**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

**Estudos de Mecanismos de Reação
da Atrazina e hidroxi-Atrazina com
Substâncias Húmicas por Técnicas
Espectroscópicas e Polarografia
Dinis Gomes Traghetta**

ou

Tese apresentada ao Instituto
de Física de São Carlos, da
Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de
Doutor em Ciências : Física
Aplicada

Orientador : Dr. Ladislau Martin Neto

São Carlos - SP

1996

IFSC-USP **SERVIÇO DE BIBLIOTECA E**
INFORMAÇÃO

Traghetta, Dinis Gomes

Estudos de Mecanismos de Reação da Atrazina e
hidroxi-Atrazina com Substâncias Húmicas por
Técnicas Espectroscópicas e Polarografia/Dinis Gomes
Traghetta.--São Carlos, 1997.

188 p.

Tese (Doutorado)--Instituto de Física de São
Carlos, 1997.

Orientador : Dr. Ladislau Martin Neto

1. Herbicida. 2. Substâncias Húmicas.

3. Espectroscopia.

I. Título.

**UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 272-6222

Fax (016) 272-2218

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE DINIS
GOMES TRAGHETTA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS,
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21/01/1997.**

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Ladislau Martin Neto (EMBRAPA)

Prof. Dr. Marcel Tabak/IQSC-USP

Prof. Dr. Yoshio Kawana/IQSC-USP

Prof. Dr. Luis Antonio de Oliveira Nunes/IFSC-USP

Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez/IFSC-USP

*Ofereço esta Tese de Doutorado à
duas pessoas extremamente importantes em minha vida,
para as quais eu devo todos os ensinamentos e princípios
de uma vida humana.*

**À minha mãe Adélia Gomes Traghetta
e a meu pai, que me deixou com muita saudades,
Francisco Traghetta**

AGRADECIMENTOS

- Ao Amigo, Orientador e Pesquisador, Dr. Ladislau Martin Neto, pela orientação, amizade e colaboração não somente no aspecto científico, como também humano.
- Ao Dr. Silvio Crestana, Chefe do CNPDIA - Embrapa, São Carlos, pela amizade e por gerar todas as condições possíveis de infraestrutura e disponibilidades para os orientados de pesquisadores do CNPDIA.
- Ao Dr. e pesquisador do CNPDIA, Carlos Manoel Pedro Vaz, amigo há bastante tempo e colaborador em parte significativa deste trabalho.
- A todos os pesquisadores e funcionários do CNPDIA, que em todos os momentos colaboraram das mais diversas formas possíveis.
- Ao professor Otaciro Rangel Nascimento, pela amizade e disponibilidade constante em auxiliar nos mais diversos problemas envolvendo a pesquisa científica, bem como na permissão do uso dos laboratórios e equipamentos da Biofísica.
- A todos os professores da Biofísica, Ana Paula, Leila e Rosemary, e a Sueli, Bel e Beto, sempre dispostos a ajudar.
- Ao professor e amigo Hidetake Imasato, que sempre presta socorro às minhas intermináveis dúvidas em química, de

maneira tal que sempre aprendo mais um pouco sobre esta disciplina árdua.

- Ao grupo de Radioquímica pela colaboração e pelo fornecimento de substâncias húmicas purificadas para serem utilizados no presente trabalho. À prof. Dr^a Maria Olívia, chefe do grupo, À prof. Dr^a Eny Maria Vieira e a Dr^a Diva, pesquisadora do grupo.
- Ao Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos do IQSC-USP, São Carlos, por ceder espaço para trabalho no Polarógrafo e no laboratório. Agradeço a todos os professores do grupo, alunos e funcionários e em especial ao Dr Sérgio Machado pelas colaborações.
- Ao Mauro da Central Analítica do IQSC pelas medidas de FTIR.
- À minha mulher e amiga Rosângela, que vem me auxiliando ao longo desses anos na minha vida profissional e humana.
- Aos meus filhos Fábio e Luciana, pelo carinho e colaboração.
- Aos meus irmãos Dieni e Djalma e Disney (in memorian).
- Aos amigos Maria Suzana, Sérgio, Cláudia, Leonardo, Miled, Reginaldo, Claudinha, Joãozinho, César, Sérgio Campeão, Johnny, Rita, Silvana Perseguido, Toffoleto (Robson), Terezinha, Formiga, Pincel, Cabra, Marquinho e aos amigos de Botucatu, Rogério, Marcão, João Marcos, Nenê, Wilson, Charge, Beto, Saulo, Marco Chagury, etc....

Í N D I C E

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
I INTRODUÇÃO	1
II REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1 Surgimento dos primeiros Pesticidas	9
2.1.1 A Atrazina (AT)	10
2.1.2 Quantidade de herbicidas utilizado e o impacto no Meio Ambiente	12
2.1.3 Matéria Orgânica do Solo (MOS)	19
2.1.4 Substâncias Húmicas (S.H.'s) e sua importância na interação com Pesticidas	21
2.1.5 Formas de adsorção de herbicidas por Substâncias Húmicas	28

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1 Degradação da Atrazina	71
5.1.1 Degradação Química - hidrólise ácida e básica	73
5.1.2 Degradação Química via hidrólise por Substâncias Húmicas	79
5.1.3 Fotodegradação da Atrazina	85
5.2 Adsorção por Ponte de Hidrogênio	101
5.3 Adsorção por Transferência de Carga	116
5.4 Sorção Hidrofóbica	139
5.5 Adsorção por Complexação com Íons Metálicos	154
VI CONCLUSÕES	163
6.1 Degradação da Atrazina	163
6.2 Sorção da Atrazina por Substâncias Húmicas	165
VII SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	169
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170

III DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS	32
3.1 Instrumentação Utilizada	32
3.1.1 Medidas de Degradação e Adsorção da Atrazina e hidroxi-Atrazina	32
3.1.2 Fundamentos teóricos das técnicas	34
3.1.1 Método utilizado para o cálculo da AT sorvida	48
IV MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1 Solução aquosa de Atrazina	52
4.1.1 Sobre as Substâncias Húmicas (S.H.'s) utilizadas	53
4.1.2 Medidas de Degradação Química e Fotodegradação	54
4.1.3 Medidas de Adsorção da Atrazina e hidroxi-Atrazina por S.H.'s	55
4.1.4 Medidas da interação entre Atrazina e íons metálicos	56
4.2 Metodologias dos experimentos de Degradação e sorção da Atrazina	58
4.2.1 Metodologias para as medidas de Degradação Química e Fotodegradação da Atrazina	58
4.2.2 Metodologia para as medidas de sorção da Atrazina e hidroxi-Atrazina	62

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - número de pessoas alimentadas por 01 homem
fazendo uso da agricultura, ao longo da História. 5
- Figura 2** - A estrutura química do herbicida Atrazina. 11
- Figura 3** - Estrutura proposta para o ácido húmico,
mostrando as estruturas aromáticas e alifáticas do
composto (Schulten, 1995). 27
- Figura 4** - Diagrama dos níveis de energia de orbitais
moleculares e as possíveis transições 36
- Figura 5** - Transição $n \rightarrow \pi^*$ para a acetona no espectro
de ultra-violeta, com $\lambda = 280 \text{ nm}$ e $\epsilon = 15$ (Solomons,
1992). 37
- Figura 6** - Transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ para um composto
alifático (Solomons, 1992). 38
- Figura 7** - Partícula de spin $s = \frac{1}{2}$ sujeita a um campo
magnético estático H_0 na direção $\vec{z}$. Em (a) o spin
alinha-se a favor do campo com projeção $S_z = \frac{1}{2} \hbar$ e
em (b) o spin alinha-se contrário ao campo, com
projeção $S_z = -\frac{1}{2} \hbar$. 41

Figura 8 - A degenerescência de um sistema de spin $s = \pm \frac{1}{2}$ para campo zero, e o desdobramento Zeeman quando $H_z \neq 0$. 43

Figura 9 - Possíveis modos de vibração numa molécula poliatômica (acetaldeído) e as frequências características das vibrações (Willard et al, 1988). 46

Figura 10 - Esquema de uma cela polarográfica de 3 eletrodos (Vaz, 1994). 48

Figura 11 - Espectros de absorção ótica da hidrólise ácida da Atrazina em solução aquosa em pH = 2,00 (a) e da hidrólise básica em pH = 12,00 (b), onde podemos observar o aparecimento de bandas da OHAT em 215 e 240 nm. Concentração de AT = 30 ppm e $\lambda_{\max} (AT) = 223 \text{ nm}$. 75

Figura 12 - Espectros da hidrólise ácida da Atrazina em meio aquoso em função do pH, para um período de 96 horas. Concentração de AT = 30 ppm. Pode-se observar as bandas características da AT em 223 nm e 263 nm e da OHAT, em 215 nm e 240 nm. O espectro

da solução em pH 1,00 mostra a influência da absorção do HCl para $\lambda < 200$ nm. 76

Figura 13 - A hidrólise da Atrazina provocada pela molécula de água, em meio ácido 77

Figura 14 Espectros da hidrólise da Atrazina em meio aquoso catalisada por diferentes substâncias húmicas em pH = 1,53 após 4 dias de reação. Concentração da AT = 30 ppm e de AH e AF, 600 ppm. 80

Figura 15 - Espectros da hidrólise da Atrazina em meio aquoso, catalisada por diferentes substâncias húmicas em pH = 2,50 após 4 dias de reação. Concentração da AT = 30 ppm e de AH e AF , 600 ppm. 81

Figura 16 - Gráfico mostrando a hidrólise da Atrazina em solução aquosa, com concentração inicial de 30 ppm, em função da concentração dos ácidos húmico e fúlvico de Pindorama. 84

Figura 17a - Espectros de absorção ótica da Atrazina em solução aquosa à concentração de 30 ppm e pH 5,00, irradiada com luz UV de mercúrio. Intervalos de irradiação em horas. 87

Figura 17b - Espectros de absorção ótica da atrazina em solução aquosa à concentração de 30 ppm e pH 5,00, irradiada com luz UV de mercúrio, mas utilizando-se um filtro de corte para comprimentos de onda inferiores a 292 nm. 88

Figura 18 - Espectros de absorção ótica da Atrazina à concentração de 30 ppm, irradiada com luz UV de Xenônio. 96

Figura 19 - Polarogramas da solução aquosa de AT, 30 ppm, irradiada por fonte de UV de Xenônio. A intensidade do sinal tem um máximo em - 0,94 V. 96

Figura 20 - Espectro de UV-Vis da hidroxí-Atrazina em solução aquosa. A banda com máximo de absorbância está localizada em 215 nm e há também uma banda característica em 240 nm. 97

Figura 21 - Frações dos produtos contidos em uma solução aquosa de Atrazina irradiada por fonte de UV-xenônio. Concentração inicial de AT = 30 ppm. 100

Figura 22 - Espectros de FTIR das amostras de AT + AF e AF, em função do pH, obtidos por pastilhas de KBr. A

concentração de AT é de 30 ppm e do AF de 600 ppm. Observa-se nos pH 2,00 e 3,20 o aumento relativo da banda associada aos grupos carboxilato, em 1625 cm^{-1} , nas amostras de AT + AF comparadas às amostras com AF somente (branco).

103

Figura 23 - Espectros de FTIR das amostras de AT + AH e AH, em função do pH, obtidos por pastilhas de KBr. A concentração de AT é de 30 ppm e do AH de 600 ppm. Aqui também observa-se nos pH 2,00 e 3,20 o aumento relativo da banda associada aos grupos carboxilato em 1625 cm^{-1} , nas amostras de AT + AH comparadas às amostras com AH somente (branco).

104

Figura 24 - Adsorção da AT via ponte de hidrogênio. Grupo carboxílico da Matéria Orgânica do Solo (MOS) ligado ao nitrogênio da posição 5 (*p*-nitrogênio) do anel do herbicida.

106

Figura 25 - Adsorção da AT via ponte de hidrogênio. Grupo carboxílico da Matéria Orgânica do Solo ligado a um dos *o*-nitrogênios do anel triazina.

107

Figura 26 - Adsorção da AT via ponte de hidrogênio. A amina secundária doa um próton para o grupo quinona da MOS. 107

Figura 27 - Complexação de s-triazina com uma *p*-benzoquinona. Um herbicida s-triazina é adsorvido por Matéria Orgânica do Solo via mecanismo de transferência de carga. 117

Figura 28a - Espectros de EPR da amostra de AT + AH_T e do branco AH_T para o pH 4,50, em temperatura ambiente. Concentrações : AT 108 ppm e AH_T 600 ppm. Os parâmetros espectroscópicos para as medidas do nível de radicais livres foram : H₀ = 3400 Gauss, ΔH = 100 Gauss, Potência = 1 mW, Frequência = 9500 MHz e Ganho = 2000. Em destaque, o espectro do padrão secundário de Rubi. 127

Figura 28b - Espectros de EPR da amostra de OHAT + AH_T e do branco AH_T para o pH 4,50, em T ambiente. Os parâmetros espectroscópicos foram os mesmos utilizados como descritos na figura 28 a. 128

- Figura 29** - Curva de saturação da potência de microonda para o sinal de radical livre num caso homogêneo ideal. 141
- Figura 30** - Curva de saturação da potência de microonda para o sinal de radical livre num caso não-homogêneo ideal. 142
- Figura 31** - Curvas de saturação para o ácido fúlvico em função da raiz quadrada da potência para três valores de pH. 144
- Figura 32** - Curvas de saturação para o ácido húmico em função da raiz quadrada da potência para três valores de pH. 145
- Figura 33** - A quantidade de Atrazina adsorvida em função do pH, para os ácidos húmico e fúlvico de Pindorama. 146
- Figura 34** - A solubilidade da Atrazina em água destilada em função do pH. 152
- Figura 35** - Os espectros obtidos por R.P.E. para as amostras de AT+cobre (II) e cobre (II) à temperatura de - 165 °C. 156

Figura 36 - Os espectros obtidos por R.P.E. para as amostras de AT+Fe (III) e Ferro (III) à temperatura de - 165 °C. 157

Figura 37 - Os espectros obtidos por R.P.E. para as amostras de AT+Mn (II) e manganês (II) a temperatura de - 165 °C. 158

LISTA DE TABELAS

- Tabela I** - Primeiros produtos químicos utilizados como herbicidas pelo homem. 3
- Tabela II** - A contaminação de águas subterrâneas por pesticidas em alguns países Europeus. 17
- Tabela III** - Média do percentual obtido para vários tipos de solo dos principais elementos químicos constituintes das Substâncias Húmicas (Stevenson, 1982). 23
- Tabela IV** - Valores médios em meq/g dos principais grupos funcionais encontrados nas substâncias húmicas. (Stevenson, 1982; Choudhry, 1984). 24
- Tabela V** - Análise elementar e conteúdo dos grupos funcionais das Substâncias húmicas utilizadas (Vieira, 1996). 54
- Tabela VI** - As alíquotas da solução de íons metálicos para ser adicionada a 30 ml AT/etanol. 57

Tabela VII - Condições de medida das soluções Atrazina + metais em baixa temperatura. O tempo de varredura para todos os espectros foi de 4 minutos. 70

Tabela VIII - Concentração de radicais livres por grama de amostra liofilizada. Após 4 dias de reação, o conteúdo de radicais livres é comparado entre as amostras de AT+AF e AT+AH e as substâncias húmicas puras. $[AT] = 30$ ppm e $[AF] = [AH] = 600$ ppm. 120

Tabela IX - Concentração de radicais livres por grama de amostra liofilizada. Após 4 dias de reação, o conteúdo de radicais livres é comparado entre as amostras de OHAT+AF e OHAT+AH e os brancos. $[OHAT] = 30$ ppm e $[AF] = [AH] = 600$ ppm. 124

Tabela X - Concentração de radicais livres por grama de amostra liofilizada. Após 4 dias de reação, o conteúdo de radicais livres é comparado entre as amostras de hidroxiatrazina + ácido húmico de turfa (AH_T) e o ácido húmico sem adição de herbicida. $[OHAT] = 108$ ppm e $[AH_T] = 600$ ppm. 125

Tabela XI - Concentração de radicais livres por grama de amostra liofilizada. Amostras de AT + ácido húmico de turfa (AH_T) e o ácido húmico sem adição de herbicida. [AT] = 108 ppm e [AH_T] = 600 ppm. 126

Tabela XII - Concentração de radicais livres por grama de amostra. Após 4 dias de reação o nível de radicais livres é medido para as amostras de OHAT + AF/AH e para AF e AH de Pindorama. [OHAT] = 108 ppm e [AF] = [AH] = 600 ppm. 129

Tabela XIII - Os valores de g e de A para as amostras de AT + Cu^{+2} e de Cu^{+2} em função do pH. [AT] = 24,8 mM e [Cu^{+2}] = 2,5 mM. Os símbolos : A $\equiv$ amostra (Atrazina + Cu^{+2}) e B $\equiv$ branco (Cu^{+2}). 159

Tabela XIV - Os valores de g para as amostras de AT + Fe^{+3} e de Fe^{+3} em função do pH. [AT] = 24,8 mM e [Fe^{+3}] = 2,5 mM. Os símbolos : A $\equiv$ amostra (Atrazina + Fe^{+3}) e B $\equiv$ branco (Fe^{+3}). 161

RESUMO

O herbicida Atrazina (AT) tem sido largamente utilizado no Brasil e no mundo, principalmente em cultura de milho. A sua meia vida no solo varia de 1,5 mês a 5 anos .

Dentre os componentes do solo, o principal sítio de sorção para herbicidas apolares é a matéria orgânica. As substâncias húmicas são propostas serem o principal sítio de sorção para a Atrazina no solo, através de vários tipos de mecanismos, os quais podem determinar a permanência do herbicida por longos períodos, ou sua degradação.

Neste trabalho estudou-se mecanismos de sorção e degradação do herbicida Atrazina [6-cloro-*N*-etil-*N'*-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina] e do seu principal derivado a hidroxí-Atrazina [6-hidroxi-*N*-etil-*N'*-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina] (OHAT) com componentes da matéria orgânica do solo (ácidos húmico-AH e fúlvico-AF) e fotodegradação com luz natural e artificial.

As técnicas espectroscópicas utilizadas neste trabalho compreenderam : Ressonância Paramagnética Eletrônica (*EPR*), Absorção Eletrônica UV-Visível (UV-Vis.) e Infravermelho (*FTIR*), e como técnica eletroanalítica , a Polarografia de Pulso Diferencial (*PPD*).

As substâncias húmicas mostraram-se catalisadoras na degradação da Atrazina. Dados espectroscópicos (EPR, FTIR) e de Polarografia revelam que a sorção do herbicida ocorre com ácido húmico e fúlvico, via mecanismo ponte de hidrogênio e provavelmente sorção hidrofóbica. O mecanismo de transferência de elétrons não ocorre com a Atrazina, diferentemente do que ocorre com outras s-triazinas (dados da literatura), mas sim para o seu derivado, a OHAT, conforme dados de EPR. A degradação para hidroxí-Atrazina (OHAT), detectada por UV-Visível e Polarografia, mostrou ser maior para pHs baixos, próximo do pKa da Atrazina (1.68), enquanto que para pHs maiores ($> 3,00$), a degradação pode ocorrer, em muito menor proporção, via mecanismo de transferência de próton da substância húmica para a Atrazina. Acima deste pH ($>3,00$), a degradação à OHAT é devido à acidez de Bronsted.

Dados de Absorção Eletrônica e Polarografia confirmam fotodegradação preferencial da AT com luz U.V. abaixo de 292 nm, com a formação de OHAT. Para tempos mais longos de irradiação com luz UV (acima de 60 minutos), a OHAT começa a ser degradada a um outro derivado, mas ainda sem ocorrer a destruição do anel aromático.

ABSTRACT

The herbicide Atrazine [6-chloro-*N*-ethyl-*N'*-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine] has been widely used in Brazil and the world, mainly for controlling weeds in corn culture. Its half-life varies between 1,5 month and 5 years. Among the soil fractions, the organic matter is the most important for sorption of non-polar herbicides. For Atrazine (AT), many authors has shown that humic substances are the principal site for its sorption on soil and therefore they play an important role in the degradation process.

In this work were studied the mechanism of sorption and degradation of Atrazine and the main derivative, hydroxy-Atrazine [6-hydroxy-*N*-ethyl-*N'*-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine] on soil organic matter components (humic acids - HA and fulvic acids - FA). Spectroscopies techniques used were the Electronic Paramagnetic Resonance (EPR), Electronic Absorption UV-Visible (UV-Vis.) and Fourier Transform Infrared (FTIR). For quantitative analysis an electroanalytical method, the Differential Pulse

Polarography (DPP) was used. The humic substances has shown to be catalysts in degradation of Atrazine. Spectroscopics data (EPR, FTIR) and data of Polarography reveal that sorption of Atrazine occur on humic and fulvic acids, through hydrogen bond and probably by hydrophobic bond. Electron-transfer didn't take place to Atrazine, only for OHAT, as observed by EPR, differently of others s-triazines (literature data). At low pH's, near p_a Atropine (1,68), degradation of AT in hydroxy-Atrazine (OHAT), detected by UV-Vis. and Polarography, is relatively high, while in higher pH's ($> 3,00$), may occur degradation through proton-transfer mechanism (Bronsted acidity) between humic substances and Atrazine.

Results of Electronic Absorption and Polarography obtained with samples of Atrazine irradiated with a xenon bulb light showed preferential photodegradation at wavelength below 292 nm with formation of OHAT. For long time exposure irradiation of the OHAT (above 60 minutes), another photoproduct appear, but yet without cleavage of the aromatic ring.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

A agricultura é sem dúvida a maneira mais importante encontrada pelo homem para produzir alimentos em grande escala. Depois da caça e da pesca, é o mais antigo recurso que a Humanidade encontrou para se auto-sustentar. Surgiu da necessidade de produção de alimentos específicos, básicos para a sobrevivência do ser humano, e em quantidades suficientes para abastecer uma determinada população. Inicialmente desenvolvida quase que artesanalmente, ao longo de séculos sofreu transformações exclusivamente de diversidade e extensão de área cultivada passando pela mecanização (hoje bastante desenvolvida) até chegar aos nossos dias, parcialmente amparada por ramos da ciência básica que até poucas décadas atrás, aparentemente nada tinham em comum com a técnica agrícola. Na contribuição das ciências básicas à agricultura, podemos destacar : a *Química*, no desenvolvimento de nutrientes, pesticidas e nas caracterizações químicas do solo, envolvendo pesquisas que vão de análises elementares ao uso de técnicas espectroscópicas; a *Biologia* que contribui para o entendimento

da importante relação existente entre a atividade microbiana e as espécies cultivadas e na biotecnologia onde busca-se o melhoramento de grãos, pelo desenvolvimento de espécies modificadas geneticamente e a *Física* no que diz respeito ao estudo da distribuição de águas no solo (percolação), no entendimento de mecanismos de interação entre herbicidas, matéria orgânica e micronutrientes (Ferro, Cobre, Vanádio, Manganês, etc), além de estudos de fotodegradação de pesticidas. A fotodegradação, aliada à degradação química e microbiológica, tornam possível reduzir a alta permanência desses produtos químicos no meio ambiente, quando sua função específica já tenha sido alcançada.

Sabemos que hoje não seria possível dispensar a contribuição da ciência para a agricultura, e manter altos níveis de produção de alimentos. Mesmo assim, algumas contribuições da ciência para a agricultura, como por exemplo, os pesticidas, se por um lado garantem uma boa safra, por outro poluem o meio ambiente, e podem causar danos à saúde humana. Os pesticidas classificam-se em herbicidas, fungicidas, inseticidas, entre outros. Os herbicidas são

destinados ao combate de ervas daninhas à cultura agrícola. Desde a metade do século XIX o homem vem utilizando sistematicamente produtos químicos para o controle de plantas, como podemos ver na tabela I (Plimmer, 1977; Baird, 1995)

Tabela I - Primeiros produtos químicos utilizados como herbicidas pelo Homem.

1854	Cloreto de Sódio (NaCl) - Alemanha
1855	Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄) - vários países
1902	Arsenato de Sódio (Na ₃ AsO ₃) - EUA
1923	Clorato de Sódio (NaClO ₃) - França
1945	2,4-D (herbicida organo-clorado) - EUA
↓	↓
1958	Atrazina (herb. organo-clorado) - EUA

Segundo a ANDEF (Associação Nacional de Defensivos Agrícolas), o uso de herbicidas no mundo atinge níveis alarmantes. O Brasil ocupa a 5ª posição mundial na utilização desses produtos químicos, não muito distante de E.U.A., Rússia, França e Japão. No Brasil, o aumento na utilização de defensivos agrícolas é muito preocupante. Segundo dados da ANDEF, as vendas do setor aumentaram 70 % em quatro anos,

passando de US\$ 1 bilhão em 92 para US\$ 1,7 bilhão em 1996. Os casos de intoxicação no Brasil chegam a 300 mil por ano e representa 10 % dos 3 milhões de casos estimados no mundo todo (Gonçalves, 1996).

A utilização de herbicidas justifica-se na crescente demanda mundial por alimentos, onde áreas muito grandes são destinadas ao cultivo. Portanto, uma estratégia rápida e eficaz no controle de ervas daninhas, faz-se imprescindível. Não seria concebível nos dias de hoje que grandes áreas para cultivo fossem preparadas manualmente ou somente pelo uso de máquinas. Nesse sentido, a introdução de produtos químicos na agricultura, como herbicidas por exemplo, é de grande valia. A figura 1 mostra a evolução dos métodos utilizados na agricultura, e a vantagem (em relação ao volume produzido) na utilização do controle da cultura agrícola por produtos químicos (Plimmer, 1977).

Figura 1 - número de pessoas alimentadas por 01 homem fazendo uso da agricultura, ao longo da História.

Apesar das vantagens consequentes do uso de pesticidas, vários aspectos negativos e igualmente importantes, surgem da utilização disseminada desses produtos, como por exemplo, toxicidade pelo contato físico, permanência no solo por períodos muito grandes, contaminação de águas superficiais, subterrâneas, entre outros. Devido aos riscos potenciais e reais provenientes da utilização de herbicidas, os ramos das ciências básicas que apóiam a agricultura com técnicas que

incrementam o volume e a qualidade dos produtos agrícolas, devem ser capazes de prever o destino dos produtos químicos no solo, bem como remediar situações de contaminação de solo e água. O entendimento da macro distribuição destes produtos tem como fundamento o estudo da sua degradação e mobilidade, ou fixação, a níveis moleculares quando considerados os efeitos da radiação ultra-violeta solar, das moléculas que compõem a estrutura do solo, bem como da fauna microbiana.

O presente trabalho procura dar uma parcela de contribuição para o entendimento de um processo global e bastante complexo que genericamente denominamos de destino de pesticidas no solo. Os resultados obtidos e as interpretações constituem uma parte de todo um processo que inicia-se na aplicação de um pesticida até a sua completa mineralização ou (o destino mais indesejável) sua detecção em água para consumo humano. Os resultados aqui obtidos são provenientes de interações em nível molecular entre o herbicida Atrazina (AT) e as substâncias húmicas do solo. Embora as consequências da contaminação do solo e águas por produtos

químicos orgânicos sejam observadas em escala macroscópica, as causas desta contaminação, a partir do momento que o herbicida atinge o solo, têm uma estreita relação com fenômenos microscópicos da interação do herbicida com o meio. Portanto, torna-se ponto de partida da previsão do destino de pesticidas no solo, o conhecimento de todas as formas de interação do composto orgânico com o pH do meio, com a quantidade e características das substâncias húmicas, com a intensidade de radiação solar. temperatura, etc.

Pelo fato da Atrazina ser um dos herbicidas mais empregados no Brasil e as substâncias húmicas (ácidos húmico e fúlvico) utilizadas neste trabalho serem provenientes de um solo que representa 60 % dos solos do Estado de São Paulo (Podzólico Vermelho Amarelo - horizonte B textural), fazem com que a parcela de contribuição deste trabalho seja significativa na compreensão de alguns fenômenos que envolvem o destino de pesticidas no solo. Segundo Spadotto et al (1996), nas regiões com maior utilização de agrotóxicos no Brasil, predominam solos com horizonte B textural, típicos de relevo acidentado.

No capítulo 2 é apresentado uma revisão da literatura, onde aborda-se sobre o uso de pesticidas no mundo, bem como o grau de contaminação em águas e solo. Há também uma breve introdução sobre os tipos de interação entre pesticidas e substâncias húmicas. O capítulo 3 traz uma descrição das técnicas utilizadas neste trabalho além do conteúdo teórico envolvido em cada uma delas. Uma descrição de como são preparadas as amostras e como as medidas sobre elas são feitas, é dada no capítulo 4. O capítulo 5 traz os resultados e discussão de todos os experimentos realizados neste trabalho, e contém todas as figuras e tabelas referentes a estes experimentos. No capítulo 6 há uma breve conclusão sobre os resultados obtidos, destacando a relevância e a generalidade dos mesmos, nessa área de pesquisa. Finalmente, o capítulo 7 traz algumas considerações sobre experimentos adicionais que podem contribuir para o presente trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Surgimento dos primeiros Pesticidas

A necessidade do aumento de produção de alimentos, sempre conduziu o ser humano ao aperfeiçoamento de técnicas que incrementassem o volume produzido. O uso de ferramentas agrícolas, tração animal, mecanização e pesticidas, é aceito como a sequência cronológica do desenvolvimento de recursos aplicáveis à agricultura. É claro que em algumas partes do mundo ainda seja possível encontrar agricultura sustentada exclusivamente por ferramentas manuais ou tração animal, mas a produção mundial de alimentos tem como sustentação o uso de defensivos agrícolas. O primeiro composto orgânico sintético utilizado especificamente como defensivo agrícola foi o DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis-(p-clorofenil)etano), criado por Othmar Zeidler em 1874 e só utilizado em 1939 após Paul Muller descobrir suas propriedades inseticidas (Zambrone, 1986; Baird, 1995). Após isso, muitos outros produtos químicos orgânicos foram desenvolvidos, não somente para serem utilizados como inseticidas, mas como herbicidas.

Segundo Plimmer (1977), talvez o primeiro composto químico produzido com esta finalidade tenha sido o 2,4,5-T (ácido triclorofenoxiacético), surgindo um ano após, em 1945 o 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético). Até 1960 seriam introduzidos no mercado o Dalapon (1953), Diuron (1954), a Atrazina (1958) entre outros. Após 1945, a indústria química americana foi decisiva para transformar os pesticidas, em particular os herbicidas, em referência de modernidade e eficiência para a agricultura, transformando aos poucos a remoção manual ou mecânica de ervas daninhas em técnica ultrapassada e disseminando o uso de defensivos agrícolas em qualquer tipo de cultura agrícola e extensão de área cultivada.

2.1.1 - A Atrazina (AT)

A Atrazina [6-cloro-*N*-etil-*N'*-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina] surgiu em 1958 produzida pela Geigy Company, empresa Suíça responsável até então pela produção de inseticidas. A Atrazina é um composto orgânico heterocíclico em cujo anel aromático três nitrogênios alternam de posição com carbonos, formando assim um anel simétrico em relação a

esses átomos. Possui um átomo de cloro na posição 6 do anel, responsável pela sua ação herbicida, além de duas cadeias laterais, etilamino e isopropilamino. A sua estrutura química é apresentada na Figura 2.

Figura 2 - A estrutura química do herbicida Atrazina.

A Atrazina é um sólido cristalino de cor branca, cuja solubilidade em água a 25°C é de 33 ppm. Da família dos herbicidas s-triazinas é considerado o mais utilizado (Khan, 1980) e mesmo quando comparado com outros herbicidas, a Atrazina se sobressai em volume aplicado na agricultura (Hileman, 1982; Pelizzetti et al, 1990; Hessler et al, 1993; Perkovich et al, 1996). É utilizada largamente no controle de gramíneas como um herbicida pré e pós-emergente em culturas

de milho, soja e sorgo principalmente (Klingman et al, 1982; Donnelly et al, 1993). Atua seletivamente para culturas de milho, sorgo, cana de açúcar e outros e seu modo de ação sobre as ervas daninhas é sistêmico e está relacionado ao bloqueio da fotossíntese pela inibição da reação de Hill, na qual ocorre produção de oxigênio a partir da água na presença de cloroplastos (Kearney, Kaufman, 1975; Voet D., Voet J., 1995). A Atrazina é considerada medianamente tóxica com Dose Letal- DL_{50} média de 2500 mgkg^{-1} para camundongos (U S EPA, 1991a; Baird, 1995). No entanto, em estudos recentes conduzidos por Biradar e Rayburn (1995), avaliou-se o efeito de três herbicidas (Atrazina, Simazina e Bentazon) sobre células de ovário de hamster chinês. A concentração destes três herbicidas utilizadas nos experimentos, estiveram dentro da faixa de concentração considerada segura para a saúde pela USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). Os resultados mostraram que somente as células expostas a Atrazina exibiram cromossomos danificados geneticamente.

2.1.2 - Quantidade de herbicidas utilizado e o Impacto no Meio Ambiente

O uso disseminado de herbicidas no mundo tem como contrapeso à rapidez e eficiência do método, a contaminação ambiental do próprio solo e das águas superficiais e subterrâneas. Há pelo menos duas décadas a comunidade científica ligada direta ou indiretamente à preservação ambiental vem movendo esforços no sentido de ao menos minimizar os impactos ambientais acarretado pela quantidade crescente do uso de pesticidas em todas as partes do mundo.

Em 1966 nos Estados Unidos foram aplicados 104 mil toneladas de herbicidas e quinze anos depois, em 1981, o montante já subia para 284 mil toneladas, um aumento de 280 % (Hileman, 1982). Segundo Pierzynski et al (1993), 25 mil toneladas de pesticidas são utilizados anualmente nos EUA para fins que não envolvem a agricultura, como canteiros de flores, gramados de parques, campos de golfe, etc. Somente os herbicidas correspondem a 60 % de todos os pesticidas aplicados nos EUA a cada ano, com os inseticidas totalizando 25 % e os fungicidas 6 %. De acordo com Mandelbaum et al (1993a), (1993b) entre 1980 e 1990 a Atrazina foi o herbicida mais utilizado nos EUA, chegando a 363 mil toneladas e até

hoje lidera entre os mais utilizados. Segundo a ANDEF (Associação Nacional de Defesa Vegetal), o Brasil, ocupa a 5ª posição mundial no uso de pesticidas e comercializou 300 mil toneladas de pesticidas no biênio 1988-1989, dos quais um pouco mais de um terço refere-se a herbicidas. Em 1991 a América Latina consumiu 11 % do mercado mundial de defensivos agrícolas onde somente o Brasil foi responsável por 3,7 % desse total. Em 1960 o Brasil possuía 28,4 milhões de hectares com lavouras agrícolas, passando para 50 milhões de hectares em 1991, portanto um aumento de 76 %, enquanto isso, o consumo de pesticidas aumentou em 276 % (Spadotto et al, 1996).

Essa demanda crescente na utilização de pesticidas, em especial os herbicidas, não poderia criar uma consequência negativa diferente da qual temos hoje : solos, rios, lagos e águas subterrâneas poluídas por vários produtos orgânicos utilizados na agricultura. Os EUA por ser o primeiro país a utilizar pesticidas, e em grande escala, é o país que mais apresenta áreas poluídas, terrestres e aquáticas, em números absolutos. É importante lembrar que os números da poluição

ambiental norte americana destacam-se também devido à preocupação dos órgãos governamentais e instituições de pesquisa em monitorar e encontrar soluções para o problema. No Brasil a contrapartida à utilização massiva de pesticidas é discretíssima, e os números dessa contaminação ambiental muito raros de serem encontrados.

Nos EUA o limite máximo aceitável de contaminantes em água potável é de $3 \mu\text{g l}^{-1}$ segundo normas estabelecidas pela U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA, 1991b; Adams; Randtke, 1992; Mandelbaum et al, 1993). Embora exista um valor máximo permissível de contaminantes em águas, o grande período de utilização de pesticidas acabou sobrecarregando o meio ambiente de xenobióticos ao longo de décadas. O inseticida DDT foi acumulando durante muitos anos em quatro grandes lagos americanos (Michigam, Ontário, Huron e Superior) em níveis que até 1988 variavam de 0,2 a 1,2 ppm (Baird, 1995). No mesmo ano, de 35 estados pesquisados, 33 apresentaram 67 tipos diferentes de pesticidas, dos quais 17 foram detectados em níveis superiores aos permitidos (Gary et al, 1993). A Atrazina é um dos herbicidas

mais comumente detectados em águas subterrâneas nos EUA (Klint et al, 1993). Nos estados de Kansas e Minnesota foram detectados níveis de Atrazina de 7,4 e 25,0 ppb em poços de água respectivamente (Mandelbaum et al, 1993a).

Na Europa a European Communities (EC) adotam os limites máximos permissíveis de $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ para 1 pesticida e de $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ para a soma de vários pesticidas (Klint et al, 1993). Em vários países europeus o nível de contaminantes está acima do permitido para águas subterrâneas. No Reino Unido, dos 43 pesticidas detectados em águas subterrâneas, cinco deles entre os quais Atrazina (principalmente), Simazina e Mercocrop, foram provenientes não somente do uso em agricultura, mas também da utilização destes herbicidas para limpar beiras de rodovias e ferrovias. Na Alemanha, a Atrazina é frequentemente encontrada em águas subterrâneas e seu uso está proibido desde 1991 (Hessler et al, 1993). A hidroxi-Atrazina (OHAT) é o principal produto de degradação da Atrazina (Baluch et al, 1993) e tem sido encontrado em quantidades consideráveis abaixo da camada de

plantio (entre 20 e 40 cm) em experimentos de campo (Brouwer, et al, 1990).

A Tabela II nos auxilia a ter uma visão parcial da poluição de águas em alguns países da Europa.

Tabela II - A contaminação de águas subterrâneas por pesticidas em alguns países Europeus.

Países	Pesticidas	Contaminação	Referências
Alemanha	Bentazon, MCPA, Atrazina+metabólitos	acima níveis EC - AT : 0,85 ppb- proibida desde 91	Bottoni, Funari 1992; Hessler et al, 1993; Klint et al, 1993
Dinamarca	Mercocrop	50 a 100 ppb	Klint et al, 1993
França	Atrazina+s-triazinas e metabólitos	acima dos níveis da EC	Bottoni, Funari, 1992
Irlanda	Bentazon, Atrazina, s-triazinas+metabólitos	acima dos níveis da EC	Bottoni, Funari, 1992
Noruega	MCPA, Atrazina, s-triazinas+metabólitos	acima dos níveis da EC	Bottoni, Funari, 1992; Klint et al, 1993
Reino Unido	Mercocrop, Atrazina + 41 pesticidas	acima de 0,1 ppb	Dobbs et al, 1993
Suécia	Atrazina, s-triazinas, Mercocrop, MCPA	acima dos níveis da EC	Dobbs et al , 1993

Em trabalho de Cáceres et al (1987) sobre medições dos níveis de contaminação por pesticidas realizadas no estado de São Paulo , concentrações significantes de BHC e DDT foram detectadas. Foram analisadas águas de 38 reservatórios de sete bacias hidrográficas do estado. A menor concentração de BHC para as bacias foi de 0,4 ppb e na mais contaminada detectou-se 1,4 ppb. A menor concentração de DDT foi de 0,2 ppb contra 0,7 ppb para a bacia mais contaminada. Outros pesticidas tais como Heptaclor, Clordane, Aldrin, Dieldrin e Endrin, apresentaram concentrações que variaram de 0,01 a 0,1 ppb. A concentração de xenobióticos, de 1986 até hoje, com certeza aumentou. Segundo a ANDEF (1993), as vendas anuais de pesticidas aumentaram em 23%, passando de 836,1 milhões de dólares em 1986 para 1,028 bilhão de dólares em 1993. Desse total, os herbicidas foram responsáveis por um aumento em vendas de 58%, passando de 368,8 para 583,1 milhões de dólares em 1993. Todo esse volume de recursos consumidos com pesticidas em 93 representou em torno de 62.000 toneladas de ingredientes ativos de herbicidas, fungicidas e inseticidas (Luiz et al, 1996).

2.1.3 - Matéria Orgânica do Solo (MOS)

Por Matéria Orgânica do Solo devemos entender como sendo o conjunto de todas as substâncias do solo que contém carbono. A formação da MOS é devido à mistura de todos os resíduos animais e vegetais em vários estágios de decomposição, ou transformações químicas (Schulten; Schnitzer, 1995). Desta definição fica claro que a matéria orgânica do solo possui uma estrutura física e química dinâmicas, em constante mutação, devido à ação simultânea de microorganismos (na síntese de compostos tais como amônia, nitratos e dióxido de carbono produzidos pela quebra de compostos orgânicos mais complexos) e às transformações químicas cujas velocidades de reação, assim como a atividade microbiana, são funções da temperatura, umidade e pH do solo. A matéria orgânica do solo pode ser subdividida em substâncias húmicas e não húmicas. A porção não húmica compreende substâncias cujas características químicas são bem conhecidas, como carboidratos, proteínas, elementos gordurosos, etc.

As substâncias húmicas constituem a quase totalidade da MOS. São substâncias amorfas, escuras, hidrofílicas e com grande conteúdo de compostos orgânicos, tais como grupos carboxílicos, fenólicos, enólicos, alcoólicos, quinonas entre outros, com peso molecular que varia de centenas a milhares de u.m.a. e bastante resistentes à degradação química e biológica (Schnitzer; Khan, 1978; Stevenson, 1982; Schulten; Schnitzer, 1995).

Várias são as funções das substâncias húmicas no solo, como por exemplo, influenciar no crescimento de plantas através de seus efeitos sobre as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Segundo Schulten e Schnitzer (1995), sua função física está em assegurar uma boa estrutura para o solo, aeração e movimento e retenção de umidade. A função química consiste na sua estreita relação com os constituintes minerais, interagindo com metais, óxidos metálicos e hidróxidos, argilas para formar complexos organo-metálicos e atuar como fonte de macronutrientes como N, P e S. As substâncias húmicas podem ser divididas em duas categorias em relação à solubilidade : a humina, porção insolúvel e os

ácidos húmico (AH) e fúlvico (AF). Os ácidos húmicos são solúveis somente em pH's pouco ácidos ou básicos, enquanto os ácidos fúlvicos são solúveis em quaisquer valores de pH.

2.1.4 - Substâncias Húmicas (SH's) e sua Importância na Interação com Pesticidas

As substâncias húmicas (humina e ácidos húmico e fúlvico) são consideradas como as mais importantes e difundidas matérias orgânicas não vivas existentes em solos, bem como em todo meio ambiente terrestre e aquático. Os ácidos húmico e fúlvico exercem um papel importante no que diz respeito à adsorção de compostos químicos xenobióticos. A humina é a fração insolúvel das substâncias húmicas e não menos importante para o solo como são os ácidos húmico e fúlvico. No entanto, neste trabalho utilizamos somente estes dois últimos, portanto, faremos uso da expressão Substâncias Húmicas, abreviada por S.H.'s, para nos referir exclusivamente aos Ácidos Húmico (AH) e Fúlvico (AF). Para melhor compreendermos as várias maneiras possíveis de interação entre as SH's e moléculas orgânicas, é necessário saber um

pouco mais sobre a composição química e estrutura tridimensional das substâncias húmicas. As SH's possuem uma composição química elementar que varia muito em quantidade, de solo para solo, influenciada por fatores macroscópicos tais como temperatura, umidade, pH do solo, volume de águas pluviais, escoamento superficial, etc, como também devido a atividade e diversidade microbiana e conteúdo de resíduos orgânicos disponíveis (animal e vegetal). Apesar de tantas variáveis, é possível estabelecer intervalos confiáveis do conteúdo de elementos químicos, devido à grande quantidade de trabalhos realizados sobre matéria orgânica do solo em várias partes do mundo, em diferentes tipos de solo. De acordo com Stevenson (1982) temos os seguintes intervalos do percentual do conteúdo elementar para ácidos húmicos, apresentados na tabela III.

Tabela III - Média do percentual obtido para vários tipos de solo dos principais elementos químicos constituintes das Substâncias Húmicas (Stevenson, 1982).

Elemento	Ácido fúlvico	Ácido húmico
carbono	40 - 50	50 - 60
oxigênio	44 - 50	30 - 35
hidrogênio	4 - 6	4 - 6
nitrogênio	< 1 - 3	2 - 6
enxôfre	0 - 2	0 - 2

As substâncias húmicas, independente da origem do solo, apresentam também os mesmos grupos funcionais orgânicos, tais como grupos carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, quinonóides, cetonas, metoxi, etc. A tabela IV mostra valores médios em meq/g dos principais grupos dos ácidos húmicos conforme Stevenson (1982) e Choudhry (1984).

Tabela IV - Valores médios em meq/g dos principais grupos funcionais encontrados nas substâncias húmicas. (Stevenson, 1982; Choudhry, 1984).

	Ác. Fúlvico	Ác. Húmico
acidez total	11,4	7,4
ác. carboxílico	8,7	4,2
OH fenólico	3,2	3,6
OH alcoólico	6,1	2,6
C=O quinonóides	2,7	2,5
C=O cetonas	2,7	2,6
OCH ₃ - metoxi	0,8	0,6

A importância das substâncias húmicas relativamente ao destino de produtos orgânicos xenobióticos no solo é muito relevante. Os herbicidas ou seus produtos de degradação, por exemplo, uma vez na superfície do solo estão sujeitos a várias transformações químicas, interações com outras moléculas e deslocamentos físicos que podem alterar o destino e a sua taxa de concentração. Estes produtos podem penetrar no solo através de zonas insaturadas com a ajuda de águas pluviais e

atingir águas subterrâneas. A mesma água de chuva pode levá-los até águas de rios ou mesmo translocá-los de um lugar a outro no próprio solo. Em geral os lençóis freáticos quando não são atingidos pelo herbicida, recebem os seus subprodutos, gerados em reações químicas e/ou biológicas, os quais em geral, são igualmente tóxicos ou na melhor das hipóteses, menos poluentes que o composto original. De qualquer forma, estes subprodutos constituem-se em elementos estranhos para o ambiente natural. A quantidade e taxa de penetração do poluente através do solo é influenciada por vários fatores, entre os quais, as propriedades físicas e químicas do composto, quantidade de água de arrasto (fluxo superficial), natureza morfológica e química do solo, além é claro, da espécie poluente. O poluente encontra uma diversidade de componentes a cada perfil característico do solo, ou horizonte. Estes componentes são constituídos por materiais inorgânicos, orgânicos e biológicos, os quais interagem diferentemente com os poluentes orgânicos, dependendo das suas propriedades intrínsecas. De acordo com vários autores, os poluentes orgânicos mostram uma afinidade maior com superfícies

orgânicas do que com superfícies minerais (Schnitzer, 1978; Khan, 1980; Stevenson, 1982; Senesi, 1993). Segundo Barriuso et al (1992) os ácidos húmicos são responsáveis por 70 % da adsorção de Atrazina. Vários autores tais como Wang et al (1990, 1991, 1992), Martin Neto et al (1994), Senesi et al (1995), Sposito et al (1996), entre outros, creditam às substâncias húmicas uma importância que as destaca entre outros constituintes do solo na adsorção de pesticidas.

As substâncias húmicas podem interagir com poluentes orgânicos de várias maneiras, tais como adsorção, partição, solubilização, catalisação da degradação por hidrólise e por fotodecomposição, etc. Estas formas de interação são dependentes das várias propriedades químicas, físicas e biológicas do solo, as quais qualificam as substâncias húmicas como os mais importantes substratos na interação com poluentes orgânicos no solo e em águas subterrâneas (Senesi et al, 1995; Schulten; Schnitzer, 1995). Estas considerações fazem com que as substâncias húmicas sejam de fundamental importância quando considera-se o destino de pesticidas no solo, sujeitos a percolação, carreamento superficial, reações

químicas de degradação e as várias formas de adsorção. A figura 3 mostra uma estrutura proposta para o ácido húmico.

Figura 3 - Estrutura proposta para o ácido húmico, mostrando as estruturas aromáticas e alifáticas do composto (Schulten, 1995).

2.1.5 - Formas de sorção de herbicidas por Substâncias Húmicas

Várias são as maneiras possíveis de uma espécie química xenobiótica ser sorvida por ácidos húmico e fúlvico. A seguir apresentamos alguns mecanismos de adsorção.

(1) Atração de Van der Waals

As forças de Van der Waals estão envolvidas na adsorção de moléculas ou grupos de moléculas não iônicas e não polares. Elas resultam de interações dipolares a curta distância de várias espécies, tais como íon-dipolo, dipolo-dipolo e forças dipolares induzidas. A natureza aditiva destas forças entre os átomos do adsorvido e do adsorvente podem resultar numa atração considerável para grandes moléculas, mas com energias da ordem de 2 kcal mol^{-1} .

(2) Interação Hidrofóbica

Herbicidas não polares (de baixa solubilidade em solventes polares, como água) ou compostos cujas moléculas muitas vezes tem regiões não polares de tamanho significativo em relação a regiões polares, são provavelmente adsorvidas sobre regiões hidrofóbicas de matéria orgânica do solo. As

moléculas de água presentes no sistema, não competirão com moléculas não polares para adsorção sobre superfícies hidrofóbicas.

(3) Ligação de hidrogênio

Este é um tipo especial de interação dipolo-dipolo no qual os átomos de hidrogênio ligados covalentemente a átomos eletronegativos, tais como oxigênio, nitrogênio entre outros, ligam-se por interação dipolar a outro átomo eletronegativo. Existe um paralelo entre ligação de hidrogênio e protonação (Schnitzer, 1978). A protonação pode ser considerada como uma transferência total de carga da base (doadora de elétrons) para um ácido (aceitador de elétrons). A ligação de hidrogênio pode ser vista como uma transferência de carga parcial cujas energias são da ordem de 10 kcal mol^{-1} .

(4) Transferência de Carga

Na formação de complexos por transferência de carga, a atração eletrostática atua quando elétrons são transferidos de um doador a um aceitador deficiente de elétrons. A transferência de carga existirá somente a curtas distâncias de separação entre as espécies interagentes. A transferência de

carga é usualmente considerada como o segundo maior termo de energia numa ligação de hidrogênio, chegando a ter em alguns casos, energia de ligação da mesma ordem desta.

(5) Ligação Iônica

A adsorção por ligação iônica ocorre para pesticidas que ou existem como cátions ou que tornam-se positivamente carregados, através da protonação. A adsorção de pesticidas catiônicos, tais como Paraquat e Diquat, ocorre através dos grupos COOH e OH fenólicos associados com as substâncias húmicas. Este mecanismo de adsorção é também responsável pela adsorção de compostos menos básicos, como as s-triazinas, quando estas encontram-se em meios com pH abaixo de seu pKa.

(6) Ligação Covalente

As ligações covalentes são consideradas entre as mais fortes ligações químicas que ocorrem na natureza, devido ao seu caráter de compartilhamento de elétrons entre os átomos que formam a ligação. A adsorção de pesticidas ou de seus produtos de degradação por substâncias húmicas através de ligações covalentes, são consideradas bastante estáveis e

irreversíveis (Senesi, 1992). Resíduos de pesticidas podem ligar covalentemente com as substâncias húmicas, envolvendo grupos carbonila, quinonas e grupos carboxílicos.

CAPÍTULO 3

DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS

DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS

3.1 - Instrumentação Utilizada

Neste trabalho foram utilizadas três técnicas espectroscópicas (EPR, FTIR e UV-Visível) e a técnica de Polarografia para investigar os fenômenos de degradação e adsorção da Atrazina. Nas próximas seções serão apresentadas a descrição dos métodos utilizados, os fundamentos teóricos das técnicas, a metodologia de preparação das amostras, bem como o protocolo de procedimentos para a realização das medidas.

3.1.1 - Medidas de Degradação e Adsorção da Atrazina e hidroxí-Atrazina

Os estudos de degradação e as reações de adsorção da Atrazina e hidroxí-Atrazina, foram acompanhados por 3 técnicas espectroscópicas e uma polarográfica. A seguir mencionaremos quais foram as técnicas utilizadas, com a

observação de que a sigla entre parênteses após o nome de cada técnica, será utilizada para referir-se à ela ao longo do texto. Utilizaremos a língua inglesa para as siglas, como usualmente aparece na literatura internacional, e pela ampla utilização também no Brasil. As técnicas utilizadas foram : absorção no UV-Visível, utilizando um espectrofotômetro modelo UV-1601PC Shimadzu de duplo feixe, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia do CNPDIA - Embrapa, São Carlos; Ressonância Paramagnética Eletrônica com um espectrômetro da Varian modelo Century E-109 com cavidade retangular (“multi-purpose” cavity E-231) do Grupo de Biofísica do IFSC - USP, São Carlos e absorção no Infravermelho utilizando um espectrômetro com transformada de Fourier da marca BOMEM modelo MB - 102, da Central Analítica do IQSC - USP, São Carlos. Como técnica Polarográfica utilizou-se um analisador polarográfico modelo 348B da EG&G PARC, com eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) modelo 303A da EG&G PARC, pertencente ao Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos do IQSC - USP, São Carlos.

3.1.2 - Fundamentos teóricos das técnicas

UV-Visível

Os espectros obtidos por esta técnica são provenientes de transições eletrônicas envolvendo diferentes níveis de energia de elétrons em ligações múltiplas de moléculas (duplas e triplas) em compostos que possuem grupos insaturados e covalentes, ou íons de metais de transição, denominados cromóforos. Estas transições envolvem fótons cujas energias estão contidas no intervalo de comprimento de onda que vai de 780 a 380 nm, para o visível e de 380 a 200 nm para o ultravioleta. Abaixo de 200 nm temos a região do ultravioleta distante ou de vácuo, na qual só é possível trabalhar com fluxo contínuo de nitrogênio ou em vácuo, devido à grande absorção do oxigênio (Perkampus, 1992).

Numa molécula, os elétrons ocupam regiões do espaço denominados orbitais. Quando um elétron está situado, por exemplo, no estado fundamental e absorve energia por radiação incidente, ele sofre uma transição para um estado de maior energia.

Em um espectrofotômetro de UV-Visível, um fotodetector recebe a energia que foi transmitida através da amostra e a compara com a energia que incidiu sobre a mesma. Se colocarmos a energia das radiações incidente e transmitida em termos da intensidade da radiação, temos que

$$\log (I_0/I) = \varepsilon \times c \times l \quad 1$$

onde I_0 e I correspondem à intensidade da radiação incidente e transmitida, respectivamente, c é a concentração em moles por litro do composto e l é o caminho ótico que a radiação percorre através da amostra, em cm. Chamando $\log (I_0/I)$ de Absorbância (A), temos a equação mais comumente conhecida como Lei de Beer-Lambert (Swinehart, 1962; Perkampus, 1992) :

$$A = \varepsilon \times c \times l \quad 2$$

A figura 4 mostra um diagrama dos níveis de energia para transições eletrônicas em moléculas

Figura 4 - Diagrama dos níveis de energia de orbitais moleculares e possíveis transições entre os orbitais.

As transições eletrônicas possíveis de serem observadas nos espectros eletrônicos são $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Destas transições, a $\sigma \rightarrow \sigma^*$ é o único tipo que pode ocorrer com elétrons envolvidos em ligações simples, por exemplo de hidrocarbonos saturados. Por envolverem muita energia, o comprimento de onda de tais transições encontram-se na região do ultravioleta de vácuo, abaixo de 180 nm (Brittain et al, 1972). As transições $n \rightarrow \sigma^*$ podem ocorrer em compostos que contém par isolado de elétrons. Em geral a energia requerida é menor do que a energia envolvida numa transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$. As transições $n \rightarrow \pi^*$ ocorrem em geral em

moléculas insaturadas que possuem átomos tais como oxigênio, nitrogênio e enxôfre. São originárias das chamadas transições proibidas e tem baixa intensidade de absorção. Os coeficientes de extinção destas transições são em geral menores que 200 e aparecem nos espectros dentro do intervalo 260- 300 nm.

A figura 5 ilustra uma transição $n \rightarrow \pi^*$ para a acetona em solvente heptano.

Figura 5 - Transição $n \rightarrow \pi^*$ para a acetona no espectro de ultra-violeta, com $\lambda = 280$ nm e $\epsilon = 15$ (Solomons, 1992).

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são consideradas intensas e em princípio podem ocorrer em qualquer molécula contendo um sistema de elétrons π . A observação de tais transições ocorre no intervalo do espectro de ultra-violeta que vai de 180 a 280 nm. É mais comum observar transições deste tipo em compostos aromáticos. A figura 6 mostra uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em um composto alifático.

Figura 6 - Transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ para um composto alifático (Solomons, 1992).

EPR

O fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica só é possível de ser observado quando a amostra a ser investigada contiver átomos ou moléculas com ao menos um elétron desemparelhado. Neste tipo de experimento a amostra é submetida a um campo magnético estático para que os elétrons

dos átomos ou moléculas percam a degenerescência de spin e os níveis Zeeman eletrônicos sejam estabelecidos (Poole; Farach, 1972; Knowles et al, 1976; Pake; Estle, 1973).

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

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

$$H = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H}_0 \quad 3$$

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

$$\vec{\mu}_e = -g \cdot \frac{e}{2mc} \vec{S} \quad 4$$

onde o fator g para o elétron livre é igual a 2.0023, m é a sua massa de repouso, c velocidade da luz, e a carga eletrônica e $\vec{S}$ é o spin, cujo módulo é dado por (Ayscough, 1967) :

$$|\vec{S}| = [s(s+1)]^{1/2} \cdot \hbar \quad 5$$

onde $\hbar$ é a constante de Planck.

Para um elétron, o número quântico s associado a $\vec{S}$ pela equação 5, é igual a $1/2$. Portanto 5 fica :

$$|\vec{S}| = [1/2(1/2+1)]^{1/2} \cdot \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad 6$$

O valor obtido em 6 é o módulo do spin para uma partícula como o elétron, que tem número quântico de spin $s = 1/2$. Isto pode ser representado geometricamente como mostra a figura 7- :

Figura 7 - Partícula de spin $s = \frac{1}{2}$ sujeita a um campo magnético estático H_0 na direção $\vec{z}$. Em (a) o spin alinha-se a favor do campo com projeção $S_z = \frac{1}{2} \hbar$ e em (b) o spin alinha-se contrário ao campo, com projeção $S_z = -\frac{1}{2} \hbar$.

Substituindo 4 em 3 obtemos :

$$H = g \cdot \frac{e}{2mc} \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0 \quad 7$$

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

$$H = \frac{1}{2} \cdot g\beta \vec{H}_0 \cdot \vec{\sigma} = \frac{1}{2} \cdot g\beta H_z \sigma_z \quad 8$$

BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

onde $\sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$ e $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$ é o magneton de

Bohr. Diagonalizando 8 obtemos :

$$E_+ = \frac{1}{2} \cdot g\beta H_z \quad \text{e} \quad E_- = -\frac{1}{2} \cdot g\beta H_z$$

que são os auto-valores do operador H para um sistema consistindo de um único elétron sujeito a um campo magnético de intensidade H_0 , aplicado na direção $\vec{z}$.

Os auto-valores da Hamiltoniana da equação 8 podem ser colocados sob a forma :

$$E(m_s) = g\beta H_0 m_s \quad 9$$

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

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

$$\Delta E = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = g\beta H_0 \quad 10$$

que é igual ao espaçamento entre os dois possíveis estados de spin de um elétron sujeito a um campo magnético H_0 . Podemos ilustrar o resultado da equação 10 através de um diagrama de níveis de energia :

Figura 8 - A degenerescência de um sistema de spin $s = \pm \frac{1}{2}$ para campo zero, e o desdobramento Zeeman quando $H_z \neq 0$.

A diferença de energia entre os dois níveis de spins é igual a um quantum $h\nu$ do campo magnético da microonda. A quantidade $h\nu = g\beta H_0$, como mostra a figura 8, é a condição de ressonância para um experimento de EPR. O campo magnético uniforme abre os níveis Zeeman de spin eletrônico até atingir um valor H_0 no qual os spins adquirem energia suficiente para transicionar entre os níveis $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Este fenômeno ocorre à frequência fixa ν , uma vez que neste tipo de experimento quem varia é o campo do eletroímã e não a frequência de microonda (Ayscough, 1967; Feher, 1970).

FTIR

A espectroscopia de infravermelho (IR) fundamenta-se em movimentos vibracionais de moléculas cuja variação do momento de dipolo seja diferente de zero durante a vibração. A absorção no IR ocorre quando há ressonância entre o campo elétrico da radiação incidente e o campo elétrico do dipolo molecular. A intensidade das bandas do espectro de IR é dada, em geral, na forma de % de transmitância ou em absorbância e a localização das bandas do espectro, em número de onda (cm^{-1}). Agrupamentos químicos que possuam momentos de dipolo diferentes entre si, absorverão em regiões distintas do espectro e com características próprias, como intensidade e largura de banda.

Os primeiros espectrofotômetros de IR eram do tipo dispersivo, os quais faziam a varredura do espectro através de um monocromador. Em geral esses espectrofotômetros eram analógicos, tinham baixa sensibilidade e o tempo de varredura dos espectros era muito longo (Willard et al, 1988; Martin Neto et al, 1996). Atualmente os espectrômetros utilizados têm maior sensibilidade e são mais rápidos, devido a utilização

do interferômetro de Michelson e de um método matemático, conhecido como transformada de Fourier. O método da transformada só foi possível ser utilizado sobre os interferogramas dos espectros de IR, após o surgimento dos computadores para a realização dos cálculos necessários. A técnica espectroscópica é conhecida como Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Sabemos que o espectro todo é resultante de variações nos momentos de dipolo das várias ligações entre os átomos da molécula. Como exemplo, a figura 9 mostra as vibrações e frequências características da molécula de acetaldeído.

Figura 9 - Possíveis modos de vibração numa molécula poliatômica (acetaldeído) e as frequências características destas vibrações (Willard et al, 1988).

DPP

A voltametria representa uma grande variedade de técnicas eletroquímicas. Estas técnicas podem ser utilizadas para o estudo da composição de soluções, através da relação entre corrente e potencial numa célula eletroquímica e a resposta de corrente-tempo de um microeletrodo com potencial controlado. A polarografia, nome dado para a voltametria de quando um microeletrodo gotejante de mercúrio é utilizado,

surgiu por volta de 1922, influenciada por um significativo avanço na metodologia eletroquímica na época.

A Polarografia por Pulso Diferencial (DPP) fundamenta-se na medida da corrente gerada em um eletrodo imerso em solução, em função do potencial aplicado ao eletrodo. Este eletrodo é denominado de *eletrodo de trabalho* e pode ser feito de vários materiais, entre os quais, os mais importantes são o mercúrio (Hg), platina (Pt), ouro (Au) e grafite. Se o eletrodo utilizado for gotejante de mercúrio (EGM), o processo é denominado de Polarografia. A característica principal deste eletrodo está no fato de haver renovação constante da superfície do mesmo (a gota de mercúrio) ao longo da varredura de potencial, evitando desta forma, efeitos indesejáveis devido a contaminação da gota por impurezas presentes na solução. Para as técnicas de voltametria, nas quais os eletrodos são sólidos ou de gota suspensa, o problema da contaminação do eletrodo prejudica as medidas. A figura 10 mostra o sistema com tres eletrodos, do tipo utilizado neste trabalho.

Figura 10 - Esquema de uma cela polarográfica de 3 eletrodos (Vaz, 1994).

A Polarografia é bastante utilizada na determinação de traços de substâncias inorgânicas em solo, águas e sedimentos. No entanto, o uso da polarografia e voltametria podem ser úteis para análise de qualquer espécie química que seja eletroativa, isto é, que possa ser oxidada, reduzida ou na forma de um complexo estável ou um sal levemente solúvel com mercúrio (Vaz, 1994; Vaz et al, 1996).

3.1.3 - Método utilizado para o cálculo da Atrazina sorvida

A quantificação de Atrazina sorvida pelas Substâncias Húmicas foi realizada de uma maneira não convencional, como usualmente encontrado na literatura. A quantidade de AT sorvida foi determinada utilizando-se de um espectrofotômetro

de UV-Visível, juntamente com um Polarógrafo. Além deste procedimento representar uma inovação para este tipo de cálculo utilizando-se ácidos húmico e fúlvico, os valores de sorção de Atrazina por S H's, concorda com valores encontrados na literatura. O procedimento utilizado para estes cálculos estão descritos abaixo.

A quantificação total de Atrazina (AT sorvida mais AT livre) e de seu produto de hidrólise, a hidroxi-Atrazina, foram obtidas fazendo-se uso de uma equação de ajuste para os espectros de absorção das amostras. A equação de ajuste do espectro experimental pode ser escrita em termos dos espectros de absorbância resultante de soluções puras de AT e OHAT, com concentrações conhecidas, como mostra a equação 11 :

$$A(\lambda)_{\text{exper.}} = [AT] \times \epsilon_{AT}(\lambda) + [OHAT] \times \epsilon_{OHAT}(\lambda) \quad 11$$

onde [AT] e [OHAT] representam, respectivamente, as concentrações de Atrazina e hidroxi-Atrazina em molar e $\epsilon_{AT}(\lambda)$ e $\epsilon_{OHAT}(\lambda)$ representam os respectivos coeficientes de

extinção. A equação 11 é derivada da equação básica de absorbância, como dado pela equação 2.

A equação 11 é utilizada para fazer ajuste por regressão não linear para um espectro experimental, pela análise dos componentes da mistura. Para esta análise utilizou-se recursos de ajuste de curvas do programa ORIGIN, versão 3.5 da Microcal Software, Inc., num microcomputador com processador Pentium de 100 MHz, pertencente ao CNPDIA-Embrapa.

A determinação de AT livre por Polarografia, consistiu na utilização da equação das curvas de calibração para os ácidos húmico e fúlvico. Para cada substância húmica, quantidades conhecidas destas, que variaram de 0,25 ppm a 1,5 ppm, eram adicionadas em água e feitas as medidas para se obter as curvas de calibração. A partir da equação destas curvas, era feita a quantificação de Atrazina livre. O intervalo de 0,25 a 1,5 ppm de SH's foi utilizado porque as amostras de AT + SH's utilizadas para as medidas de Polarografia foram diluídas 20 vezes, resultando numa concentração final de Atrazina de 1,5 ppm. Esta diluição foi motivada por razões de precisão na

determinação das curvas de AT livre, conforme comentado na sub-seção 4.2.2.

Para testar o método aplicado, preparou-se soluções mistura de Atrazina e hidroxí-Atrazina com concentrações conhecidas de ambos os compostos. A determinação das concentrações individuais foi bastante satisfatória, com erro inferior a 5 %.

Para o cálculo da concentração de AT sorvida, a concentração de OHAT obtida por UV-Visível era subtraída da concentração de AT livre, detectada por Polarografia. Esta diferença foi admitida como correspondendo à concentração de AT adsorvida pela S.H..

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Solução aquosa de Atrazina

Para todos os experimentos realizados neste trabalho, utilizou-se solução de Atrazina [6-cloro-*N*-etil-*N'*-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina] em água destilada na concentração de 30 ppm, a qual será referida a partir daqui como solução estoque. O grau de pureza da Atrazina utilizada é de 98 %. Quando necessário, as amostras foram acidificadas com ácido clorídrico (HCl) e alcalinizadas com hidróxido de Sódio (NaOH). As soluções de hidroxí-Atrazina [6-hidroxí-*N*-etil-*N'*-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina] foram preparadas nas concentrações de 30 ppm em água destilada e 108 ppm em água e etanol (50/50, v/v). A pureza da hidroxí-Atrazina é de 98 %. Ambas, AT e OHAT foram fornecidas pela Ciba Geigy Corp.. Para avaliar as variações de pH utilizou-se um pHmetro Analion modelo PM 606F.

4.1.1 - Sobre as Substâncias Húmicas (S.H.'s) utilizadas

Neste trabalho utilizou-se dois ácidos húmicos e um ácido fúlvico. Um dos ácidos húmico e o ácido fúlvico são provenientes de um mesmo solo, da região de Pindorama, os quais serão referidos neste trabalho como S.H.'s de Pindorama ou ácidos húmico e fúlvico de Pindorama. A amostra de solo referente a estas S.H.'s é proveniente da Estação Experimental do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), da cidade de Pindorama, Estado de São Paulo. O solo é do tipo Podzólico Vermelho Amarelo, de horizonte B textural e representa 60 % dos solos do Estado de São Paulo. A coleta deste solo foi feita num perfil de 0 a 15 cm de profundidade por intermédio de um amostrador Hillel e armazenada em sacos de polietileno. O ácido húmico de turfa é proveniente da região de Guatapar, próximo a Ribeirão Preto, Estado de São Paulo. Possui conteúdo de grupos funcionais diferente do AH de Pindorama, especialmente em relação ao nível de semiquinonas, que lhe confere propriedades de interação com compostos orgânicos, distintas do ácido húmico utilizado. A tabela V a seguir

apresenta a análise elementar e o conteúdo dos grupos funcionais das S.H.'s.

Tabela V - Análise elementar e conteúdo dos grupos funcionais das Substâncias húmicas utilizadas (Vieira, 1996).

Grupos Funcionais	Ác. Húmico (meq/g)	Ác. Fúlvico (meq/g)	A. H. Turfa (meq/g)
Acidez total	6,82	8,41	3,99
COOH	3,69	3,82	2,88
OH fenólico	3,13	4,21	1,11
OCH ₃	6,21	6,47	1,02
C=O	1,80	1,75	0,96
Anál. elementar	%	%	%
Carbono	44,00	48,58	52,85
Nitrogênio	5,50	2,38	4,28
Hidrogênio	5,10	3,77	5,21
Oxigênio	43,20	42,07	37,66
Teor de cinzas	2,20	3,20	2,13

A purificação, a análise elementar e a identificação do conteúdo de grupos funcionais destas substâncias húmicas foram realizadas no Laboratório do Grupo de Radioquímica do IQSC - USP, São Carlos.

4.1.2 - Medidas de Degradação Química e Fotodegradação

Para os experimentos de degradação química e fotodegradação, utilizou-se da solução estoque de Atrazina (AT). Nos experimentos de fotodegradação da Atrazina com

substâncias húmicas (S.H.'s) , a concentração destas foi de 600 ppm. Para avaliar a influência da concentração de S.H.'s na degradação da AT, variou-se a quantidade destas substâncias, cujos valores encontram-se nas figuras e tabelas referentes a estes experimentos.

4.1.3 - Medidas de Adsorção da Atrazina e hidroxí-Atrazina por S.H.'s

Para todos os experimentos realizados neste trabalho utilizou-se solução estoque de Atrazina e hidroxí-Atrazina (OHAT em concentrações de 30 ppm para água e 108 ppm para água/etanol).

As amostras utilizadas para os experimentos envolvendo adsorção da Atrazina e OHAT foram preparadas com 25 ml da solução estoque, nas quais foram adicionadas 15 mg de Ácido Húmico (AH) ou Ácido Fúlvico (AF), resultando numa concentração destas substâncias de 600 ppm. Para cada valor de pH das amostras eram preparadas os brancos, contendo 15 mg de substância húmica para cada 25 ml de água destilada. As amostras e os brancos eram deixadas agitando suavemente em

frascos plásticos por 4 dias, tempo suficiente para que a Atrazina, a OHAT e as substâncias húmicas interagissem (Wang et al, 1991; Martin Neto et al , 1994), resguardadas da luz por papel alumínio e à temperatura ambiente para evitar possíveis fotoreações Pellizetti et al, 1990). Para a agitação das amostras utilizou-se um agitador mecânico orbital da marca Ética.

4.1.4 - Medidas da Interação entre Atrazina e íons metálicos

A solução de Atrazina foi preparada em etanol PA para obter maior concentração de Atrazina em solução. A relação herbicida - íon metálico foi de aproximadamente 10 para 1. Se preparássemos soluções aquosas nestas condições, a concentração dos íons metálicos seria muito pequena e difícil de ser detectada por EPR.

Todos os sais metálicos foram preparados em água destilada. As amostras de AT + íon metálico eram preparadas adicionando-se uma alíquota da solução aquosa de íon metálico para cada 30 ml de solução AT/etanol, observando-se a

proporção de 1 metal para 10 ligantes. A tabela V a seguir, contém as concentrações de Atrazina, dos sais metálicos e as alíquotas destes na solução de Atrazina.

Tabela VI - As alíquotas da solução de íons metálicos para ser adicionada a 30 ml AT/etanol.

AT/etanol $\times 10^{-3}$ M	Solução aquosa estoque de Sal (molar) $\times 10^{-3}$	Alíquota da solução estoque do metal (litro $\times 10^{-6}$)
24,8	145 de $CuSO_4$	526
24,8	210 de $MnSO_4$	348
24,8	22,6 de $Fe_2(SO_4)_3$	3292

A tabela VI nos dá as alíquotas de solução estoque dos sulfatos metálicos, que foram adicionadas em 30 ml de solução de Atrazina/etanol à concentração de 24,8 mM. Por exemplo, para o sulfato de cobre, 526 μ l de solução de $CuSO_4$ foram adicionados a 30 ml de AT/etanol 24,8 mM.

4.2 - Metodologias dos experimentos de Degradação e Adsorção da Atrazina

Como as metodologias empregadas foram diferentes para cada tipo de experimento (Degradação e Adsorção), fez-se necessário a distinção entre os métodos empregados. Por " Degradação " entenda-se toda forma de degradar a molécula de Atrazina, incluindo a degradação por reação com substâncias húmicas.

4.2.1 - Metodologias para as medidas de Degradação Química e Fotodegradação da Atrazina

Para os experimentos de degradação química da Atrazina, as amostras primeiramente tinham os pH's ajustados para ácidos ou bases e após isso, as soluções eram guardadas em frascos plásticos à temperatura ambiente e protegidas da luz. As amostras nas quais o objetivo era avaliar o efeito catalisador das S.H.'s, eram deixadas agitando por intervalos de tempo pré-estabelecidos, à temperatura ambiente e envolvidas em papel alumínio para protegê-las da luz.

As medidas no espectrofotômetro de UV-Visível eram feitas no dia de preparo das amostras (dia zero) e após isso, em intervalos de tempo variados. Para as medidas de Polarografia, a avaliação da degradação da Atrazina era feita após o dia zero.

Para os experimentos de fotodegradação as amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de caminho ótico 10 mm e volume máximo de 4 cm³. As fontes de luz ultravioleta consistiram de uma lâmpada de vapor de xenônio da marca Hanovia, potência de 150 W para os experimentos de tempos curtos, e de uma lâmpada de gás de mercúrio também da marca Hanovia, potência de 100 W, escolhida para os experimentos de tempos de exposição longos. Esta escolha foi motivada pelo fato de que o uso da fonte de 150 W aqueceria muito a amostra para grandes intervalos de tempo. Ambos os sistemas que comportam as lâmpadas são da marca Bausch-Lomb. A distância entre a fonte de UV e as amostras foi de 15 cm, apropriada para que as amostras estivessem contidas no foco de luz e tal que a elevação da temperatura não fosse superior a 4°C para cada intervalo de tempo considerado. Para tempos de

exposição à radiação mais longos, os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente controlada, em torno de 25°C, e as cubetas foram vedadas com parafina para evitar evaporação da amostra. Os intervalos longos de tempo usados em algumas medidas, correspondem aos experimentos realizados com filtro de corte para comprimentos de onda abaixo de 292 nm. O objetivo foi simular a radiação solar em relação ao comprimento de onda (não em potência) de seu espectro. O filtro utilizado é do tipo WG 292, confeccionado em vidro ótico pelo Laboratório de Ótica do IFSC- USP, São Carlos.

Ao fim de cada tempo de exposição à radiação, era retirada uma alíquota de 200 µl e adicionada a 3,5 ml de água destilada, para medidas de acompanhamento da degradação no espectrofotômetro de UV-Visível. Nesta diluição, a concentração de atrazina ficava em 1,57 ppm, resultando numa absorbância em torno de 0,290 para o comprimento de onda $\lambda = 222$ nm para as amostras não irradiadas. Este valor de absorbância está contido na região linear da curva de

calibração de absorbância versus concentração, feita previamente para a Atrazina.

Os espectros de absorção eletrônica tiveram como objetivo acompanhar a degradação da atrazina e o surgimento de novas bandas, oriundas de produtos de degradação.

Para as medidas de Polarografia adotou-se a diluição das amostras em água destilada na proporção de 1 para 20, pois essa foi a proporção usada para as amostras de AT + S.H.'s, as quais produziram os melhores polarogramas. As medidas de Polarografia foram inicialmente realizadas para amostras de AT + S.H.'s, daí a adoção do mesmo procedimento para todos os experimentos envolvendo medidas de Polarografia. Para os experimentos de fotodegradação da solução de AT + S.H.', as soluções foram irradiadas em cubetas de quartzo de 4 ml de volume, e eram continuamente agitadas por barrinhas magnéticas, para que as substâncias húmicas ficassem homogeneamente distribuídas na solução no decorrer do experimento.

As condições das medidas no espectrofotômetro de UV-Visível e no Polarógrafo estão descritas em detalhes na subseção 4.2.2.

4.2.2 - Metodologia para as medidas de Adsorção da Atrazina e hidroxí-Atrazina

Para cada técnica utilizada nas medidas houve uma forma diferente de preparo das amostras, as quais são descritas a seguir, na ordem em que as medidas foram realizadas. Para a OHAT, somente a técnica de EPR foi utilizada.

UV-Visível

Eram realizadas duas medidas para cada pH, uma no dia de preparo das amostras e outra após 4 dias de reação. Para cada valor de pH fazia-se uma linha de base com duas cubetas contendo somente solução de AF ou AH em água destilada, as quais também estiveram agitando por 4 dias. A concentração das substâncias húmicas para a linha de base era a mesma das amostras a serem medidas posteriormente. Uma das cubetas era colocada no caminho ótico da referência e a outra no caminho ótico principal. Após isso, era feito o registro do espectro da

amostra, mantendo-se a cubeta de referência durante a medida. A velocidade de varredura do espectros no intervalo de 400 a 200 nm era de 2 nm s⁻¹. Para cada valor de pH os experimentos foram realizados ao menos em duplicata.

Para a determinação da solubilidade da Atrazina em água em função do pH (gráfico referente à figura 34), o procedimento experimental adotado foi o seguinte : inicialmente preparou-se uma solução aquosa saturada de AT equivalente a 60 ppm, à temperatura de 26 °C. Esta solução foi deixada agitando por um intervalo de 24 horas, ao final do qual a solução foi centrifugada durante 15 minutos numa Centrífuga FANEM modelo 215, à 5200 rpm e mantida à temperatura de 26 °C. Ao final da centrifugação, uma alíquota de 200 µl foi retirada do sobrenadante e adicionada a 3,5 ml de água destilada. Após isso obteve-se um espectro de UV-Visível desta solução diluída cuja absorbância correspondeu a 33 ppm de Atrazina solubilizada, sua concentração máxima em água nesta temperatura (Erickson; Lee, 1989; Francioso et al, 1992). Após isso, a solução saturada de Atrazina foi acidulada com HCl puro, agitada durante 3 minutos e colocada novamente

para centrifugar durante 15 minutos. Ao final deste processo, era retirada uma alíquota de 50 µl do sobrenadante e adicionada a 2,5 ml de água destilada, para medida da absorbância da solução. A partir da segunda alíquota, optou-se por um volume quatro vezes menor para que a concentração de Atrazina não fosse alterada de modo significativo. Conferido o pH da solução centrifugada, ela era novamente acidulada e o procedimento restante, repetido.

DPP

De cada amostra era retirada uma alíquota de 300 µl e diluída 20 vezes em água destilada. Este procedimento foi adotado por duas razões : os espectros obtidos ficaram melhor resolvidos com esta diluição, talvez por haver menor interferência das partículas de S.H. no trajeto da molécula de Atrazina até o eletrodo; utilizando-se um pequeno volume das amostras para as medidas de DPP, o volume restante (> 24 ml) era suficiente para obtermos uma quantidade em massa (após liofilização) ótima para as medidas de EPR. O volume de amostra para cada medida foi de 6 ml em cada cela de vidro. O pH de cada amostra foi ajustado para 2,30, que segundo Vaz et

al (1996) demonstrou, a corrente de pico para a Atrazina é máxima para este valor de pH. Os parâmetros ajustados no polarógrafo foram : altura dos pulsos, 50 mV; velocidade de varredura, 2mV/s; borbulhamento com nitrogênio, 15 minutos e tamanho médio das gotas de mercúrio.

EPR

Soluções de AT + S.H., OHAT + S.H. e S.H. (referência) com volumes entre 20 e 24 ml, eram liofilizados no liofilizador da marca Savant, modelo SC200-SpeedVac Concentration. Estas amostras, cujas massas variavam de 9 a 12 mg, eram inseridas em tubos de quartzo com diâmetro interno de 3,5 mm. Embora as massas fossem diferentes para cada amostra, os seus volumes dentro dos tubos de quartzo eram feitos bastante semelhantes para eliminar possíveis variações no fator de preenchimento da cavidade (Weil et al, 1994). A semelhança entre os volumes das amostras (e das referências) e sua geometria são um dos principais fatores que envolvem o cálculo da concentração de radicais livres, bem como temperatura da amostra, amplitude de modulação entre outros.

Na prática, a concentração absoluta de radicais livres dificilmente é obtida, devido aos vários erros que estão embutidos nos cálculos. No entanto, a comparação entre concentrações de radicais livres das amostras é perfeitamente factível desde que observe-se a repetição de todos os procedimentos experimentais tais como, a preparação das amostras, a semelhança entre os tubos de quartzo, o comprimento introduzido de cada tubo na cavidade, condições ambientais e a proporcionalidade entre a amplitude do sinal e a raiz quadrada da potência de microonda. Para todas as medidas, o número de repetições não foi inferior a quatro, garantindo dessa forma um desvio muito pequeno dos valores encontrados, em relação à média destes valores.

Para o cálculo da concentração de radicais livres, adotou-se o método do padrão secundário de Singer (1959), que consiste na utilização de um cristal de rubi (Al_2O_3) contendo 0,5 % de Cr^{+3} por peso e fator g igual a 1,2629. Este cristal é introduzido pelo orifício inferior da cavidade e ali mantido fixo durante todas as medidas. O método do padrão secundário leva algumas vantagens em relação a outros métodos utilizados para

o cálculo do número de spins (Caracelli, 1981). A equação utilizada para o cálculo da concentração de radicais livres é dada por :

$$N = \left[\frac{I_A \cdot M_R \cdot (\Delta H_{App})^2 \cdot G_R}{I_R \cdot M_A \cdot G_A} \right] \quad 12$$

onde I_A , I_R , M_A , M_R , G_A , G_R , são respectivamente intensidades dos sinais, modulações e ganhos da amostra e do rubi, ΔH_{app} a largura de linha tomada pico a pico da amostra e K é uma constante que calcula-se introduzindo na cavidade um Pitch de KCl (padrão da Varian) que contém 3×10^{15} spins cm^{-1} . Sabendo-se quanto o rubi entrou na cavidade, sabe-se quantos centímetros do Pitch foram introduzidos até que tocasse na superfície do rubi. Após a aquisição dos parâmetros intensidade, ganho, amplitude de modulação do Pitch e do rubi e da largura de linha do sinal do Pitch, ΔH_p , utilizamos a equação 12 para calcular o número de spins da fração do Pitch dentro da cavidade,

$$N_0 = K \left[\frac{I_P \cdot M_R \cdot (\Delta H_P)^2 \cdot G_R}{I_R \cdot M_P \cdot G_P} \right] \quad 13$$

onde $N_0 = 3 \times 10^{15}$ para cada cm do Pitch na cavidade.

Portanto, o valor da constante K é determinado como segue :

$$K = N_0 \left[\frac{I_R \cdot M_P \cdot G_P}{I_P \cdot M_R \cdot (\Delta H_P)^2 \cdot G_R} \right] \quad 14$$

O valor de K será utilizado na equação 12 para a determinação do número de radicais livres das amostras liofilizadas de Atrazina + S.H.'s. A equação 12 contém basicamente a mesma relação entre a área sob a curva e a amplitude do sinal, que é $I \times \Delta H^2$, de acordo com Poole e Farach (1972).

Foram feitas curvas de saturação do sinal de radical livre em função da potência de microonda com as S.H.'s, para a escolha do valor de potência adequada para as medidas. O valor de potência adotado escolhido foi de 1,0 mW. Este valor foi mantido o mesmo para as amostras e para o padrão de rubi, como é recomendado para que haja uma precisão maior nas medidas (Weil et al, 1994), devido ao fato de que a equação

12 não é normalizada na potência, como ocorre para o ganho. Os valores do conteúdo de radicais livres exibidos nas tabelas do capítulo 5, seção 5.3, foram todos normalizados pela massa da amostra, passando a representar a densidade de radicais livres contidos nas amostras.

O sinal de absorção da microonda foi modulado em 100 kHz e as condições das medidas foram as seguintes : campo central, $H_0 = 3400$ Gauss; intervalo de varredura dos espectros, $\Delta H = 100$ Gauss; frequência de microonda = 9,500 GHz; tempo de varredura dos espectros = 4 minutos; amplitude modulação, $AM = 2,0$ Gauss; constante de tempo = 0,128 s; ganho, $G = 1,25 \times 10^3$ a 4×10^3 .

Para os experimentos destinados a investigar as interações entre a Atrazina e os íons metálicos, os parâmetros utilizados nas medidas foram diferentes para cada íon. Todas as amostras de Atrazina + metal e os brancos, foram medidas em baixa temperatura (- 165 °C), através de fluxo contínuo de gás de nitrogênio resfriado na cavidade ressonante. A tabela VII contém os valores dos parâmetros das medidas.

Tabela VII - Condições de medida das soluções Atrazina + metais em baixa temperatura. O tempo de varredura para todos os espectros foi de 4 minutos.

	H ₀ (Gauss)	ΔH (Gauss)	Freq. (MHz)	AM (Gauss)	Ganho	Pot. (mW)
Cobre II	3000	1000	~ 9137	2,0	4 x 10 ³	40
Ferro III	2100	4000	~ 9135	4,0	5 x 10 ³	20
Manganês II	3300	2000	~ 9136	5,0	3 x 10 ³	40

FTIR

Após a utilização das amostras liofilizadas de Atrazina em experimentos de EPR, foram preparadas pastilhas de 2,0 mg de amostra para cada 100,0 mg de Brometo de Potássio (KBr). Essa proporção permite obter espectros bem resolvidos. O KBr era deixado em estufa mantida a 100° C durante 48 horas para desidratá-lo. Após isso era pesado, triturado em almofariz de ágata e só então misturado (exaustivamente) aos 2,0 mg de amostra. O procedimento para os brancos (somente S.H) foi o mesmo. Os experimentos foram feitos todos em duplicata para cada pH.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

Embora pareça paradoxal, tão importante quanto a eficácia e a durabilidade das propriedades fitotóxicas de um herbicida, são também imprescindíveis o conhecimento das várias maneiras possíveis de degradá-lo. Não importando os métodos e os caminhos (desde de que este não provoque mais danos do que o poluente) a meta é a degradação parcial ou de preferência total, de um produto químico que, a princípio, foi elaborado para cooperar com o ser humano.

Na realidade, as duas questões não são conflitantes como parecem. Um herbicida deve ser eficaz àquilo que foi proposto, ou seja, destruir as espécies vegetais daninhas às culturas de interesse para o Homem. Além disso, deve ser resistente a toda agressão do meio ambiente a que está sujeito (química, biológica, fotoquímica) para que persista o tempo necessário até cumprir sua finalidade.

O primeiro problema que surge está relacionado à meia-vida do herbicida, que é o intervalo de tempo necessário para que metade do produto desapareça como formulação fitotóxica,

ou mais desejável, como xenobiótico. Os herbicidas, na sua grande maioria, não são facilmente biodegradáveis nem sofrem degradação abiótica de uma maneira satisfatória. Em geral a biodegradação de um herbicida exige população microbiana seletiva e abundante, a degradação química, condições particulares do sistema solo, como pH, conteúdo de matéria orgânica, temperatura, etc e a fotodegradação varia em extensão de acordo com as estações climáticas ao longo do ano no que diz respeito a mais ou menos luz solar incidente. É claro que além das peculiaridades do herbicida e da natureza, existe o fator humano responsável às vezes pela má utilização do produto, pela aplicação de doses exageradas no solo e outros tantos procedimentos incorretos como armazenagem, descarte das embalagens, manipulação destes produtos, etc. Tudo isso acaba levando a uma contaminação do solo e das águas a tal ponto que coloca em risco a saúde humana, chegando a níveis de concentração de herbicidas bastante acima do limite aceitável para toda espécie viva na Terra, como mostram alguns dados do capítulo 2.

O presente capítulo apresenta algumas maneiras possíveis de degradação do herbicida Atrazina em solução aquosa, via hidrólise ácida e básica, catalisação por ácidos húmico e fúlvico e fotodegradação. O objetivo, não é propor maneiras de descontaminação do solo e grandes volumes de água, mas expor os princípios básicos de como isso pode ser feito para descontaminação, por exemplo, de reservatórios de água, considerados como fontes pontuais de contaminação e também a eficiência de cada procedimento.

5.1.1 - Degradação Química - hidrólise ácida e básica

A hidrólise química é considerada um dos mais importantes fatores que determinam o destino de alguns xenobióticos em ambiente aquático. Para que ela ocorra, o composto orgânico deve possuir ao menos um grupo susceptível à reação de hidrólise (Pierzynski et al, 1993) e o meio deve ter pH adequado para este tipo de reação. Experimentos realizados em águas subterrâneas em uma região dos Estados Unidos, para determinar a hidrólise da Atrazina (Widmer et al, 1993), foram pouco animadoras.

Os resultados mostraram que além da temperatura e do conteúdo de matéria orgânica dissolvida, o pH exerce uma grande influência na hidrólise da Atrazina, o qual em águas naturais está em torno de 7,00.

A Atrazina mostrou-se bastante sensível ao pH, degradando via hidrólise, tanto em pH's ácidos como em pH's básicos. A meia-vida da Atrazina para alguns valores de pH foram calculadas, constatando-se que para pH's muito ácidos, abaixo de 2,00 ou próximo do valor de seu pKa (1,68), a Atrazina é totalmente hidrolisada em algumas horas. Os espectros referentes às degradações ácida e básica estão mostrados nas figuras 11 (a e b). A Atrazina exibe uma banda intensa em 223 nm. A banda que começa a surgir em 240 nm à medida que a Atrazina vai sofrendo hidrólise, é devido à hidroxi-Atrazina.

Figura 11 - Espectros de absorção ótica da hidrólise ácida da Atrazina em solução aquosa em pH = 2,00 (a) e da hidrólise básica em pH = 12,00 (b), onde podemos observar o aparecimento de bandas da OHAT em 215 e 240 nm. Concentração de AT = 30 ppm e λ_{max} (AT) = 223 nm.

A figura 12 mostra a hidrólise ácida da Atrazina em função do pH.

Figura 12 - Espectros da hidrólise ácida da Atrazina em meio aquoso em função do pH, para um período de 96 horas. Concentração de AT = 30 ppm. Pode-se observar as bandas características da AT em 223 nm e 263 nm e da OHAT, em 215 nm e 240 nm. O espectro da solução em pH 1,00 mostra a influência da absorção do HCl para $\lambda < 200$ nm.

da AT + S.H.'s no dia zero e após o 4º dia de reação comparados aos espectros das soluções aquosas de Atrazina, com o mesmo tempo de reação.

Figura 14 Espectros da hidrólise da Atrazina em meio aquoso catalisada por diferentes substâncias húmicas em pH = 1,53 após 4 dias de reação. Concentração da AT = 30 ppm e de AH e AF, 600 ppm.

Figura 15 - Espectros da hidrólise da Atrazina em meio aquoso, catalisada por diferentes substâncias húmicas em pH = 2,50 após 4 dias de reação. Concentração da AT = 30 ppm e de AH e AF , 600 ppm.

Podemos notar o efeito catalisador das substâncias húmicas na hidrólise da Atrazina, em todos os pH's, quando comparamos com os resultados da hidrólise ocorrida somente em água. O aumento da hidrólise da Atrazina na presença das substâncias húmicas pode ser atribuído à formação de pontes de hidrogênio entre os grupos carboxílicos destas substâncias e as amins secundárias e terciárias do herbicida. Esta hipótese é plausível considerando-se as maneiras possíveis de adsorção

da Atrazina por substâncias húmicas. A formação de ponte de hidrogênio funciona, na prática (do ponto de vista da hidrólise), como uma transferência de próton para um átomo eletronegativo, como o nitrogênio, ou em termos de reação ácido-base, o ácido carboxílico das S.H.'s doa um próton para uma base de Brønsted-Lowry, as aminas. Os outros mecanismos possíveis de adsorção, como discutidos adiante nos itens 5.3 e 5.4 , não teriam a capacidade de hidrolisar a Atrazina. As figuras 24, 25 e 26 ilustram as maneiras possíveis da formação de ponte de hidrogênio entre a Atrazina e os grupos carboxílicos.

Dos espectros das figuras 14 e 15 podemos notar também que para o ácido fúlvico a hidrólise da Atrazina é ligeiramente maior do que para o ácido húmico (ambos de Pindorama) e bem maior em relação ao ácido húmico de turfa. Levando-se em consideração que a hidrólise é motivada por ponte de hidrogênio, é coerente que o ácido fúlvico adsorva mais AT por esse mecanismo, uma vez que o seu conteúdo de COOH é aproximadamente 4 % maior em relação ao ácido húmico de Pindorama e 33 % maior em relação ao ácido húmico de turfa,

conforme tabela V . Gamble et al (1993) constataram que o conteúdo de grupos carboxílicos é um fator relevante na hidrólise da Atrazina. Os grupos fenólicos presentes nas substâncias húmicas, embora também possam realizar ponte de hidrogênio com a Atrazina e apareçam em grandes quantidades principalmente nos ácidos húmicos de Pindorama, não são levados em consideração por ocuparem um papel secundário nesse processo de adsorção, no que diz respeito à estabilidade das ligações (Welhouse; Bleam, 1993).

Também foram realizados experimentos com os ácidos húmicos de Pindorama, onde variou-se a concentração destes. A concentração de Atrazina foi de 30 ppm em solução aquosa e os ácidos húmicos foram acrescentados a estas soluções em concentrações de 100, 300, 600, 1000 e 1500 ppm. Os pH's foram ajustados todos para 3,50 evitando dessa maneira que a hidrólise ácida interferisse nos resultados. O tempo de reação para as amostras foi estipulado em 7 dias. A figura 16 mostra o gráfico de hidrólise da AT em função da concentração de substância húmica.

Figura 16 - Gráfico mostrando a hidrólise da Atrazina em solução aquosa, com concentração inicial de 30 ppm, em função da concentração dos ácidos húmico e fúlvico de Pindorama.

Podemos constatar que a concentração de hidroxidrazina aumenta rapidamente quando a concentração de S.H. varia de 100 a 600 ppm, mas nem tanto no intervalo de 600 a 1500 ppm. Este comportamento ocorre para ambos, ácido húmico e fúlvico. Além disso, parece haver uma “ saturação ” na hidrólise da Atrazina a partir de 600 ppm. Este

comportamento está de acordo com dados de Wang et al (1991) sobre a quantidade de Atrazina ligada em função da concentração de ácido húmico, onde para concentração acima de 1000 ppm começa haver uma saturação na adsorção do herbicida. Portanto, para catalisar a hidrólise da Atrazina por meio de substâncias húmicas, parece existir dois fatores fundamentais. Um deles corresponderia à composição de grupos funcionais, levando vantagem o ácido húmico (ou fúlvico) que tiver o maior conteúdo de grupos carboxílicos e outro fator diz respeito à concentração de S.H. na solução, que segundo os dados obtidos, a concentração ótima estaria em torno de 1500 ppm.

5.1.3 - Fotodegradação da Atrazina

A utilização de radiação ultra-violeta para a degradação de pesticidas é provavelmente um dos mais importantes meios de eliminação destes produtos do meio ambiente. A aplicação deste recurso não está restrita apenas a pesticidas, mas a produtos orgânicos xenobióticos, tais como Benzeno, halo-Benzenos, Clorofórmio, 4-Clorofenol (Kormann et al, 1991;

Kochany; Bolton, 1991; Kochany; Bolton, 1992; Jakob et al, 1993), etc. De um modo geral os compostos orgânicos que possuem múltiplas ligações na forma de anel aromático, por exemplo, absorvem radiação na faixa de comprimento de onda que vai de 200 a 300 nm. Os pesticidas, particularmente os herbicidas, encontram-se nesta classe de compostos. A Atrazina apresenta uma banda de absorção eletrônica pouco intensa em torno de 260 nm e um pico bastante intenso em 223 nm, com coeficientes de extinção (ϵ) de 3900 e 41.000 l.mol⁻¹.cm⁻¹, respectivamente, calculados neste trabalho e de acordo com dados da literatura (Pacáková e Némec, 1978).

Alguns experimentos de fotodegradação da Atrazina foram realizados em água destilada para se determinar a meia-vida em função do tempo de irradiação. Para os experimentos com intervalos de tempo curtos foi utilizada como fonte de luz ultra-violeta, uma lâmpada de Xenônio de 150 W e para os experimentos com intervalos de tempo longos, uma lâmpada de Mercúrio de 100 W, como descrito no capítulo 3. A maioria dos experimentos de irradiação da Atrazina em água destilada foram conduzidos em pH natural da solução AT/H₂O (~6,50).

As figuras 17a e 17b mostram os espectros e os gráficos de degradação da Atrazina por irradiação com luz UV de uma lâmpada de mercúrio, respectivamente para a fonte de irradiação sem filtro e com filtro de corte em 292 nm.

Figura 17a - Espectros de absorção ótica da Atrazina em solução aquosa à concentração de 30 ppm e pH 5,00, irradiada com luz UV de mercúrio. Intervalos de irradiação em horas.

Figura 17b - Espectros de absorção óptica da atrazina em solução aquosa à concentração de 30 ppm e pH 5,00, irradiada com luz UV de mercúrio, mas utilizando-se um filtro de corte para comprimentos de onda inferiores a 292 nm.

Podemos notar que a fotodegradação da Atrazina é muito mais intensa para comprimentos de onda contidos na região UVC (100 - 280 nm) do que para o ultra-violeta das regiões UVB (280 - 315 nm) e UVA (315 - 380 nm). Isto é devido ao fato de que compostos orgânicos aromáticos absorvem

fortemente o ultra-violeta na região UVC e menos intensamente para comprimentos de onda maiores.

O espectro de radiação solar que chega à superfície terrestre, começa em 292 nm, atinge um máximo (em intensidade) em torno de 500 nm e decai exponencialmente um pouco além de 2500 nm (Phillips, 1983). A radiação solar correspondente a região UVC do espectro, é absorvida pela camada de ozônio e vapor d'água da atmosfera. Sendo esta a faixa espectral que os compostos orgânicos aromáticos são foto-sensíveis, a radiação ultra-violeta acima da região UVC é pouco eficiente na degradação destes produtos. As fontes utilizadas nestes experimentos, com lâmpadas de 100 e 150 W têm intensidade um pouco superior ao da radiação solar que atinge a superfície terrestre ($\sim 10^{-5} \text{ W cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$), para comprimentos de onda próximos de 290 nm.

Os resultados mostrados nas figuras 17a e 17b significam, na realidade, que a radiação solar, em relação à faixa de comprimento de onda de seu espectro, não é tão eficiente na fotodegradação do herbicida Atrazina quanto uma fonte de UV artificial. Mas se levarmos em consideração que

os herbicidas ficam expostos à radiação solar por tempos muito mais longos do que os aqui realizados, a fotodegradação por luz solar pode contribuir de forma significativa. Dos espectros da figura 17b, pudemos quantificar que aproximadamente 30 % da Atrazina foi degradada após 500 h. Para pH 2,10, chega-se a um percentual de 60 % em 100 h e em 500 h não há mais Atrazina detectável. É claro que aqui o meio ácido influencia bastante. Se considerarmos que o período solar mais intenso durante um dia de verão é de aproximadamente 8 horas (Zepp; Cline, 1977), para conseguirmos o mesmo efeito na degradação da Atrazina em solução aquosa por irradiação solar, seriam necessários quase 50 dias; desconsiderando o efeito da temperatura.

No entanto, as águas encontradas na natureza não estão livres de substâncias minerais e orgânicas diluídas, entre elas, as substâncias húmicas. Senesi (1996) mencionou experimentos que acompanharam a fotodegradação por luz solar, de pesticidas em águas naturais, nas quais constatou-se a completa degradação destes produtos num prazo que variou entre 15 e 20 dias.

Com o objetivo de estudar a influência das S.H.'s dissolvidas em água na fotodegradação da Atrazina, realizou-se alguns experimentos variando-se a concentração de ácido fúlvico (AF). Os experimentos foram realizados adicionando-se quantidades crescentes de ácido fúlvico, nas concentrações de 10, 20, 100, 300 e 600 ppm. As amostras foram irradiadas com a fonte de Xenônio, durante 30 minutos cada uma, em duplicata. Uma solução de Atrazina/H₂O também foi irradiada. No experimento seguinte as amostras foram irradiadas com a mesma fonte, mas com filtro de corte para 292 nm. Trabalhou-se com três concentrações diferentes, de 10, 50 e 600 ppm, para intervalos de tempo iguais a 50 h. Juntamente com estas amostras irradiou-se também uma solução de AT/H₂O para servir de referência.

Da primeira série de experimentos nos quais as amostras foram irradiadas com luz ultra-violeta por 30 minutos, só foi possível observar um efeito catalisador do AF quando o mesmo esteve presente em baixa concentração, 10 e 20 ppm, mesmo assim, muito pequeno. Em relação a solução de AT/H₂O irradiada durante o mesmo intervalo de tempo, a degradação da

Atrazina foi de apenas 7 % a mais para a concentração de 10 ppm e de 5 % para a concentração de 20 ppm de AF. Para as concentrações mais altas, o percentual de degradação da Atrazina foi menor quando comparado à degradação do branco (AT/H₂O), sendo que a degradação da Atrazina para a solução de 100 ppm de AF , foi inferior à da solução do branco, mas 10 % maior do que a degradação para as soluções de 300 e 600 ppm.

Os experimentos com 50 horas de irradiação com filtro de corte em 292 nm, apresentaram resultados similares com respeito ao comportamento da degradação em função da concentração de AF. Na amostra do branco não houve degradação, como era de se esperar, fundamentando-se em resultados mostrados na figura 17b. O mesmo ocorreu para a amostra com 600 ppm de AF. Para a concentração de 50 ppm, houve 6 % de Atrazina degradada, enquanto para a amostra contendo apenas 10 ppm de AF, a degradação da Atrazina foi de 12 %.

No caso das amostras que foram irradiadas com luz UV sem filtro, o ácido fúlvico teve uma importância secundária na

degradação da Atrazina, diante da eficácia da radiação ultravioleta contida na faixa UVC. Os percentuais de degradação destas amostras em relação a amostra do branco são pouco relevantes, levando-se em consideração que em 60 minutos, a mesma fonte de UV degrada por completo a Atrazina em solução. Os resultados mais significativos são para as amostras irradiadas com o filtro de corte. Embora os percentuais das amostras com AF também não sejam tão grandes em relação aos brancos, deve-se levar em consideração que a solução de AT/H₂O, cujos espectros estão na figura 17b, levou 500 horas para degradar 30 %. Aqui parece que o AF atua como um catalisador na fotodegradação.

As substâncias húmicas (ácidos húmico e fúlvico), absorvem intensamente no ultra-violeta e no visível. Uma explicação para o efeito catalisador destas substâncias, pode estar numa possível transferência da energia absorvida pela S.H., ao meio no qual ela se encontra (Choudhry, 1984). Como a Atrazina é muito pouco sensível à luz visível, o ácido fúlvico faria o papel de fotossensibilizador, levando o herbicida a um estado energético favorável à sua degradação.

No entanto, este efeito fotossensibilizador do ácido fúlvico (ou húmico) parece ter uma relação com a sua concentração no meio aquoso. Os experimentos que conduziram a hipótese de que o ácido fúlvico estaria catalisando a fotodegradação da Atrazina, correspondem às soluções cujas concentrações de AF são inferiores a 20 ppm. Bem acima desse valor a degradação da Atrazina é menor do que em solução aquosa. Nesse caso pode estar ocorrendo um efeito inibidor da fotodegradação da Atrazina, devido a presença de estruturas policíclicas, tais como antraceno, fentreno, perileno e outros, que atuam como receptores da energia de excitação do meio. Pelo fato das S.H.'s serem muito complexas, possuindo alguns grupos químicos que podem transferir a energia recebida ao meio e outros que tendem a absorver essa energia, não existem estudos conclusivos sobre o seu efeito fotossensibilizador. Enquanto alguns autores, tais como Choudhry (1984) e Minero et al (1992), constataram que as S.H.'s atuam como catalisadoras na fotodegradação de herbicidas, Khan (1980) observaram o contrário para a Atrazina, utilizando ácido fúlvico. Entretanto, parece haver um consenso

atualmente, de que as S.H.'s atuam como fotocatalisadoras para alguns pesticidas, em baixa concentração (Minero et al, 1992) como observado no presente trabalho.

Procurou-se saber quanto tempo seria necessário para que a Atrazina em solução aquosa de 30 ppm fosse completamente degradada. As figuras 18 e 19 contém respectivamente, espectros de UV-Vis. e polarogramas referentes à solução de Atrazina irradiada com luz ultra-violeta de xenônio de 150 W.

Figura 18 - Espectros de absorção ótica da Atrazina à concentração de 30 ppm, irradiada com luz UV de xenônio.

Figura 19 - Polarogramas da solução aquosa de AT, 30 ppm, irradiada por fonte de UV de xenônio. A intensidade do sinal atinge um máximo em - 0,94 V.

A observação mais interessante nestes experimentos é que a partir de 50 minutos de irradiação, nenhuma quantidade de Atrazina foi detectada, conforme medidas de Polarografia. O espectro de UV-Vis. para este tempo de irradiação é muito semelhante ao espectro da hidroxí-Atrazina (figura 20), sugerindo assim, que a fotodegradação total da Atrazina ocorre num intervalo de tempo muito curto para a fonte de UV utilizada, que é considerada de baixa potência em relação a outras fontes disponíveis.

Figura 20 - Espectro de UV-Vis da hidroxí-Atrazina em solução aquosa. A banda com máximo de absorbância está localizada em 215 nm e há também uma banda característica em 240 nm.

A OHAT aparece como o principal fotoproduto da Atrazina, até sua degradação completa. Após 50 minutos a OHAT começa a degradar originando um terceiro produto, que ao que parece, mantém-se estável no intervalo de tempo considerado ou, sua degradação é tão lenta no início que não foi possível detectá-lo. Estas conclusões estão baseadas na mudança dos espectros de UV-Vis. ao longo do tempo de exposição da solução de Atrazina à irradiação. Além da semelhança entre os espectros da OHAT e do espectro irradiado até 50 minutos, Atrazina não foi detectada após este intervalo de tempo por Polarografia. Em experimentos que ainda estão em fase preliminar, observou-se que numa solução de Atrazina em água destilada, irradiada por luz ultra-violeta, a sua degradação foi menor do que seria esperado, quando adicionou-se spin-trap (*N-tert-Butyl- α -(4-nitrophenyl)-nitron*e, da Aldrich) à solução. Isto sugere que a fotodegradação da Atrazina possa ser influenciada, ou iniciada, por agentes oxidantes, tais como os radicais livres.

Fazendo uso de um método de análise de espectros que baseia-se no método de minimização " Simplex ", construímos

curvas, cujos pontos, representam a evolução temporal das frações dos componentes de uma mistura, presentes na solução aquosa de Atrazina irradiada. Assumindo-se que cada espécie contribuiu com um espectro característico, utilizamos três espectros bases : o de Atrazina sem irradiar, o de hidroxí-Atrazina pura e o de Atrazina após um longo tempo de exposição à irradiação (600 horas). Este método de análise espectral foi desenvolvido por Perczel et al (1992). Cada ponto da curva representa uma fração, que varia de zero a 01 (um), correspondente a uma determinada espécie contida na solução irradiada. A soma das frações é sempre unitária e seus valores sempre positivos. As curvas representando a evolução destas frações estão na figura 21. Estas curvas confirmam a observação experimental de que a Atrazina é totalmente degradada após 60 minutos de irradiação e que a partir daí surge um novo produto originado da fotodegradação da OHAT. Foram conduzidos experimentos semelhantes, mas com pH's diferentes de 6,50 e os resultados mostraram que a fotodegradação da Atrazina independe do pH da solução, ao menos para o intervalo de pH estudado, que foi de 2,00 a 7,00.

As soluções com pH ácido apresentaram uma degradação total maior, mas certamente influenciada pela acidez do meio, que facilita a hidrólise da Atrazina.

Figura 21 - Frações dos produtos contidos em uma solução aquosa de Atrazina irradiada por fonte de UV-xenônio. Concentração inicial de AT = 30 ppm.

5.2 - ADSORÇÃO POR PONTE DE HIDROGÊNIO

A radiação no infravermelho interage com o movimento vibracional de moléculas numa faixa de energia compreendida entre 10.000 a 100 cm^{-1} . Dentro desta faixa, a espectroscopia de Infravermelho utiliza principalmente o intervalo que vai de 4000 a 400 cm^{-1} , para o estudo de moléculas orgânicas. A investigação dos espectros baseia-se fundamentalmente na correlação pico a pico entre o espectro observado e as bandas de grupos funcionais já identificados na literatura. Os espectros, em geral, não são utilizados para a quantificação em valores absolutos da concentração de determinado agrupamento químico, mas pela comparação da intensidade de picos entre espectros, torna-se possível determinar se um certo grupo químico foi incrementado ou reduzido devido a reações químicas ocorridas. Baseado nessas possibilidades, utilizou-se a espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para as amostras de Atrazina que ficaram agitando durante 4 dias na presença de ácido húmico e/ou fúlvico e comparou-se estes espectros com os espectros obtidos apenas dos ácidos húmicos sem o herbicida. As

análises das medidas de FTIR aqui realizadas tiveram como objetivo observar o aumento relativo de uma espécie química em relação a outra, entre os espectros das amostras e os espectros dos brancos. Após os 4 dias de agitação as amostras em solução aquosa foram congeladas e liofilizadas, sendo posteriormente misturadas a KBr na proporção de 2 mg de AT+AH e AT+AF para cada 100 mg de KBr. O mesmo procedimento foi adotado para os brancos (ácidos húmico e fúlvico). As soluções foram preparadas com valores de pH compreendidos entre 2,00 e 6,50. Os espectros das amostras de Atrazina + substâncias húmicas e os espectros das substâncias húmicas puras, estão dispostos por ordem crescente de pH nas figuras 22 e 23.

Figura 22 - Espectros de FTIR das amostras de AT + AF e AF, em função do pH, obtidos por pastilhas de KBr. A concentração de AT é de 30 ppm e do AF de 600 ppm. Observa-se nos pH 2,00 e 3,20 o aumento relativo da banda associada aos grupos carboxilato, em 1625 cm^{-1} , nas amostras de AT + AF comparadas às amostras com AF somente (branco).

Figura 23 - Espectros de FTIR das amostras de AT + AH e AH, em função do pH, obtidos por pastilhas de KBr. A concentração de AT é de 30 ppm e do AH de 600 ppm. Aqui também observa-se nos pH 2,00 e 3,20 o aumento relativo da banda associada aos grupos carboxilato, em 1625 cm⁻¹, nas amostras de AT + AH comparadas às amostras com AH somente (branco).

Conforme em destaque nestas figuras, podemos observar um incremento na absorbância dos espectros de AT+ substância húmica em torno de 1625 cm^{-1} , quando comparados com os espectros das substâncias húmicas puras. O pico de absorbância contido no intervalo que vai de 1600 a 1660 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato (COO^-) ou à deformação da ligação N-H de grupo amina secundário (Brittain et al, 1972; Senesi; Testini, 1982; Silverstein, et al, 1994). Uma redução na intensidade de absorção próximo a 1710 cm^{-1} aparece nos espectros, juntamente com o aumento de intensidade do pico em 1625 cm^{-1} . A absorbância em 1710 cm^{-1} é em geral atribuída à vibração da ligação covalente da carbonila do grupo carboxílico pertencente à substância húmica (Schnitzer; Khan, 1978; Orlov, 1985; Miano et al, 1992; Martin Neto et al, 1994). A conversão de grupos carboxílicos em íons carboxilatos indicam que a atrazina pode estar sendo adsorvida via ponte de hidrogênio (ponte de H) ou transferência de prótons, através de grupos carboxílicos pertencentes aos ácidos húmicos. Esta adsorção pode estar ocorrendo de várias maneiras possíveis.

Uma ponte poderia ocorrer entre um grupo carboxílico e uma das aminas terciárias do anel triazina, como ilustrado abaixo:

$R_1 = \text{isopropil (C}_3\text{H}_7\text{)}$

$R_2 = \text{etil (C}_2\text{H}_5\text{)}$

Figura 24 - Adsorção da AT via ponte de hidrogênio. Grupo carboxílico da Matéria Orgânica do Solo (MOS) ligado ao nitrogênio da posição 3 (*p*-nitrogênio) do anel do herbicida.

A ponte também pode ocorrer entre um grupo carboxílico e um dos nitrogênios das posições 1 ou 5 (*o*-nitrogênios) do anel triazina, conforme mostrado na figura 25.

Figura 25 - Adsorção da AT via ponte de hidrogênio. Grupo carboxílico da Matéria Orgânica do Solo ligado a um dos *o*-nitrogênios do anel triazina.

Uma outra possibilidade de adsorção da Atrazina por ponte de hidrogênio é mostrada na figura 26, onde neste caso uma das aminas secundária do herbicida doa um próton a um grupo quinona para formar a ponte de H.

Figura 26 - Adsorção da AT via ponte de hidrogênio. A amina secundária doa um próton para o grupo quinona da MOS.

É bem provável que estas três pontes de hidrogênio estejam ocorrendo simultaneamente. De modo geral na literatura (Sullivan; Felbeck, 1968; Senesi; Testini, 1982; Senesi, 1992; Evangelou; Wang, 1993; Schulten, 1995) a adsorção da atrazina por substâncias húmicas via ponte de hidrogênio está sempre associada à interação entre o grupo carboxílico e o nitrogênio das aminas secundárias das cadeias laterais do herbicida. Senesi, D'orazio e Miano (1995) sugerem que as pontes de hidrogênio entre grupos carboxílicos das substâncias húmicas e a atrazina possam ocorrer nos nitrogênios heterocíclicos do herbicida.

Os espectros das figuras 22 e 23 sugerem que a adsorção por ponte de hidrogênio esteja ocorrendo conforme as figuras 24 e 25 mostram. Somente a formação de ponte de H entre grupos carboxílicos e a Atrazina, quando esta comporta-se como aceitadora de prótons, poderia traduzir-se num aumento do sinal de carboxilato como podemos ver nos espectros das figuras 22 e 23 para o pH 3,20. As aminas secundárias, ao contrário, doam prótons para a formação de ponte de hidrogênio para grupos carbonilas presentes nas substâncias húmicas (Stevenson, 1982; Welhouse; Bleam, 1993b). Estas

pontes são prováveis de ocorrer, no entanto, pelos dados de FTIR, não podemos afirmar tal ocorrência pela dificuldade na observação de um alargamento das bandas entre 1660 e 1600 cm^{-1} , causada pela vibração de deformação do grupo N—H (Senesi; Testini, 1982).

Os nitrogênios do anel triazina são receptores de prótons (base de Bronsted-Lowry), daí ser mais provável que recebam prótons quando da formação de ponte de H. Por outro lado, os nitrogênios das aminas secundárias são ácidos, doam prótons para a formação de ponte de H (Solomons, 1992; Sposito et al, 1996).

Welhouse e Bleam (1993a) mostraram através de experimentos de NMR com ^{15}N , que ambos os nitrogênios orto e para do anel formam ponte de hidrogênio com grupos carboxílicos (recebem prótons) e a ponte formada num dos *p*-nitrogênios é mais forte do que num dos *o*-nitrogênios, além de ocorrer com maior frequência. O motivo do maior número de pontes de H ocorrer no *p*-N, deve-se ao fato deste tipo de nitrogênio estar mais acessível do que os *o*-N. Segundo Welhouse e Bleam (1993a), um dos isômeros da Atrazina que

favoreceria a ponte de hidrogênio nos *orto*-nitrogênios, tem abundância menor do que 10 %.

Neste trabalho, dados espectroscópicos de UV-Vis (figuras 14 a 16) relativos ao aumento do conteúdo de hidroxiatrazina (OHAT) após 4 dias de reação para as amostras de AT+S.H.'s, sugerem a hipótese de que a adsorção da atrazina por substância húmica via ponte de hidrogênio pode ocorrer nos nitrogênios heterocíclicos orto e para do anel. Uma ponte de hidrogênio formada num destes nitrogênios provocaria um deslocamento da nuvem eletrônica do carbono ligado ao cloro para o nitrogênio envolvido na ponte. O carbono, estando mais positivo, tornar-se-ia mais suscetível ao ataque nucleofílico da molécula de água, levando assim à hidrólise da atrazina (Erickson; Lee , 1989; Chan et al, 1992). O aumento na concentração de OHAT, ou seja, o favorecimento à hidrólise da AT provocado pela ponte de hidrogênio, pode ser um indício desta hipótese.

Como consequência disso, a adsorção da atrazina por ponte de hidrogênio desfrutaria de uma importância adicional entre as várias possíveis maneiras de adsorção do herbicida, quando esta ocorre entre grupos carboxílicos e os nitrogênios

do anel triazina. Gamble et al (1993) observou um aumento na hidrólise da Atrazina quando há ácido húmico presente e que a velocidade de hidrólise varia linearmente com o conteúdo de grupos carboxílicos.

Welhouse e Bleam (1993b) mostraram que entre as espécies químicas com agrupamento OH, os ácidos carboxílicos ocupam uma posição de destaque na adsorção da atrazina, por terem uma constante de formação elevada para ligações tipo ponte de hidrogênio, em relação a outras espécies químicas, tais como fenóis, enóis e outros grupos funcionais presentes nos ácidos húmicos. Podemos ver nas figuras 22 e 23, que a partir do pH = 4,50, já não é possível observarmos com clareza um aumento relativo entre as intensidades dos picos em 1625 cm^{-1} (COO^-) e 1710 cm^{-1} (COOH). O que se destaca são os picos do carboxilato, que aparecem intensos nesta região. Isto é devido ao fato do pKa de grupos carboxílicos em ácidos húmicos ficar entre 4,8 e 5,2 (Stevenson, 1982; Welhouse; Bleam, 1993b). Portanto, para valores de pH dentro e acima desta faixa o que prevalece são os ânions carboxilato, dando origem aos picos isolados em torno de 1625 cm^{-1} . Para pH's acima de 4,50, podemos esperar

que muito pouca atrazina seja adsorvida por ácidos húmico e fúlvico através de ponte de hidrogênio. Esta hipótese é confirmada por experimentos realizados por espectroscopia UV-Visível e Polarografia, para amostras em solução aquosa de atrazina + substâncias húmicas. A figura 33 mostra as curvas de adsorção em função do pH para AT+AH e AT+AF. Os valores correspondentes a atrazina adsorvida foram calculados pelas medidas do conteúdo de AT livre, obtidas por Polarografia, e do conteúdo de OHAT obtidas por UV-Visível. Podemos ver na figura 33 que para pH's acima de 4,50, a concentração de atrazina adsorvida vai diminuindo até atingir o valor zero (pH acima de 8,00), em acordo com resultados da literatura (Kalousková, 1987; Wang et al, 1991) para substâncias húmicas de solos de clima temperado. Isto confirma o fato de que nesta faixa de pH os grupos carboxílicos estão desprotonados e não podem adsorver o herbicida via ponte de hidrogênio. Esse fato é bastante relevante, pois indica que para pH's normalmente encontrados no solo, haverá baixa sorção com ácidos húmicos. A partir deste pH pode ocorrer adsorção iônica entre o carboxilato (carregado negativamente) e as aminas secundárias ou os

nitrogênios heterocíclicos que possivelmente tenham incorporado um hidrogênio (pouco disponível devido à baixa acidez do meio), proveniente, por exemplo, da desprotonação de grupos carboxílicos, fenóis e enóis dos ácidos húmicos.

Um fator importante que deve ser levado em consideração na adsorção da atrazina é a mudança conformacional que ocorre nas substâncias húmicas e que é fortemente influenciada pela acidez do meio. O valor do pH pode contribuir na formação de sítios hidrofóbicos, os quais acabam competindo na adsorção de herbicidas apolares com outros tipos de mecanismos. Uma discussão mais detalhada sobre esta forma de adsorção da atrazina é considerada mais adiante, fundamentada em resultados de medidas obtidas por EPR.

Embora algumas espécies químicas contendo carbonila (tais como ácidos carboxílicos, fenóis e enóis) encontrem-se na forma aniônica para pH's acima de 4,50, favorecendo assim ligações iônicas com as aminas secundárias ou com os nitrogênios do anel da atrazina, a adsorção por este mecanismo ocupa uma posição secundária de ocorrência quando comparado à adsorção via ponte de hidrogênio. A atrazina livre recuperada nas medidas realizadas por Polarografia para todas

as amostras acima deste pH, estiveram próximas de 100 % em relação ao conteúdo do herbicida no dia zero do período de agitação. Para s-triazinas com pKa acima de 4,00, tais como Prometone, Ametrina e Terbutrim (Kearney; Kaufman, 1975; Pacáková; Némec, 1978; Senesi; Testini, 1980), a ocorrência de adsorção via ligação iônica para soluções com pH acima de 4,00 é mais provável de ocorrer, devido ao fato de haver uma maior quantidade destes herbicidas na forma catiônica (protonados) e grupos carboxílicos, fenóis e enóis, encontrarem-se na forma aniônica, por terem cedido um próton ao meio. Também para os herbicidas Diquat e Paraquat, essencialmente catiônicos, a adsorção por substâncias húmicas, via ligação iônica, ocorre mais facilmente quando os valores de pH estão acima do pKa de grupos carboxílicos, conforme resultados de medidas de Infravermelho obtidas por Burns et al (1973) e Khan (1974). Para a atrazina, acima de pH 4,00, é muito improvável encontrá-la na forma catiônica.

Tanto para AT+AH como para AT+AF, à medida que o pH da amostra diminui, a concentração de AT adsorvida também decresce. Embora o meio ácido seja favorável para manter os grupos carboxílicos protonados, os nitrogênios do

anel triazina também encontram-se na forma protonada, dificultando a formação de ponte de hidrogênio. Para pH's próximos de seu pKa, que é de 1,68 (Weber, 1970; Evangelou; Wang, 1993), mais de 50% das moléculas estão na forma protonada (Schnitzer; Khan, 1978; Green, 1986). Devido a isso, a concentração de AT adsorvida via ponte de hidrogênio é menor, e uma grande quantidade de Atrazina é transformada em OHAT, via hidrólise, simplesmente pela protonação do anel triazina nos nitrogênios das posições orto ou para, ou nos dois nitrogênios simultaneamente.

Portanto, podemos afirmar que a possibilidade da atrazina ser adsorvida via ponte de hidrogênio é nula para pH's acima de 4,50 e que a adsorção iônica não deve representar um papel importante, dada a baixa basicidade do herbicida, a qual dificulta a sua adsorção por carboxilatos, fenolatos e outros grupos aniônicos presentes nas substâncias húmicas.

5.3 - ADSORÇÃO POR TRANSFERÊNCIA DE CARGA

Dentre os mecanismos de adsorção da atrazina por ácido húmico e fúlvico, a adsorção via formação de complexos por transferência de carga é bastante controversa. Senesi et al (1987) observou a adsorção por substâncias húmicas através desse mecanismo, para alguns herbicidas s-triazinas tais como Prometone, Ametrina, Desmetrina e Metoprotina. No entanto, alguns trabalhos apontam esse tipo de mecanismo como responsável também pela adsorção da atrazina às substâncias húmicas (Wang et al, 1990; Piccolo et al, 1992; Senesi et al, 1995; Sposito et al, 1996). Martin Neto et al (1994) não observou adsorção por transferência de carga entre a atrazina e dois ácidos húmicos de solos do Brasil. Segundo Senesi (1992), um mecanismo de adsorção entre s-triazinas e substâncias húmicas, ocorreria através da formação de complexos por transferência de carga entre espécies deficientes de elétrons, tais como as quinonas e herbicidas capazes de doar elétrons. As substâncias húmicas, tais como ácidos húmico e fúlvico, possuem uma grande quantidade de espécies quinonas. Uma

delas, a *p*-benzoquinona, é uma estrutura aceitadora de elétrons, considerada potencialmente capaz de formar complexo por transferência de carga com herbicidas ricos em elétrons. Na figura 27 podemos ver um esquema deste tipo de mecanismo de adsorção.

Figura 27 - Complexação de s-triazina com uma *p*-benzoquinona. Um herbicida s-triazina é adsorvido por Matéria Orgânica do Solo via mecanismo de transferência de carga.

Como podemos ver na figura acima, um elétron aromático é transferido de uma s-triazina para uma espécie quinona deficiente de carga negativa. O sistema formado é denominado

complexo por transferência de carga, e é na realidade uma reação ácido-base de Lewis. O herbicida torna-se um radical livre carregado positivamente, o mesmo ocorrendo com a quinona, só que com excesso de carga negativa no anel. O complexo todo é constituído por dois radicais livres. A condição fundamental para que ocorra este tipo de reação, além da presença de uma espécie pobre em elétrons, depende da disponibilidade dos elétrons π do anel do herbicida. Para algumas s-triazinas já citadas e que foram utilizadas em trabalho de Senesi et al (1987), a disponibilidade eletrônica dos anéis é relativamente grande, uma vez que estes herbicidas possuem grupos doadores de elétrons tais como os grupos metoxila ($-\text{OCH}_3$) e metiotila ($-\text{SCH}_3$), na posição 6 do anel aromático. A possibilidade deste tipo de adsorção ocorrer, acabou sendo generalizada, em tese, para todas as s-triazinas.

Piccolo et al (1992) admite a adsorção da atrazina por ácidos húmicos através desse mecanismo, baseado em resultados que mostraram um aumento do caráter aromático do carbono presente nas substâncias húmicas, em detrimento do caráter alifático. A hipótese admitida pelos autores encontra

respaldo em resultados de Senesi e Testini (1982) para s-triazinas e em estudos de mecanismo de transferência de carga entre compostos quinonas e orgânicos heterocíclicos contendo nitrogênio, realizados por Müller-Wegener (1987). Como já foi citado anteriormente, essas s-triazinas possuem grupos doadores de elétrons ao anel do herbicida ($-OCH_3$ e $-SCH_3$) e os compostos heterocíclicos que formaram complexos por transferência de carga com as quinonas, não possuem grupos ou átomos com tendência a retirar elétrons do anel, ao contrário, os heteroátomos (nitrogênios) aumentam a densidade eletrônica do sistema π aromático por ressonância.

Os experimentos aqui realizados tiveram por objetivo investigar detalhadamente a adsorção da atrazina através desse tipo de mecanismo, pelos ácidos húmico e fúlvico de Pindorama, além de um ácido húmico proveniente de solo de turfa. Além da atrazina, utilizou-se também seu principal derivado, a hidroxí-atrazina (OHAT), para reações de interação com estas mesmas substâncias húmicas. A preparação das amostras foi realizada conforme descrito no capítulo 4. A tabela VIII traz resultados relativos à

concentração de radicais livres para as amostras de AT+AF e AT+AH com os respectivos desvios padrões, além de parâmetros clássicos como largura de linha do sinal e fator g.

Tabela VIII - Concentração de radicais livres por grama de amostra liofilizada. Após 4 dias de reação, o conteúdo de radicais livres é comparado entre as amostras de AT+AF e AT+AH e as substâncias húmicas puras. [AT] = 30 ppm e [AF] = [AH] = 600 ppm.

Amostra	pH	$\times 10^{17}$ spins/g	Larg. Linha (Gauss)	Valor de g
AT+AF	2,03	$0,36 \pm 0,02$	$4,98 \pm 0,18$	$2,002 \pm 0,002$
AF		$0,35 \pm 0,02$	$5,08 \pm 0,23$	$2,003 \pm 0,002$
AT+AF	4,50	$0,38 \pm 0,02$	$5,93 \pm 0,18$	$2,003 \pm 0,002$
AF		$0,39 \pm 0,02$	$6,13 \pm 0,20$	$2,004 \pm 0,001$
AT+AF	6,50	$0,40 \pm 0,03$	$6,38 \pm 0,21$	$2,004 \pm 0,002$
AF		$0,41 \pm 0,03$	$6,40 \pm 0,17$	$2,004 \pm 0,002$
AT+AH	2,03	$3,58 \pm 0,21$	$4,95 \pm 0,22$	$2,002 \pm 0,002$
AH		$3,43 \pm 0,19$	$4,80 \pm 0,20$	$2,002 \pm 0,002$
AT+AH	4,50	$3,60 \pm 0,22$	$5,00 \pm 0,15$	$2,002 \pm 0,003$
AH		$3,43 \pm 0,22$	$5,00 \pm 0,15$	$2,003 \pm 0,002$
AT+AH	6,50	$4,25 \pm 0,41$	$5,00 \pm 0,20$	$2,002 \pm 0,002$
AH		$4,35 \pm 0,42$	$4,90 \pm 0,20$	$2,002 \pm 0,002$

Ao contrário de alguns dados existentes na literatura (Senesi et al, 1995; Sposito et al, 1996), mas de acordo com Martin Neto et al (1994), não se observou um aumento da concentração de radicais livres nas amostras de atrazina+substâncias húmicas. O aumento relativo de radicais livres observado para as amostras de AT+AF (pH 2,03) é muito pequeno, quase dentro da margem de erro, quando comparado aos resultados observados para s-triazinas (Senesi et al, 1987) e mesmo para alguns trabalhos recentemente realizados com atrazina (Senesi, et al, 1995; Sposito et al, 1996), nos quais constatou-se evidências de transferência de carga.

Sabe-se que o cloro ligado a um anel aromático, como uma s-triazina, comporta-se como um desativador eletrônico do anel, retirando elétrons por indução. Isso faz com que a atrazina seja parcialmente deficiente de elétrons, ou seja, que não tenha a mesma densidade de elétrons π como algumas s-triazinas, as quais possuem no lugar do cloro grupos doadores de elétrons como $-\text{OCH}_3$ e $-\text{SCH}_3$. No entanto, em trabalhos recentes (Piccolo et al, 1992; Senesi et al, 1995; Sposito et al,

1996), resultados de medidas de EPR mostram uma densidade de radicais livres maior para substâncias húmicas que reagiram com a atrazina, relativamente aos valores da densidade de radicais livres das substâncias húmicas puras.

A hidroxi-atrazina é um dos principais produtos da degradação química da atrazina (Erickson; Lee, 1989; Chan et al, 1992) e sua estrutura química difere do composto de origem pela substituição do cloro na posição 6 do anel, pelo grupo hidroxila (-OH). Este grupo é um forte ativador eletrônico (por ressonância) para um anel aromático, aumentando a densidade de elétrons do sistema π por indução dipolar da mesma intensidade de dipolo que o cloro retira elétrons, atuando portanto em sentido oposto a este último (Sikes, P., 1966). Seria de se esperar então que a hidroxi-atrazina, mais eficientemente que a atrazina, fosse responsável pelos complexos por transferência de carga com a p-benzoquinona, sendo assim adsorvida por substâncias húmicas. Supondo que estas hipóteses estariam corretas, foram realizados experimentos semelhantes utilizando-se hidroxi-atrazina para reagir com os ácidos húmico e fúlvico de

Pindorama e ácido húmico de turfa em concentrações semelhantes às soluções de atrazina.

Os primeiros experimentos realizados com OHAT e ácidos húmico e fúlvico resultaram em diferenças relativamente significantes no nível de radicais livres entre as amostras de OHAT+AF/AH em comparação às amostras de AF e AH puras. As amostras foram preparadas em solução aquosa com 30 ppm de OHAT e 600 ppm para os ácidos húmico e fúlvico. Estes resultados estão apresentados na tabela IX.

Tabela IX - Concentração de radicais livres por grama de amostra liofilizada. Após 4 dias de reação, o conteúdo de radicais livres é comparado entre as amostras de OHAT+AF e OHAT+AH e os ácidos húmico e fúlvico puros. [OHAT] = 30 ppm e [AF] = [AH] = 600 ppm.

Amostra	pH	$\times 10^{17}$ spins/g	Larg. Linha (Gauss)	Valor de g
OHAT+AF		$0,35 \pm 0,02$ / 10%	$5,03 \pm 0,10$	$2,003 \pm 0,002$
AF	2,03	$0,32 \pm 0,02$	$5,02 \pm 0,15$	$2,003 \pm 0,003$
OHAT+AF		$0,41 \pm 0,02$ / 8%	$6,00 \pm 0,20$	$2,002 \pm 0,002$
AF	4,50	$0,38 \pm 0,02$	$6,05 \pm 0,22$	$2,004 \pm 0,002$
OHAT+AF		$0,36 \pm 0,03$ / 6%	$6,25 \pm 0,20$	$2,002 \pm 0,003$
AF	6,50	$0,34 \pm 0,03$	$6,42 \pm 0,18$	$2,002 \pm 0,002$
OHAT+AH		$3,37 \pm 0,21$ / 8 %	$5,02 \pm 0,19$	$2,003 \pm 0,002$
AH	2,03	$3,12 \pm 0,21$	$4,98 \pm 0,14$	$2,002 \pm 0,003$
OHAT+AH		$4,27 \pm 0,21$ / 10 %	$4,96 \pm 0,18$	$2,003 \pm 0,003$
AH	4,50	$3,90 \pm 0,22$	$5,06 \pm 0,18$	$2,003 \pm 0,002$
OHAT+AH		$5,88 \pm 0,41$ / 8 %	$5,10 \pm 0,16$	$2,002 \pm 0,002$
AH	6,50	$5,45 \pm 0,41$	$4,98 \pm 0,17$	$2,002 \pm 0,002$

A solução aquosa de OHAT com concentração de 30 ppm ficou bastante saturada. Devido à hidrofobicidade da hidroxia-trazina, parte dela ficou contida dentro de bolhas de ar. Essa baixa solubilidade foi responsável pela pouca interação entre a hidroxia-trazina e os ácidos húmicos para a interação de

transferência de carga. O mesmo experimento foi realizado com OHAT, mas adicionando-se ácido húmico de turfa. Os resultados foram mais significativos para os três valores de pH. Para o pH 2,03 o aumento percentual de radicais livres para as amostras contendo hidroxí-AT foi de 13 %, para o pH 4,50, 20 % e de 12 % para o pH 6,50. Utilizando ainda o ácido húmico de turfa, foram feitos novos experimentos, mas com concentração de 108 ppm de OHAT em solução de água/etanol (50/50, v/v). Veja na tabela X abaixo.

Tabela X - Concentração de radicais livres por grama de amostra liofilizada. Após 4 dias de reação, o conteúdo de radicais livres é comparado entre as amostras de OHAT + ácido húmico de turfa (AH_T) e o ácido húmico sem adição de herbicida. [OHAT] = 108 ppm e [AH_T] = 600 ppm.

Amostra	pH	x 10 ¹⁸ spins/g	Larg. Linha (Gauss)	valor de g
OHAT+AH_T	2,03	1,07 ± 0,12/ 19 %	4,20 ± 0,18	2,003 ± 0,002
AH Turfa		0,90 ± 0,12	4,26 ± 0,20	2,003 ± 0,002
OHAT+AH_T	4,50	1,12 ± 0,11/ 37 %	4,54 ± 0,17	2,003 ± 0,002
AH Turfa		0,82 ± 0,11	4,62 ± 0,20	2,002 ± 0,003
OHAT+AH_T	6,50	1,28 ± 0,22/ 20 %	4,60 ± 0,22	2,003 ± 0,002
AH Turfa		1,07 ± 0,22	4,80 ± 0,20	2,002 ± 0,002

O mesmo experimento foi realizado, mas com AT + AH_T, conforme podemos ver na tabela XI.

Tabela XI - Concentração de radicais livres por grama de amostra liofilizada. Amostras de AT + ácido húmico de turfa (AH_T) e o ácido húmico sem adição de herbicida. [AT] = 108 ppm e [AH_T] = 600 ppm.

Amostra	pH	$\times 10^{18}$ spins/g	Larg. Linha (Gauss)	valor de g
AT+AH _T		0,99 ± 0,11 / 8 %	4,32 ± 0,18	2,003 ± 0,002
AH Turfa	2,03	0,92 ± 0,12	4,30 ± 0,20	2,002 ± 0,002
AT+AH _T		0,88 ± 0,11	4,54 ± 0,14	2,003 ± 0,002
AH Turfa	4,50	0,86 ± 0,12	4,60 ± 0,20	2,002 ± 0,003
AT+AH _T		1,01 ± 0,18	4,62 ± 0,22	2,003 ± 0,002
AH Turfa	6,50	0,98 ± 0,16	4,72 ± 0,22	2,003 ± 0,002

As figuras 28 a e b mostram os espectros de AT + AH_T e OHAT + AH_T com os respectivos brancos (AH_T). Estas figuras correspondem a dados das tabelas XI e X respectivamente.

Figura 28a - Espectros de EPR da amostra de $AT + AH_T$ e do branco AH_T para o pH 4,50, em temperatura ambiente. Concentrações : AT 108 ppm e AH_T 600 ppm. Os parâmetros espectroscópicos para as medidas do nível de radicais livres foram : $H_0 = 3400$ Gauss, $\Delta H = 100$ Gauss, Potência = 1 mW, Frequência = 9500 MHz e Ganho = 2000. Em destaque, o espectro do padrão secundário de Rubi.

Figura 28b - Espectros de EPR da amostra de OHAT + AH_T e do branco AH_T para o pH 4,50, em temperatura ambiente. Os parâmetros espectroscópicos foram os mesmos utilizados como descritos na figura 28 a.

Experimentos com 108 ppm de OHAT também foram realizados para os ácidos húmicos de Pindorama e a concentração de OHAT foi de 108 ppm (50/50, v/v) em água e etanol. Os resultados mostraram um crescimento significativo do nível de radicais livres para as amostras contendo OHAT, como podemos ver na tabela XI.

Tabela XII - Concentração de radicais livres por grama de amostra. Após 4 dias de reação o nível de radicais livres é medido para as amostras de OHAT + AF/AH e para AF e AH de Pindorama. [OHAT] = 108 ppm e [AF] = [AH] = 600 ppm.

Amostra	pH	$\times 10^{17}$ spins/g	Larg. Linha (Gauss)	Valor de g
OHAT+AF	2,03	$0,35 \pm 0,02 / 10\%$	$4,96 \pm 0,18$	$2,002 \pm 0,002$
AF		$0,32 \pm 0,02$	$5,10 \pm 0,20$	$2,002 \pm 0,002$
OHAT+AF	4,50	$0,38 \pm 0,03 / 15\%$	$6,14 \pm 0,20$	$2,003 \pm 0,002$
AF		$0,33 \pm 0,03$	$6,12 \pm 0,20$	$2,003 \pm 0,002$
OHAT+AF	6,50	$0,41 \pm 0,03 / 8 \%$	$6,41 \pm 0,25$	$2,004 \pm 0,001$
AF		$0,38 \pm 0,03$	$6,42 \pm 0,20$	$2,004 \pm 0,001$
OHAT+AH	2,03	$3,82 \pm 0,22 / 12 \%$	$4,88 \pm 0,20$	$2,002 \pm 0,002$
AH		$3,42 \pm 0,22$	$4,82 \pm 0,16$	$2,003 \pm 0,002$
OHAT+AH	4,50	$4,01 \pm 0,21 / 18 \%$	$5,06 \pm 0,12$	$2,003 \pm 0,003$
AH		$3,39 \pm 0,21$	$5,00 \pm 0,12$	$2,003 \pm 0,003$
OHAT+AH	6,50	$4,14 \pm 0,22 / 14 \%$	$5,00 \pm 0,14$	$2,002 \pm 0,002$
AH		$3,64 \pm 0,22$	$4,94 \pm 0,14$	$2,003 \pm 0,002$

Embora estes valores sejam mais significativos, eles ainda justificam parcialmente os percentuais das amostras com Atrazina em relação aos brancos, pois na literatura estes percentuais variam de 25 a 50 %. Senesi* recentemente admitiu como possível a presença de hidroxí-Atrazina em suas amostras, a qual poderia ser responsável pelo aumento do nível de radicais semiquinona relativamente aos brancos das amostras.

Dos experimentos realizados com hidroxí-Atrazina, ficou evidente que ela forma complexos por transferência de carga com espécies quinonas presentes nas substâncias húmicas. É importante ressaltarmos que os ácidos húmicos utilizados neste trabalho possuem uma quantidade considerável de grupos carboxílicos, com exceção do ácido húmico de turfa (conforme pode ser visto na tabela V do Capítulo 4), de acordo com o intervalo de ocorrência desse grupo relatado na literatura (Stevenson, 1982). Pela regra de Senesi-Testini (Senesi; Testini, 1982), quanto maior o conteúdo de grupos carboxílicos presente em ácidos húmicos, maior será a

*Senesi, N. - Comunicação Pessoal. (1996)

probabilidade de ocorrer adsorção de moléculas orgânicas via transferência de próton ou ponte de hidrogênio. No sentido inverso da regra, quanto menor o conteúdo de grupos carboxílicos, maior será a tendência de ocorrer complexação (adsorção) via transferência de carga. Se levarmos isso em consideração, aliado ao fato de que o conteúdo de grupos carboxílicos dos ácidos húmicos utilizados para reagir com hidroxi-Atrazina está bem acima do valor mínimo encontrado, os aumentos percentuais obtidos são relevantes e podem justificar parte do aumento de radicais livres para amostras contendo Atrazina em pH's ácidos, conforme relatado na literatura em experimentos que utilizaram ácidos húmicos pobres em grupos COOH. Martin Neto et al (1994) observou percentuais discretos relativos ao aumento no nível de radicais livres para pH's ácidos em duas amostras de ácido húmico com teor de COOH acima da média encontrada na literatura, como no presente trabalho, para os ácidos húmico e fúlvico de Pindorama. Esses percentuais podem ser atribuídos à formação de hidroxi-atrazina devido a hidrólise do herbicida em meio ácido. Essas observações reforçam a hipótese de que a

Atrazina, diferentemente de outras s-triazinas, dificilmente formará complexos por transferência de carga com substâncias húmicas.

O que observa-se na literatura é que os mecanismos de adsorção em geral obedecem à regra de Senesi-Testini. Para ácidos húmicos com baixo conteúdo de grupos carboxílicos, a adsorção por transferência de carga será predominante. No entanto, quando o conteúdo desses grupos é alto, predominará a adsorção por pontes de hidrogênio. Essa regra não pode ser aceita incondicionalmente. Em trabalho do próprio Senesi et al (1995) a Regra torna-se confusa. Além do mais, para experimentos nos quais houver a formação de OHAT, os aumentos percentuais de radicais livres não podem ser atribuídos somente à interação da Atrazina com a substância húmica. Estes resultados nos levam a considerar a adsorção de herbicidas por substâncias húmicas, via transferência de carga, respaldados não apenas nas características químicas ou funcionais destas substâncias, nem na atribuição a um determinado herbicida, de características químicas gerais da família de compostos orgânicos a que ele pertence. A Atrazina

faz parte da família de compostos dos herbicidas s-triazinas, mas contém especificidades tais como grupos substituintes das cadeias laterais, o valor do pKa e disponibilidade eletrônica do anel, que a distingue dos demais herbicidas. Como argumentação conclusiva desta discussão, podemos afirmar que dois fatores são cruciais para que ocorra este tipo de mecanismo :

1 - A validade da regra de Senesi-Testini. Ela é em geral válida para qualquer valor de pH. No entanto há exceções como no trabalho de Senesi et al (1995) já citado anteriormente e esta aplicabilidade restrita da regra faz com que acreditemos que outros fatores tais como maior basicidade do herbicida ($pK_a > 4,00$) concorram para o aumento do nível de radicais livres quando ácidos húmicos interagem com s-triazinas.

2 - A formação de hidroxí-atrazina em pH's ácidos contribui para o aumento do nível de radicais livres, uma vez que este derivado da Atrazina realiza transferência de carga com espécies quinonas, como observado neste trabalho. Aqui mais uma vez, a regra de Senesi-Testini pode falhar quando os

ácidos húmicos utilizados tiverem um conteúdo de COOH relativamente alto.

A influência da basicidade do herbicida e a validade da Regra de Senesi-Testini ficam bem evidentes quando comparamos os resultados das tabelas VIII e IX e X e XI, duas a duas. Os valores das tabelas VIII e IX evidenciam a importância da basicidade dos compostos Atrazina e hidroxí-Atrazina, os quais têm pKa's respectivamente iguais a 1,68 e 5,10 (Brouwer et al, 1990; Clay; Koskinen, 1990). A hidroxí-Atrazina realiza mais transferência de elétrons do que a Atrazina, esta bem menos básica. Já entre as tabelas X e XI constatamos a influência do conteúdo de grupos carboxílicos presentes na substância húmica. A formação de complexos via transferência de carga é maior para o ácido húmico de Turfa em relação ao de Pindorama, cujos conteúdos de COOH são em unidades de meq/g iguais a 2,88 e 3,69 respectivamente.

Portanto, a basicidade e o conteúdo de grupos carboxílicos, são duas características a serem levadas em consideração quando da análise da adsorção de um herbicida por transferência de carga. No caso da Atrazina, existe o fator

do pH ácido influenciar nos resultados devido ao produto formado por hidrólise (OHAT) possuir considerável basicidade.

Apesar da importância de se conhecer os mecanismos básicos que envolvem a adsorção de Atrazina por substâncias do solo, torna-se igualmente importante avaliarmos a extensão de sua adsorção ao nível dos experimentos realizados, cujos procedimentos estão de acordo com o que há relatado na literatura.

A pouca literatura existente que apresenta dados a respeito da interação de herbicidas com substâncias húmicas via transferência de carga, trata o fenômeno como sendo uma das mais importantes formas de adsorção de moléculas orgânicas (Melcer et al, 1987; Senesi, 1992; Senesi et al, 1995; Sposito et al, 1996). Se fizermos alguns cálculos simples, veremos que os percentuais de adsorção da Atrazina por esse mecanismo, não é quantitativamente relevante quando considera-se o percentual de herbicida adsorvido em relação à quantidade inicial do mesmo. As soluções de Atrazina com ácidos húmicos utilizadas para investigar os fenômenos de

adsorção, são na maioria das vezes preparadas em concentrações máximas do herbicida em água, que é de 30 ppm e para as substâncias húmicas a concentração é de 600 ppm, como feito neste trabalho. Nessas condições de preparo das amostras, é possível encontrar um valor para o número de moléculas do herbicida por grama de massa da amostra. Para uma concentração de 30 ppm de Atrazina em água temos :

para cada 1 ml de solução : $8,38 \times 10^{16}$ moléculas de AT

A massa total de amostra que está sendo investigada no experimento e que denominaremos aqui de " Massa Efetiva ", corresponde à quantidade de material que participa de todas as reações possíveis entre a Atrazina e substâncias húmicas e é constituída por estas duas (a água é apenas o solvente, o meio utilizado para que as reações ocorram). Ela corresponde à massa obtida após liofilização da solução de Atrazina + S.H., considerando que não haja perdas. Seu valor para cada mililitro de solução é :

$$0,60 \times 10^{-3} \text{ g de S.H.} + 30 \times 10^{-6} \text{ g de AT} = 0,63 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Portanto, o número de moléculas de Atrazina por grama de " Massa Efetiva " (g_{ME}) é igual a :

$$\frac{8,38 \times 10^{16} \text{ mol. de AT}}{0,63 \times 10^{-3} g_{ME}} = 1,33 \times 10^{20} \text{ mol. de AT}/g_{ME}$$

Considerando que houvesse um aumento acima de 60 % no nível de radicais livres da amostra de AT + S.H. em relação ao branco da amostra (somente S.H.) e que a diferença na densidade de radicais livres seja da ordem de aproximadamente $1,00 \times 10^{18}$ radicais/ g_{ME} (ambos os valores estão bem acima dos encontrados na literatura), temos que $1,00 \times 10^{18}$ moléculas de AT participaram da reação de transferência de carga por grama de " Massa Efetiva ". Para cada radical livre adicional na amostra de AT + S.H. em relação a branco da amostra, podemos associá-lo a uma molécula de Atrazina sendo adsorvida via esse mecanismo. Então temos que :

$$\frac{1,00 \times 10^{18} \text{ mol. de AT}/g_{ME}}{1,33 \times 10^{20} \text{ mol. de AT}/g_{ME}} = 0,75\%$$

O percentual encontrado significa que das moléculas de Atrazina envolvidas num experimento típico de adsorção, somente 0,75 % delas participariam do fenômeno de transferência de carga, havendo condições que favoreçam esse mecanismo. Os cálculos aqui realizados e que conduziram a um valor inferior a 1 % de moléculas de Atrazina complexadas com substâncias húmicas, via transferência de carga, podem ser considerados genéricos, uma vez que este percentual foi obtido por grama de " Massa Efetiva " da amostra.

5.4 - SORÇÃO HIDROFÓBICA

O pKa de grupos carboxílicos em substâncias húmicas varia de 4,8 a 5,2 (Stevenson, 1982), o que significa que para pH's básicos acima destes valores, os ânions carboxilato prevalecerão nas estruturas das substâncias húmicas. Uma simples variação de pH pode ser importante na quantidade total de Atrazina adsorvida. A Atrazina é considerada um herbicida neutro e apresenta uma solubilidade muito baixa em solvente polar, como água por exemplo, de no máximo 33 ppm à temperatura ambiente. Esta hidrofobicidade da Atrazina acaba por induzi-la a participar de um tipo de adsorção física com os ácidos húmicos, denominado adsorção hidrofóbica (Murphy; Zachara, 1995). A adsorção hidrofóbica da molécula de Atrazina não pode ser considerada como um novo tipo de interação entre moléculas, como interações do tipo ponte de hidrogênio, van der Waals, iônica, etc, mas como um compartilhamento espacial entre duas entidades físicas que possuem a hidrofobicidade como propriedade comum (Davydov, 1982). Por ser pouco solúvel em água, a Atrazina

sofre rejeição do solvente e busca sítios hidrofóbicos nas substâncias húmicas.

O caráter hidrofóbico ou hidrofílico dos ácidos húmicos é bastante dependente dos grupos carboxílicos (Wang, et al, 1992; Li, et al, 1992). Para baixos pH's o caráter hidrofóbico se sobressai e para pH's acima de 5, a partir do qual o conteúdo de carboxilatos prevalece, o caráter hidrofílico torna-se mais importante. Portanto, para as amostras contendo AT + S.H.'s em pH's ácidos, a adsorção da Atrazina devido a esse mecanismo soma-se ao valor de adsorção total. Existe uma relação entre pH e hidrofobicidade que determina como encontram-se os grupos carboxílicos nas S.H.'s, se protonados ou na forma aniônica, como carboxilatos. Para valores de pH nos quais os carboxilatos são maioria (pH's tendendo a neutro), os ácidos húmicos possuem estrutura “ aberta ”, devido à repulsão eletrostática mútua entre estes grupos. Esta conformação aberta ou desembaralhada, possui um caráter hidrofílico proveniente das cargas negativas dos carboxilatos (Stevenson, 1982; Solomons, 1992). Nesta situação, herbicidas neutros como a Atrazina não são adsorvidos pelos ácidos

húmicos devido à sua hidrofobicidade. Já para pH's ácidos, com os grupos carboxílicos protonados, não há repulsão eletrostática e as substâncias húmicas apresentam uma estrutura mais “ fechada ”, compacta e por consequência, hidrofóbica. É nessa fase que a Atrazina pode deslocar-se para os sítios hidrofóbicos dos ácidos húmicos e ali permanecer como se estivesse adsorvida por algum mecanismo químico.

As figuras 29 e 30 mostram os comportamentos ideais para os casos de saturação homogênea e não-homogênea, respectivamente, para um sistema paramagnético.

Figura 29 - Curva de saturação da potência de microonda para o sinal de radical livre num caso homogêneo ideal.

Figura 30 - Curva de saturação da potência de microonda para o sinal de radical livre num caso não-homogêneo ideal.

Na figura 29 vemos um caso ideal de saturação homogênea no qual os spins estão sob a influência de um mesmo campo magnético local efetivo, enquanto na figura 30, saturação não-homogênea, os spins estão sujeitos a diferentes campos magnéticos locais, resultando num campo magnético efetivo não-homogêneo. A não homogeneidade significa que a média temporal do campo magnético local não é a mesma quando considera-se intervalos de tempo suficientemente curtos (Weil, et al, 1994). Isto provoca um alargamento não homogêneo na curva de saturação, o qual é medido à meia

altura de cada curva, como mostram as figuras 29 e 30. A determinação do tipo de alargamento da curva pode ser feita quantitativamente pelo cálculo do parâmetro adimensional $q_{0,5}$ que caracteriza o tipo de curva de saturação. Para o caso homogêneo ideal, o valor de $q_{0,5}$ é encontrado em torno de 14 e para a saturação não-homogênea ideal, este valor tende a infinito (Czoch; Francik, 1989).

Para cada substância húmica de Pindorama (ácido húmico e fúlvico) elaborou-se uma curva de saturação (em duplicata) do sinal de radical livre pela raiz quadrada da potência, para três valores de pH , 2,03, 4,50 e 6,50. A cada ponto dessa curva de saturação, a abcissa corresponde à raiz quadrada da potência de microonda aplicada à amostra e a ordenada à amplitude do sinal, normalizada pelo respectivo ganho. Estas curvas de saturação encontram-se nas figuras 31 e 32.

Figura 31 - Curvas de saturação para o ácido fúlvico em função da raiz quadrada da potência para três valores de pH

Figura 32 -Curvas de saturação para o ácido húmico em função da raiz quadrada da potência para três valores de pH.

Na figura 31 temos as curvas de saturação para o ácido fúlvico em tres valores de pH. Para pH's 4,50 e 6,50 os valores de $q_{0,5}$ estão muito próximos do caso homogêneo ideal (~ 14). Para o pH 2,03 o valor de $q_{0,5}$ é igual a 17, com leve tendência ao comportamento não-homogêneo. No entanto, assumiremos as curvas de saturação para o ácido fúlvico como sendo do caso homogêneo, devido aos valores de $q_{0,5}$ serem muito próximos a 14. Um comportamento oposto foi observado com o ácido húmico. Como podemos ver na figura 32, as curvas de

saturação para todos os valores de pH são claramente não-homogêneas; os valores de $q_{0,5}$ tendem a infinito.

A figura 33 mostra um gráfico que relaciona a quantidade de Atrazina adsorvida em função do pH.

Figura 33 -A quantidade de Atrazina adsorvida em função do pH, para os ácidos húmico e fúlvico de Pindorama. Concentração de AT 30 ppm e dos ácidos húmicos 600 ppm.

Os valores de adsorção foram calculados a partir das medidas de Polarografia e de Absorção Ótica, como descrito no capítulo 3. Tanto para o ácido fúlvico como para o ácido

húmico, parece haver um máximo de adsorção em torno do pH 3,00. Os valores de AT sorvida, bem como o máximo de sorção em função do pH aqui obtidos, estão de acordo com dados da literatura (Wang et, 1990, 1991) e mostram um comportamento característico das substâncias húmicas em relação a sorção da Atrazina. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos por FTIR, cujos espectros mostram um aumento de grupos carboxilatos para este pH, indicando uma contribuição para a sorção da Atrazina via ponte de hidrogênio pelos ácidos húmicos. Este raciocínio encontra amplo respaldo na literatura, como já discutido anteriormente. Outro aspecto igualmente importante que pode ser discutido baseado na figura 33 é o fato de que a adsorção da Atrazina é maior para o ácido húmico do que para o ácido fúlvico em todo o intervalo de variação de pH. Wang et al (1991) também encontrou uma adsorção maior para a Atrazina em ácido húmico comparado a ácido fúlvico, ambos provenientes do Canadá. Esta diferença nos valores de adsorção da Atrazina talvez possa ser melhor compreendida se levarmos em conta as curvas de saturação das figura 31 e 32.

As curvas de saturação para o ácido fúlvico, independente do pH, correspondem à saturação homogênea ($q_{0,5} \sim 14,00$). Sabemos que para pH's ácidos os sítios hidrofóbicos devem prevalecer, enquanto que para pH's tendendo a neutro, a hidrofobicidade deve diminuir, devido ao desprotonamento dos grupos carboxílicos e fenóis. Portanto, espera-se uma maior adsorção hidrofóbica para a Atrazina em baixos valores de pH. Este fenômeno ocorre também para o ácido húmico. No entanto, parece haver uma “ tendência hidrofóbica ” para o ácido húmico quando comparado ao fúlvico. Esta característica mais hidrofóbica do ácido húmico seria a responsável pela maior adsorção de Atrazina em todo o intervalo de variação de pH, como mostrado no gráfico da figura 33. Como dito há pouco, baseado nos percentuais de aumento de radicais livres da tabela VIII, esta diferença de adsorção não poder ser atribuída ao mecanismo de transferência de carga, tão pouco à adsorção via ponte de hidrogênio, que embora não tenha sido quantificada por Infravermelho, deveria ter maior ocorrência sobre o ácido fúlvico por este possuir um conteúdo maior de grupos

carboxílicos (em relação ao ácido húmico) e além disso ficar restrita ao pH próximo de 3,00, no qual ocorre um aumento significativo da banda do carboxilato. Portanto, deve haver uma relação entre hidrofobicidade de uma substância húmica e as suas curvas de saturação em função do pH. No caso dos ácidos húmicos de Pindorama, a saturação não-homogênea ($q_{0,5} \rightarrow \infty$) apresentada pelo ácido húmico na faixa de pH estudado, deve ter uma relação com o número de sítios hidrofóbicos, que neste caso pode ser maior do que para o ácido fúlvico. Uma explicação para este fenômeno pode ser o fato do ácido húmico apresentar uma configuração mais compacta em relação ao ácido fúlvico, que possui uma conformação tridimensional mais aberta, flocular (Stevenson, 1982; Senesi, 1993). Esta conformação compacta do ácido húmico acabaria contribuindo para um maior número de sítios hidrofóbicos, na faixa de pH estudado. Somente o fato dos ácidos fúlvicos serem solúveis tanto em pH's ácidos quanto em pH's básicos, já é uma consequência de seu caráter hidrofílico, possuindo assim um número menor de sítios hidrofóbicos. Levando-se em conta as figuras 31 e 32 e as curvas de

adsorção da Atrazina mostradas na figura 33, podemos inferir que as curvas de saturação homogênea, com $q_{0,5}$ próximos de 14, são resultantes de uma natureza menos hidrofóbica do ácido fúlvico, enquanto que as curvas de saturação não-homogênea, com $q_{0,5}$ grande, espelham uma natureza mais hidrofóbica do ácido húmico. Este comportamento pode ser uma característica dos ácidos húmicos e dos ácidos fúlvicos independentemente de sua origem.

Outro aspecto que chama a atenção na figura 33 é o fato de haver um máximo na curva de adsorção. Para pH's acima de 3,20, a adsorção diminui devido à desprotonação dos grupos carboxílicos, os quais como carboxilatos, induzem um caráter hidrofílico às S.H.'s, como já discutido anteriormente. Para pH's abaixo de 3,20, os grupos carboxílicos estão protonados, o que favorece o caráter hidrofóbico para as S.H.'s. Sendo assim, não haveria razão para observarmos uma menor adsorção da AT em pH's ácidos. No entanto, à medida que a solução aquosa de Atrazina é acidificada, o número de moléculas protonadas aumenta e elas tornam-se catiônicas. A forma catiônica aumentaria a solubilidade da Atrazina,

diminuindo a sua hidrofobicidade para solventes polares, como a água. Dependendo da magnitude da protonação (a quantidade de prótons ligados à molécula), pode-se formar pequenas regiões polares na molécula, devido ao deslocamento de elétrons em direção à região protonada. Em trabalho de Cheung e Biggar (1974), o herbicida Picloram mostrou-se mais solúvel na forma catiônica (protonada) em relação à forma molecular (neutra).

Para a Atrazina, o efeito da diminuição do pH poderia torná-la mais solúvel em água. Para comprovar esta hipótese realizamos o experimento apresentado na figura 34, a qual mostra a curva de solubilidade da Atrazina em função do pH à temperatura de 26 °C.

Figura 34 - A solubilidade da Atrazina em água destilada em função do pH à temperatura de 26 °C. Concentração inicial de AT : 60 ppm.

À medida que o pH da solução aquosa torna-se ácido, a solubilidade da Atrazina aumenta, ou, a sua hidrofobicidade diminui. É interessante observar que para pH's abaixo de 3,20 há um aumento significativo da solubilidade, o que confere à Atrazina um caráter mais hidrofílico e portanto, a adsorção via ligação hidrofóbica com substâncias húmicas, é reduzida e explica o comportamento observado na figura 33. Essa identificação seria válida também para experimentos realizados por Wang et al (1991) com ácidos húmicos e fúlvicos

extraídos do Canadá com estruturas, composição e propriedades diferentes das S.H.'s utilizadas neste trabalho, mas com as quais observou-se um máximo de sorção na mesma região de pH. Assim, mais importante ainda do que a contribuição da estrutura da S.H., a solubilidade da Atrazina, dependente do pH, é que determinou a sorção. Wang et al (1991) associaram o comportamento da curva de sorção à complexa estrutura das substâncias húmicas, sem maiores explicações. Finalizando, esse resultado ganha dimensão e deve ser levado em conta para explicar o comportamento de sorção da Atrazina em reações com ácidos húmicos para diferentes valores de pH.

5.5 - ADSORÇÃO POR COMPLEXAÇÃO COM ÍONS METÁLICOS

Os micronutrientes ocupam um papel importante para o desenvolvimento e reprodução das plantas. São assim denominados por serem exigidos em pequenas quantidades e são de natureza essencialmente inorgânica. Alguns dos principais micronutrientes encontrados no solo são o Boro, Cobre, Ferro, Molibdênio e Zinco. Os estados de oxidação mais comumente encontrados para estes metais, faz com que apenas o Cobre, o Ferro e o Manganês sejam paramagnéticos, aparecendo como íons nos estados de oxidação 2^+ , 3^+ e 2^+ respectivamente. A concentração média desses íons metálicos no solo são de 30 ppm para o cobre (II), variando em solos do Estado de São Paulo de 8 a 187 ppm, de 600 ppm para o manganês (II) e para o ferro (III) o teor médio é de 3,5 %, bastante abundante principalmente em solos brasileiros (Camargo, 1988). Esses íons metálicos encontram-se distribuídos tanto na fase sólida como na fase líquida, nas superfícies de argila ou complexados com compostos orgânicos, adsorvidos em ácidos húmico e fúlvico, formando

quelatos com grupos carboxílicos, fenólicos e alcoólicos destas substâncias.

A complexação de um herbicida com íons metálicos têm algumas implicações no que diz respeito à sua mobilidade no solo. O herbicida pode ficar menos móvel se adsorvido por íons metálicos que estejam também ligados a argilas. Por outro lado, o fenômeno de quelação dos micronutrientes aumenta a solubilidade destes, aumentando conseqüentemente a sua mobilidade, tanto por difusão como por fluxo de massa, tornando-se desta maneira, mais disponível para as plantas (Camargo, 1988; Martin Neto, et al, 1991).

Neste trabalho foram realizados experimentos com Atrazina e alguns íons metálicos comumente presentes no solo, tais como Cobre (II), Ferro (III) e Manganês (II). Os experimentos foram conduzidos à temperatura próxima ao do nitrogênio líquido ($\sim -165^{\circ}\text{C}$), como descrito no capítulo 3. As figuras 35, 36 e 37 mostram os espectros obtidos por EPR para AT+cobre (II), AT+ferro (III) e AT+manganês (II), respectivamente.

Figura 35 - Espectros obtidos por EPR para a amostras de AT+cobre (II) e cobre (II) à temperatura de -165°C , em solução de etanol. Concentração de AT : 24,8 mM e de 2,5 mM para o cobre (II).

Figura 36 - Espectros obtidos por EPR para a amostras de AT+Ferro (III) e Ferro (III) à temperatura de -165°C , em solução de etanol. Concentração de AT : 24,8 mM e de 2,5 mM para o Ferro (III).

Figura 37 - Espectros obtidos por EPR para a amostras de AT+Mn (II) e Mn (II) à temperatura de -165°C , em solução de etanol. Concentração de AT : 24,8 mM e de 2,5 mM para o Mn (II).

Como podemos ver nestas figuras, não houve diferenças entre os espectros obtidos com os íons metálicos+Atrazina em comparação com os brancos (somente espectros dos íons metálicos). Os valores de g , e da constante hiperfina, A , para o cobre, estão mostrados na tabela XIII.

Tabela XIII - Os valores de g e de A para as amostras de AT + Cu^{+2} e de Cu^{+2} em função do pH. $[\text{AT}] = 24,8 \text{ mM}$ e $[\text{Cu}^{+2}] = 2,5 \text{ mM}$. Os símbolos : A $\equiv$ amostra (Atrazina + Cu^{+2}) e B $\equiv$ branco (Cu^{+2}).

pH	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//} \text{ (Gauss)}$
1,55 A	2,4278	2,0919	110
B	2,4300	2,0914	111
1,90 A	2,4260	2,0922	111
B	2,4297	2,0919	110
3,25 A	2,4282	2,0924	111
B	2,4269	2,0920	112
5,80 A	2,4292	2,0920	109
B	2,4280	2,0919	110

Entre as amostras de AT + cobre (II) e os brancos, não houve diferença significativa nos parâmetros espectroscópicos g (principalmente) e A , que pudesse ser atribuída à complexação entre a Atrazina e os íons.

Espectros de Absorção Eletrônica obtidos no intervalo de UV-Visível, para as soluções de AT + Cu^{2+} também não apresentaram diferenças na intensidade do espectro da Atrazina ou deslocamentos das bandas características do herbicida, que pudessem indicar complexação com os íons metálicos (Chang; Foy, 1982; Perkampus, 1992). Para os espectros de AT + Fe^{3+} e AT + Mn^{2+} , não houve diferença nos parâmetros espectroscópicos entre as amostras de AT + íon metálico e os brancos. Os valores observados de g para AT + Fe^{3+} , são os mesmos para as amostras do branco e com características de simetria rômica (Feher, 1970; Martin Neto, 1990) conforme podemos ver na tabela XIV abaixo.

Tabela XIV - Os valores de g para as amostras de AT + Fe^{+3} e de Fe^{+3} em função do pH. [AT] = 24,8 mM e [Fe^{+3}] = 2,5 mM. Os símbolos : A $\equiv$ amostra (Atrazina + Fe^{+3}) e B $\equiv$ branco (Fe^{+3}).

pH		g	ΔH (Gauss)
1,55	A	4,23	73,7
	B	4,23	74,8
3,02	A	4,24	148,0
	B	4,23	150,0
3,80	A	4,23	147,0
	B	4,23	148,0

As separações hiperfinas para os espectros de manganês e os valores de g , iguais entre as amostras e os brancos, também indicaram uma provável não complexação deste íon metálico com a Atrazina. Os valores de g foram de $\sim 1,980$ e as separações hiperfinas tiveram valores bastante próximos para todas as transições de spin.

Os valores de concentração dos íons metálicos utilizados nestes experimentos, estiveram pouco acima das concentrações encontradas no solo, mas seguiram as proporções metal-ligante (herbicida) conforme relatadas em trabalho sobre complexação de íons metálicos com o herbicida Picloram (Traghetta, 1992).

Estes resultados mostram que a não complexação da Atrazina com os íons metálicos aqui utilizados, descarta a hipótese de adsorção do herbicida, quando no solo, através deste tipo de mecanismo.

CAPÍTULO 6

C O N C L U S Õ E S

6.1 - Degradação da Atrazina

Neste trabalho, foi possível mostrar algumas maneiras potenciais de degradação da Atrazina. Apesar da Atrazina possuir características químicas próprias, foi mostrado que o pH do meio em que ela se encontra, é de fundamental importância para que ocorra a sua hidrólise. A hidrólise da Atrazina foi observada tanto em pH's ácidos, abaixo de 3,00, como básicos, acima de 12,00, no entanto, ficou bem evidente a maior importância de meios ácidos na protonação do herbicida, como fator de desestabilização do sistema aromático, facilitando assim a sua hidrólise e formação da hidroxi-Atrazina, o principal derivado da Atrazina. Essas observações foram criteriosamente obtidas por espectroscopia de UV-Visível e Polarografia.

Outro fator relevante é a influência das substâncias húmicas na catalisação da hidrólise da Atrazina, quando há irradiação incidindo sobre o meio, mesmo que a maior parcela da radiação esteja no visível, região que os herbicidas, em geral, não absorvem. Essa catálise ocorre principalmente através da transferência de prótons, em pH's abaixo de 3,00, de

grupos carboxílicos de substâncias húmicas para nitrogênios (amina ou do anel aromático) da Atrazina, conforme detectado por FTIR.

A radiação ultra-violeta mostrou ser talvez o meio mais eficaz na degradação da Atrazina, mesmo utilizando-se uma fonte de baixa potência para irradiação. A meia-vida da Atrazina cai rapidamente quando irradiada por luz UV, conforme detectado por espectroscopia UV-Visível. Embora para comprimentos de onda acima de 292 nm, a fotodegradação tenha sido lenta, não deixa de ser um fator positivo na degradação da Atrazina, uma vez que o tempo de exposição dos herbicidas no meio ambiente, também é grande.

Nesse sentido torna-se importante toda pesquisa que vise buscar maneiras distintas e eficientes de degradação de compostos orgânicos nocivos à saúde humana, em águas e solo. A formação de um protocolo de ação em casos agudos de contaminação só será possível após o conhecimento em detalhes de todos os mecanismos de degradação destes compostos, sua eficiência, especificidades e provável impacto ambiental causado pelo próprio método de descontaminação.

6.2 - Sorção da Atrazina por Substâncias Húmicas

A sorção de herbicidas por substâncias húmicas (ácidos húmico e fúlvico) é considerada uma das mais importantes interações desta classe de xenobióticos com a matéria orgânica não viva presente no solo.

Como pudemos ver neste trabalho, muitas são as formas de sorção de herbicidas por substâncias húmicas. A intensidade da sorção varia entre os vários mecanismos possíveis e a competição por um ou outro tipo de sorção é fortemente dependente do pH do meio, da composição funcional dos ácidos húmico e fúlvico, além da composição e propriedades químicas do herbicida em questão. Os mecanismos de sorção aqui estudados são considerados os mais importantes envolvendo herbicidas neutros, como a Atrazina, e ácidos húmicos.

Talvez a questão central não esteja apenas ligada a que tipo de interação esteja ocorrendo entre o herbicida e a substância húmica, quando ambos estão em permanente contato, mas qual a extensão desta interação. Saber qual o

mecanismo mais eficiente no que diz respeito a retenção, degradação (por catálise) e a quantidade de herbicida sorvido constitui-se também num fator importante. Mas do ponto de vista fundamentalmente científico, é imprescindível conhecermos todos os mecanismos possíveis de interação entre substância húmica e herbicidas (ou mais amplamente, pesticidas) a nível molecular, não importando, a princípio, o quão extensa seja esta interação. Somente o conhecimento detalhado do conjunto de fenômenos físicos e químicos a que um xenobiótico está sujeito quando no solo, poderá ser útil na previsão da meia vida deste elemento e na determinação do seu destino no meio ambiente.

Uma constatação relevante deste trabalho para as substâncias húmicas estudadas, está no fato de que para pH's normalmente encontrados no solo (5 a 8), a sorção da Atrazina, levando-se em consideração todos os mecanismos envolvidos, vai diminuindo até alcançar o valor zero para pH próximo de 8,00. Este comportamento é coerente com dados da literatura sobre a detecção de AT em águas superficiais e subterrâneas.

A catálise por substâncias húmicas na formação da hidroxi-Atrazina, principalmente para pH's abaixo de 3,00, devido à formação de ligação de hidrogênio ou transferência de próton de grupos carboxílicos dos ácidos húmicos, foram obtidos por FTIR e UV-Visível. No entanto, para pH's entre 5 a 7, não há qualquer evidência de estar ocorrendo hidrólise da Atrazina por catálise das S.H.'s, devido à desprotonação dos grupos carboxílicos e nesses casos a Atrazina não é degradada. Esse resultado é relevante e também corrobora para a alta persistência desse herbicida em soluções de solo.

Não foram observadas reações de transferência de carga entre a AT e S.H.'s, conforme indicado por dados de EPR e diferentemente de observações existentes na literatura para outros herbicidas da família das s-triazinas. Isso ocorre, principalmente, devido ao substituinte cloro na posição 6 do anel aromático da molécula da Atrazina, o qual desativa a capacidade de transferência de elétron da Atrazina. Esse resultado foi obtido através de experimentos detalhados com substâncias húmicas de propriedades diferentes, o que confere credibilidade às observações

A hidroxi-Atrazina realiza transferência de carga com substâncias húmicas, pois na posição 6 do anel, o grupo hidroxi reativa a capacidade doadora de elétrons. Portanto, em baixos pH's (menores que 3,00) nos quais há uma considerável formação desse derivado da Atrazina, a constatação de um aumento no nível de radicais livres das amostras de AT + S.H.', pode levar à conclusão equivocada, de que a Atrazina esteja participando desse tipo de adsorção.

Foi observado um máximo de sorção da Atrazina por substâncias húmicas em pH 3,20, diminuindo para pH's maiores e também para pH's ácidos. À medida que o pH aumenta, a baixa sorção é regida pela desprotonação dos grupos carboxílicos, diminuindo ligações por pontes de hidrogênio e corroborando para mudanças conformacionais que reduz o caráter hidrofóbico das substâncias húmicas. Para pH's ácidos, a solubilidade da Atrazina aumenta e isto lhe confere um caráter mais hidrofílico, fazendo com que a sorção hidrofóbica (provavelmente a mais importante) se sobreponha à propriedades estruturais consideradas relevantes para as S.H.'s.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA

ESTUDOS FUTUROS

7.1 - Utilizar " spin-label " (marcador de spin) para o estudo por EPR de sítios hidrofóbicos nas substâncias húmicas e a influência do pH na formação destes sítios.

7.2 - Realizar experimentos de EPR usando spin-trap para determinar o papel de radicais livres na fotodegradação da Atrazina em solução aquosa.

7.3 - Determinar através da técnica de EPR (utilizando banda Q) se é possível distinguir entre as duas espécies de radicais livres (radicais cátion e ânion) formados nas amostras de hidroxí-Atrazina com Substâncias Húmicas.

R E F E R Ê N C I A S

B I B L I O G R Á F I C A S

- ACOSTA, V.; COWAN, C.L.; GRAHAM, B.J.** Curso de Física Moderna, 1 ed., cap. 3, 4, Ed. Elsevier, Brasil, 1980.
- ADAMS, C.D.; RANDTKE, S.J.** Removal of Atrazine from drinking water by ozonation. *Research & Technology*, Journal AWWA, p. 91-102, September, 1992.
- AYSCOUGH, P.B.** Electron Spin Resonance in Chemistry, 1 ed., cap. 1, 2, 6, USA, Ed. Methuen & Co Ltd, 1967.
- BAIRD, C.** *Environmental Chemistry*. 1.ed.New York, Ed. W.H. Freeman and Company, cap. 7, 8, 1995.
- BARRIUSO, E.; FELLER, C.; CALVET, R.; CERRI, C.** Sorption of Atrazine, Terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian oxisoils. *Geoderma*, v. 53, p. 155-167, 1992
- BIRADAR, D.P.; RAYBURN, A.L.** Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies. *J. Environ. Qual.*, v. 24, p. 1222-1225, 1995.
- BOTTONI, P.; FUNARI, E.** Criteria for evaluating the impact of pesticides on groundwater quality. *The Science of the Total Environment*, 123/124, p. 581-590, 1992.

BRITTAİN, E.F.H.; GEORGE, W.O.; WELLS, C. H. J.

Introduction to molecular spectroscopy - Theory and Experiment. 2.ed. London, Ed. Academic Press INC, cap. 3, 1972.

BROUWER, W.W.M.; BOESTEN, J.J.T.I.; SIEGERS,

W.G. Adsorption of transformation products of Atrazine by soil. *Weed Research*, v. 30, p. 123-128, 1990

BURNS, I.G.; HAYES, M.H.B.; STACEY, M. Spectroscopic

studies on the mechanisms of adsorption of Paraquat by humic acid and model compounds. *Pestic. Sci.*, 4, p. 201-209, 1973.

CÁCERES, O.; TUNDISI, J.G.; CASTELLAN, O.A.M.

Residues of organocloric pesticides in reservoirs in São Paulo state. *Ciência e Cultura*, v. 39, p. 259-264, 1987.

CAMARGO, O. A. de Micronutrientes no Solo. Livro de

Resumos, cap. 5, p. 103-117, In : *XVII - Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo*, Londrina, P.R., 1988.

CANTOR, C. R.; SCHIMMEL, P. R. *Techniques for the*

study of biological structure and function. 1 ed., v. 2, cap. 7, USA, Ed. W.H. Freeman and Company, 1980.

- CARACELLI, I.** Propriedades dosimétricas dos ossos. São Carlos, S.P., Dissertação (Mestrado), IFQSC, 1981.
- CHAN, G.Y.S.; HUDSON, M.J.; ISAACS, N.S.** Degradation of Atrazine by hidrolisis and by hidroxy radicals. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v.5, p. 600-608, 1992.
- CHANG, I. K.; FOY, C. L.** Complex formation of Picloram and related chemicals with metal ions. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, v. 18, p. 141-149, 1982.
- CHEUNG, M.W.; BIGGAR, J.W.** Solubility and molecular structure of 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid in relation to pH and temperature. *J. Agr. Food Chem.*, v. 22, n.2, p. 202-206, 1974.
- CHOUDHRY, G.G.** *Humic Substances : structural, photophysical, photochemical and free radical aspects and interactions with environmental chemicals*. 1.ed. United Kingdom, Ed. Gordon and Breach Science Publishers, 1984.
- CLAY, S.A.; KOSKINEN, W.C.** Adsorption and desorption of Atrazine, hydroxy-atrazine and s-glutathione Atrazine on two soils. *Weed Sci.*, v. 38, p. 262-266, 1990.

- CZUCH, R.; FRANCIK, A.**, Instrumental effects in homodyne Electron Paramagnetic Resonance spectrometers. 1 ed., cap. 4, England, Ed. Ellis Horwood Limited and PWN-Polish Scientific Publishers, 1989.
- DAVYDOV, A.S.** *Biology & Quantum Mechanics*. 1 ed., Great Britain, Ed. Pergamon Press, cap. 2, 1982.
- DOBBS, A.J.; PEIJNENBURG, W.J.G.M.; ROBERTS, T.R.; WALDMAN, M.** Pesticides in surface water. *Chemistry International*, v. 15, n. 4, p. 123-124, 1993.
- DONNELLY, P.K.; ENTRY, J.A.; CRAWFORD, D.L.** Degradation of Atrazine and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by Mycorrhizal Fungi at three nitrogen concentrations in vitro. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 59, p. 2642-2647, 1993.
- ERICKSON, L.E.; LEE, K.H.** Degradation of Atrazine and related s-triazines. *Critical Reviews in Environmental Control*, v. 14, p. 1-14, 1989.
- EVANGELOU, V.P.; WANG, J.** Differences between infrared spectra of Atrazine obtained under transmittance and

diffuse reflectance modes. *Spectrochimica Acta*, v. 49A, n. 2, p. 291-295, 1993.

FEHER, G. Electron Paramagnetic Resonance with applications to selected problems in Biology, 1 ed., cap. 1, 2, USA, Ed. Gordon and Breach, Science Publishers, 1970.

FRANCIOSO, O.; BAK, E.; ROSSI, N.; SEQUI, P. Sorption of Atrazine and Trifluralin in relation to the physiochemical characteristics of selected soils. *The Science of the Total Environment*, 123/124, p. 503-512, 1992.

GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H.; BARRIE WEBSTER, G.R. Interactions of pesticides and metal ions with soils : unifying concepts. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 1993.

GONÇALVES, J.A. Brasil afrouxa cerco sobre agrotóxico. *Folha de São Paulo*, São Paulo, 13 Nov. 1996. 6º caderno, agroFolha, p. 1 e 3.

GREEN, R.E. *Pesticide-clay-water interactions*. In: Guenzi, W.D., ed. Pesticides in soil and water. 3. ed., Ed. Madison, SSSA, cap. 1, p. 3-37, 1986.

- HATHAWAY, B.J.; BILLING, D.E.** The electronic properties and stereo chemistry of mono-nuclear complexes of the copper (II) ion. *Coordin. Chem. Ver.*, v.5, p. 143-207, 1970.
- HESSLER, D.P.; GORENFLO, V.; FRIMMEL, F.H..** Degradation of aqueous Atrazine and Metazachlor solutions by UV and UV/H₂O₂ - influence of pH and herbicide concentration. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, v. 21, n. 4, p. 209-214, 1993.
- HILEMAN, B.** Herbicides in agriculture. *Environ. Sci. Technol.*, v.16, n. 12. p. 645-650, 1982.
- JAKOB, L.; HASNEM, T.M.; BURKI, S.; GUINDY, N.M.; BRAUN, A.M.** Vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of water : oxidative degradation of 4-chlorophenol. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, v. 75, p. 97-103, 1993.
- KALOUSKOVÁ, N.** Interaction of humic acids with Atrazine. *J. Environ. Sci. Health*, B22(1), p. 113-123, 1987.
- KEARNEY, P.C.; KAUFMAN, D.D.** *Herbicides-Chemistry, Degradation and Mode of Action*. 2 ed., v. 1, USA, Ed. Marcel Dekker, Inc, 1975.

- KHAN, S.U.** Adsorption of bipyridylium herbicides by humic acid. *J. Environ. Qual.*, v. 3, p. 202-206, 1974.
- KHAN, S.U.** *Pesticides in the soil environment*. The Netherlands, 1 ed., cap. 2, 3, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
- KLINGMAN, G.C.** *Weed Science : principles and practices*. 1 ed., cap 1, New York, Ed. John Wiley & Sons, 1982.
- KLINT, M.; ARVIN, E.; JENSEN, B.K.** Degradation of the pesticides Mercocrop and Atrazine in unpolluted sandy aquifers. *J. Environ. Qual.*, v. 22, p. 262-266, 1993.
- KNOWLES, P.F.; MARSH, D.; RATTLE, H.W.E.** Magnetic Resonance of Biomolecules. 1 ed., Great Britain, cap. 6, Ed. John Wiley & Sons, 1976.
- KOCHANY, J.; BOLTON, J. R.** Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 1. EPR spin-trapping technique for the determination of $\cdot\text{OH}$ radical rate constants in the photooxidation of chlorophenols following the photolysis of H_2O_2 . *J. Phys. Chem.*, v. 95, p. 5116-5120, 1991.

- KOCHANY, E. L.; BOLTON, J. R.** Flash photolysis/HPLC applications. 2. Direct photolysis vs hydrogen peroxide mediated photodegradation of 4-Chlorophenol as studied by a flash photolysis/HPLC technique. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, n. 2, p. 259-262, 1992.
- KORMANN, C. et al** Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, v. 25, p. 494-500, 1991.
- LI, J.; GAMBLE, D.S.; PANT, B.C.; LANGFORD, C.H.** *Environ. Technol.*, v. 22, p. 739, 1992.
- LUIZ, A.J.B.; NEVES, M.C.; GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A.; LUCHIARI Jr, A.** Risk assessment of water contamination by agrochemical in watershed. In : *Conference on Environmetrics in Brazil*, 1., São Paulo, 1996. Livro de Resumos, p. G13.
- MANDELBAUM, R.T.** Rapid hydrolysis of Atrazine to Hidroxy-atrazine by soil bacteria. *Environ. Sci. Technol.*, v. 27, p. 1943-1946, 1993a.
- MANDELBAUM, R.T.; WACKETT, L.P.; ALLAN, D.L.** Mineralization of the s-triazine ring of Atrazine by stable

bacterial mixed cultures. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 59, n.6, p. 1695-1701, 1993b.

MARTIN NETO, L.; TABAK, M.; NASCIMENTO, O.R.

Effect of hydration in metHb : reversible changes monitored by ESR of iron. V. 40, p. 309-321, 1990.

MARTIN NETO, L.; NASCIMENTO, O.R.; TALAMONI,

J.; POPPI, N.R. EPR of micronutrients-humic substances complexes extrateded from a Brazilian soil. *Soil Science*, v. 151, n. 5, p. 369-376, 1991.

MARTIN NETO, L.; SPOSITO, G.; VIEIRA, E.M.

Mechanism of Atrazine sorption by humic acids : A spectroscopic study. *Environ. Sci. & Technol.*, v. 28, n. 11, p. 1867-1873, 1994.

MARTIN NETO, L.; CRUVINEL, P.E.; MATTOSO, L.H.C.;

COLNAGO, L.A.; FLOCCHINI; SPOSITO, G. Espectroscopias de Infravermelho, ultravioleta-visível e pixe : alguns resultados disponíveis. In : CRESTANA, S.; CRUVINEL, P.E.; MASCARENHAS, S.; BISCEGLI, C.I.; MARTIN NETO, L.; COLNAGO, L.A. *Instrumentação agropecuária* : contribuições no

limiar do novo século. Brasília : EMBRAPA - SPI, 1996. Cap 2 (no
prelo).

MELCER, M.C.; ZALEWSKI, M.S.; KASSETT, J.P.; BRISK, M.A.

Nature of the binding interactions between humic
substances and hydrophobic molecules. *Am. Chem. Soc.
Div. Environ. Chem.*, v. 27, p. 414-416, 1987.

MIANO, T.M.; PICCOLO, A.; CELANO, G.; SENESI, N.

Infrared and fluorescence spectroscopy of glyphosate-humic
acid complexes. *The Science of the Total Environment*,
123/124, p. 83-92, 1992.

MINERO, C.; PRAMAURO, E.; PELIZZETTI, E.; DOLCI,

M.; MARCHESINI, A. Photosensitized transformations of
Atrazine under simulated sunlight in aqueous humic acid
solution. *Chemosphere*, v. 24, n. 11, p. 1597-1606, 1992.

MÜLLER-WEGENER, U. Electron donor acceptor complexes

between organic nitrogen heterocycles and humic acid. *The
Science of the Total Environment*, v. 62, p. 297-304,
1987.

MURPHY, E. M.; ZACHARA, J. M. The role of sorbed

humic substances on the ditribution of organic and

inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma*, v. 67,
p. 103-124, 1995.

NEWTON, D. E. *Environmental Chemistry*. 1 ed., USA, cap.
7, Ed. J. Weston Walch, Publisher, 1991.

ORLOV, D.S. *Russian Translations Series*, A.A.
Balkema/Rotterdam, cap. "Humus acids of soils", p. 174-208,
1985.

PACAKOVÁ, V.; NÉMEC, I. Gas chromatographic,
spectrophotometric and eletrochemical behavior of
substituted s-triazines. *Journal of Chromatography*, v.
148, p. 273-281, 1978.

PAKE, G.E.; ESTLE, T.L. The physical principles of
Electron Paramagnetic Resonance, 2 ed., cap. 1, 5, 8, USA,
Ed. W.A. Benjamin, Inc, 1973.

**PELIZZETTI, E.; CARLIN, V.; MAURINO, V.; MINERO,
C.; DOLCI, M.; MARCHESINI, A.** Degradation of
Atrazine in soil through induced photocatalytic processes.
Soil Science, v. 150, n. 2, p. 523-526, 1990.

PERCZEL, A.; PARK, K.; FASMAN, G.D. Analysis of the
circular dichroism spectrum of proteins using the convex

- constraint algorithm : a practical guide. *Analytical Biochemistry*, v. 203, p. 83-93, 1992.
- PERKAMPUS, H.H.** *UV-Vis spectroscopy and its applications*. 1 ed., Germany, cap. 4, Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- PERKOVICH, B.S.; ANDERSON, T.A.; KRUGER, E.L.; COATS, J.R.** Enhanced mineralization of [^{14}C] Atrazine in *kochia scoparia* Rhizospheric soil from a pesticide-contaminated site. *Pestic. Sci.*, v. 46, p. 391-396, 1996.
- PHILLIPS, R.** Sources and Applications of Ultraviolet Radiation. 1 ed., cap. 1, 13, London, Ed. Academic Press Inc, 1983.
- PICCOLO, A.; CELANO, G.; DE SIMONE, C.** Interactions of Atrazine with humic substances of different origins and their hydrolysed products. *Sci. Total Environ.*, 117/118, p.403-412, 1992.
- PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F.** *Soils and Environmental Quality*. 1 ed., USA, Ed. Lewis Publishers, cap. 8, p. 183-213, 1993.

- PLIMMER, J.R.** Pesticide Chemistry in the 20th Century. 1 ed., USA, cap. Herbicides, Ed. The American Chemical Society, 1977.
- POOLE, C.P.; FARACH, H.A.** Theory of Magnetic Resonance, 1 ed., USA, Ed. Wiley-Interscience, 1972.
- PRYOR, W.A.** Free radicals in Biology, v. 1, USA, 1 ed., cap. 3,5, Ed. Academic Press, 1976.
- SCHNITZER, M.; KHAN, S.U.** *Soil Organic Matter*. 1 ed., The Netherlands, cap. 1, 4, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
- SCHULTEN, H.R.** The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. *J. Anal. Chem.*, v. 351, p. 62-73, 1995.
- SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M.** Three-dimensional models for humic acids and soil organic matter. *Naturwissenschaften*, v. 82, p.487-498, 1995.
- SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M.** Environmental Organic Chemistry. 1 ed., USA, cap. 12,. Ed. John Wiley & Sons, Inc, 1993.

- SENESI, N.; TESTINI, C.** Adsorption of some nitrogenated herbicides by soil humic acids. *Soil Science*, v. 130, n. 6, p. 314-320, 1980.
- SENESI, N.; TESTINI, C.** Physico-Chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. *Geoderma*, v. 28, p. 129-146, 1982.
- SENESI, N.; TESTINI, C.; MIANO, T.M.** Interaction mechanisms between humic acids of different origin and nature and electron donor herbicides : A comparative IR and ESR study. *Org. Geochem.*, v. 11, n. 1, p. 25-30, 1987.
- SENESI, N.** Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *The Science of the Total Environment*, 123/124, p. 63-76, 1992.
- SENESI, N.** Organic pollutant migration in soils as affected by soil organic matter. Molecular and mechanistic aspects. In : D. Petruzzelli and F.G. Helfferich (Editors), *Migration and Fate of Pollutants in Soils and Subsoils*. NATO-ASI Series, v. G32, Springer, Berlin, p. 47-74, 1993.
- SENESI, N.; D'ORAZIO, V.; MIANO, T.M.** Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on

humic acids from hop field soils. *Geoderma*, v. 66, p. 273-283, 1995.

SENESE (1996) - *Curso Internacional de Substâncias Húmicas do Solo e de outras Fontes Naturais e Artificiais.*

08 horas, CNPDIA - Embrapa, São Carlos, 10/Out/1996.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.

Spectrometric Identification of Organic Compounds. 6 ed., USA, cap. 3, 7, Ed. John Wiley & Sons, Inc, 1994.

SINGER, L.S. Synthetic Ruby as a secondary standard for the measurement of intensities in Electron Paramagnetic Resonance. *J. Appl. Phys.*, v. 30, p. 1463-1464, 1959.

SOLOMONS, T. W. G. *Organic Chemistry.* 5 ed., USA, cap. 23, Ed. John Wiley & Sons, Inc, 1992.

SPADOTTO, C.A.; GOMES, M.A.F.; NEVES, M.C.; LUIZ, A.J.B. Caracterização do uso de agrotóxicos no Brasil : subsídio para o gerenciamento dos riscos ambientais. In : *XIII Congresso Latino Americano de Ciência do Solo : Solo-Suelo 96*, Águas de Lindóia, S.P., 1996, resumo em CD.

- SPOSITO, G.; MARTIN-NETO, L.; YANG, A.** Atrazine complexation by soil humic acids. *Journal Environm. Qual.*, v. 25, p. 1203-1209, 1996.
- STEVENSON, F.J.** *Humus Chemistry - Genesis, composition, reactions*. 1 ed., USA, cap 1-18, Ed. John Wiley & Sons, Inc, 1982.
- SULLIVAN, J.D.; FELBECK, G.T.** A study of the interaction of s-Triazine herbicides with humic acids from three different soils *Soil Science*. v. 106, n°1, p. 42-52, 1968.
- SWINEHART, D.F.** The Beer-Lambert Law. *Journal of Chemical Education.*, v. 39, n. 7, p. 333-335, 1962.
- SYKES, P.** *A guide book to mechanism in organic chemistry*. 2 ed., Great Britain, cap. 5, Ed. Longmans, Green and Co Ltd, 1966.
- TRAGHETTA, D.G.** Estudos espectroscópicos do herbicida Picloram em interações com íons metálicos e sob efeito da luz UV-Visível. São Carlos, S.P., cap. 4, Dissertação (Mestrado), 1992, Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo.

- U.S. EPA** Drinking water health advisory : Pesticides. *U.S. Environmental Protection Agency Office of Drinking Water Health Advisories*, 2 ed., Ed. Lewis Publishers, 1991a.
- U.S. EPA** *Rules and regulations, Fed. Regist.*, 56:3552. United States Environmental Protection Agency, 1991b.
- VAZ, C.M.P.** Metodologia eletroanalítica para medida de Atrazina em águas e solução do solo. Piracicaba : USP-CENA, 1994. Tese Doutorado.
- VAZ, C.M.P.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A.; CRESTANA, S.** Electroanalytical determination of the herbicide Atrazine in natural waters. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, Amsterdam, v. 62, n. 1, p. 65-76, 1996.
- VIEIRA, E.M.** Estudo da adsorção/dessorção do herbicida 2,4-D no solo e nas substâncias húmicas. São Carlos, S.P., Tese Doutorado, IQSC, 1996.
- VOET, D.; VOET, J.** *Biochemistry*. 2 ed., USA, cap. 22, Ed. John Willey & Sons, 1995.
- WANG, Z.; GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H.** Interaction of Atrazine with laurentian fulvic acid : binding and

- hydrolysis. *Analytica Chimica Acta*, v. 232, p. 181-188, 1990.
- WANG, Z.; GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H.** Interaction of Atrazine with laurentian humic acid. *Analytica Chimica Acta*, v. 244, p. 135-143, 1991.
- WANG, Z.; GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H.** Interaction of Atrazine with Laurentian soil. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, n. 3, p. 560-565, 1992.
- WEBER, J.B.** Adsorption of s-triazines by montmorillonite as a function of pH and molecular structure. *Soil Science Society of America Proceedings*, v. 34, p. 401-404, 1970.
- WELHOUSE, G.J.; BLEAM, W.F.** Atrazine hydrogen-bonding potentials. *Environ. Sci. Technol.*, v. 27, p. 494-500, 1993a.
- WELHOUSE, G.J.; BLEAM, W.F.** Cooperative hydrogen bonding of Atrazine. *Environ. Sci. Technol.*, v. 27, p. 500-505, 1993b.
- WEIL, J. A., et al** *Electron Paramagnetic Resonance - Elementary Theory and Practical Applications*. 1 ed., cap. 10, USA, Ed. John Wiley & Sons, Inc, 1994.

- WIDMER, S. K.; OLSON, J.M.; KOSKINEN, W.C.** Kinetics of Atrazine hydrolysis in water. *J. Environ. Sci. Health*, B28(1), p. 19-28, 1993.
- WILLARD, H.H.; MERRITT Jr, L.L.; DEAN, J.A.; SETTLE Jr, F.A.** Instrumental Methods of Analysis. 7 ed., cap. 11, 23, USA, Ed. Wadsworth Publishing Company, 1988.
- WITTMANN, C.; HOCK, B.** Development of na ELISA for the analysis of Atrazine metabolites deethylatrazine and deisopropylatrazine. *J. Agric. Food Chem.*, v. 39, p. 1194-1200, 1991.
- ZAMBRONE, F.A.D.** Defensivos Agrícolas ou Agrotóxicos? - Perigosa Família. *Ciência Hoje*, v. 4, n. 22, p. 42-47, 1986.
- ZEPP, R.G.; CLINE, D.M.** Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environmental Science & Technology*, v. 11, n. 4, p. 359-366, 1977.

RESUMO DAS ATIVIDADES ACADÊMICAS

Dinis Gomes Traghetta graduou-se no curso de Física Teórico-Experimental do IFSC -USP São Carlos, em Dezembro de 1989. Concluiu o Mestrado no mesmo Instituto em Setembro de 1992 na área de Física Aplicada apresentando a Dissertação intitulada " Estudos Espectroscópicos do Herbicida Picloram em Interações com Íons Metálicos e sob Efeito da Luz UV-Visível " sob a orientação do Dr. Ladislau Martin Neto, pesquisador e Chefe Adjunto de P&D do CNPDIA-Embrapa, São Carlos.

Em Outubro de 92 iniciou o Programa de Doutorado na mesma área de pesquisa sob a orientação do Dr. Ladislau Martin Neto. Em 21 de Janeiro de 1997 defendeu a Tese de Doutorado intitulada " Estudos de Mecanismos de Reação da Atrazina e hidroxi-Atrazina com Substâncias Húmicas por Técnicas Espectroscópicas e Polarografia ". Ao longo do período de doutorado participou de 5 congressos nacionais, apresentando 5 trabalhos e participando em 2, 4 congressos internacionais, apresentando 3 e participando de 1, publicou 1 trabalho em revista internacional e possui trabalhos em fase de redação.