na utilização de herbicidas, inseticidas, fungicidas, nematicidas e outros, justificada pela necessidade de produção de alimentos [1].

Há décadas a aplicação dos pesticidas no ambiente vem se apresentando como um dos principais métodos de controle de pragas. O aumento na produção de alimentos, aliado ao grande poder de destruição de pragas, estimula as indústrias químicas a desenvolver uma grande variedade de pesticidas sintéticos com princípios ativos diferentes e de acordo com a necessidade do uso. Atualmente, o Brasil ocupa o 4^o lugar no ranking dos países que mais utilizam pesticidas [2], sendo que do total 56% corresponde a herbicidas.

O solo e os sistemas aquáticos, considerados sistemas abertos, passaram a ser os principais reservatórios de pesticidas e resíduos de diferentes atividades econômicas. Como consequência, a contaminação desses ambientes ocorre devido à permanência dos pesticidas por muito mais tempo do que o necessário após sua aplicação. A partir de demandas públicas, no entanto, foram criadas leis cada vez mais restritivas com o objetivo de minimizar o aporte destes compostos no ambiente e diminuir, dessa forma, a possibilidade de futuros incidentes. [3].

Os pesticidas são substâncias químicas produzidas com a finalidade de controlar doenças ou eliminar plantas daninhas, bem como insetos nocivos que prejudicam as culturas [4]. Apesar dos esforços realizados para desenvolver métodos

alternativos de controle de pragas como, por exemplo, o controle biológico, não há indicativos de que, em curto e médio prazos, os pesticidas sejam substituídos por métodos totalmente biológicos. Desta forma, o estudo dos efeitos desses produtos, assim como o monitoramento dos níveis de resíduos no meio ambiente são necessários para que os pesticidas possam ser eficientemente empregados minimizando-se seus efeitos negativos.

Quando o homem aplica os pesticidas nas culturas para o controle de pragas, o solo, na maioria das vezes, é o receptor. Esses produtos, uma vez no solo, podem migrar com o tempo para águas superficiais, através da erosão, ou para águas subterrâneas, por percolação. A persistência dos pesticidas nos solos não se deve apenas às características do produto, mas também às características físicas, químicas e biológicas do solo. Dentre essas características, os solos argilosos e abundantes em matéria orgânica tendem a reter estes resíduos por maior tempo [5].

A adsorção dos pesticidas nos solos é o principal processo que influencia o comportamento ambiental e define a capacidade de contaminação de águas por esses pesticidas. Entretanto, informações a respeito desses processos para a maioria dos solos e pesticidas utilizados no Brasil são escassas [6].

1.2 Características da contaminação do ambiente por pesticidas

O destino dos pesticidas no ambiente está relacionado com as propriedades físicas e químicas dos produtos, quantidade e frequência de uso, métodos de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e condições meteorológicas. Em função desses fatores, cada pesticida pode se comportar diferentemente, dependendo da variação dos produtos e do modo como eles interagem com o ambiente.

Uma vez no ambiente, existe uma certa probabilidade de o pesticida mover-se a partir do ponto onde foi aplicado e, eventualmente, ser distribuído por uma ampla área geográfica. Entrando no sistema aquático, eles podem ser transportados ou adsorvidos pelo sedimento [7]. Os pesticidas podem ser, ainda, volatilizados para a atmosfera e permanecer no estado gasoso, particionados sobre a matéria particulada, serem mascarados por gotas de água, sofrerem reações de degradação ou retornarem ao solo [8].

No solo, conhecendo-se a relação entre as propriedades e o comportamento dos produtos utilizados, pode-se prever como o pesticida se comportará frente às partículas do solo e a outros componentes sólidos, sua velocidade de evaporação, a solubilidade em água e a bioacumulação [9]. Neste ambiente, os pesticidas podem se dissipar através da volatilização, sofrer lixiviação e reações químicas de natureza hidrofílica ou por fotólise. O desaparecimento do pesticida é atribuído à atividade microbiana do solo [10].

O diagrama da Figura 1 ilustra a dinâmica do movimento de pesticidas no ambiente.

Figura 1: Movimento de pesticidas no ambiente [87]

1.2.1 Contaminação aquática por pesticidas

A aplicação em grande escala de pesticidas nos ecossistemas terrestres é refletida nos rios, a qual provoca repercussões negativas sobre este ambiente.

Dentre os compartimentos que compõe o sistema aquático, o sedimento constitui-se de um dos mais importantes. Os compostos indicadores de contaminação ambiental encontrado nos sedimentos podem ser orgânicos, como inseticidas e herbicidas, ou inorgânicos, como metais [11].

Nos ambientes aquáticos, os sedimentos constituem uma fase mineralógica com partículas de tamanhos, formas e composição química distintas. Esses materiais, em sua maioria, são depositados nos rios, nos lagos ou no fundo dos oceanos ao longo dos anos. Processos biogeoquímicos tais como reações de precipitação e transformações biológicas controlam o acúmulo e a redistribuição de espécies na biota aquática (como fitoplâncton, algas e peixes), caracterizando o sedimento como uma parte integrante do sistema natural.

Este compartimento é de fundamental importância no estudo da evolução histórica de ecossistemas aquáticos e dos ecossistemas terrestres adjacentes. Estudar os compartimentos aquáticos, em especial o sedimento é como realizar uma radiografia ambiental, ou seja, através desse estudo é possível inferir o grau de perturbação antrópica em nível de bacia hidrográfica.

Segundo Esteves[11], os sedimentos de rios apresentam a capacidade de acumular compostos tornando-os um dos componentes mais importantes na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos.

Além disso, os sedimentos são assumidos a se comportarem de modo semelhante aos solos devido aos minerais e rochas. [12]. Já há algum tempo, os mecanismos naturais de formação dos sedimentos vêm sendo intensamente alterados pela ação do homem. A erosão do solo, como o lançamento direto dos efluentes industriais e domésticos, propicia um perfil completamente diferente ao da dinâmica de sedimentação encontrada nos ambientes naturais não perturbados [13]. As quantidades elevadas de matéria orgânica não degradada (de origem autóctone) geradas na bacia de drenagem, juntamente com os metais pesados, pesticidas, dentre muitos outros agentes de caráter perturbador ao equilíbrio natural, causam uma intensa alteração na composição do sedimento e, por conseguinte, na vida aquática [13,14]. Todos esses compostos no ambiente são regidos por alguns processos que aferam o destino final no solo e no sedimento. Dentre esses processos está a adsorção.

Os processos de retenção de pesticidas no solo e sedimento são utilizados para descrever os destinos desses pesticidas. Tais processos incluem a sorção e adsorção.

A sorção é utilizada para representar a "apreensão" de soluto pela matriz do solo, sem indicar um mecanismo específico. A adsorção se refere à "atração" de uma ou mais camadas iônicas ou moléculas para uma superfície [12]. Neste trabalho, será explorado o processo de adsorção.

A interação na interface entre colóides de solo e pesticidas através de mecanismos de adsorção/dessorção pode influenciar seu movimento e, assim, sua disponibilidade para plantas ou microrganismos. A extensão em que a adsorção ocorre é atribuída a uma variedade de propriedades do solo, incluindo o conteúdo de

matéria orgânica, tipo e conteúdo de argilas, capacidade de troca iônica e catiônica, acidez e parâmetros físicos e químicos do composto adsorvido [15].

1.3 Bacia Hidrográfica do rio Mogi-Guaçu

A Bacia Hidrográfica do rio Mogi-Guaçu localiza-se na região sudoeste do estado de Minas Gerais e noroeste do Estado de São Paulo, com uma área total de drenagem de 17.460 km², sendo que 2.650 km² pertence à Minas Gerais e 14.653km² ao Estado de São Paulo [16]. Esta bacia abrange direta e indiretamente 53 cidades, sendo 12 municípios localizados em Minas Gerais, com aproximadamente, 149.255 habitantes e característica predominantemente agrícola, e 41 municípios em São Paulo, com cerca de 1.517.594, habitantes, segundo o IBGE (2000), apresentando usos variados do solo, porém, ainda fortemente agrícola.

O rio Mogi-Guaçu, principal afluente do rio Pardo, nasce em plena Serra da Mantiqueira, no Morro do Curvado, município de Bom Repouso-MG, a uma altitude de, aproximadamente, 1.594 metros. Ao longo do seu curso, o rio Mogi-Guaçu sofre queda de altitude de quase mil metros até o município de Pirassununga, no Estado de São Paulo. Declives de 4,5 m/km aceleram suas corredeiras até o município de Pirassununga e, a partir de então, o rio Mogi- Guaçu se alarga em um leito suave, com caída média de 30 a 35 cm/km até sua foz, no município de Pontal, a uma altitude aproximada de 480 metros, após percorrer 473 km (95 km dentro de Minas Gerais e o restante dentro do Estado de São Paulo) [17]. O rio Mogi-Guaçu despeja anualmente cerca de nove trilhões de litros de água no rio Pardo (Figura 2).

Figura 2: Bacia Hidrográfica do rio Mogi-Guaçu. Na foto superior, destaque para a foz do rio Mogi-Guaçu na região de Pontal, SP [18,19].

De um modo geral, ao se realizar uma avaliação temporal do uso e ocupação do solo da Bacia Hidrográfica do rio Mogi-Guaçu observa-se que, apesar de a mesma sofrer um processo de ocupação que evoluiu desde a exploração agrícola, passando pelo crescimento urbano, populacional e industrial, continua a ser caracteristicamente agrícola (CETESB, 1995).

Vários são os tipos de cultivos praticados na bacia. Muitos deles, se não a maioria, utilizam práticas consideradas adversas e altamente impactantes, como, por exemplo, o uso generalizado de maquinário pesado, implementos de discos e execução das operações fora da faixa de umidade do solo ideal, cultivos em áreas inaptas, além da realização de operações desnecessárias, executadas por mera tradição, propiciando a compactação do solo e o arraste da estrutura superficial fértil pelas enxurradas, o transporte de nutrientes e, especialmente, de pesticidas que são utilizados para a produção em direção aos corpos d'água [20].

A perda de insumos agrícolas, considerando-se como exemplo o cultivo da cana-de-açúcar, atividade agrícola que tem predominado na bacia do rio Mogi-

Guaçu, foi computada pela SMA/SAA/SEPLAN (1995) em cerca de US\$ 14,5 milhões/ano. Segundo o mesmo órgão, cerca de 12,4 toneladas de solo são perdidas ao ano, por hectare de cana plantada no Estado de São Paulo. Dessa forma, essa atividade agrícola torna-se uma das principais fontes difusas de contaminação da água através do deflúvio superficial agrícola que, por definição, traz embutida a relação direta entre a composição química do solo, alterada pelas atividades de produção, e a contaminação dos ecossistemas aquáticos.

1.3.1. O compartimento Alto Mogi

A bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu em território paulista teve sua área de drenagem subdividida em macrorregiões ou macrozonas, pela Lei 7.641, de 19 de dezembro de 1991. Essa lei dispõe sobre as medidas de proteção ambiental e estabelece critério para o uso e ocupação do solo da região compreendida pelas bacias dos rios Mogi-Guaçu, Pardo e Médio Grande, em uma tentativa de estabelecer diretrizes mais consistentes de localização para as atividades econômicas da área. A divisão surgiu como resultado do amadurecimento de uma série de discussões sobre planejamento e gestão ambiental, implementada pela Política Estadual de Recursos Hídricos, por intermédio dos comitês de bacias.

Dessa forma, a bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu enquadrou-se como Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos 09 (UGRHI-09) e foi subdividida em compartimentos ambientais ou econômico-ecológicos, envolvendo os três principais rios que a compõe: rio do Peixe, rio Jaguari-Mirim e rio Mogi-Guaçu.

A compartimentação definida foi composta pelas seguintes unidades: Alto Mogi, Peixe, Jaguari-Mirim, Médio Mogi Superior e Médio Mogi Inferior, como mostra a Figura 3 [16,17].

Figura 3: Localização dos compartimentos ambientais ou econômico-ecológicos e municípios que compõem a bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu em território paulista [16].

No compartimento do Alto Mogi, que apresenta 4.054,9 km², estão inseridos 11 municípios e a maior concentração da atividade industrial da bacia. Para um maior detalhamento, os usos do solo nessa região incluem atividade agrícola, pastoril, granjeiro, urbano e industrial.

A atividade agrícola caracteriza-se pelo predomínio das culturas de cana-de-açúcar, laranja, pinho, café, citrus e algodão. Os pesticidas mais utilizados nesses cultivos incluem: s-triazinas, etil e metil paration, aldrin, endrin, trans-heptachlor e α -BHC e β -BHC [17].

Já os cursos da água são utilizados para abastecimento público e industrial, lançamento de efluentes domésticos e industriais e irrigação de plantações. Destacam-se, como principais atividades industriais neste compartimento:

alimentícias (fecularias, laticínios, frigoríficos e matadores), usinas, engenhos, destilarias, curtumes, papel, celulose e metalúrgicas [16].

A área alvo deste estudo está compreendida totalmente no município de Pirassununga no alto Mogi. Este município está localizado na região noroeste do estado de São Paulo e sua área de drenagem é de 794km² em Latitude S 21° 54' 05" e Longitude W 47° 37' 26". O relevo é de planalto com altitudes de 648 m. O ponto culminante fica no Morro de Descalvado, com 900 metros de altitude. O clima é temperado, mínima de 5°C e máxima 32°C. A vegetação nessa região constitui-se, predominantemente, de campos e cerrados [17].

O trecho estudado inclui, além do rio Mogi-Guaçu, também a foz do rio Jaguari-Mirim, importante tributário que drena 5 municípios antes de desaguar no rio Mogi-Guaçu pela margem esquerda, a montante da barragem de Cachoeira de Emas. Esse trecho foi escolhido por reunir um grande volume hídrico, o qual reflete as alterações ambientais antrópicas. Nessa região, o solo é do tipo Latossolo Vermelho e Escuro.

1.4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.4.1. Os Pesticidas Ametrina e Atrazina

Ametrina

A Ametrina é uma s-triazina em que os substituintes são um grupo tiometil, um grupo etil e um grupo isopropil, formando a estrutura que leva o nome de 2-(etilamino-4-isopropilamino)-6-(metiltio)-s-triazina. Ela é um herbicida pré-emergente sistêmico amplamente empregado em culturas de abacaxi, banana, café, cana-de-açúcar, citros, milho, uva, mandioca, morango e algodão. Seus resíduos e

metabólicos têm sido encontrados em águas subterrâneas mesmo depois de longos períodos após sua aplicação. A ametrina é um sólido cristalino branco, com solubilidade em água de 200 mg L^{-1} a 27°C , é solúvel em acetona, clorofórmio e etanol, apresentando massa molar de $227,35 \text{ g mol}^{-1}$, é razoavelmente estável (meia vida entre 20 a 100 dias) móvel, e persistente em águas e solos, muito tóxica e pode trazer sérios prejuízos à saúde e ao meio ambiente [21,22]. A molécula da Ametrina é apresentada na Figura 4.

Figura 4: Estrutura molecular do herbicida Ametrina

Muitos pesticidas são altamente tóxicos ao homem e a outros animais, seja por exposição direta, seja por acumulação no organismo através de ingestão de alimentos contaminados. Para efeitos legais, são 4 classes toxicológicas, em razão do perigo que eles podem representar para os seres humanos. Essa classificação leva em conta os valores de doses letais dos produtos LD_{50} , de acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos, como:

não tóxico: $\text{LD}_{50} > 2.0 \text{ mg/kg}$, moderadamente tóxico $\text{LD}_{50} 50.0 \text{ mg/kg}$; tóxico: $\text{LD}_{50} 5.000 \text{ mg/kg}$; altamente tóxico: $\text{LD}_{50} 10.000 \text{ mg/kg}$; extremamente tóxico: $\text{LD}_{50} < 20.000 \text{ mg/kg}$ [23-2].

A toxicidade do pesticida Ametrina corresponde à dose letal (LD_{50}) em seres humanos de 30.00 mg/kg , que é extremamente tóxico. A substância tóxica em ratos

é absorvida, sendo eliminada rápida e extensivamente através da urina e das fezes. Este produto é muito perigoso e persistente ao meio ambiente, e altamente tóxico a organismos aquáticos (algas e peixes) [23,24].

Atrazina

Atrazina (2-cloro-4(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina é um herbicida pré e pós-emergente utilizado no controle anual de ervas daninhas nas culturas de milho, cana de açúcar, sorgo, pinus etc. Devido ao uso intenso, e por possuir uma baixa reatividade e solubilidade, é comumente detectado no monitoramento de solos e águas subterrâneas. Seus resíduos e metabólicos podem ser encontrados nestes locais após um tempo de aplicação [25], pois seu tempo de 1/2 vida médio varia de 20 a 100 dias.

A Atrazina é um sólido cristalino branco, com solubilidade em água de 33mg L⁻¹ a 27°C. Devido a sua estabilidade no ambiente, seus resíduos podem ser encontrados em frutas, vegetais e principalmente como contaminante em águas superficiais e subterrâneas [20]. Do ponto de vista bioquímico, a atrazina atua como herbicida bloqueando a operação da fotossíntese na etapa fotoquímica que indica a redução do dióxido de carbono atmosférico a carboidratos. A molécula da Atrazina é apresentada na Figura 5.

A atrazina apresenta valores de dose letal (LD₅₀) entre 500-2000 mg/kg. Normalmente a quantidade de dose única da substância necessária para matar animais é de 50%, sendo que alguns indivíduos podem ser altamente resistentes ao composto. Para ratos, uma dose oral letal (LD₅₀) é de 1869-3080 mg/kg e a inalação de 4 horas é de 5.8 mg/L. Para seres humanos adultos apresenta dose oral aguda (LD₅₀) de 940 mg/kg - 1000 mg/kg, seus efeitos toxicológicos são baixos quando comparados com outros pesticidas organoclorados e organofosforados. [26 e 23].

Figura 5: Estrutura molecular do herbicida Atrazina

1.4.2. Voltametria de onda quadrada (SWV)

A voltametria de onda quadrada (do inglês: Square Wave Voltammetry -SWV) é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas. O início do desenvolvimento da SWV se deu em 1953 quando Barker aplicou pulsos de potencial em um eletrodo gotejante de mercúrio e chegou à polarografia de onda quadrada [27]. A facilidade está na apresentação da corrente gerada na forma de um pico simétrico, maior que as ondas obtidas por polarografia de corrente direta ou voltametria cíclica e a habilidade em medir as correntes faradaicas em um tempo em que as correntes capacitivas são negligenciáveis.

Ramaley e Krause [28 e 29] desenvolveram a teoria para a voltametria de onda quadrada, com base nos trabalhos de Barker. No entanto, eles utilizaram eletrodos estacionários, eliminando os ruídos provenientes do capilar de mercúrio. Foi a partir do desenvolvimento desta teoria que se estabeleceu a voltametria de onda quadrada como técnica para análises de traços, com a vantagem extra de

substituir o eletrodo gotejante de mercúrio por uma gota suspensa ou por um eletrodo sólido.

Nos trabalhos de Ramaley e Krause [28 e 29], entretanto, a discussão ficou limitada a saltos de pequena amplitude e, conseqüentemente, a baixas velocidades de varredura. Em 1977, Christie, Turner e Osteryoung [30 e 31] analisaram estas limitações e chegaram ao modelo mais atual de voltametria de onda quadrada (SWV), em que as varreduras de corrente em função dos pulsos de potenciais aplicados são feitas a velocidades maiores. Atualmente, o que é chamado de voltametria de onda quadrada é a combinação de uma modulação de onda quadrada de grande amplitude com uma rampa de potenciais em forma de escada.

A teoria da SWV para espécies eletroativas está totalmente desenvolvida para reações em sistemas totalmente irreversíveis. Reação redox totalmente irreversível é muito importante porque muitos compostos orgânicos, contendo anéis aromáticos homocíclicos ou heterocíclicos com grupos ligantes eletroativos, sofrem redução e ou oxidação totalmente irreversíveis devido à baixa taxa de transferência de carga [32 e 33]. Esta teoria foi basicamente desenvolvida por dois grupos, o grupo de Janet Osteryoung em New York e o grupo de Milivoj Lovric na Iugoslávia.

A SWV consiste em aplicar pulsos de potenciais de altura a (amplitude) constante em uma escada de potenciais com largura ΔE_s (incremento de varredura) e duração τ . As correntes são medidas como uma resultante entre aquelas obtidas na aplicação do pulso no sentido direto ao da escada de potenciais e as correntes dos pulsos no sentido reverso [34] como é apresentado na Figura 6. O pico voltamétrico resultante apresenta posição, largura e altura características do tipo de sistema redox avaliado. A Figura 7 apresenta os voltamogramas teóricos associados a: (1) um sistema reversível e (2) um sistema irreversível, com a separação

observada das correntes direta, reversa e resultante. As curvas de corrente-potencial apresentam perfis bem definidos e são geralmente simétricas, isto porque as correntes são medidas no final de cada semiperíodo e as variações na altura e na largura do pulso de potencial são sempre constantes, para um determinado intervalo de potenciais [35].

Figura 6: Variação de potencial em função do tempo para a SWV [35]

Figura 7: Voltamogramas esquemáticos de SWV onde: (1) representa um processo redox de sistema reversível e (2) de um sistema irreversível [35].

A vantagem de usar SWV é por ela ser uma técnica que possibilita a utilização de altas velocidades de varredura e, sendo assim, tempos experimentais muito curtos podem ser obtidos, quando comparado às técnicas de pulso clássicas.

Os voltamogramas obtidos, em forma de picos, oferecem excelentes sensibilidades e rejeição às correntes residuais. Embora a sensibilidade diminua com a diminuição da reversibilidade do processo, a SWV é mais sensível do que a voltametria de pulso diferencial. Em cálculos teóricos, as correntes de SWV são cerca de 4 vezes maiores do que as da voltametria de pulso direto para sistemas reversíveis e frequências de 100s^{-1} e valores de limites de detecção de 10^{-8} a $10^{-12}\text{mol L}^{-1}$ [36].

1.4.3. Formas das isothermas de adsorção

Isothermas de adsorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido como função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio. Giles et al. (1960) [37], dividiram todas as isothermas de adsorção em 4 classes principais, de acordo com sua inclinação inicial, e cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isothermas do tipo S (Spherical), L (“Langmuir”), H (“highaffinity”) e C (“Constant partition”), e estão apresentadas na Figura 8.

Figura 8: Classificação das isothermas de adsorção [37]

1.4.3.1. Isothermas do tipo S

A adsorção torna-se maior quando a concentração do soluto na fase líquida aumenta. São encontradas quando a molécula é monofuncional (possui uma grande parte hidrofóbica) com moderada atração intermolecular. Com algumas exceções, as curvas tipo S ocorrem em adsorção de moléculas orgânicas em argilas.

1.4.3.2. Isothermas do tipo L

Neste caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. É observado nas adsorções de solutos muito polares ou substâncias iônicas monofuncionais apresentando fortes interações intermoleculares.

1.4.3.3. Isothermas do tipo H

Trata-se de um caso especial da isoterma L, observada quando o adsorvente possui uma alta afinidade pelo soluto adsorvido.

1.4.3.4. Isotermas do tipo C

Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. São mais comuns quando o substrato é poroso com moléculas flexíveis, e quando o soluto possui maior afinidade para o substrato que para o solvente.

1.5. Tratamento matemático das isotermas de adsorção

1.5.1 - Isotermas Lineares

Corresponde ao modelo mais simples de isotermas, no qual a quantidade de soluto adsorvida é direta e linearmente proporcional à concentração do soluto na solução, conforme apresentado na equação (1). De acordo com a classificação de Calvet (1989), [38], a isoterma é do tipo C, ou seja, equivalente a uma partição do soluto entre a superfície e a fase líquida. Esse modelo é restrito a alguns sistemas muito regulares.

$$x / m = K_d C_e$$

Equação 1

onde: x / m ($\mu\text{g g}^{-1}$) é a quantidade de herbicida adsorvido por grama de solo /sedimento, C_e ($\mu\text{g mL}^{-1}$), a concentração do herbicida em solução e K_d (mL g^{-1}) o coeficiente de distribuição ou partição do herbicida entre o solo, sedimento e água [38].

1.5.2. Isotermas de Langmuir

As isotermas de Langmuir seguem a seguinte relação:

$$x/m = \frac{kK_L C_e}{1 + kC_e} \quad \text{Equação 2}$$

Esta equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{kK_L C_e} + \frac{1}{K_L} \quad \text{Equação 3}$$

O gráfico $1/(x/m) = f(1/C_e)$ deve ser uma linha reta, se a relação de Langmuir for obedecida. Esta relação é geralmente observada em superfícies homogêneas, nas quais todos os sítios de adsorção têm a mesma energia de adsorção, ou para compostos iônicos [34,35].

1.5.3. Isotermas de Freundlich

A formulação que melhor explica a adsorção em superfícies heterogêneas é dada por:

$$x/m = \frac{KwC_e^{\beta+1}}{1 + wC_e^{\beta+1}} \quad \text{Equação 4}$$

onde K, w e β são constantes

Quando a constante β for igual a zero, a equação fornece a isoterma de Langmuir, explicada no item anterior.

Fazendo a aproximação $w \cdot C_e^{\beta+1} \ll 1$, a equação recebe o nome de equação de Freundlich :

$$x/m = KwC_e^{\beta+1} \quad \text{Equação 5}$$

que pode ser rescrita como :

$$x/m = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Equação 6}$$

onde K_f = constante de adsorção de Freundlich; $1/n$ = constante de intensidade da adsorção (ou grau) de linearidade.

A constante de Freundlich fornece uma medida quantitativa da adsorção do soluto. A linearidade representa o grau em que a adsorção depende da concentração da substância-teste no equilíbrio com o adsorvente. Quando $1/n$ for igual a 1, a isoterma torna-se linear, sendo geralmente do tipo L quando $1/n < 1$ e do tipo S quando $1/n > 1$.

Os valores das constantes K_f e $1/n$ podem ser determinados experimentalmente através de uma regressão linear da equação de Freundlich, na sua forma logarítmica:

$$\log(x/m) = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad \text{Equação 7}$$

Este modelo tem se adequado perfeitamente às isotermas de adsorção da maioria dos pesticidas. Normalmente, em baixas concentrações, o valor de N aproxima-se de 1, ou seja, a curva sempre é linear. Convencionalmente, quando o valor de N varia de 0,9 a 1,1 o valor de K_f pode ser usado para comparar a adsorção de diferentes pesticidas em vários solos e sedimentos, ou estudar a dependência da adsorção com outras propriedades físicas e químicas de um pesticida e mede a capacidade de adsorção, pois, neste caso, K_f é muito próximo ao valor K_d [37].

Para tornar-se independente da quantidade de matéria orgânica do solo, a constante de Freundlich, bem como as constantes lineares de Langmuir são muitas

vezes normalizadas, dividindo-se o seu valor pela constante de adsorção de matéria orgânica do solo (K_{OM}) ou pelo teor de carbono orgânico (K_{OC}) presente no solo. Pode-se correlacionar à (K_{OM}) de vários pesticidas com suas solubilidades em água, fatores de bioconcentração (BCF) e com suas constantes de partição octanol-água (K_{OW}) [37,38]. Estão representadas nas equações abaixo:

$$K_{OM} = K_d / (\%MO) \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Em geral, a matéria orgânica é a principal fração responsável pela adsorção. Conseqüentemente, pode se obter um índice (K_{OM}), dividindo-se K_d pelo teor de matéria orgânica (%MO) [38 e 39].

A matéria orgânica do solo ou sedimento é composta de cerca de 58% de carbono orgânico (%CO), em média (a quantidade de carbono nos solos varia de 52 a 65%), e o fator de multiplicação de 1,274 é usado para converter matéria orgânica em carbono orgânico. A partir destes valores pode-se calcular a constante de adsorção de carbono orgânico (K_{OC}), a quantidade de carbono contido no solo e no sedimento como descrita abaixo:

$$K_{OC} = K_{OM} \times 1,274 \quad \text{Equação 9}$$

A isoterma de Freundlich é o modelo mais adequado para estudo de adsorção de pesticidas ou compostos não-iônicos, em solos, sedimentos ou substâncias húmicas em geral. Segundo VAZ, (1994), deve-se salientar que as isotermas por si só não são capazes de descrever completamente o fenômeno de adsorção. São apenas ferramentas que auxiliam na compreensão deste complexo fenômeno que é a adsorção de pesticidas no solo. Dados termodinâmicos e cinéticos, bem como informações sobre os mecanismos moleculares, devem ser utilizados para fornecer descrições mais detalhadas desses fenômenos.

Adsorção apresenta uma intensidade que é diretamente proporcional ao valor de K_d (Tabela 1).

Tabela 1: Classificação da adsorção para diversos solos de acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), em função de K_d [40].

Valores de K_d	Intensidade de adsorção
0 a 24	Baixa
25 a 49	Média
50 a 149	Grande
>150	Alta

1.6. Fotodegradação dos pesticidas

As substâncias orgânicas podem sofrer várias transformações da identidade original da molécula, até seus elementos estruturais, através de processos químicos e biológicos. Esses processos incluem: reações de hidrólise, nas quais a molécula orgânica é quebrada com a adição de água; reações de precipitação, geralmente acompanhadas pela agregação de partículas coloidais suspensas na água, reações de oxidação-redução, geralmente mediadas por microrganismos e processos bioquímicos, muitas vezes envolvendo hidrólise e reações de oxidação-redução e reações fotolíticas através da absorção da luz solar pela molécula [41].

As reações fotolíticas ocorrem em água de superfície, no solo, na atmosfera e em muitas superfícies (por exemplo, plantas). Entretanto, a fotodegradação em água límpidas pode ser o processo dominante de degradação para muitos

compostos, gerando muitas vezes produtos de oxidação mais solúveis em água, menos voláteis e menos tóxicos que a substância original [42].

A luz solar que alcança a superfície do globo contém quantidade de 96% da energia total emitida pela luz solar, mas somente 4% corresponde à radiação ultravioleta (UV). Porém, a intensidade de luz pode variar com a altitude, estação sazonal e com a camada de ozônio [43].

Neste estudo, enfatiza-se a parte de fotodegradação (fotólise) de dois pesticidas (Ametrina e Atrazina), sendo estes radiados pela luz solar ao longo de um determinado tempo, em água pura Milli-Q, águas naturais e sedimento.

1.7. Estado da Arte

A seguir, será apresentada uma revisão bibliográfica, contendo os trabalhos publicados envolvendo estudos de adsorção da Ametrina e Atrazina e alguns trabalhos referentes a determinações eletroanalíticas em pesticidas.

Santo *et al.* [44] apresentam a otimização da instrumentação e parâmetros em solução para a determinação de atrazina em águas de rio e formulações, por meio da SWV, usando um eletrodo de mercúrio (HMDE). O limite de detecção foi de $2\mu\text{gL}^{-1}$ e a aplicação da metodologia em amostras de água de rio contaminadas com $10\mu\text{gL}^{-1}$ de atrazina apresentou uma porcentagem de recuperação de 92 a 116%.

Santo *et al.* [45] descrevem o desenvolvimento de um método de análise seqüencial por injeção para automatizar a determinação de atrazina por SWV explorando o conceito de análise em fluxo monosegmentado, sendo a cela de fluxo adaptada ao capilar do HMDE. A faixa linear dinâmica é observada para

concentrações de atrazina entre $1,16 \times 10^{-7}$ e $2,32 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, obtendo limites de detecção e quantificação de $2,1 \times 10^{-8}$ e $7,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, respectivamente. O método foi aplicado para a determinação de amostras de águas de rio, obtendo resultados estatisticamente satisfatórios.

Vaz *et al.* [5] desenvolveram uma metodologia eletroanalítica para medidas de Atrazina em águas e solução de solo, utilizando as técnicas de polarografia e voltametria de pulso diferencial em eletrodo de mercúrio, visando sua aplicação em amostras reais (rios, lagos e solo). Em água pura, os limites de detecção obtidos foram 5,00 ppb em 2mV/s e 11,0 ppb em 10 mV/s. Entretanto, para águas naturais, a velocidade de varredura de 10m V/s apresentou resultados mais satisfatórios. Os solos estudados apresentaram coeficientes de isoterma de Freundlich K_f , de 4,4 e 5,2 L Kg⁻¹ e os valores de coeficientes de partição (K_d), obtidos a partir das isotermas lineares e avaliadas em três amostras de solos, mostraram que a Atrazina apresentou baixa adsorção. Assim, a metodologia desenvolvida foi adequada para determinação de isoterma de Atrazina em solo.

Traghetta *et al.* [46] estudaram os mecanismos de sorção da Atrazina em solo utilizando as técnicas de espectroscopia e polarografica. Dados espectroscópicos (EPR, FTIR,UV) mostraram que adsorção do herbicida Atrazina ocorreu com ácido húmico e fúlvico, via mecanismo ponte de hidrogênio. Análises dos espectros de UV - Visível e polarografia indicaram que a degradação para hidroxí-Atrazina mostrou-se maior para valores de pH menores do que o seu pK_a (1,68) e que para valores maiores de pH a degradação pode ocorrer em muito menor proporção. Os mecanismos moleculares envolvidos no processo de sorção de herbicidas pela matéria orgânica mostraram ser dependentes da características químicas de molécula.

Castanho *et al.* [47] utilizaram procedimentos eletroanalíticos para a determinação do paration metílico e imazaquin em solos. A técnica mais adequada foi polarografia de pulso diferencial (PPD), que apresentou LD de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o paration e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para imazaquin. Os valores dos coeficientes de sorção de Freundlich variaram de $6,7 \text{ L Kg}^{-1}$ a 36 L Kg^{-1} para o paration, indicando uma dependência da sorção com o teor de matéria orgânica e o de argila. O imazaquin apresentou sorção altamente dependente do pH (menor o pH, maior o coeficiente de sorção), variando de $2,4 \text{ L Kg}^{-1}$ [baixa sorção para nitossolo vermelho eutroférico (NVEf) $41,8 \text{ L Kg}^{-1}$ média sorção para latossolo vermelho amarelo distrófico (LVAd) os comportamentos nos solos são baixa de $(1,24 \text{ L Kg}^{-1})$ e a média de $(25,49 \text{ L Kg}^{-1})$ sorção, segundo o critério do IBAMA.

Prata *et al.* [48] estudaram a degradação e sorção de Ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. A adição de vinhaça aos solos proporcionou um aumento significativo da taxa de desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$ de 3,5 e 1,7 vezes maior nos solos tratados e não tratados com Ametrina (radiomarcado no carbono do anel), contribuindo para que a mineralização desta molécula fosse acelerada. Os valores de K_f variaram de 1,2 a 2,7 em solos com pH entre 4,8 a 6,7 e os valores de $1/n$ entre 0,46 a 0,65, constatando a influência do alto teor de matéria orgânica na persistência das moléculas da Ametrina, em presença de vinhaça no solo. Ocorreu a formação de metabólitos no processo de degradação da Ametrina. A adição de vinhaça ao solo não interferiu na sorção, que foi pouco sorvida nos dois solos.

Cabral *et al.* [21] realizaram um estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina em meio ácido utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada combinada com eletrodo de mercúrio. A metodologia eletroanalítica desenvolvida permitiu calcular um limite de detecção de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ em amostras

preparadas com água pura, valor este que possibilita a aplicação desta metodologia na análise de traço deste herbicida em amostras ambientais.

Dragunski *et al.* [49] realizaram um estudo do comportamento eletroquímico da atrazina, bem como desenvolveu uma metodologia utilizando-se SWV para determinação em água pura e formulações comerciais, obtendo um limite de detecção de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Garbellini *et al.* [50] descreveram o desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para a determinação dos herbicidas atrazina, ametrina e simazina em diferentes amostras dos principais derivados da cana - de - açúcar produzida no Brasil, com caldo de cana, rapadura e o açúcar mascavo, por meio da SWV sobre eletrodo de mercúrio. Os limites de detecção para atrazina e ametrina foram de $3,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e $4,3 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, enquanto que estes valores aumentaram para $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e $6,5 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do outro componente. A simazina em soluções puras apresentou limite de detecção foi de $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Skopalová *et al.* [51] realizaram estudos eletroquímicos de algumas triazinas (inclusive a atrazina) por voltametria de pulso diferencial com varredura rápida (FSDPV) em um eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE). A adsorção destes compostos à superfície do eletrodo de mercúrio foi utilizada para a determinação analítica por meio da voltametria de redissolução, realizadas em tampão BR. Os limites de detecção calculados foram de $0,1 - 0,95 \mu\text{g L}^{-1}$.

Pospisil *et al.* [52] realizaram um estudo do comportamento eletroquímico da atrazina e terbutilazina, sendo qualitativamente similares. A redução da atrazina que envolve dois elétrons procede somente em meio ácido, onde ocorre uma protonação precedente ($pK: 1,14$). Em soluções de pH 2- 4, foi observado que a corrente de redução é cineticamente controlada pela protonação, e os produtos da redução

foram identificados por eletrólises em larga escala seguidos pela análise de CG-EM (cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas). Os resultados obtidos no trabalho mostraram a importância da reação de protonação para a decomposição de ambos os herbicidas pela clivagem redutiva dos substituintes, sendo o principal caminho a perda do átomo de cloro.

Ferreira *et al.* [53] estudaram a caracterização de sítios hidrofóbicos em substâncias húmicas e interações com pesticidas determinados por espectroscopia, microscopia e polarografia. Utilizaram marcadores hidrofóbicos específicos, detectáveis pelas espectroscopias de fluorescência, ressonância paramagnética eletrônica e ressonância magnética de ^{13}C em líquido, na identificação e caracterização de regiões hidrofóbicas nas moléculas dos ácidos húmicos em função do pH. As interações hidrofóbicas e ou as forças de Van- Der- Waals nas regiões hidrofóbicas internas nos colóides dos solos e nas moléculas do ácido húmico têm valores de pH menores que 5,0 ou sítios hidrofóbicos maiores que pH 5,0 presentes nas moléculas húmicas em suspensão. Não foi observada nenhuma contribuição iônica entre as moléculas desses marcadores e as húmicas para todos os intervalos de pH.

Para as interações entre os herbicidas atrazina e imazaquim com ácidos húmicos e o solo inteiro, usando métodos espectroscópicos e métodos polarográficos, os resultados indicaram que a sorção dos herbicidas imazaquim e atrazina no solo e nos seus respectivos ácidos húmicos aumenta com o decréscimo do pH, sendo essa sorção atribuída à afinidade hidrofóbica dos herbicidas pelos colóides do solo e pelas moléculas dos ácidos húmicos, por ligações de hidrogênio e/ou transferência de próton e troca catiônica (para valores de pH baixo).

Tendo em vista a escassez de publicações descrevendo o comportamento do pesticida Ametrina, referentes à sua adsorção em solos e sedimento, o objetivo deste trabalho foi estabelecer uma rotina eletroanalítica para a determinação deste pesticida em sedimento.

2. OBJETIVOS

Utilizar uma metodologia eletroanalítica para determinar pesticidas em água e sedimento do rio Mogi-Guaçu, como a voltametria de onda quadrada (SWV) e o eletrodo de gota suspensa de mercúrio (HMDE). Além da determinação eletroanalítica, os pesticidas Ametrina e Atrazina terão suas isotermas de adsorção nos sedimentos determinadas. Este objetivo geral pode ser decomposto em diversos itens, a saber:

1. Estudar a eletro-atividade dos pesticidas propostos, em meio aquoso e otimização dos parâmetros experimentais e voltamétricos como: pH, frequência de aplicação de pulsos de potencial, amplitude dos pulsos de potencial, e incremento de varredura; Determinar os fatores de recuperação, os limites de detecção, e de quantificação, repetibilidade e a reprodutibilidade da metodologia, para os dois pesticidas;
2. Fazer a caracterização física e química do sedimento do rio Mogi-Guaçu em três pontos de amostragens;
3. Estudar a adsorção dos herbicidas eficiência;Ametrina e Atrazina, em sedimentos do rio;
4. Compar os resultados voltamétricos, obtidos com a cromatografia líquida de alta
5. Estudar a fotodegradação dos pesticidas Ametrina e Atrazina em água pura e sedimento do rio Mogi- Guacu.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

A parte experimental foi feita empregando-se a técnica de voltametria de onda quadrada, visando o estudo eletroanalítico para a determinação de pesticidas em água e sedimento. As medidas foram feitas em um polarógrafo modelo 394 da EG&G PARC Instruments, equipado com o eletrodo gotejante de mercúrio (HMDE), modelo 303A da EG&G PARC, com eletrodo de referência de Ag / AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹ (0,22V em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio), contraeletrodo de platina e velocidade de varredura de 2mVs⁻¹. A Figura 9 ilustra a célula eletroquímica utilizada nas medidas voltamétricas.

Figura 9: Célula convencional utilizada: (A) Entrada de nitrogênio, (B) Eletrodo auxiliar (um fio de platina), (C) Eletrodo de trabalho (gota de mercúrio) e (D) Eletrodo de referência (Ag/AgCl_s) nos experimentos com HMDE [54]

3.2. Materiais e Reagentes

Os reagentes utilizados, foram de grau analítico P.A.

- ▶ Etanol (Merck)
- ▶ Metanol (Merck)
- ▶ Mercúrio Metálico (Synth PA)
- ▶ Acetronitrila (Merck)
- ▶ Ametrina pureza 98,6%) (Ciba Geigy do Brasil)
- ▶ Atrazina pureza 97,1% (Syngenta)
- ▶ Água Milli-Q (Millipore Inc)
- ▶ Hexametáfosfato de sódio (Merck;)
- ▶ Nitrogênio (N₂) superseco (White Martins)
- ▶ Solução de ácido sulfúrico 0,01 mol L⁻¹
- ▶ Solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹
- ▶ Vidraria
- ▶ Pipetas automáticas de 20-200 e 1000 µL (Gilson); ponteiros descartáveis de polietileno.

3.3. Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos

- ▶ Coletores core e draga de Eckamn, para coleta de sedimento;
- ▶ Vibrador de peneiras elétrico marca Produtest;
- ▶ Balança analítica, modelo AND, marca Micronal B6000;
- ▶ Balança digital Micronal B6000;

- ▶ Densímetro cl-277B, marca Soiltest, Hydrometer, Calibração: ASTM 1514,86-21855;
- ▶ Dispersor de solos marca Soiltest, modelo S-228, série 791;
- ▶ Estufa de secagem modelo 315SE, marca: EDG;
- ▶ Estufa de secagem e esterilização, modelo 315SE. Marca: Fanem;
- ▶ Difratorômetro universal de raios-X, modelo URD-6 Carl Zeiss-Jano, marca Freiburger;
- ▶ Mufla modelo EDGCON3P EDG 7000;
- ▶ Peneiras com abertura de 10#(2,00 mm), 16#(1,19 mm), 30#(0,59 mm), 50#(0,3 mm), 100#(0,149 mm), 200#(0,074 mm);
- ▶ Sistema ultrapurificador de água marca Milipore, modelo Milli-Q plus;
- ▶ Analisador polarográfico Modelo 394 – EG&G/PAR.
- ▶ Sistema polarográfico Modelo 303-A (EG&G/PARC), com uma cela convencional de capacidade para 10ml de solução e um sistema de três eletrodos :
- ▶ pH metro da Methrom, modelo 682, com um eletrodo de vidro, calibrado diariamente usando soluções tampões comerciais de fosfato em pH 7 e uma solução de citrato-ácido clorídrico em pH 4;
- ▶ Espectrofotômetro VARIAN Cary/5G/Uv-vis-NIR acoplado a um microcomputador IBM-PC. As cubetas utilizadas nos experimentos possuíam caminho óptico igual a 1,00cm.
- ▶ Cromatografo líquida de alta eficiência - HPLC, modelo DUG-14A, detector UV-Vis modelo SPD-10 A V, marca Shimadzu;
- ▶ Refrigerador centrifuge modelo himac CR20B2, marca Hitachi.

3.4. Local de amostragem

Foram selecionados três pontos de coleta de água e sedimento no compartimento do Alto Mogi,

Estes locais foram escolhido por importante produção agrícola e industrias e acidentes ecológicos constantes,a saber:

- ✓ Rio Mogi-Guaçu, foz do **Jaguari-Mirim (P1)**, que faz parte do compartimento dorio Mogi-Guaçu e é um dos principais afluentes pela margem direita do rio Mogi-Guaçu;
- ✓ Rio Mogi-Guaçu, **Distrito de Cachoeira de Emas (P2)** (montante da barragem) está localizado no município de Pirassununga;
- ✓ Rio Mogi-Guaçu, **Distrito de Cachoeira de Emas (P3)** (jusante da barragem)

Figura 10: Mapa com a localização dos pontos de coleta de amostras [17, 18]

3.5. Coleta de água

As amostras de água foram coletadas superficialmente e armazenadas em frasco de vidro âmbar, com capacidade para 1 litro refrigeradas e trazidas para o laboratório. No momento da coleta foram determinados os valores de pH, oxigênio dissolvido, condutividade e temperatura por meio do aparelho de campo mutisensor Horiba U-10. Por muitas razões, torna-se difícil iniciar as determinações dos analitos imediatamente após a coleta. O armazenamento adequado é, pois, necessário para minimizar mudanças químicas ou biológicas, variações de temperatura e pH, do oxigênio dissolvido e de comportamentos voláteis [55]. Assim, as amostras foram acondicionadas em geladeira, sem nenhum tratamento, até o momento da análise.

As amostras de água coletadas foram utilizadas para a preparação das soluções de eletrólito de suporte sendo, posteriormente, utilizadas para construção de curvas analíticas, curvas de recuperação, limite de detecção, limite de quantificação e fotodegradação para os pesticidas Ametrina e Atrazina.

3.6. Coleta de sedimento

A coleta dos sedimentos para a análise foi efetuada utilizando-se coletores do tipo “core” e “draga” de Eckmann [56]. Os sedimentos foram coletados em áreas de remanso, em locais com maior acúmulo de material, e em amostragens delgadas, ou seja, pouco espessas, na margem direita e esquerda do rio.

Foram feitas três coletas de sedimento em cada margem, sendo as amostras recompostas em uma única. Não foram feitas coletas no meio do rio porque este se apresentava pedregoso.

As amostras foram acondicionadas em potes plásticos, sendo devidamente etiquetadas e guardadas em caixas de isopor com gelo, para serem transferidas até o laboratório.

As amostras recém-coletadas dos sedimentos foram secas em estufa a uma temperatura de 40°C, trituradas com auxílio de cápsula e pistilo de porcelana, peneiradas em peneira com abertura de 0,297mm e estocadas em potes plásticos.

As amostras de sedimento foram utilizadas para a determinação das isotermas, matéria orgânica, granulométrica, argimineriais, limite de detecção, limite de quantificação e fotodegradação para os pesticidas Ametrina e Atrazina.

3.7. METODOLOGIA

3.7.1. Estudos da atividade eletroquímica dos pesticidas

Para estabelecer um procedimento analítico que permita a determinação dos pesticidas em solução de sedimento e água natural, realizou-se experimento para a avaliação da resposta eletroquímica dos pesticidas em função do pH do eletrólito de suporte, utilizando-se a técnica de voltametria de onda quadrada (SWV).

Os parâmetros experimentais e voltamétricos otimizados foram: pH do meio, amplitude de aplicação dos pulsos de potencial (a), frequência de aplicação dos pulsos de potencial (f) e incremento de varredura (ΔE_s). Foram realizados experimentos para a obtenção das curvas analíticas em eletrólito de suporte preparado em água Milli-Q e o cálculo dos limites de detecção utilizando-se a relação [57-58].

$$LD = \frac{3xSb}{b}$$

Equação 10

Onde: S_b é o desvio padrão de 10 medidas da corrente do branco obtidas no potencial correspondente ao potencial de pico do analito, e b é o coeficiente angular da curva analítica (corrente de pico *versus* a concentração).

Já o limite de quantificação, que é a mais baixa concentração do analito que pode ser determinada com nível estabelecido de exatidão e de precisão, foi calculado como: [58].

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{b} \quad \text{Equação 11}$$

A sensibilidade da técnica analítica está relacionada com a tangente da curva de trabalho e também é um parâmetro importante para ser comparado com medidas da literatura ou de outros laboratórios [58].

A precisão, em validação de métodos, é considerada para estabelecer repetibilidade e reprodutibilidade. É a concordância entre os resultados de medidas repetidas de um método, como seguem os procedimentos abaixo. Para o método analítico de análise de resíduos de pesticidas em plantas e produtos alimentícios, a comissão Européia e AOAC/FAO/IAEA/IUPAC [59] recomendam que sejam feitas determinações em quintuplicata, com amostras fortificadas nos mesmos níveis de concentração do limite de quantificação e do limite máximo de resíduo (LMR), e também determinações em duplicata ou triplicata em um nível de concentração superior ao LMR. A ANVISA [60] sugere que a repetibilidade seja verificada a partir de, no mínimo, nove determinações cobrindo o limite especificado do procedimento (três níveis, três repetições cada um), ou a partir de seis determinações a uma concentração similar ao valor esperado. A precisão intermediária indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias, diferentes analistas, diferentes equipamentos ou, ainda, uma combinação destes fatores. A

precisão intermediária é reconhecida como a mais representativa da validação dos resultados de um único laboratório, sendo a mais aconselhável de ser adotada [61].

A precisão mostra reprodutibilidade e repetibilidade das análises utilizando-se uma determinada metodologia. A reprodutibilidade (máxima diferença aceitável entre resultados obtidos em amostras diferentes) considerando-se 5 medidas em dias diferentes, em soluções diferentes, contendo $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, nas condições consideradas otimizadas. A repetibilidade (máxima diferença aceitável entre repetições, na mesma amostra) considerando-se 10 medidas sucessivas realizadas em uma mesma solução, com competições semelhantes à anterior. As correntes de pico obtidas de 5 determinações diferentes analisadas, obtendo-se a média ($\bar{X}$) e o desvio padrão (S_b). Com estes dados, o coeficiente de variação (CV) foi calculado como, mostra a equação 13 [57].

$$CV = \frac{S_b}{\bar{X}} \quad \text{Equação 13}$$

Para a avaliação da eficiência da metodologia foram realizados testes de recuperação, em que foi possível avaliar como a presença de quaisquer interferentes no eletrólito pode provocar alterações nos resultados experimentais. Na solução de eletrólito de suporte preparada em água Milli-Q, o cálculo de recuperação é realizado a fim de se observar quanto da amostra adicionada pode ser realmente detectada, mostrando desta maneira a viabilidade da utilização da metodologia para amostras reais. Foi utilizado o método de adição de padrão, em que quantidades conhecidas do analito são adicionadas a uma amostra desconhecida e, do aumento de sinal analítico, deduziu-se quanto do mesmo estava presente na amostra original [57,58]. Desta maneira, concentrações conhecidas de Ametrina e de Atrazina foram adicionadas às respectivas soluções de eletrólito e então analisadas. A porcentagem de recuperação foi avaliada utilizando-se o método gráfico, em que o eixo x fornece

a concentração de padrão adicionada ao eletrólito e a extrapolação nesse eixo fornece o valor inicial do analisado. Com este valor calculado e o valor inicial, calcula-se a porcentagem de recuperação como mostra a equação 14.

$$R (\%) = \frac{\text{recuperada}}{\text{adicionada}} \times 100 \quad \text{Equação 14}$$

Experimentos de cromatografia líquida de alta eficiência foram utilizados para a obtenção de uma curva analítica comparada com os resultados obtidos com a voltametria de onda quadrada (SWV) para os valores de LD, LQ, Repetibilidade, Reprodutibilidade e Recuperação, obtidos pelas metodologias propostas. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de absorção no ultravioleta visível foi utilizada. Para isto, utilizou-se como fase móvel acetronitrila/água, na proporção de 70:30 (v/v), com fluxo de 1mL por minuto e volume de injeção de 20 µL. O comprimento de onda foi de 222nm, a coluna utilizada foi LC-18 (250 x 4,6mm, e tamanho de partícula de 5µm [49].

3.7.2. Determinação do teor de matéria orgânica do sedimento.

A metodologia utilizada para determinação do teor de matéria orgânica e inorgânica nos sedimentos seguiu o procedimento padrão de incineração [62]. Foram pesados 4,0 g de sedimento seco e colocados em cadinho de porcelana que foram previamente incinerados a 600 °C. Em seguida, os cadinhos com o material foram levados a uma estufa e mantidos a 40 °C por 24 horas. Após este tempo foram incinerados a 600 °C durante duas horas.

Os resultados de massa de matéria orgânica são expressos em porcentagem, utilizando-se a seguinte equação [62,63]:

$$M.O = [100 (P_1 - P_2)] / P_s$$

Equação 15

3.7.3. Determinação granulométrica do sedimento

A análise granulométrica do solo foi realizada por peneiramento ou combinação de peneiramentos, seguindo as normas da ABNT - NBR 7181-84. [64]. As amostras de sedimento foram analisadas passando-se o material na peneira N^o 10 de abertura de 2mm. O material retido foi lavado e seco. Após este peneiramento grosso do sedimento, pesou-se 70 g deste e determinou-se o seu teor de umidade. Foram adicionados 125 cm³ de defloculante (Hexametáfosfato de Sódio), deixando-se em repouso por, no mínimo, 12 horas. Juntou-se água destilada ao material, no conjunto dispersor, por 15 min. Transferiu-se para uma proveta e completou-se com água destilada até a marca de 1000 mL. O material foi agitado para que ficasse em suspensão e atingisse o equilíbrio da temperatura.

Colocou-se o densímetro numa proveta com água destilada, por quinze a vinte segundos antes de cada leitura. Mergulhou-se, em seguida, cuidadosamente, o densímetro na suspensão.

Após cada leitura, mediu-se a temperatura. As leituras foram feitas em tempos pré-determinados: ½, 1, 2, 4, 8, 15, 30, 60, 120, 240, 480 minutos, a partir do instante inicial do ensaio.

Após a última leitura, realizou-se uma lavagem da suspensão em peneira de n^o 200 (de abertura 0,075mm) utilizando água corrente. A porção retida foi, a seguir, seca em uma estufa a 110°C.

Após a secagem das amostras, os sedimentos secos foram peneirados nas peneiras de nº 10, 16, 30, 50, 100 e 200. As massas retidas foram pesadas e acumuladas em cada peneira, fazendo-se leituras de altura de queda dos grãos e efetuando-se os cálculos. As análises foram realizadas no Laboratório de Geotecnia, da Escola de Engenharia de São Carlos — Universidade de São Paulo.

3.7.4. Determinação do tipo de minerais presentes nas amostras de sedimentos.

Estas análises foram feitas pelo método de difratometria de raios-X, num espectrógrafo URD-6, Carl Zeiss Jena, 40 Kv, 20 mA e λ (CuK α) = 1,540 Å [65].

As análises foram realizadas no Laboratório de Estrutura Cristalográfica, do Instituto de Química de São Carlos — Universidade de São Paulo.

3.7.5. Estudos de adsorção dos pesticidas em sedimento

O procedimento utilizado para a determinação das isotermas de adsorção do pesticida foi aquele estabelecido pelo critério do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA) [40]. As amostras foram preparadas seguindo-se as etapas:

1) As isotermas foram obtidas colocando-se 2,0 g de sedimento em erlenmeyers de 125 mL, adicionando-se 20 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e a concentração desejada de pesticida. Para Ametrina e para Atrazina foram utilizados: 0,0 (branco); 0,1 a 0,6 mg mL⁻¹.

2) As amostras foram submetidas à agitação por 24 horas sob temperatura ambiente;

3) As amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 15000 rpm a temperatura ambiente.

4) Um volume de 10 mL foi retirado da solução sobrenadante de cada amostra e transferido para uma cela eletroquímica. Antes da análise, os valores de pH das amostras foram medidos e acertados para o pH de trabalho, previamente estabelecidos, visando à obtenção da máxima sensibilidade da técnica analisada de acordo com a metodologia previamente definida;

5) O cálculo da quantidade restante do pesticida na solução, após a adsorção, foi realizado utilizando as curvas de recuperação que foram obtidas para cada amostra de sedimento preparada e cada concentração do pesticida estudado, no intervalo de 0,4 a 0,6 mg L⁻¹. A concentração de pesticida na solução resultante (concentração no equilíbrio) foi então obtida pela extrapolação da curva analítica correspondente, como está exemplificado na Figura 11;

6) A quantidade de pesticida adsorvida (x/m , $\mu\text{g g}^{-1}$) pelas amostras de sedimentos foi calculada pela diferença entre as concentrações no equilíbrio (C_e / $\mu\text{g mL}^{-1}$) e as concentrações iniciais utilizadas para o procedimento de adsorção.

Os valores de concentrações determinados nas soluções em equilíbrio e as quantidades adsorvidas foram utilizados para a confecção das isotermas de adsorção de Freundlich.

Figura 11: Curva teórica ilustrativa do cálculo da adsorção

3.7.6. Preparo das Amostras de Águas Naturais

As medidas eletroquímicas foram realizadas diretamente com as amostras coletadas sem nenhum tratamento prévio ou separações. As curvas analíticas foram obtidas adicionando-se quantidades conhecidas dos pesticidas no eletrólito preparado diretamente com a água coletada.

Para a realização das curvas de recuperação, uma quantidade conhecida do composto em estudo foi adicionada ao eletrólito de suporte preparado com água coletada. A seguir, utilizando-se o método de adição de padrão, foram realizados os testes de recuperação. As medidas foram feitas em triplicatas para os três pontos de amostragens. Os experimentos foram realizados em soluções previamente desoxigenadas durante 3 minutos com nitrogênio superseco. Antes da análise, os valores de pHs das amostras foram medidos e acertados para o pH de trabalho, previamente estabelecido, visando à obtenção da máxima sensibilidade da técnica analisada de acordo com a metodologia previamente definida de SWV.

3.7.7. Estudo de fotodegradação dos pesticidas em águas naturais e sedimento

Os experimentos foram realizados para se avaliar a taxa de fotodegradação dos pesticidas dissolvidos tanto em eletrólito preparado com água do Milli-Q quanto com água do Rio Mogi-Guaçu. Utilizando-se da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV) para determinar-se a diminuição do sinal analítico dos pesticidas com o tempo de exposição à luz solar.

3.7.7.1. Procedimentos de exposição

Foram preparadas três soluções de $0,065 \text{ mg L}^{-1}$ dos pesticidas em amostras de água de rio coletadas nos três pontos do estudo e três soluções em água Milli-Q (50 ml colocadas em erlenmeyers de 125 mL), devidamente tampadas. Utilizaram-se as concentrações de $5,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para Ametrina e de $6,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para Atrazina.

Inicialmente, antes da exposição das amostras à radiação solar,

1) retirou-se um volume de 10mL de cada amostra que foram transferidos para a cela eletroquímica. Estas amostras são representadas como(t_0). tempo inicial (zero).

2) depois de expostas á radiação solar, retirou-se um volume de 10 mL de cada solução, após 7 e 32h as quais foram transferidas para a cela eletroquímica e submetidas às determinações por SWV.

Antes das análises, os valores de pHs das amostras foram medidos e acertados para aquele previamente estabelecido, visando à obtenção da máxima sensibilidade da técnica analisada de acordo com a metodologia previamente definida de SWV.

Os sinais analíticos obtidos por SWV, para amostras serão comparados com aqueles após o tempo de exposição ao sol.

3.7.7.2 Sedimento

Foram pesados 40 g de amostras de sedimento seco e misturou-se 0,65 g dos pesticidas em três potes de 100 mL cada. Foram deixados em contato com a radiação solar por 20 e 48 dias. Após a exposição à radiação, foram pesados 2,0 g de sedimento (colocadas em erlenmeyers de 125 mL), adicionando-se 20 mL de solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹. As amostras foram submetidas à agitação por 4 horas sob temperatura ambiente. As amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 15000 rpm a temperatura de 20 °C. Um volume de 10 mL foi retirado da solução sobrenadante de cada amostra. As amostras foram submetidas às análises como no item anterior.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos com eletrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE) em que são propostas metodologias para as determinações eletroanalíticas de Ametrina e Atrazina, em águas puras Milli-Q e em amostras de água natural, adsorção em amostras de sedimento e a fotodegradação em amostra de água natural e amostra de sedimento. Além destas são apresentadas e discutidas as comparações das técnicas de voltametria de onda quadrada (SWV) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-UV) em determinações de limites de detecções, limites de quantificações, repetibilidades, reprodutibilidades e a sensibilidade das técnicas.

4.1. Estudo eletroquímico e determinação eletroanalítica da Ametrina e Atrazina

4.1.1. Variação do eletrólito de suporte da Ametrina e Atrazina

A Figura 12 mostra os resultados realizados em eletrólitos de suporte preparado com soluções de sulfato de sódio e cloreto de cálcio contendo $5,18 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de **Ametrina (A)** e $6,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de **Atrazina (B)** com $f = 100$ s⁻¹; $a = 50$ mV; $\Delta E_s = 3,0$ e $10,0$ mV em pH = 3,0 e 2,3. No eletrólito de CaCl₂ se obteve uma melhor resposta voltamétrica, representada por uma intensidade de corrente de pico maior, o qual pôde ser melhor utilizado para fins analíticos, em concordância com o recomendado pela literatura para estudos de adsorção em solo [6].

Figura 12 : Correntes resultantes dos voltamogramas de onda quadrada para **(A) Ametrina** em solução $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** em solução $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (1) e CaCl_2 (2), $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ $f=100 \text{ s}^{-1}$; $a= 50 \text{ mV}$; $\Delta E_s= 3,0$ e $10,0 \text{ mV}$ em $\text{pH} = 3,0$ e $2,3$

4.1.2. Influência do pH do meio

Para o desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica, é importante a otimização dos parâmetros que possam influenciar na resposta voltamétrica. Assim, foram realizados estudos da influência do pH na resposta voltamétrica para ambos os pesticidas. Os voltamogramas da Ametrina e Atrazina estão apresentados na Figura 13 para diferentes valores de pH, ajustados com solução H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrólitos foram preparados a partir de uma solução estoque de Ametrina de $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e Atrazina de $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dissolvidos em uma mistura de água e etanol 10%v/v e metanol 20%v/v, respectivamente, para assegurar a solubilidade dos pesticidas. Os potenciais e as intensidades das correntes de pico de redução mostraram-se dependentes do pH do meio. A dependência da intensidade da corrente de pico em função do pH do meio está apresentada para os dois pesticidas nas Figuras 13 e 14. O pH de trabalho escolhido para Ametrina foi de

3,0 e para Atrazina foi 2,3 por apresentarem uma intensidade de corrente de pico e melhor perfil voltamétrico.

Os resultados apresentados na Figura 13 (A) para Ametrina mostram que avaliação da concentração hidrogeniônica mostrou pouco efeito para a Ametrina, sendo a melhor resposta obtida em pH = 3,0. Já para Atrazina, a Figura 13(B) mostra que o pH 2,3 é o mais indicado para a maximização do sinal analítico. Estes valores de pH correspondem aos pKa das moléculas dos pesticidas.

Figura 13: Voltamograma de onda quadrada de **(A) Ametrina** solução de $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** para solução de $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em função da variação do pH do meio $f=100 \text{ s}^{-1}$; $a=50 \text{ mV}$; $\Delta E_s=2,0$ e $10,0 \text{ mV}$

Figura 14: Variação da intensidade de corrente de pico para a redução da **(A) Ametrina** e **(B) Atrazina** em solução de pH de $CaCl_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Os valores das tangentes obtidas para Ametrina e Atrazina permitem determinar a relação entre o número de prótons incorporados na molécula e o número de elétrons transferidos representada pela equação 16 de Nernst [66] a $25^\circ C$ (**Figuras 15**).

$$E \equiv E^\circ - \frac{0,0592}{N} \log \frac{PH_2}{[H]^Y} \quad [H] \quad \text{Equação 16}$$

Tomando, $\log P_{H_2}=0$, e Y sendo o número de prótons envolvidos na estequiométrica de reação:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592Y}{N} pH \quad [x+1]$$

Assim, as tangentes das retas anteriores:

$$\frac{\Delta E}{\Delta pH} = -\frac{0,0592Y}{N} = \text{tg} = 1,1 \text{ unidade por pH para Ametrina e } \text{tg} = 0,863$$

1 unidade por pH para Atrazina

permitem obter a relação Y/n . Assim, para uma redução de 1 elétron, são necessários 1 próton por molécula de Ametrina ou de Atrazina. Desta forma, pode-se concluir que as moléculas dos pesticidas estão protonadas (provavelmente nos nitrogênios dos grupos amina) em ambos os casos, previamente à etapa eletroquímica de reduções.

Figura 15: Variação da potencial de pico versus o pH para **(A) Ametrina** e **(B)** para **Atrazina** (dados extraídos da Figura 14)

4.1.3 Componente de corrente

A Figura 16 apresenta as componentes de correntes da SWV para a redução da Ametrina e Atrazina nas condições da Figura 14, com os valores ótimos de pH obtidos. Observa-se que as correntes resultantes são praticamente coincidentes com as correntes diretas e que as correntes reversas não apresentam pico. Este comportamento é típico de processos totalmente irreversíveis com os observados para os dois pesticidas estudados.

Figura 16: Voltamograma de onda quadrada com diferentes componentes de corrente para **(A) Ametrina**, na concentração de $5,18 \times 10^{-4}$ e para **(B) Atrazina**, na concentração de $6,50 \times 10^{-4}$ em ($a = 50$ m V, $\Delta E_s = 2$ m V e 10 m V em solução de CaCl_2 $0,01$ mol L^{-1} pH = 3,0 e 2,3).

4.1.4. Influência da frequência

A frequência da SWV é uma das mais importantes variáveis, isto porque, mantendo-se constante a concentração, é a frequência que determina a intensidade dos sinais e, conseqüentemente, a sensibilidade do método [34]. As análises possibilitam, ainda, uma observação do tipo de processo e do número de elétrons envolvidos na transferência eletrônica. Quando se realiza uma variação de frequência em uma dada análise, faz-se uma variação na velocidade com que a varredura de potencial é realizada e isto influencia intensamente os resultados finais. A Figura 17 apresenta os voltamogramas da onda quadrada obtidos para Ametrina e para Atrazina em função da variação da frequência. Observa-se que, com o aumento do valor da frequência, ocorre um aumento proporcional na intensidade de corrente e também um pequeno deslocamento dos potenciais de pico para regiões mais negativas.

Figura 17: Influência da variação das freqüências da onda quadrada no aspecto geral dos voltamogramas da **(A) Ametrina** na concentração de $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** na concentração de $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Freqüência 10 (1); 20 (2); 30 (3); 40 (4); 50 (5); 60 (6); 70 (7); 80 (8); 90 (9); 100 (10) s^{-1} nas condições: ($a = 50 \text{ m V}$, $\Delta E_s = 2 \text{ m V}$ e 10 m V em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{pH} = 3,0$ e $2,3$)

Escolheu-se a freqüência de 100 s^{-1} , em que se obteve um voltamograma bem definido, com maior intensidade de corrente de pico. Segundo a teoria proposta por Osteryoung [34,67], para sistemas totalmente irreversíveis, com processos controlados pela difusão das espécies, e com reagentes e/ou produtos adsorvidos, a intensidade de corrente varia linearmente com a freqüência de pulsos de potenciais. A Figura 18 mostra o comportamento da corrente de pico em função da variação da freqüência da onda quadrada para Ametrina e para Atrazina. Observou-se que os processos de redução da Ametrina e Atrazina sobre o eletrodo de mercúrio são irreversíveis, controlados por difusão, com reagentes e/ou produtos adsorvidos na superfície do eletrodo.

De acordo com os critérios descritos [68,69], para voltametria de onda quadrada, a dependência dos potenciais de pico com o logaritmo da freqüência, para

reações totalmente irreversíveis com reagentes e/ou produtos adsorvidos na superfície do eletrodo, está expressa na Equação 17.

$$\frac{\Delta EP}{\Delta \log f} = \frac{-2,3RT}{\alpha n F} \dots\dots\dots \text{Equação 17}$$

onde: R é a constante dos gases, T é a temperatura, α é o coeficiente de transferência eletrônica, n o número de elétrons envolvidos na reação eletródica e F a constante de Faraday.

Na Figura 19, está apresentado o comportamento do potencial de pico em função do logaritmo da frequência para Ametrina e para Atrazina. Observou-se um comportamento linear com inclinação de 0,052 para Ametrina. Aplicando-se a equação 16, calculou-se o valor de $\alpha n = 1,13$, considerando $\alpha = 0,5$. Pode-se postular que dois elétrons estão envolvidos no processo de redução. Já para Atrazina, o comportamento linear com inclinação de 0,064 e valor de $\alpha n = 1,83$, sugere que, para $\alpha = 0,5$ e dois elétrons estão envolvidos no processo de redução.

Figura 18: Dependência da corrente de pico com a frequência para a redução de **(A) Ametrina** e **(B) Atrazina** (dados extraídos da Figura 17)

Figura 19: Dependência do potencial de pico com o logaritmo da frequência da SWV, **(A)** para **Ametrina** e **(B)** para **Atrazina** (dados extraídos da Figura 17)

4.1.5. Influência da amplitude

A amplitude do pulso é um dos parâmetros a serem otimizados na utilização da SWV, pois, para sistemas totalmente irreversíveis, a sensibilidade analítica sofre grande influência com a variação da amplitude [34]. Ao se aumentar o valor da amplitude, de 10 até 50mV, observa-se um aumento nas intensidades das correntes de pico de redução da Ametrina e da Atrazina e um deslocamento dos respectivos potenciais de pico para valores mais positivos, como mostra a Figura 20, para Ametrina e para Atrazina.

Figura 20: Voltamogramas da onda quadrada em função da variação da amplitude 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) mV. ($f=100\text{ s}^{-1}$ $\Delta E_s=2\text{ mV}$ e 10 m V em solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} pH =3,0 e 2,3) **(A) Ametrina**, na concentração de $5,18 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina**, na concentração de $6,50 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 21 mostra o efeito da variação da amplitude na intensidade da corrente de pico para Ametrina e Atrazina em função das mudanças na amplitude dos pulsos de potenciais. Nesta Figura, houve um aumento linear até uma amplitude de 40 mV. Após este valor, o aumento não foi mais linear, tendendo a se tornar constante com o aumento da amplitude. Este comportamento está de acordo com a teoria da SWV, desenvolvida para sistemas totalmente irreversíveis com a espécie adsorvida na superfície do eletrodo. Esta teoria afirma que, para amplitudes acima de 50 mV, a corrente de pico é constante [34].

Figura 21: Dependência da Intensidade da corrente de pico com variação de amplitude da SWV, (f 100 s^{-1} $\Delta E_s = 2$ mV e 10 em solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} pH =3,0 e 2,3). **(A)** Ametrina, $5,18 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e **(B)** Atrazina, $6,50 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} .

4.1.6. Efeito do incremento de varredura

O incremento de varredura é importante, pois juntamente com a frequência, ele determina a velocidade efetiva da voltametria de onda quadrada. Com o aumento do incremento de varredura, deve ocorrer uma maior intensidade na corrente de pico e, conseqüentemente, uma melhora na sensibilidade do método [34]. Na Figura 22, estão apresentados os voltamogramas da variação do incremento de varredura (A) Ametrina e Atrazina.

A Figura 23 mostra a dependência do potencial e da intensidade da corrente de pico em função da variação do incremento de varredura. Observou-se que ocorreu um deslocamento dos potenciais de pico para valores mais negativos e um aumento significativo nas intensidades das correntes de pico. A partir dos resultados, optou-se por trabalhar com o valor $\Delta E_s = 2$ mV para Ametrina e $\Delta E_s = 10$ mV para a Atrazina.

Figura 22: Voltamograma de influência da variação do incremento de varredura da onda quadrada para **(A) Ametrina**, na $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina**, na $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Incrementos: 2 (1); 4 (2); 6 (3); 8 (4); 10 (5) mV com ($f = 100 \text{ s}^{-1}$ a = 50 mV, em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 3,0 e 2,3)

Figura 23: Efeito do incremento de varredura sobre as correntes de pico para **(A) Ametrina** $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com: a = 50 mV, $f = 100 \text{ s}^{-1}$.

4.1.7. Determinação da Curva analítica da Ametrina

Após estabelecidas as melhores condições para a determinação do pico de redução da Ametrina e da Atrazina, foram construídas curvas analíticas por adições de diferentes quantidades conhecidas de cada pesticida, separadamente, ao eletrólito de suporte em água pura, utilizando-se a SWV. Na Figura 24, mostram-se os voltamogramas de onda quadrada obtidos para Ametrina $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e Atrazina $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com os parâmetros em ($f = 100 \text{ s}^{-1}$ a = 50 mV, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 3,0 e 2,3). Observou-se que a intensidade de corrente de pico aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração e que não ocorre deslocamentos nos potenciais.

Figura 24: SWV para **(A) Ametrina** em diferentes concentrações: 0,0 (br); 1,03 (1); 2,07 (2); 3,10 (3); 4,14 (4); 5,18 (5); 5,68 (6); $6,65 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (7) e **(B) Atrazina** em diferentes concentrações: 0,0 (br); 1,94 (1); 3,91 (2); 5,85 (3); 7,81 (4); 9,95 (5); 11,70 (6); $13,36 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, a = 50 mV, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV, CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em pH = 3,0 e 2,3)

As curvas analíticas construídas estão representadas na Figura 25 em eletrólito preparado com água pura, como aqueles da Figura 42. Estas relações apresentaram linearidade para Ametrina no intervalo de $1,03$ a $7,21 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e para Atrazina no intervalo de $1,94$ a $13,36 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 25: Dependência da intensidade da corrente de pico com a concentração para **(A) Ametrina** $5,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** $6,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ m V}$, $\Delta E_s = 2$ e 10 m V , CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ e $2,3$

Os valores dos coeficientes de correlação (r) destas curvas, o desvio padrão da média de 10 brancos (S_b), a inclinação da curva de analítica (S), o valor do limite de detecção (LD), o valor de limite de quantificação (LQ), a sensibilidade analítica, repetibilidade, reprodutibilidade e recuperação com a técnica SWV estão apresentados na Tabela 2 e foram calculados como na parte experimental.

Tabela 2: Resultados experimentais da regressão linear e testes analíticos da curva analítica, utilizando a técnica de SWV para Ametrina e Atrazina.

Parâmetros	Ametrina SWV	Atrazina SWV
r^2	0,999	0,997
S_b (μA)	0,28	0,61
S ($A / mol L^{-1}$)	0,90	0,34
LD ($\mu g L^{-1}$)	2,12	1,16
LQ ($\mu g L^{-1}$)	7,06	3,90
Repetibilidade %	3,26	1,94
Reprodutibilidade %	2,21	1,72
Recuperação %	97,86	98,77

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram uma curva analítica com maior sensibilidade para a determinação da Ametrina ($s = 0,90 A / mol L^{-1}$). Vários fatores podem contribuir para este resultado, ou seja, (a) número de elétrons transferidos e as moléculas dos consideravelmente diferentes mecanismos; (b) processos de adsorção facilitado para a Ametrina; (c) velocidades das reações das transferências eletrônicas distintas; (d) influência de interferentes das respectivas soluções. Com os resultados obtidos neste trabalho, é difícil optar por uma das possibilidades acima. Entretanto, os itens (b) e (c) são os mais prováveis.

Os valores de LD e LQ, determinados com o eletrólito de suporte preparado com água Milli-Q, estão abaixo dos valores recomendados e, assim, esta técnica analítica se mostra apropriada para a determinação de Ametrina e Atrazina.

Observam-se os valores obtidos de LQ para a Ametrina foi de $7,06 \mu\text{g L}^{-1}$ e para Atrazina o foi de $3,90 \mu\text{g L}^{-1}$. Sendo estes valores menores do que os da literatura, ou seja, $14,3 \mu\text{g L}^{-1}$ para Ametrina e para Atrazina $6,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e $12,4 \mu\text{g L}^{-1}$ [49,50]. Os valores obtidos LD para os dois pesticidas foram menores que o da literatura de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ [49,50,5].

Os valores obtidos da repetibilidade e reprodutibilidade, obtidas para os dois pesticidas, são bastante baixos e menores que o recomendado na literatura [58, 59,73]

Os resultados obtidos da recuperação indicam que é possível ter uma boa porcentagem de recuperação para Ametrina e Atrazina na faixa de concentração de estudo ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). O intervalo de recuperação média aceito deve estar entre 50-120%, sendo as metodologias propostas adequadas para aplicações em amostras de pesticidas de acordo com a literatura [50, 59, 73, 74]. As porcentagens de recuperação para a Ametrina e a Atrazina, observadas na literatura [49, 50], foram de 96,6% e 97,4% e 98,0% a bem próximo dos valores obtidos neste trabalho, de 97,86% e 98,74% para a Ametrina e a Atrazina, respectivamente.

4.1.8. Determinação cromatográfica líquida de alta eficiência (HPLC-UV)

As determinações cromatográficas, utilizando HPLC-UV, da Ametrina e Atrazina foram realizadas após a otimização do sistema. A fase móvel utilizada foi acetronitrila/água na proporção 70/30 v/v, com fluxo de 1 mL por minuto. O volume da injeção foi de $20 \mu\text{L}$ e o comprimento de onda monitorado foi de 222 nm para ambos substâncias.

As curvas analíticas foram obtidas pelo método de adição de padrão e os cromatogramas encontram-se na Figura 26, ambas com sua inserção da curva analítica, as quais mostram as dependências de área do pico em função das concentrações. Pode-se observar que os intervalos lineares para Ametrina foram de $0,4$ a $6,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e para Atrazina foram de $0,6$ a $10,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. O tempo de retenção observado para Ametrina foi de 14,4 minutos e para Atrazina de 7,2 minutos. Na Tabela 3, pode-se observar o coeficiente de correlação, desvio padrão, a sensibilidade da reta, o limite de detecção a limite de quantificação, repetibilidade, reprodutibilidade e recuperação.

Os limites de detecção da Ametrina e da Atrazina foram calculados pela equação descrita na parte experimental utilizando-se o desvio padrão do menor valor que intercepta o eixo y na curva analítica para uma média aritmética de 7 curvas. Os valores de LD para a Ametrina e a Atrazina encontram-se próximos àqueles recomendados pelo CONAMA, que é de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ [70] e pelo EPA ($3 \mu\text{g L}^{-1}$) em água potável, e pela ANVISA ($2 \mu\text{g L}^{-1}$) [71,72]. Foram ainda observados na literatura [49] os valores de LD ($1,75 \mu\text{g L}^{-1}$) e LQ ($5,8 \mu\text{g L}^{-1}$) bem próximos dos valores obtidos para Atrazina.

Figura 26: Cromatogramas para as diferentes concentrações de **(A) Ametrina:** 0,4 (1); 1,3 (2); 2,2 (3); 3,5 (4); 4,4 (5); 5,27 (6) e 6,59 (7) $\times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e para **(B) Atrazina:** 0,6 (1); 2,0 (2); 3,3 (3); 5,3 (4); 6,6 (5); 8,0 (6) e 10,0 (7) $\times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e as inserções: curva analítica para cada pesticida desenvolvido na solução composta na fase móvel acetronitrila /água (70:30, v/v)

Os resultados das sensibilidades foram bem satisfatórios para ambos os métodos das técnicas SWV e HPLC-UV. Os valores obtidos da repetibilidade e reprodutibilidade para Ametrina e Atrazina foram menores que o critério para validação de métodos para análises de resíduos de pesticidas dentro do laboratório [59,73]. Comparando as duas metodologias de HPLC-UV e SWV, observou-se que os resultados estão dentro do critério de validação.

Os limites de detecção e quantificação, determinados para os dois pesticidas, utilizando-se a cromatografia de alta eficiência foram bem próximos aos obtidos por voltametria de onda quadrada. Portanto, as duas técnicas podem ser usadas na detecção destes pesticidas em água. Os valores das porcentagens de recuperação estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 3: Resultados experimentais da regressão linear da curva analítica em eletrólito de suporte preparado com água purificada pelo sistema Milli-Q, utilizando as técnicas de HPLC para Ametrina e Atrazina.

Parâmetros	Ametrina HPLC-UV	Atrazina HPLC-UV
r^2	0,999	0,998
S_b (ua)	0,02	0,01
S (ua /mol L⁻¹)	0,86	0,47
LD (µg L⁻¹)	2,69	1,37
LQ (µg L⁻¹)	9,01	10,62
Repetibilidade %	6,81	4,35
Reprodutibilidade %	5,88	4,14
Recuperação %	92,34	97,23

Tabela 4: Resultados das curvas de recuperação obtidos para Ametrina e Atrazina utilizando as técnicas de SWV e HPLC-UV em água Milli-Q.

Amostras	Adicionado (10⁻⁶mol L⁻¹)	Recuperado (10⁻⁶mol L⁻¹)	Recuperação(%)
Ametrina (SWV)	3,26	3,19	97,86
Atrazina (SWV)	3,26	3,22	98,77
Ametrina (HPLC)	3,26	3,01	92,34
Atrazina (HPLC)	3,26	3,17	97,23

Os resultados de recuperação para os pesticidas Ametrina e Atrazina, utilizando a técnica de HPLC – UV, foram excelentes para a Ametrina (92,34%) e para a Atrazina (97,23%), validando assim esta técnica analítica.

4.2. Análises em amostras de águas naturais do rio Mogi-Guaçu

A metodologia proposta foi aplicada às amostras de águas naturais coletadas em três pontos do rio Mogi-Guaçu. Foram determinadas as características físicas e químicas das amostras e construídas as curvas de trabalho utilizando-se os parâmetros otimizados para os dois pesticidas. Desta foram obtidos os limites de detecção, de quantificação e as porcentagens de recuperação.

4.2.1. Caracterização física e química das amostras naturais do rio Mogi-Guaçu

Com o objetivo de resgatar as características limnológicas dos trechos amostrados expondo as condições do sistema fluvial, foram determinados os valores de parâmetros de qualidade da água, potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica, oxigênio dissolvido (OD), temperatura (T) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) que estão apresentados na Tabela 5. Todos os parâmetros foram determinados no laboratório de Limnologia do Núcleo de Estudos em Ecossistemas Aquáticos (NEEA) do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA/SHS/EESC/USP).

Os valores de temperatura da água acima de 25⁰ C, observados nos pontos de coleta têm forte influência da profundidade amostrada e o período do dia. Outros fatores também influenciam na variação da temperatura da água, como latitude, altitude, estação do ano, fluxo da água e alguns tipos de despejos industriais. A temperatura desenvolve um papel importante no meio aquático, condicionando as influências de uma série de parâmetros físico-químicos, tensão superficial, calor específico, constante de ionização e o calor latente de vaporização.

Tabela 5: Parâmetros físicos e químicos obtidos em tempo real nos pontos de coleta do rio Mogi-Guaçu.

Parâmetros	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
T (°C)	25,0	26,0	26,0
Condutividade(μS/cm)	50	98	97
OD (mg L ⁻¹)	7,5	7,8	7,6
DBO _{5dias} (mg L ⁻¹)	7,3	7,3	7,3
pH	7,2	7,2	7,2

A temperatura, como fator natural, influencia diretamente sobre os vários tipos de organismos, sendo que estas variações de temperatura estão ligadas à economia de oxigênio, gás carbono, ao teor de carbonato e ao pH [75].

Em geral, considera-se que quanto mais poluídas estiverem as águas, maior será a condutividade em função do aumento do conteúdo mineral. A condutividade da água é uma das variáveis mais importantes, porque pode fornecer valiosas informações tanto sobre o metabolismo do ecossistema aquático como sobre os fenômenos que ocorram na bacia de drenagem [76].

Os valores de condutividade nos pontos amostrados variaram de 50 e 98 μS/cm, muito próximos do limite superior esperado para águas naturais, que é de 10 a 100 μS/cm (CETESB,1995). Os valores de condutividade observados nos pontos 2 e 3 provavelmente refletem a influência das atividades agrícolas nas margens e a montante, como também emissões de efluentes industriais e esgotos urbanos, os quais promovem a elevação das concentrações de íons, aumentando a condutividade elétrica.

O oxigênio dissolvido é um dos gases mais importantes na dinâmica e na caracterização de ecossistemas aquáticos. Os valores de oxigênio dissolvido observados nos pontos de coleta foram praticamente iguais, variando de 7,5 a 7,8 mg L⁻¹. Esses valores são considerados adequados para a manutenção da vida aquática, segundo os limites estabelecidos pela Resolução 357/05 CONAMA [70].

A demanda bioquímica de oxigênio refere-se à matéria orgânica mineralizada por atividade microbiana, a qual é calculada medindo-se o consumo de oxigênio de uma amostra, após 5 dias de incubação. Esta medida de matéria orgânica pode ser utilizada para inferir o grau de eutrofização/poluição de um sistema aquático.

Em águas naturais com baixos níveis de nutrientes, a DBO pode não ultrapassar 5 mg L⁻¹. Ao contrário, em águas com níveis altos de nutrientes, como águas que recebem esgotos domésticos, a DBO pode variar de 100 a 300 mg L⁻¹. Os valores de DBO são utilizados pela CETESB para classificar águas consideradas mais ou menos poluídas. Águas com teores de DBO inferiores a 4 mg L⁻¹ são consideradas mais limpas e águas com DBO superior a 10 mg L⁻¹ são consideradas mais poluídas CETESB, (1995) [77].

Dessa forma, a DBO obtida nos pontos de coleta de 7,3 mg L⁻¹ define esses trechos do rio como apresentando poluídas.

Quanto aos valores de pH, a grande maioria dos corpos d'água continentais tem pH variando entre 6 e 8. No entanto, pode-se encontrar ambientes mais ácidos ou mais alcalinos. Ecossistemas que apresentam freqüentemente valores baixos de pH têm elevadas concentrações de ácidos orgânicos dissolvidos, além de fornecer indício da ausência de substâncias tamponadoras (bicarbonato e carbonato) [78].

O valo de pH influi na distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, além de contribuir para um maior ou menor grau de

solubilidade das substâncias e de definir o potencial de toxicidade de vários elementos.

4.2.2 Aplicação da metodologia eletroanalítica para a determinação dos pesticidas em água do rio Mogi-Guaçu

Foram determinadas as curvas analíticas, construídas pela adição de solução padrão ao eletrólito de suporte preparado com as amostras de água do rio. As Figuras 27, 28 e 29 mostram os voltamogramas obtidos para as três amostras do rio Mogi-Guaçu. Observou-se que ocorreu uma pequena diminuição nas intensidades de correntes de pico, da curva analítica em relação àquela obtida com água pura mostrada nas Figuras 27, 28 e 29.

Isto foi devido, provavelmente, aos interferentes que se encontram presentes em afluentes naturais como matéria orgânica e microrganismos, além de outros compostos orgânicos.

Os coeficientes de correlação variaram entre 0,996 e 0,998, para a Ametrina e iguais a 0,998 para a Atrazina, indicando bom ajuste linear para os três pontos.

Figura 27: SWV para **(A) Ametrina** em diferentes concentrações:(0) branco; (1) 0,77; (2) 1,55; (3) 2,33; (4) 2,59; (5) 3,35; (6) $3,89 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** (0) (branco; (1) 1,94; (2) 3,91; (3) 5,85; (4) 7,81; (5) 9,95; (6) $11,70 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ m V}$, $\Delta E_s = 2$ e 10 m V , $\text{CaCl}_2 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e (B) 2,3)

Figura 28: SWV para **(A) Ametrina** em diferentes concentrações:(0) branco; (1) 0,77; (2) 1,55; (3) 2,33; (4) 2,59; (5) 3,35; (6) $3,89 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** (0) (branco; (1) 1,94; (2) 3,91; (3) 5,85; (4) 7,81; (5) 9,95; (6) $11,70 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ m V}$, $\Delta E_s = 2$ e (B) 10 m V , $\text{CaCl}_2 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e 2,3 (B)

Figura 29: SWV para **(A) Ametrina** em diferentes concentrações: (0) branco; (1) 0,77; (2) 1,55; (3) 2,33; (4) 2,59; (5) 3,35; (6) $3,89 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** (0) (branco; (1) 1,94; (2) 3,91; (3) 5,85; (4) 7,81; (5) 9,95; (6) $11,70 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1}$ ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2$ e (B) 10 mV , CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3 \text{ B}$)

A partir dos voltamogramas de onda quadrada foram construídas as curvas analíticas para ambos os pesticidas em eletrólito preparado com água coletada nos três pontos em estudo. As curvas analíticas obtidas encontram-se na Figura 30. Notou-se que o comportamento foi linear com tangente única para os pontos 1 e 2 para o pesticida Ametrina. Assim, a transposição das condições de laboratório para a água do rio introduz, na célula eletroquímica, características desta solução, principalmente ácidos húmicos e fúlvicos, assim como compostos orgânicos principalmente poluentes e inorgânicos. Todos esses componentes podem ter diferentes efeitos na superfície do eletrodo, sofrendo processos como adsorção, interações diversas com as moléculas dos reagentes e/ou produtos, alterações de pH, viscosidades etc. Estes efeitos se refletem na sensibilidade do método analítico alterando a tangente da curva de trabalho. A identificação e individualização desses processos estão bem além dos objetivos deste trabalho.

Figura 30: Curvas analíticas obtidas para **(A) Ametrina** e para **(B) Atrazina** nas diferentes amostras de água do rio Mogi-Guaçu. P1 (■), P2 (●) e P3 (▲) (dados extraídos das Figuras 27, 28 e 29)

Os resultados das regressões lineares, sensibilidade, desvio padrão relativo das curvas analíticas e os valores de LD e LQ para Ametrina e Atrazina utilizando a SWV, encontram-se nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6: Resultados experimentais das curvas analíticas obtidas para as amostras de água do rio Mogi-Guaçu, utilizando a técnicas de SWV para o pesticida Ametrina.

Parâmetros	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
r	0,997	0,998	0,997
S_b (A)	0,71	0,52	0,65
S (A /mol L⁻¹)	0,26	0,23	0,15
LD (µg L⁻¹)	18,62	15,41	29,54
LQ (µg L⁻¹)	62,07	51,38	98,49

Tabela 7: Resultados experimentais das curvas analíticas obtidas para as amostras de água do rio Mogi-Guaçu, utilizando a técnica de SWV para o pesticida Atrazina.

Parâmetros	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
r²	0,998	0,998	0,998
S_b (A)	0,68	0,66	0,57
S (A /mol L⁻¹)	0,71	0,87	0,69
LD (µg L⁻¹)	6,19	4,90	5,34
LQ (µg L⁻¹)	20,65	16,36	17,81

Os valores de LD e LQ obtidos para águas naturais estão de acordo com os esperados, e, comparados com os resultados obtidos anteriormente para água pura Milli-Q, estão de acordo com a resolução 357/05 do CONAMA (10 µg L⁻¹) para água naturais, ANVISA e EPA [70, 71,72]. Os valores de LD para Ametrina foram maiores do que para Atrazina (15,41 e 29,54 µg L⁻¹ e 4,90 a 6,19µg L⁻¹, respectivamente).

Estes valores estão abaixo dos recomendados para águas naturais, ou seja, de 3 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Environmental Protection Agency–EPA) [70].

O valor de LD para a Atrazina foi menor do que o observado na literatura por Vaz [5], que utilizou a técnica de VPD e detectou valores de LD de 13 e 16 ppb. Os limites de detecção para águas naturais estão dentro de uma faixa de interesse para aplicações da metodologia em estudos de ciências ambientais. Sendo assim, a Ametrina se enquadra dentro dessas faixas por ser da mesma classe das s-triazinas.

Após a obtenção das curvas analíticas, foram realizados os testes de recuperação. Para cada ponto de coleta no rio Mogi-Guaçu foram feitas três determinações e obtida a média dos resultados, com o objetivo de observar o quanto se recupera de pesticidas que adsorvem, para, então, avaliar como os interferentes orgânicos e inorgânicos presentes nas amostras poderiam afetar nas análises. Os resultados encontram-se na Tabela 8 para a Ametrina e Tabela 9 para a Atrazina.

Tabela 8: Curvas de recuperação da Ametrina obtidas nos três pontos de coletas da água do rio Mogi-Guaçu, utilizando a técnicas de SWV.

Amostras	Adicionado (10^6 mol L^{-1})	Recuperado (10^6 mol L^{-1})	Recuperação(%)
Ponto 1	2,67	2,63	98,50
Ponto 2	2,67	2,61	97,75
Ponto 3	2,67	2,62	98,12

Tabela 9: Curvas de recuperação da Atrazina obtidas nos três pontos de coletas da água do rio Mogi-Guaçu, utilizando a técnicas de SWV.

Amostras	Adicionado ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$)	Recuperado ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$)	Recuperação(%)
Ponto1	2,50	2,47	98,80
Ponto 2	2,50	2,43	97,20
Ponto 3	2,50	2,45	98,00

Os resultados obtidos da recuperação da Ametrina e Atrazina indicam que é possível ter uma boa porcentagem de recuperação na faixa de concentração de estudos de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. O intervalo de recuperação aceito deve estar entre 50-120%, sendo as metodologias propostas adequadas para aplicações em amostras de pesticidas de acordo com a literatura [59,73,74]. Como as porcentagens de recuperação foram bastante elevadas, a metodologia eletroanalítica apresentada aqui não é muito sensível ao efeito dos interferentes presentes, possibilitando assim o seu emprego para a determinação destes pesticidas em águas naturais.

4.3. Estudo de fotodegradação do pesticida Ametrina em água natural e sedimento do rio Mogi-Guaçu

4.3.1. Em água natural

Os voltamogramas de SWV em amostras de água de rio e água Milli-Q, com $0,065 \text{ mg L}^{-1}$ de Ametrina e Atrazina, em função do tempo de exposição à radiação solar, com o eletrólito preparado com água coletada nos três pontos de amostragens, são apresentados nas Figuras 31, 32, 33 e 34.

Observam-se nas Figuras 32 e 33 as respostas voltamétricas para as soluções de Ametrina e Atrazina nas amostras da água do rio nos tempos iniciais (0), 7 e 32 horas de exposição à radiação solar para água coletada nos três pontos de coletas.

Figura 31 mostra os voltamograma de onda quadrada obtidos com as soluções Ametrina e Atrazina na amostra de água Milli-Q (sem radiação e com radiação solar) em função do tempo (tempo inicial (0), 7 e 32 horas).

Figura 31: Voltamogramas de onda quadrada para **(A) Ametrina** em $5,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** em $6,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em água Milli-Q em função do tempo de radiação solar 0,0 (br); (1) água Milli-Q no tempo inicial (zero) sem radiação solar (2); água Milli-Q após 7 horas com radiação solar e (3); água Milli-Q após 32 horas ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$.(A) e $2,3$ (B)

Figura 32: Voltamogramas de onda quadrada para **(A) Ametrina** em $5,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** em $6,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo de exposição à radiação solar com água coletada no ponto 1. 0,0 (br); (1) no tempo inicial (zero) sem radiação solar; (2) após 7 horas com radiação solar e (3) após 32 horas ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ (B)

Figura 33: Voltamogramas de onda quadrada para **(A) Ametrina** em $5,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** em $6,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo de exposição à radiação solar com água coletada no ponto 2. 0,0 (br); (1) no tempo inicial (zero) sem radiação solar; (2) após 7 horas com radiação solar e (3) após 32 horas ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A). e $2,3$ (B).

Figura 34: Voltamogramas de onda quadrada para **(A) Ametina** em $5,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** em $6,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo de exposição à radiação solar com água coletada no ponto 3. 0,0 (br); (1) água do rio após 32 horas com radiação solar, (2) água do rio no tempo inicial (zero) sem radiação solar e para ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A). e $2,3$ (B)

Na Tabela 10, são mostrados os valores das correntes de pico e as porcentagens de fotodegradação das amostragens e a Figura 35 mostra o gráfico da porcentagem de degradação versus o tempo de exposição à radiação solar

Tabela 10: Resultados obtidos com a fotodegradação dos pesticidas Ametrina e Atrazina nas diferentes condições de eletrólito estudadas.

Tempo (H)	Milli-Q	Ponto1	Ponto 2	Ponto 3
Ametrina	Correntes de pico (μA)			
0	5,30	4,32	4,20	4,14
7	4,95	3,65	3,45	3,72
32	4,29	3,10	2,20	2,86
	Porcentagens de decaimento (%)			
0	100,0	100,00	100,00	100,00
7	6,60	15,51	17,86	10,15
32	19,10	28,24	47,62	30,92
Atrazina	Correntes de pico (μA)			
0	5,52	5,49	5,01	5,42
7	4,79	4,83	4,02	4,75
32	3,45	2,97	2,70	3,44
	Porcentagens de decaimento (%)			
0	100,0	100,00	100,00	100,00
7	13,78	12,02	19,76	12,36
32	37,50	45,9	46,10	36,53

O decaimento da corrente de pico de redução da Ametrina e da Atrazina, com a exposição à luz solar, variou conforme o ponto de coleta da água do rio Mogi-Guaçu. Assim, para a Ametrina as porcentagens de decaimento de corrente após 32 horas de exposição foram de 19,10% (água do Milli-Q); 28,24% (ponto 1); 47,62% (ponto 2) e 30,92% (ponto 3). Assim, observa-se que a decomposição pela exposição à luz solar é mais intensa em água coletada no ponto 2, comportamento também observado para a Atrazina (37,50%; 45,90%; 46,10% e

36,53% nas amostras com água Milli-Q, ponto 1, ponto 2 e ponto 3, respectivamente).

Este comportamento sugere que na água obtida no ponto 2 existem substâncias que desestabilizam as moléculas dos pesticidas, aumentando a eficiência da foto decomposição.

A presença de microrganismos que promovessem uma degradação biológica simultânea foi descartada, pois amostras conservadas pelo mesmo tempo, na ausência da luz, não demonstraram uma diminuição significativa das respectivas correntes de pico.

Além disto, qualquer interação entre os interferentes em solução (não necessariamente poluentes, como, por exemplo, ácidos húmico e fúlvico, metais, etc.) com a superfície do eletrodo já está considerada na medida do tempo zero, cuja corrente de pico foi conservada como 100% em cada caso.

Assim, conclui-se que, interferentes presentes em maior concentração no ponto 2, aceleram a fotodegradação de ambos os pesticidas. O ponto 2 foi caracterizado, interiormente, como o de maior conteúdo de matéria orgânica como mostra a Tabela 11 e de menor conteúdo de areia. Não existem dados sobre influência da areia na adsorção de pesticidas, porém a interação dessas moléculas com a matéria orgânica é bem conhecida [5]. Assim, provavelmente, a ligação das moléculas de Ametrina e Atrazina com sítios das moléculas de ácidos húmicos e fúlvicos promove alongamentos das ligações químicas e uma desestabilização das moléculas, facilitando a sua fotodecomposição. Este aspecto é bastante positivo pois indica uma condição otimizada de remoção dos pesticidas do meio ambiente. Resta

ainda identificar os produtos da fotodegradação. Até, o principal produto da degradação química e fotoquímica da Atrazina é a hidroxiatrazina, muito menos tóxico [5]. Para a Ametrina, não existe qualquer referência na literatura. Este deverá ser um tema para futuros trabalhos.

A Figura 35 apresenta as curvas de decaimento das correntes de pico relacionadas na Tabela 10 com o tempo de exposição à luz solar.

Figura 35: As porcentagens de fotodegradação em solução de $5,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de (A) Ametrina e (B) Atrazina em solução de $6,02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ preparada em água Milli-Q e água do rio Mogi-Guaçu(dados extraído da Tabela12)

4.3.2. Em sedimento

Para valores das caracterizações granulométricas, matéria orgânica e tipo de argila (muscovita, gibsita, vermiculita, haloisita, quartzo e kaulinita) para os três pontos de amostras em sedimento estudado estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Caracterizações granulométricas, matéria orgânica e tipos de argila (muscovita, gibsita, vermiculita, haloisita quartzo e kaulinita) para os três pontos de amostras de sedimento.

Amostra	MO%	Argila%	Silte%	Areia%	*Tipode Argila
P1	6,8	19,0	14,0	60,2	M,GI,V,H,Q,K
P2	15,1	20,8	16,3	47,8	M,GI,V,H,Q,K
P3	5,4	15,7	12,3	66,6	M,GI,V,H,Q,K

* (M): muscovita; (GI): gibsita; (V): vermiculita; (H): haloisita; (Q): quartzo; (K):caulinita

Para se observar o efeito das interações das moléculas dos pesticidas com os ácidos húmicos e fúlvicos, adicionou-se uma quantidade de sedimento 2,0 g às soluções preparadas anteriormente e foram feitas novas exposições à luz solar, agora com as soluções contendo 0,65 mg L⁻¹ de Ametrina ou de Atrazina.

As Figuras 36-38 mostram os comportamentos voltamétricos dos pesticidas antes e após as exposições. As condições experimentais estão descritos nas legendas das Figuras.

Figura 36: Voltamogramas de onda quadrada para **(A) Ametina** em $1,42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** em $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no sedimento do rio no tempo inicial (zero) sem radiação solar, nos três pontos de coletas (1) P1, (2) P2 e (3) P3 em ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A). e $2,3$ (B)

Figura 37: Voltamogramas de onda quadrada **(A) Ametina** em $1,42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** em $4,63 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no sedimento do rio no tempo de 20 dias com radiação solar, nos três pontos de coletas (1) P1, (2) P2 e (3) P3 em ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ (B)

Figura 38: Voltamogramas de onda quadrada **(A) Ametina** em $1,42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e **(B) Atrazina** em $4,63 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no sedimento do rio no tempo de 48 dias com radiação solar, nos três pontos de coletas (1) P1, (2) P2 e (3) P3 com ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e 10 mV , em $\text{CaCl}_2 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 3,0$ (A) e $2,3$ (B).

A Tabela 12 mostra os valores obtidos das correntes de pico referentes aos pontos de amostragens do sedimento do Rio Mogi-Guaçu. Observa-se que os valores de correntes de pico no tempo inicial (0) foram maiores que aqueles observados após a exposição solar nos tempo de 20 e 48 dias para Ametrina e Atrazina. Os valores obtidos após exposição solar no tempo de 48 dias mostraram uma diminuição nas correntes de pico para os três pontos de amostras.

Entretanto, os resultados relatados na Tabela 12 foram expressivos. O acréscimo de sedimento na solução exposta à luz solar provocou comportamentos bastante diferenciados para os pesticidas Ametrina e Atrazina.

Apesar da exposição muito mais prolongada nos experimentos com sedimentos, a Ametrina não mostrou diferença quando comparada com aqueles

resultados mostrados na Tabela 10, para as soluções preparadas com água do rio Mogi-Guaçu. A porcentagem de degradação ficou em torno de 30%.

Tabela 12: Resultados experimentais de corrente de pico após a exposição à luz solar da solução de $1,42 \times 10^{-4}$ de Ametrina e $1,50 \times 10^{-4}$ de Atrazina solução na presença dos sedimentos.

Tempo (Dias)	Ponto1	Ponto 2	Ponto 3
Ametrina	Correntes	de pico (μA)	
0	6,86	4,95	3,73
20	5,34	4,71	3,71
48	4,68	3,33	2,85
Porcentagens de decaimento			
	(%)		
0	100,00	100,00	100,00
20	22,16	4,85	0,51
48	31,78	32,72	23,59
Atrazina	Correntes	de pico (μA)	
0	2,71	1,95	1,75
20	1,62	0,79	1,23
48	0,80	0,27	0,61
Porcentagens de decaimento			
	(%)		
0	100,00	100,00	100,00
20	40,22	59,50	29,71
48	70,50	86,15	65,14

Os resultados de Ametrina em tempo zero não mostram qualquer inibição com a presença do sedimento, ficando os valores das correntes de pico, até superiores àqueles da Tabela 10.

Já para a Atrazina a diferença foi marcante. Não só os valores para tempo zero o mostraram inibição (indicando forte interação das moléculas do pesticida com os dos sedimentos), como foi comparativamente elevadas, ficando em torno de 75%. Em outras palavras, a luz solar foi eficiente para decompor Atrazina em 20- 48 dias nesta condição experimental com a presença do sedimento do rio.

Este resultado, bastante interessante em relação aos problemas ambientais causados pela Atrazina, confirma a interação da molécula com os componentes do sedimento (ácidos húmico e fúlvico, matérias orgânicas, metais e íons) que ativam a decomposição fotolítica da molécula.

Este resultado pode ser considerado como a contribuição importante desta tese. A Figura 39 mostra as relações de degradação com o tempo de exposição para dados da Tabela 12.

Figura 39: As porcentagens de degradação em solução de $1,43 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de (A) Ametrina e (B) Atrazina em solução de $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ preparado em sedimento do Rio Mogi-Guaçu nos três pontos de coleta (dados extraídos da Tabela 11).

Segundo Miyazawa et al [79] a degradação da Atrazina gera o principal produto, que é a hidroxiatrazina, cuja formação é decorrente da substituição do cloro, no carbono do anel benzênico, por uma hidroxila. Harris, 1967 citado por [79]. A hidroxiatrazina formou-se em maior porcentagem no sedimento, cujo pH 4,6 GH (Gley Húmico) é mais ácido que o pH do solo LVE (Solo Vermelho Escuro), pH 5,4, condições que comprovadamente favorecem a hidrólise de cloroatrazinas e um aumento de seu metabólito, principalmente da hidroxiatrazina [79].

Segundo Vaz [5], uma das maiores dificuldades encontradas na eletroanálise de pesticidas é assegurar que os produtos de degradação não-fitotóxicos não interfiram nas medidas. A hidroxiatrazina é o principal produto de degradação química e fotoquímica da atrazina. A reação completa é alcançada após períodos de irradiação maiores que 90 minutos. Ainda segundo Vaz [5], a hidroxiatrazina é inativa eletroquimicamente, na região dos potenciais deste trabalho.

A taxa de degradação e a mobilidade dos pesticidas nos solos e sedimento dependerão do pesticida as suas propriedades físicas – químicas, como solubilidade em água e polaridade, e da sua composição química [80].

4.4. Estudos da adsorção dos pesticidas Ametrina e Atrazina no sedimento do rio Mogi-Guaçu

Os resultados obtidos de fotodegradação dos pesticidas Ametrina e Atrazina, após o acréscimo de sedimentos do rio Mogi-Guaçu à solução, foram, de certa maneira, surpreendentes, conforme relatado no item anterior.

Entretanto, a fotodegradação da Ametrina foi apenas ligeiramente influenciada pelo acréscimo de sedimento. A Atrazina mostrou um comportamento oposto. O acréscimo de sedimento provocou um significativo aumento na porcentagem de pesticida decomposto pela luz do sol, no mesmo intervalo de tempo. Com este resultado, torna-se interessante estudar as isotermas de adsorção de ambos os pesticidas no substrato do rio Mogi-Guaçu, para se tentar entender o efeito desta fotodecomposição.

Para isto, foram adicionados 20 mL de eletrólito composto de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , várias concentrações dos pesticidas, na faixa entre 0,1 a 0,6 mg L^{-1} e 2 g de sedimento em um erlenmeyer. Uma amostra de cada concentração de cada pesticida foi mantida sem o acréscimo do sedimento, durante todo o procedimento. Esta amostra é conhecida como testemunha.

As soluções contendo os pesticidas e os sedimentos foram agitados por 4 horas em uma mesa agitadora. Experimentos executados com diferentes tempos de agitações mostraram que, após 4 horas de agitação, não se observa mais variações nas quantidades adsorvidas.

Após este tempo, a solução foi separada por centrifugação e o pesticida contido no sobrenadante foi determinado por voltametria de onda quadrada no eletrodo de gotejante de gota suspensa de mercúrio.

4.4.1 Curvas de adsorção da Ametrina em sedimento

Os voltamogramas de onda quadrada nas soluções CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para as diversas concentrações $0,1$ a $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ de Ametrina em sedimento, após o equilíbrio (4h), estão apresentados na Figura 40. Nessa Figura, os voltamogramas das Figuras A, B e C foram obtidos pela adição de diferentes concentrações de Ametrina a um eletrólito preparado pela agitação de 4 horas, da solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ contendo sedimentos dos pontos de coleta P1 (A), P2 (B) e P3 (C), porém sem acréscimo prévio de pesticida. Após a agitação, a solução foi centrifugada e utilizada como o branco, para se investigar os efeitos de matriz.

Os voltamogramas de onda quadrada para Ametrina mostraram o mesmo perfil obtido anteriormente (Figura 24 A) em água pura do Milli-Q.

As curvas analíticas obtidas das correntes de pico dos três conjuntos da Figura 40 (A, B e C) estão apresentadas na Figura 41 (A, B e C).

Observa-se uma boa repetibilidade dos dados obtidos, sugerindo que os sedimentos dos três pontos de coleta não mostraram interferentes com distintos comportamentos. As tangentes das curvas analíticas foram determinadas como sendo ($b = 0,004$, $0,005$ e $0,005$) Estes valores, associados às respectivas sensibilidades das técnicas analíticas são, como esperado, menores que aquele obtido para água pura do Milli-Q ($b = 0,22$) e discutido anteriormente. Esta perda de sensibilidade é, provavelmente, associada à presença de substâncias orgânicas, como os ácidos húmicos e fúlvicos, no sedimento.

Estas curvas analíticas serão utilizadas para se calcular as concentrações de pesticida após a adsorção. Para o estudo de adsorção da Ametrina, amostras de 2g de sedimentos coletados no três pontos do rio Mogi-Guaçu foram adicionadas aos erlermeyers contendo as mesmas concentrações de Ametrina utilizada anteriormente (0,1 a 0,6 mg mL⁻¹). Após 4 horas de agitação, as soluções sobrenadantes foram analisadas por voltametria de onda quadrada e os resultados estão apresentados na Figura 40 (D, E e F).

Pode-se observar que as correntes de pico foram menores para estes voltamogramas, quando comparadas com os voltamogramas anteriores (A, B e C), obtidos com o mesmo procedimento, porém sem a adição de sedimento. Esta diminuição foi atribuída à adsorção da Ametrina nos sedimentos, com a conseqüente diminuição da sua concentração em solução.

Ao se graficar as novas correntes de pico, em função das concentrações iniciais de Ametrina, obtém-se as curvas lineares D, E e F da Figura 41. As diferenças observadas entre as correntes de pico das curvas A, B e C e D, E e F são as quantidades de Ametrina adsorvidas no sedimento. Estas diferenças podem ser transformadas em concentrações utilizando as curvas analíticas A, B e C. Estas duas concentrações, em solução e adsorvida no sedimento foram utilizadas para se construir a isoterma de adsorção da Ametrina, na temperatura ambiente (25 °C).

Vários modelos matemáticos para isotermas de adsorção têm sido discutidos na literatura [5, 37, 38, 47], em aplicações em solos e sedimentos de rios e lagos.

Neste trabalho, a isoterma de Freundlich foi utilizada por se tratar de um modelo bastante aceito para estudos de adsorção com moléculas de pesticidas em solos e sedimentos.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 42, onde D, E e F referem-se à adsorção da Ametrina sobre sedimentos obtidos nos pontos de coleta 1, 2 e 3 do Rio Mogi-Guaçu, respectivamente. Neste gráfico, a quantidade de pesticida adsorvida foi representada por X/M , em μg de pesticida por g de sedimento e em solução por C_e em $\mu\text{g mL}^{-1}$. Estes valores satisfazem a equação:

$$\log(x/m) = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad \text{Equação 7}$$

mostrada na parte experimental deste trabalho.

Figura 40: Voltamogramas de onda quadrada da Ametrina em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sem pesticida nos sedimentos (A, B e C) e (D, E e F) com pesticida nos sedimentos de coletados nos três pontos 1, 2 e 3 do rio Mogi- Guaçu. Concentrações: (1) 0,1, (2) 0,2, (3) 0,3, (4) 0,4, (5) 0,5, (6) $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ $f = 100 \text{ s}^{-1}$ $a = 50 \text{ m V}$, e $\Delta E_s = 2 \text{ m V}$.

Figura 41: Curvas analíticas da Ametrina em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, onde A, B e C (sem sedimento) e D, E e F (com sedimento) com diversas concentrações de Ametrina (1) 0,1, (2) 0,2, (3) 0,3, (4) 0,4, (5) 0,5, (6) $0,6 \text{ mg mL}^{-1}$.

Figura 42: Isotermas de Freundlich, para os três pontos de amostras de sedimento.

Os valores dos coeficientes de adsorção da isoterma de Freundlich (K_f), grau de linearidade ($1/n$), coeficientes de correlação (r^2) e os valores de pH das soluções em CaCl_2 são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13: Valores obtidos para os coeficientes de Freundlich (K_f) e grau de linearidade das isotermas ($1/n$), pH da solução de CaCl_2 no sedimento e coeficiente de correlação (r^2) para a Ametrina nos três pontos de amostras de sedimento.

Amostra	pH em CaCl_2	$K_f (\text{Lkg}^{-1})$	$1/N$	r^2
P1	5,23	7,76	1,12	0,995
P2	4,45	5,14	1,00	0,992
P3	5,44	7,24	1,05	0,994

Nesta Tabela 13, observa-se que os valores de (K_f) foram superiores a 7 para os pontos 1 e 3, e ligeiramente superior 5 no ponto 2. O mesmo comportamento é observado para os valores de pH das soluções contendo os sedimento. Isto significa, provavelmente, que o sedimento do ponto 2 é diferente daqueles coletados nos pontos 1 e 3, resultando numa menor interação entre as moléculas da Ametrina e o sedimento. Todo ponto 2 e , correspondente, menor valor de 4,45 (K_f).

Em relação ao grau de linearidade ($1/n$), todos os valores encontrados estão muito próximos de 1. Isto significa que, neste intervalo de concentrações, as isotermas são do tipo C, passíveis de linearização, e podemos assumir que os valores de K_f são aproximadamente iguais aos coeficientes de partição (K_d) das isotermas lineares [37, 83].

Estas isotermas mostram, pelos valores de $K_f < 10$ [81], uma baixa capacidade de adsorção do pesticida Ametrina, seguindo o critério do IBAMA [40]. Este comportamento está de acordo com a baixa influência dos sedimentos na fotodegradação da Ametrina, conforme analisado em itens anteriores.

Na literatura, os únicos valores de K_f encontrados para a Ametrina foram para uma adsorção em solo [48] e mostraram valores de 1,2 e 2,9 $\text{Kg}^{-1} \text{L}$, menores que

os obtidos neste trabalho e, portanto, revelando uma interação de adsorção ainda menos intensa.

4.4. 2. Curvas de adsorção da Atrazina em sedimento

Os voltamogramas de onda quadrada para o pesticida Atrazina em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e nas mesmas concentrações que a Ametrina, no item anterior, e após uma agitação por 24 horas, até o equilíbrio, estão apresentados na Figura 43.

De maneira análoga àquela discutida para a Ametrina, as curvas A, B e C referem-se às diferentes amostras de Atrazina, submetidas ao processo de agitação, centrifugação e determinação, porém somente no eletrólito, sem acrescentar sedimentos. Novamente os resultados são semelhantes àqueles obtidos em água do Milli-Q e apresentados na (Figura 24 B). Já as curvas D, E e F correspondem voltamogramas obtidos após a agitação, por 24 horas, das soluções contendo 2 g de sedimentos coletados no ponto 1 (D), 2(E) e 3 (F).

De maneira análoga à da Ametrina, observa-se que as correntes de pico diminuíram, sensivelmente nas curvas (D), (E) e (F). Entretanto, diferentemente do caso da Ametrina, observa-se que esta diminuição foi muito mais significativa. Isto, provavelmente, significa que a Atrazina tem uma capacidade mais elevada de se adsorver nos sedimento do rio.

A relação entre as correntes de pico e as concentrações acrescentadas de Atrazina estão representadas nas curvas analíticas da Figura 44.

Novamente, com um procedimento equivalente ao da Ametrina, as quantidades de Atrazina adsorvidas foram calculadas e as respectivas isotermas de Freundlich foram levantadas e apresentadas na Figura 45.

Figura 43: Voltamogramas de onda quadrada da Atrazina em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sem pesticida nos sedimentos (A, B e C) e (D, E e F) com pesticidas nos sedimentos de coletados nos três pontos 1 , 2 e 3 do rio Mogi Guaçu. Concentrações: (1) 0,1, (2) 0,2, (3) 0,3, (4) 0,4, (5) 0,5, (6) 0,6 mg L^{-1} $f = 100 \text{ s}^{-1}$ $a = 50 \text{ mV}$, e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

Os parâmetros obtidos das isotermas, K_f , $1/n$ e r^2 , juntamente com os valores de pH das soluções contendo sedimento, estão apresentados na Tabela 14.

Nesta Tabela 14 observa-se que os valores de K_f 6,16 a 9,54 para a Atrazina apresentam –se maiores que os determinados para Ametrina (Tabela13). Como estes parâmetros estão associados com a força de adsorção da molécula no substrato, conclui-se que a Atrazina sofre uma maior interação com o sedimento que a Ametrina. Este comportamento justifica o efeito da adição de sedimento a fotodegradação da Atrazina. Aparentemente a exposição da luz solar desestabiliza a molécula do pesticida, tornando mais fácil a sua decomposição. Este comportamento foi analisado no item 4.3.2.

Figura 44: Curvas analíticas da Atrazina em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, onde A, B e C (sem pesticidas nos sedimentos) e D, E e F (com pesticidas nos sedimento) com diversas concentrações de Atrazina (1) 0,1, (2) 0,2, (3) 0,3, (4) 0,4, (5) 0,5, (6) $0,6 \text{ mg mL}^{-1}$.

Figura 45: Isotermas de Freundlich para Atrazina nos três pontos de amostras de sedimento.

Tabela 14: Valores obtidos para os coeficientes de Freundlich (K_f) e grau de linearidade das isotermas ($1/n$), pH da solução de sedimento com CaCl_2 e coeficiente de correlação (r^2) para a Atrazina nos três pontos de amostras de sedimento.

Amostra	pH em CaCl_2	$K_f (\text{Lkg}^{-1})$	$1/N$	r^2
P1	4,58	9,54	1,15	0,994
P2	4,54	6,16	1,09	0,992
P3	4,85	8,12	1,12	0,993

4.4.3 Interações ambientais dos pesticidas Ametrina e Atrazina em sedimento

A ocorrência de resíduos de pesticidas é um problema potencialmente grave, para preservação do meio ambiente. O uso de pesticidas por período prolongados pode provocar mudanças radicais na estrutura do solo.

A sorção é o meio de interação entre os pesticidas e o solo ou sedimento comumente verificado na passagem de soluto (denominado como adsorbato) de fase aquosa para a superfície de um sólido adsorvente.

O conhecimento das propriedades físicas e químicas de um pesticida muitas vezes permite estimar seu comportamento de adsorção.

Características químicas como acidez, solubilidade em água, troca de cátions, tamanho da molécula e polaridade influenciam os processos de sorção/ dessorção de pesticidas nos constituintes do solo e sedimento. Adsorção pela matéria orgânica, no entanto parece ser o principal mecanismo que rege a persistência, a degradação, a biodisponibilidade, a lixiviação e a volatilidade desses xenobióticos [86].

O teor de matéria orgânica, nos três sedimentos diferentes, foi calculado pelo método da incineração da matéria orgânica, conforme apresentado na seção de Materiais e Métodos. Embora este método apresente como inconveniente a perda simultânea de água dos sedimentos, durante o aquecimento prolongado a 600 ° C, ele é mais simples e direto em relação a outros métodos utilizado para quantificar a matéria orgânica, como a medida de carbono orgânico total (TOC) ou gravimetria [82].

Os valores de M.O foram bastantes diferentes para cada amostras de sedimentos (Tabela 11). Esta variação pode ser atribuída às atividades agrícolas e aos efluentes de esgotos urbanos lançados nos pontos 1, 2 e 3 do Rio Mogi- Guaçu.

Como o componente orgânico é a parte do sedimento que mais adsorve moléculas dos pesticidas, estas variações exercem o efeito correspondente nas respectivas adsorções.

De um modo geral, as porcentagens de matéria orgânica dos sedimentos foram avaliados altas no ponto 2, acima de 10%, demonstrando que,

provavelmente, recebe contribuição de origem antrópica, além das naturais. Sedimento apresentado M.O abaixo de 10% são considerados inorgânico ou minerais; acima de 10% de M.O, são considerados orgânicos [11]. Analisado-se as porcentagens de M. O dos sedimentos amostrados infere-se que o sedimento dos pontos 1 e 3 são considerados inorgânicos, com predomínio de areia. Os sedimentos do ponto 2, no entanto, é considerado como orgânico.

Além da M. O. observa-se seis tipos diferentes de minerais, nas amostras de sedimento (Tabela 11).

Segundo Vaz [5], os minerais de argila 1:1 (caulinita) são a principal via de adsorção para Atrazina em minerais. Esta se dá por meio das formas protonadas em pH_s baixos, por processos de troca de cátions. Observou-se que ocorreu o mesmo processo de protonação em pH baixo de (4,45 a 5,44) para Ametrina e Atrazina no presente estudo. A adsorção em argilas do tipo do vermiculita e caulinita tem uma capacidade de retenção de cátions bastante significativa e extremamente variável em função do pH [84].

A matéria orgânica encontra-se revestindo grande parte das frações minerais do solo e sedimento. Estas frações minerais variam de 15,7 a 20,8%, sendo os teores de silte de 12,3 a 16,3%. Deve-se lembrar que, de forma geral, os teores de argila e silte no sedimento ocupam papel secundário, mais ainda são importante na adsorção dos pesticidas.

A adsorção foi determinada pelas características químicas do pesticida presentes nos sedimentos, as quais possuem uma importância fundamental neste processo, governando o fenômeno de resistência ao transporte e acumulação no ambiente.

Comparando com resultados da literatura [83], persistência das s-triazinas está relacionada com sua estrutura química estável, no entanto a persistências das substâncias húmicas do solo são devido à sua natureza complexa e reativa, propiciando um farto ambiente para a adsorção desses herbicidas.

Os riscos de contaminação de rios e águas subterrâneas pelo pesticida Atrazina, através de processos de lixiviação, dependem de vários fatores que incluem variáveis como a taxa de aplicação do pesticida no solo, condições climáticas, propriedades físicas e químicas do solo e o teor de matéria orgânica [80].

Embora haja conhecimento acerca dos impactos ambientais causados pela aplicação de pesticidas, parece certo que eles ainda continuarão sendo um componente indispensável às muitas atividades agrícolas. Estima-se que, aproximadamente 700.000 toneladas de pesticidas seja lançada, anualmente, no meio ambiente, sendo continuamente agregados ao solos e sedimentos, alterando sua composição. Parte desses materiais incorpora-se nas plantas, outra ao solo; grande parte é transportada aos rios pelas chuvas, e outra é degradada no próprio ambiente por microorganismos capazes de transformá-la em outros compostos, menos nocivos [2].

Uma vez atingido o solo, os pesticidas poderão sofrer uma série de processos degradativos ou ser transportados para outros locais, provocando a contaminação de rios, lagos e outras fontes de água subterrânea. A contaminação, por pesticidas, dos mananciais de água que abastecem as cidades é uma das maiores preocupações nos dias de hoje, uma vez que os métodos usuais de tratamento de água normalmente não são capazes de remover os resíduos desses compostos [2].

De acordo com CHUZ [83,85]. O transporte de pesticida por escoamento superficial (runoff) não é tão previsível como é por lixiviação, no qual pode-se ter como base as propriedades físicas e químicas das moléculas. Ao se efetivar um processo de “runoff”, pouco importa se a molécula tem um valor de K_d ou K_{OC} baixo ou elevado, pois a mesma poderá ser transportada tanto sorvida às partículas do solo como livre na solução do solo e sedimento.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, uma metodologia eletroanalítica a voltametria de onda quadrada sobre o eletrodo de mercúrio foi utilizada para estudar o comportamento dos pesticidas Ametrina e Atrazina na água e nos sedimentos coletados em três pontos diferentes do Rio Mogi-Guaçu.

O procedimento eletroanalítico desenvolvido usando SWV mostrou-se muito adequado para a determinação da concentração dos pesticidas. A repetibilidade, reprodutibilidade e recuperação estão bem próximos nas duas técnicas utilizadas (SWV e HPLC). O LD e LQ da Ametrina e Atrazina, estão dentro do limite máximo permitido pelo CONAMA e ANVISA e EPA.

As características físicas e químicas, são importantes na dinâmica do ecossistema aquático e os valores observados nos três pontos de coletas do rio Mogi-guaçu, são considerados adequados para manutenção da vida aquática, segundo a resolução do CONAMA 357/2005.

O LD e LQ da Ametrina e Atrazina, em águas naturais, estão dentro do limite máximo permitido para águas residuais e efluentes industriais, recomendado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), é $50 \mu\text{g L}^{-1}$ [70]. E o LD para Ametrina e Atrazina encontra-se abaixo do valor permitido pelo Environmental Protection Agency (EPA) $3 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas potáveis e pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária ANVISA $2 \mu\text{g L}^{-1}$ [71,72]. As porcentagens de recuperação foram elevadas, encontra-se adequado de acordo com as literaturas e a metodologia eletroanalítica apresentada aqui não é muito sensível ao efeito dos interferentes presentes, possibilitando assim o seu emprego para a determinação destes pesticidas em águas naturais.

Graças à suas eletroatividades, as moléculas dos pesticidas em estudo puderam ser facilmente analisadas pela técnica empregada gerando novos e importantes conhecimentos sobre o seu comportamento no meio ambiente.

Por exemplo, o estudo de fotodegradação dos pesticidas mostrou que, somente a luz solar foi ineficiente para a remoção da Ametrina da água do Rio Mogi-Guaçu, necessitando de períodos de tempo de exposição. A presença de sedimento do mesmo rio não contribuiu muito para a alteração deste quadro. Na natureza, a degradação biológica por microorganismos também exerce um importante papel nesta remoção.

Para Atrazina, a fotodegradação mostrou-se mais eficiente quando conduzida na presença de sedimento do rio. Apesar do longo tempo necessário, foi possível degradar altas porcentagens de Atrazina.

As isotermas de adsorção de Freundlich mostraram que os três pontos de coleta possuem baixa adsorção de Ametrina e Atrazina, indicando que pode ser altamente lixiviável.

Os coeficientes de adsorção são influenciados pelo teor de matéria orgânica, argilas e propriedades físicas e químicas.

Os altos teores de matéria orgânica encontrados no ponto P2, pode demonstrar a expressiva entrada de material oriundo da ação antrópica, que por sua vez recebem uma grande descarga de poluição.

Os estudos de adsorção dos pesticidas nos sedimentos do rio reforçaram a conclusão acima, mostrando uma interação fraca da Ametrina com o sedimento e uma interação mais forte da Atrazina.

Aparentemente, a interação da Atrazina, sedimento desestabiliza a molécula do pesticida, tornando-o mais suscetível a fotodegradação no rio Mogi-Guaçu.

Um estudo importante, que ficou sem ser realizado, seria a identificação dos produtos de fotodegradação, assim como seus possíveis óxidos. Este item fica para trabalhos futuros.

Um outro ponto importante para futuras otimizações é a troca do eletrodo de gota suspensa de mercúrio por outro material menos tóxico. Graças aos seus efeitos nocivos, o mercúrio está sendo progressivamente banido das práticas analíticas e substituído como o eletrodo de diamante dopado com boro e os eletrodos das enzimáticas estão cada vez mais presentes em publicações da área.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MENDES, A. J. dos. S. **Avaliação dos Impactos Sobre a Comunidade Macrozoobentônica, no Córrego do Monjolinho**. 1998.106f. Dissertação (Mestrado) Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos,1998.
2. BARBOSA, L.C. A. **Os pesticidas o homem e o meio ambiente**. Viçosa: UFV, 2004. p.57-58
3. CASARINI, D. C.P. Padrões de qualidade de solos e águas subterrâneas. In: WORKSHOP sobre biodegradação.,1., 1996,Jaguariúna. **Palestras e resumo...** Jaguariúna: Embrapa- CNPMA, 1996.p. 33-34
4. REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas Doces no Brasil**. São Paulo: Cultura, 1999, p. 717
5. VAZ, Carlos Manuel Pedro. **Metodologia Eletroanalítica Para Medida de Atrazina em Águas e Solução de Solos**. 1994. 97f. Tese (Doutorado), Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo,Piracicaba, 1994.
6. LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELU, V. L. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do grifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 24, p. 47-951, 2000.
7. LYMAN, W. J. Transport and transformation processes. In: RAND, M.R. **Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate, and risk assessment**. Florida: TAYLOR & FRANCIS, 1995. p. 449-492
8. ASTON, L. S.; SEIBER, J. N. Fate of summertime airborne organophosphate pesticide residues in the Sierra Nevada Mountains. **Journal Environmental Quality**, v. 26, p. 1483-1492, 1997.
9. FRIGHETTO, R. T. S. Impacto ambiental decorrente do uso de pesticidas agrícolas. In: MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. (Eds). **Microbiologia Ambiental**. Jaguariúna: Embrapa - CNPMA, 1997. p. 415-438
10. SOCCOL, C. R.; PINHEIRO, L. N.; KREFTA, A. A W. Degradação microbiológica de pesticidas no solo: Revista bibliográfica. **Pesticidas Revista Técnico Científica**, v. 5, p. 1-18, 1995.

11. ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, . 1988. 575p
12. LAVORENTI, A. **Comportamento dos pesticidas no solo**.1999. 31f.. Trabalho de conclusão de curso (Especialização) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paul, Piracicaba, 1999.
13. FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the quatic environment**. 2 ed. Berlin: Springer Verlag, 1983. 486p
- 14 MOZETO, A. A. O. **Manejo da Qualidade da Água e da Dinâmica do Sedimento e do Particulado da Represas do Guarapiranga e do rio Grande, RMSP**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1996. (Relatório do projeto RHAE, Processo nº610419/95).
15. SANNINO, F.; VIOLANTE, A; GIANFREDA, L. Adsorption- desorption of 2,4-D by hidroxy aluminun montmorilonite complexes. **Pesticides Science**, v. 51, p. 429-435, 1997.
16. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL-CETESB. **Diagnóstico da bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu**. São Paulo: Cetesb, 1999. p.219.
17. BRIGANTE, J; ESPÍNDOLA, E. L. G. **Limnologia fluvial**:um estudo no Rio Mogi-Guaçu. São Carlos:Rima, 2003. p. 2-13.
18. GODOY, M. P. O Rio Mogi Guassu. In: PEIXES do Brasil subordem Characoidei Bacia do rio Mogi Guassu. Piracicaba: Franciscana, 1975. v. 1, p. 3-30.
19. GOMES, B. C. P. **Plano da bacia hidrográfica do Rio Mogi-Guaçu**. São Carlos: Suprema, 2003. p. 300.
20. MOREIRA, J. C. **Avaliação Integrada do impacto do uso agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo**, Rio de Janeiro: CESTE/ENSP/FIOCRUZ/UNIRIO/UFRJ/DBCG/IBRAG/UERJ, 2001. p. 32-76.
21. CABRAL, M. F.; DE SOUZA, D.; ALVES, C. R.; MACHADO, S. A. S. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizado a técnica de voltametria de onda quadrada. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 41-47, 2003.

22. THE MERCK INDEX. **An Encyclopedia of chemical, drugs, and biologicals.** New Jersey: Merck, 1996. p. 572

23. TOMLIN, C. **The pesticide Manual** :Incorporating the agrochemicals Handbook. 10. ed. Cambridge: British crop protection council, 1994. p. 32-22.

24. LARA, W. H.; BATISTA, G. C. Pesticida. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 161, 1992.

25. ATRAZINE in Vermont. Carcinogem & Endocrine Disrupter. Atrazine. Disponível em:<[http://www. Sorver. Net/ dogster/atrazin](http://www.Sorver.Net/dogster/atrazin) >. Acesso em:7 jan.2004.

26. MELI, G.; FANELLI, R.; BENFENATTI, E.; AIRILDI, L. Metabolic profile of atrazine and N-nitrosoatrazine in rat urine. **Bulletin of Environmental Contaminants and Toxicology**, v. 48, n. 5, p. 701-708, 1992.

27. OSTERYOUNG. J; O'DEA, J. J. Square Wave Voltammetry. In: BARD, J.A. **Electroanalytical chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1982. v. 14, p. 45.

28. RAMALEY, L.; KRAUSER JUNIOR., M.S Theory of Square Wave Voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 1363-1365, 1969.

29. RAMALEY, L.; KRAUSER JUNIOR., M.S. Analytical Application of Square Wave Voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 1362-1365, 1969.

30. CHRISTIE, J. H; TURNER, J.A.; OSTERYOUNG, R.A. Square Wave Voltammetry at the Dropping Mercury Electrode: Theory. **Analytical Chemistry**, v. 49, n. 13, p. 1899-1903, 1977.

31. CHRISTIE, J. H; TURNER, J.A.; OSTERYOUNG, R.A. Square Wave Voltammetry at the Dropping Mercury Electrode: Theory. **Analytical Chemistry**, v. 49, n. 13, p. 1904-1908, 1977.

32. LOVRIC, M.; BRANICA, M. Adsorption Effects in Square Wave Voltammetry of Totally Irreversible Redox Reaction. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 6, p. 739-744, 1988.

33. FRY, A .J. **Synthetic organic eletrochemica**. New York: Harper & Row, 1972. p. 336

34. DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A .S; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos Teóricos. **Química Nova**, v. 26, n.1, p. 81-89, 2003.
35. DE SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MA.LAGUTTI, A R.; TOLEDO, R. A .;PEDROSA, V. A. OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A .S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: Aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 790-79, 2004.
36. ZACHOWSKI,E. J.; WOJCIECHOWSKI, M. OSTERYOUNG, J. The Anlytical Application of Square Wave Voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 183, p. 47-57, 1986.
37. GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemistry Society**, v. 3, n. 4, p. 3973-93, 1960.
38. CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental Health Perspective**, v. 83. p. 145-177, 1989.
39. RAO, P. S. C.; HORNSBY, A. G.; KILCREASE, D. P.; NKEDI-KIZZA, P. Sorption and transport of hydrofobic organic chemicals in aqueous and mixed solvent systems: model development and preliminary evaluation. **Journal Environmental Quality**, v. 14, n. 3, p. 376-83, 1985.
40. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVÁVEIS. **Manual de Pesticidas para Avaliação da Ecotoxicidade de Agentes Químicos**. Brasília: IBAMA, 1990, v.1, 351p
41. MANAHAR, S. E. **Fundamentals of environmemtal chemistry**. Boca Raton: Lewis Publisher, 1993. 844p
42. RAND, G. R. **Fundamentals of aquatic toxicology**: effects, environmental fate, and risk assessment. Flórida, Taylon & Franis, 1995, 1125.
43. LARSON, A .R.; BERENBAUM, M. R. Solar Ultraviolet radiation affects the toxicity of natural and ma-made chemicals. **Environmental Science Technology**, v. 22, n. 4, p. 354-360, 1988.

44. SANTOS, L.B. O; ABATE, G.; MASIN, J. C. Determination of some atrazine using square wave voltammetry with the hanging mercury drop electrode (HMDE). **Talanta**, v. 62, n. 4, p. 667-674, 2004.

45. SANTOS, L.B. O; SILVA, M. S.P.; MASIN, J. C. Developing a sequential injection- termination square wave voltammetry (SI- SWV) method for determination of atrazine using a hanging mercury drop electrode. **Analytical Chimica Acta**, v. 528, n. 1, p. 21-27, 2005.

46. TRAGHETTA, D, VAZ, C. M. P G; MACHADO, S. A.S.; CRESTANA, S.; VIERA, E.M.; MARTIN, NETO, L. Mecanismos de adsorção da Atrazina em solo: Estudos espectroscópicos e polarográficos. EMBRAPA. **Comunicado Técnico**, n 14. p. 1-7, 1996.

47. CASTANHO, Giuliane de Melo. **Procedimentos eletroanalíticos para a determinação do paration metílico e imazaquin em soluções de solo**: Estudos de adsorção e fotodegradação. 2004. 94f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

48. PRATA, F.; LAVORENTI .A; REGITANO,J, B.; TORMISIELO, V. L. Degradação e sorção de Ametrina em dois solos com aplicação:vinhaça. **Pesquisa Agropecuaria Brás**, v. 36, n. 7, p. 975-981, 2001.

49. DRAGUNSKI, Josiane Caetano. **Aspectos analíticos e mecanísticos do comportamento eletroquímico do herbicida atrazina** 2003. 72f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

50. GARBELLINI, Gustavo Stoppa. **Determinação eletroquímica de pesticidas residuais em amostras dos principais derivados da cana de açúcar**. 2005. 144f.- Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

51. SKOPALOVÁ, J.; KOTOUCEK, M. Polarographic behavior of some s-triazine herbicides and their determination by adsorptive stripping voltammetry at hanging mercury drop electrode. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 351, n. 7, p. 660-665, 1995.

52. POSPISIL, L. TRSKOVÁ, R.; FUOCO, R.; COLOMBINI, M. P. Electrochemistry of s-triazine herbicides: reduction of atrazine and terbutylazine in aqueous solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 395, n. 1-2, p. 189 -195, 1995.

53. FERREIRA, J. A **Caracterização de Sítios Hidrofóbicos em Substâncias Húmicas e Interações com Pesticidas Determinados por Espectroscopia, Microscopia e Polarografia**. 2004. 200f. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
54. MELGAR, L. Z., Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação do fenitrothion em formulações comerciais. 2003. 91f. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
55. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the examination of water and waste-water**. 25.ed. New York: McGraw-Hill, 1995, 720 p
56. MUDROCH, A.; MacKNIGHT, S.D. **CRC Handbok of. techniques for aquatic sediments sampling**. Boca Raton: CRC, 1991. 255p
57. DE SOUZA. D., **Utilização de ultramicroeletrodos na quantificação dos pesticidas paraquat e diclorvos em diferentes matrizes por voltametria de onda quadrada**. 2004. 168f. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
58. LEITE, F. **Validação em Análise Química**. 3.ed. Campinas: Editora Átomo. 1998. 224p.
59. ASSOCIATION OF ANALYTICAL COMMUNITIES (AOAC/FAO/IAEA/IUPAC). **Guidelines for single-laboratory validation of analytical methods for trace-level concentration of organic chemicals**. Expert Consultation, 1999. Disponível em: <<http://europa.eu.int/omm/food/plant/protection/resources/qualcontrol en.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2005.
60. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/divulga/consulta/2002/71-2002.html>>. Acesso em: 10 ago. 2004.
61. RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S.F.; MELO, L. F. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.
62. ALLISON, L. E. Organic Carbon. In. BLACK, C. A ,EVANS, D. D.; WHINT, J. L. ENSIMINGER, L.; CLARAK, F. E.; DDINAUER, R. C. **Methods of Soil Analysis**. Madison: Asa,1965. p. 367-378.

63. SILVA, C. M. R. **Estudo de Sedimento da Bacia Hidrográfica do Mogi-Guaçu, com ênfase na Determinação de Metais Pesados**. 2002. 98f. Dissertação (Mestrado) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

64. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS_ABNT __. Análise granulométricas de solo. **NBR. 32/7181**: Método de Ensaio. Rio de Janeiro: Editora ABNT. 1984. p. 106

65. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2.ed. Readings: Addison. Wesley, 1967. p. 3-12.

66. SKOOG, D. A.; BOND, A. M.; MITCHEL, S.; SCOLLARY, G. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5.ed. Philadelphia: Saunders, 1998. p. 502-515.

67. OSTERYOUNG, J. G. Square -Wave Voltammetry. Applied to the totally irreversible reduction of adsorbate. **Journal of Electroanalytical chemistry**, v. 345, n. 1-2, p. 81-89.2003.

68. LOOVRIC, M.; KOMORSKY-LOVRIC, S.; MURRAY, R. W. Adsorption effects in square-wave voltammetry of totally irreversible redox reaction. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 6, p. 739-744,1988.

69. LOOVRIC, M.; KOMORSKY-LOVRIC, S. Square-wave voltammetry of an adsorbed reaction. **Journal of Electroanalytical chemistry**, v. 248, n. 2, p. 239-253,1988.

70. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (RESOLUÇÕES CONAMA). Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/CONAMA/res86/res2086.html>>. Acesso em: 11 agosto. 2004.

71. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Disponível em: <<http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showact.php>>. Acesso em: 4 ago. 2005.

72. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). <<http://www.anvisa.gov.br/divulga/consulta/2002/71-2002.html>>. Acesso em: 10 ago. 2004.

73. EUROPEAN COMMISSION. **Quality control procedures for pesticide residues analysis**. Brussels: EUROPEAN COMMISSION, 2004.

SANCO/10476/2003. Disponível em:

<http://europa.eu.int/cooo/food/pant/protection/resources/guide_doc_825-00_rev7_em.pdf>. Acesso em: 21 fev. 2005.

74. BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revisão de Ecotoxicologia e Meio- Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

75. BRANCO, S. M. **A Morte de nossos rios**. São Paulo: ed. Moderna, 1983, p.55

76. MOTZ, A. V. M; PASTORI, F. R. V; QUEIROZ, L. A. Educação Ambiental: A Bacia Hidrográfica como método de abordagem e ensino. 1999. 98f. **Educação Ambiental na Microbacia do Córrego Tijuco Preto**. Monografia (Bacharelado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

77. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL-CETESB.

Relatório de qualidades das águas interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: Cetesb, 1994. p. 270, (Relatórios Ambientais)

78. VON SPERLING, E. Qualidade de água. In:CURSO de Gestão de Recursos Hídricos aplicados a Projeto de Hidrográcolas. Viçosa: ABEAS, 1997. 34p

79. MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; DEOLIVEIRA, E. L.; IONASHIRO, M.; SILVA, A. K. De Gravimetric D etermination of Soi; Organic Matter. **Brazilian Archives of biology and Technology**, v. 43, n. 5, p. 475-478, 2000.

80. JAVARONI, R. A.; LANDAGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de açúcar. **Química Nova**, v. 22. p. 5864, 1999.

81. FRANCIOSO, O; BRAK, E; SEQUI, P. Sorption of atrazine and trifluralin in relation to the physio-chemical characteristics of selected soils. **Science of Total Environment**, v. 2, p. 123-124, 1992.

82. NAKAGAWA, L. E.; LUCHINI, L. C.; MUSUMECI, MUSUMECI, M. R.; DE ANDRÉA, M. M. Comportamento da atrazina em solos brasileiros em condições de laboratório. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 30, n. 4, p. 476- 476, 1995.

83. REGITANO, J. B.; ALLEONI, L. R. F. **Apostila do simpósio sobre dinâmica de defensivos agrícolas no solo**: aspectos práticos e ambientais. Piracicaba: Departamento de solos e nutrição de planta ESALQ-USP- Piracicaba, 2002. p. 96
84. REGITANO, J. B.; PRATA, F.; ROCHA, W. S. D.; TORNISIELO, V. L.; LAVORENTI, A Imazaquin mobility in tropical soils in relation to soil moisture and rainfall timing. **Weed Research**, v. 42, p. 271-279, 2002.
85. CHUZ, R. Comparison of spray drift and runoff related input of azinphos-methyl and endosulfan from fruit orchards into the Lourens river, South Afric. **Chemosphere**, v. 45. p. 543-551, 2001.
86. LANDGRAF, M. D.; MESSIAIS, A. R.; REZENDE, M. O. O . A importância ambiental da vermicompostagem: **Vantagens e Aplicações**. São Carlos: Rima. 2005.p. 66-67.
- 87 GUMMER, W. D. **Pesticide monitoring in the prairies of westen Canadá**. Regina, IWD, western and Northern Region, 1979. p.14.