UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

*ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DA FOTÓLISE DE
PESTICIDAS EM ÁGUA NA PRESENÇA
DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS*

José Roberto Garbin

USP/IFSC/SBI

Tese apresentada ao programa de pós-graduação Interunidades (EESC / IFSC / IQSC), como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Ladislau Martin-Neto

São Carlos

2004

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Garbin, José Roberto

“Estudos espectroscópicos da fotólise de pesticidas em água na presença de substâncias húmicas” / José Roberto Garbin – São Carlos, 2004

Tese (Doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, 2004 – páginas: 90

Área: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Dr. Ladislau Martin Neto

1. Fotólise; 2. Substâncias Húmicas.

1. Título

Universidade de São Paulo

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - 13560-970 - São Carlos, SP - Fone (16) 273-9589 - Fax (16) 273-9577

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE JOSÉ ROBERTO GARBIN APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 05-02-2004.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Ladislau Martin Neto (Orientador e Presidente) – EMBRAPA

Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira – UNESP

Profa. Dra. Eny Maria Vieira – IQSC-USP

Prof. Dr. Oswaldo Baffa Filho – FFCLRP-USP

Prof. Dr. Cláudio José Magon – IFSC-USP

AGRADECIMENTOS

- Ao Dr. Ladislau Martin-Neto, pela orientação, confiança e total apoio à realização deste trabalho.
- À Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, pela participação e co-orientação, imprescindíveis ao andamento da pesquisa.
- Ao Sr. Renê de Oste, pela amizade, presteza e pelo valioso auxílio técnico que nos foi dado.
- Ao Sr. Edivaldo Cardoso, pela boa vontade, paciência e qualidade do trabalho fornecido.
- Ao Sr. José Ferrazini Jr., pela atenção e pronto atendimento na resolução dos mais diversos problemas.
- À Dra. Cecília Reche Garcia, pelo auxílio na pesquisa sobre o fotocatalisador TiO_2 .
- À Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende, pelo auxílio em algumas das análises químicas utilizadas neste experimento
- Ao PPG-Interunidades (EESC / IFSC / IQSC), pela oportunidade que nos foi concedida.
- À EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária, pela infra-estrutura e suporte técnico e financeiro oferecidos.
- Aos amigos e companheiros de trabalho Martha, Marcelo e Wilson, pelas relevantes discussões.
- Aos demais amigos e colegas da EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária, em especial a Lucimar, Rodrigo, Marcilene, Fabio e Márcio.
- Aos companheiros de república, Wânus e Pétrus, que tentaram, em vão, me levar para o mau caminho.
- A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
 Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	 1
 Capítulo 2 – OBJETIVOS	 8
 Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	 10
3.1 – Pesticidas	10
3.2 – Fotocatalisador	13
3.3 – Substâncias Húmicas	16
3.4 – Foto-irradiação das Amostras	19
3.5 – Espectroscopia de Absorção UV-visível	23
3.6 – Espectroscopia de Emissão de Fluorescência	28
3.7 – Polarografia por Pulso Diferencial	31
3.8 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica	35
 Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	 42
4.1 – Fotólise Direta dos Pesticidas	43
4.2 – Fotólise dos Pesticidas na Presença das SH	52
4.3 – Fotocatálise dos Pesticidas com TiO ₂	54
4.4 – Mecanismos de Atuação	58
 Capítulo 5 – FOTORREATOR	 69
5.1 – Introdução	69
5.2 – Projeto e Construção	71
 Capítulo 6 – CONCLUSÕES	 77
 – REFERÊNCIAS	 81

Lista de Figuras

Capítulo 1

- Figura 1.1 – Evolução dos principais problemas de contaminação de água enfrentados pelas sociedades a partir do século XIX. 2
- Figura 1.2 – Evolução do mercado de pesticidas no Brasil. 3

Capítulo 3

- Figura 3.1.1 – Fórmulas estruturais da Atrazina, do Imazaquin e do Iprodione. 12
- Figura 3.2.1 – Comparação dos espectros de absorção do herbicida Atrazina e do TiO_2 com o espectro solar (UV-visível) na superfície do planeta. 15
- Figura 3.4.1 – Esquema da montagem experimental com a fonte de luz ORIEL. 20
- Figura 3.4.2 – Esquema da montagem experimental utilizada com a fonte de luz HAMAMATSU. 21
- Figura 3.5.1 – Transições eletrônicas possíveis durante a excitação de uma molécula. e energia relativa entre seus orbitais ligantes, não-ligantes e anti-ligantes. 24
- Figura 3.5.2 – Bandas de absorção UV-vis dos pesticidas Atrazina, Imazaquin e Iprodione, em solução a 10 mg.L^{-1} 26
- Figura 3.5.3 – Espectros de absorção UV-vis dos Ácidos Húmicos, Fúlvicos e do TiO_2 utilizados neste experimento 27
- Figura 3.6.1 – Posições relativas de energia dos primeiros estados excitados singleto e tripleto em uma molécula. 29
- Figura 3.6.2 – Gráficos em 3-d representando a emissão de fluorescência em função de λ_{ex} para os pesticidas Imazaquin e Iprodione. 31

Figura 3.7.1 – Esquema da montagem experimental utilizada na PPD mostrando a cela contendo a amostra e os eletrodos de medida.	32
Figura 3.7.2 – Sinal de PPD obtido para os pesticidas Atrazina e Imazaquin em solução (10 mg.L ⁻¹)	33
Figura 3.8.1 – Separação dos níveis de energia (efeito Zeemann) causada por um campo magnético (H) de alta intensidade.	36
Figura 3.8.2 – Espectro de RPE resultante da interação hiperfina entre o elétron desemparelhado num átomo com <i>spin</i> nuclear $I = \frac{1}{2}$.	37
Figura 3.8.3 – Esquema da captura do radical ·OH pelo DMPO.	39
Figura 3.8.4 – Composição do sinal de RPE gerado pelo <i>spin-adduct</i> , a partir das interações hiperfinas e superhiperfinas na molécula.	40

Capítulo 4

Figura 4.1.1 – Variação na intensidade do máximo de absorbância em função do tempo de irradiação com luz UV-vis, para os herbicidas Atrazina e Imazaquin.	43
Figura 4.1.2 – Mudanças observadas nas bandas de absorção das soluções de pesticidas (10mgL ⁻¹) em função do tempo de exposição à luz UV-visível.	44
Figura 4.1.3 – Curvas de fotólise direta dos resíduos de pesticidas obtidas a partir das variações na intensidade dos espectros de absorção e emissão de fluorescência.	44
Figura 4.1.4 – Representação exponencial da curva de fotólise dos pesticidas.	45
Figura 4.1.5 – Representação logarítmica das curvas de fotólise pesticidas, obtidas a partir da variação dos máximos de absorbância das amostras.	46
Figura 4.1.6 – Mudanças no espectro de absorção UV-visível da Atrazina e na intensidade do sinal polarográfico em função do tempo de irradiação.	47
Figura 4.1.7 – Resultados de PPD para amostras de Imazaquin 10 mgL ⁻¹ .	48
Figura 4.1.8 – Curvas representativas da variação da intensidade dos picos polarográficos.	49
Figura 4.1.9 – Intensidade da absorbância após 20 min de irradiação, em função da intensidade de luz incidindo sobre as amostras.	50
Figura 4.1.10 – Mudanças nas bandas de absorção UV-vis das SHs em solução aquosa indicando a ocorrência de fotólise direta.	51

- Figura 4.2.1 – Fotólise dos pesticidas (a) Atrazina, (b) Imazaquin e (c) Iprodione, em função da concentração e do tipo de AH utilizado. 53
- Figura 4.3.1 – Curvas comparativas das reações de fotólise direta e fotocatalise heterogênea dos pesticidas Atrazina, Imazaquin e Iprodione. 55
- Figura 4.3.2 – Variação dos máximos de absorbância das amostras de pesticidas após 50 min de exposição à radiação UV-vis, em função da concentração de TiO_2 56
- Figura 4.3.3 – Efeito da presença de SHs sobre a fotólise direta e a fotocatalise do herbicida Imazaquin em solução aquosa. 57
- Figura 4.4.1 – Mudanças na banda de absorção UV do *spin trap* DMPO em solução aquosa (20 mM), quando irradiado com luz UV-vis (280-480 nm). 58
- Figura 4.4.2 – Sinal de RPE gerado pela amostra de DMPO – 20 mM em solução aquosa contendo H_2O_2 a 1%. 59
- Figura 4.4.3 – Sinal de RPE obtido para amostras de DMPO 20 mM em solução aquosa, contendo TiO_2 a 50 mg.L^{-1} . 60
- Figura 4.4.4 – Variação na intensidade do sinal de RPE obtido para as amostras de DMPO 20 mM, irradiadas por 3 min, em função da concentração de TiO_2 . 61
- Figura 4.4.5 – Sinais de RPE obtidos para amostras contendo SHs a 50 mg.L^{-1} e DMPO a 20 mM, expostas a 3 min de irradiação 62
- Figura 4.4.6 – Curvas de fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ pelos AH e AF, em função de suas concentrações nas amostras, após irradiação com luz UV-vis por 3 min.. 63
- Figura 4.4.7 – Curvas relacionando a variação do parâmetro α com a variação na concentração de grupos fenólicos 67
- Figura 4.4.8 – Curvas relacionando a variação do parâmetro β com a variação na concentração de grupos carboxílicos 67
- Figura 4.4.9 – Curvas comparativas das reações de fotólise direta e fotocatalise heterogênea para amostras contendo Ácidos Húmicos. 68

Capítulo 5

- Figura 5.2.1 – Esquema simplificado do segundo fotorreator projetado utilizando geometria cilíndrica e tendo a fonte de luz UV-vis. do tipo germicida. 71
- Figura 5.2.2 – Fotografias do primeiro protótipo de sistema para tratamento de resíduos com o fotorreator utilizando um bulbo de lâmpada mista. 72

- Figura 5.2.3 – Degradação de resíduos de diversos pesticidas em solução aquosa utilizando o fotorreator com lâmpada mista. 73
- Figura 5.2.4 – Fotografia do segundo fotorreator montado. 75
- Figura 5.2.5 – Degradação de resíduos de pesticidas em solução aquosa utilizando o fotorreator com lâmpada fluorescente. 76

Lista de Tabelas

Capítulo 1

Tabela 1.1 – Energia das ligações químicas presentes na matéria orgânica que podem ser quebradas como consequência da absorção de radiação UV. 5

Capítulo 4

Tabela 4.1.1 – Valores empíricos encontrados para os parâmetros A_1 , τ e k , utilizados para descrever a fotólise direta dos pesticidas (Figura 4.1.4). 46

Tabela 4.3.1 – Valores empíricos encontrados para o parâmetro k utilizados para descrever as curvas apresentadas na Figura 4.3.1 55

Tabela 4.4.1 – Valores encontrados para os parâmetros das curvas de fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$. 65

Tabela 4.4.2 – Valores de acidez carboxílica dos AH e AF utilizados, fornecidos pela IHSS e concentrações de radicais semiquinona. 66

Resumo

A presença de resíduos de pesticidas orgânicos em águas subterrâneas e de superfície tem se tornado cada vez mais comum ao longo das últimas décadas. Ao mesmo tempo, métodos alternativos de tratamento para estes resíduos vem sendo propostos e testados em experimentos de laboratório. Dentre estes métodos, destaca-se o uso de processos fotoquímicos para promover a mineralização destes resíduos trazendo, entre outras vantagens, a possibilidade do uso da radiação solar no tratamento de água. As substâncias húmicas (SHs) são compostos orgânicos, naturalmente presentes na água, que podem influenciar significativamente nos tratamentos à base de luz.

Neste trabalho, foi investigada a influência de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) sobre a fotólise e fotocatalise com TiO_2 , de resíduos dos pesticidas Atrazina, Imazaquin e Iprodione, em solução aquosa. Foram utilizados AH e AF padrões, adquiridos da IHSS e TiO_2 comercial do tipo rutilo. A irradiação das soluções foi feita com uma lâmpada HgXe – 200W, emitindo entre 280 e 480 nm.

Os resultados mostraram uma redução de até 30 % na eficiência da fotólise e fotocatalise, como consequência do tipo e concentração da SH presente. A alta absorbância destas substâncias na região UV e sua capacidade de reagir com os radicais $\cdot\text{OH}$ fotogerados pelo TiO_2 são as principais causas do efeito observado, muito embora estas mesmas SHs também tenham sido capazes de fotogerar radicais $\cdot\text{OH}$ sob as mesmas condições experimentais.

Finalmente, este trabalho permitiu concluir que a capacidade de fotogeração e supressão destes radicais pelas SHs está associada com as concentrações de grupos fenólicos, carboxílicos e radicais livres do tipo semiquinona presentes em suas moléculas. Outros detalhes dos mecanismos envolvidos nestes processos continuam sendo estudados.

Os conhecimentos adquiridos ao longo do trabalho possibilitaram a construção de dois protótipos de fotorreatores para serem utilizados no tratamento de água contaminada com resíduos de pesticidas.

Abstract

During the last decades, organic pesticides have been commonly found as pollutants in rivers, lakes and ground-waters. At the same time, alternative methods of contaminant treatments have been proposed and tested in laboratory. Among them, the residues mineralization by photochemical processes exhibits some advantages, as the possibility of using solar light in water treatments. Humic Substances (HS) are organic compounds present in natural waters that can significantly influence on these light-based treatments.

In this work there was investigated the Humic and Fulvic Acids (HA and AF, respectively) influence over pesticide photolysis and photocatalysis, in aqueous solution. It were used pesticides as Atrazine, Imazaquin and Iprodione, and also HA and HF standard purchased by International Humic Substances Society (IHSS), and commercial rutile TiO_2 . Sample irradiation was carried out using a HgXe-200W lamp, emitting over 280 – 480 nm.

The results show up to 30% of reduction on photolysis efficiency, as consequence of type and concentration of added HS. This effect is mainly associated to high HS absorbance in UV range and its reactivity towards photogenerated hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$). HS also can photogenerate $\cdot\text{OH}$ in the experiment, even so its quantum yield is very low.

Finally, this work let to conclusion that the HS capacity to photogenerate and suppress $\cdot\text{OH}$ is associated to concentration of semiquinone type free radicals, as much as to phenolic and carboxylic group concentrations in HS molecules. Another details of involved mechanisms are still under investigation.

The knowledge acquired during this research work enable the projection and construction of two photoreactors for water decontamination treatments from pesticide residues.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O acúmulo no ambiente de substâncias químicas resultantes de atividades antropogênicas vem preocupando cientistas e ambientalistas de todo o mundo. Este acúmulo intensificou-se a partir da década de 70, quando o aumento das atividades agrícola e industrial mudou, em caráter e em escala, as fontes de poluição ambiental do planeta ^{1,2}. Entretanto, graves problemas de contaminação de água vêm sendo observados ao longo dos dois últimos séculos como consequência do rápido desenvolvimento das sociedades, o qual fez com que as mesmas fontes de consumo fossem utilizadas para fins agrícolas, industriais e para descarte de resíduos ³.

Os gráficos mostrados na Figura 1.1 representam a evolução dos principais problemas de contaminação da água em função dos anos, a partir de 1800 ⁴. Neles pode-se ver que os países hoje considerados desenvolvidos puderam, ao longo dos anos, enfrentar estes problemas um a um, resolvendo, ou ao menos minimizando, seus efeitos, enquanto países em desenvolvimento, como o Brasil, tendem a enfrentá-los quase que simultaneamente, agravando os seus efeitos. Além disso, a cada novo problema que surge, menor é o tempo disponível para que ele seja solucionado. Sendo a água potável um bem finito e um fator limitante para a manutenção da vida

no planeta, torna-se cada vez mais evidente a necessidade de que se faça um uso racional desta água para que possamos atingir um desenvolvimento sustentável ^{5,6,7}.

O uso de pesticidas e fertilizantes agrícolas em larga escala foi o principal responsável pelo enorme crescimento na produção mundial de grãos. Os resíduos destes compostos, entretanto, constituem-se hoje na mais recente e preocupante forma de contaminação de água ^{8,9}, tendendo a atingir de maneira mais contundente os países em desenvolvimento, grandes produtores agrícolas mas sem recursos técnicos e econômicos para monitorar as aplicações e remediar possíveis áreas contaminadas ¹.

Figura 1.1 – Evolução dos principais problemas de contaminação de água enfrentados pelas sociedades a partir do século XIX. As curvas, da esquerda para a direita, representam: descartes municipais, resíduos industriais, nutrientes e microcontaminantes.⁴

O Brasil, como um dos maiores produtores agrícolas mundiais, é também um dos maiores consumidores de pesticidas, com um mercado que movimenta mais de US\$2,5 bilhões ao ano e consumo superior a 140.000 toneladas em ingredientes ativos ¹⁰. Tanto este consumo quanto a variedade de produtos disponíveis no mercado brasileiro apresentaram um crescimento ao longo da última década, como mostram os gráficos da Figura 1.2. Estes fatores, em conjunto com o crescimento da produtividade agrícola e a disponibilidade de 90 milhões de hectares de terras

virgens potencialmente cultiváveis, projetam o Brasil como líder agrícola mundial nos próximos 12 anos ¹¹.

Figura 1.2 – Evolução do mercado de pesticidas no Brasil (Fonte: SINDAG / 2002).

Porém, o país não possui tradição em pesquisas ambientais, e muitos dos avanços obtidos por outros países não podem ser diretamente aplicados ou mesmo extrapolados para suas condições tropicais e subtropicais de clima e solo. Além disso, a utilização de pesticidas no Brasil está concentrada nas regiões sul e sudeste ^{10,12}, as quais também concentram a maioria da população e os grandes centros urbanos, onde os recursos naturais são mais exigidos e constantemente expostos à contaminação e degradação devido a manejos, produtos e equipamentos inadequados

¹³

O avanço das idéias sobre preservação ambiental e os debates da comunidade internacional a respeito da compatibilização entre desenvolvimento econômico e sustentabilidade da vida na Terra, têm gerado importantes avanços governamentais, como a criação da AGENDA 21, um protocolo que estabelece diretrizes para o desenvolvimento sustentável a longo prazo a partir de temas prioritários, como desmatamento, lixo, clima, solo, água, biotecnologia, etc.⁷.

A contaminação ambiental, porém, não ocorre apenas durante as aplicações dos pesticidas ¹⁴. Ela inicia-se na fabricação do composto e continua durante o transporte e embalagem dos produtos agrícolas, sendo inclusive detectada no produto final a ser consumido ^{13,15,16,17}.

Como exemplo do problema podem ser citadas as chamadas "*packing houses*", instalações onde grandes quantidades de frutas são lavadas, transportadas e selecionadas, imersas em milhares de litros de água. Ao final do processo, esta água muitas vezes contém resíduos químicos acima dos níveis aceitáveis ^{1,7,18} e não pode ser diretamente reaproveitada nem muito menos diretamente descartada no meio ambiente.

Ao contrário da ação de microorganismos patogênicos, os resíduos de pesticidas encontrados na água raramente causam doenças agudas, mas apresentam um efeito cumulativo no organismo, o qual pode levar ao desenvolvimento de graves doenças como alterações cromossômicas e câncer ^{8,19,20}, principalmente se forem considerados seus efeitos sobre seres humanos expostos a baixas concentrações por períodos prolongados (20 ou 30 anos, ou mesmo por toda a vida). Necessita-se, então, de um tratamento que seja rápido e eficiente.

Os tratamentos convencionais, como cloração e filtração, mostram-se ineficientes quanto a este tipo de resíduo, muitas vezes gerando subprodutos que também precisam ser tratados, o que ainda representa um custo adicional ao tratamento²¹. Ao longo das últimas duas décadas diversas metodologias foram apresentadas como alternativas para o tratamento de resíduos tóxicos e água contaminada por pesticidas ^{22,23,24,25}, entretanto, grande parte destes métodos têm se mostrado de difícil aplicação devido à uma baixa eficiência e/ou custos elevados.

Entre os métodos mais promissores para o tratamento deste tipo de resíduos encontram-se a fotodegradação com radiação ultravioleta (UV) e os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs) ^{4,26}.

Tabela 1.1 – Energia das ligações químicas presentes na matéria orgânica que podem ser quebradas como consequência da absorção de radiação UV.

LIGAÇÃO	ENERGIA (KJ Mol ⁻¹)	λ (nm)
C = O	799	150
C = N	615	195
C = C	614	195
C – H	415	288
N – H	390	307
C – O	360	332
C – C	348	344
C – Cl	339	353
C – N	305	392

O uso de radiação UV para promover a degradação de resíduos de poluentes orgânicos (fotólise direta) tem sido proposto como método alternativo para despoluição de água desde a década de 1970 ^{25,27,28}. A energia desta radiação, principalmente a faixa UV-C (100-280nm) é da mesma ordem de grandeza da energia das ligações covalentes destes compostos (Tabela 1.1) que podem, em princípio, serem quebradas como consequência da absorção desta luz ²⁹. A fotólise direta é um processo não seletivo, que funciona tanto para um determinado pesticida quanto para misturas destes contaminantes ou outros resíduos orgânicos e também apresenta efeito germicida, podendo substituir alguns tratamentos convencionais ^{4,30}.

Os POAs baseiam-se na geração e uso de espécies altamente reativas, em especial o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), para iniciar e/ou acelerar a degradação dos resíduos em solução. São eficientes para tratamentos de microcontaminantes (concentrações

da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$), promovem a completa mineralização dos resíduos, podem ser combinados com outros métodos atuando como um pré ou pós-tratamento e, em muitos casos, representam uma diminuição no consumo de energia do processo^{24,31,32}.

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea ganhou força na última década por trazer a possibilidade do uso de radiação solar no tratamento de água, uma idéia econômica e ambientalmente atraente^{33,34,35,36}, principalmente para países como o Brasil que tem uma incidência média de 2000h/ano de luz solar^{37,38}. Esta técnica utiliza um sólido semicondutor de banda larga que, a partir da absorção de radiação UV-visível, é capaz de promover reações de oxi-redução que acarretam a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ e a conseqüente degradação dos resíduos^{4,37,39}. Também evita o uso de reagentes perigosos, como ozônio e peróxido de hidrogênio, na fotogeração de radicais $\bullet\text{OH}$. o semicondutor não apresenta mudanças químicas durante o processo, podendo ser reaproveitado. O método também permite a combinação e/ou dopagem dos semicondutores (chamados “fotocatalisadores”), aumentando o rendimento do processo.

O semicondutor mais utilizado nesta fotocatalise é o dióxido de titânio (TiO_2), um composto barato, abundante, não tóxico e estável em uma larga faixa de pH. Este fotocatalisador pode ser utilizado na forma de uma suspensão ou depositado em uma superfície por onde escoar o fluxo de solução a ser tratada^{35,38}. Ao ser irradiado com luz UV-visível (máximo de absorção $\approx 360\text{nm}$) este semicondutor produz pares de portadores e^- / h^+ com potenciais suficientes para provocar reações de oxi-redução em muitos contaminantes orgânicos^{35,38,37}.

As pesquisas com o uso de luz no tratamento de água contaminada com resíduos de pesticidas têm dado origem a diversos métodos e equipamentos

^{40,41,42,43,44}, inclusive baseados no uso de luz solar, os quais vêm sendo empregados com sucesso em laboratório e até mesmo em escala-piloto ^{23,36,38,39,42,45}.

A contaminação do solo, rios, lagos, mananciais e lençol freático por estes micropoluentes orgânicos, entretanto, depende de fatores climáticos e dos mecanismos de interação com os demais compostos presentes no ambiente ^{46,47,48,49}.

As substâncias húmicas são os principais componentes da matéria orgânica presente em solos e águas. Elas podem desempenhar um papel importante na determinação do comportamento dos resíduos de pesticidas no meio ambiente, aumentando a sua persistência ^{50,51,52,53} ou mesmo atuando como fotocatalisadores na degradação destes resíduos ^{54,55,56}. Desta forma, a presença de substâncias húmicas na solução a ser tratada com luz UV-visível e sua interação com as moléculas de pesticidas e com a radiação incidente pode influir significativamente no resultado do processo de fotólise. A natureza e extensão destas interações, entretanto, ainda não são completamente entendidas ^{57,58,59}, bem como a própria estrutura química das substâncias húmicas continua sendo um ponto de investigação entre cientistas ^{57,60}.

A utilização de técnicas de espectroscopia óptica, ressonância magnética nuclear e ressonância paramagnética eletrônica, entre outras, bem como a integração de cientistas de diferentes formações, trabalhando em equipes multidisciplinares e mult institucionais, têm possibilitado consideráveis avanços nas pesquisas em descontaminação ambiental ^{61,62,63}. É este o enfoque do presente trabalho, onde algumas das técnicas acima mencionadas foram utilizadas como ferramentas para a obtenção de um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na fotodegradação de poluentes orgânicos. Os resultados obtidos foram aplicados no desenvolvimento de métodos e de um equipamento para o tratamento de água contaminada com resíduos de pesticidas e outros contaminantes orgânicos.

Capítulo 2

OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho foi acompanhar a fotólise de resíduos dos pesticidas Atrazina (ATZ), Imazaquin (IMZ) e Iprodione (IPR) em solução aquosa e investigar o efeito causado pela presença de substâncias húmicas. Técnicas de espectroscopia óptica (absorção UV-vis e emissão de fluorescência) foram utilizadas como principais ferramentas de análise. Dentro desta linha de raciocínio, pode-se definir os objetivos gerais do trabalho como:

- Promover a fotólise direta dos pesticidas ATZ, IMZ e IPR, diluídos em água, utilizando radiação UV-visível, acompanhando e quantificando os processos de fotodegradação;
- Caracterizar resíduos de pesticidas em solução aquosa por meio de técnicas de espectroscopia óptica – emissão de fluorescência e absorção UV-visível, e Polarografia por Pulso Diferencial e, através destas metodologias, acompanhar qualitativamente as mudanças sofridas por estes compostos durante os experimentos de fotodegradação;

- Acompanhar a fotólise indireta dos pesticidas, promovida pela adição do fotocatalisador TiO_2 em diversas concentrações;
- Verificar mudanças na eficiência do processo de fotólise, tanto direta quanto indireta, quando adicionadas à solução substâncias húmicas e relacionar os resultados obtidos com o tipo e a concentração da substância húmica utilizada;
- Utilizar a metodologia de “Spin-Trap” por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para estudar os mecanismos envolvidos na ação dos fotocatalisadores, em especial, a fotogeração de radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$);
- Aplicar os resultados obtidos na implementação de métodos e equipamentos que possam ser utilizados na prevenção ou remediação de águas contaminadas por resíduos de pesticidas e outros poluentes orgânicos.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Pesticidas

A agricultura sempre foi alvo de pragas que destruíam culturas ou prejudicavam seriamente as colheitas, o que obrigou o homem a buscar alternativas de proteção para suas culturas. Estas alternativas se diversificaram com o desenvolvimento das técnicas e práticas agrícolas. Foi possível chegar ao século XIX sem a utilização de substâncias sintéticas para o controle de pragas agrícolas mas a partir do início do século XX e, em especial, após a II Guerra Mundial, o uso de produtos químicos sintéticos, em especial de pesticidas, difundiu-se de tal forma que a sua utilização foi muitas vezes feita sem qualquer tipo de restrições ou cuidados.

Em Portugal, por exemplo, a “Lista dos produtos fitofarmacêuticos com venda autorizada”, de 1973, dizia⁶⁴: “Os inimigos das culturas causam estragos de elevado valor destruindo ou danificando as suas colheitas. As quebras de produção aliadas à desvalorização dos produtos agrícolas nos mercados, resultante do mau aspecto dos mesmos quando afectados, representam um factor de marcada importância na economia da sua exploração agrícola. Ao seu alcance encontra um

precioso meio – os pesticidas – para combater as pragas, as doenças e as infestantes que devastam as suas culturas”.

Como conseqüências, os níveis residuais destes compostos em águas subterrâneas e de superfície são hoje objeto de constante preocupação, inclusive em nosso país.

Para este trabalho, foram selecionados três pesticidas largamente utilizados no Brasil e no mundo^{48,65,66}:

1) Atrazina (ATZ) - [2-cloro-4-ethylamina-6-isopropilamino-S-triazina] – CAS: 1912-24-9.

Herbicida largamente empregado nas culturas de milho, sorgo, cana-de-açúcar, além de outras, como a produção de mudas para reflorestamento e até mesmo o combate a ervas daninhas em praças, ruas, rodovias e áreas marginais. Fabricado pela Ciba Geigy Corp., possui massa molecular 215,69 e solubilidade em água (20°C) 28 mg.L⁻¹. Classe toxicológica III. É classificado como “pesticida de uso restrito” em diversos países devido ao seu potencial de contaminação de águas subterrâneas^{8,67}. Foi adquirido com 98,7% de pureza.

2) Imazaquin (IMZ) - [2-(4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2il)-3-quinilina-ácido carboxílico] – CAS: 81335-37-7.

Herbicida seletivo usado com pré ou pós-emergente para controle de diversas pragas nas culturas de arroz e soja, entre outras. Fabricado pela American Cyanamid Corp., possui massa molecular 311,3 e solubilidade em água (25°C) 60 mg.L⁻¹. Classe toxicológica III. Foi adquirido com 98% de pureza.

3) Iprodione (IPR) - [3-(3,5-diclorofenil)-N-isopropil - 2,4-dioxo 1 - imidazol - 1-carboxamide] – CAS: 36734-19-7.

Fungicida de contato usado para controle de uma grande variedade de pragas em frutas, flores, hortaliças e plantas ornamentais. Fabricado por Rhone-Poulenc Ag. Corp., possui massa molecular 330,17 e solubilidade em água (20°C) 13 mg.L⁻¹. Foi adquirido na forma do produto comercial ROVRAL[®] SC, formulado por Aventis CropScience Brasil Ltda, o qual possui uma concentração de 500 g.L⁻¹.

A escolha destes três pesticidas se justifica por serem empregados em uma grande variedade de culturas e por apresentarem características físico-químicas diferentes, bem como bandas de absorção com máximos em posições distintas na região UV do espectro, de forma que devem responder de forma diferenciada às fotólises direta e indireta. As fórmulas estruturais destes compostos são apresentadas na Figura 3.1.1.

Figura 3.1.1 – Fórmulas estruturais dos pesticidas utilizados neste trabalho: Atrazina (a), Imazaquin (b) e Iprodione (c).

Resíduos destes três pesticidas podem ser freqüentemente encontrados no ambiente, em águas subterrâneas, de superfície, e mesmo em produtos comercializados^{5,15,16}. Embora estas ocorrências geralmente representem micro doses de contaminantes presentes, a falta de uma legislação específica^{1,18}, as aplicações em larga escala com freqüente desrespeito às doses recomendadas e aos intervalos entre tratamentos e o efeito cumulativo destas substâncias no organismo

são fatores que geram uma constante preocupação quanto a este tipo de contaminante.

Com estes pesticidas foram preparadas soluções-estoque na concentração de 30 mg.L^{-1} , as quais permaneceram sob agitação magnética por, pelo menos, 24 h antes de serem utilizadas, sempre protegidas de qualquer incidência de luz. A partir destas soluções-estoque foram preparadas todas as amostras contendo pesticidas utilizadas no experimento, através de diluições e/ou mistura com soluções-estoque de outros compostos utilizados. Após preparadas, estas soluções permaneceram acondicionadas em recipientes opacos e sob refrigeração ($\sim 15^{\circ}\text{C}$).

No preparo destas soluções foram empregadas micropipetas marca JENCONS Sealpette, com capacidade para $200\text{-}1000\mu\text{L}$ ($\pm 5\mu\text{L}$) e com capacidade para $50\text{-}200\mu\text{L}$ (± 0.5), e uma balança eletrônica METTLER AE 200, com precisão de $\pm 0,05 \text{ mg}$.

Todas as diluições foram feitas em água deionizada, livre de substâncias orgânicas e com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$. Esta água, denominada “ultra-pura”, foi obtida com um equipamento MILLIPORE Ultra-Pure Water System (Milli-Q_{Plus}).

3.2 – Fotocatalisador

Uma transformação fotoquímica pode ser definida como uma reação química que inicia-se com a molécula excitada por radiação UV-visível ²⁹. Sucessivas transformações provocam a degradação do composto, ou seja, sua fotólise, que pode ocorrer de duas formas: direta ou indireta.

Na fotólise direta o composto absorve a radiação incidente e, como consequência desta absorção, transforma-se quimicamente. Na fotólise indireta o

composto não absorve necessariamente a radiação incidente, mas recebe energia de outros compostos que são excitados ou reage com espécies reativas geradas no ambiente pela radiação incidente.

A fotólise indireta permite que se faça a degradação de compostos cujas bandas de absorção não sejam ressonantes com o espectro da radiação incidente. Um dos processos de fotólise indireta mais utilizados atualmente é a “fotocatálise heterogênea”, a qual utiliza um sólido semicondutor de banda larga para absorver a radiação incidente e promover processos de oxi-redução nas moléculas a serem degradadas, iniciando e/ou acelerando sua fotólise⁴. Como mencionado anteriormente, o semicondutor mais utilizado para exercer este papel de “fotocatalisador” é o dióxido de titânio (TiO_2) devido às diversas vantagens que apresenta^{36,37}, além do fato de seu espectro de absorção ser ressonante com a radiação UV-A e visível. Com isso, a fotocatalise heterogênea via TiO_2 traz a possibilidade do uso de radiação solar para realizar a fotólise de resíduos de pesticidas em solução, uma vez que estes compostos geralmente possuem bandas de absorção localizadas na região UV-C (100 – 280 nm) e não seriam degradados por fotólise direta com a luz solar (Figura 3.2.1).

O TiO_2 é um semicondutor do tipo “n” com energia de *gap* (E_g) da ordem de 3,2 eV (considerando a forma alotrópica Anatase) capaz de gerar, via absorção da radiação incidente, pares de portadores de carga (e^- / h^+) fortemente oxidantes e moderadamente redutores, os quais reagem diretamente com as moléculas de pesticidas ou produzem radicais livres. Estas reações ocorrem na superfície do semicondutor, onde a reatividade de seus átomos é maior, sem que ele sofra mudanças químicas no processo.

Figura 3.2.1 – Comparação dos espectros de absorção do herbicida Atrazina e do TiO_2 com o espectro solar (UV-visível) na superfície do planeta.

O mecanismo de produção destes radicais pode ser descrito pelas equações 3.2.1 a 3.2.4, onde o radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) também dá origem a radicais $\cdot\text{OH}$, que são os principais responsáveis pelo ataque às moléculas de pesticidas neste método^{4,34,36}.

O TiO_2 apresenta um alto rendimento quântico na fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ sendo que sua eficiência fotocatalítica pode ser otimizada com processos que aumentem sua área superficial e/ou o tempo de recombinação dos pares e^- / h^+ ⁶⁸.

Foi utilizado um dióxido de titânio comercial: Titânio (IV) óxido PA – CAS 13463-67-7, Lote J45346, fabricado por J.T. Baker Inc. ('Baker Analysed'® reagent).

Apresenta 99-100% de pureza e forma alotrópica Rutilo, com partículas da ordem de 100 nm.

Com este produto, foram preparadas suspensões em água ultra pura nas proporções de 300 mg.L⁻¹ e 900 mg.L⁻¹, com os mesmos procedimentos utilizados para a produção das soluções de pesticidas. Todas as amostras contendo TiO₂ foram preparadas a partir da diluição destas suspensões.

Sendo o TiO₂ um sólido com cristais nanométricos, estas suspensões permaneceram sempre sob agitação magnética antes e durante o preparo das amostras a serem utilizadas, de forma a garantir sua homogeneidade.

3.3 – Substâncias Húmicas

As substâncias húmicas (SH) são os principais constituintes da matéria orgânica presente em solos, águas e sedimentos e podem influenciar significativamente a persistência de resíduos de pesticidas no ambiente. São moléculas complexas formadas por combinações de diversos grupos funcionais, em especial carboxílicos, fenólicos e quinonas, cuja própria estrutura química permanece em estudo, sendo ponto de discordância entre pesquisadores. Ao longo das últimas décadas foram propostas diversas estruturas para as SH, como uma estrutura do tipo polimérica⁶⁹ formada por longas cadeias de carbono e, posteriormente, como sendo macromoléculas^{70,71} compostas pelos grupos acima mencionados, além de metoxílicos, alcoóis, entre outros. Mais recentemente foi proposta uma teoria supramolecular⁶⁰, onde as SH são descritas como aglomerados de moléculas menores que se mantêm unidas através de forças de atração fracas, como ligações hidrofóbicas e forças de van der Waals, dando a impressão de um composto com

grande massa molecular. Assim com sua estrutura química, a atuação destas SH sobre a fotólise de resíduos permanece em estudo^{50,54,72,73}.

As SH são extraídas de solos e águas, apresentando diferentes composições químicas, ou seja, diferentes concentrações nos grupos químicos que as compõem, e são classificadas quanto à solubilidade em: Ácidos Húmicos (AH), que são a porção solúvel em pH básico; Ácidos Fúlvicos (AF), solúveis em qualquer pH, e Huminas (HU), que são insolúveis em qualquer pH. Os AH constituem a fração predominante nas SH extraídas de solo e os AF predominam nas SH extraídas de água.

Foram utilizados neste experimento AH e AF padrões, adquiridos da “International Humic Substances Society” (IHSS). A utilização de SH padrão permite que os resultados obtidos sejam diretamente comparados com outros resultados encontrados na literatura utilizando estas mesmas SH, além de se trabalhar com compostos bem caracterizados química e espectroscopicamente pela IHSS. Também foi utilizada uma SH extraída da água proveniente de um rio no estado de São Paulo, conforme descrito abaixo, sem a separação em AH e AF. Foram utilizadas:

- 1S101H – “Standard Suwannee River Humic Acid” (AH_{Sr}) e 1S101F – “Standard Suwannee River Fulvic Acid” (AF_{Sr}): ácidos húmicos e fúlvicos, respectivamente, extraídos de um rio que nasce em uma região pantanosa ao sul da Geórgia (EUA) e deságua no golfo do México. A maior parte do carbono orgânico dissolvido em suas águas (25 – 75 mg.L⁻¹) é atribuída à decomposição da vegetação.
- 1S102H – “Standard Soil Humic Acid” (AH_{so}): ácidos húmicos extraídos de um típico solo fértil das pradarias de Indiana, Illinois e Iowa (EUA).

- 1S103H – “Standard Peat Humic Acid” (**AHpe**) e 1S103F – “Standard Peat Fulvic Acid” (**AFpe**): ácidos húmicos e fúlvicos, respectivamente, extraídos de um solo tipo turfa dos pantanais da Flórida (EUA), formado por depósitos orgânicos de pântanos de água doce sobre uma base calcárea.
- Substância Húmica de origem aquática (**SHaq**): extraída de amostras de água coletadas no Rio João Pereira⁷⁴.

O Rio João Pereira é um afluente do Rio Itapanhaú, o qual está localizado em uma área de proteção ambiental próximo a cidade de Bertioga/SP, na região sul do litoral do Estado de São Paulo. Suas águas são ricas em matéria orgânica dissolvida, apresentando uma coloração escura, facilitando dessa forma, a obtenção e extração de SH. Esta extração foi feita segundo a metodologia estabelecida pela IHSS⁷⁵ e nos foi fornecida uma amostra da SHaq liofilizada, com a qual foi preparada a solução-estoque utilizada nos experimentos.

Com as SH padrões também foram preparadas soluções-estoque em água ultra pura, todas na proporção de 300 mg.L^{-1} que, posteriormente, foram diluídas ou combinadas com as soluções de pesticidas dando origem às amostras em diferentes concentrações utilizadas nos experimentos. Estas soluções também permaneceram sob agitação magnética e protegidas de qualquer incidência de luz por 24 h antes de serem utilizadas, sendo conservadas sob refrigeração após o preparo.

Durante o preparo das amostras, foi utilizado o sobrenadante das soluções-estoque. Uma correção no conteúdo de SH em solução foi feita através da comparação dos teores de Carbono nas SH fornecidos pela IHSS com o resultado de análises do conteúdo de carbono orgânico total (TOC) nas amostras, realizadas no Laboratório de Química Ambiental do IQSC – USP.

3.4 – Foto-irradiação das Amostras

O objetivo da irradiação das amostras é promover sucessivas reações fotoquímicas nos resíduos em solução (fotólise) até que eles sejam mineralizados, ou seja, completamente transformados em CO_2 e H_2O . Segundo as “leis da Fotoquímica”²⁹, somente a radiação absorvida pela molécula pode gerar mudança química (lei de Grotthus-Draper) e para cada mudança sofrida corresponde um fóton absorvido (lei de Stark-Einstein). Porém, apenas a absorção não garante que ocorra a fotólise, pois toda molécula que absorve fótons torna-se fisicamente excitada, mas não necessariamente quimicamente ativa. A eficiência fotônica (ξ) e o rendimento quântico (ϕ) do processo dependem da energia e intensidade da radiação incidente^{4,29,37}.

$$\xi = n^{\circ} \text{ de moléculas transformadas} / n^{\circ} \text{ de fótons incidentes} \quad (3.4.1)$$

$$\phi = n^{\circ} \text{ de eventos ocorridos} / n^{\circ} \text{ de fótons absorvidos} \quad (3.4.2)$$

Inicialmente, foram preparadas amostras de pesticidas em solução aquosa, com volume de 3 mL, nas concentrações de 1, 5, 10, 20 e 30 mg.L^{-1} . Estas amostras foram colocadas em cubetas planas de quartzo, marca HELLMA, com 10 mm de aresta e capacidade para 3,5 mL, e irradiadas por períodos entre 1 min e 4 h com uma fonte de luz UV-visível, como esquematizado na Figura 3.4.1a. Utilizou-se um equipamento ORIEL, com uma lâmpada de Hg-Xe de 150 W de potência, emitindo radiação intensa na faixa de 300 – 500 nm (Figura 3.4.1b). O feixe de luz foi focado sobre a cubeta com o auxílio de uma lente de quartzo com foco de 10 cm, fabricada na oficina de óptica do IFSC-USP.

Figura 3.4.1 – (a) esquema da montagem experimental com a fonte de luz ORIEL para a fotodegradação dos resíduos em solução. (b) espectro de emissão da fonte (lâmpada Hg-Xe 150 W) fornecido pelo fabricante.

As medidas foram repetidas com uma fonte de luz HAMAMATSU modelo Lightningcure 200, adquirida para ser utilizada neste trabalho. Esta fonte possui uma lâmpada de Hg-Xe com 200 W de potência, emitindo predominantemente entre 290 e 475 nm, e permite o controle automatizado do tempo de exposição através de uma *shutter* na saída do equipamento, garantindo que todas as amostras irradiadas estejam sujeitas ao mesmo erro experimental no tempo de exposição. A luz é focalizada sobre as amostras por meio de uma fibra óptica com 1 m de extensão e 5 mm de diâmetro, acoplada à saída da fonte, como representado na Figura 3.4.2a, tendo a possibilidade de ajuste na intensidade luminosa e diâmetro do feixe de luz. A potência máxima medida na saída da fibra foi 690 mW, que representa uma intensidade luminosa de aproximadamente 880 mW.cm^{-2} , considerando o feixe de luz com diâmetro de 1 cm sobre a amostra. Na Figura 3.4.2b, tem-se o espectro de emissão na região UV-visível, obtido com um mini-espectrômetro OCEAN OPTICS, Inc. modelo S2000 (UV-vis fiber optic spectrometer).

Cada amostra consistia de 3 mL de solução preparada a partir das soluções-estoque mencionadas e diluídas em água ultra-pura, e foi exposta à luz por período

determinado (entre 0 e 240 min). Antes e após o período de irradiação as amostras permaneciam acondicionadas em recipientes opacos, hermeticamente fechados, e sob refrigeração.

Figura 3.4.2 – (a) esquema da montagem experimental utilizada com a fonte de luz HAMAMATSU para a fotodegradação dos resíduos em solução. (b) espectro de emissão da fonte (lâmpada Hg-Xe 200 W) obtido experimentalmente.

A irradiação das amostras de pesticida foi feita em duplicata, sendo que após as análises espectroscópicas estas amostras permaneceram por 10 dias protegidas da luz e conservadas sob refrigeração. Após este período, elas foram novamente analisadas espectroscopicamente para confirmação dos resultados de fotólise direta.

Para avaliar o efeito das SH sobre a fotólise dos pesticidas, foram preparadas amostras (pesticidas a 10 mg.L^{-1}) contendo cada uma das SH utilizadas numa concentração fixa: 50 mg.L^{-1} . Estas amostras foram irradiadas por períodos entre 1 e 240 min e, em seguida, analisadas espectroscopicamente e polarograficamente.

Também foram preparadas amostras contendo apenas as SH a 50 mg.L^{-1} (sem os pesticidas), as quais foram irradiadas pelos mesmos períodos e sob as mesmas condições experimentais, com dois objetivos: servir como linha de base para as análises espectroscópicas da fotólise dos pesticidas e permitir o acompanhamento

da fotólise das próprias SH, analisando estas amostras tendo água como linha de base espectroscópica.

Foram realizados, também, experimentos fixando-se o tempo de irradiação em 50 min e variando a concentração das SH presente na amostra de pesticida. A concentração foi variada entre 0 e 150 mg.L⁻¹, tendo sempre o cuidado de preparar uma amostra similar, contendo apenas as SH, que foram irradiadas sob as mesmas condições, para servir como linha de base.

As amostras contendo SH e pesticidas foram, após as análises espectroscópicas, conservadas protegidas da luz e sob refrigeração por um período de 15 dias sendo, então, analisadas espectroscopicamente para garantir que os resultados observados não estivessem sendo influenciados por efeitos de adsorção dos pesticidas pelas SH. O pH das amostras manteve-se entre 4,4 e 7,2 tendendo ao maior valor após a irradiação.

Os procedimentos anteriores foram repetidos com o TiO₂, adicionado às soluções de pesticidas à uma concentração fixa (50 mg.L⁻¹) e variando o tempo de irradiação entre 1 e 240 min, ou fixando o tempo de irradiação em 50 min e variando a concentração de TiO₂ nas amostras entre 0 e 300 mg.L⁻¹. Apesar do TiO₂ não apresentar fotólise sob estas condições experimentais, também foram irradiadas amostras contendo apenas o semicondutor para servirem como linha de base.

O efeito das SH sobre a fotocatalise heterogênea dos pesticidas ATZ, IMZ e IPR foi avaliado preparando-se amostras de pesticidas contendo TiO₂ na concentração de 50 mg.L⁻¹ e uma das SH em concentrações entre 1 e 150 mg.L⁻¹. Estas amostras foram irradiadas por períodos entre 1 e 120 min e , então, analisadas espectroscopicamente.

Também foi avaliado o efeito fotocatalisador do TiO_2 sobre as SH, irradiando por períodos entre 1 e 120 min amostras contendo o semicondutor e uma das SH, ambos com concentração de 50 mg.L^{-1} . Tais amostras foram refeitas, sendo a elas adicionado ácido ascórbico em concentrações entre 3 e 30 mg.L^{-1} , e irradiadas também por períodos entre 1 e 120 min. Sendo o ácido ascórbico um poderoso anti-oxidante capaz de reagir rapidamente com os radicais $\cdot\text{OH}$ fotogerados na amostra, o objetivo nesta etapa foi avaliar justamente o efeito destes radicais sobre a fotólise das SH.

Em todos estes experimentos as amostras foram preparadas com volume de 3 mL e irradiadas com a máxima intensidade incidente (880 mW.cm^{-2}). O efeito da intensidade da radiação incidente sobre a fotólise dos pesticidas também foi avaliado, irradiando-se amostras de pesticidas por um período de 20 min, variando-se a intensidade incidente. Para os experimentos de RPE, as amostras foram preparadas com volume de 1 mL, contendo sempre 20 mM de DMPO. Após a irradiação, uma alíquota de 0,2 mL foi utilizada na análise por RPE.

3.5 – Espectroscopia de Absorção UV-Visível

As reações químicas ocorrem com os elétrons das camadas de valência das moléculas, os quais podem ser divididos em duas categorias: os que participam das ligações químicas, chamados “ligantes” (σ e π), e os que não participam de ligações, chamados “não-ligantes” (n). Isto considerando a molécula em seu estado fundamental (menor energia).

Quando um fóton é absorvido por esta molécula, ele pode fazer com que estes elétrons sejam promovidos a orbitais de maior energia, chamados “anti-ligantes” (σ^*

e π^*). Nesta situação a molécula encontra-se no estado excitado, e torna-se muito mais reativa²⁹.

A Figura 3.5.1 representa a posição relativa dos níveis de energia referente aos orbitais ligantes, não-ligantes e anti-ligantes em uma molécula e as transições possíveis.

A transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ocorre em ligações saturadas e envolve grande quantidade de energia, sendo promovida com radiação UV-V, ou seja, ultravioleta de vácuo ($< 200 \text{ nm}$). A transição $n \rightarrow \pi^*$ pode ser promovida com radiação na região $260 - 300 \text{ nm}$ em moléculas com ligações insaturadas com O, N ou S⁴⁹ mas apresenta uma pequena probabilidade de ocorrência (proibida por regra de seleção). A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorre com probabilidade cerca de 100 vezes maior que $n \rightarrow \pi^*$ devido ao maior entrelaçamento dos orbitais π , sendo acessada com radiação entre 180 nm e 280 nm . É característica de compostos aromáticos, mas pode ocorrer em qualquer molécula com ligações π . A probabilidade de que uma molécula absorva luz em um determinado comprimento de onda é dada por seu espectro de absorção.

Figura 3.5.1 – Transições eletrônicas possíveis durante a excitação de uma molécula e energia relativa entre seus orbitais ligantes, não-ligantes e anti-ligantes.

Segundo a “lei de Lambert”, a fração de radiação absorvida pela amostra independe da intensidade da radiação incidente. A “lei de Beer” estabelece que a

quantidade de radiação absorvida pela amostra é proporcional à quantidade de moléculas absorvedoras presentes. A primeira é válida para regimes de baixa intensidade incidente enquanto a segunda é válida para amostras com baixas concentrações. Garantindo que estas duas condições sejam satisfeitas chegamos à uma relação entre as intensidades incidente e transmitida pela amostra, chamada “lei de Lambert-Beer”:

$$I(\lambda) / I_0(\lambda) = 10^{-(\alpha_\lambda + \varepsilon_\lambda \cdot C)L} \quad (3.5.1)$$

Onde α_λ é o “coeficiente de atenuação” da radiação incidente, que representa efeitos de espalhamento e de natureza física entre amostras analisadas, ε_λ é o “coeficiente de extinção molar”, que depende da natureza química da amostra analisada, C é a concentração da amostra e L é o caminho óptico seguido pela radiação.

Na prática, o espectrofotômetro basicamente compara as intensidades transmitidas em dois canais: um onde se coloca a amostra (I) e outro onde se coloca uma referência (I_0). Utilizando o mesmo solvente para a amostra e a referência e admitindo que ambos os canais tenham o mesmo caminho óptico e que não haja espalhamento no interior das amostras, pode-se desprezar os efeitos que não sejam puramente químicos:

$$I(\lambda) / I_0(\lambda) = 10^{-\varepsilon_\lambda \cdot C \cdot L} \quad (3.5.2)$$

A absorbância é definida como:

$$A = \log (I_0(\lambda) / I(\lambda)) = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot L \quad (3.5.3)$$

sendo, portanto, diretamente proporcional à concentração da amostra, ou seja, à concentração de moléculas de pesticidas em solução. Os pesticidas utilizados neste

trabalho apresentam bandas de absorção na região do ultravioleta, conforme mostrado na Figura 3.5.2, as quais podem ser monitoradas por espectroscopia de absorção eletrônica^{65,76} gerando informações sobre mudanças na concentração das amostras como consequência da exposição à radiação UV-visível.

Cada máximo de absorção detectado corresponde à uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$. Como na passagem para o estado excitado os átomos podem ser promovidos a diferentes níveis vibracionais e rotacionais, os inúmeros picos resultantes dão origem às largas bandas de absorção observadas.

Figura 3.5.2 – Bandas de absorção UV-vis dos pesticidas (a) Atrazina, (b) Imazaquin e (c) Iprodione, em solução a 10 mg.L⁻¹.

Na parte inicial do trabalho, em que foram feitas as caracterizações espectroscópicas dos pesticidas, foi utilizado o Espectrômetro de Absorção OLIS modelo Cary 17A, do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), tendo como linha de base o espectro de absorção da água usada no preparo das amostras. Posteriormente, passou-se a utilizar o Espectrômetro de Absorção UV-visível SHIMADZU modelo UV-1601PC, pertencente à EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, com o qual foi refeita a caracterização espectroscópica dos pesticidas e as demais medidas de absorção. Em ambos os equipamentos, as amostras

analisadas foram colocadas nas mesmas cubetas de quartzo utilizadas nos experimentos de irradiação.

Todas estas amostras foram diluídas na proporção de 1:1 imediatamente antes da análise espectroscópica para garantir que os resultados estejam em concordância com a lei de Lambert-Beer. As referências possuíam as mesmas características de solvente e foram expostas ao mesmo período de irradiação que as amostras correspondentes.

Na Figura 3.5.3 tem-se os espectros de absorção UV-vis para as SH e para o TiO_2 utilizados nos experimentos.

Figura 3.5.3 – Espectros de absorção UV-vis dos Ácidos Húmicos (a), Ácidos Fúlvicos (b) e do TiO_2 (c) utilizados no experimento. Todas as amostras foram medidas na concentração de 50 mg.L^{-1} .

Para todas as amostras, a varredura do espectro de absorção foi feita na região entre 600 e 190 nm, com passo de 0,1 nm. Os máximos das bandas de absorção dos pesticidas foram utilizados como pontos de referência para o acompanhamento da variação na absorbância em função do período de irradiação das amostras. Estes máximos localizam-se em 223 nm para a ATZ, 242 nm para o IMZ e 203,5 nm para o IPR. A variação na absorbância das SH foi avaliada pela área do espectro de absorção UV-vis entre 200 e 600 nm.

3.6 – Espectroscopia de Emissão de Fluorescência

O estado fundamental (GS) caracteriza a configuração de menor energia de um átomo ou molécula, ou seja, o estado mais estável. A maioria das moléculas no GS têm seus orbitais ocupados por pares de elétrons, resultando no número quântico *spin* $S = 0$. Este estado é denominado “singlete”, pois apresenta apenas uma possibilidade de configuração do momento magnético de *spin*. Quando a molécula é excitada, o elétron promovido pode estar alinhado ou oposto ao seu parceiro que ficou no GS. Se estiver alinhado, teremos $S = 1$ e o estado é chamado “triplete”, pois apresenta três possibilidades para o momento magnético de *spin* resultante: $+1$, 0 e -1 . Considerando o esquema de configuração energética de uma molécula mostrado na Figura 3.6.1a, tem-se acima do GS o 1º estado excitado que pode ser singlete ou triplete, seguido pelo 2º, 3º, etc., sendo que pela “Regra de Hund”, o estado triplete possui menor energia que o singlete correspondente⁷⁷.

Em cada um destes existem diversos níveis de energia vibracional (EV). No GS, a temperatura ambiente, os elétrons da molécula ocupam o nível de menor EV, podendo serem promovidos para qualquer nível vibracional de um estado excitado.

A excitação (absorção de energia) ocorre em 10^{-15} s, um intervalo tão curto que o núcleo atômico não sente a transferência de momento, resultando na transição de um estado vibracional estável para outro instável. A configuração nuclear no GS influencia a probabilidade de absorção (princípio de Franck-Condon)⁷⁷. Como consequência, 10^{-12} s depois ocorre a “relaxação vibracional”, um decaimento não radiativo para o nível vibracional de menor energia do estado excitado. Este processo é suficientemente rápido para que não sofra competição de outros processos, de forma que todas as reações com a molécula no estado excitado têm

origem nível de menor EV. O tempo de vida deste estado é da ordem de 10^{-9} s, o suficiente para permitir que a molécula reaja quimicamente.

Ao retornar para o GS, o elétron pode emitir a diferença de energia na forma de radiação. Esta emissão é chamada “fluorescência” e terá sempre uma energia menor que a energia de excitação da molécula (Figura 3.6.1b).

Figura 3.6.1 – Posições relativas de energia dos primeiros estados excitados singlete e tripleto em uma molécula, indicando alguns dos processos de excitação e decaimento eletrônico: (a) excitação pela radiação incidente, (b) decaimento com emissão de fluorescência, (c) decaimento com emissão de fosforescência

A transição $GS \rightarrow$ tripleto é proibida ($\Delta S \neq 0$) mas, devido à proximidade entre os estados excitados singlete e tripleto, pode ocorrer uma conversão entre eles seguida da relaxação vibracional (Figura 3.6.1c). Se ao retornar para o GS o elétron emitir a diferença de energia na forma de radiação, ocorrerá o fenômeno de “fosforescência”, o qual terá sempre uma energia menor que a energia emitida por fluorescência e uma pequena probabilidade de ocorrência devido à violação da regra de seleção de *spin* ⁷⁸.

A análise de fluorescência de um composto é uma técnica muito sensível devido à capacidade de se detectar o sinal proveniente de moléculas quando excitadas por um comprimento de onda específico. É também uma técnica bastante

seletiva, uma vez que ambos comprimentos de onda, de excitação e emissão, dependem do mesmo composto de interesse, fazendo com que o sinal de fluorescência coletado seja característico para cada molécula em estudo^{79,80}. Variações neste sinal representam mudanças no caminho percorrido durante o decaimento do estado excitado e podem indicar as transformações eventualmente sofridas pela molécula.

Identificando entre os comprimentos de onda normalmente absorvidos pelos pesticidas em estudo aqueles que são responsáveis pela emissão de fluorescência pode-se, através do sinal de fluorescência coletado, monitorar a variação na concentração de pesticidas nas amostras antes e após o período de irradiação com luz UV-vis^{63,81}. Muitos pesticidas podem, no entanto, não apresentar sinal de fluorescência ou ter seu sinal de emissão atenuado pelo meio no qual se encontram.

Nas medidas de emissão de fluorescência foi utilizado um espectrômetro de luminescência PERKIN ELMER LS-50B, pertencente à EMBRAPA Instrumentação Agropecuária. Inicialmente, foi feita a caracterização dos pesticidas em estudo, obtendo um espectro tridimensional com variação do comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) sobre as amostras e a coleta de sucessivos espectros de emissão, como mostrado nos gráficos de área da Figura 3.6.2.

Para esta caracterização, utilizou-se amostras de pesticidas em solução aquosa a 10 mg.L⁻¹, sendo que variações nesta concentração entre 5 e 20 mg.L⁻¹ não alteraram os resultados. Os gráficos da Figura 3.6.2 mostram que os melhores λ_{ex} são: 290 nm para o IMZ e 245 nm para o IPR. Estes foram os valores utilizados nas medidas de emissão de fluorescência, obtendo-se o espectro de emissão das amostras entre 320 e 700 nm, com fendas de emissão e excitação de 7 nm e velocidade de varredura de 200 nm.min⁻¹. O pesticida ATZ não apresenta emissão de

Fluorescência⁷⁹. Provavelmente uma consequência da localização do átomo de Cl em sua estrutura química (Figura 3.1.1a) que, devido à sua alta eletronegatividade, diminui a mobilidade dos elétrons no anel aromático suprimindo a emissão de fluorescência da molécula.

Figura 3.6.2 – Gráficos em 3-d representando a emissão de fluorescência em função de λ_{ex} para os pesticidas (a) Imazaquin e (b) Iprodione. A Atrazina não apresentou emissão de fluorescência para excitação entre 200 e 340 nm.

3.7 – Polarografia por Pulso Diferencial

A polarografia surgiu como técnica analítica em 1922, quando Jaroslav Heyrovsky descobriu que o fluxo de corrente entre um eletrodo auxiliar (ou contraeletrodo) e um eletrodo de trabalho, a um determinado potencial, estava relacionado com a concentração da espécie presente numa solução através da qual circulava a corrente⁸². Seu princípio de funcionamento está baseado na medida da corrente gerada em um eletrodo, imerso em solução, em função do potencial a ele aplicado. O eletrodo de trabalho é do tipo “Gotejante de Mercúrio” (EGM) e tem como principal característica a constante renovação de sua superfície durante a varredura de potencial, evitando que uma possível contaminação por impurezas presentes na solução possa comprometer os resultados. A tensão é medida entre o

eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência, que possui elevada resistência elétrica. (Figura 3.7.1).

Entretanto, a corrente medida contém contribuições de correntes de outras origens, além da corrente faradaica controlada pela difusão. Uma das técnicas desenvolvidas para evitar estas contribuições indesejadas foi a Polarografia de Pulso Diferencial (PPD), a qual baseia-se na sobreposição de um pulso de potencial de altura fixa a intervalos regulares na rampa normal de voltagem DC aplicada ao sistema. O pulso, com amplitude da ordem de 50 mV, é repetido sobreposto à rampa de tensão em intervalos da ordem de 1 s, sendo sincronizado com o máximo do crescimento da gota de mercúrio. O sinal medido é a diferença na corrente antes e depois da aplicação do pulso (Δi), registrando a mudança na corrente produzida pela perturbação do sistema em função do aumento linearmente crescente da voltagem. O resultado é uma curva diferencial com um pico cujo máximo ocorre perto do potencial de meia onda ($E_{1/2}$) do composto, e cuja altura é diretamente proporcional à sua concentração na solução ^{83,84}.

Figura 3.7.1 – Esquema da montagem experimental utilizada na PPD, mostrando a cela contendo a amostra e os eletrodos de medida.

Na PPD, pode-se observar máximos individuais para substâncias com potenciais de meia-onda que diferem entre si por valores pequenos (0,04 a 0,05 V), com limites de detecção duas ou três ordens de grandeza inferior aos da polarografia clássica. Com isto, a PPD constitui-se numa excelente alternativa aos métodos espectroscópicos e cromatográficos para detecção de substâncias orgânicas e inorgânicas em solos, águas e sedimentos^{57,85,62}.

Sendo a molécula em estudo eletroativa, ela apresenta um pico característico no espectro de polarografia, cuja intensidade é diretamente proporcional à concentração do composto na solução. Considera-se eletroativo todo composto que exibe um potencial de oxidação (ou redução) dentro da faixa de potenciais varrida pelo equipamento.

Trabalhando com soluções de pesticidas em água, esta faixa de trabalho fica limitada a $-1V < U < +1V$, devido às reações de oxi-redução da própria água, cujo sinal encobriria o sinal das moléculas de pesticidas. O eletrodo de trabalho (EGM), por sua vez, limita esta faixa a valores negativos de potencial ($-1V < U < 0V$).

Nesta faixa de trabalho, os pesticidas ATZ e IMZ apresentam sinal polarográfico referentes a potenciais de redução, como mostram os gráficos da Figura 3.7.2.

Figura 3.7.2 – Sinal de PPD obtido para os pesticidas (a) Atrazina e (b) Imazaquin em solução (10 mg.L^{-1}). O pH das amostras foi ajustado em 2,3 para a ATZ e 3,0 para o IMZ.

A técnica foi utilizada para acompanhar a fotólise dos pesticidas em solução aquosa, quando expostos à radiação UV-visível (280-480 nm). As alterações na intensidade do sinal coletado em função do tempo de exposição são indicativos da diminuição da concentração do pesticida em solução, ou seja, sua fotodegradação. “Plotando” esta variação em função do tempo, obtém-se as curvas de variação na concentração de pesticida em função do tempo de exposição à luz.

Algum subproduto eventualmente gerado durante a fotólise do pesticida também poderá ser detectado por PPD, desde que apresente um pico de redução dentro do intervalo de potenciais de trabalho e diferente dos picos de redução dos pesticidas em estudo.

A ATZ também forma subprodutos durante o processo de fotólise direta, sendo o principal deles a Hidroxiatrazina (hATZ)^{26,49}, a qual não apresenta picos de redução na faixa de tensões utilizadas, não sendo detectada no experimento.

A formação de hATZ pode ser observada nos espectros de absorção UV-visível (Figura 3.7.5), os quais indicam uma absorbância resultante (após 2h de irradiação) da ordem de 35% da absorbância inicial, representando a existência de resíduos na amostra. Comparando-se os resultados da PPD de UV-vis pode-se, então, dizer que toda a ATZ foi fotodegradada ao final de 2h de irradiação, sendo a absorbância residual devida aos subprodutos da fotodegradação, em especial a Hidroxiatrazina que mostra-se resistente à ação direta da radiação UV-visível (280-480 nm).

Foi utilizado neste experimento um analisador eletroquímico de traço EG&G Instruments, modelo 394, com eletrodo gotejante de mercúrio EG&G PARC SMDE 303A, pertencentes à EMBRAPA Instrumentação Agropecuária.

O sinal foi coletado entre -0,3 e -1,2 mV, com pulso de 50 mV, gotas médias e 600 s de purga com N₂ antes de iniciar as medidas.

O pH das amostras foi ajustado com H₂SO₄ até o valor 2,3 para as amostras de ATZ e 3,0 para as amostras de IMZ. O controle foi feito com um pH-metro ANALION - PM 606F. Estes valores foram obtidos experimentalmente visando a melhor definição do sinal polarográfico dos herbicidas.

3.8 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) baseia-se na absorção de energia por elétrons desemparelhados em átomos, íons ou moléculas, quando sujeitos à ação de um campo magnético externo, e pode ser aplicada a uma quantidade considerável de sistemas com amostras nos estados sólido, líquido e gasoso ⁸⁶.

Quando um campo magnético (H) de alta intensidade é aplicado sobre a amostra, as moléculas ali contidas ficam sujeitas ao efeito Zeeman ^{77,77}, ocorrendo a separação dos seus níveis de energia que apresentem degenerescência. Esta separação se dá por:

$$\Delta E = g\beta H \quad (3.8.1)$$

sendo β o magneton de Bohr e g o fator giromagnético do elétron que, neste caso, representa a mobilidade do elétron na molécula em análise.

O espectro de RPE é obtido aplicando-se sobre esta amostra um fluxo de radiação de baixa energia (microondas), ressonante com a transição eletrônica do

sistema em estudo. A absorção da energia incidente, e a conseqüente transição do elétron desemparelhado, é detectada pelo equipamento na forma de um pulso e apresentada na forma da 1ª derivada do sinal ^{87,88}, conforme ilustra a Figura 3.8.1.

Figura 3.8.1 – (a) separação dos níveis de energia (efeito Zeemann) causada por um campo magnético (H) de alta intensidade; (b) sinal de absorção da radiação (microondas) pela amostra coletado pelo equipamento de RPE; (c) 1ª derivada do sinal coletado.

Para o elétron “livre”, tem-se $g = 2,0023$. Numa situação qualquer, pode-se calcular o fator g pela expressão 3.8.2.

$$g = 0,714487 \nu/H \quad (3.8.2)$$

A delocalização do elétron desemparelhado sobre o núcleo do átomo resulta em uma interação hiperfina entre o *spin* eletrônico (S) e o *spin* nuclear (I) que possibilita $2I+1$ transições entre os níveis de energia, que são detectados pelo

equipamento na forma de $2I+1$ picos no espectro de RPE, como mostra a figura

3.8.2. Estas transições ocorrem com:

$$\Delta E = g\beta H + Am_I \quad (3.8.3)$$

onde m_I representa o número quântico *spin* nuclear.

Figura 3.8.2 – Espectro de RPE resultante da interação hiperfina entre o elétron desemparelhado num átomo com *spin* nuclear $I = 1/2$, resultando em $2I+1$ picos no espectro que representam as $2I+1$ transições possíveis para o elétron desemparelhado. A constante de acoplamento, dada pela separação entre linhas (A) é um parâmetro característico do composto em estudo, bem como o fator g .

Também pode-se observar interações superhiperfinas – entre o *spin* eletrônico e o *spin* nuclear de átomos vizinhos (I') – fazendo com que cada uma das possíveis transições, ou seja, cada um dos picos do espectro de RPE se subdivida em $2I'+1$ sinais. Através dos parâmetros fator g , largura de linha, intensidade do sinal, número de linhas do espectro e separação entre linhas, é possível obter informações sobre a estrutura química dos compostos em estudo e as transformações por que passam.

Quando a amostra entra em ressonância com a energia incidente ocorrem transições nos dois sentidos, com igual probabilidade, de forma que a detecção da absorção é uma função da diferença de população entre os dois níveis de energia (N^+ e N^-). Pela distribuição de Boltzmann^{89,90} tem-se:

$$N^+ / N^- = e^{-\Delta E / K_B T} \quad (3.8.4)$$

Sendo $\Delta E \gg K_B T$, pode-se expandir o expoente de forma que a equação 3.8.4 se torna:

$$N^+ / N^- \approx 1 - \Delta E / K_B T \quad (3.8.5)$$

À temperatura ambiente, esta razão corresponde a **0,998**, sendo necessária, portanto, uma sofisticada eletrônica para a detecção do sinal.

A técnica é capaz de detectar até 10^{12} spins em 0.1mL, fornecendo informações sobre o estado de valência e simetria para a maioria dos íons dos metais de transição e elementos terras raras, além da detecção de substâncias com três ou mais elétrons desemparelhados e radicais livres.

Estes radicais são extremamente reativos, ou seja, possuem um tempo de vida muito curto, o que em geral inviabiliza sua detecção direta pelo equipamento. Para compensar esta deficiência, utiliza-se a metodologia de *spin-trapping*, onde um composto, denominado *spin-trap*, rapidamente reage com os radicais livres em solução formando uma molécula paramagnética estável e passível de detecção por RPE⁸⁷.

Considerando que tanto do TiO_2 quanto os AH sejam capazes de fotogerar radicais $\cdot\text{OH}$ sob incidência de radiação UV-vis, foram realizados experimentos de

spin-trapping por RPE com o objetivo de monitorar e quantificar a fotogeração destes radicais, comparando a eficiência fotocatalisadora do TiO_2 e das SH.

Para tanto, foi utilizado o *spin-trap* DMPO (5,5-dimetilpirrolina-N-óxido), adquirido da Aldrich, que tem sido o composto mais utilizado para medidas de radical $\cdot\text{OH}$ via RPE^{91,92,93}.

A Figura 3.8.3a esquematiza a captura de um radical $\cdot\text{OH}$ pelo DMPO dando origem à molécula de *spin-adduct*, cujo sinal de RPE está representado na Figura 3.8.3b. Este sinal representa as interações super-hiperfinas do elétron desemparelhado (no átomo de oxigênio – $I = 0$) com os núcleos dos átomos de nitrogênio ($I' = 1$) e hidrogênio ($I' = \frac{1}{2}$). Como existem $2I' + 1$ orientações para o *spin* nuclear destes átomos, cada uma destas interações origina $2I' + 1$ picos de absorção na detecção de RPE. A combinação destes picos, como indicado na Figura 3.8.4 resulta em um sinal característico (1ª derivada) na forma de um quarteto na proporção 1:2:2:1 e espaçamento de linhas da ordem de 14,86 G⁸⁷. A intensidade deste sinal é proporcional ao número de radicais capturados, ou seja, dada uma concentração de DMPO em solução pode-se associar a intensidade do sinal de RPE com o número de radicais fotogerados^{61,87,94}.

Figura 3.8.3 – (a) esquema da captura do radical $\cdot\text{OH}$ pelo DMPO; (b) sinal de RPE gerado pelo *spin-adduct* DMPO- $\cdot\text{OH}$.

Com esta metodologia foi possível comparar a habilidade das SH em fotogerar radicais $\cdot\text{OH}$ com sua influência sobre a fotólise dos pesticidas em estudo. Foi utilizado um espectrômetro de RPE BRUKER EMX, pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária. Os parâmetros experimentais do equipamento para a coleta do sinal do *spin-adduct* foram: frequência = 9,4 GHz , potência = 10 mW, campo central = 3350 G , nº de varreduras = 16, ganho = 1×10^5 .

Figura 3.8.4 – Composição do sinal de RPE gerado pelo *spin-adduct* DMPO- $\cdot\text{OH}$ a partir das interações hiperfinas e superhiperfinas na molécula.

Para acompanhar a fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ pelo TiO_2 em função de sua concentração foram preparadas, irradiadas e analisadas por RPE amostras de DMPO (20 mM) contendo TiO_2 em concentrações entre 1 e 300 mg.L^{-1} . Para acompanhar a fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ pelas SH em função de sua concentração foram preparadas, irradiadas e analisadas por RPE amostras de DMPO (20 mM) contendo SH em concentrações entre 1 e 150 mg.L^{-1} .

As análises de RPE foram feitas em duplicata, com alíquotas de 200 μL retiradas das amostras logo após estas serem irradiadas. Os procedimentos de preparação e irradiação das amostras e análise das alíquotas foram realizados separadamente para cada amostra devido à sensibilidade do DMPO e ao tempo de vida do *spin-adduct* DMPO- $\cdot\text{OH}$ ⁸⁷.

Durante os procedimentos experimentais, a solução-estoque de DMPO permaneceu protegida de qualquer incidência de luz, em ambiente inerte (Ar) e baixa temperatura ($\sim 0^{\circ}\text{C}$).

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez caracterizados os pesticidas e demais compostos utilizados no trabalho quanto a seus espectros de absorção UV-vis e emissão de fluorescência, e sinal polarográfico, foram realizados os experimentos de fotólise (direta e indireta).

Como exposto nas seções anteriores, todas as substâncias utilizadas foram previamente diluídas em água ultra pura, formando soluções-estoque, sendo que todas as amostras utilizadas foram preparadas a partir da combinação e /ou diluição destas soluções, cujas concentrações foram: 30 mg.L⁻¹ para os pesticidas, 300 mg.L⁻¹ para as SH e para o TiO₂ e 40 mM para o DMPO.

Todas as amostras utilizadas como referência nas análise espectroscópicas ou polarográficas foram submetidas ao mesmo procedimento experimental, tendo sempre o mesmo volume e formulação da amostra analisada, exceto o composto de interesse.

4.1 – Fotólise Direta dos Pesticidas

Inicialmente, trabalhou-se com os herbicidas ATZ e IMZ, preparando amostras nas concentrações de 1, 5, 10, 20 e 30 mg.L^{-1} . Estas amostras foram, então, irradiadas como descrito na seção 3.4 por períodos entre 1 e 240 min, sendo em seguida obtidos seus espectros de absorção UV-vis, emissão de fluorescência e sinal de PPD. A variação observada na intensidade dos sinais coletados em função do tempo de irradiação foi, então, associada à fotólise direta dos pesticidas em solução.

Como as curvas de fotólise obtidas (Figura 4.1.1) foram idênticas para concentrações de pesticida entre 5 e 20 mg.L^{-1} , foi fixada em 10 mg.L^{-1} a concentração inicial de pesticida nas amostras para todos o demais experimentos, inclusive com o fungicida IPR.

Figura 4.1.1 – Variação na intensidade do máximo de absorbância, em função do tempo de irradiação com luz UV-vis, para os herbicidas (a) Atrazina e (b) Imazaquin, em diferentes concentrações iniciais. Os valores de A_t estão expressos como uma porcentagem da absorbância inicial da amostra, A_0 .

Os três pesticidas apresentaram fotólise direta, exibindo um rápido decaimento em suas concentrações em função do tempo de irradiação. Estas variações de concentração foram acompanhadas pelas variações na intensidade das

bandas de absorção (Figura 4.1.2), dando origem às curvas de fotólise mostradas na Figura 4.1.3.

Figura 4.1.2 – Mudanças observadas nas bandas de absorção das soluções de pesticidas (10mgL^{-1}) em função do tempo de exposição à luz UV-visível, indicando a ocorrência de fotólise direta. (a) Atrazina, (b) Imazaquin e (c) Iprodione.

A fotólise pôde, então, ser descrita por uma equação exponencial do tipo:

$$A_t = A_l + Be^{-t/\tau} \quad (4.1.1)$$

Figura 4.1.3 – Curvas de fotólise direta dos resíduos de pesticidas obtidas a partir das variações na intensidade dos espectros (absorção e emissão de fluorescência) das amostra em função do tempo de exposição à radiação UV-visível.

onde A_l , representa a absorbância limite (residual) atingida após um período de irradiação superior a 2 h e B representa a diferença entre a absorbância inicial A_0 e a

absorbância limite, conforme indicado na Figura 4.1.4, sendo o parâmetro τ o tempo característico da curva de degradação (tempo de vida média).

Figura 4.1.4 – (a) Representação exponencial da curva de fotólise dos pesticidas em solução, obtida a partir da variação dos máximos de absorbância das amostras em função do tempo de irradiação; (b) Representação logarítmica da curva de fotólise dos pesticidas em solução.

Sendo a equação 4.1.1 de primeira ordem, pode ser escrita na forma de uma equação de reta:

$$\ln [B / (A_t - A_1)] = k.t \quad (4.1.2)$$

onde a inclinação da reta k é diretamente proporcional à velocidade da reação (fotólise).

Na Figura 4.1.5 tem-se os gráficos que representam a equação 4.1.2 para os três pesticidas em estudo e na Tabela 4.1.1 tem-se os valores obtidos para os parâmetros A_1 , τ e k , utilizando uma concentração de 10 mg.L^{-1} os pesticidas em solução e máxima intensidade de radiação incidente (880 mW.cm^{-2}). O valor de A_1 representa a porcentagem da absorbância inicial das amostras (e portanto proporcional à concentração inicial de pesticidas nas amostras) resultante após um período de irradiação superior a 4 h.

Estes resultados indicam que ATZ e IMZ apresentam uma rápida fotólise direta sob luz UV-visível (280 – 485 nm), enquanto para o IPR a fotólise ocorre com uma taxa mais lenta, embora também atinja uma degradação praticamente total após cerca de 2 h de irradiação.

Figura 4.1.5 – Representação logarítmica das curvas de fotólise dos pesticidas em estudo.

Tabela 4.1.1 – Valores empíricos encontrados para os parâmetros A_1 , τ e k utilizados nas equações 4.1.1 e 4.1.2 para descrever a fotólise direta dos pesticidas (Figura 4.1.4).

Pesticidas (10 mg.L ⁻¹)	A_1 (%)	τ (min)	k (min ⁻¹)
Atrazina	18,87	5,71 ± (0,47)	0,174 ± (0,027)
Imazaquin	0,59	4,79 ± (0,12)	0,199 ± (0,014)
Iprodione	2,03	34,16 ± (2,29)	0,027 ± (0,001)

O acompanhamento das variações nos espectros de emissão de fluorescência e do sinal polarográfico confirmam os resultados apresentados na Tabela 4.1.1, sendo que as variações na intensidade das bandas associadas aos pesticidas em solução representam variações em sua concentração, enquanto as mudanças observadas na

posição das bandas indicam a presença de outros compostos – subprodutos resultantes da fotólise dos pesticidas.

Comparando os resultados obtidos por absorção UV-vis e PPD para a ATZ (Figura 4.1.6), pode-se ver que este pesticida tem como principal subproduto da fotólise direta a hidroxiatrazina (hATZ) ^{44,95,96} identificado pela mudança na intensidade e forma do espectro de absorção da amostra em função do tempo de irradiação⁵¹. A absorbância resultante (após 2h de irradiação), que chega a ser da ordem de 35% da absorbância inicial, é consequência da transformação fotoquímica da ATZ em hATZ por fotólise direta. Este composto (hATZ) mostrou-se bastante resistente à ação direta da radiação UV-vis, dentro da faixa utilizada no experimento (280-480 nm)⁹⁷. Pela Figura 4.1.6a fica evidente o desaparecimento do sinal referente ao pesticida ATZ durante o período de fotólise uma vez que, como a hATZ não apresenta sinal polarográfico no intervalo medido, o resultado de PPD permite monitorar apenas a variação na concentração da ATZ em solução.

Figura 4.1.6 – (a) Mudanças na forma e intensidade das bandas de absorção das amostras de ATZ em função do tempo de irradiação, indicando a formação da Hidroxiatrazina⁴⁹.

(b) Variação na intensidade do sinal polarográfico referente à ATZ em função do tempo de irradiação indicando a fotólise do pesticida.

Para o IMZ, a análise polarográfica indica a formação de subprodutos durante o processo de fotólise, algo que não pode ser detectado pelos espectros de absorção UV mostrados na Figura 4.1.2b. Este efeito pode ser acompanhado pelo surgimento de um pico de redução em torno de $-0,63\text{mV}$ (Figura 4.1.7), o qual aumenta sua intensidade até um valor máximo durante os primeiros 10 min de irradiação. A partir de então, este sinal passa a perder intensidade, indicando que os subprodutos gerados também foram fotodegradados.

Figura 4.1.7 – (a) Resultados de PPD para amostras de Imazaquin 10 mgL^{-1} mostrando a variação no sinal polarográfico em função do tempo de irradiação.

Nos gráficos das Figuras 4.1.8a e 4.1.8b estão representadas, respectivamente, as curvas da variação dos picos polarográficos referentes ao pesticida IMZ e aos subprodutos de sua fotólise direta. Embora estes subprodutos não tenham sido identificados, pode-se observar que eles também apresentam fotólise direta, sendo rapidamente degradados até praticamente desaparecerem.

O IPR tem um comportamento semelhante ao do IMZ, onde eventuais subprodutos gerados durante sua fotólise direta não podem ser observados pelos espectros de absorção UV. Não foram realizados experimentos de PPD para este pesticida. A menor velocidade com que ocorre sua fotólise direta pode ser associada

à menor ressonância entre a banda de absorção deste fungicida e o espectro de emissão da fonte de luz utilizada, ou seja, a absorção se dá numa faixa de comprimentos de onda em que a incidência de radiação sobre a amostra é mínima (ver Figuras 3.4.2b e 3.5.2c).

O rendimento quântico do processo, dado pela equação 3.4.2, define a velocidade da fotólise para uma determinada intensidade de radiação incidente. O IPR parece ser, entre os três pesticidas estudados, quem apresenta o menor rendimento quântico pois foi quem teve a taxa de fotólise direta mais dependente da intensidade da radiação incidente, como mostra o gráfico da Figura 4.1.9c.

Figura 4.1.8 – Curvas representativas da variação da intensidade dos picos polarográficos mostrados na Figura 4.1.7. (a) Variação da intensidade do pico associado ao pesticida Imazaquin. (b) Variação da intensidade do pico associado aos subprodutos gerados durante a fotólise direta do pesticida.

Os gráficos da Figura 4.1.9 representam a máxima absorbância medida nas amostras dos pesticidas em solução após 20 min de irradiação, em função da intensidade incidente. A concentração inicial das amostras foi sempre 10 mg.L^{-1} e os valores de A_t são representados como uma porcentagem da absorbância obtida com a concentração inicial (A_0).

O IMZ apresentou o maior rendimento quântico, aumentando rapidamente sua taxa de fotólise até atingir um valor estacionário, a partir do qual uma maior intensidade incidente não representaria aumento na porcentagem de degradação atingida. Pelos gráficos da Figura 3.5.2 pode-se ver que este pesticida é, entre os três estudados, o que possui bandas de absorção mais ressonantes com o espectro de emissão da fonte de luz.

Figura 4.1.9 – Intensidade da absorbância após 20 min de irradiação, em função da intensidade de luz incidindo sobre as amostras, medida como uma porcentagem da absorbância inicial, para os pesticidas (a) Atrazina, (b) Imazaquin e (c) Iprodione. Estes valores representam a porcentagem de fotólise atingida no período.

As SH utilizadas neste trabalho também podem ser degradadas por fotólise direta sob ação da radiação UV-vis, como mostram os gráficos da Figura 4.1.10. Estes gráficos mostram as variações nos espectros de absorção UV das SH cuja absorbância é proporcional à concentração do composto em solução e a diminuição no máximo de absorbância em função do tempo de irradiação pode ser associada à fotólise da SH. Esta fotólise foi bem mais lenta que a sofrida pelos pesticidas ATZ, IMZ e IPR, mas também pode ser descrita por um decaimento exponencial de sua concentração em função do tempo de irradiação, representado pelas equações 4.1.1 e 4.1.2.

O TiO_2 não apresentou decomposição sob as condições utilizadas no experimento, permanecendo com concentração constante durante as medidas.

Figura 4.1.10 – Mudanças nas bandas de absorção UV-vis das SH em solução aquosa indicando a ocorrência de fotólise direta.

(a) AHso, (b) AHpe, (c) AHsr, (d) AFpe, (e) AFsr, (f) SHaq.

4.2 – Fotólise dos Pesticidas na Presença das SH

A adição de SH nas soluções a serem fotodegradadas teve influência direta sobre a eficiência da fotólise, sendo este efeito dependente do tipo e concentração da SH utilizada, e também do pesticida em solução.

Para ATZ e IPR os resultados indicaram que a adição de SH, dentro de uma determinada faixa de concentrações, pode melhorar a eficiência do processo quando comparado com os resultados obtidos por fotólise direta. Na Figura 4.2.1 são apresentados alguns gráficos indicando a absorbância das amostras de pesticidas após 50 min de irradiação, em função da concentração de SH adicionada. A concentração inicial de pesticida nas amostras foi sempre 10 mg.L^{-1} e os valores de $A_{(50 \text{ min})}$ são expressos como uma porcentagem da absorbância inicial A_0 .

A concentração de SH que gerou uma melhora na eficiência da fotólise está na faixa de $10 - 50 \text{ mg.L}^{-1}$ para a ATZ e de $1 - 10 \text{ mg.L}^{-1}$ para o IPR, sendo que para concentrações acima ou abaixo destes intervalos a presença de SH foi sempre prejudicial. Para o IMZ a adição de SH não resultou em melhora na porcentagem de fotólise atingida após os 50 min de irradiação, mas sim num efeito prejudicial (comparado à fotólise direta) proporcional à concentração de SH adicionada.

Embora todas as SH utilizadas tenham apresentado comportamentos semelhantes, as de origem aquática foram as que causaram efeito prejudicial mais pronunciado. Este resultado parece estar associado com a intensidade das bandas de absorção destas SH na região UV, justamente onde se encontram as bandas de absorção dos pesticidas.

Figura 4.2.1 – Fotólise dos pesticidas (a) Atrazina, (b) Imazaquin e (c) Iprodione em função da concentração e do tipo de AH utilizado. Os pontos representam a absorvância medida nas amostras contendo SH a 50 mg.L⁻¹, após 50 min de irradiação, como uma porcentagem da absorvância inicial (sem irradiação).

Como mostrado nas Figuras 3.5.3, as SH aquáticas são as que apresentam maior absorbância nesta região, competindo com as moléculas de pesticidas pela absorção da radiação incidente e, desta forma, diminuindo a participação da fotólise direta no processo como um todo. Tendo o IMZ a fotólise direta mais eficiente entre os pesticidas em estudo, é justamente ele o composto mais sensível ao efeito negativo da presença de SH na solução.

Por outro lado, o efeito “catalisador” observado para ATZ e IPR, em faixas específicas de concentração, depende dos mecanismos através dos quais as SH atuam na solução em resposta à radiação incidente.

4.3 – Fotocatálise dos Pesticidas com TiO_2

Como já mencionado na seção 3.2, o TiO_2 é o semicondutor mais utilizado em experimentos de fotocatálise heterogênea devido, principalmente, ao seu baixo custo, baixa toxicidade e grande potencial oxi-redutor sob incidência de radiação UV-B (≈ 360 nm).

A adição de TiO_2 nas amostras a serem irradiadas acelera a fotólise dos pesticidas ATZ e IPR, mas apresenta efeito contrário para o IMZ, como mostram as curvas da Figura 4.3.1. Estas curvas obedecem à equação 4.1.2, com os valores da constante de velocidade (k) listados na Tabela 4.3.1. Por estes resultados pode-se ver que a intensidade de atuação do fotocatalisador é diferente para cada um dos pesticidas em estudo.

O IPR foi o maior beneficiado com a adição de TiO_2 (à uma dada concentração), seguido da ATZ e por último o IMZ. Isto indica que este último

pesticida é, entre os três analisados, o menos susceptível ao ataque dos radicais $\cdot\text{OH}$ fotogerados pelo TiO_2 .

Figura 4.3.1 – Curvas comparativas das reações de fotólise direta e fotocatalise heterogênea dos pesticidas: (a) Atrazina; (b) Imazaquin e (c) Iprodione. Foi utilizado TiO_2 a 50 mg.L^{-1} .

Variando a concentração do fotocatalisador nas amostras o efeito resultante sobre a fotólise dos pesticidas também foi diferenciado, como mostram os gráficos da Figura 4.3.2. Estes gráficos representam a máxima absorbância das amostras medidas após um período de irradiação de 50 min (com máxima intensidade incidente), em função da concentração de TiO_2 na amostra. Os valores estão expressos como uma porcentagem da absorbância inicial da amostra (sem incidência de radiação) e o ponto de abscissa igual a zero indica o resultado obtido por fotólise direta.

Tabela 4.3.1 – Valores empíricos encontrados para o parâmetro k , utilizado na equação 4.1.2 para descrever as curvas apresentadas na Figura 4.3.1.

Pesticidas (10 mg.L^{-1})	Atrazina	Imazaquin	Iprodione
$k \text{ (min}^{-1}\text{)} - \text{fotólise direta}$	$0,111 \pm (0,022)$	$0,199 \pm (0,014)$	$0,027 \pm (0,001)$
$k \text{ (min}^{-1}\text{)} - \text{fotocatálise}$	$0,174 \pm (0,027)$	$0,121 \pm (0,021)$	$0,083 \pm (0,006)$

Figura 4.3.2 – Variação dos máximos de absorbância das amostras de pesticidas (a) Atrazina, (b) Imazaquin e (c) Iprodione, após 50 min de exposição à radiação UV-vis, em função da concentração de TiO_2 presente na amostra. Os valores são expressos como uma porcentagem da absorbância inicial A_0 .

Pela Figura 4.3.2, pode-se observar que o IMZ apresenta uma redução na porcentagem de fotodegradação obtida no período proporcional à concentração de fotocatalisador utilizada. Para este pesticida, que tem sua fotólise predominantemente direta, a presença de TiO_2 representa uma menor quantidade de radiação disponível.

A ATZ teve um aumento na eficiência de sua fotólise com o aumento da concentração TiO_2 tendendo a atingir um valor máximo para concentrações superiores a 100 mg.L^{-1} . A concentração inicial de pesticida foi sempre 10 mg.L^{-1} . Este efeito está, provavelmente, relacionado com a ação dos radicais fotogerados pelo TiO_2 sobre a ATZ e sobre os subprodutos formados durante a sua fotólise.

O IPR apresentou um comportamento semelhante ao da ATZ, mostrando-se um pouco mais sensível à ação do fotocatalisador. Para este pesticida, que possui a fotólise direta mais lenta, a presença de TiO_2 nas amostras teve um papel relevante.

Para períodos de irradiação superiores a 50 min os experimentos de fotocatalise indicaram uma gradativa diminuição no efeito fotocatalisador do TiO_2 . Este resultado pode ser creditado ao consumo do O_2 dissolvido na amostra durante a fotogeração dos radicais $\cdot\text{OH}$ e pôde ser compensado borbulhando-se O_2 na solução

durante a irradiação. Tal efeito está de acordo com outros experimentos de fotocatalise heterogênea encontrados na literatura^{4,34,36}.

Também foram realizados experimentos de fotocatalise de pesticidas com TiO_2 em concentrações acima de 300 mg.L^{-1} . Estas concentrações, entretanto, dificultam as análises espectroscópicas devido à opacidade da amostra e ao fato do TiO_2 formar uma suspensão, causando grande espalhamento de luz e necessitando de agitação constante para não ocorrer sedimentação.

A presença de SH nos experimentos de fotocatalise heterogênea influenciou negativamente na eficiência do processo, sendo o efeito crescente com o aumento da concentração de SH utilizada. As SH de origem aquática apresentaram maior influência nos resultados e o IMZ foi o pesticida que teve sua fotodegradação mais afetada (negativamente) pela presença destas SH, como mostram os resultados da Figura 4.3.3.

Figura 4.3.3 – Efeito da presença de SH sobre a fotólise direta e a fotocatalise (realizada com TiO_2 a 50 mg.L^{-1}) do herbicida Imazaquin em solução aquosa.

Nestes gráficos pode-se observar o efeito da adição de SH sobre a fotocatalise do IMZ (10 mg.L^{-1}) com TiO_2 50 mg.L^{-1} . As curvas mostram os primeiros minutos da fotólise, que ocorre rapidamente para este pesticida, onde o TiO_2 consegue acelerar o processo. Entretanto, quando adicionadas as SH, mesmo nas mais baixas

concentrações utilizadas (1 mg.L^{-1}) ocorre a desaceleração da fotólise e consequentemente perda na eficiência do processo.

Estes resultados também foram obtidos através do monitoramento da variação das bandas de absorção das amostras em função do tempo de irradiação, comparando amostras com e sem a presença de SH.

4.4 – Mecanismos de Atuação

Inicialmente, amostras contendo apenas o *spin-trap* foram irradiadas por períodos entre 1 e 10 min, para servirem como linha-de-base para as demais medidas de RPE. Nenhum sinal foi detectado para períodos de irradiação inferiores a 3 min sendo que para os períodos superiores a este a fotodegradação do DMPO passou a influenciar significativamente os resultados, gerando sinais de RPE. Esta fotodegradação foi acompanhada, também, por espectroscopia de absorção, como mostram os gráficos da Figura 4.4.1.

Figura 4.4.1 – (a) Mudanças na banda de absorção UV do *spin trap* DMPO em solução aquosa (20 mM), quando irradiado com luz UV-vis (280-480 nm). (b) Variação na intensidade dos máximos de absorbância ($\lambda = 227,8 \text{ nm}$) destas amostras em função do tempo de irradiação.

Amostras contendo H_2O_2 a 1% foram irradiadas pelos mesmos períodos e analisadas por RPE para caracterizar o sinal gerado pelo *spin-adduct* $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$, como mostram os gráficos da Figura 4.4.2. Estas análises indicaram que o período de irradiação que fornece a máxima intensidade de sinal, com menor nível de ruído, está entre 2 e 3 min. Foi, então, fixado em 3 min o período de irradiação das amostras, uma vez que o próprio DMPO acaba sendo fotodegradado pela radiação incidente em períodos superiores a este.

As análises de *spin-trapping* por Ressonância Paramagnética Eletrônica, RPE, feitas com as amostras de TiO_2 em solução aquosa permitiram monitorar a fotogeração dos radicais $\cdot\text{OH}$ pelo semiconductor. Os gráficos da Figura 4.4.3 mostram os sinais de RPE gerados pelas amostras de TiO_2 a 50 mg L^{-1} , contendo 20 mM de DMPO. Em 4.4.3a a medida foi realizada sem incidência de luz sobre a amostra e em 4.4.3b, após 3 min de irradiação, indicando que o radical $\cdot\text{OH}$ só é gerado na presença de radiação UV-vis.

Figura 4.4.2 – (a) Sinal de RPE gerado pela amostra de DMPO – 20 mM em solução aquosa contendo H_2O_2 a 1%. (b) Sinal de RPE gerado pela mesma amostra após ser iluminada por 3 min com radiação UV-vis.

Figura 4.4.3 – Sinal de RPE obtido para amostras de DMPO 20 mM em solução aquosa, contendo TiO_2 a 50 mg.L^{-1} . (a) sem incidência de luz; (b) iluminadas por 3 min com radiação UV-vis.

Os parâmetros de RPE utilizados para o monitoramento do sinal do *spin-adduct* foram: amplitude de modulação = 1G; CT = 81,92 ms; TC = 40,96 ms; potência de microondas = 10,03 mW; frequência de microondas = 9,42 GHz (banda X); frequência de modulação = 100 KHz; ganho = 1×10^5 ; campo central = 3.350 G; varredura = 100 G, nº de *scans* = 16. Esses parâmetros foram ajustados visando obter a melhor relação sinal/ruído no espectro coletado, em especial no caso das SH que, como mostrado adiante, possuem esta relação bem inferior à do TiO_2 . Os espectros coletados apresentaram largura de linha $\Delta H \sim 1,5 \text{ G}$ e constante de acoplamento hiperfino (*A*) entre 14,86 e 14,92 G, conforme esperado⁸⁷ para o *adduct* DMPO-OH $\cdot$. Sendo o objetivo nesta etapa realizar estudos qualitativos, comprovando e comparando a habilidade de fotogerar radicais $\cdot\text{OH}$ por parte das SH, não foi utilizado um padrão secundário ou referência para as medidas de RPE.

A intensidade do sinal coletado é proporcional ao número de radicais fotogerados, de forma que a variação na intensidade do sinal de RPE em função da

concentração de TiO_2 em solução, sob ação da luz UV-vis (280 – 480 nm e 880 mW cm^{-2}), corresponde à curva de fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ pelo semicondutor, representada no gráfico da Figura 4.4.4.

Figura 4.4.4 – Variação na intensidade do sinal de RPE obtido para as amostras de DMPO 20 mM, irradiadas por 3 min, em função da concentração de TiO_2 . Este resultado representa a curva de fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ na amostra.

Neste gráfico, pode-se observar que o número de radicais fotogerados aumenta com a concentração de TiO_2 tendendo a um valor estacionário, o qual é definido pelo rendimento quântico do semicondutor na fotogeração dos radicais (ϕ_λ) e pela intensidade da radiação incidente. Esta curva pode ser descrita por uma equação do tipo

$$R_{(C)} = A(1 - e^{-C/\alpha}) \quad (4.4.1)$$

Onde $R_{(C)}$ representa o número de radicais fotogerados, C é a concentração de TiO_2 e α é a “concentração característica” do processo de fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$.

O parâmetro A na equação 4.4.1 representa o número limite de radicais fotogerados, sendo dependente da intensidade de radiação UV incidente e do rendimento quântico do processo, que para o TiO_2 é da ordem de 0,9^{4,36}.

A irradiação das SH com luz UV-vis também resultou na formação de radicais $\cdot\text{OH}$, uma vez que, ao serem irradiadas por 3 min, estas amostras também apresentaram sinal característico do *spin-adduct* DMPO- $\text{OH}\cdot$, como mostram os espectros de RPE da Figura 4.4.5. Pode-se afirmar, portanto, que estas SH também são capazes de fotogerar radicais $\cdot\text{OH}$ sob radiação UV-vis⁹⁸ podendo, em princípio, atuar como fotocatalisadores na degradação de pesticidas em solução. As curvas de fotogeração de radicais, entretanto, apresentam um comportamento sensivelmente diferente daquele encontrado para o TiO_2 .

Figura 4.4.5 – Sinais de RPE obtidos para amostras contendo SH a 50 mg.L^{-1} e DMPO a 20 mM, expostas a 3 min de irradiação. (a) AHso, (b) AHpe, (c) AHsr, (d) AFsr, (e) AFpe e (f) Shaq. Estes sinais comprovam a formação do *spin-adduct* DMPO- $\text{OH}\cdot$.

Inicialmente, o número de radicais fotogerados aumenta com a concentração de SH até atingir um valor máximo a partir do qual passa a diminuir com o aumento da concentração, como mostra a Figura 4.4.6.

A partir destes resultados pode-se concluir que os ácidos húmicos e fúlvicos apresentam, simultaneamente, processos de fotogeração e supressão de radicais $\cdot\text{OH}$, sendo a intensidade com que cada processo ocorre dependente da concentração destas SH na solução. Entretanto, enquanto o processo de fotogeração está limitado por sua eficiência quântica e pela intensidade da radiação incidente (como acontece com o TiO_2 e demais fotocatalisadores) o processo de supressão mostra-se diretamente proporcional à concentração de SH, tornando-se predominante em altas concentrações.

Figura 4.4.6 – Curvas de fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ pelos AH (a) e AF (b), em função de suas concentrações nas amostras, após irradiação com luz UV-vis por 3 min. Valores obtidos pelos máximos de intensidade do sinal de RPE em cada amostra.

A razão de radicais $\cdot\text{OH}$ disponíveis na solução para uma dada intensidade de radiação incidente pode ser descrita como:

$$R_{(C)} = A(1 - e^{-C/\alpha})e^{-C/\beta} \quad (4.4.2)$$

onde o parâmetro β representa a “concentração característica” do processo de supressão dos radicais $\cdot\text{OH}$, sendo A um parâmetro proporcional à eficiência líquida do composto na fotogeração dos radicais.

A equação 4.4.2 é uma forma geral, que também pode ser usada para representar a curva de fotogeração do TiO_2 tendo, neste caso, $\beta \rightarrow \infty$.

Na Tabela 4.4.1 estão listados os valores dos parâmetros α , β e A utilizados na equação 4.4.2 para traçar as curvas mostradas nas Figuras 4.4.4 e 4.4.6. Estes valores indicaram que as SH testadas apresentam entre 1,5 e 9% de eficiência na fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ quando comparados ao TiO_2 , sendo que este último não apresenta o efeito supressivo dos radicais gerados, que torna ainda maior a diferença no rendimento líquido como fotocatalisador para estas duas classes de compostos.

Estes valores e o comportamento das curvas da Figura 4.4.6 explicam os resultados de fotólise de pesticidas na presença de SH, onde foram verificados pequenos efeitos fotocatalisadores e em concentrações específicas de SH.

A eficiência das SH como catalisadores variou com o tipo de SH e pesticidas em solução. Neste caso influenciam o processo além da concentração de máxima geração de $\cdot\text{OH}$ (onde ocorre o equilíbrio entre os processos de fotogeração e supressão destes radicais), também a posição e intensidade das bandas de absorção dos pesticidas, que determinam sua taxa de degradação por fotólise direta; a intensidade e posição das bandas de absorção do fotocatalisador, que pode concorrer com as moléculas de pesticidas pela absorção da luz incidente; a susceptibilidade das moléculas de pesticida ao ataque de radicais $\cdot\text{OH}$, além da composição química dos subprodutos gerados durante a fotólise.

Tabela 4.4.1 – Valores encontrados para os parâmetros das curvas de fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ (em função da concentração) pelos ácidos húmicos e fúlvicos padrões, e pelo TiO_2 .

<i>Compostos</i>	<i>A</i>	α	β
AFsr	8.500	14	650
AFpe	10.600	9	380
AHpe	9.990	2,9	350
AHso	9.880	2,2	500
AHsr	16.650	8	83
TiO₂	140.000	158	$> 10^{27}$

Entre os AH testados, por exemplo, o de origem aquática apresentou um efeito supressivo mais intenso o que, em conjunto com sua intensa absorção de luz na região UV (Figura 3.5.3), corrobora com os piores resultados deste composto como um possível fotocatalisador nos experimentos com pesticidas.

Os parâmetros α e β , ou seja, os processos de fotogeração e supressão dos radicais $\cdot\text{OH}$, parecem estar relacionados com a concentração dos grupos químicos que compõem as SH. Estes parâmetros foram relacionados com a concentração de grupos carboxílicos, fenólicos e radicais livres tipo semiquinona, obtendo boa correlação.

Na Tabela 4.4.2 são apresentados os valores da acidez carboxílica e fenólica, fornecidos pela IHSS, para as SH padrão utilizadas, e os valores da concentração de radicais tipo semiquinona, obtidos experimentalmente através de análises por RPE com o equipamento mencionado na seção 3.8 e utilizando um cristal de rubi fixado dentro da cavidade como padrão secundário para correção do sinal. Todas as medidas foram feitas em duplicata ou triplicata, sendo o erro experimental calculado através do desvio observado nas medidas.

Tabela 4.4.2 – ^(a)Valores de acidez carboxílica dos AH e AF utilizados, fornecidos pela IHSS; ^(b)concentrações de radicais semiquinona nos AH e AF utilizados, obtidas experimentalmente por RPE.

Padrões IHSS	AHsr	AHso	AHpe	AFsr	Afpe
^a COOH (mol.Kg ⁻¹)	8,43	7,57	7,96	10,44	11,17
^a AR-OH (mol.Kg ⁻¹)	3,79	1,73	1,72	2,69	2,47
^b spin.g ⁻¹ (×10 ¹⁷)	4,66 (±3,8%)	13,7 (±3,8%)	6,13 (±2,1%)	2,69 (±1,9%)	2,17 (±8,6%)

Comparando estes valores com os listados na Tabela 4.4.1, pode-se ver que o comportamento do parâmetro α segue a variação na concentração de grupos fenólicos, um indicativo de que estes grupos participam do processo de fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$.

Já a variação na concentração de radicais tipo semiquinona tem um comportamento inverso ao de α . Sendo esta concentração proporcional ao grau de humificação das SH, este resultado indica que quanto mais humificada a substância, menor sua capacidade em fotogerar radicais $\cdot\text{OH}$. Na Figura 4.4.7 são mostradas as curvas representativas da variação do parâmetro α e da concentração de grupos fenólicos e radicais semiquinona nos AH utilizados.

O parâmetro β apresentou um comportamento que segue a variação na concentração de grupos carboxílicos, visualizado através das curvas da Figura 4.4.8. Este resultado é um indicativo de que tais grupos participam diretamente do processo de supressão dos radicais $\cdot\text{OH}$ sendo, provavelmente, o principal alvo do ataque destes radicais, que podem oxidar rapidamente até mesmo os sítios localizados no interior de grandes moléculas orgânicas e reagem preferencialmente com ligações insaturadas de carbono^{50,99,100,101}.

Figura 4.4.7 – Curvas relacionando a variação do parâmetro α (a) com a variação na concentração de grupos fenólicos (b) e radicais do tipo semiquinona (c), nos ácidos húmicos padrões utilizados.

Comportamento similar dos parâmetros α e β foram obtidos para os AF, ou seja, aumento da capacidade de fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ com o aumento da concentração de grupos fenólicos na molécula e aumento no efeito supressivo dos radicais com o aumento na concentração de grupos carboxílicos, embora a proporção com que estes efeitos correlacionam-se seja diferente daquela obtida para os AH. Uma consequência das diferenças estruturais entre AH e AF, as quais ainda não estão bem esclarecidas na literatura.

Figura 4.4.8 – Curvas relacionando a variação do parâmetro β (a) com a variação na concentração de grupos carboxílicos (b), nos ácidos húmicos padrões utilizados.

O processo de supressão também tem contribuição da alta absorbância que as SH exibem na região UV, o que, com o aumento da concentração, diminui a penetração da luz na solução, diminuindo também a fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$.

Desta forma, enquanto a curva de fotogeração tende a um valor estacionário, similar à curva obtida para o TiO_2 , a curva referente ao processo de supressão apresenta sempre valores crescentes em função da concentração de SH. A composição das duas resulta nas curvas apresentadas na Figura 4.4.6.

O ataque dos radicais hidroxil sobre as SH foi evidenciado irradiando amostras de SH em solução com e sem a presença de TiO_2 . Pelos resultados mostrados na Figura 4.4.9, pode-se ver que a presença do semiconductor acelera a degradação dos AHs. Adicionando-se à solução a ser irradiada ácido ascórbico, a aceleração da fotólise diminui, como resultado da reação deste composto com os $\cdot\text{OH}$ fotodegradados pelo TiO_2 . Estes resultados explicam o efeito negativo causado pela presença de SH na fotocatalise de pesticidas com TiO_2 e permitem extrapolar estas conclusões para a presença de SH em qualquer outro processo onde o mecanismo de degradação de moléculas de pesticida em solução esteja baseado no ataque dos radicais $\cdot\text{OH}$.

Figura 4.4.9 – Curvas comparativas das reações de fotólise direta e fotocatalise heterogênea (TiO_2 50 mg.L^{-1}) para amostras de (a) AHso, (b) AHsr e (c) AFpe, todas com concentração inicial de 50 mg.L^{-1} e irradiadas com máxima intensidade (880 mW.cm^{-2}).

Capítulo 5

FOTORREATOR

5.1 – Introdução

A utilização de pesticidas orgânicos sintéticos tem sido uma prática agrícola comum há pelo menos 50 anos, sendo que o seu uso durante este período reflete-se hoje na freqüente detecção de resíduos de pesticidas em ambientes terrestres e aquáticos^{3,5,8,18,46,47}.

A produção e o uso de pesticidas são crescentes, especialmente nos países em desenvolvimento, onde a falta de recursos e informações potencializa os riscos de contaminação ambiental.

Resíduos de pesticidas podem ser encontrados em praticamente todas as regiões do planeta, inclusive em áreas distantes daquelas onde ocorreu a aplicação do produto, apresentando um efeito cumulativo no organismo de inúmeras espécies (inclusive a humana) quando ingerido, inalado ou absorvido pela pele. Tais resíduos também mostram-se resistentes à degradação química e biológica, apresentando alta persistência no ambiente.

A busca por métodos alternativos de descontaminação tem sido constante, sendo que, na última década, houve uma mudança no enfoque das pesquisas, dos

processos que envolvem a transferência de fase do contaminante (como filtração com carvão ativado e incineração) para processos que permitam a completa mineralização dos resíduos ^{4,40,102}. Estes últimos baseiam-se em tecnologias fotoquímicas, entre as quais destaca-se a fotocatalise heterogênea onde, como descrito na seção 3.2, a fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ por um semicondutor de banda larga imerso na solução permite a utilização da luz solar no tratamento de água contaminada com resíduos de pesticidas.

Embora o uso de tecnologias fotocatalíticas no tratamento de água venha sendo explorado desde o final da década de 70, ainda não se dispõe de aplicações comerciais ^{25,40,45,39} devido aos custos de implantação e manutenção dos sistemas, especialmente para o tratamento de grandes quantidades de água ^{33,35,103}.

O objetivo desta etapa do trabalho foi projetar e construir um protótipo de fotorreator para a mineralização de resíduos de pesticidas em solução, trabalhando com pequenos volumes como aqueles gerados em laboratórios de pesquisa, tratando estas soluções antes que sejam descartadas no ambiente.

O protótipo foi projetado para utilizar a alta intensidade de radiação UV-vis emitida por uma lâmpada de Hg ou HgXe em combinação com as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 , com o intuito de ser um equipamento compacto e com alta eficiência fotônica.

Numa escala maior, pode-se pensar também no tratamento da água utilizada em *packing-houses*, durante o processo de lavagem preparação de frutas para exportação, ou no tratamento da água utilizada na lavagem de embalagens usadas de pesticidas em usinas de reciclagem.

5.2 – Projeto e Construção

Utilizando os conhecimentos adquiridos ao longo do trabalho, foram projetados e construídos dois protótipos de fotorreatores para serem utilizados no tratamento de água contaminada com resíduos de pesticidas. Na Figura 5.2.1 é apresentado um esquema simplificado de um dos fotorreatores projetados.

Ambos fotorreatores utilizam como fonte de luz UV-vis. lâmpadas comerciais, de baixo custo e fácil aquisição, e possuem geometria cilíndrica, considerada a mais eficiente quando se utilizam lâmpadas^{4,40,43}, uma vez que a fonte de luz fica localizada radialmente no centro do equipamento, iluminando uniformemente toda a solução a ser tratada, a qual circula pelo equipamento no espaço entre a fonte de luz e o invólucro externo

Figura 5.2.1 – Esquema simplificado do segundo fotorreator projetado, utilizando geometria cilíndrica e tendo a fonte de luz UV-vis. do tipo germicida, disposta radialmente no centro do sistema. (a) vista superior; (b) vista lateral.

Um dos protótipos, mostrado na Figura 5.2.2, é composto por dois cilindros coaxiais com extensão de 18 cm e diâmetros de 6,5 e 4 cm, sendo o cilindro externo feito de borosilicato e o interno de quartzo. As extremidades destes cilindros são

vedadas por *O-rings* de borracha e flanges de aço inoxidável que também dão sustentação ao conjunto, formando uma região entre os dois cilindros com 371 cm³.

O conjunto é montado de forma que os cilindros fiquem na posição vertical e a solução a ser tratada fica armazenada em um barrilete de PVC, lateral ao sistema e com capacidade para 10 L, e pode ser bombeada para o fotorreator numa vazão de até 80 Lh⁻¹, com a possibilidade de oxigenação e adição de fotocatalisadores (TiO₂). A bomba d'água é do tipo utilizado em aquários, de baixo custo e fácil aquisição e manutenção. A solução penetra no sistema por uma válvula de conexão (do tipo agulha) localizada na flange inferior e preenche o volume entre os dois cilindros executando um movimento de “turbilhonamento”.

(a)

(b)

Figura 5.2.2 – Fotografias do primeiro protótipo de sistema para tratamento de resíduos de pesticidas com o fotorreator utilizando um bulbo de lâmpada mista como fonte de luz UV-visível. (a) sistema completo; (b) detalhe do fotorreator.

Após percorrer o sistema, a solução retorna ao barrilete por uma conexão com a flange superior. As flanges também possuem um orifício central que permite a ventilação do interior do cilindro de quartzo, onde localiza-se a fonte de luz responsável pela irradiação da solução. Esta fonte de luz consiste de um bulbo de vapor de mercúrio extraído de uma lâmpada de luz negra comum, e emite luz UV-

visível mediante a formação de um arco voltaico. Testes de bancada com a lâmpada e com o equipamento montado apresentaram resultados positivos, mesmo utilizando soluções contendo resíduos de diversos pesticidas e sem a ajuda de fotocatalisadores, como mostram as Figuras 5.2.3.

A vida útil da lâmpada utilizada, entretanto, mostrou-se muito curta para um equipamento de uso contínuo. Por se tratar de uma lâmpada que normalmente trabalha com temperaturas elevadas, a passagem do fluxo (solução a ser tratada) pelo reator, com a conseqüente diminuição da temperatura de trabalho da lâmpada, provoca a metalização do Hg nas paredes internas do bulbo e diminuições na intensidade de emissão de luz UV-visível a níveis abaixo dos necessários para gerar a fotólise dos resíduos. Por isso o fotorreator foi redimensionado para utilizar uma lâmpada fluorescente (luz “fria”) do tipo germicida, com 15W de potência.

Figura 5.2.3 – Degradação de resíduos de diversos pesticidas em solução aquosa utilizando o fotorreator com lâmpada mista: (a) sem circulação (volume constante de 370 mL), (b) com fluxo de 17 Lh^{-1} e volume total de 4,5 L de solução.

Neste segundo protótipo, mostrado na Figura 5.2.4, não há necessidade do cilindro interno (quartzo): a solução circula no espaço entre a parede da lâmpada e o cilindro externo (borosilicato), que possui 6,5 cm de diâmetro, como no primeiro

modelo, e 40 cm de extensão, correspondendo a um volume interno (entre a parede da lâmpada e o cilindro de vidro) aproximado de 1044 cm^3 .

O sistema de alimentação e o reator de partida da lâmpada localizam-se fora do fotorreator, em uma caixa de controle (fonte de alimentação), como mostrado na Figura 5.2.4b. As flanges, agora confeccionadas em alumínio, não possuem a abertura central, pois não há necessidade de ventilação na lâmpada, e encaixam-se hermeticamente no cilindro externo fornecendo a vedação necessária ao sistema. Um detalhe destas flanges é mostrado na Figura 5.4.2c.

As características de fluxo e circulação da solução são as mesmas do modelo anterior, pois utilizamos a mesma bomba d'água controlando o fluxo através de um registro na flange de entrada. Os testes com este equipamento estão em andamento, mas os resultados iniciais mostraram-se satisfatórios, como indicam os resultados da Figura 5.2.5. Estes resultados são para fotólise direta, sendo que o equipamento permite ainda a utilização de fotocatalisadores, como o TiO_2 , o qual pode ser depositado sobre a parede interna do fotorreator, ou em suspensão na solução a ser tratada.

O emprego de TiO_2 no fotorreator projetado, bem como a otimização do equipamento, fazem parte da continuação do trabalho iniciado com esta tese. Para tanto, já foi adquirido o DEGUSSA P-25, considerado o melhor TiO_2 para fotocatalise heterogênea de resíduos orgânicos, devido a sua estrutura cristalina (a maior parte Anatase) e o pequeno tamanho de suas partículas ($\sim 20 \text{ nm}$).

(a)

(b)

(c)

Figura 5.2.4 – Fotografia do segundo fotorreator montado. (a) em operação, (b) detalhes do sistema, mostrando o fotorreator, a bomba d'água e a fonte de alimentação.

Figura 5.2.5 – Degradação de resíduos de pesticidas em solução aquosa utilizando o fotorreator com lâmpada fluorescente, mantendo um fluxo de 70 L.h⁻¹ e volume total de 4,5 L de solução entre o reservatório e o interior do fotorreator. (a) resultados para solução de ATZ 8 mg.L⁻¹ + IPR 1,8 mg.L⁻¹; (b) resultados para solução de resíduos de laboratório contendo mistura de diversos pesticidas (ATZ, IMZ, IPR, Glifosato, Parathion, e 2,4-D, entre outros) também em concentrações da ordem de mg.L⁻¹.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

Resíduos de pesticidas, gerados em laboratórios ou instalações industriais, podem ser tratados mediante fotólise e / ou fotocatálise, diminuindo o impacto ambiental causado pelo descarte de soluções contendo tais produtos, mesmo que previamente diluídas. A otimização do processo e a redução dos custos do equipamento a ser utilizado para o tratamento continuam sendo os desafios para a implantação de tais sistemas. O protótipo apresentado no final do trabalho, possui baixo custo, de construção e operacional, e facilidade de uso e manutenção. A otimização de seu rendimento através do uso de fotocatalisadores é uma etapa a mais para ser concluída.

Quando a solução a ser tratada possui matéria orgânica dissolvida, em especial compostos como os ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) utilizados neste experimento, a fotólise tende a tornar-se menos eficiente na proporção direta em que aumenta a concentração de SH dissolvida. Os resultados mostraram que pode-se ter uma redução de até 30 % na eficiência da fotólise dos pesticidas, com a presença de SH em concentrações entre 1 e 100 mg.L⁻¹.

Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que os AH absorvem grande quantidade de luz UV-visível, diminuindo a incidência sobre as moléculas de pesticidas com a conseqüente redução na taxa de ocorrência de fotólise direta dos resíduos.

Embora também tenha sido mostrado que as SH são capazes de fotogerar radicais $\cdot\text{OH}$ em solução, quando expostas à radiação UV-vis (280 – 480 nm), este efeito apresentou um baixo rendimento quântico, dificultando ou mesmo impedindo que estas substâncias possam atuar como fotocatalisadores no tratamento dos resíduos .

Para uma dada concentração, o rendimento na fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ observado para as SH foi de 11 a 70 vezes inferior ao obtido com o TiO_2 , o semicondutor mais utilizado em experimentos de fotocatalise heterogenia. Estas SH também são fotodegradadas durante a iluminação com radiação UV-vis, o que tende a acarretar a diminuição deste rendimento com o tempo de irradiação.

Adicionalmente, as SH reagem com os radicais $\cdot\text{OH}$ disponíveis na solução, prejudicando também a atuação do TiO_2 , bem como a de outros fotocatalisadores que tenham seus mecanismos de atuação baseados na fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$.

Qualitativamente, pode-se concluir que a presença de SH nas soluções contendo resíduos de pesticidas tende a prejudicar o tratamento destes resíduos através de métodos fotoquímicos, sendo este efeito diretamente proporcional à concentração da SH presente. Quantitativamente, o resultado irá depender de diversas variáveis, como o tipo e a origem da SH, a intensidade e a energia da radiação incidente e a susceptibilidade das moléculas de pesticida ao ataque dos radicais $\cdot\text{OH}$ fotogerados.

Os mecanismos através dos quais estas SH atuam em solução, sob ação da luz UV-visível, fotogerando e reagindo com os radicais $\cdot\text{OH}$ estão relacionados com as estruturas químicas destas substâncias, ou seja, com os grupos químicos presentes e suas concentrações e condensação na estrutura.

Os efeitos de fotogeração e supressão de radicais $\cdot\text{OH}$ foram associados, neste trabalho, à presença dos grupos carboxílico e fenólico nas SH, além de seu grau de humificação, avaliado pela concentração de radicais livres do tipo semiquinona presentes nas moléculas.

O efeito de supressão de radicais $\cdot\text{OH}$ teve uma relação direta com a concentração de grupos carboxílicos nas SH em estudo, indicando que, provavelmente, este grupo é mais rapidamente atacado pelos radicais $\cdot\text{OH}$ fotogerados na solução.

A capacidade de fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$, por sua vez, apresentou uma relação direta com a concentração de grupos fenólicos e uma relação inversa com a concentração de radicais semiquinona (grau de humificação).

Os resultados foram semelhantes tanto para os ácidos húmicos (AH) quanto para os ácidos fúlvicos (AF) utilizados, embora as respostas de AH e AF para a fotogeração e supressão de radicais $\cdot\text{OH}$, em função das concentrações destes grupos químicos presentes em suas moléculas, tenham sido numericamente diferentes. Isto indica que, embora possuam os mesmos grupos funcionais, outras diferenças estruturais entre AH e AF influenciam significativamente seus mecanismos de atuação.

A elucidação da estrutura química de ácidos húmicos e fúlvicos, permanece, ainda hoje, como principal objetivo de diversos grupos de pesquisa, nacionais e

internacionais. Uma investigação detalhada dos mecanismos de fotogeração de radicais $\cdot\text{OH}$ por estas substâncias pode acrescentar informações relevantes a estes estudos.

REFERÊNCIAS

-
- ¹ MATSON, P. A.; NAYLOR, R.; ORTIZ-MONASTÉRIO, I., *Integration of Environmental, Agronomic and Economic Aspects of Fertilizer Management*, Science, v.280, p.112-114, 1998.
- ² CASARINI, D. C. P. *Padrões de Qualidade de Solos e Águas Subterrâneas*, Workshop sobre Biodegradação – Campinas, 1996.
- ³ LAGALY, G. *Pesticide-clay interactions and formulations*, Applied Clay Sci., v.18, p.205-209, 2001.
- ⁴ CYTED - Ciencia y Tecnología para el Desarrollo; *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*; Buenos Aires 2001.
- ⁵ BATALHA, B. H. L. *Ameaça Microscópica na Água Potável*, Ciência Hoje, v.25, n.145, p.28-34, 1998.
- ⁶ HOULIHAN, J. & WILER, R. “Into the mouths of babes”, *Environ. Work Group*, july - 1999.
- ⁷ Entendendo o Meio Ambiente, vol. 1 - *Tratados e Organizações Internacionais em Matéria de Meio Ambiente*, Secretaria do Meio Ambiente – Governo do Estado de São Paulo.
- ⁸ GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLISON, G. *Impacts of Atrazine in Aquatic Ecosystems*, Environ. International, v.26, p.483-495, 2001.
- ⁹ DUBUS, I. G.; HOLLIS, J. M.; BROWN, C. D. *Pesticides in Rainfall in Europe*, Environ. Pollution, v.110, p.331-344, 2000.

-
- ¹⁰ ANDEF – Associação Nacional de Defesa Vegetal, 2003 (www.andef.com.br).
- ¹¹ UNCTAD, *Conferência das Nações Unidas para o Comércio e o Desenvolvimento*, 2003.
- ¹² SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola, 2003. (www.sindag.com.br)
- ¹³ BERRY, D. F.; TOMKINSON, R. A.; HETZEL, G. H.; MULLINS, D. E.; YOUNG, R. W. *Evaluation of Solid-State Fermentation Techniques to Dispose of Atrazine and Carbofuran*, J. Environ. Qual., v.22, p.366-374, 1993.
- ¹⁴ HANTUSH, M. M.; MARINO, M. A. *An Analytical Model for the Assessment of Pesticides Exposure levels in Soils and Groundwater*. Environ. Model. Assess., v.1, p.263-276, 1996.
- ¹⁵ CABRAS, P.; ANGIONI, A. *Pesticide Residues in Grapes, Wine, and Their Processing Products*. J. Agric. Food Chem., v.48, n.4, p.967-973, 2000.
- ¹⁶ STENSVAND, A.; CHRISTIANSEN, A. *Investigation on Fungicide Residues in Greenhouse-Grown Strawberries*, J. Agric. Food Chem, v.48, n.3, p.917-920 2000.
- ¹⁷ RIPLEY, B. D.; LISSEMORE, L. I.; LEISHMAN, P. D.; DENOMME, M. A.; RITTER, L. *Pesticide Residues on Fruits and Vegetables from Ontario*, Can. J. AOAC International, v.83, n.1, p.196-213, 2000.
- ¹⁸ DORES, E. F. G. C.; FREIRE, E. M. D. *Contaminação do Ambiente Aquático por Pesticidas. Estudo de Caso: Águas Usadas para Consumo Humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise Preliminar*, Quim. Nova, v.24, n.1, p.27-36, 2001.
- ¹⁹ BIRADAR, D. P.; RAYBURN, L. A. *Cromossomal Damage-Induced by Herbicide Contamination at Concentrations Observed in Public Waters*, J. Environ. Qual., v.24, p.1222 – 1225, 1995.
- ²⁰ HELMUTH, L., *NEUROSCIENCE: Pesticide Causes Parkinson's in Rats*, Science, v.290: a1068, 2000.

-
- ²¹ HAMBY, D. M. *Site Remediation Techniques Supporting Environmental Restoration Activities – a Review*, the Sci. Total Environ., v.191, p.203-224, 1996.
- ²² DOONG, R.; CHANG, W. *Photoassisted Iron Compound Catalytic Degradation of Organophosphorus Pesticides with Hydrogen Peroxyde*, Chemosphere, v.37, n.13, p.2563-2572, 1998.
- ²³ MING-CHUN, L.; JONG-NAN, C. *Pretreatment of Pesticide Wastewater by Photocatalytic Oxidation*, Wat. Sci. Tech., v.36, p.117-122, 1997.
- ²⁴ GAUCH, A.; RIMA, J.; AMINE, C.; MARTIN-BOUYER, M. *Rapid Treatment of Water Contaminated with Atrazine and Parathion with Zero-Valent Iron*, Chemosphere, v.39, n.18, p.1309-1315, 1999.
- ²⁵ TEXIER, I.; GIANNOTTI, C.; MALATO, S.; RICHTER, C.; DELAIRE, J. *Solar Photodegradation of Pesticides in Water by Sodium Decatungstate*, Catal. Today, v.54, p.297-307, 1999.
- ²⁶ CHAN, G. Y. S.; HUDSON, M. J.; ISAACS, N. S. *Degradation of Atrazine by Hydrolysis and by Hydroxyl Radicals*, J. Phys. Org. Chem., v.5, p.600-608, 1992.
- ²⁷ MOSIER, A. R.; GUENZI, W. D. *Picloram Photolytic Decomposition*, J. Agric. Food Chem., v.21, n.5, p.835-837, 1973.
- ²⁸ MOCTEZUMA, E.; LEYVA, E.; MONREAL, E.; VILLEGAS, N.; INFANTE, D. *Photocatalytic Degradation of the Herbicide "Paraquat"*, Chemosphere, v.32, n.3, p.511-517, 1999.
- ²⁹ ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. *Fundamentals of Photochemistry*, Willey Eastern – New Dehli, 1992.
- ³⁰ TORRENTS, A.; ANDERSON, B. G.; BILBOULIAN, S.; JOHNSON, W. E.; HAPEMAN, C. J. *Atrazine Photolysis: Mechanistic Investigations of Direct and Nitrate-Mediated Hydroxy Radical Processes and the Influence of Dissolved Organic Carbon from the Chesapeake Bay*, Environ. Sci. Technol., v.31, p.1476-1482, 1997.
- ³¹ MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; FERNÁNDEZ, P.; MALDONADO, M. I. *Solar Photocatalytic Mineralization of Commercial Pesticides: Oxamyl*, Solar Energy Mat. Solar Cells, v.64, p.1-14, 2000.

-
- ³² CHATTERJEE, D.; MAHATA, A. *Demineralization of Organic Pollutants on the Dye Modified TiO₂ Semiconductor Particulate System Using Visible Light*, App. Catal. B: Environ., v.33, p.119-125, 2001.
- ³³ ROMERO, M.; BLANCO, J.; SÁNCHEZ, B.; VIDAL, A.; MALATO, S.; CARDONA, A. I.; GARCIA, E. *Solar Photocatalytic Degradation of Water and Air Pollutants: Challenges and Perspectives*, Solar Energy, v.66, n.2, p.169-182, 1999.
- ³⁴ GOSLICH, R.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. *Solar Water Treatment: Principles and Reactors*, Wat. Sci. Tech., v.35, n.4, p.137-148, 1997.
- ³⁵ FEITZ, A. J.; BOYDEN, B. H.; WAITE, T. D. *Evaluation of Two Pilot Scale Fixed-Bed Photocatalytic Reactors*, Wat. Res., v.34, n.14, p.3927-3932, 2000.
- ³⁶ HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chem. Rev., v.95, p.69-96, 1995.
- ³⁷ NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. *TiO₂-Fixed-Bed Reactor for Water Decontamination using Solar Light*, Solar Energy, v.56, n.5, p.471-477, 1996.
- ³⁸ HERRMANN, J. M.; DISDIER, J.; PICHAT, P.; MALATO, S. & BLANCO, J. *TiO₂ – Based Solar Photocatalytic Detoxification of Water Containing Organic Pollutants*, Applied Catal. B: Environ., v.17, p.15-23, 1998.
- ³⁹ BLANCO, J.; MALATO, S.; FERNÁNDEZ, P.; VIDAL, A.; MORALES, A.; TRINCADO, P.; OLIVEIRA, J. C.; MINERO, C.; MUSCI, M.; CASALLE, C.; BRUNOTTE, M.; TRATZKY, S.; DISCHINGER, N.; FUNKEN, K. H.; SATTTLER, C.; VINCENT, M.; COLLARES-PEREIRA, M.; MENDES, J. F.; RANGEL, C. M. *Compound Parabolic Concentrator technology Development to Commercial Solar Detoxification Applications*, Solar Energy, v.67, n.4-6, p.317-330, 1999.
- ⁴⁰ DIJKSTRA, M. F. J.; BUWALDA, H.; de JONG, A. W. F.; MICHORIOUS, A.; WINKELMAN, J. G. M.; BEENACKERS, A. A. C. M. *Experimental Comparison of Three Reactor Designs for Photocatalytic Water Purification*, Chem. Engine. Sci., v.56, p.547-555, 2001.
- ⁴¹ MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; MILOW, B.; MALDONADO, M. I. *Pre-Industrial Experience in Solar Photocatalytic Mineralization of Real*

Wastewater. Application to Pesticide Container Recycling, Wat. Sci. Tech., v.40, n.4/5, p.123-130, 1999.

⁴² FRANKE, R.; FRANKE, C. *Model Reactor for Photocatalytic Degradation of Persistent Chemicals in Ponds and Waste Water*, Chemosphere, v.39, n.15, p.2651-2659, 1999.

⁴³ YUE, PO LOCK, *Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment*, Wat. Sci. Tech., v.35, n.4, p.189-196, 1997.

⁴⁴ TEXIER, I.; OUAZZANI, J.; DELAIRE, J.; GIANNOTTI, C. *Study of Mechanisms of the Photodegradation of Atrazine in the Presence of Two Photocatalysts: TiO_2 and $Na_4W_{10}O_{32}$* , Tetrahedron, v.55, p.3401-3412, 1999.

⁴⁵ PARENT, Y.; BLAKE, D.; MAGRINI-BAIR, K.; LYONS, C.; TURCHI, C.; WATT, A.; WOLFRUM, E.; PRAIRIE, M. *Solar Photocatalytic Processes for the Purification of Water: State of Development and Barriers to Commercialization*, Solar Energy, v.56, n.5, p.429-437, 1996.

⁴⁶ LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ALTSTAEDT A.; ZECH, W. *Leaching and Degradation of Corn and Soybean Pesticides in a Oxisol of Brazilian Cerrados*, Chemosphere, v.41, p.1441-1449, 2000.

⁴⁷ REGITANO, J. B.; ALEONI, L. R. F.; VIDAL-TORRADO, P.; CASAGRANDE, J. C.; TORNISIELO, V. L. *Imazaquin Sorption in Highly Weathered Tropical Soils*, J. Environ. Qual., v.29, n.3, p.894-900, 2000.

⁴⁸ WEHTJE, G.; WALKER, R. H.; SHAW, J. N. *Pesticide Retention by Inorganic Soil Amendments*, Weed Sci., v.48, n.2, p.248-254, 2000.

⁴⁹ TRAGHETTA, Diniz. Gomes. *Estudos de Mecanismos de Reação da Atrazina e Hidroxi-Atrazina com Substâncias Húmicas por Técnicas Espectroscópicas e Polarografia*, São Carlos – 2003, Tese (Doutorado), IFSC-USP - Universidade de São Paulo.

⁵⁰ LINDSEY, M. E.; TARR, M. A. *Inhibition of Hydroxyl Radical Reaction with Aromatics by Dissolved Natural Organic Matter*, Environ. Sci. Technol., v.34, p.444-449, 2000.

-
- ⁵¹ HESKETH, N.; JONES, M. N.; TIPPING, E. *The Interaction of Some Pesticides and Herbicides With Humic Substances*, *Analytica Chimica Acta*, v.327, p.191-201, 1996.
- ⁵² GOLDSTONE, J. V.; PULLIN, M. J.; BERTILSSON, S.; VOELKER, B. W. *Reactions of Hydroxyl Radical with Humic Substances: Bleaching, Mineralization and Production of Bioavailable Carbon Substrates*, *Environ. Sci. Technol.*, v.36, p.364-372, 2002.
- ⁵³ XIONG, F.; GRAHAM, N. J. D. *Removal of Atrazine Through Ozonation in the Presence of Humic Substances*, *Ozone Sci. Engin.*, v.14, p.263-238, 1992 - Research Note.
- ⁵⁴ KAMIYA, M.; KAMEYAMA, K. *Photochemical Effects of Humic Substances on the Degradation of Organophosphorus Pesticides*, *Chemosphere*, v.36, n.10, p.2337-2344, 1998.
- ⁵⁵ GONG, A.; YE, C.; WANG, X.; LEI, Z.; LIU, J. *Dynamics and Mechanism of Ultraviolet Photolysis of Atrazine on Soil Surface*, *Pest Management Sci.*, v.57, p.380-385, 2001.
- ⁵⁶ CHO, Y.; CHOI, W. *Visible Light-Induced Reactions of Humic Acids on TiO₂*, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v.148, p.129-135, 2002.
- ⁵⁷ MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G. *On the Interaction Mechanisms of Atrazine and Hydroxyatrazine with Humic Substances*, *J. Environ. Qual.*, v.30, p.520-525, 2001.
- ⁵⁸ SPOSITO, G.; MARTIN-NETO, L.; YOUNG, A. *Atrazine Complexation by Soil Humic Acids*, *J. Environ. Qual.*, Madison, v.25, n.6, p.1203-1209, 1996.
- ⁵⁹ GENNARI, M.; NÈGRE, M.; VINDROLA, D. *Adsorption of the Herbicides Imazapyr, Imazethapyr and Imazaquin on Soil and Humic Acids*, *J. Environ. Sci. Health B*, v.33, n.5, p.547-567, 1998.
- ⁶⁰ PICCOLO, A.; *The Supramolecular Structure of Humic Substances*, *Soil Sci.*, v.166, n.11, p.810-832, 2001.
- ⁶¹ KOCHANY, J.; BOLTON, J. R. *Mechanism of Photodegradation of Aqueous Organic Pollutants. 1. EPR Spin-Trapping Technique for the Determination of ·OH*

Radical Rate Constants in the Photooxidation of Chlorophenols Following the Photolysis of H₂O₂, J. Phys. Chem., v.95, p.5116-5120, 1991.

⁶² VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A. *Electroanalytical Determination of the Herbicide Atrazine in Natural Waters*, Int. J. Environ. Anal. Chem., v.62, n.1, p.65-76, 1996.

⁶³ SPARK, K. M.; SWIFT, R. S. *Investigation of the Interaction Between Pesticides and Humic Substances Using Fluorescence Spectroscopy*, The Sci. Of Total Environ., v.152, p.9-17, 1994.

⁶⁴ Poluentes Orgânicos Persistentes, em: www.escolasverdes.org.br. Escola Superior de Biotecnologia – Grupo de Estudos Ambientais, Porto - Portugal.

⁶⁵ VANNI, A.; GAMBERINI, R.; CALABRIA, A.; NAPPI, P. *Determination and Identification of Metabolites of the Fungicides Iprodione and Procymidone in Compost*, Chemosphere, v.41, p.1431-1439, 2000.

⁶⁶ HOULIHAN, J.; WILER, R. “*Into the mouths of babes*”, Environ. Work Group, July 1999.

⁶⁷ KOLPIN, D. W.; THURMAN, E. M.; LINHART, S. M. *The Environmental Occurrence of Herbicides: The Importance of Degradates in Ground Water*, Environ. Contamin. Toxicol., v.35, p.385-390, 1998.

⁶⁸ JUNG, Y. K.; PARK, S. B. *Anatase-phase Titania: Preparation by Embedding Silica and Photocatalytic Activity for the Decomposition of Trichloroethylene*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., v.127, p.117-122, 1999.

⁶⁹ KONONOVA, M. M. *Soil organic matter: its nature, its role in soil formation and in soil fertility*, Oxford, Pergamon Press, 1966..

⁷⁰ SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. *A state-of-the-art structural concept for humic substances*, Naturwissenschaften, v.80, p.29-30, 1993.

⁷¹ SEIN Jr., L.T.; VARNUM, J.M.; JANSEN, S.A. *Conformational modeling of a new building block of humic acid: Approaches to the lowest energy conformer*, Environm. Sci. Technol., v.33, p.546-552, 1999.

- ⁷² KAMIYA, K.; KAMEYAMA, K. *Effects of Selected Metal Ions on Photodegradation of Organophosphorus Pesticides Sensitized by Humic Acids*. *Chemosphere*, v.45, p.231-235, 2001.
- ⁷³ MMINERO, C.; PRAMAURO, E.; PELIZZETTI, E. *Photosensitized Transformations of Atrazine Under Simulated Sunlight in Aqueous Humic Acid Solution*, *Chemosphere*, v.24, n.11, p.1597-1606, 1992.
- ⁷⁴ CARVALHO, Eduarda Regina. *Estudos da formação de trihalometanos a partir de substâncias húmicas aquáticas tratadas com cloro e dióxido de cloro*. São Carlos, 2003. Tese (Doutorado) - USP- Universidade de São Paulo, 192p.
- ⁷⁵ IHSS – International Humic Substances Society home page: www.ihss.gatech.edu
- ⁷⁶ REGITANO, J. B.; ALEONI, L. R. F.; VIDAL-TORRADO, P.; CASAGRANDE, J. C.; TORNISIELO, V. L. *Imazaquin Sorption in Highly Weathered Tropical Soils*, *J. Environ. Qual.*, v.29, n.3, p.894-900, 2000
- ⁷⁷ DAVYDOV, A. S. *Quantum Mechanics*. Pergamon Press. USA. 1968.
- ⁷⁸ COHEN-TANOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. *Quantum Mechanics – vol. 1*. John Wiley & Sons, Paris, 1977.
- ⁷⁹ MUELLER, T. C.; MOORMAN, T. B.; LOCKE, M. A. *Detection of Herbicides Using Fluorescence Spectroscopy*, *Weed Sci.*, v.40, p.270-274, 1992.
- ⁸⁰ SPARK, K. M.; SWIFT, R. S. *Investigation of the Interaction Between Pesticides and Humic Substances Using Fluorescence Spectroscopy*, *the Sci. Total Environ.*, v.152, p.9-17, 1994.
- ⁸¹ OLSON, B. M. *The Use of Fluorescence Spectroscopy to Study Herbicide-Humic Acid Interactions: Preliminary Observations*, *Can. J. Soil Sci.*, v.70, p.515-518, 1990.
- ⁸² FLATO, J. B. *The renaissance in polarographic and voltammetric analysis*, *Anal. Chem.*, v.44, n.11, p.75-87, 1972.
- ⁸³ BOND, A.M. *Modern Polarographic Methods In Analytical Chemistry*. New York, Marcel Dekker Inc., 1980

- ⁸⁴ BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals And Applications*. New York, John Wiley & Sons, 1980.
- ⁸⁵ Zhiru Ma, Zhao, B.; Yuan, Z., *Application of Electrochemical and Spin-Trapping Techniques in Investigation of Hydroxyl Radicals*, Anal. Chimica Acta, v.389, p.213-218 1999.
- ⁸⁶ WERTZ, J.E.; BOLTON, J.R. *Electron Spin Resonance*. New York, Mc Graw Hill, 1972.
- ⁸⁷ PRYOR, W. A. *Free Radical in Biology*, Academic Press, Inc., 1980.
- ⁸⁸ ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Dover Publications, INC – New York (1986).
- ⁸⁹ REIF, F., *Fundamentals Of Statistical And Thermal Physics*, Mcgraw-Hill, New York, 1969.
- ⁹⁰ TIPLER, P. A., *Física para cientistas e engenheiros*, vol. 2., 4ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2000.
- ⁹¹ LLOYD, R. V.; HANNA, P. M.; MASON, R. P. *The Origin of Hydroxyl Radical Oxygen in the Fenton Reaction*, Free Radical Biol. Med., v.22, n.5, p.885-888. 1997.
- ⁹² MORELLI, R; BELLOBONO, I. R.; CHIODAROLI, C. M. & ALBORGHETTI, S. *EPR Spin-Trapping of Hydroxyl Radicals onto Photocatalytic Membranes Immobilizing Titanium Dioxide, and Spin Adduct Competition, as a Probe of Reactivity with Aqueous Organic Micropollutants*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., v.112, p.271-276, 1998.
- ⁹³ MADDEN, K. P.; TANIGUCHI, H. *The Role fo the DMPO-Hydrated Electron Spin Adduct in DMPO·OH Spin Trapping*, Free Radical Biol. Med.. v.30, n.12, p.1374-1380, 2001.
- ⁹⁴ ALEGRÍA, A. E.; FERRER, A.; SANTIAGO, G.; SEPÚLVEDA, E.; FLORES, W. *Photochemistry of Water-Soluble Quinones. production of the Hydroxyl Radical. Singlet Oxygen and the Superoxide Ion*, J. Photchem. Photobiol. A: Chem., v.127, p.57-65 1999.

-
- ⁹⁵ ACERO, J. L.; STEMMLER, K.; VON GUNTEN, U. *Degradation Kinetics of Atrazine and Its Degradation Products with Ozone and OH Radicals: A Predictive Tool for Drinking Water Treatment*, Environ. Sci. Technol., v.34, p.591-597, 2000.
- ⁹⁶ NÉLIEU, S.; KERHOAS, L.; EINHORN, J. *Degradation of Atrazine into Ammeline by Combined Ozone / Hydrogen Peroxide Treatment in Water*, Environ. Sci. Technol., v.34, p.430-437, 2000.
- ⁹⁷ GOUTAILLER, G.; VALETTE, J. C.; GUILLARD, C.; PAÏSSÉ, O.; FAURE, R. *Photocatalysed Degradation of Cyromazine in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: Comparison with Photolysis*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., v.141, p.79-84, 2001.
- ⁹⁸ VAUGHAN, P. P.; BLOUGH, N. V., *Photochemical Formation of Hydroxyl Radical by Constituents of Natural Waters*, Environ. Sci. Technol., v.32, p.2947-2953, 1998.
- ⁹⁹ WESTERHOFF, P.; AIKEN, G.; AMY, G.; DEBROUX, J., *Relationships Between the Structure of Natural Organic Matter and Its Reactivity Towards Molecular Ozone and Hydroxyl Radicals*, Wat. Res., v.33, n.10, p.2265-2276, 1999.
- ¹⁰⁰ HAAG, R.; HOIGNÉ, J. *Photo-Sensitized Oxidation in Natural Waters Via OH Radicals*, Chemosphere, v.14, n.11/12, p.1659-1671, 2001.
- ¹⁰¹ HAAG, R.; YAO, C. C., *Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants*, Environ. Sci. Technol., v.26, p.1005-1013, 1992.
- ¹⁰² RODÍGUEZ, S. M.; RICHTER, C.; GÁLVEZ, J. B.; VINCENT, M. *Photocatalytic Degradation of Industrial Residual Waters*, Solar Energy, v.56, n.5, p.401 – 410, 1996.
- ¹⁰³ VIDAL, A. *Developments in Solar Photocatalysis for Water Purification*, Chemosphere, v.36, n.12, p.2593-2606, 1998.