

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA**

**APLICAÇÕES DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E OILAROGRÁFICAS
PARA CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DO HÚMUS COM
O HERBICIDA ATRAZINA**

MARCELO LUIZ SIMÕES

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Aplicada"

Orientador: Dr. Ladislau Martin Neto

São Carlos – São Paulo
1999

OK

USP/IFSC/SBI



8-2-001307

Simões, Marcelo Luiz

“Aplicações de técnicas espectroscópicas e polarográficas para caracterização e avaliação da reatividade do húmus com o herbicida atrazina”/ Marcelo Luiz Simões – São Carlos, 1999

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 1999

Área: Física Aplicada

Dr. Ladislau Martin Neto


1. Técnicas Espectroscópicas. 2. Reatividade do húmus. 3. Herbicida .

I. Título

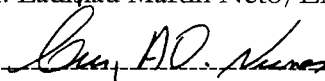


MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE MARCELO LUIZ SIMÕES APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO
PAULO, EM 16 DE DEZEMBRO DE 1999.


COMISSÃO JULGADORA:



Dr. Ladislau Martin Neto/EMBRAPA



Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes/IFSC/USP



Prof. Dr. Oswaldo Basfa Filho/FFCLRP/USP

A Deus e a sua infinita bondade

***Ofereço, de coração, esta Tese de Mestrado aos meus pais,
para os quais devo tudo o que aprendi sobre a vida,
ressaltando, o caráter e a humildade.***

***À minha mãe, Maria Nunes Simões e a meu pai, Benedito Luiz
Simões Filho.***

AGRADECIMENTOS

É impossível citar todas as pessoas que auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho, peço desculpas a essas que, por um acaso, não foram citadas abaixo. Algumas foram essenciais e, sem elas tudo teria sido muito mais difícil. A elas minha eterna gratidão.

Ao orientador e pesquisador, Dr. Ladislau Martin Neto, pela orientação e amizade.

Ao Prof. Dr. Sérgio Mascarenhas pelo incentivo nos estudos.

Ao Dr. Paulo Estevão Cruvinel, chefe da Embrapa Instrumentação Agropecuária, pela amizade, infraestrutura cedida e por permitir conciliar minhas atividades do dia a dia na Embrapa Instrumentação Agropecuária e a realização deste trabalho.

Ao Dr. Silvio Crestana, pela amizade, infraestrutura cedida, durante o período que foi chefe da Embrapa Instrumentação e, por permitir conciliar minhas atividades do dia a dia na Embrapa Instrumentação Agropecuária durante a graduação e a realização deste trabalho. Além das cartas de apresentação para ingresso no mestrado e doutorado.

Ao IFSC/USP, ao Curso de Pós-Graduação em Física Aplicada, a todos os professores e técnicos, pelo apoio institucional e as facilidades oferecidas.

As secretárias da Pós-Graduação.

A Dra. Débora M.B.P. Milori, pelo auxílio nas medidas de fotodegradação.

Ao Prof. Dr. Vanderlei Bagnato/IFSC e Prof. Dr. Máximo Li/IFSC por permitir o uso do laboratório de Ótica.

Ao Prof. Dr. Otaciro Rangel/IFSC pelo uso do espectrômetro de EPR e liofilizador e aos seus funcionários Bel e Beto pela ajuda.

Ao Dr. Sergio Spindola/IQSC por permitir o uso do equipamento polarográfico.

Ao Dr. Egidio Kozen/Embrapa Milho e Sorgo e Dr. Mario Sergio/UNESP-Botucatu pelas amostras de húmus.

Ao Ednaldo e Odemilson, pela amizade e ajuda na correção dos textos.

As bibliotecárias da Embrapa Instrumentação Agropecuária Janis e Vera pelos serviços oferecidos pela biblioteca.

A Perla, pela ajuda nas referências.

A Gislaine, pelo amor e alegria nos momentos de descontração.

Ao futuro Dr. Sérgio Saab pela amizade e auxílio nas medidas de EPR.

Ao Renê pela ajuda no laboratório.

Ao Valentim e Formiga pela confecção das figuras.

Ao Carlos do IQSC/USP pelas análises elementares.

A todos os orientados e bolsistas pela amizade que criamos devido ao algo em comum.

Enfim, a todos os colegas que no dia a dia, no trabalho ou na Universidade, me ajudaram, se não com ações com gestos e exemplos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 - Necessidade de Padronização para Qualificação dos Produtos de Vermicompostagem	1
1.2 - Utilização de Produtos de Vermicompostagem para Descontaminação Ambiental	5
2 REVISÃO DE LITERATURA	11
2.1 - O Herbicida Atrazina (AT)	11
2.2 - Possíveis Formas de Degradação e Sorção da Atrazina (AT)	13
2.2.1 - Degradação Química - Via Hidrólise Ácida e Básica	13
2.2.2 - Uso de Radiação Ultravioleta (UV) como método para Descontaminação Ambiental - Fotodegradação da Atrazina (AT)	14
2.2.3 - Mecanismos de Sorção da Atrazina (AT) por Substâncias Húmicas do Solo (S.H.'s)	16
2.2.3.1 - Ligação Covalente	18
2.2.3.2 - Ligação Iônica	19
2.2.3.3 - Transferência de Carga	20
2.2.3.4 - Ligação por Ponte de Hidrogênio (H)	23
2.2.3.5 - Forças de van der Waals ou Forças de Dipolo Induzido	25
2.2.3.6 - Sorção Hidrofóbica ou Interação Hidrofóbica	26
2.3 - Matéria Orgânica do Solo (MOS)	27
2.3.1 - Estabilidade da Matéria Orgânica do Solo (MOS)	28
2.3.2 - O Húmus de <i>Lumbricus terrestris</i> ou Vermicomposto	30
2.3.3 - Determinação do Grau de Humificação do Húmus a partir do Nível de Radicais Livres Semiquinona utilizando Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	34

3 DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS	37
3.1 - Instrumentação Utilizada para Medidas de Degradação, Fotodegradação, Sorção da Atrazina (AT) e Quantificação de Radicais Livres Semiquinona	37
3.2 - Fundamentos Teóricos das Técnicas	38
3.2.1 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	38
3.2.2 - Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	44
3.2.3 - Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)	47
3.2.4 - Polarografia de Pulso Diferencial (PPD)	51
4 MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 - Materiais Utilizados	56
4.1.1 - Solução Aquosa de Atrazina (AT)	56
4.1.2 - Sobre os Húmus Utilizados	56
4.2 - Metodologias Utilizadas	59
4.2.1 - Caracterização dos Húmus	59
4.2.1.1 - Análise Elementar	59
4.2.1.2 - Determinação do Teor de Cinzas	60
4.2.1.3 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	61
4.2.1.4 - Determinação do Nível de Radicais Livres Semiquinona por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	62
4.2.2 - Metodologia para Medidas de Degradação da Atrazina (AT)	64
4.2.2.1 - Degradação Química da Atrazina (AT) em Presença de Húmus	64
4.2.2.2 - Fotodegradação da Atrazina (AT) em presença de húmus	65
4.2.3 - Metodologia para Determinação da Sorção e Mecanismos de Reação da Atrazina (AT) com o Húmus	68
4.2.3.1 - Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)	69

4.2.3.2 - Polarografia de Pulso Diferencial (PPD)	69
4.2.3.3 - Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	70
4.2.3.4 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	70
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
5.1 - Caracterização dos Húmus	72
5.1.1 - Análise Elementar e Teor de Cinzas	72
5.1.2 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	74
5.1.3 - Determinação do Nível de Radicais Livres Semiquinona por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	78
5.2 - Degradação e Fotodegradação da Atrazina (AT)	87
5.2.1 - Degradação Química da Atrazina (AT) em Presença de Húmus	87
5.2.2 - Fotodegradação da Atrazina (AT) em presença de húmus	96
5.3 - Sorção da Atrazina (AT) pelo Húmus	114
6 CONCLUSÕES	126
6.1 - Características dos Húmus Analisados	126
6.2 - Parâmetros para Avaliação de Qualidade de Húmus - Grau de Humificação Determinado pelo Nível de Radicais Livres Semiquinona	126
6.3 - Degradação Química e Fotodegradação da Atrazina (AT) em Presença de Húmus	127
6.4 - Sorção da Atrazina (AT) pelo Húmus	128
7 PROPOSTAS PARA CONTINUAÇÃO DOS TRABALHOS	130
7.1 - Avaliação de Qualidade de Húmus	130
7.2 - Fotodegradação da Atrazina (AT)	130
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural plana da molécula do herbicida AT (Khan, 1980).

Figura 2 - Variação do coeficiente de sorção K_d da Atrazina (AT) com o teor de matéria orgânica de solos (MOS): • presença de minerais de argila 2:1 e * presença somente de minerais de argila 1:1 (Vaz, 1994).

Figura 3 - Formação de um radical intermediário do herbicida 2,4-D e reação com o radical semiquinona com incorporação na molécula da substância húmica (S.H.), na presença de enzimas específicas (Senesi, 1992).

Figura 4 - Possibilidades de ligações iônicas entre grupos específicos de Substâncias Húmicas do Solo (S.H.'s) e herbicidas do grupo s-triazinas.

Figura 5 - Complexação de s-triazina com uma *p*-benzoquinona. Um herbicida s-triazina é ligado à Matéria Orgânica do Solo (MOS) via mecanismo de transferência de carga.

Figura 6 - Sorção da Atrazina (AT) via ponte de Hidrogênio (H). Grupo carboxílico (COOH) da Matéria Orgânica do Solo (MOS) ligado aos nitrogênios do anel do herbicida.

Figura 7 - Estrutura esquemática proposta para ácido húmico (AH) mostrando os diversos grupos funcionais, estruturas aromáticas e alifáticas (Schulten & Schnitzer, 1993).

Figura 8 - Estrutura química da semiquinona em equilíbrio com as formas quinona (I) e hidroquinona (II).

Figura 9 - Partícula de spin $s = \frac{1}{2}$ sujeita a um campo magnético estático H_0 na direção \vec{z} . Em (a) o spin alinha-se a favor do campo com projeção $S_z = + \frac{1}{2} \hbar$ e em (b) o spin alinha-se contrário ao campo, com projeção $S_z = - \frac{1}{2} \hbar$.

Figura - 10 a) Efeito Zeeman: desdobramento dos níveis de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnético; b) forma da linha de absorção de energia do campo de microondas; c) primeira derivada da linha de absorção.

Figura 11 - Tipos de vibrações moleculares. Nota: (+) indica o movimento perpendicular à página em direção ao leitor e (-) indica o movimento perpendicular à página em direção oposta (Skoog *et al.*, 1992). Em a) estão os estiramentos simétricos e assimétricos, e em b) as vibrações de deformação angular.

Figura 12 - Representação esquemática do interferômetro de Michelson. 1-fonte de luz. 2-espelho fixo. 3-divisor de feixe. 4-espelho móvel. 5-detector. 6-interferograma. 7-cálculo da transformada de Fourier sobre o interferograma. 8-espectro de infravermelho. A amostra é colocada entre o divisor de feixe (3) e o detector (5).

Figura 13 - Níveis de energia de uma molécula pequena. As transições correspondem aos espectros eletrônicos (e), vibracionais (v) e rotacionais (r) (Adaptado de Cantor & Schimmel, 1980).

Figura 14 - Diagramas esquemáticos de experimentos espectroscópicos. a) para medidas de absorção de luz e b) para espectroscopia de diferença (Adaptado de Cantor & Schimmel, 1980).

Figura 15 - Diagrama dos níveis de energia de orbitais moleculares e possíveis transições entre os orbitais (Adaptado de Cantor & Schimmel, 1980).

Figura 16 - Esquema de uma cela polarográfica de 3 (três) eletrodos (Vaz, 1994).

Figura 17 - Espectro de FTIR do húmus (amostra 8) *in natura*. Obtido em pastilha de KBr (3 mg húmus/100 mg KBr).

Figura 18 - Espectro de FTIR do húmus (amostra 8) *in natura*, após tratamento com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para remoção da fração orgânica. Obtido em pastilha de KBr (3 mg de amostra/ 100 mg KBr).

Figura 19 - Espectro de EPR de húmus (amostra 9). Condições experimentais utilizadas: Campo central (H₀): 3400 Gauss; amplitude de modulação: 2,0 Gauss; frequência (ν): 9,511 GHz; potência microondas: 2 mW; temperatura ambiente.

Figura 20 - Concentração de radicais livres semiquinona em função do Teor de Cinzas e do Teor Carbono.

Figura 21 - Espectros de EPR de húmus. Condições experimentais utilizadas: Campo central (H_0): 3400 Gauss; amplitude de modulação: 2,0 Gauss; frequência (ν): 9,511 GHz; potência microondas: 2 mW; temperatura ambiente. (a) sinal detectado da amostra 8 e (b) sinal detectado da amostra 10 sem boa linha de base, indicando a presença de elevada quantidade de íons metálicos.

Figura 22 - Espectros de EPR dos húmus com varredura do campo magnético de 0 a 5000 Gauss. (a) amostra 8 onde se observa o sinal do radical livre semiquinona em torno de 3500 Gauss (b) amostra 10 onde não é possível observar o sinal do semiquinona devido ao alargamento da linha espectral causado pela interação dipolar, indicando presença de elevada concentração de íons metálicos (Fe^{+3}).

Figura 23 - Hidrólise da Atrazina (AT) formando a Hidroxi-Atrazina (OH-AT), devido ao ataque nucleofílico, em meio ácido.

Figura 24 - Espectros de UV-Visível da solução de Atrazina (AT) (1 mg.L^{-1}) com húmus (600 mg.L^{-1}) para $\text{pH}=2,0$ após 33 (trinta e três) dias de contato. Observa-se a redução da banda AT (máximo em 223 nm) e o aparecimento da banda da hidroxi-atrazina (OH-AT) (máximo em 240 nm).

Figura 25 – Porcentagem de Atrazina (AT) degradada em função do pH, na presença do húmus e após 4 (quatro) dias de contato, conforme detectado pela espectroscopia de UV-Visível.

Figura 26 - 1ª derivada dos espectros de UV-Visível da solução de Atrazina (AT) (1 mg.L^{-1}) com húmus (600 mg.L^{-1}) para $\text{pH}=4,0$. Medidas feitas no dia 0 (zero) e após 33 (trinta e três) dias de contato quando começa a surgir a banda referente a Hidroxi-Atrazina(OH-AT).

Figura 27 - Provável mecanismo de reação entre o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) e a molécula da Atrazina (AT).

Figura 28 - Espectros de UV-Visível da solução aquosa de Atrazina (AT) (6 mg.L^{-1}) irradiada pela fonte de radiação UV (lâmpada de mercúrio/xenônio – 570 mW) para diferentes tempos de exposição. (a) solução sem a presença de húmus e (b) com húmus (600 mg.L^{-1}).

Figura 29 - Variação da concentração da Atrazina (AT) como função do tempo de exposição à radiação UV.

Figura 30 - Percentual de Atrazina (AT) fotodegradada como função do tempo de exposição à radiação UV.

Figura 31 - Espectros de UV-Visível da solução aquosa de Atrazina (AT) (6 mg.L^{-1}) irradiada pela fonte de radiação UV (lâmpada de mercúrio/xenônio) durante 30 (trinta) minutos para diferentes valores de potência. (a) solução sem a presença de húmus e (b) com húmus (600 mg.L^{-1}).

Figura 32 - Variação da concentração da Atrazina (AT) na presença e ausência de húmus como função do valor de potência luminosa da radiação UV. As amostras foram irradiadas durante 30 (trinta) minutos.

Figura 33 - Percentual de Atrazina (AT) fotodegradada na presença e ausência de húmus como função da potência da radiação UV. As amostras foram irradiadas durante 30 (trinta) minutos.

Figura 34 - Espectros de UV-Visível da solução aquosa de Atrazina (AT) (6 mg.L^{-1}) com diferentes concentrações de húmus, irradiada por uma fonte de radiação UV (lâmpada de mercúrio/xenônio – 570 mW) por um período de 1 (uma) hora.

Figura 35 - Variação da concentração de Atrazina (AT) depois de 1 (uma) hora de exposição à radiação UV (lâmpada de mercúrio/xenônio) em função da concentração de húmus. A concentração inicial da AT (não irradiada) foi de 6 mg.L^{-1} .

Figura 36 - Percentual de Atrazina (AT) fotodegradada como função da variação de concentração de húmus. As amostras foram irradiadas durante 1 (uma) hora.

Figura 37 - Polarogramas de pulso diferencial da solução de Atrazina (AT) ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$) com húmus (30 mg.L^{-1}) para pH's 2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 10,0. Medidas feitas no dia 0 (zero) e após 4 (quatro) dias de contato.

Figura 38 - Porcentagem de Atrazina (AT) que não foi detectada, como função do pH, após 4 (quatro) dias de contato, em solução com húmus, conforme dados polarográficos.

Figura 39 - Porcentagem de Atrazina (AT) sorvida em presença do húmus em função do pH após 4 (quatro) dias de contato.

Figura 40 - Concentração de radicais livres em função do pH para amostras de húmus e húmus + Atrazina, após 4 (quatro) dias de contato.

Figura 41 - Espectros de FTIR de amostras de Atrazina (AT) com e sem a presença de húmus para diferentes pH's, após 4 (quatro) dias de contato.

Figura 42 - Espectro de FTIR da Atrazina (AT) (Martin-Neto *et al.*, 1994).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição e tempo de compostagem dos húmus analisados.

Tabela 2 - Análise elementar, Razão C/N e o Teor de Cinzas dos húmus.

Tabela 3 - Principais bandas de vibração* no Infravermelho encontradas nas S.H.'s.

Tabela 4 - Concentração de radicais livres semiquinona por grama de amostra e por grama de carbono (C), obtida por EPR.

Tabela 5 - Monitoramento, por UV-Visível, das bandas da Atrazina (AT) em 223 nm e da Hidroxi-Atrazina (OH-AT), em soluções com húmus e com ácido húmico (AH) extraído de solo brasileiro.

Tabela 6 - Constantes típicas do processo de fotodegradação da Atrazina (AT) como função do tempo de irradiação de luz UV.

Tabela 7 - Constantes típicas do processo de fotodegradação da Atrazina (AT) como função da potência da radiação.

Tabela 8 - Concentração de radicais livres por grama de amostra. Após 4 (quatro) dias de reação, o conteúdo de radicais livres é comparado entre as amostras de húmus e AT + húmus.

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Absorbância
AF	Ácido Fúlvico
AH	Ácido Húmico
AT	Atrazina
C	Carbono
COO ⁻	Grupo Carboxilato
COOH	Grupo Carboxílico
EPR	Ressonância Paramagnética Eletrônica
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
H	Hidrogênio
MOS	Matéria Orgânica do Solo
·OH	Radical Hidroxil
OH-AT	Hidroxi-Atrazina
PPD	Polarografia de Pulso Diferencial
S.H.'s	Substâncias Húmicas do Solo
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Absorção Eletrônica no Ultravioleta e Visível

RESUMO

Uma alternativa para o destino dos resíduos urbanos é a reciclagem através da compostagem e vermicompostagem (produção de húmus). A falta de padrão de qualidade destes materiais tem prejudicado o desenvolvimento dessa alternativa, tendo prejuízos, produtores e consumidores. Neste trabalho procurou-se parâmetros que pudessem ser utilizados para padronização. Por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) as amostras com nível de radicais livres semiquinona de 10^{17} spin/g de amostra e 10^{18} spin/g de carbono, ou superior, indicaram melhor qualidade do produto, no que se refere ao grau de humificação.

Com o objetivo de avaliar o potencial de sorção do húmus e seu possível efeito catalítico na degradação e fotodegradação do herbicida Atrazina (AT), realizou-se vários experimentos. Resultados de espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) mostraram que, para pH's próximos do pKa da AT (1,68) o húmus possui similar efeito catalítico que ácidos húmicos e fúlvicos na degradação da AT. Em pH neutro não foi observado degradação da AT, mesmo para altas concentrações de húmus e longos períodos de interação (262 dias). A partir de dados de Polarografia de Pulso Diferencial (PPD) em conjunto com dados de UV-Vis, observou-se uma curva de sorção da AT com máximo (20%) em torno de pH 4,0, decaindo para menos de 5% de sorção para os demais pH's utilizados (2,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 10,0). Dados de EPR não mostraram reações de transferência de elétrons entre a AT e o húmus. Assim, considerando a forma da curva de sorção, observada por PPD, o mecanismo de reação mais importante entre a AT e o húmus é via ligação hidrofóbica.

Experimentos de fotodegradação da AT com luz UV-Vis (300-450 nm) mostraram maior eficiência no processo quando da presença do húmus. Isto ocorreu, provavelmente, devido à ação de agentes fotooxidantes da AT, formados a partir do húmus excitado pela radiação UV. Observou-se também, uma dependência com a concentração de húmus, sendo que, dentro do intervalo de 10 a 1800 mg.L^{-1} houve maior fotodegradação da AT para valores em torno de 300 mg.L^{-1} .

ABSTRACT

One alternative to disposal of urban residues is recycling through composts and earthworm composts (humus production). The absence of a quality standard of these materials however brings limitations to commercial development with damage to producers and consumers. In this work was proposed a strategic parameter to be used as standard. From Electron Paramagnetic Resonance (EPR) analysis samples of humus with level semiquinone free radicals of 10^{17} spin/g of sample and 10^{18} spin/g of carbon, or higher, indicated good quality of product, with adequate humification degree.

Also were studied mechanisms of interaction between humus and the herbicide Atrazine (AT). The proposal was evaluate potential of AT sorption by humus and possible catalytic effect in the degradation and photodegradation of this herbicide. Data from Ultraviolet and Visible Spectroscopy (UV-Vis) showed that for pH's close to AT pKa (1.68) the humus showed catalytic effect in degradation of AT similar as those observed in literature with purified humic and fulvic acids. However for neutral pH's AT degradation was not observed even in the presence of high humus concentrations and long periods of interaction (262 days). Using Differential Pulse Polarography (DPP), combined with data of UV-Vis Spectroscopy, an AT sorption curve on humus was obtained showing a maximum value of 20%, around pH 4.0, decreasing for less than 5% of sorption for other pH's analyzed (2.0; 6.0; 7.0; 8.0 and 10.0). Data from EPR gave no evidence of electron transfer reaction. So from the kind of sorption curve, obtained by DPP, the major mechanism of reaction between AT and humus was suggested to be hydrophobic bonding.

Experiments of AT photodegradation using UV-Vis light (300-450 nm) showed larger efficiency of the process in the presence of the humus. This occurred probably due action of photo-oxidants on AT, originated from excitation of humus by the UV radiation. It was also observed, dependence with the humus concentration, and in the range 10 to 1800 mg.L⁻¹ there was larger photodegradation of the AT for values around 300 mg.L⁻¹.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Necessidade de Padronização para Qualificação dos Produtos de Vermicompostagem

Toda atividade humana resulta em produção de resíduos orgânicos e inorgânicos. O crescimento da população, associado ao crescimento industrial e ao aumento não planejado de resíduos, tem sido fatores provocadores do desequilíbrio e da degradação do meio ambiente. No Brasil estima-se que a produção per capita de lixo doméstico seja de 0,5 Kg/habitante para cidades menores que 100.000 habitantes e de 0,7 Kg/habitante para cidades maiores que 100.000 habitantes. Os resíduos sólidos, semilíquidos, líquidos e gasosos, os quais muitas vezes contêm quantidades apreciáveis de substâncias tóxicas têm provocado a contaminação de águas, do ar e do solo.

As opções utilizadas para o descarte de resíduos urbanos são várias, destacando-se a simples deposição em aterros sanitários, a incineração, o bombeamento para os oceanos e a descarga em rios. Contudo, estas alternativas não são indicadas sob a ótica ambiental e, no Brasil, mais de 70% dos resíduos

urbanos é deixado a céu aberto sem nenhum tratamento (Embrapa, 1996).

A deposição de resíduos em aterros sanitários tem alto custo de manutenção, necessidade de grandes áreas e exalação de odor desagradável, que são fatores extremamente problemáticos nos grandes centros urbanos.

A incineração apresenta restrições, pois, além de resultar em poluição atmosférica, não é viável economicamente, por necessitar de grande quantidade de energia e de filtros especiais para a retenção dos gases tóxicos produzidos (apud Melo, 1997).

O lançamento nos oceanos causa graves problemas ambientais, e tornou-se, por exemplo, proibido pela legislação Norte Americana a partir de 1981 (apud Melo, 1997). A descarga direta nos rios causa inconvenientes de ordem estética, odores desagradáveis, aumento da turgidez das águas, morte de peixes, assoreamento e introdução de bactérias patogênicas no sistema, com conseqüente encarecimento dos processos de tratamento de água.

Por outro lado, grande parte dos resíduos urbanos pode ser uma fonte de nutrientes e matéria orgânica. A reciclagem através da compostagem e vermicompostagem (produção de húmus) destes resíduos é uma alternativa que minimiza a ocorrência dos descartes de resíduos prejudiciais ao meio

ambiente com o depósito em aterros, incineração e descarga em oceanos e rios.

A vermicompostagem, na sua grande maioria, é feita apenas com esterco de bovinos por uma questão de tradição e por desconhecimento das características físicas e químicas de outros resíduos. Vários fatores, além da diminuição de descartes de resíduos, fazem dessa alternativa uma excelente opção, por exemplo:

- um novo material para aumentar a fertilidade dos solos intensivamente cultivados;
- a necessidade de restaurar a matéria orgânica dos solos, melhorando as condições físicas, químicas e biológicas dos mesmos, entre outros.

Essa alternativa, além de solucionar, em parte, o problema dos resíduos urbanos, fez com que surgisse, uma nova oportunidade de negócio para o produtor rural e uma demanda do setor produtivo e dos consumidores por uma padronização, já que a falta de padrões de qualidade tem trazido problemas de ordem legal. Por exemplo, na revista **Globo Rural** de outubro de 1996, páginas 29-33, produtores que detêm um padrão de qualidade na produção do húmus, porém sem um aval científico, estão encontrando competidores que claramente adulteram seus produtos, incluindo a mistura de solo escuro ao material original, o qual não tem as propriedades desejadas. No Brasil, a padronização desses produtos ainda é incipiente. Por exemplo, a

presença de alguns íons metálicos, como de ferro, cobre, manganês, molibdênio e outros, que, em pequenas concentrações, tornam-se indispensáveis para o desenvolvimento da vida vegetal, e que os levou a serem qualificados como micronutrientes, se aplicados em altas concentrações tornam-se elementos tóxicos. Além disso, metais pesados tóxicos, como chumbo, mercúrio, cádmio e outros, sempre se constituirão em elementos tóxicos e também podem estar presentes nesses resíduos.

Um parâmetro que pode ser utilizado para qualificação do húmus é o seu grau de humificação. Esse parâmetro é uma característica intrínseca do produto e é medido a partir da quantificação de elétrons desemparelhados presentes nas amostras, denominados radicais livres semiquinona. Aqui se utiliza a Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) para tal quantificação. Essa técnica, além de determinar a concentração do radical semiquinona e conseqüente grau de humificação, detectará a presença de íons metálicos nas amostras, que pode ser um outro parâmetro para qualificação do húmus.

Então, visando estabelecer um padrão de qualidade do material produzido e preencher a lacuna por uma regulamentação mínima, este trabalho teve como objetivo obter e avaliar alguns indicativos que auxiliem na determinação de um padrão de qualidade do húmus com relação a seu grau humificação e presença de íons metálicos.

1.2 - Utilização de Produtos de Vermicompostagem para Descontaminação Ambiental

Desde a antigüidade, quando o homem iniciou as primeiras atividades agrícolas, cultivando plantas de uma mesma espécie ao seu redor, deu-se início também ao desenvolvimento das pragas e doenças. A preocupação com seu controle é, portanto, um problema tão antigo quanto à agricultura.

Segundo Newman (1979), os primeiros esforços para controlar quimicamente as pragas deram-se pelo uso de substâncias tóxicas de ocorrências naturais como mercúrio, enxofre e extratos de plantas como nicotina e piretro. Em meados de 1939, iniciou-se o uso de pesticidas sintéticos, quando foram descobertas as propriedades inseticidas do DDT. Atualmente, os pesticidas têm uma ampla utilização, incluindo herbicidas, inseticidas, acaricidas, nematocidas, raticidas, fungicidas e bactericidas.

Basicamente, na agricultura, os pesticidas são utilizados com três objetivos: obtenção de grandes produções com altas produtividades, boa qualidade dos produtos e redução do trabalho e de gastos com energia.

Apesar das vantagens com o uso de pesticidas, vários aspectos negativos e igualmente importantes, surgem da utilização disseminada desses produtos, como por exemplo: toxicidade pelo contato físico, permanência no solo por períodos

excessivamente longos, contaminação de águas superficiais, subterrâneas, entre outros.

Embora pareça paradoxal, tão importante quanto à eficácia e a durabilidade das propriedades tóxicas de um pesticida é o conhecimento de maneiras de degradá-lo. Há pelo menos duas décadas a comunidade científica ligada direta ou indiretamente à preservação ambiental, vem movendo esforços no sentido de ao menos minimizar os impactos ambientais acarretado pela quantidade crescente do uso de pesticidas. Os métodos de descontaminação ambiental têm sido objeto de interesse em vários países do Mundo (Berry *et al.*, 1993; Chan *et al.*, 1992; Hessler *et al.*, 1993; Kochany & Bolton, 1992; Senesi *et al.*, 1995; Sposito *et al.*, 1996). No Brasil, isso não deverá ser diferente considerando-se as preocupações da sociedade com relação à questão ambiental, juntamente com a atuação de órgãos fiscalizadores do governo (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais-IBAMA, Secretaria de Saneamento Básico do Estado de São Paulo-Sapesp, e outros). Além de que, começam a surgir as primeiras normas ambientais, particularmente a ISO 14000.

O herbicida Atrazina (AT) é um dos mais utilizados no Brasil e no mundo, e sua meia vida no solo tem variado de 45 dias a 5 anos (Wehtje *et al.*, 1981). Seu uso intensivo na agricultura e recalcitrância quanto à degradação tem levado ao acúmulo, no meio ambiente, de resíduos reportados em águas

de superfície e de sub-superfície, variando de 0,02 a 5,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Biradar *et al.*, 1995; Ritter *et al.*, 1994). Nos EUA o limite aceitável de contaminantes em água potável é de 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ segundo normas estabelecidas pela **U.S. Environmental Protection Agency** (USEPA) e na Europa é adotado limites máximos permissíveis de 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para um pesticida e 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para a soma de vários pesticidas (Klint *et al.*, 1993), sendo que na Alemanha a AT tem seu uso proibido desde 1991, devido às altas concentrações encontradas em águas de lençol freático (Hessler *et al.*, 1993).

A AT possui um grau de toxidez considerado médio, no entanto, em estudos recentes, foi avaliado seu efeito sobre células de ovário de "hamster" chinês. Os resultados mostraram um efeito carcinogênico da AT sobre as células de ovário de hamster chinês (Biradar & Rayburn; 1995), aumentando ainda mais as preocupações com seu amplo uso.

Tem sido mostrado que a sorção da AT está associada, principalmente, com a matéria orgânica contida no solo (MOS) (Barriuso *et al.*, 1992; Celis *et al.*, 1998; Piccolo *et al.*, 1998). Wang *et al.* (1990), em estudos da interação da AT com solos podzólicos da floresta Canadense e suas substâncias húmicas (S.H.'s), propôs mecanismos fracos de sorção, tais como ligação via ponte de hidrogênio (ou transferência de prótons) e ligação hidrofóbica. A formação de hidroxí-atrazina (OH-AT), que é o principal produto da degradação da AT e que não tem mais ação

fitotóxica, é acelerada na presença de solos, argilas e S.H.'s (Evangelou & Wang, 1993).

Os solos podem possuir características físicas e químicas distintas de acordo com a região em que se encontram, já que as condições climáticas é um fator de distinção. As pesquisas e as informações disponíveis a respeito da interação da AT com solos de características de países tropicais, como o Brasil, são extremamente limitadas, apesar deste herbicida ter seu uso bastante disseminado no país. Assim, este é um assunto com carência de resultados.

Neste trabalho realizou-se estudos sobre sorção, degradação e fotodegradação da AT em presença de produtos da vermicompostagem (húmus). A vermicompostagem é definida como a degradação biológica da matéria orgânica contida em resíduos agrícolas, urbanos e industriais, ocorrendo quando *Lumbricus terrestris* (minhoca) se alimentam e transformam esses materiais. Esse material contém um alto percentual de matéria orgânica e por isso pode se constituir em um excelente substrato para reagir e, possivelmente, transformar a molécula da AT.

Martin-Neto *et al.* (1994) e Traghetta (1997) realizaram estudos sobre os mecanismos de reação entre AH's e AF's extraídos de solos brasileiros com a AT. Nestes estudos também foram avaliados o efeito catalisador desses ácidos no processo de degradação e o potencial de sorção sobre o herbicida AT. Os

resultados mostraram que o efeito catalisador na degradação é devido ao estabelecimento de pontes de hidrogênio entre as S.H's e a AT. Para sorção observou-se mecanismos de transferência de prótons e interação hidrofóbica, e não se observou de mecanismos de transferência de elétrons. Apesar da observada reatividade desses ácidos com a AT, uma descontaminação ambiental em larga escala é inviável devido ao fato de que os solos passam por um processo químico para obtenção dos ácidos. Este processo químico; que tem como objetivo fazer com que o produto final seja somente a fração orgânica do solo, ou seja, AH's e AF's, é complexo e custoso. Daí sua inviabilização em uma descontaminação ambiental em larga escala. Diferentemente, os húmus por possuírem um considerável percentual de matéria orgânica, mesmo sem tratamento químico, podem ser aplicados diretamente ao solo ou a água, além de que, possuem intensa ação de microorganismos que podem causar a biodegradação do herbicida.

O objetivo desse atual trabalho foi avaliar o efeito catalítico do húmus na degradação e fotodegradação da AT e seu potencial de sorção do herbicida. Os experimentos foram realizados em condições controladas de laboratório, mas similares as normalmente encontradas nos solos e águas de regiões tropicais. Para isso foram utilizadas técnicas espectroscópicas: EPR, Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Absorção Eletrônica no Ultravioleta e Visível

(UV-Vis) e polarográfica: Polarografia de Pulso Diferencial (PPD).

O trabalho realizado nesta tese foi dividido da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura, onde consta dados sobre o herbicida AT, tipos de interação entre ele e S.H.'s, e o uso de radiação ultravioleta como método de descontaminação ambiental. Há também, uma introdução sobre o assunto matéria orgânica, sua estabilidade estrutural e produtos de compostagem e vermicompostagem. O capítulo 3 traz uma descrição das técnicas utilizadas neste trabalho além do conteúdo teórico envolvido em cada uma delas. Uma descrição de como são preparadas as amostras e como foram realizadas as medidas, é dada no capítulo 4. O capítulo 5 traz os resultados e discussões de todos os experimentos realizados neste trabalho, e contém todas as figuras e tabelas referentes a estes experimentos. No capítulo 6 estão as conclusões sobre os resultados obtidos. Finalmente, o capítulo 7 apresenta propostas de trabalhos futuros que poderão dar continuidade ao presente trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DE LITERATURA

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - O Herbicida Atrazina (AT)

O herbicida Atrazina (AT) [6-cloro-*N*-etil-*N'*-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina] surgiu em 1958, e é atualmente produzido pela empresa Ciba-Geigy Corporation. Possui uma molécula orgânica heterocíclica em cujo anel aromático três nitrogênios alternam de posição com carbonos, formando assim um anel simétrico em relação a esses átomos. Possui um átomo de cloro na posição seis do anel, responsável pela sua ação herbicida, além de duas cadeias laterais, etilamino e isopropilamino. A sua fórmula estrutural plana é apresentada na Figura 1.

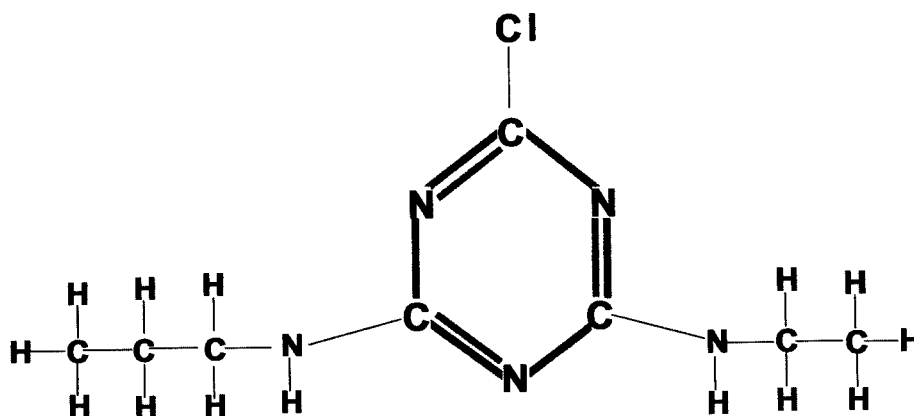


Figura 1 - Fórmula estrutural plana da molécula do herbicida AT (Khan, 1980).

A AT é um sólido cristalino de cor branca cuja solubilidade em água a 25°C é de 33 mg.L⁻¹. Da família dos herbicidas s-triazinas é considerado o mais utilizado (Khan, 1980) e, mesmo quando comparado com outros herbicidas se sobressai em volume aplicado na agricultura (Hessler *et al.*, 1993; Hileman, 1982; Pelizzetti *et al.*, 1990; 1993; Perkovich *et al.*, 1996). É bastante utilizada em culturas de milho, soja e sorgo para o controle de gramíneas como um herbicida pré e pós-emergente (Donnelly *et al.*, 1993; Klingman, 1982). Atua seletivamente para culturas de milho, sorgo, cana de açúcar e outros, e seu modo de ação sobre as ervas daninhas é sistêmico e está relacionado ao bloqueio da fotossíntese pela inibição da reação de Hill, na qual ocorre produção de oxigênio a partir da água na presença de cloroplastos (Kearney & Kaufman, 1975; Voet & Voet, 1995).

A AT é considerada medianamente tóxica com Dose Letal-DL₅₀ média de 2500 mg.Kg⁻¹ para camundongos (USEPA, 1991; Baird, 1995). No entanto, em estudos recentes conduzidos por Biradar e Rayburn (1995), avaliou-se o efeito de três herbicidas (Atrazina, Simazina e Bentazon) sobre células de ovário de "hamster" chinês. A concentração utilizada nos experimentos para os três herbicidas estava dentro da faixa de concentração considerada permitida para o resíduo de herbicidas, conforme a **U.S. Environmental Protection Agency** (USEPA). Os resultados mostraram que somente as células expostas a AT

exibiram cromossomos modificados geneticamente, sugerindo um potencial carcinogênico, fato extremamente preocupante para a saúde humana.

2.2 - Possíveis Formas de Degradação e Sorção da Atrazina (AT)

2.2.1 - Degradação Química - Via Hidrólise Ácida e Básica

Um dos fatores que determinam o destino de alguns herbicidas em ambiente aquático é a hidrólise química. Para que ela ocorra o composto orgânico deve possuir ao menos um grupo susceptível à reação de hidrólise (Pierzynski *et al.*, 1993) e o meio deve ter pH adequado para este tipo de reação.

A AT é bastante sensível ao pH, degradando via hidrólise, tanto em pH's ácidos como em pH's básicos, sendo que para este último a hidrólise é mais lenta. Para pH=1 e após 96 horas, 80% da concentração inicial da AT é hidrolisada e, para pH's próximos do valor de seu pKa (1,68), e para o mesmo período, 20% é hidrolisada (Traghetta, 1997). A AT possui uma banda de absorção eletrônica pouco intensa em torno de 260 nm e uma banda bastante intensa centrada em 223 nm, com absortividade molar (ϵ) de 3.900 e 41.000 L.mol⁻¹.cm⁻¹, respectivamente (Pacáková & Némec, 1978). O principal produto da degradação da AT é a Hidroxi-Atrazina (OH-AT) tendo este bandas de

absorção eletrônica em 215 nm e 240 nm com absorvidade molar (ϵ) de 32.000 e 27.000 L.mol⁻¹.cm⁻¹, respectivamente.

As substâncias húmicas do solo (S.H.'s) são constituídas de uma série de compostos distinguidos com base em características de solubilidade. Classificam-se em: húmica - fração insolúvel em meio alcalino, ácidos húmicos (AH's) - insolúvel em meio ácido e ácidos fúlvicos (AF's) - solúvel em qualquer pH. Essas substâncias atuam como catalisadoras na degradação química da AT (Martin-Neto *et al.*, 1994; Piccolo *et al.*, 1992; Senesi, 1993; Wang *et al.*, 1992). O aumento da hidrólise da AT na presença das S.H.'s pode ser atribuído à formação de pontes de hidrogênio entre os grupos carboxílicos (COOH) destas substâncias e os grupos amins do herbicida. Essa ponte de H altera a distribuição eletrônica na molécula, enfraquece a ligação C-Cl, e permite a formação de OH-AT.

2.2.2 - Uso de Radiação Ultravioleta (UV) como método para Descontaminação Ambiental - Fotodegradação da Atrazina (AT)

O processo no qual utiliza-se a radiação UV para a degradação de herbicidas tem sido abordado na literatura (Hessler *et al.*, 1993; Kochany & Bolton, 1992; Woodburn *et al.*, 1989) como, provavelmente, um dos mais importantes meios de eliminação destes produtos do meio ambiente. De um modo

geral, os compostos orgânicos que possuem múltiplas ligações na forma de anel aromático absorvem radiação na faixa de comprimento de onda que vai de 200 a 350 nm. Alguns herbicidas, entre eles a AT, encontram-se nesta classe de compostos e podem ser fotodegradados pela ação direta dessa radiação (Frimmel, 1992).

Processos combinando radiação UV e oxidantes clássicos como o nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para formação do radical $\cdot\text{OH}$ (Schwarzenbach, 1992) também estão sendo estudados na tentativa de eliminar contaminantes durante o tratamento de água, e os resultados têm sido promissores (Glaze, 1987). O uso simultâneo de radiação UV e peróxido de hidrogênio (UV/ H_2O_2) para eliminação de herbicidas orgânicos tem sido investigado por vários autores (Draper & Crosby, 1984; Hessler *et al.*, 1993). Este processo baseia-se na seguinte reação fotoquímica:



Sendo que o comprimento de onda da luz deve ser menor que 365 nm. O radical $\cdot\text{OH}$ é extremamente reativo e atua como agente oxidante dos herbicidas orgânicos. Kochany & Bolton (1992) utilizaram “spin-trap” 5,5'-dimetilpirrolina N-óxido (DMPO) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) para avaliar a taxa de reação desse radical com alguns poluentes. As principais vantagens deste método são as altas taxas de

oxidação dos poluentes orgânicos e as pequenas dimensões dos equipamentos. As principais desvantagens são os altos custos com a operacionalização e cuidados com segurança e utilização de fontes de alta energia (lâmpadas de UV). Há outros mecanismos sugeridos, além dos citados acima, no qual o radical $\cdot\text{OH}$ pode ser formado, como por exemplo, reações de materiais húmicos excitados por luz (Schwarzenbach, 1992). O processo de interação de radiação UV - material húmico - herbicida é um assunto pouco abordado pela literatura e gerador de controvérsias. Alguns autores como Choudhry (1984) e Minero *et al* (1992), constataram que as S.H.'s atuam como catalisadoras na fotodegradação de herbicidas, no entanto, Khan (1980) observou o contrário para a AT, utilizando AF.

2.2.3 - Mecanismos de Sorção da Atrazina (AT) por Substâncias Húmicas do Solo (S.H.'s)

O processo de sorção ocorre devido à atração resultante de interações entre o campo de forças emanado da superfície sólida do solvente (S.H.'s) e moléculas ou íons do sorbato (herbicida) (Bailey & White, 1964). Quando os herbicidas são aplicados ao solo, estes se alocam nas raízes das plantas como solutos, em solução aquosa ou na forma de vapor. O grau de sorção altera a eficácia dos herbicidas ou disponibilidade destes para as plantas daninhas. Informações sobre o potencial deste

processo poderão prever o escoamento superficial ou lixiviação destes compostos no meio ambiente (Huggenberger *et al.*, 1973).

Diferentes processos de sorção atuam entre as moléculas dos herbicidas e as S.H.'s, embora um único mecanismo poderá ser predominante. Estes mecanismos são dependentes das propriedades físico-químicas das S.H.'s, das condições experimentais ou ambientais, das propriedades físico-químicas dos herbicidas e de suas respectivas concentrações (Senesi, 1992). Como exemplo, a Figura 2 mostra a dependência da sorção do herbicida AT com a matéria orgânica do solo (MOS).

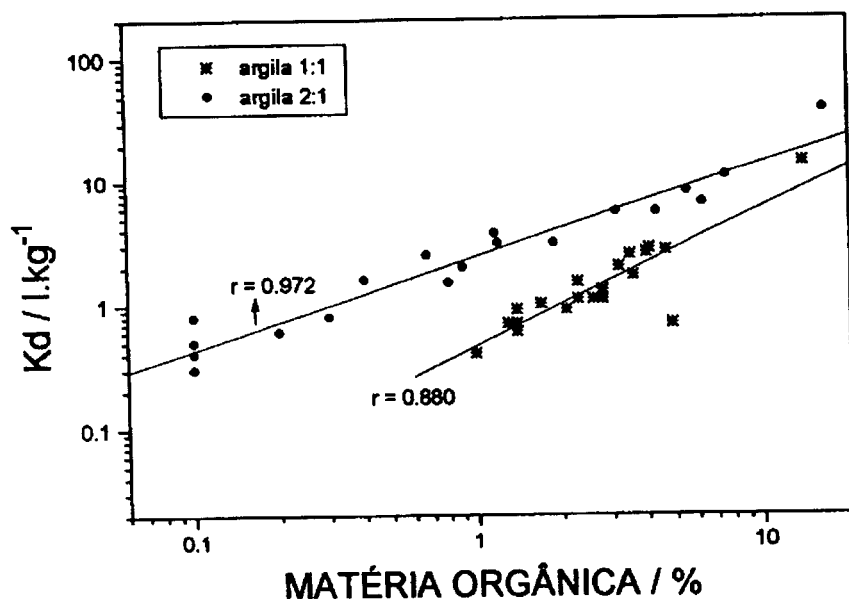


Figura 2 - Variação do coeficiente de sorção Kd da Atrazina (AT) com o teor de matéria orgânica de solos (MOS): • presença de minerais de argila 2:1 e * presença somente de minerais de argila 1:1 (Vaz, 1994).

Como pode ser observado, a sorção da AT em solos depende da quantidade de MOS, e de outras características do solo, como o tipo e quantidade de minerais de argila presentes.

A seguir são mostrados quais são os possíveis mecanismos de sorção de alguns herbicidas e como eles ocorrem.

2.2.3.1 - Ligação Covalente

A ligação covalente baseia-se no compartilhamento de um ou mais pares de elétrons, feito entre dois átomos, para que ambos adquiram estabilidade, sendo que o par de elétrons compartilhado é formado por um elétron desemparelhado de cada átomo envolvido.

As ligações covalentes são consideradas entre as mais fortes ligações químicas que ocorrem na natureza, devido a esse caráter de compartilhamento de elétrons entre os átomos que formam a ligação. Por exemplo, para dissociar a molécula H_2 em seus constituintes são necessárias 64 Kcal.mol^{-1} (Mahan, 1972).

Dados de EPR têm mostrado a ocorrência de sorção de herbicidas ou de seus produtos de degradação por S.H.'s, envolvendo grupos carbonila, quinonas e carboxílicos. Na Figura 3 é mostrada a sorção via ligação covalente entre um grupo semiquinona e o herbicida 2,4-D. Essas ligações são consideradas bastante estáveis e irreversíveis (Senesi, 1992).

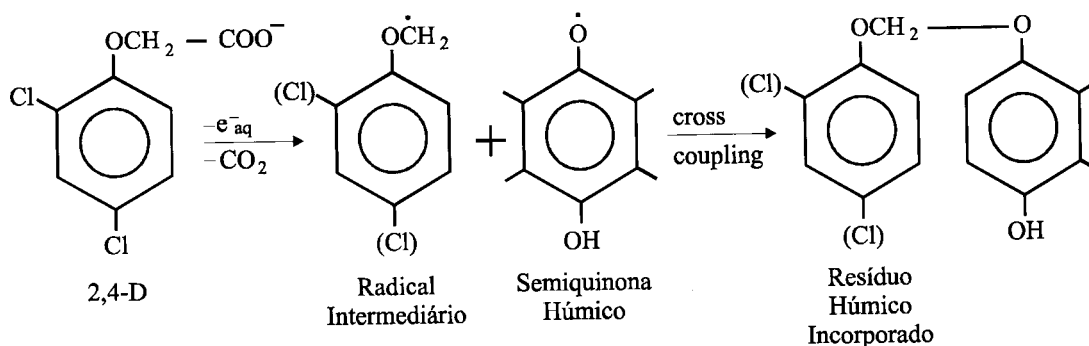


Figura 3 - Formação de um radical intermediário do herbicida 2,4-D e reação com o radical semiquinona com incorporação na molécula da substância húmica (S.H.), na presença de enzimas específicas (Senesi, 1992).

2.2.3.2 - Ligação Iônica

Denomina-se ligação iônica aquela que ocorre pela atração elétrica de íons positivos (cátions) e íons negativos (ânions).

A sorção entre alguns herbicidas e S.H.'s, via ligação iônica, ocorre quando os herbicidas estão na forma catiônica ou, podem aceitar um próton, e tornar-se catiônico, e as S.H.'s possuem grupos ionizados ou facilmente ionizáveis como COOH, tornando-se ânions COO⁻ (Senesi, 1992).

Herbicidas menos básicos, como as s-triazinas (Weber *et al.*, 1969), podem se tornar catiônicos através da protonação, dependendo de sua basicidade e pH do sistema, que também governa o grau de ionização dos grupos ácidos das S.H.'s. Um máximo de sorção das s-triazinas pelas S.H.'s ocorre quando os níveis de pH estão próximos do pKa dos herbicidas (Traghetta,

1997). Estudos de Infravermelho Vermelho (IR) do sistema s-triazinas – S.H.'s mostraram que a ligação iônica pode ocorrer entre o grupo amina secundário protonado das s-triazinas e o ânion carboxilato (COO^-) e, possivelmente, o grupo fenolato (O^-) das S.H.'s (Figura 4) (Senesi *et al.*, 1987).

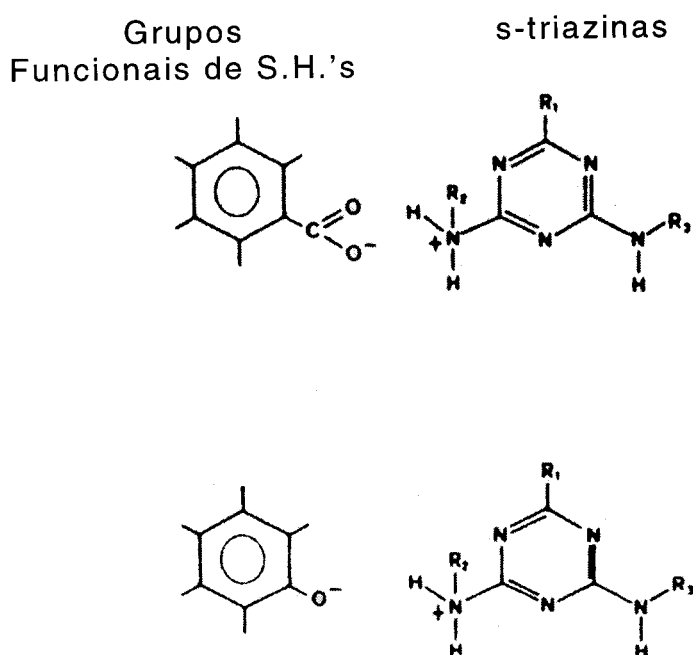


Figura 4 - Possibilidades de ligações iônicas entre grupos específicos de Substâncias Húmicas do Solo (S.H.'s) e herbicidas do grupo s-triazinas.

2.2.3.3 - Transferência de Carga

Na formação de complexos por transferência de carga (elétrons), a atração eletrostática atua quando elétrons são transferidos de um doador a um aceitador deficiente de elétrons. A transferência de elétrons existirá somente a curtas distâncias

de separação entre as espécies interagentes. A transferência de elétrons é usualmente considerada como o segundo maior termo de energia numa ligação tipo ponte de hidrogênio, chegando a ter, em alguns casos, energia de ligação da mesma ordem desta (Bueno, 1978).

Dentre os mecanismos de sorção da AT por S.H.'s, a via formação de complexos por transferência de elétrons gera bastantes controvérsias. Senesi *et al.* (1987) observou a sorção por S.H.'s através desse mecanismo para alguns herbicidas s-triazinas tais como Prometone, Ametrina, Desmetrina e Metoprotina. Outros trabalhos apontam esse tipo de mecanismo como responsável pela sorção da AT às S.H.'s (Piccolo *et al.*, 1992; Senesi *et al.*, 1995; Sposito *et al.*, 1996). No entanto, Martin-Neto *et al.* (1994) e Traghetta (1997) baseados em dados de EPR, não observaram sorção por transferência de elétrons entre a AT e dois ácidos húmicos (AH's) e um ácido fúlvico (AF) de solos brasileiros. Segundo Senesi (1992), um mecanismo de sorção entre s-triazinas e S.H.'s, ocorreria através da formação de complexos por transferência de elétrons entre espécies deficientes de elétrons, tais como as quinonas e herbicidas capazes de doar elétrons. As S.H.'s, tais como AH's e AF's, possuem uma grande quantidade de espécies quinonas. Uma delas, a *p*-benzoquinona, é uma estrutura aceitadora de elétrons, considerada potencialmente capaz de formar complexo por transferência de elétrons com herbicidas ricos em elétrons.

Na Figura 5 pode-se ver um esquema deste tipo de mecanismo de sorção onde, um elétron do anel aromático é transferido de uma s-triazina para uma espécie quinona deficiente de carga negativa. O sistema formado é denominado complexo por transferência de carga. O herbicida torna-se um radical livre carregado positivamente, o mesmo ocorrendo com a quinona, só que com excesso de carga negativa no anel. O complexo todo é constituído por dois radicais livres. A condição fundamental para que ocorra este tipo de mecanismo, além da presença de uma espécie pobre em elétrons, é a disponibilidade dos elétrons π do anel do herbicida. Sabe-se que átomo de cloro ligado a um anel aromático, como é na AT, comporta-se como um desativador eletrônico do anel, retirando elétrons por indução. Isso faz com que a AT seja parcialmente deficiente de elétrons, ou seja, que não tenha a mesma densidade de elétrons π como algumas s-triazinas, as quais possuem no lugar do cloro grupos doadores de elétrons como metoxila (-OCH₃) e metiotila (-SCH₃) (Sposito *et al.*, 1996). No entanto, em trabalhos recentes (Piccolo *et al.*, 1992; Senesi *et al.*, 1995; Sposito *et al.*, 1996), resultados de medidas de EPR mostraram, em algumas situações, uma densidade de radicais livres maior para substâncias húmicas que reagiram com a AT, relativamente aos valores da densidade de radicais livres das substâncias húmicas puras. Como se pode constatar, esse assunto ainda gera muitas controvérsias.

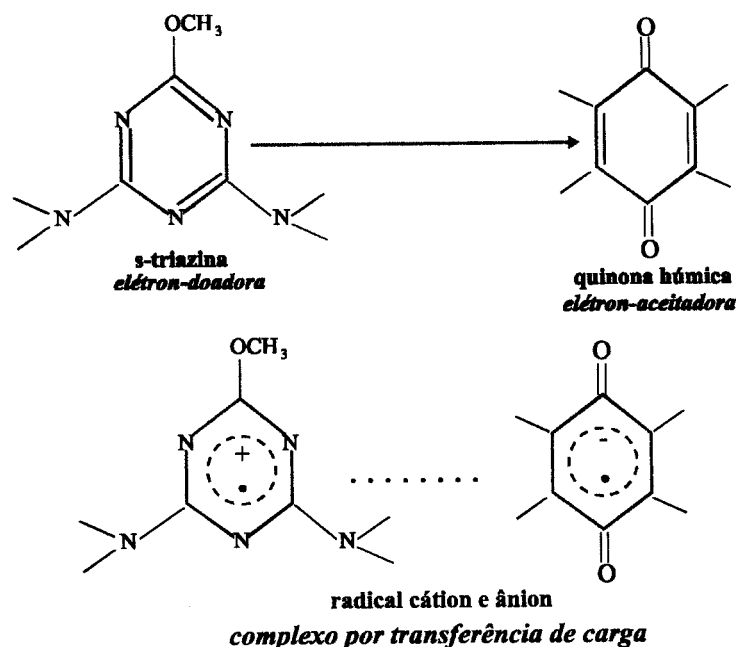


Figura 5 - Complexação de s-triazina com uma *p*-benzoquinona. Um herbicida s-triazina é ligado à Matéria Orgânica do Solo (MOS) via mecanismo de transferência de elétrons.

2.2.3.4 - Ligação por Ponte de Hidrogênio (H)

Essas ligações ocorrem quando a molécula possui um hidrogênio ligado covalentemente a um elemento muito eletronegativo, tais como flúor, oxigênio e nitrogênio, e esse hidrogênio, através de uma interação dipolar, se liga a outro átomo eletronegativo.

Baseando-se principalmente em estudos de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) a literatura (Evangelou & Wang, 1993; Martin-Neto *et al.*, 1994; Schulten, 1995; Senesi, 1992; Senesi & Testini, 1982; Sullivan & Felbeck, 1968) mostra que a sorção da AT por S.H.'s via ponte de H está associada à

interação entre o grupo COOH e o nitrogênio das aminas do herbicida. Senesi, D'orazio e Miano (1995) sugerem que as pontes de H entre grupos COOH das S.H.'s e a AT possam ocorrer nos nitrogênios heterocíclicos do herbicida. Esta sorção pode ocorrer de várias maneiras possíveis e é bem provável que as pontes de H estejam ocorrendo simultaneamente em cada nitrogênio da molécula (Traghetta, 1997).

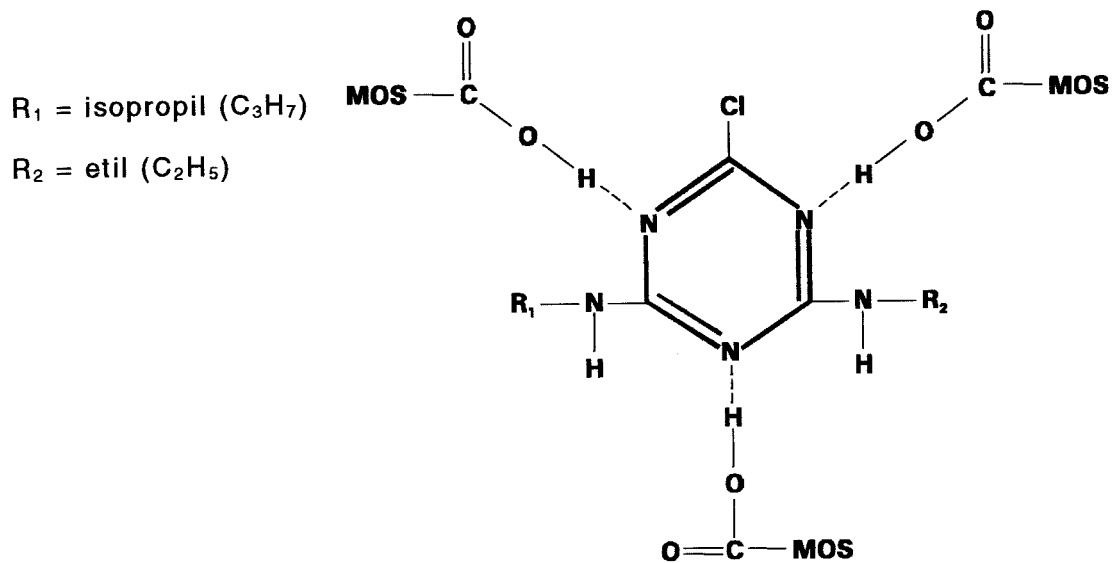


Figura 6 - Sorção da Atrazina (AT) via ponte de Hidrogênio (H). Grupo carboxílico (COOH) da Matéria Orgânica do Solo (MOS) ligado aos nitrogênios do anel do herbicida.

Existe um paralelo entre ligação por pontes de hidrogênio e protonação (Schnitzer *et al.*, 1978). A protonação pode ser considerada como uma transferência total de carga da base (doadora de elétrons) para um ácido (aceitador de elétrons). A ponte de hidrogênio pode ser vista como uma transferência de

carga parcial cujas energias são da ordem de 10 kcal.mol^{-1} (Bueno, 1978).

2.2.3.5 - Forças de van der Waals ou Forças de Dipolo Induzido

Essas forças são fracas e de curta distância, ocorrendo entre moléculas ou grupos de moléculas apolares e não iônicas. As mesmas são estabelecidas da seguinte forma: quando duas moléculas apolares se aproximam, ocorre uma repulsão entre suas nuvens eletrônicas, essa repulsão provoca um movimento dos elétrons que vão se acumular numa região da molécula, deixando a região oposta com deficiência de carga negativa. Cria-se assim um dipolo induzido, que também poderia ser um íon-dipolo: a molécula apolar; onde se formou o dipolo, induz as outras moléculas a também formarem dipolos, dando origem a uma força de atração elétrica entre elas (Reis, 1993). A natureza aditiva destas forças entre átomos do sorvido e do sorvente pode resultar numa atração considerável para grandes moléculas, com energias da ordem de 2 kcal.mol^{-1} (Bueno, 1978).

Mecanismo de sorção com as S.H.'s via forças de van der Waals ocorre para vários pesticidas (Bipiridilium, Parathion, Benzonitrilo, DDT, etc.), sendo que para os pesticidas Picloram e 2,4-D este é o principal mecanismo de sorção (Senesi, 1992).

2.2.3.6 - Sorção Hidrofóbica ou Interação Hidrofóbica

Herbicidas apolares (de baixa solubilidade em solventes polares, como a água) ou compostos cujas moléculas muitas vezes têm regiões apolares de tamanho significativo em relação a regiões polares, são provavelmente sorvidos sobre regiões hidrofóbicas da MOS. As moléculas de água presentes no sistema, não competirão com moléculas apolares para sorção sobre superfícies hidrofóbicas. Esse é um mecanismo dependente do pH, já que a variação do seu valor pode contribuir na formação de regiões hidrofóbicas nas S.H.'s.

A AT que é um herbicida neutro e apresenta uma solubilidade muito baixa em solvente polar, acaba sendo induzida a participar desse tipo de mecanismo, devido a essa sua hidrofobicidade. A sorção hidrofóbica não pode ser considerada como um novo tipo de ponte de hidrogênio, força de van der Waals, ligação iônica, etc., mas sim como um compartilhamento espacial entre duas entidades físicas que possuem a hidrofobicidade como propriedade comum (Davydov, 1982).

2.3 - Matéria Orgânica do Solo (MOS)

A formação da MOS é devido à mistura de todos os resíduos animais e vegetais em vários estágios de decomposição ou de transformações químicas (Schulten & Schnitzer, 1995). Desta definição fica claro que a MOS possui uma estrutura física e química dinâmica, em constante mutação. Isto ocorre devido à ação simultânea de microorganismos (na síntese de compostos, tais como, amônia, nitratos e dióxido de carbono, produzidos pela quebra de compostos orgânicos mais complexos) e às transformações químicas, cujas velocidades de reação, assim como a atividade microbiana, dependem da temperatura, umidade e pH do solo. A MOS pode ser subdividida em S.H.'s e não húmicas. A porção não húmica compreende substâncias cujas características químicas são bem definidas, como carboidratos, proteínas, elementos gordurosos, etc., e as quais têm geralmente um curto período de permanência no solo, devido à possibilidade de degradação por via química ou biológica.

As S.H.'s constituem a maior parte da MOS e são compostas por humina, AH's e AF's. São substâncias amorfas, escuras, hidrofílicas e com grande conteúdo de compostos orgânicos, tais como grupos carboxílicos, fenólicos, enólicos, alcoólicos, quinonas entre outros, com peso molecular que varia de centenas a milhares de u.m.a. e bastante resistentes à

degradação química e biológica (Schnitzer & Khan, 1978; Schulten & Schnitzer, 1995; Stevenson, 1994).

2.3.1 - Estabilidade da Matéria Orgânica do Solo (MOS)

Do ponto de vista da estabilidade no solo, a MOS pode ser simplificada em uma fração biodegradável (lábil, leve) e uma fração humificada (estável, pesada). A fração biodegradável representa aproximadamente 1/3 do carbono orgânico do solo, apresentando uma alta taxa de decomposição e um curto período de permanência no solo (Andriullo *et al.*, 1990; Theng *et al.*, 1989). Sua principal função é o fornecimento de nutrientes às plantas através da sua mineralização, e de energia e carbono aos microorganismos do solo (Oades, 1989). A fração humificada representa cerca de 2/3 do carbono orgânico do solo e apresenta uma decomposição menor e, conseqüentemente, maior permanência no solo (Theng *et al.*, 1989), sendo sua principal função atuar sobre as condições físicas e químicas do solo.

Considerando as frações biodegradáveis e humificadas da MOS como resultantes de um processo evolutivo do ciclo do carbono orgânico no solo, a fração humificada seria resultante de sucessivos ataques microbianos à fração biodegradável, com posterior polimerização de produtos de decomposição e de

síntese microbiana (Stevenson, 1994), e interação com a fração mineral.

A diferente estabilidade das frações biodegradável e humificada da MOS à ação decompositora dos microorganismos pode ser determinada pela sua complexidade química intrínseca (estabilidade química) e pelo seu grau de associação com a fração mineral do solo (estabilidade física) (Goh, 1980; Oades *et al.*, 1989; Theng *et al.*, 1989). Entretanto, segundo Duxbury *et al.* (1989), Sollins *et al.* (1996) e Tate e Theng (1980) a resistência da MOS à decomposição é mais relacionada com a sua proteção física pela fração mineral do solo do que à complexidade química da molécula orgânica.

A estabilidade química intrínseca da MOS é relacionada ao grau de aromaticidade das moléculas orgânicas no solo (Stout *et al.*, 1985). Quanto maior a aromaticidade da MOS, maior a sua resistência à decomposição.

A estabilização da MOS pela associação com a fração mineral do solo (estabilidade física) pode ser dividida em estabilidade estrutural e estabilidade coloidal, de acordo com a origem da proteção. A estabilidade estrutural provém da formação de agregados, estando a MOS localizada no interior destes agregados, protegida da ação dos microorganismos. A estabilidade coloidal é resultante da formação de ligações coordenativas entre a MOS e os cátions metálicos e minerais do solo. Na Figura 7 é mostrada uma proposta recente para a

estrutura do AH, sendo possível observar diversos grupos funcionais (carboxílicos, amins, quinonas, fenóis, etc.).

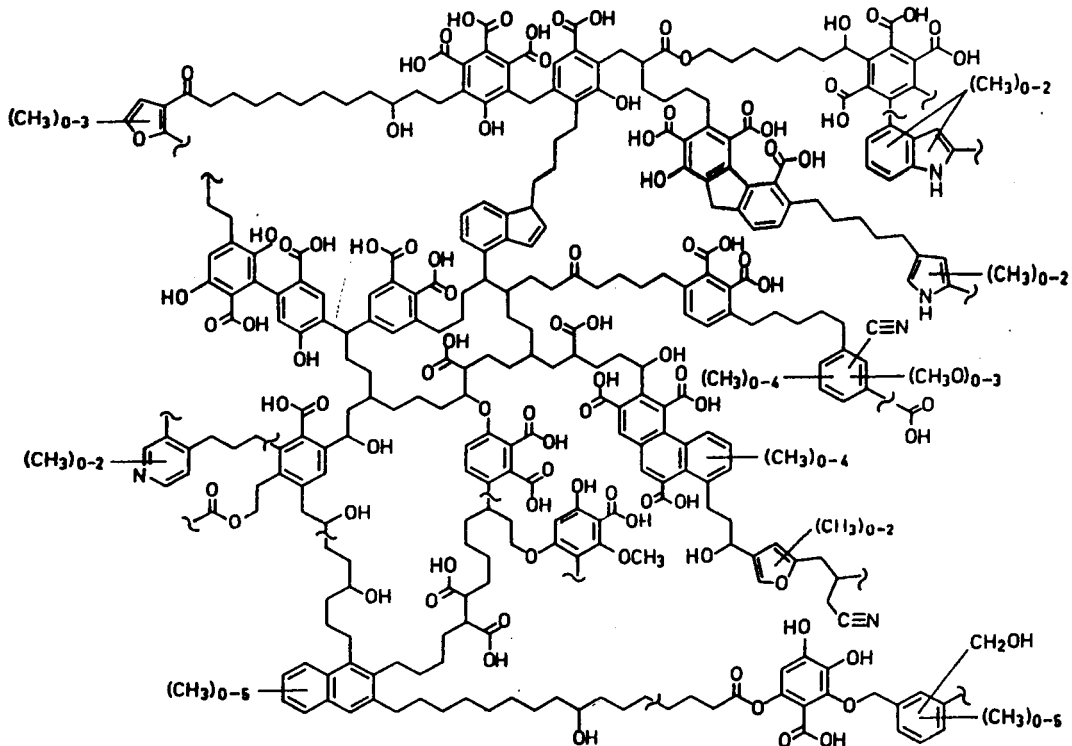


Figura 7 - Estrutura esquemática proposta para ácido húmico (AH) mostrando os diversos grupos funcionais, estruturas aromáticas e alifáticas (Schulten & Schnitzer, 1993).

2.3.2 - O Húmus de *Lumbricus terrestris* ou Vermicomposto

O vocábulo húmus é atribuído a toda matéria orgânica que se decompõe por ação, principalmente, de microorganismos.

O húmus de *Lumbricus terrestris* ou vermicomposto é o resultado da degradação biológica da MOS, ocorrendo quando *Lumbricus terrestris* (minhocas) se alimentam e transformam esses resíduos orgânicos. Por sua vez, composto orgânico é o

produto da degradação biológica da MOS, porém sem a ação transformadora de minhocas. Esses materiais são ricos em carbono, que se apresentam organizados em estruturas simples ou complexas, dependendo do tipo de material. Os processos de vermicompostagem e compostagem promovem uma reciclagem de resíduos orgânicos através da ação de microorganismos que os utiliza como fonte de energia para seus processos metabólicos. Os resíduos orgânicos são encontrados na natureza na forma de esterco dos animais domésticos (bovino, eqüino, coelhos, aves, suínos, etc.), restos vegetais (folhas, talos, frutas, etc.), resíduos industriais e agro-industriais (soro de leite, aparas de couro, casca de arroz, serragem, farinhas, tortas, etc.), lixo urbano, lodo de esgoto, etc.

O lixo urbano que aumenta conforme a concentração e crescimento da população urbana possui potencial para ser utilizado na vermicompostagem ou compostagem, já que possui em sua constituição um considerável percentual de matéria orgânica. Por exemplo, no lodo de esgoto a porcentagem de matéria orgânica está entre 40 e 60% (Marques, 1998). Estima-se que o Brasil produza cerca de 241.000 ton/dia de lixo sendo coletado 57.000 ton/dia em média, dos quais 10% é colocado em aterro sanitário; 13% em aterro controlado; 0,01% incinerado e apenas 0,08% é reciclado. No entanto, a grande maioria (76%) é deixada a céu aberto sem nenhum tratamento (Embrapa, 1996).

O lodo de esgoto (uma suspensão de sólidos e líquidos) depois passar por um processo aeróbico é depositado em tanques de decantação ao ar livre, e após evaporação da parte líquida resulta nos tanques um produto que também pode ser utilizado na vermicompostagem ou compostagem. Este processo tem a vantagem de acelerar o processo, eliminando odores e enriquecendo o produto final. Países da Europa, os EUA, entre outros, já estão transformando o resíduo sólido de esgoto em vermicomposto.

Os vermicompostos correspondem ao mais nutritivo e eficaz dos adubos orgânicos, por ter o potencial de fornecer às plantas melhores condições físicas, químicas e biológicas. Exemplificando, tem-se:

Condições Físicas

- alta capacidade de retenção de água, com importante papel regulador para evitar processos erosivos no solo;
- proporciona ao solo uma forma esponjosa, facilitando o desenvolvimento das raízes;
- a coloração tipicamente escura possibilita a retenção de calor pelo solo, beneficiando a germinação de sementes;
- na combinação com argilas, formando agregados que facilita a aeração e “estruturação” do solo.

Condições Químicas

- alta capacidade de troca catiônica (CTC), sendo que na maioria das situações é o principal regulador da CTC do solo. A CTC significa a soma total de cátions trocáveis que um solo, ou algum de seus constituintes, pode adsorver a um pH específico. É geralmente expressa em mmol/100g de material adsorvente e em condições de pH=7 (Curi *et al.*, 1993);
- formação de complexos com íons micronutrientes de plantas (Fe, Mn, Cu, Zn, Mo e outros), permitindo a migração dos mesmos e tornando-os biodisponíveis;

Condições Biológicas

- permite desenvolvimento de certos microrganismos no solo que produzem substâncias que protegem as plantas de doenças;
- favorece o desenvolvimento de microorganismos, como bactérias fixadoras de nitrogênio, que fornecem nutrientes às plantas.

Além disso, existe a possibilidade de se utilizar o húmus como agente de degradação e sorção de herbicidas, como por exemplo, a AT. Existem estudos que utilizaram AH's e AF's extraídos do solo neste processo de degradação e sorção (Barriuso *et al.*, 1992; Martin-Neto *et al.*, 1994; Senesi *et al.*, 1995; Sposito *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1992); porém, devido à necessidade de tratamento químico na purificação do solo para

obtenção desses ácidos, tratamento este complexo e custoso, reduz-se a viabilidade de utilização deste material para descontaminação ambiental em larga escala. Diferentemente, o húmus pode ser aplicado diretamente ao solo ou à água, ou seja, isento de qualquer tratamento físico ou químico, além de que, possui intensa ação de microorganismos que podem causar a biodegradação dos herbicidas.

2.3.3 - Determinação do Grau de Humificação do Húmus a partir do Nível de Radicais Livres Semiquinona utilizando Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

O processo de humificação pode ser definido como o resultado de transformações químicas e biológicas de materiais orgânicos em substâncias quimicamente complexas, geralmente de coloração escura e com várias propriedades importantes para a fertilidade química e estrutura física dos solos, conforme mencionado no item anterior. O grau de humificação é uma característica usada para classificar solos e estimar a extensão da decomposição da matéria orgânica em solos orgânicos e minerais (Schnitzer & Levesque, 1979).

A produção de húmus no Brasil tem tido um crescimento significativo nos últimos anos, devido, principalmente, à busca de novas formas de manejo do solo com enfoque orgânico e com aspectos distintos do sistema convencional de uso intensivo de

fertilizantes químicos e à necessidade de uma alternativa para o destino dos resíduos orgânicos urbanos. Assim sendo, uma quantidade apreciável de produtores de húmus tem surgido no mercado, caracterizando uma oportunidade de negócios para o produtor rural. Contudo, visando estabelecer um padrão de qualidade do material produzido, existe a necessidade de uma regulamentação mínima. Por exemplo, na revista **Globo Rural** de outubro de 1996, páginas 29-33, produtores que detêm um padrão de qualidade na produção do húmus, mas sem um aval científico, estão encontrando competidores que claramente adulteram seus produtos, incluindo a mistura de solo escuro ao material original, o qual não tem as propriedades desejadas.

Um método experimentalmente utilizado para determinar o grau de humificação das substâncias húmicas é baseado na determinação do nível de radicais livres presentes, medido através da técnica de EPR (Riffaldi & Schnitzer, 1972). Na literatura mostra-se que os constituintes estáveis da matéria orgânica, as S.H.'s, contêm radicais livres estáveis e que a concentração destes radicais aumenta na medida que processo de humificação avança (Jeziarski *et al.*, 1998; Martin-Neto *et al.*, 1998; Schnitzer & Levesque, 1979).

O sinal de radicais livres das substâncias húmicas é produzido por grupos semiquinona formados pela dehidrogenação oxidativa de compostos fenólicos (Riffaldi &

Schnitzer, 1972) e estão em equilíbrio com as formas quinona e hidroquinona, conforme esquema mostrado na Figura 8.

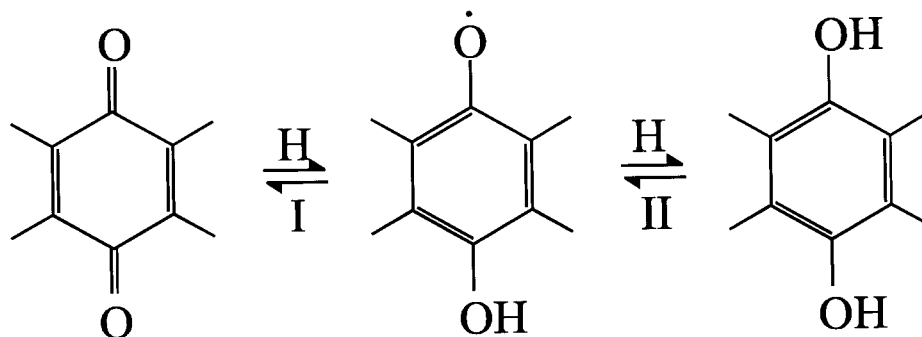


Figura 8 - Estrutura química da semiquinona em equilíbrio com as formas quinona (I) e hidroquinona (II).

CAPÍTULO 3

DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS

CAPÍTULO 3

DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS

3.1 - Instrumentação Utilizada para Medidas de Degradação, Fotodegradação, Sorção da Atrazina (AT) e Quantificação de Radicais Livres Semiquinona

Os estudos de degradação, fotodegradação e sorção da Atrazina (AT) e, quantificação de radicais livres semiquinona do húmus foram acompanhados por três técnicas espectroscópicas: Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Absorção Eletrônica na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis); e uma polarográfica: Polarografia de Pulso Diferencial (PPD). A seguir serão mencionados os equipamentos utilizados e a parte teórica de cada técnica utilizada.

Para a técnica EPR foi utilizado um espectrofotômetro da marca Varian modelo Century E-109 com cavidade retangular (“multi-purpose” “cavity” E-231) do Grupo de Biofísica do Instituto de Física da USP de São Carlos/SP e também um espectrômetro marca Bruker modelo EMX, operando em Banda X (9 GHz), do Laboratório de Espectroscopia da Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP.

Para a técnica FTIR utilizou-se um espectrômetro com transformada de Fourier modelo Spectrum 1000, marca Perkin

Elmer, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia da Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP.

Para espectroscopia de UV-Vis, um espectrômetro marca Shimadzu modelo UV-1601PC de duplo feixe, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia da Embrapa Instrumentação Agropecuária de São Carlos/SP e um espectrômetro marca Varian modelo Cary17, pertencente ao Grupo de Ótica do Instituto de Física de São Carlos/USP.

Como técnica Polarográfica foi utilizado um analisador polarográfico modelo 348B da EG&G PARC, com eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) modelo 303A da EG&G PARC, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia da Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP.

3.2 - Fundamentos Teóricos das Técnicas

3.2.1 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

O fenômeno de Ressonância Paramagnética Eletrônica somente pode ser observado quando a amostra investigada contiver átomos ou moléculas com pelo menos um elétron desemparelhado. Neste tipo de experimento a amostra é submetida a um campo magnético estático para que os elétrons dos átomos ou moléculas percam a degenerescência de spin e

os níveis Zeeman eletrônicos sejam estabelecidos (Knowles *et al.*, 1976; Poole & Farach, 1972).

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

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

$$E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H}_0 \quad (2)$$

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

$$\vec{\mu}_e = -g \cdot \frac{e}{2mc} \vec{S} \quad (3)$$

onde o fator g para o elétron livre é igual a 2,0023, m é a sua massa de repouso, c velocidade da luz, e a carga eletrônica e \vec{S} é o spin, cujo módulo é dado por (Ayscough, 1967):

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

onde \hbar é a constante de Planck.

Para um elétron, o número quântico s associado a \vec{S} pela equação (4), é igual a $1/2$. Portanto a equação (4) fica:

$$|\vec{S}| = [1/2(1/2+1)]^{1/2} \cdot \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (5)$$

O valor obtido em (5) é o módulo do spin para uma partícula como o elétron, que tem número quântico de spin $s = 1/2$. Isto pode ser representado geometricamente como é mostrado na Figura 9.

Substituindo a equação (3) na (2) obtém-se:

$$E = g \cdot \frac{e}{2mc} \cdot \vec{S} \cdot \vec{H}_0 \quad (6)$$

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

$$E = 1/2 \cdot g\beta \vec{H}_0 \cdot \vec{\sigma} = 1/2 \cdot g\beta H_z \sigma_z \quad (7)$$

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

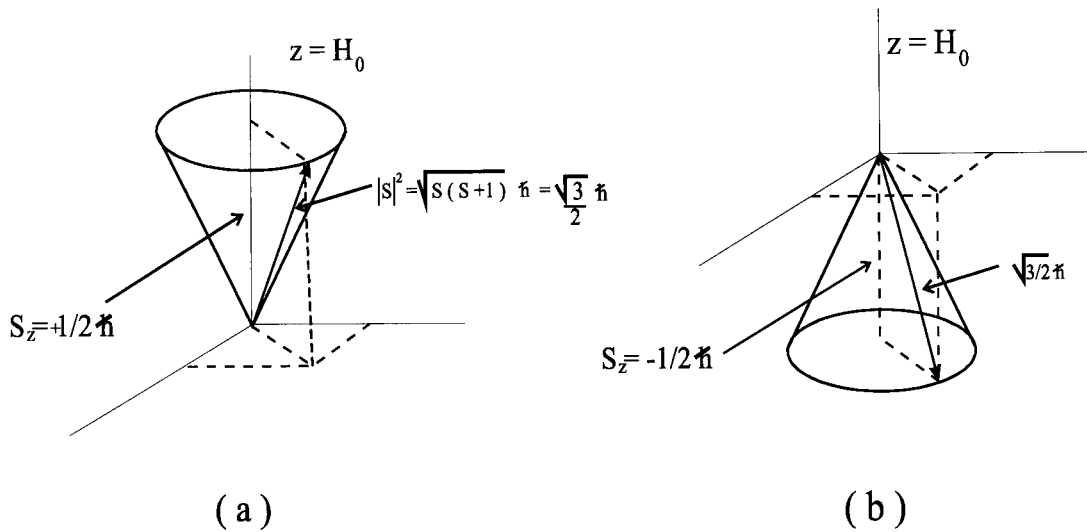


Figura 9 - Partícula de spin $s = 1/2$ sujeita a um campo magnético estático H_0 na direção \vec{z} . Em (a) o spin alinha-se a favor do campo com projeção $S_z = + 1/2 \hbar$ e em (b) o spin alinha-se contrário ao campo, com projeção $S_z = - 1/2 \hbar$.

Diagonalizando a equação (7) obtém-se:

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

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

Os autovalores da Hamiltoniana da equação (7) podem ser colocados sob a forma:

$$E(m_s) = g \cdot \beta \cdot H_0 \cdot M_s \tag{8}$$

onde $M_s = \pm 1/2$ para o elétron.

A diferença de energia entre os dois estados $M_s = \pm 1/2$ é dada por:

$$\Delta E = E_{+1/2} - E_{-1/2} = h\nu = g\beta H_0 \quad (9)$$

que é igual ao espaçamento entre os dois possíveis estados de spin de um elétron sujeito a um campo magnético H_0 .

A transição entre esses dois estados ocorrerá quando uma energia $\Delta E = g\beta H_0$ for fornecida ao sistema. Quando a condição de ressonância é satisfeita, o momento magnético sofre uma transição de uma posição paralela ao campo magnético H_0 para uma posição antiparalela a este. A energia ΔE é fornecida ao sistema através da exposição a um campo de microondas de frequência fixa perpendicular ao campo H_0 , que é variado até que ocorra a ressonância, ou seja, a transição.

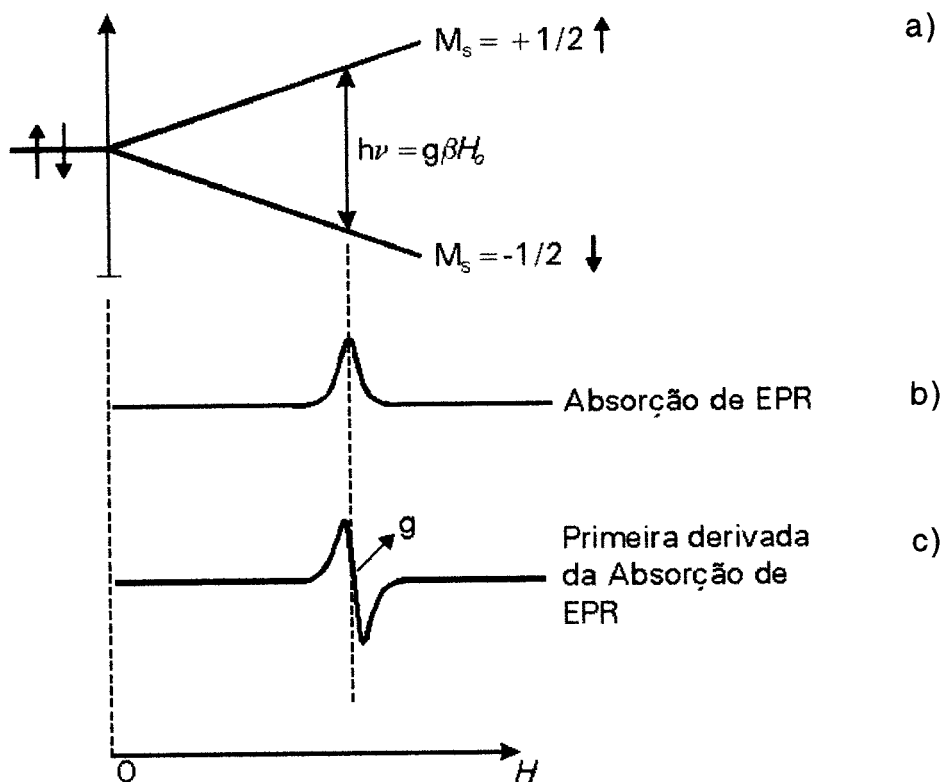


Figura - 10 a) Efeito Zeeman: desdobramento dos níveis de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnético; b) forma da linha de absorção de energia do campo de microondas; c) primeira derivada da linha de absorção.

Existem outros tipos de interações detectadas pela técnica EPR, mas que não foi objeto de estudo desse trabalho. São as chamadas interações hiperfinas, que é a interação de um elétron desemparelhado com o seu momento magnético nuclear e a superhiperfina que é a interação do elétron com o momento magnético nuclear dos átomos vizinhos.

3.2.2 - Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma das espectroscopias vibracionais sensíveis somente às vibrações que resultem em alteração do momento dipolar. Duas categorias básicas de vibrações moleculares são conhecidas: as vibrações de deformações axiais e as de deformações angulares. Uma vibração de deformação axial (estiramento) envolve uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Vibrações de deformação angular são caracterizadas pela mudança no ângulo entre duas ligações (Silverstein *et al.*, 1994). Alguns tipos de vibrações são mostrados esquematicamente na Figura 11.

O infravermelho é a faixa de radiação entre o visível e as microondas. A faixa mais utilizada encontra-se na região de 4000 a 400 cm^{-1} . A absorção no infravermelho ocorre quando há ressonância entre o campo elétrico da radiação incidente e o campo elétrico do dipolo molecular. A intensidade das bandas do espectro de infravermelho é dada, em geral, na forma de porcentagem de transmitância ou em absorbância e a localização das bandas do espectro, em número de onda (cm^{-1}). Agrupamentos químicos que possuam momentos de dipolo diferentes entre si, absorverão em regiões distintas do espectro e com características próprias, como intensidade e largura de banda.

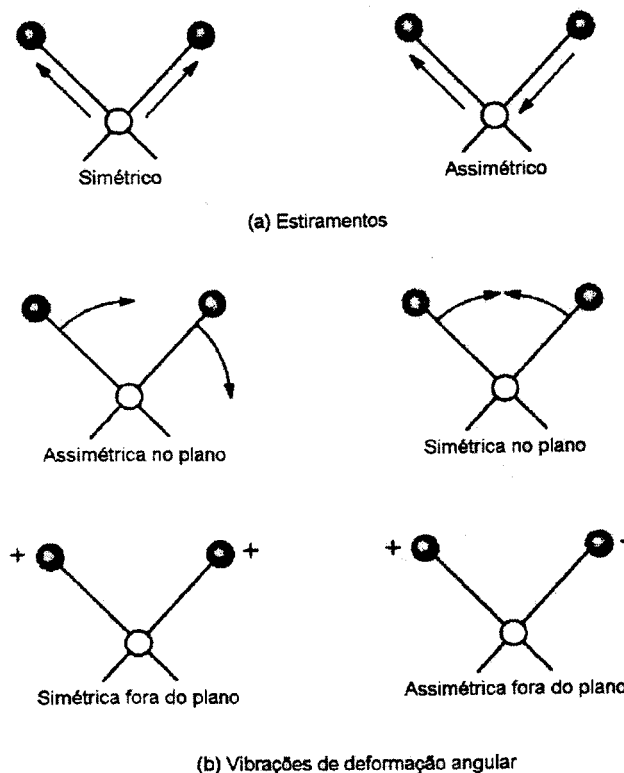


Figura 11 - Tipos de vibrações moleculares. Nota: (+) indica o movimento perpendicular à página em direção ao leitor e (-) indica o movimento perpendicular à página em direção oposta (Skoog *et al.*, 1992). Em a) estão os estiramentos simétricos e assimétricos, e em b) as vibrações de deformação angular.

Essa espectroscopia é uma das ferramentas mais comuns para a identificação de compostos orgânicos e inorgânicos puros, pois, com exceção de poucas moléculas homonucleares, tais como O_2 , N_2 e Cl_2 , todas as espécies moleculares absorvem radiação no infravermelho. Porém, é uma técnica menos satisfatória para análises quantitativas, pois os picos que caracterizam a absorção no infravermelho geralmente levam desvios da lei de Beer.

Devido à utilização do interferômetro de Michelson (Figura 12) e de um método matemático, conhecido como transformada de Fourier, os espectrofotômetros de infravermelho utilizados atualmente têm maior sensibilidade e são mais rápidos, se comparados aos anteriores que eram do tipo dispersivo (Crestana *et al.*, 1996).

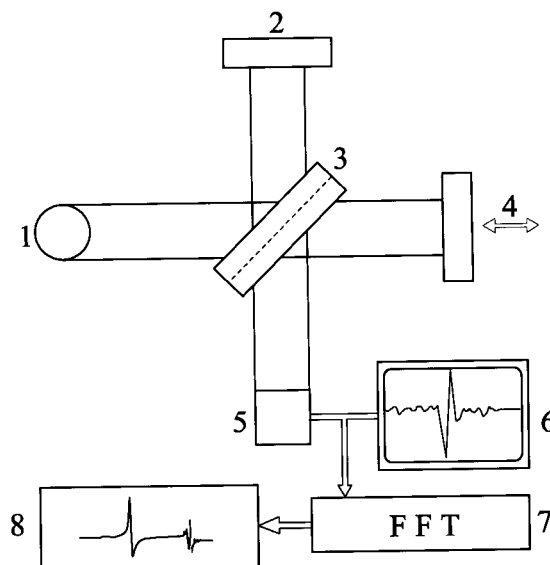


Figura 12 - Representação esquemática do interferômetro de Michelson. 1-fonte de luz. 2-espelho fixo. 3-divisor de feixe. 4-espelho móvel. 5-detector. 6-interferograma. 7-cálculo da transformada de Fourier sobre o interferograma. 8-espectro de infravermelho. A amostra é colocada entre o divisor de feixe (3) e o detector (5).

O método da transformada de Fourier só foi possível ser utilizado sobre os interferogramas dos espectros de infravermelho, após o surgimento dos computadores para a realização dos cálculos necessários.

3.2.3 - Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Os espectros obtidos por esta técnica provêm de transições eletrônicas que envolvem energias correspondentes à absorção de fótons nas regiões visível (400-750 nm) e ultravioleta (200-400 nm) do espectro eletromagnético (Campbell & Dwek, 1984). Abaixo de 200 nm está a região do ultravioleta distante ou de vácuo, assim chamada porque a absorção do oxigênio do ar nessa região é considerável e o espectro deve ser obtido com o espectrômetro operando sob vácuo.

Na espectroscopia eletrônica as transições de moléculas ocorrem entre diferentes potenciais eletrônicos, como mostra a Figura 13. Numa molécula, os elétrons ocupam regiões do espaço denominados orbitais. Quando um elétron está situado, por exemplo, no estado fundamental e absorve energia da radiação incidente, ele sofre uma transição para um estado de maior energia.

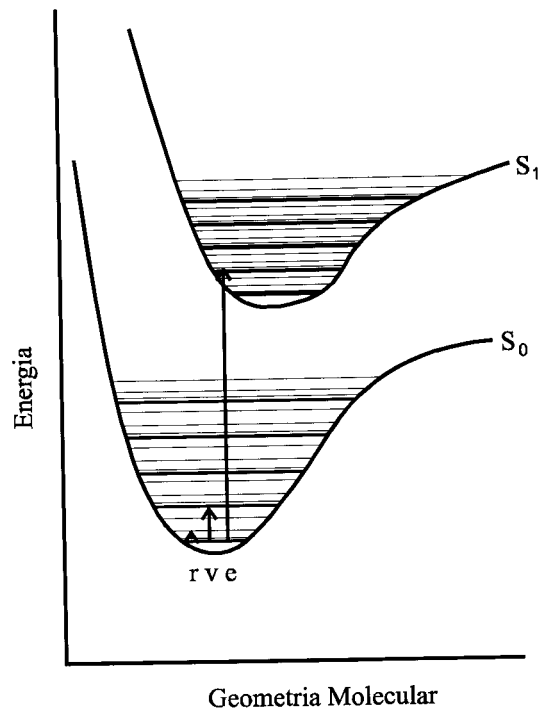


Figura 13 - Níveis de energia de uma molécula pequena. As transições correspondem aos espectros eletrônicos (e), vibracionais (v) e rotacionais (r) (Adaptado de Cantor & Schimmel, 1980).

Na Figura 14 é mostrado um diagrama esquemático de um experimento espectroscópico. A luz que chega na amostra tem intensidade I_0 , a que não é absorvida sairá com intensidade I .

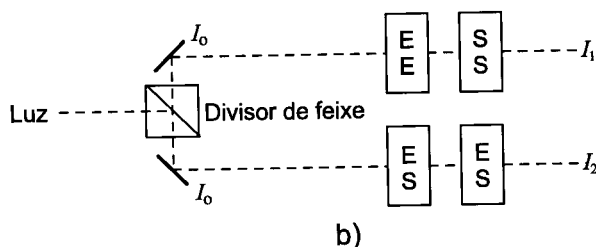
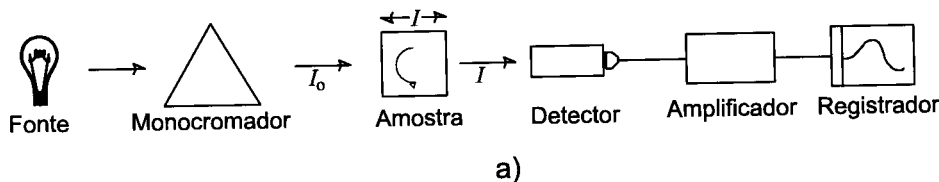


Figura 14 - Diagramas esquemáticos de experimentos espectroscópicos. a) para medidas de absorção de luz e b) para espectroscopia de diferença (Adaptado de Cantor & Schimmel, 1980).

O fotodetector recebe a energia que foi transmitida através da amostra e a compara com a energia que incidiu sobre a mesma. Se for colocada a energia das radiações incidente e transmitida em termos da intensidade da radiação, tem-se que:

$$\log (I_0 / I) = \epsilon . c . d \tag{10}$$

Onde, I_0 e I correspondem à intensidade da radiação incidente e transmitida, respectivamente, c é a concentração em moles por litro do composto, d é o caminho ótico que a radiação percorre através da amostra, em cm e, ϵ a absorvidade molar, em $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. Chamando $\log (I_0 / I)$ de Absorbância (A), tem-se a equação mais comumente conhecida como Lei de Beer-Lambert (Perkampus, 1992; Swinehart, 1962):

$$A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (11)$$

As transições eletrônicas possíveis de serem observadas nos espectros eletrônicos estão mostradas na Figura 15.

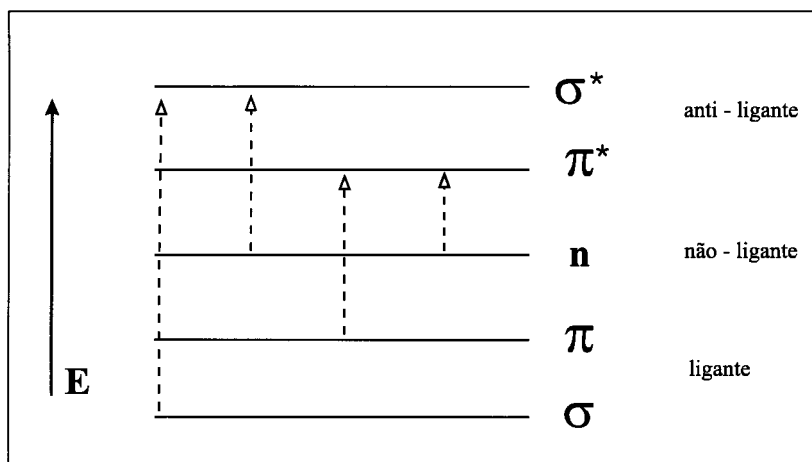


Figura 15 - Diagrama dos níveis de energia de orbitais moleculares e possíveis transições entre os orbitais (Adaptado de Cantor & Schimmel, 1980).

Destas transições, a $\sigma \rightarrow \sigma^*$ é a única que pode ocorrer com elétrons envolvidos em ligações simples, por exemplo, de hidrocarbonos saturados. Por envolverem muita energia, o comprimento de onda de tais transições encontra-se na região do ultravioleta de vácuo, abaixo de 180 nm (Brittain *et al.*, 1972). As transições $n \rightarrow \sigma^*$ podem ocorrer em compostos que contêm um par isolado de elétrons. Em geral a energia requerida é menor do que a energia envolvida numa transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$. As transições $n \rightarrow \pi^*$ ocorrem em geral em moléculas insaturadas que possuem átomos, tais como oxigênio, nitrogênio e enxofre. São originárias das chamadas transições proibidas e têm baixa

intensidade de absorção. A absortividade molar destas transições são em geral menores que 200 e aparecem nos espectros dentro do intervalo 260-300 nm.

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são consideradas intensas e, em princípio, podem ocorrer em qualquer molécula contendo um sistema de elétrons π . A observação de tais transições ocorre no intervalo do espectro de ultravioleta que vai de 180 a 280 nm. É mais comum observar transições deste tipo em compostos aromáticos.

3.2.4 - Polarografia por Pulso Diferencial (PPD)

A voltametria é uma técnica ou processo, utilizado principalmente nas áreas de eletroquímica e química eletroanalítica, cujo princípio básico consiste na medida da corrente gerada em um eletrodo em solução, em função do potencial aplicado neste eletrodo. Esta técnica pode ser utilizada para o estudo da composição de soluções através da relação entre corrente e potencial numa célula eletroquímica e a resposta de corrente-tempo no eletrodo com potencial controlado. Este eletrodo é denominado eletrodo de trabalho e pode ser feito de vários materiais, entre os quais, os mais importantes são os de mercúrio, platina, ouro e grafite. Se o eletrodo utilizado for gotejante de mercúrio (EGM), o processo é denominado de Polarografia. A característica principal deste

eletrodo está no fato de haver renovação constante da superfície do mesmo (a gota de mercúrio) ao longo da varredura de potencial, evitando, desta forma, efeitos indesejáveis devido à contaminação da gota por impurezas presentes na solução (Newman, 1979). A Figura 16 mostra o sistema com três eletrodos, do tipo utilizado neste trabalho.

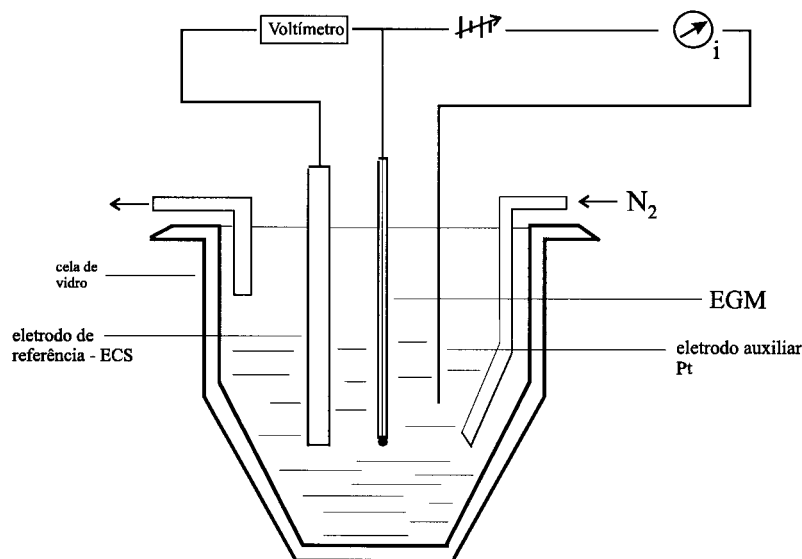


Figura 16 - Esquema de uma cela polarográfica de 3 (três) eletrodos (Vaz, 1994).

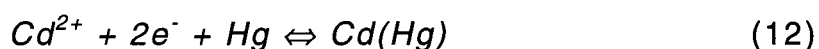
A Polarografia e Voltametria podem ser úteis para análise de qualquer espécie química que seja eletroativa, isto é, que possa ser oxidada ou reduzida (Vaz, 1994; Vaz *et al.*, 1996).

Para explicar o funcionamento de uma cela polarográfica e, portanto, da polarografia, utiliza-se como exemplo uma solução de Cd^{2+} em KCl.

O voltímetro monitora a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o de trabalho e a diferença de potencial

é monitorada variando-se a voltagem aplicada entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar. A corrente resultante que flui entre esses dois eletrodos é medida, obtendo-se uma curva de potencial *versus* corrente, chamada de polarograma.

O potencial a partir do qual a corrente, devido à espécie reativa (Cd^{2+}), começa a se desviar da corrente residual é chamado de potencial de decomposição. Isto ocorre quando o potencial torna-se suficientemente negativo para reduzir o Cd^{2+} e formar um amálgama com o eletrodo de mercúrio.



Quando isto ocorre, a concentração de Cd^{2+} na interface solução-eletrodo torna-se menor que a concentração do resto da solução e um gradiente de concentração é estabelecido, fazendo com que os íons Cd^{2+} se difundam para a superfície do eletrodo, na seguinte proporção:

$$(\text{Taxa de Difusão}) \propto [\text{Cd}^{2+}]_{\text{solução}} - [\text{Cd}^{2+}]_{\text{interface}} \quad (13)$$

Outra característica da onda polarográfica é a região onde a corrente se estabiliza após um aumento acentuado, tornando-se independente do potencial aplicado. Esta é chamada de corrente limitante. Esta limitação ocorre quando a transferência de elétrons é mais rápida que a difusão para o eletrodo. Quando isto ocorre a corrente limitante é chamada de corrente difusional (i_d).

A corrente difusional é diretamente proporcional à concentração das espécies eletroativas e, portanto, um parâmetro importante do ponto de vista analítico.

A taxa de difusão de espécies eletroativas à superfície do eletrodo é dependente de vários fatores, sendo a concentração destas espécies na solução, o mais importante. Sendo assim, pode-se expressar a taxa de difusão como proporcional (K = constante de proporcionalidade) à corrente das espécies em solução. Para o caso do Cd^{2+} tem-se:

$$(\text{Taxa de Difusão}) = K [\text{Cd}^{2+}]_{\text{solução}} \quad (14)$$

Como a corrente difusional é proporcional à taxa de difusão pode-se escrever:

$$i_d = K [\text{Cd}^{2+}] \quad (15)$$

A forma completa da equação (15) é:

$$i_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot M^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (16)$$

Sendo:

i_d \equiv corrente difusional média

n \equiv número de elétrons envolvidos na oxidação ou redução

D \equiv coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

C \equiv concentração ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

M \equiv taxa de fluxo de mercúrio ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$)

t \equiv tempo de gota (s)

A equação (16) é conhecida como equação de Ilkovic e é uma das mais importantes na polarografia (Riley & Watson, 1987).

No caso específico da PPD há uma combinação de uma rampa linear de potencial com pulsos de amplitude fixa. Os pulsos com amplitude entre 5 e 250 mV são aplicados em cada gota durante cerca de 60 ms. A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso e outra durante os últimos 17 ms do pulso. A primeira corrente é subtraída da segunda para cada pulso aplicado na gota. O polarograma de pulso diferencial é, portanto, um gráfico entre diferenças de correntes medidas e potenciais aplicados.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Materiais Utilizados

4.1.1 - Solução Aquosa de Atrazina (AT)

Para todos os experimentos realizados neste trabalho, utilizou-se solução de Atrazina (AT) (6-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) em água na concentração de 30 mg.L⁻¹. A AT utilizada possuía grau de pureza de 97,3% e foi obtida da Ciba-Geigy Corporation. Quando necessário, as amostras foram acidificadas com ácido clorídrico (HCl) e alcalinizadas com hidróxido de sódio (NaOH). Para monitorar o pH das soluções utilizou-se um pHmetro Analion, modelo PM 606F, pertencente ao Laboratório de Preparação de Amostras da Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP.

4.1.2 - Sobre os Húmus Utilizados

As amostras de húmus (vermicompostos e compostos) foram obtidas através de produtos comerciais e colaborações com instituições como: Unesp/Botucatu-Departamento de

Ciências Ambientais, Embrapa Milho e Sorgo/Sete Lagoas-MG e Associação Mineira de Minhocultores.

Conforme mostrado na Tabela 1, as amostras de vermicompostos e compostos, num total de 15 amostras, apresentam diferentes composições e tempo de compostagem.

Para experimentos de interação entre a AT e húmus utilizou-se a amostra 8. Foram utilizadas soluções com concentrações de húmus de 10 mg.L^{-1} a 1800 mg.L^{-1} .

Tabela 1 - Composição e tempo de compostagem dos húmus analisados.

Amostra	Composição	Tempo de Compostagem (em meses)
1	vermicomposto de esterco de bovinos	12
2	vermicomposto de esterco de bovinos+3% de fosfato natural	12
3	vermicomposto de esterco de bovinos+3% de fosfato natural	12
4	vermicomposto de esterco de bovinos+3% de fosfato natural	12
5	vermicomposto de esterco de bovinos	12
6	vermicomposto de esterco de bovinos+3% de fosfato natural	13
7	vermicomposto de esterco de bovinos (67%)+resíduos de silagem de milho (30%)+fosfato natural (3%)	14
8	vermicomposto de bagaço de cana de açúcar	36
9	composto resíduos agrícolas	20
10	composto resíduos agrícolas + esterco de bovinos e de aves	20
11	composto de torta de filtro da indústria sucro-alcooleira	18
12	composto resíduos sólidos urbanos de S. J. do Rio Preto (350.000 hab.)	19
13	composto resíduos sólidos urbanos de Itatinga (13.000 hab.)	10
14	composto resíduos sólidos urbanos de São Paulo (11.000.000 hab.)	5
15	composto p/ produção de cogumelos	4

4.2 - Metodologias Utilizadas

4.2.1 - Caracterização dos Húmus

A características químicas dos húmus foram obtidas para posterior correlação das mesmas com o potencial de degradação/fotodegradação/sorção do herbicida AT e com o nível de radicais livres semiquinona.

4.2.1.1 - Análise Elementar

As análises elementares dos húmus foram realizadas utilizando o aparelho CHNS-O marca CE Instruments modelo EAUGER 200, pertencente ao Laboratório de Microanálises do Instituto de Química da USP de São Carlos/SP. Depois de obtidas as porcentagens dos elementos químicos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre é possível determinar a razão entre a porcentagem de carbono e nitrogênio, ou simplesmente definida como razão C/N. Geralmente associa-se uma maior razão C/N com um menor grau de humificação (Stevenson, 1994). Outra informação importante fornecida pela razão C/N é o fato de que a mesma está diretamente relacionada ao grau de resistência do material orgânico à decomposição (Fassbender, 1975; Kononova, 1975). Flaig *et al.* (1975) constataram que a relação média de C/N está em torno de 100, entretanto, durante

o processo de humificação esta relação decresce devido ao consumo de carbono pelos microorganismos como fonte de energia. Quando a relação alcança uma razão de cerca de 10, sugere-se que o processo de humificação está completo (Conceição, 1989). Somente a partir desse parâmetro não se pode concluir, com exatidão, o grau de aromaticidade ou, se o material analisado completou o processo de humificação. Há necessidade de complementação dos dados com o auxílio de técnicas analíticas, como por exemplo, Ressonância Magnética Nuclear, EPR e outras.

4.2.1.2 - Determinação do Teor de Cinzas

Determinou-se o teor de cinzas para se avaliar o grau de pureza do material, considerando a possível presença de constituintes inorgânicos, e também para determinar a porcentagem exata dos constituintes orgânicos obtidos através da análise elementar. Calcinou-se a amostra (~5g) por 120 minutos a uma temperatura de 800°C em mufla, usando-se cadinho de platina. Repetiu-se este procedimento duas vezes, obtendo-se a média aritmética dos resultados. Este experimento foi realizado no Laboratório de Preparação de Amostras da Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP.

4.2.1.3 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR podem ser utilizadas para identificar grupos funcionais em substâncias húmicas do solo (S.H.'s), como ácidos carboxílicos, aminas, hidróxidos, polissacarídeos, grupos alifáticos e outros (Celi *et al.*, 1997). As alterações associadas aos sinais originados por esses grupos podem indicar processos de oxidação e mineralização dos compostos húmicos e interações com compostos orgânicos, incluindo herbicidas, e inorgânicos, como íons metálicos (Martin-Neto *et al.*, 1994; Senesi *et al.*, 1989). Para detectar a presença e posterior análise da fração mineral nas amostras, as mesmas foram tratadas com H_2O_2 . Sabe-se da literatura que H_2O_2 oxida a fração orgânica (Russell & Fraser, 1994), fazendo com que permaneça intacta a fração mineral.

A partir de amostras de húmus na proporção de 3 mg de húmus para 100 mg de brometo de potássio (KBr), preparou-se as pastilhas utilizadas na obtenção dos espectros. O KBr era deixado em estufa mantida a $100^\circ C$ durante 48 horas para desidratá-lo. Após isso era pesado, triturado em almofariz de ágata e só então misturado aos 3 mg de amostra. A resolução dos espectros foi de 8 cm^{-1} ; o número de varreduras 128 e a faixa de energia compreendida entre 4000 a 400 cm^{-1} . Os experimentos foram feitos todos em duplicata.

4.2.1.4 - Determinação do Nível de Radicais Livres Semiquinona por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Uma informação relevante a respeito das S.H.'s é a medida do seu grau de humificação, e a identificação de um parâmetro que caracterize essa informação é de suma importância. O grau de humificação está associado à estabilidade e complexidade das moléculas das S.H.'s, o que significa cadeias maiores com maior conteúdo de grupos aromáticos. Um dos poucos parâmetros que reflete essa propriedade intrínseca das S.H.'s é o nível ou a concentração de radicais livres semiquinona (Martinetto *et al.*, 1998; Riffaldi & Schnitzer, 1972, Schnitzer & Levesque, 1979). Para quantificar esse parâmetro foi utilizado o método do padrão secundário (Singer, 1959), com um cristal de rubi (Al_2O_3) contendo 0,5% de Cr^{+3} por peso. Seu fator g é de 1,263 e, portanto, não interfere com o sinal do radical livre semiquinona, cujo valor de g está em torno de 2,003.

A equação utilizada para determinação do número de radicais livres (N) foi (Poole, 1972):

$$N = K \left[\frac{I_A \cdot M_R \cdot (\Delta H_{App})^2 \cdot G_R}{I_R \cdot M_A \cdot G_A} \right] \quad (17)$$

Sendo I_A e I_R as intensidades dos sinais, M_A e M_R as amplitudes de modulações, G_A e G_R os ganhos. Os sub-índices A

e R referem-se à amostra e ao rubi, respectivamente. ΔH_{App} é a largura de linha do espectro da amostra tomada pico a pico. K é uma constante calculada da seguinte forma: introduz-se na cavidade um pitch de KCl (padrão da Varian - "strong pitch") que contém 3×10^{15} spin.cm⁻¹, juntamente com um padrão secundário (rubi) inserido pela extremidade inferior da cavidade ressonante e mantido fixo durante todas as medidas. Após a aquisição dos parâmetros intensidade, amplitude de modulação e ganho do pitch e do rubi e da largura de linha do sinal do pitch, ΔH_p , utiliza-se para calcular o número de spin da fração do pitch dentro da cavidade, a seguinte equação:

$$N_o = K \left[\frac{I_P \cdot M_R \cdot (\Delta H_P)^2 \cdot G_R}{I_R \cdot M_P \cdot G_P} \right] \quad (18)$$

Onde $N_o = 3 \times 10^{15}$ spin para cada centímetro do Pitch dentro da cavidade, obtendo-se então a constante K :

$$K = N_o \left[\frac{I_R \cdot M_P \cdot G_P}{I_P \cdot M_R \cdot (\Delta H_P)^2 \cdot G_R} \right] \quad (19)$$

As medidas foram realizadas nas seguintes condições experimentais: potência de microonda no intervalo de 1 a 10 mW; amplitude de modulação abaixo de 2 Gauss pico a pico, e à temperatura ambiente. Geralmente 30 mg de amostra são suficientes para realização das medidas.

4.2.2 - Metodologia para Medidas de Degradação da Atrazina (AT)

4.2.2.1 - Degradação Química da Atrazina (AT) em Presença de Húmus

Para os experimentos de degradação química e fotodegradação foi utilizada a técnica UV-Vis. Para isso utilizou-se 25 mL da solução de AT e adicionou-se 15 mg de húmus resultando numa concentração deste último de 600 mg.L^{-1} . Para avaliar a influência da concentração de húmus na degradação da AT, experimentos foram feitos com variação na concentração de húmus (600 e 1800 mg.L^{-1}). Foram também realizados experimentos de longa duração com 262 dias de contato entre a AT e o húmus.

Em todos esses experimentos as amostras tinham o pH ajustado para 2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0; e 10,0 e após isso, as soluções eram colocadas em frascos plásticos à temperatura ambiente e deixadas agitando por intervalos de tempo pré-estabelecidos. Para agitação das amostras utilizou-se um agitador mecânico orbital da marca Ética, pertencente ao Laboratório de Preparação de Amostras da Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP. As amostras, nas quais o objetivo era avaliar somente o efeito catalisador do

húmus, eram envolvidas em papel alumínio para protegê-las da luz evitando possíveis fotoreações (Pellizetti *et al.*, 1990).

As medidas no espectrômetro de UV-Vis eram realizadas da seguinte forma: no dia de preparo das amostras (dia 0) e depois de 4 (quatro) dias de contato, retirava-se uma alíquota de 100 μL da solução e a adicionava a 3,0 mL de água. Fazia-se essa diluição para obter valor de absorbância $< 1,0$ e assim estar de acordo com a Lei de Beer-Lambert (ver item 3.2.3).

Para cada valor de pH obtinha-se uma linha de base utilizando-se duas soluções idênticas contendo somente húmus em água. Feita a linha de base, substituía-se uma dessas soluções por outra solução aquosa contendo AT + húmus. Dessa forma as informações obtidas dos espectros eram somente da AT. A velocidade de varredura dos espectros no intervalo de 800 a 200 nm era de $1,7 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Para cada valor de pH os experimentos foram realizados no mínimo em duplicata.

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

4.2.2.2 - Fotodegradação da Atrazina (AT) em Presença de Húmus

A fonte de radiação ultravioleta (UV) foi uma lâmpada de mercúrio/xenônio de alta potência marca Oriel, modelo 6293,

com potência elétrica de 1000 W, com emissão de radiação na região entre 300 e 450 nm. Para cálculo da potência luminosa utilizou-se um medidor de potência marca Coherent modelo FieldMaster com sensor marca Coherent modelo SmartSensors LM-10 (potência máxima medida - até 10 W, resolução - 1 mW, sensibilidade - de 250 nm a 10,6 μm). Esse medidor de potência foi colocado na mesma posição em que foram colocadas as amostras, ou seja, no foco da luz. O valor obtido para a potência luminosa no foco foi de 570 mW.

A absorção máxima de radiação UV pela AT está na região entre 220 nm e 260 nm. Na região entre 300 nm e 350 nm a absorção ocorre, porém é baixa (Minero *et al.*, 1992). Com isso, o que prevalece é a fotólise indireta da AT, causada pela presença de fotooxidantes. Na faixa de radiação utilizada nos experimentos pode ocorrer a formação do fotooxidante $\cdot\text{OH}$ (radical hidroxil) a partir do húmus excitado pela própria radiação. O radical $\cdot\text{OH}$ é extremamente reativo e atua como agente oxidante de herbicidas orgânicos, como por exemplo, a AT (Hessler *et al.*, 1993).

A distância entre a fonte e as amostras foi determinada de tal forma que as amostras estivessem contidas no foco de luz e que não houvesse o efeito da elevação de temperatura para cada intervalo de tempo considerado. O caminho ótico (c) foi de 1 cm. Os experimentos foram conduzidos em temperatura

controlada em torno de 20°C. Foram feitos os seguintes experimentos:

- 1) fixou-se um valor de potência (570 mW) da radiação UV e variou-se o tempo de exposição (5; 10; 15; 30; 60 e 120 minutos) da solução de AT, com ou sem a presença de húmus, a essa radiação;
- 2) as soluções de AT e AT + húmus foram expostas à radiação UV durante um período de 30 (trinta) minutos e variou-se a potência da radiação incidente com o auxílio de um conjunto de filtros neutros. Para obtenção de diferentes valores de potência luminosa colocou-se os filtros neutros, tendo estes diferentes valores de transmitância, entre a lâmpada e o medidor de potência. Os valores de potência luminosa obtidos foram: 330; 265; 156; 107; 61; 55 e 33 mW;
- 3) foi variada a concentração do húmus para um determinado tempo de exposição à radiação UV [1 (uma) hora] utilizando potência de 570 mW. As concentrações utilizadas foram de 10; 20; 50; 100; 200; 400; 600; 1000 e 1800 mg.L⁻¹, para a mesma concentração de AT utilizada nos experimentos anteriores.

Ao final de cada um dos experimentos acima descritos, era retirada uma alíquota de 500 µL e adicionada a 2,5 mL de água, para medidas de acompanhamento da fotodegradação no

espectrômetro de UV-Vis. Fazia-se essa diluição para obter valor de absorvância $< 1,0$. Todos os experimentos foram conduzidos em pH em torno de 6,5.

Os espectros de absorção eletrônica tiveram como objetivo acompanhar a fotodegradação da AT e o possível surgimento de novas bandas, oriundas de produtos de fotodegradação, observando a influência dos parâmetros: tempo de exposição à radiação UV, potência luminosa da radiação e concentração de material húmico em solução.

4.2.3 - Metodologia para Determinação da Sorção e Mecanismos de Reação da Atrazina (AT) com o Húmus

As amostras utilizadas para os experimentos de sorção da AT foram preparadas com 25 mL da solução de AT, nas quais foram adicionadas 15 mg de húmus, resultando numa concentração desta substância de 600 mg.L^{-1} . As amostras eram deixadas agitando em frascos plásticos por 4 (quatro) dias, período suficiente para que a AT e o húmus interagissem (Martin Neto *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 1991), resguardadas da luz por papel alumínio para evitar possíveis fotoreações (Pellizetti *et al.*, 1990) e à temperatura ambiente. Para cada técnica utilizada nos experimentos houve uma forma diferente de preparo das amostras e análise dos resultados, as quais são descritas a seguir, na seqüência em que as medidas foram realizadas.

4.2.3.1 - Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

O procedimento experimental realizado aqui foi idêntico àquele descrito no item 4.2.2.1.

4.2.3.2 - Polarografia de Pulso Diferencial (PPD)

De cada amostra era retirada uma alíquota de 300 μL e diluída 20 vezes em água (Traghetta, 1997). O volume de amostra para cada medida foi de 6 mL em cada cela de vidro. O pH de cada amostra foi ajustado para 2,3; pois segundo Vaz *et al.* (1996), a corrente de pico para a AT é máxima para este valor de pH. Os parâmetros ajustados no polarógrafo foram: altura dos pulsos, 50 mV; velocidade de varredura, $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; borbulhamento com nitrogênio, 500 segundos e tamanho médio para a gota de mercúrio. Nos polarogramas obtidos a quantidade de AT livre em solução é diretamente proporcional à corrente elétrica, dada em nA.

Para o cálculo do percentual de AT sorvida, a concentração de OHAT (principal produto de degradação da AT e espécie química não eletroativa) obtida por UV-Vis era subtraída da concentração de AT não detectada em solução por PPD. Esta diferença foi admitida como correspondendo à quantidade de AT sorvida pelo húmus.

4.2.3.3 - Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O procedimento experimental realizado aqui foi idêntico àquele descrito no item 4.2.1.3, com a diferença que as amostras eram liofilizadas por estarem em solução aquosa e continham húmus + AT.

As alterações associadas aos sinais originados por grupos funcionais das S.H.'s podem indicar processos de oxidação e mineralização destas e o envolvimento em reações com a AT (Senesi *et al.*, 1989). O objetivo foi observar a ocorrência de alterações nos sinais originados para as amostras de somente húmus e húmus + AT.

4.2.3.4 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Soluções de AT e AT + húmus com volumes entre 25 mL, foram liofilizadas. Estas amostras possuíam massas que variavam em torno de 15 mg. O procedimento experimental para quantificação de radicais livres foi idêntico àquele descrito no item 4.2.1.4.

Esse experimento teve como objetivo observar a ocorrência de sorção da AT pelo húmus através do mecanismo de transferência de elétrons, corroborando dados já obtidos com AH's e AF's (Martin Neto *et al.*, 1994; Picollo *et al.*, 1998; Traghetta, 1997). Caso ocorresse tal mecanismo, esperar-se-ia

que a quantidade de radicais livres aumentasse nas amostras que contenham húmus + AT, isso porque o herbicida torna-se também um radical livre carregado positivamente, o mesmo ocorrendo com a quinona, só que com excesso de carga negativa no anel (ver item 2.2.3.3), passando a se chamar radical semiquinona. O aumento na concentração de radicais livres, se detectado, é devido apenas ao surgimento do radical semiquinona, já que o radical livre formado a partir da transferência de um próton para o herbicida, não tem sido detectado por EPR (Martin-Neto *et al.*, 1994).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Caracterização dos Húmus

5.1.1 - Análise Elementar e Teor de Cinzas

A Tabela 2 mostra as porcentagens de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H), a Razão C/N e o Teor de Cinzas dos húmus analisados. Nessa tabela observa-se que os húmus apresentaram teor de carbono menor do que os valores encontrados na literatura, que estão entre 53,8% e 58,7% para ácidos húmicos (AH's), e entre 40,7% e 50,6% para ácidos fúlvicos (AF's), e um elevado teor de cinzas quando comparados aos AH's, que tem seu valor abaixo de 10% (Schnitzer & Khan, 1978). Essas diferenças são bastante acentuadas, mas deve-se considerar que os AH's e AF's sofrem um tratamento químico, que tem como objetivo, fazer com que o produto final seja somente constituintes orgânicos. Porém, quando comparados aos solos sem tratamento químico, que apresenta teor de carbono em torno de 2% (Schulten & Schnitzer, 1996), constata-se que os húmus possuem um teor de carbono alto.

Tabela 2 - Análise elementar, Razão C/N e o Teor de Cinzas dos húmus.

Amostra	C (%)	N (%)	H (%)	Razão C/N	Teor de Cinzas (%)
1	14,7±0,8	1,5±0,1	2,6±0,3	9,8	48,1±1,0
2	9,7±0,2	1,2±0,1	2,0±0,1	8,1	46,1±1,0
3	11,5±0,5	1,2±0,1	2,0±0,1	9,6	46,0±1,0
4	10,6±0,9	1,2±0,1	2,1±0,3	8,8	45,6±1,0
5	7,2±0,4	0,9±0,1	1,8±0,2	8,0	50,0±1,0
6	8,0±0,9	1,0±0,1	1,7±0,1	8,0	48,0±1,0
7	9,4±0,9	1,3±0,1	2,0±0,3	7,2	50,5±1,0
8	23,5±0,9	3,1±0,1	3,5±0,3	7,6	37,3±1,0
9	12,3±0,6	1,5±0,1	4,2±0,9	8,2	35,9±1,0
10	10,5±0,2	1,1±0,1	1,7±0,1	9,5	60,4±1,0
11	8,2±0,9	1,3±0,1	3,4±0,9	6,3	64,6±1,0
12	9,3±0,3	1,0±0,1	1,8±0,1	9,3	53,6±1,0
13	7,4±0,3	1,2±0,1	1,5±0,2	6,2	54,1±1,0
14	17,8±0,9	1,9±0,1	3,3±0,5	9,4	39,9±1,0
15	12,8±0,3	1,5±0,2	1,8±0,1	8,5	41,9±1,0

Uma alta razão C/N indica baixa incorporação de nitrogênio e baixo grau de humificação. Quando a razão atinge o valor de aproximadamente 10 indica que o processo de humificação está praticamente completo (Conceição, 1989). Nos resultados

obtidos, para todas as amostras, esta razão já alcançou tal valor, e se somente baseado neste parâmetro, os materiais estão com seu processo de humificação completo. Em todas as amostras não foi detectado enxofre.

Então, como um produto *in natura*, os húmus podem ser considerados materiais com uma boa porcentagem de matéria orgânica, podendo ser utilizados como um adubo orgânico.

Segundo Barriuso *et al.* (1992); Martin-Neto *et al.* (1994); Picollo *et al.* (1992); Senesi (1993) e Sposito *et al.* (1996) a porcentagem de matéria orgânica das S.H.'s está diretamente relacionada com o seu potencial de degradação e sorção da AT. Considerando os valores obtidos para teor de carbono e de cinzas para os húmus, constata-se que o mesmo possui potencial para utilização na degradação e sorção de herbicidas, além de que, há a ação de microorganismos que podem atuar na biodegradação. Esse potencial foi avaliado nos itens 5.2 e 5.3.

5.1.2 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As substâncias húmicas do solo (S.H.'s) possuem sinais característicos de bandas de FTIR. A Tabela 3 contém as principais bandas e suas correspondentes atribuições.

Tabela 3 - Principais bandas de vibração* no Infravermelho encontradas nas S.H.'s.

nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3450-3350	estiramento OH de fenólicos e água
3200	estiramento NH de grupos nitrogenados
2900	estiramento CH de grupos alifáticos
1720-1710	estiramento COOH
1620	estiramento assimétrico do íon COO ⁻
1540	estiramento C=C de aromáticos
1385	estiramento C-N de grupos amida e/ou amina
1230-1220	estiramento de grupos COOH e fenólicos
1000	estiramento C-O de polissacarídeos ou grupos Si-O

*(Celi, *et al.*, 1997; Silverstein, 1994)

Na Figura 17 é mostrado o espectro de FITR obtido do húmus (amostra 8):

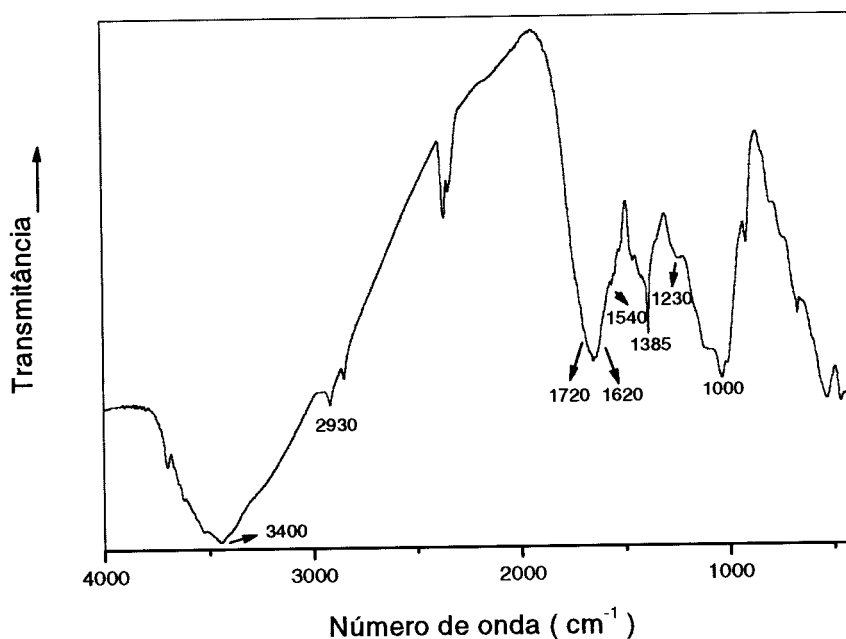


Figura 17 - Espectro de FTIR do húmus (amostra 8) *in natura*.
Obtido em pastilha de KBr (3 mg húmus/100 mg KBr).

Nele observa-se, uma banda intensa e larga na região de 3450-3350 cm^{-1} , atribuída ao estiramento OH de fenólicos e da contribuição da água ligada. Na região de 2900 cm^{-1} aparecem bandas que são atribuídas ao estiramento CH de grupos alifáticos. As bandas presentes entre 1720 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} têm características da vibração de estiramento dos grupos carboxílicos (COOH) ou dos grupos carboxilatos (COO^-), estando estas nos espectros sobrepostas e, com isso não sendo possível distingui-las. A banda em 1540 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=C de aromáticos. Em 1385 cm^{-1} aparece uma banda fina que é proveniente de estiramento C-N de grupos amida e/ou amina, a

banda que aparece em 1230-1220 cm^{-1} atribui-se ao estiramento C-O de grupos COOH e fenólicos e em 1000 cm^{-1} tem-se o estiramento dos grupos Si-O.

Para remover a fração orgânica das amostras e observar a presença de fração mineral, utilizou-se peróxido de hidrogênio (H_2O_2). É importante ressaltar que a capacidade do solo de estabilizar a matéria orgânica está estreitamente vinculada à presença da fração mineral, mais precisamente, com o conteúdo de argila (Duxbury *et al.*, 1989; Sollins *et al.*, 1996; Tate & Theng, 1980). Na Figura 18 tem-se o espectro da amostra 8, após tratamento com H_2O_2 .

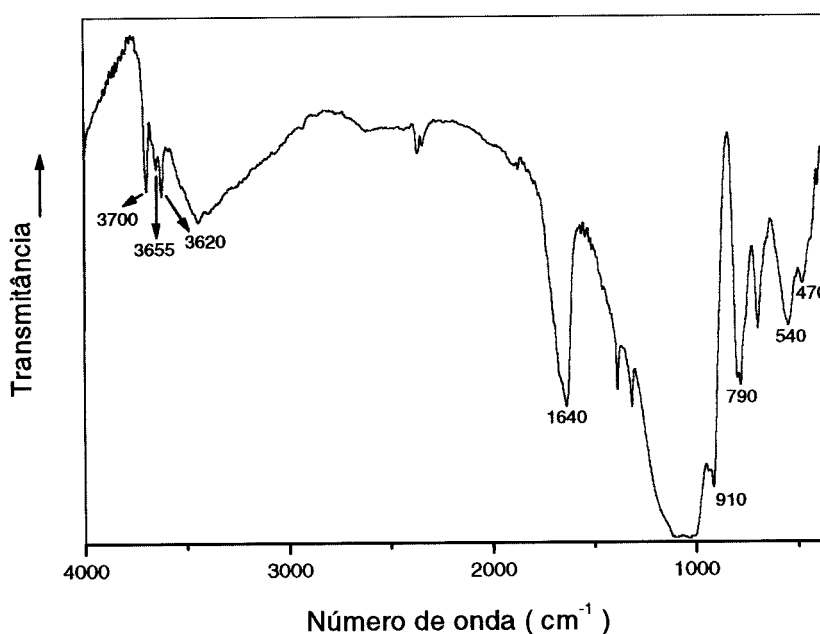


Figura 18 - Espectro de FTIR do húmus (amostra 8) *in natura*, após tratamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para remoção da fração orgânica. Obtido em pastilha de KBr (3 mg de amostra/100 mg KBr).

Correlacionando os valores obtidos para o número de onda, em cm^{-1} , com as bandas (Figura 18), e comparando com valores tabelados na literatura (Gadsden, 1975), pode-se atribuir algumas bandas:

- 3700, 3655, 3620, 910 e 790 cm^{-1} , presença de argila, provavelmente da caulinita [$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$];
- 1640 cm^{-1} , banda da argila montmorilonita;
- em 540 e 470 cm^{-1} , bandas do óxido de ferro (hematita – $2[\text{Fe}_2\text{O}_3]$) e da magnetita ($8[\text{Fe}_3\text{O}_4]$) em 590 e 400 cm^{-1} .

Esses resultados mostram que o húmus possui uma fração orgânica, com bandas características de S.H.'s; e uma fração mineral bastante evidente, com a presença de argilas (caulinita e montmorilonita) e óxidos de ferro.

5.1.3 - Determinação do Nível de Radicais Livres Semiquinona por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Um método experimentalmente utilizado para determinar o grau de humificação das S.H.'s é a determinação do nível de radicais livres semiquinona (Figura 8), medido através da técnica de EPR (Martin-Neto, *et al.*, 1998; Riffaldi & Schnitzer, 1972). Na literatura há trabalhos mostrando que os constituintes estáveis das S.H.'s contêm radicais livres denominados

semiquinona e, a concentração destes radicais aumenta na medida que o processo de humificação avança (Schnitzer & Levesque, 1979).

Os experimentos aqui realizados tiveram como objetivo observar se a partir da concentração destes radicais livres, ou seja, do número de elétrons desemparelhados nas amostras, pode-se determinar uma padronização para a qualidade do húmus.

A Figura 19 mostra um espectro característico de EPR do húmus, obtido neste trabalho.

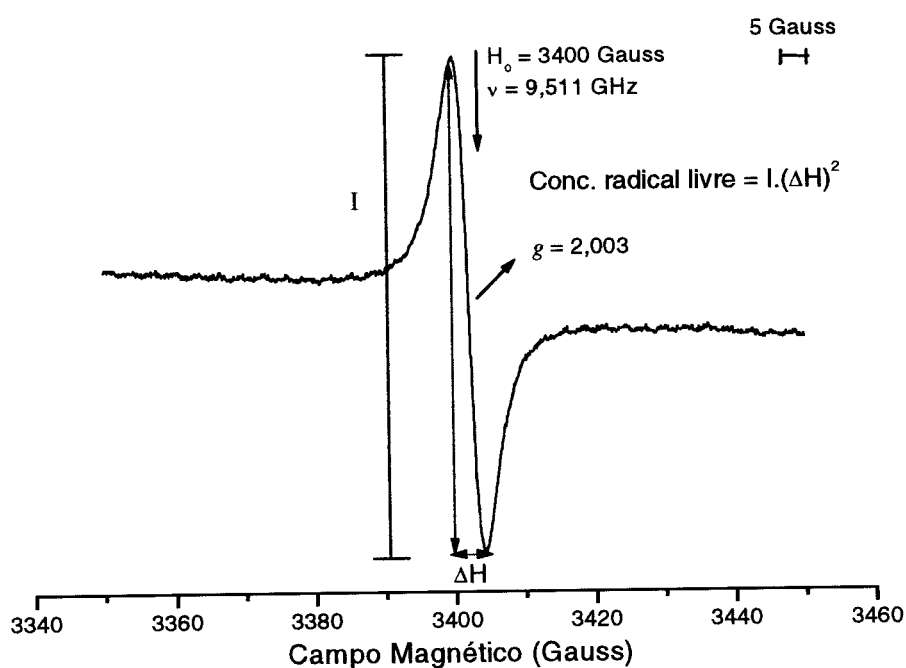


Figura 19 - Espectro de EPR de húmus (amostra 9). Condições experimentais utilizadas: Campo central (H_0): 3400 Gauss; amplitude de modulação: 2,0 Gauss; frequência (ν): 9,511 GHz; potência microondas: 2 mW; temperatura ambiente.

Como pode ser observado na Figura 19, o espectro consiste de uma única linha de absorção fina e simétrica, com valor de $g=2,003$ e largura de linha ΔH em torno de 5 Gauss, típico de radicais livres semiquinona (Senesi *et al.*, 1989). A quantificação foi feita conforme descrito no capítulo 4, item 4.2.1.4. Na Tabela 4 são mostrados os valores obtidos para a concentração de radicais livres nas 15 amostras de húmus.

Tabela 4 - Concentração de radicais livres semiquinona por grama de amostra e por grama de carbono (C), obtida por EPR.

Amostra	$\times 10^{17}$ spin/g	$\times 10^{18}$ spin/g de C
1	2,48±0,30	1,69±0,25
2	2,23±0,24	2,30±0,32
3	3,04±0,27	2,64±0,29
4	1,95±0,17	1,84±0,18
5	2,36±0,27	1,66±0,25
6	2,70±0,30	3,37±0,40
7	2,44±0,22	2,59±0,28
8	11,11±0,54	4,72±0,24
9	5,57±0,33	4,53±0,27
10	*NQ	
11	*NQ	
12	1,18±0,11	1,27±0,16
13	1,59±0,21	2,15±0,33
14	4,06±0,55	3,17±0,47
15	3,93±0,43	2,21±0,28

*NQ - não quantificado

Das Tabelas 2 e 4 pode-se obter alguns indicativos para avaliação da qualidade do húmus com relação a humificação:

- 1) os maiores valores para concentração de radicais livres semiquinona foram encontrados nas amostras 8 e 9. Essas amostras estão entre as que apresentaram os maiores teores de carbono e menores teores de cinzas (ver Figura 20);
- 2) os menores valores para concentração de radicais livres semiquinona foram encontrados nas amostras com baixos teores de carbono e altos teores de cinzas (ver Figura 20);

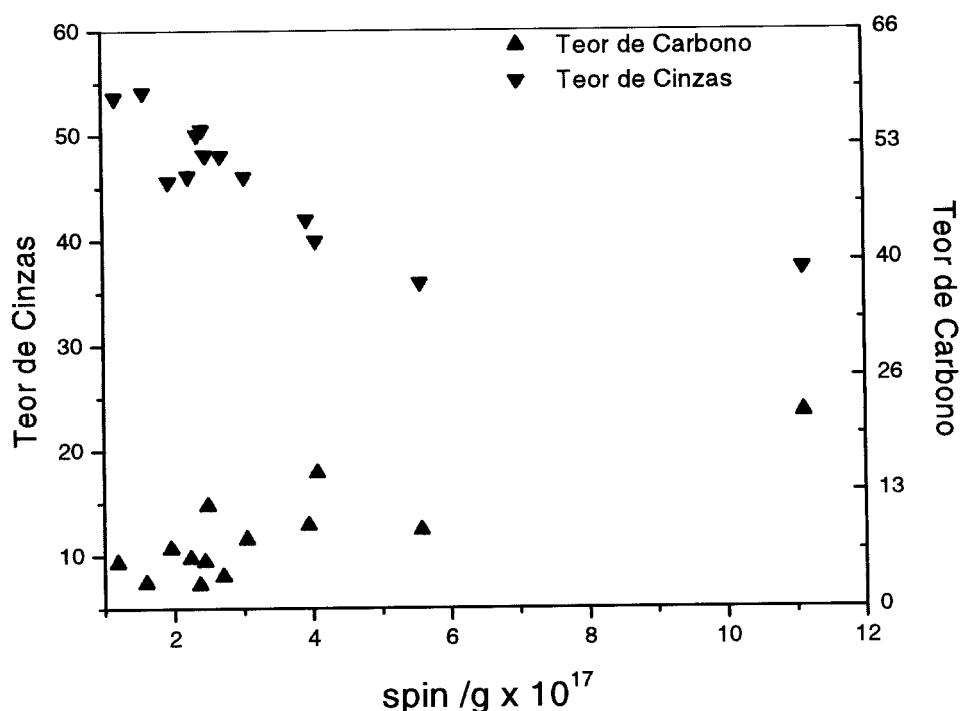


Figura 20 - Concentração de radicais livres semiquinona em função do Teor de Cinzas e do Teor Carbono.

- 3) segundo Stevenson (1994) uma alta razão C/N significa baixa incorporação de nitrogênio e baixo grau de humificação, e com isso baixa concentração de radicais livres semiquinona. Nos resultados obtidos não se observou uma correlação entre a razão C/N e a concentração de radicais livres semiquinona, com isso não foi possível qualificar o húmus baseando-se na razão C/N;
- 4) as amostras para as quais não foi possível determinar a concentração de radicais livres (amostras 10 e 11) apresentaram os maiores teores de cinzas, provavelmente devido à presença de íons metálicos, como o Fe^{+3} . Não se obtém uma boa linha de base para amostras com a presença de altos níveis de íons metálicos e, pelo método utilizado para a quantificação dos radicais livres, a linha de base é um parâmetro essencial. Para efeito de comparação, na Figura 21 (a) é mostrado o espectro de EPR da amostra 8, onde se observa uma boa linha de base e para qual obteve-se a maior concentração de radicais livres, no item (b) dessa mesma figura tem-se o espectro de EPR da amostra 10, para qual não foi possível fazer a quantificação, devido à falta de uma boa linha de base.

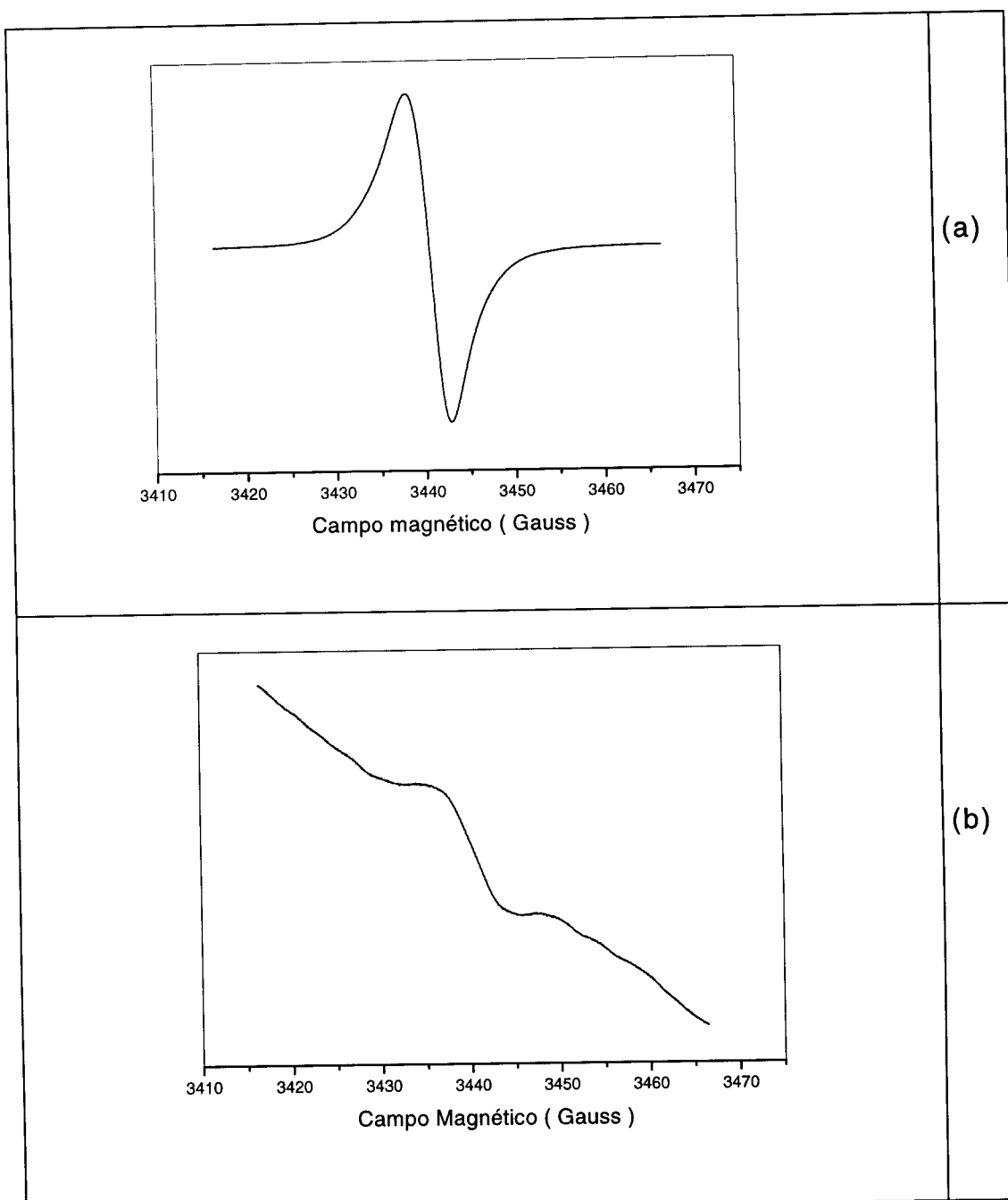


Figura 21 - Espectros de EPR de húmus. Condições experimentais utilizadas: Campo central (H_0): 3400 Gauss; amplitude de modulação: 2,0 Gauss; frequência (ν): 9,511 GHz; potência microondas: 2 mW; temperatura ambiente. (a) sinal detectado da amostra 8 e (b) sinal detectado da amostra 10 sem boa linha de base, indicando a presença de elevada quantidade de íons metálicos.

Este tipo de comportamento é resultado da interação dipolar entre os íons metálicos, especialmente o Fe^{+3} . Isto porque a frequência de ressonância do elétron desemparelhado depende do campo magnético local efetivo, ou seja, do campo externo aplicado mais contribuições de campos locais gerados pelos constituintes das amostras, como íons paramagnéticos.

Para observação e comprovação do alargamento da linha espectral, obteve-se espectros de EPR das amostras 8 e 10 varrendo o campo magnético até 5000 Gauss.

Nesses resultados observa-se que no espectro (a) da Figura 22 o sinal do radical livre semiquinona não está sobreposto pelo alargamento da linha espectral devido à interação dipolar, já no espectro (b) dessa mesma figura, o sinal do radical livre semiquinona está sobreposto pelo alargamento da linha espectral. Isso não significa que o radical livre semiquinona não esteja presente nessa amostra, mas que somente não pode ser quantificado.

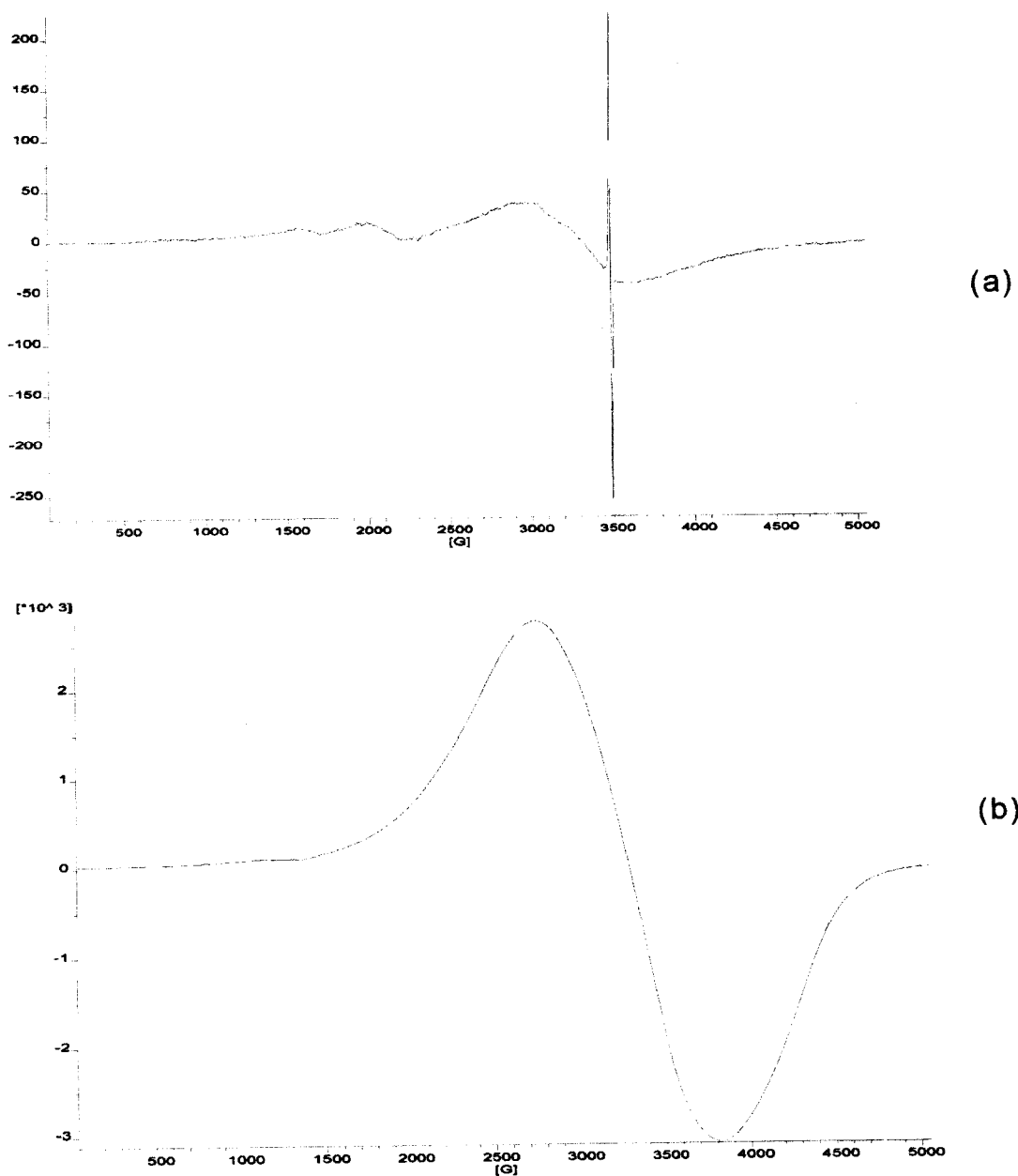


Figura 22 - Espectros de EPR dos húmus com varredura do campo magnético de 0 a 5000 Gauss. (a) amostra 8 onde se observa o sinal do radical livre semiquinona em torno de 3500 Gauss (b) amostra 10 onde não é possível observar o sinal do semiquinona devido ao alargamento da linha espectral causado pela interação dipolar, indicando presença de elevada concentração de íons metálicos (Fe^{+3}).

Cheshire e McPhail (1996) sugerem adquirir os espectros utilizando a segunda derivada para correção da linha de base, e assim, possibilitar a quantificação do nível de radicais livres. Neste trabalho foi feito tal procedimento para essas amostras. Porém, mesmo fazendo uso desse procedimento não foi possível determinar o nível de radicais livres, tão imperfeita é a linha de base, devido à presença de elevada quantidade de íons metálicos;

5) em todas as amostras o nível de radicais livres semiquinona teve no mínimo uma ordem de grandeza de 10^{17} spin/g de amostra e 10^{18} spin/g de C, indicando que abaixo desses níveis, os produtos podem estar adulterados com outros constituintes ou o processo de humificação não atingiu um estágio adequado de maturação, resultando em produto de baixa qualidade.

Então, como indicativo para qualificação dos húmus pode-se dizer que: as amostras com maiores teores de carbono; menores teores de cinzas; espectros com uma boa linha de base e nível de radicais semiquinona com ordem de grandeza igual ou superior a 10^{17} spin/g de amostra e 10^{18} spin/g de C são produtos que possuem melhor qualidade, no que se refere ao grau de humificação. Caso o radical livre não possa ser quantificado, devido à presença de contaminantes inorgânicos,

este também seria um indicador de que o produto não contém um nível apreciável de constituintes orgânicos ou que o substrato utilizado tinha excesso de compostos indesejáveis, como íons metálicos, que segundo Zufiaurre *et al.* (1998) muito deles são tóxicos.

5.2 - Degradação e Fotodegradação da Atrazina (AT)

5.2.1 - Degradação Química da Atrazina (AT) em Presença de Húmus

É fato o efeito catalisador das S.H.'s do solo na hidrólise da Atrazina (AT), quando comparado com os resultados da hidrólise ocorrida somente em água (Barriuso *et al.*, 1992; Martin-Neto *et al.*, 1994; Picollo *et al.*, 1992; Senesi, 1993; Sposito, 1996; Wang *et al.*, 1992). O efeito catalisador deve-se à formação de pontes de hidrogênio (H) entre os grupos carboxílicos (COOH) destas substâncias e as amins do herbicida. Este efeito soma-se a hidrólise da AT que ocorre em meio aquoso ácido e básico. A formação de ponte de H ocorre com a transferência de próton para um átomo eletronegativo, como o nitrogênio. Essa hipótese é plausível considerando-se as maneiras possíveis de sorção da AT por S.H.'s, conforme mencionado no capítulo 2, item 2.2.3.4. A Figura 6 mostrou uma

possível forma de ligação entre a matéria orgânica do solo (MOS) e a AT via ponte de H.

Uma ponte de H formada num desses nitrogênios provoca um deslocamento da nuvem eletrônica do carbono ligado ao cloro para o nitrogênio envolvido na ponte. O carbono estando mais positivo tornar-se mais susceptível ao ataque nucleofílico da molécula da água, levando assim à hidrólise da AT, tendo como principal produto dessa hidrólise a Hidroxi-Atrazina (OH-AT) (ver Figura 23).

R_1 =isopropil (C_3H_7)

R_2 =etil (C_2H_5)

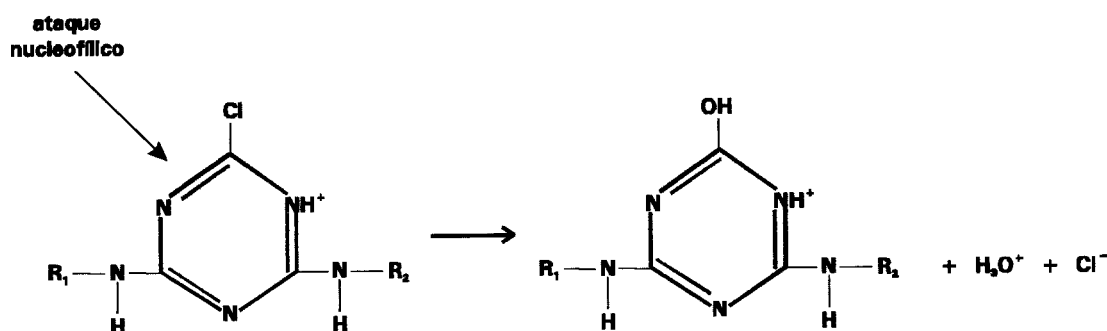


Figura 23 - Hidrólise da Atrazina (AT) formando a Hidroxi-Atrazina (OH-AT), devido ao ataque nucleofílico, em meio ácido.

Pelo fato de que a quantidade de COOH está relacionada com a quantidade de MO na amostra, em todos os resultados mostrados a seguir, utilizou-se a amostra 8 por possuir elevado teor de carbono e baixo teor de cinzas, ou seja, elevada porcentagem de MO em relação as demais amostras de húmus analisadas neste trabalho.

Os resultados obtidos para a degradação da AT em presença do húmus foram semelhantes aos já obtidos para AH's e AF's (Martin-Neto, 1994, Picollo *et al.*, 1992; Sposito *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1990; 1991), ou seja, mostrou-se bastante sensível ao pH, degradando via hidrólise química com maior hidrolisação para pH's próximos do valor de seu pKa (1,68). O espectro referente à degradação ácida, após 33 dias de contato, é mostrado na Figura 24.

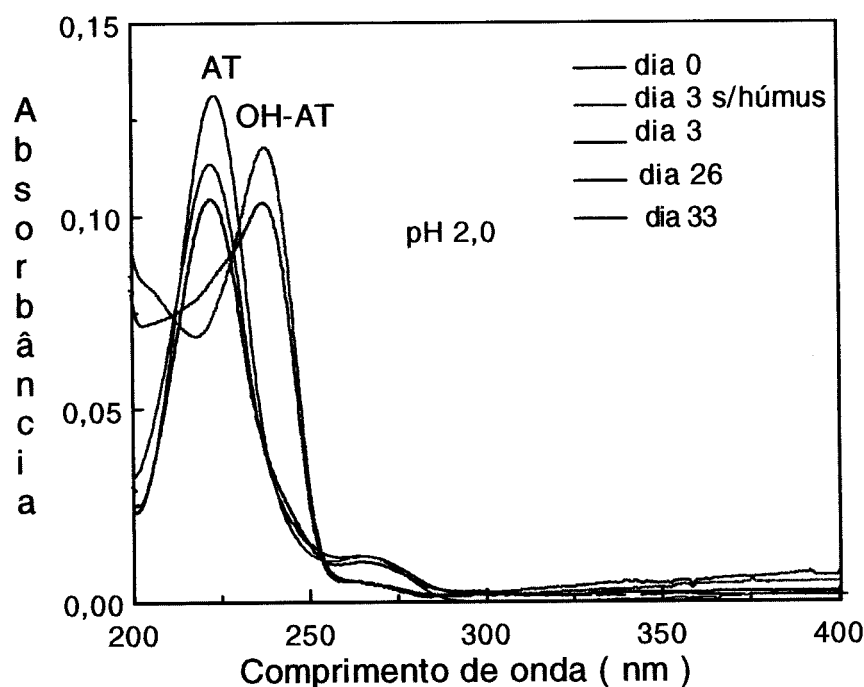


Figura 24 - Espectros de UV-Visível da solução de Atrazina (AT) (1 mg.L^{-1}) com húmus (600 mg.L^{-1}) para $\text{pH}=2,0$ após 33 (trinta e três) dias de contato. Observa-se a redução da banda AT (máximo em 223 nm) e o aparecimento da banda da hidroxi-atrazina (OH-AT) (máximo em 240 nm).

Como é observado a AT exibe uma banda intensa centrada em 223 nm. A banda que começa a surgir em 240 nm à medida que a AT vai sofrendo hidrólise, é devido à OH-AT (Martin-Neto, 1994). Na hidrólise ácida o nucleófilo H^+ é o responsável pelo ataque à molécula da AT. Nesse meio, é grande a probabilidade de que um dos nitrogênios vizinhos ao cloro (posições 1 ou 5-*orto*-nitrogênios) esteja protonado, devido à ocorrência de grande taxa de hidrólise. Nessas condições há uma indução da nuvem eletrônica do carbono-6 em direção a um destes *o*-nitrogênios, tornando o carbono mais positivo e, como consequência, mais susceptível ao ataque nucleofílico, mesmo em se tratando de nucleófilo fraco como a molécula da água. Os dados mostraram que a presença do húmus acelerou o mecanismo de hidrólise. Esse efeito catalítico na hidrólise deve-se à protonação das aminas da AT após estabelecimento de ponte de H entre COOH do húmus e AT.

No caso da hidrólise básica o ânion hidroxila (OH^-) é nucleófilo responsável pela substituição ao cloro na molécula da AT. Nos resultados obtidos neste trabalho, não foi observada a hidrólise básica. Embora, não observada, a sua ocorrência é possível e a explicação da não observação vem do fato de que embora o nucleófilo H^+ seja menos eficiente na substituição nucleofílica do que o OH^- , ele é, proporcionalmente, mais abundante quando a solução está em pH 2 ou >10, referente à hidrólise ácida e básica, respectivamente (Schwarzenbach *et al.*,

1992) e os quais foram utilizados neste trabalho. Na Figura 25 é mostrado o gráfico da porcentagem de AT degradada em função do pH após 4 (quatro) dias de contato com o húmus. Nele observa-se que, para pH's próximos de 2, ocorreu intensa degradação da AT, onde aproximadamente 18% da concentração inicial foi degradada. Para pH's neutros e básicos não houve degradação dentro desse período de contato.

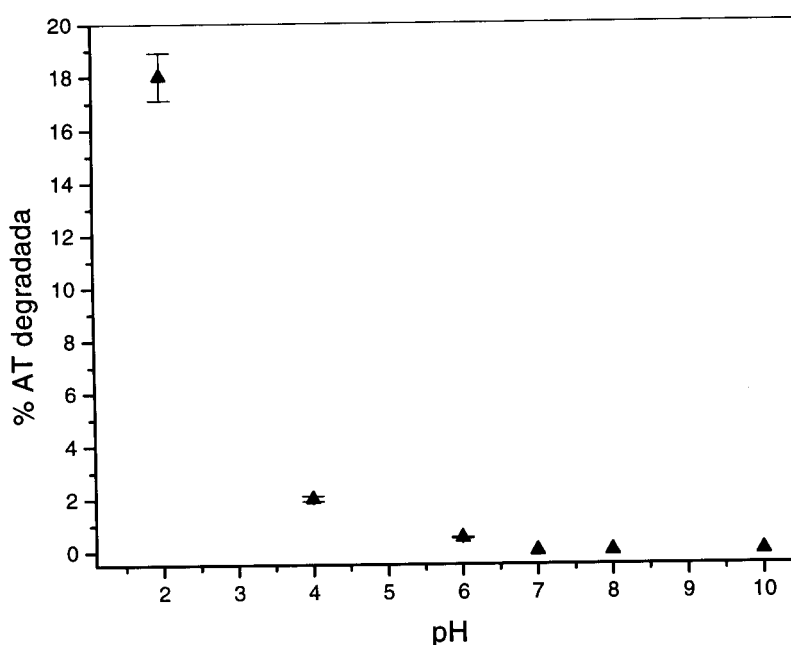


Figura 25 - Porcentagem de Atrazina (AT) degradada em função do pH, na presença do húmus e após 4 (quatro) dias de contato, conforme detectado pela espectroscopia de UV-Visível.

Para pH=4,0 somente após 33 (trinta e três) dias é que começa a ocorrer a degradação. Isto pode ser constatado pela Figura 26, onde se observa o surgimento a banda da OH-AT em

240 nm. Aqui foi utilizada a 1ª derivada do espectro de absorção por facilitar a observação do surgimento da banda da OH-AT (Martin-Neto *et al.*, 1994).

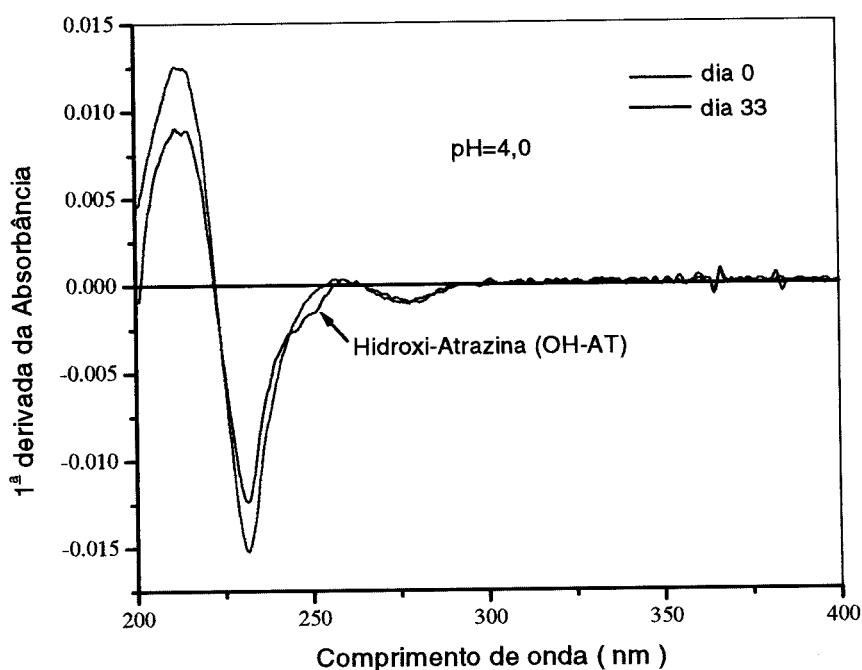


Figura 26 - 1ª derivada dos espectros de UV-Visível da solução de Atrazina (AT) (1 mg.L^{-1}) com húmus (600 mg.L^{-1}) para $\text{pH}=4,0$. Medidas feitas no dia 0 (zero) e após 33 (trinta e três) dias de contato quando começa a surgir a banda referente a Hidroxi-Atrazina (OH-AT).

Para $\text{pH}'s > 4,0$ mesmo após 262 dias de contato não se observou o surgimento da banda da OH-AT, ou seja, para esses $\text{pH}'s$ a AT não sofreu degradação química mesmo em presença do húmus. Isso porque para esses $\text{pH}'s$ a concentração do nucleófilo responsável pelo ataque à molécula da AT é baixa e

também porque o pKa dos grupos COOH varia entre 4,8 e 5,2 (Stevenson, 1994), fazendo com que ocorra sua desprotonação e inviabilizando a transferência de prótons do húmus para a AT.

Também foram realizados experimentos variando-se a concentração do húmus. A concentração de AT foi a mesma, 30 mg.L⁻¹ em solução aquosa e o húmus teve sua concentração triplicada, ou seja, 1800 mg.L⁻¹. O pH foi ajustado para o valor normalmente encontrado nos solos onde são aplicados os pesticidas, ou seja, entre 6 e 7. O tempo de contato variou de 0 a 262 dias. Os resultados obtidos mostraram que o percentual de AT degradada nessa faixa de pH é muito pequeno, mesmo utilizando altas concentrações de húmus e longos períodos de interação.

Na Tabela 5, é feita uma comparação entre um AH extraído de um solo brasileiro e o húmus, para o efeito catalisador na hidrólise ácida da AT. Nesta tabela são mostrados os períodos necessários para que:

- 1) 20% da concentração inicial da AT seja hidrolisada;
- 2) a banda da OH-AT comece a ser detectada;
- 3) não se detecte a banda da AT devido à formação de subprodutos, como a OH-AT.

Tabela 5 - Monitoramento, por UV-Visível, das bandas da Atrazina (AT) e da Hidroxi-Atrazina (OH-AT), em soluções com húmus e com ácido húmico (AH) extraído de solo brasileiro.

Amostra	pH	Redução em 20% da banda AT (em dias)	Desaparecimento total da banda da AT (em dias)
*AH	1,7	4	28
Húmus	2,0	3	26

Amostra	pH	Início detecção da banda OH-AT (em dias)	Desaparecimento total da banda da AT (em dias)
*AH	4,4	59	**NO
Húmus	4,0	33	**NO

*(Martin-Neto, *et al.*, 1994)

**NO=não foi observado o desaparecimento total do sinal da banda da AT.

A partir dos resultados da Tabela 5 concluí-se que o húmus apresenta, em pH's ácidos, quando comparado a um AH, similar efeito catalisador na degradação da AT. Aqui se deve levar em consideração o fato de que o húmus estava *in natura*, sendo mais fácil obtê-lo e com menor custo, já que é isento de qualquer tratamento químico. Dessa forma, o húmus pode ser aplicado diretamente aos solos contaminados e em grandes quantidades, diferentemente dos AH's e AF's analisados pela literatura na degradação da AT. Ressalta-se, contudo, que o

efeito catalisador na transformação da molécula do herbicida AT, em condições ambientais, é ainda muito reduzido, não resolvendo de uma forma satisfatória o problema de contaminação ambiental causado por este herbicida.

5.2.2 - Fotodegradação da Atrazina (AT) em presença de húmus

O processo pelo qual utiliza-se somente a radiação ultravioleta (UV) para a degradação de pesticidas é, provavelmente, um dos mais eficazes métodos de eliminação destes produtos do meio ambiente, e os resultados já obtidos são bastante promissores (Hessler *et al.*, 1993; Kochany & Bolton, 1992; Woodburn *et al.*, 1989).

Na tentativa de tornar o processo de fotodegradação mais eficiente, a possibilidade de combinação de radiação UV e S.H.'s pode ser uma alternativa. A escolha destas substâncias foi motivada pelo fato de que o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) é um agente fotooxidante de poluentes orgânicos (Draper & Crosby, 1984; Hessler *et al.*, 1993; Kochany & Bolton, 1992), e um dos mecanismos pelo qual esse fotooxidante pode ser formado é partir de material húmico excitado por luz (Schwarzenbach, 1992). Desta forma, o húmus por ser um material húmico, pode catalisar o processo de fotodegradação da AT.

Segundo Chan *et al.* (1992) o provável mecanismo pelo qual ocorre a oxidação da AT devido à reação com o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) é o mostrado na Figura 27.

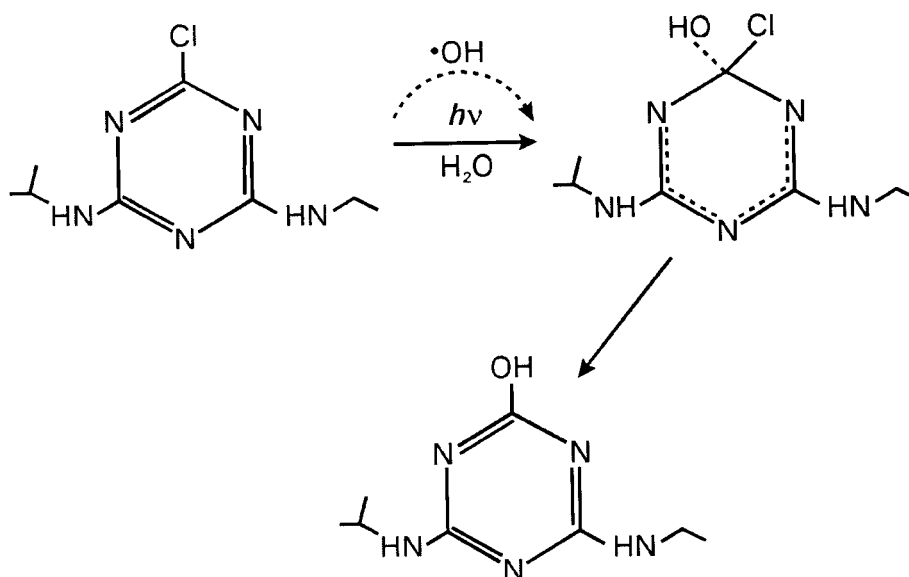
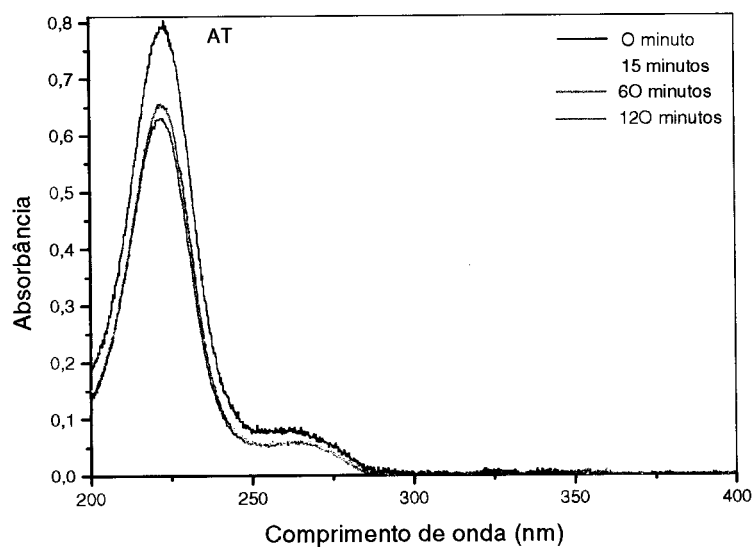


Figura 27 – Provável mecanismo de reação entre o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) e a molécula da Atrazina (AT).

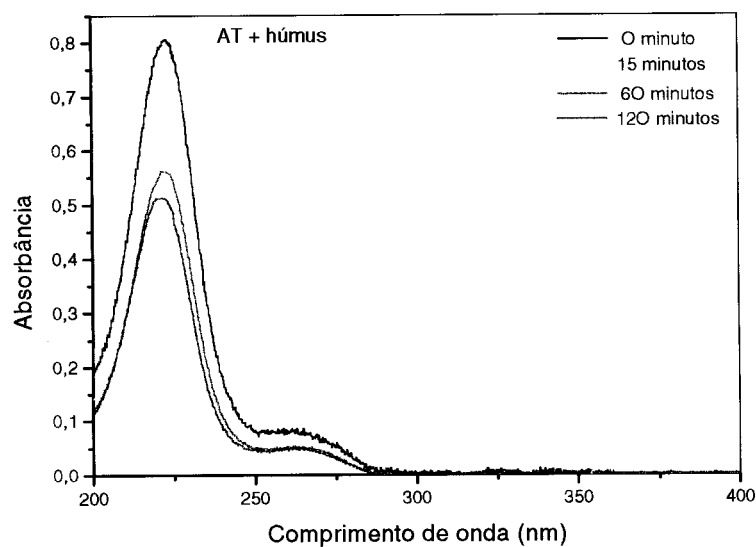
Com o objetivo de avaliar a influência das S.H.'s do húmus dissolvidas em água no processo de fotodegradação da AT, realizou-se alguns experimentos variando-se: o tempo de exposição da solução de AT à radiação, a potência luminosa dessa radiação e a concentração do húmus na solução. Nesses experimentos foi monitorado, por espectroscopia de UV-Vis, o valor da absorbância em 223 nm, correspondente à banda principal da AT. Posteriormente, foi calculado, utilizando a Lei de Beer-Lambert (ver item 3.2.3), a concentração de AT nas

soluções, sem e com a presença de húmus. Para isso utilizou-se uma lâmpada de mercúrio/xenônio como fonte de radiação, tendo esta, potência luminosa aproximada de 570 mW e emissão de radiação na região de 300 a 450 nm.

Nos resultados obtidos para o experimento com variação do tempo de exposição à radiação (Figura 28), observa-se que, comparando os valores da absorbância em 223 nm, entre iguais períodos de exposição à radiação, a solução de AT contendo húmus teve um maior decréscimo, ou seja, após a incidência de radiação UV a concentração de AT em solução foi mais baixa. Isto indica que a presença do húmus catalisou o processo de fotodegradação da AT.



(a)



(b)

Figura 28 - Espectros de UV-Visível da solução aquosa de Atrazina (AT) (6 mg.L^{-1}) irradiada pela fonte de radiação UV (lâmpada de mercúrio/xenônio – 570 mW) para diferentes tempos de exposição. (a) solução sem a presença de húmus e (b) com húmus (600 mg.L^{-1}).

Traçando-se um gráfico da variação da concentração de AT em solução como função do tempo de exposição à radiação UV, observa-se que o processo apresenta um decaimento exponencial para ambas as soluções aquosas.

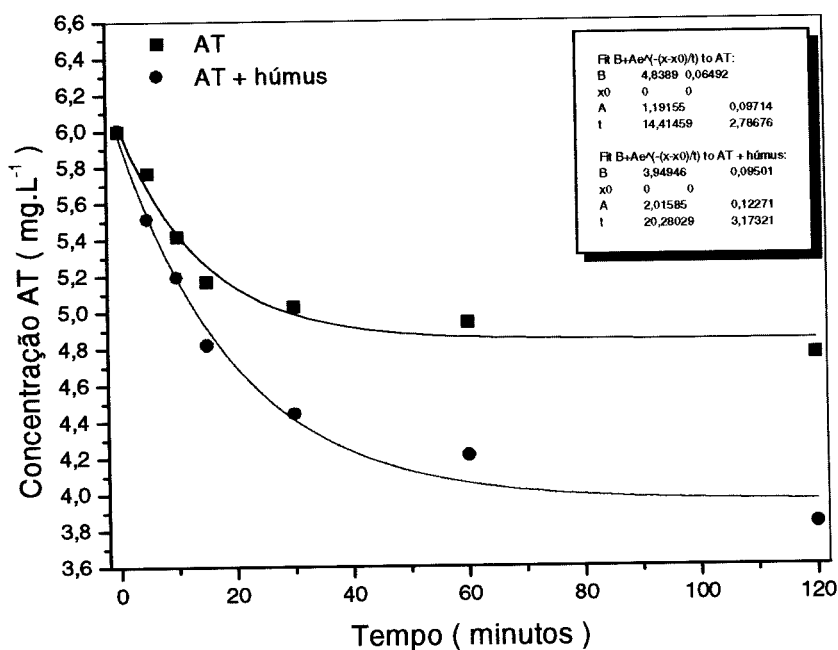


Figura 29 - Variação da concentração da Atrazina (AT) como função do tempo de exposição à radiação UV.

Em primeira aproximação esse decaimento pode ser descrito pela seguinte equação:

$$c(t) = Ae^{-kt} + B \quad (20)$$

onde $c(t)$ é a concentração de AT na solução após um determinado tempo de irradiação, A e B são concentrações típicas do sistema, tais que, em $t=0 \Rightarrow c(0)=A+B$, e quando $t \rightarrow \infty \Rightarrow c(t)=B$. Desta forma, $A+B$ é a concentração inicial da AT antes

da incidência de radiação, B é a concentração da AT quando o processo atinge a saturação e k uma constante característica do processo que determina a taxa de fotodegradação com dimensão de $[T^{-1}]$, onde $k = \frac{1}{t_c}$ e t_c é tempo característico do sistema.

Definiu-se χ como o percentual de AT fotodegradada:

$$\chi = \frac{c(0) - c(t)}{c(0)} = \frac{c(0) - B}{c(0)} (1 - e^{-kt}) \quad (21)$$

Da equação (21) definiu-se ε como a eficiência do processo, onde:

$$\varepsilon = \frac{c(0) - B}{c(0)} \quad (22)$$

Traçando χ versus tempo, tem-se:

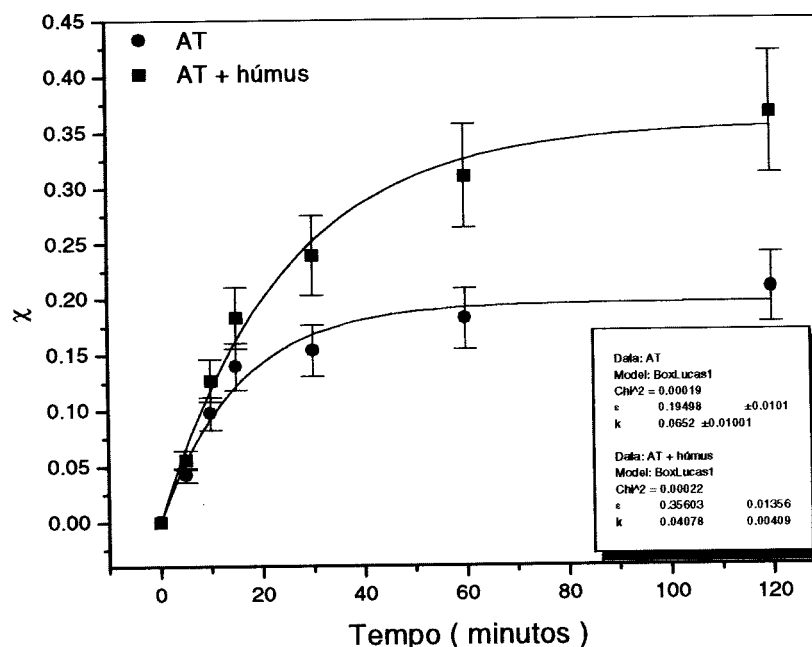


Figura 30 - Percentual de Atrazina (AT) fotodegradada como função do tempo de exposição à radiação UV.

Na Tabela 6 são mostrados os valores para eficiência (ε), constante típica (k) e o tempo característico do processo (t_c), obtidos a partir do gráfico da Figura 30.

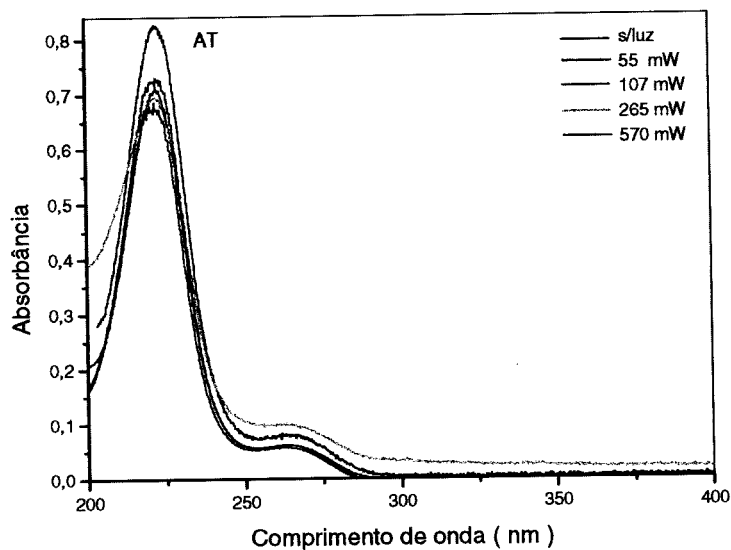
Tabela 6 - Constantes típicas do processo de fotodegradação da Atrazina (AT) como função do tempo de irradiação de luz UV.

	ε	k (min. ⁻¹)	t_c (min.)
Solução aquosa de AT	0,19±0,01	0,07±0,01	14±2
Solução aquosa de AT + húmus	0,36±0,01	0,041±0,004	24±2

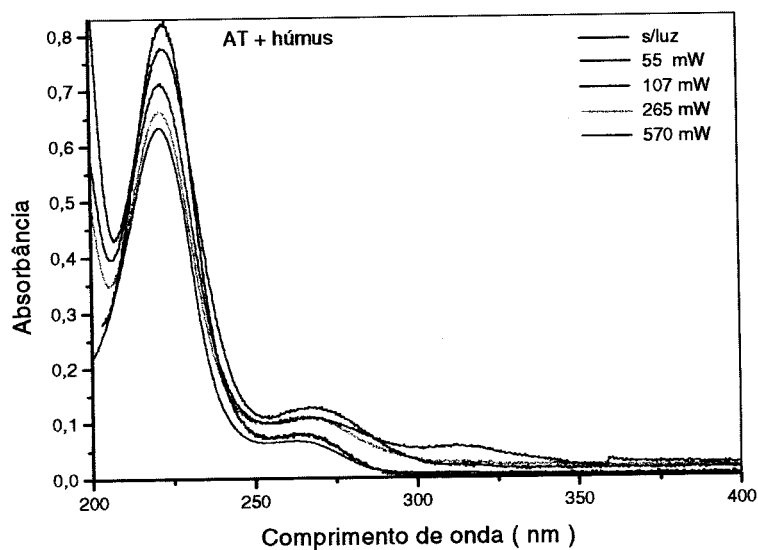
Estes valores indicam que a eficiência do processo, quando da presença de húmus em solução, atingiu 0,36±0,01, enquanto que, para a solução sem húmus, atingiu 0,19±0,01. Desta forma a presença de húmus aumentou a eficiência do processo em aproximadamente 47%. Outro aspecto interessante para se analisar são os valores de k . Para a solução de AT contendo húmus tem-se $k = 0,041 \pm 0,004 \text{ min.}^{-1}$, enquanto que para a solução sem húmus, $k = 0,07 \pm 0,01 \text{ min.}^{-1}$, ou seja, a solução sem húmus chega ao estado estacionário mais rapidamente do que a solução com húmus. Estes resultados são razoáveis, visto que nessa faixa de radiação, o processo de

photodegradation direct of the AT molecule is not so efficient, and without the presence of humus the process is limited, depending on the absorption of light by AT (which is not in an efficient process, since it is outside the resonance – bands at 223 nm and 260 nm) and the photolysis of water for the formation of oxidizing agents. In previous work, Traghetta (1997) observed that in a solution of AT in distilled water, irradiated by UV light, its degradation was less than expected, when spin-trap (*N-tert-Butyl- α (4-nitrophenyl)-nitron*) was added to the solution. This suggested that the photodegradation of AT could be influenced, or initiated, by oxidizing agents, such as free radicals, since the spin-trap captures these radicals preventing them from oxidizing AT. Therefore, the increase in the efficiency of the process in the presence of humus in the solution, must be related to the fact that it may be a source of oxidizing agents, such as $\cdot\text{OH}$, acting in the oxidation of AT.

It was also performed, varying the luminous power of the radiation. The objective was to evaluate the effect of humus as a catalyst in the photodegradation process, observed in the previous experiment, is dependent on the power of the incident radiation. Here, a set of neutral filters was used to vary the luminous power. The irradiation time was 30 (thirty) minutes.



(a)



(b)

Figura 31 - Espectros de UV-Visível da solução aquosa de Atrazina (AT) (6 mg.L^{-1}) irradiada pela fonte de radiação UV (lâmpada de mercúrio/xenônio) durante 30 (trinta) minutos para diferentes valores de potência. (a) solução sem a presença de húmus e (b) com húmus (600 mg.L^{-1}).

Traçando-se um gráfico da variação da concentração de AT em solução como função do valor de potência da radiação UV, observa-se que o processo também apresenta um decaimento exponencial para ambas as soluções aquosas, podendo ser utilizado o mesmo raciocínio do experimento anterior.

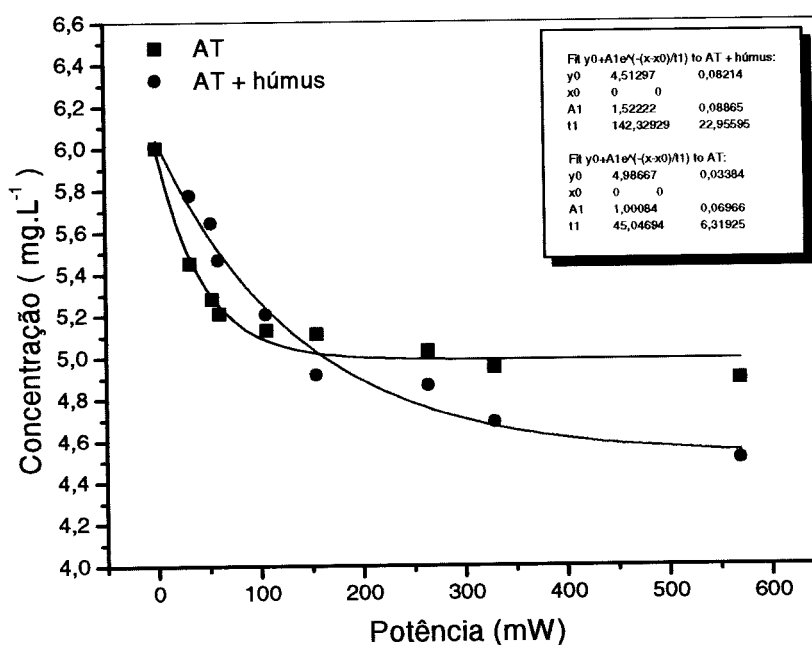


Figura 32 - Variação da concentração da Atrazina (AT) na presença e ausência de húmus como função do valor de potência luminosa da radiação UV. As amostras foram irradiadas durante 30 (trinta) minutos.

Na Figura 33 foi feito o gráfico do percentual de AT fotodegradada (χ) como função da potência da radiação.

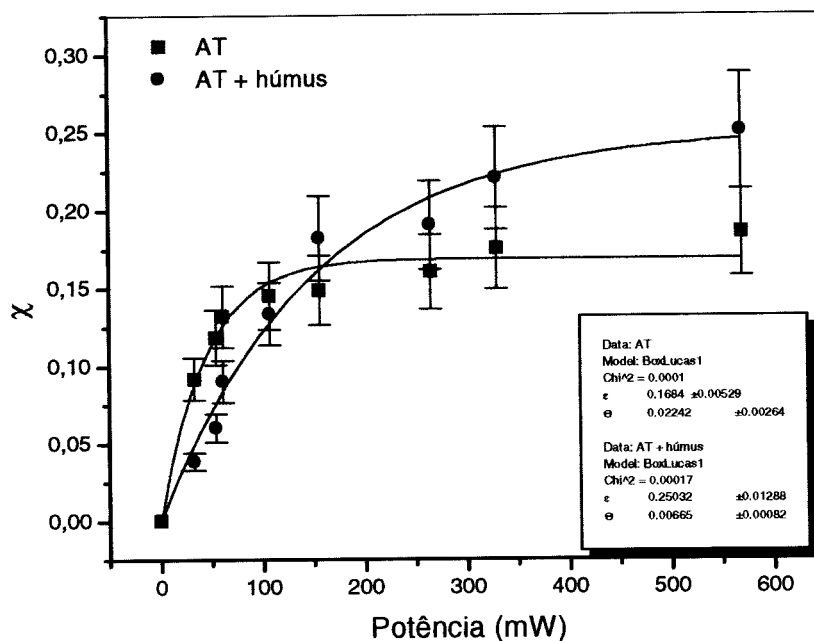


Figura 33 - Percentual de Atrazina (AT) fotodegradada na presença e ausência de húmus como função da potência da radiação UV. As amostras foram irradiadas durante 30 (trinta) minutos.

Pelo gráfico da figura anterior observa-se que a variação da potência da radiação teve influência na eficiência do processo de fotodegradação da AT, onde se observa um efeito de saturação com o aumento da potência. Esta saturação é mais significativa para a solução de AT sem a presença de húmus. Para equacionar a observação supôs-se que o processo seja regido pela seguinte função:

$$c(P) = \alpha e^{-\theta P} + \beta \quad (23)$$

onde $c(P)$ é a concentração de AT na solução após variação da potência, $\alpha + \beta$ é a concentração inicial da AT antes de ocorrer fotodegradação, β é a concentração da AT quando o processo atinge a saturação, Θ é a constante típica de decaimento do sistema dada em $(\text{mW})^{-1}$, sendo $\Theta = \frac{1}{P_c}$, onde P_c é a constante típica de saturação do processo. Desta forma o percentual de AT fotodegradada será dado por:

$$\chi = \frac{c(0) - c(P)}{c(0)} = \frac{c(0) - \beta}{c(0)} (1 - e^{-\Theta P}) \quad (24)$$

E a eficiência (ε) da fotodegradação é dada por:

$$\varepsilon = \frac{c(0) - \beta}{c(0)} \quad (25)$$

Fazendo o ajuste da equação (24) aos pontos experimentais, chegou-se aos valores mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Constantes típicas do processo de fotodegradação da Atrazina (AT) como função da potência da radiação.

	ε	Θ $(\text{mW})^{-1}$	P_c (mW)
Solução aquosa de AT	$0,168 \pm 0,005$	$0,022 \pm 0,003$	45 ± 6
Solução aquosa de AT + húmus	$0,250 \pm 0,012$	$0,007 \pm 0,001$	143 ± 20

Estes valores indicam que a presença do húmus fez com que houvesse um aumento de aproximadamente 33% na eficiência do processo. Outra constatação é que para ambas as soluções há potências típicas de saturação. Este efeito de saturação é mais significativo para a solução sem a presença de húmus. Os valores obtidos foram de 45 ± 6 mW na ausência de húmus e de 143 ± 20 mW na presença de húmus. A partir destes resultados pode-se dizer que a taxa de fotodegradação da AT depende da potência luminosa da radiação. Os distintos comportamentos das curvas sugerem a ocorrência de processos fotoquímicos diferentes, já que se estivesse ocorrendo apenas um processo, somente o valor da eficiência poderia sofrer variações e não o comportamento da curva. Com isso tem-se que a presença de húmus na solução influenciou significativamente o mecanismo de fotodegradação, possivelmente devido ao fornecimento dos agentes fotooxidantes $\cdot\text{OH}$ formados a partir do material húmico (húmus) excitado por luz.

Com o objetivo de determinar a influência da concentração do húmus na fotodegradação da AT, realizou-se alguns experimentos variando-se a mesma. Os experimentos foram realizados adicionando-se quantidades crescentes de húmus, nas concentrações de 10, 20, 50, 100, 200, 400, 600, 1000 e 1800 mg.L^{-1} . As amostras foram irradiadas durante 1 (uma) hora.

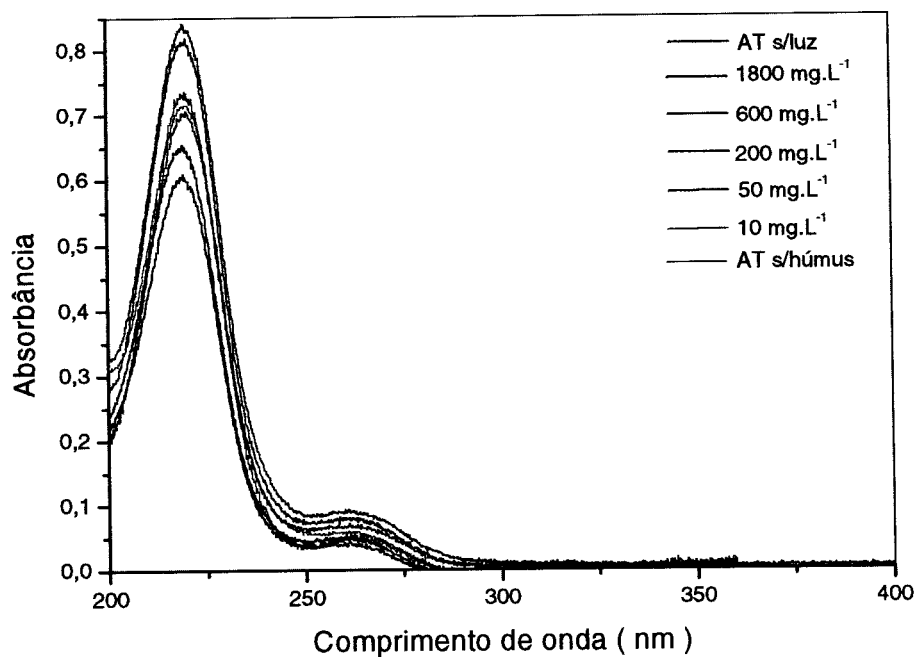


Figura 34 - Espectros de UV-Visível da solução aquosa de Atrazina (AT) (6 mg.L^{-1}) com diferentes concentrações de húmus, irradiada por uma fonte de radiação UV (lâmpada de mercúrio/xenônio – 570 mW) por um período de 1 (uma) hora.

Traçando-se um gráfico da variação da concentração de AT em solução como função da concentração de húmus (Figura 35), obtém-se:

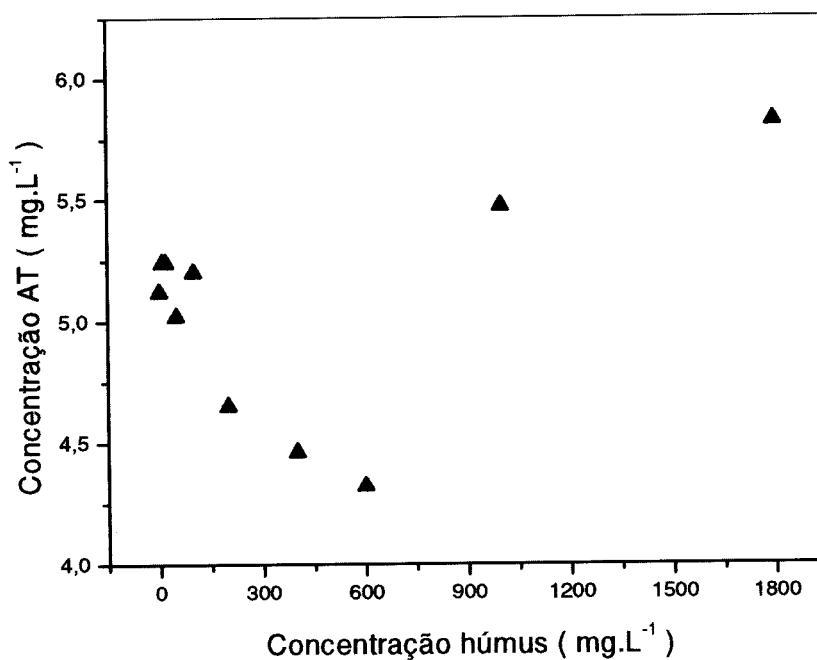


Figura 35 - Variação da concentração de Atrazina (AT) depois de 1 (uma) hora de exposição à radiação UV (lâmpada de mercúrio/xenônio) em função da concentração de húmus. A concentração inicial da AT (não irradiada) foi de 6 mg.L⁻¹.

Na Figura 36 foi feito o gráfico do percentual de AT fotodegradada (χ) como função da variação de concentração de húmus para um período de irradiação de 1 (uma) hora.

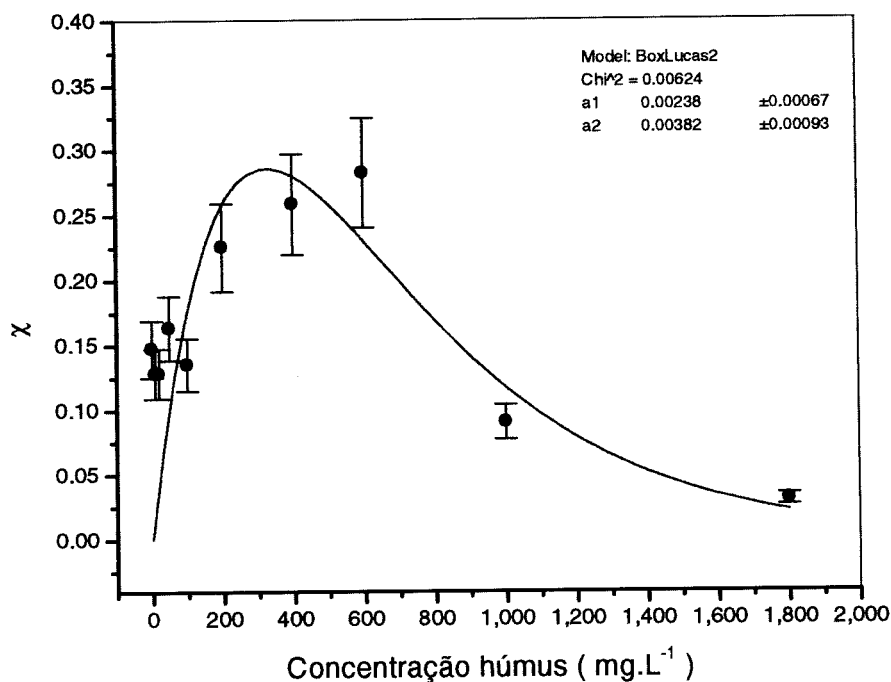


Figura 36 - Percentual de Atrazina (AT) fotodegradada como função da variação de concentração de húmus. As amostras foram irradiadas durante 1 (uma) hora.

A função que melhor se ajustou aos pontos experimentais do gráfico da figura anterior foi:

$$y = \frac{a_1}{a_1 - a_2} (e^{-a_2 x} - e^{-a_1 x}) \quad (26)$$

No gráfico acima se observa um máximo para o percentual de AT fotodegradada, ou seja, uma concentração de húmus que maximiza o processo. Isso pode ser caracterizado pela condição $dy/dx = 0$. Calculando, tem-se:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{a_1}{a_1 - a_2} (-a_2 e^{-a_2 x} + a_1 e^{-a_1 x}) \quad (27)$$

Para $dy/dx = 0 \Rightarrow (-a_2e^{-a_2x} + a_1e^{-a_1x}) = 0$.

Fazendo os cálculos tem-se:

$$a_1e^{-a_1x} \left(1 - \frac{a_2e^{-a_2x}}{a_1e^{-a_1x}} \right) = 0 \quad (28)$$

Para a equação (28) ser igual à zero há duas possibilidades:

$x \rightarrow \infty$ ou,

$$\left(1 - \frac{a_2e^{-a_2x}}{a_1e^{-a_1x}} \right) = 0 \quad (29)$$

Resolvendo a equação (29) tem-se:

$$x = -\frac{1}{-a_1 + a_2} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (30)$$

Do gráfico da Figura 36 obteve-se que:

$$a_1 = 0.00238 \pm 0.00067 \text{ e,}$$

$$a_2 = 0.00382 \pm 0.00093$$

Substituindo esses valores na equação (30), obtem-se:

$$x \cong 326 \pm 85$$

Esse valor indica que para a concentração de aproximadamente $326 \pm 85 \text{ mg.L}^{-1}$ de húmus tem-se o máximo percentual de AT fotodegradada com concentração inicial de 30 mg.L^{-1} . Esse valor é teórico, já que a curva com melhor

aproximação aos pontos experimentais não se ajustou adequadamente a esses pontos.

O que pode ser afirmado no processo de fotodegradação da AT é que há uma dependência com a concentração de húmus em solução e um intervalo de concentração onde o processo é maximizado. Devido ao fato de que um dos prováveis precursores de radicais $\cdot\text{OH}$ serem os cromóforos presentes nos materiais húmicos, e havendo uma ampla variedade de cromóforos existentes nestes materiais e em diferentes concentrações, os valores que maximizam o processo podem sofrer variações dependendo das características de cada material húmico utilizado. Nesses materiais os cromóforos mais importantes são os anéis aromáticos.

Do gráfico da Figura 36, observa-se, também, que o efeito catalisador do húmus para as concentrações mais altas teve o percentual de fotodegradação da AT menor quando comparado à do branco (AT/H₂O sem húmus) para o mesmo período de irradiação. São propostas duas hipóteses para explicar o fato:

- 1) no caso do radical $\cdot\text{OH}$, o material húmico em altas concentrações atua mais como um redutor do que uma fonte do radical, já que esses radicais por serem espécies bastante reativas, são consumidos por vários processos, incluindo reações químicas com o próprio material húmico (Schwarzenbach *et al.*, 1992);

2) como o húmus, que foi o material húmico utilizado, possui uma estrutura química bastante complexa, o mesmo pode possuir grupos químicos que transfiram para o meio a energia recebida e outros que tendem a absorver essa energia, reduzindo o efeito catalítico.

A principal constatação em todos os experimentos foi de que a presença de húmus em solução influenciou significativamente o mecanismo de fotodegradação da AT, aumentando consideravelmente a eficiência do processo para determinados valores de concentração. Parâmetro como potência luminosa da radiação também influenciou o processo, havendo valores onde ocorre saturação.

5.3 - Sorção da Atrazina (AT) pelo Húmus

Na Figura 37 são mostrados os polarogramas obtidos por PPD, que tiveram como objetivo observar o comportamento da sorção da AT pelo húmus com a variação do pH, após 4 (quatro) dias de contato.

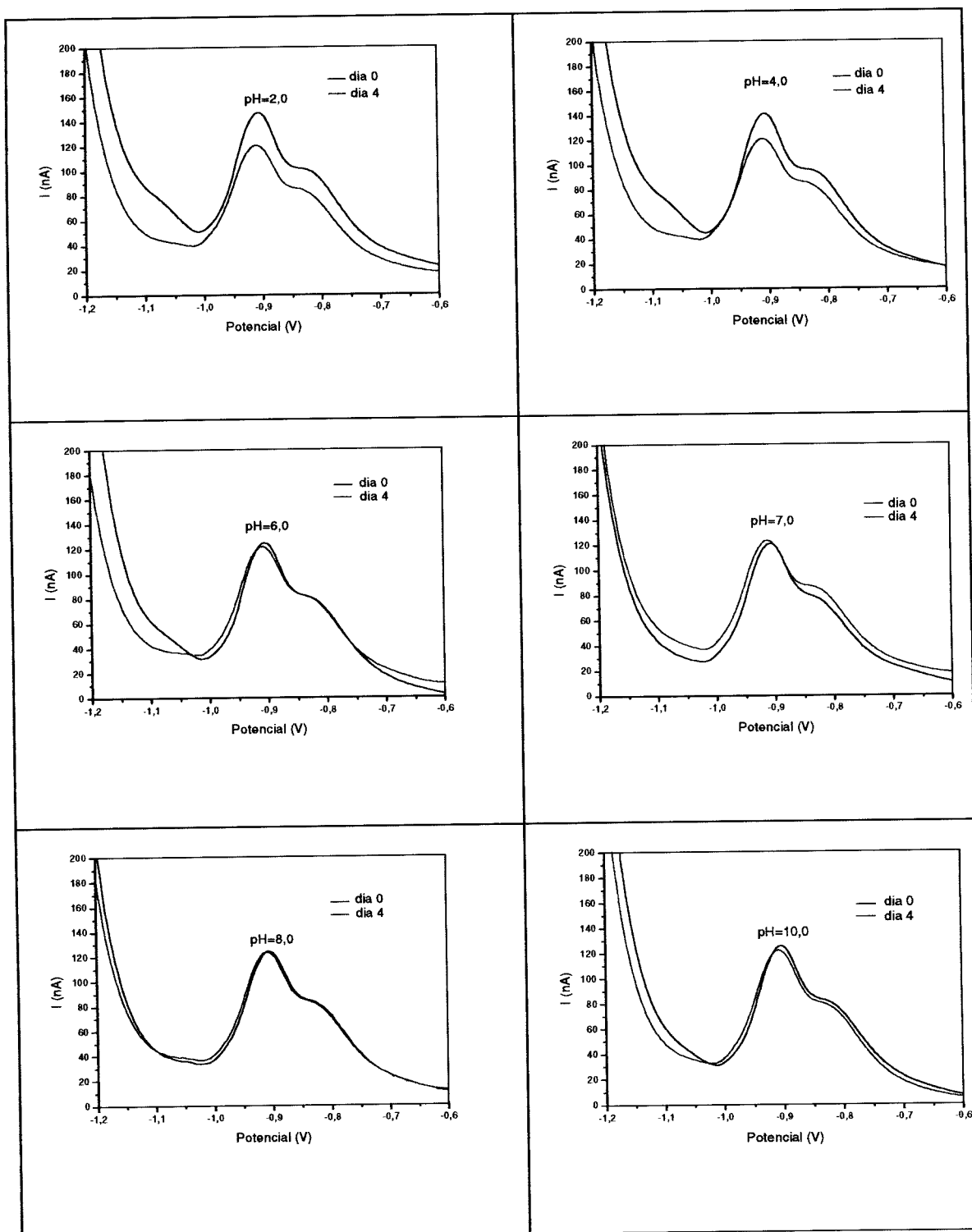


Figura 37 - Polarogramas de pulso diferencial da solução de Atrazina (AT) ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$) com húmus (30 mg.L^{-1}) para pH's 2,0; 4,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 10,0. Medidas feitas no dia 0 (zero) e após 4 (quatro) dias de contato.

Nestes polarogramas a diminuição do valor do pico máximo, em nA, significa menor quantidade de AT livre em solução, ou seja, a AT foi degradada ou sorvida, após os 4 dias de contato, por outras substâncias presentes na solução.

Traçando um gráfico da quantidade de AT decrescida da solução em função do pH, tem-se:

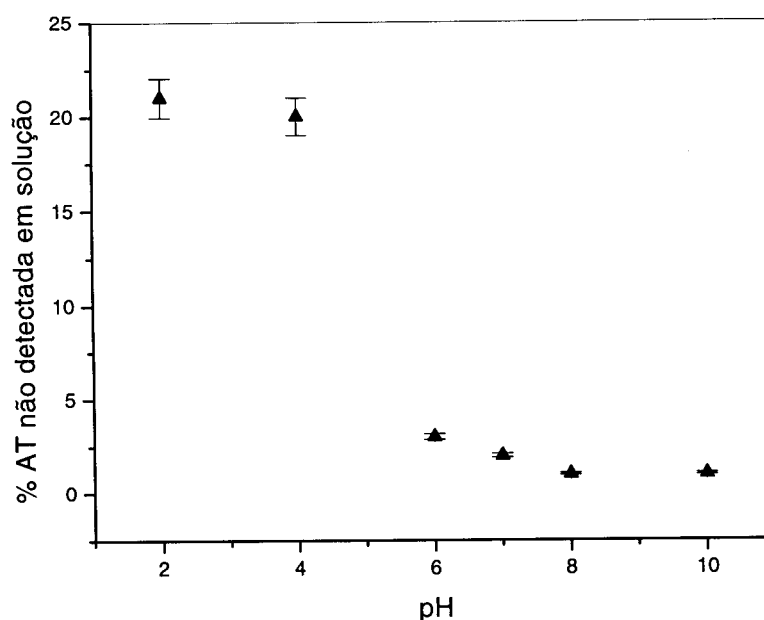


Figura 38 - Porcentagem de Atrazina (AT) que não foi detectada, como função do pH, após 4 (quatro) dias de contato, em solução com húmus, conforme dados polarográficos.

Para o cálculo do percentual de AT sorvida, foi feito o seguinte raciocínio: no dia 0 (zero) realizou-se as medidas de UV-Vis e PPD, após 4 (quatro) dias de contato refez-se essas medidas. A porcentagem decrescida, relativa ao valor obtido no dia 0 (zero) da banda de absorção eletrônica em 223 nm, obtida

por UV-Vis, referente somente à formação de OH-AT, foi subtraída da porcentagem decrescida do pico máximo obtido por PPD; ou seja, foi feita uma subtração entre os gráficos 25 e 38, resultando no mostrado na Figura 39. Essa diferença foi admitida como correspondendo à quantidade de AT sorvida pelo húmus. É importante ressaltar que a OH-AT não é eletroativa, e dessa maneira, não interfere nas medidas de PPD.

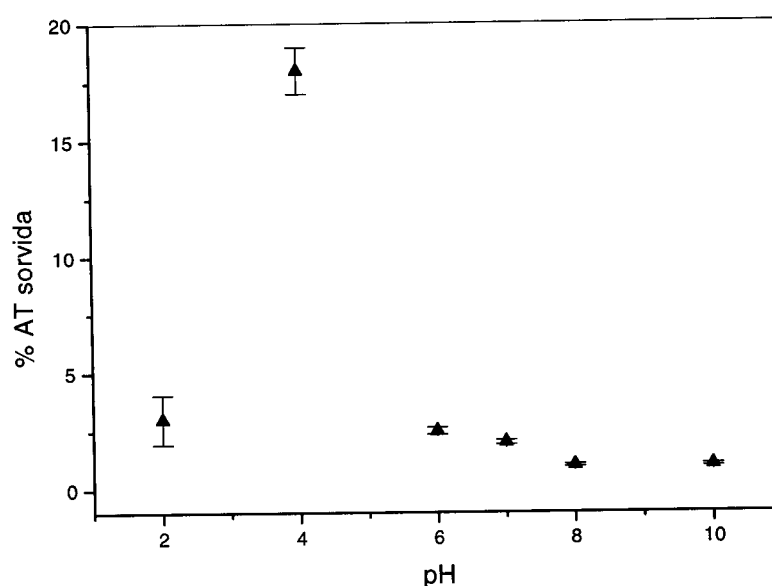


Figura 39 - Porcentagem de Atrazina (AT) sorvida em presença do húmus em função do pH após 4 (quatro) dias de contato.

Neste gráfico, observa-se um máximo de sorção para o pH=4,0, onde aproximadamente 20% da AT é sorvida. Para pH=2,0 e pH's ≥ 6 a sorção é menor que 5%. Esses resultados são explicados pelo fato de que o pKa das S.H.'s está entre 4,8 e 5,2, então para pH's iguais ou maiores que esse valor

prevalecem íons COO^- , diminuindo a possibilidade de a sorção via ponte de H, e para pH's próximos do pKa da AT (1,68) o nitrogênio do anel da AT, estando protonado, também dificulta a formação de pontes de H. Além disso, existe uma relação entre pH e hidrofobicidade, que determina como se encontram os grupos COOH no húmus. Para valores de pH nos quais os COO^- são maioria (pH's tendendo a neutro), as S.H.'s possuem estrutura plana, devido à repulsão eletrostática mútua entre estes grupos. Esta conformação plana possui um caráter hidrofílico proveniente das cargas negativas dos COO^- (Solomons, 1992; Stevenson, 1994). Nesta situação, herbicidas neutros como a AT tem reduzida sorção, via interação hidrofóbica, devido à existência de exíguas regiões hidrofóbicas. Já para pH's ácidos com os grupos COOH protonados, não há repulsão eletrostática e as S.H.'s apresentam uma estrutura globular e, por conseqüência, hidrofóbica. Assim as S.H.'s por possuírem tais regiões ligam-se a AT via interação hidrofóbica. Além de tudo isso, segundo Traghetta (1997), abaixo de pH=3 a solubilidade da AT aumenta, ou seja, sua hidrofobicidade diminui, e isto lhe confere um caráter mais hidrofílico e, portanto, a sua sorção pelo húmus via ligação hidrofóbica é reduzida. Esses fatores (valor do pKa da AT e das S.H.'s, mudanças conformacionais das S.H.'s e a solubilidade da AT), explicam o formato da curva obtida para a sorção da AT pelo húmus (Figura 39).

Esses resultados obtidos mostraram que: a sorção da AT pelo húmus possui um comportamento similar ao observado para AH's e AF's, onde o máximo de sorção observado esteve próximo do pH~3 (Traghetta, 1997; Wang *et al.*, 1990; 1991) e, para os pH's normalmente encontrados no solo o mecanismo de sorção pelo húmus é ineficiente, visando uma descontaminação ambiental.

Visando obter mais resultados que corroborem com as afirmações sobre a forma da curva de sorção, realizou-se experimentos em que os resultados obtidos (Tabela 8) mostram se a sorção da AT pelo húmus, observada por PPD, pode ser via transferência de elétrons (ver itens 2.2.3.3 e 4.2.3.4.).

Tabela 8 - Concentração de radicais livres por grama de amostra. Após 4 (quatro) dias de contato, o conteúdo de radicais livres é comparado entre as amostras de húmus e AT + húmus.

Amostra	pH	$\times 10^{18}$ spin/g
húmus	2,1	0,90±0,05
húmus + AT	2,1	1,10±0,06
húmus	4,2	1,02±0,06
húmus + AT	4,2	1,00±0,07
húmus	6,7	1,08±0,08
húmus + AT	6,7	1,09±0,09

Fazendo um gráfico correlacionando o nº de spin/g com o pH (ver Figura 40) pode-se observar que o número de radicais livres obtidos para a solução liofilizada do húmus é praticamente o mesmo obtido para a de húmus + AT, considerando o erro, exceto para o pH=2,1, que apresentou um aumento de aproximadamente 22%. Isso é explicado pelo fato de que após 4 (quatro) dias de reação e para pH's próximos desse valor, aproximadamente 20% da AT inicial é transformada em OH-AT via degradação química. Sabe-se que a OH-AT forma complexos por transferência de elétrons, e esse foi o motivo pelo qual observou-se um aumento no número de radicais livres.

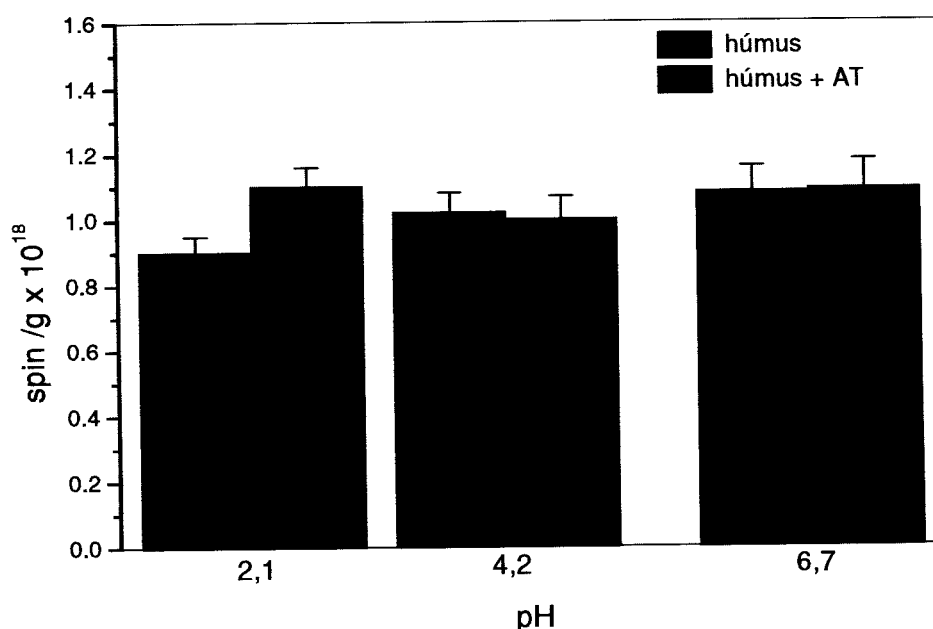


Figura 40 - Concentração de radicais livres em função do pH para amostras de húmus e húmus + Atrazina, após 4 (quatro) dias de contato.

Esses dados demonstram que a sorção da AT por húmus não é via transferência de elétrons, já que se ocorresse tal mecanismo, o número de radicais livres para AT em presença de húmus também deveria ter aumentado para os outros pH's, como foi explicado no item 2.2.3.3. Esses dados corroboram resultados de Sposito *et al.* (1996) e Piccolo *et al.* (1998) que, utilizando S.H.'s com diferentes estruturas moleculares e com alta quantidade de carbono aromático (que implica na presença estruturas deficientes de elétrons (quinonas)) e, sabendo que a AT é um herbicida capaz doar elétrons, não observaram a sorção via mecanismo de transferência de elétrons. E ainda, que as curvas de sorção são explicadas pelas alterações conformacionais das S.H.'s e conseqüente interações hidrofóbicas.

As análises de FTIR (Figura 41), tiveram como objetivo, observar possíveis alterações nas bandas devido à reações químicas ocorridas entre a AT e o húmus.

A banda de absorvância contida no intervalo que vai de 1600 a 1660 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato (COO^-) (Brittain *et al.*, 1972; Senesi & Testini, 1982; Silverstein *et al.*, 1994). A absorvância em 1720 cm^{-1} é, em geral, atribuída à vibração da ligação covalente da carbonila do grupo COOH pertencente a S.H.'s (Martin-Neto *et al.*, 1994; Miano *et al.*, 1992; Schnitzer & Khan, 1978). A conversão de grupos COOH em íons COO^- nas S.H.'s em

presença da AT foi explicada como devido à sorção via de ponte de H, através de grupos COOH das S.H.'s com as aminas da AT (Martin-Neto *et al.*, 1994).

Nos resultados obtidos para amostras de somente húmus, não se observou bandas na região de 1720 cm^{-1} , referente aos grupos COOH, apesar do pronunciado efeito catalítico do húmus na degradação e sorção da AT (itens 5.2.1 e 5.3) devido à ligação via ponte de H entre esses grupos e as aminas do anel aromático da molécula da AT. Esse fato é explicado da seguinte forma:

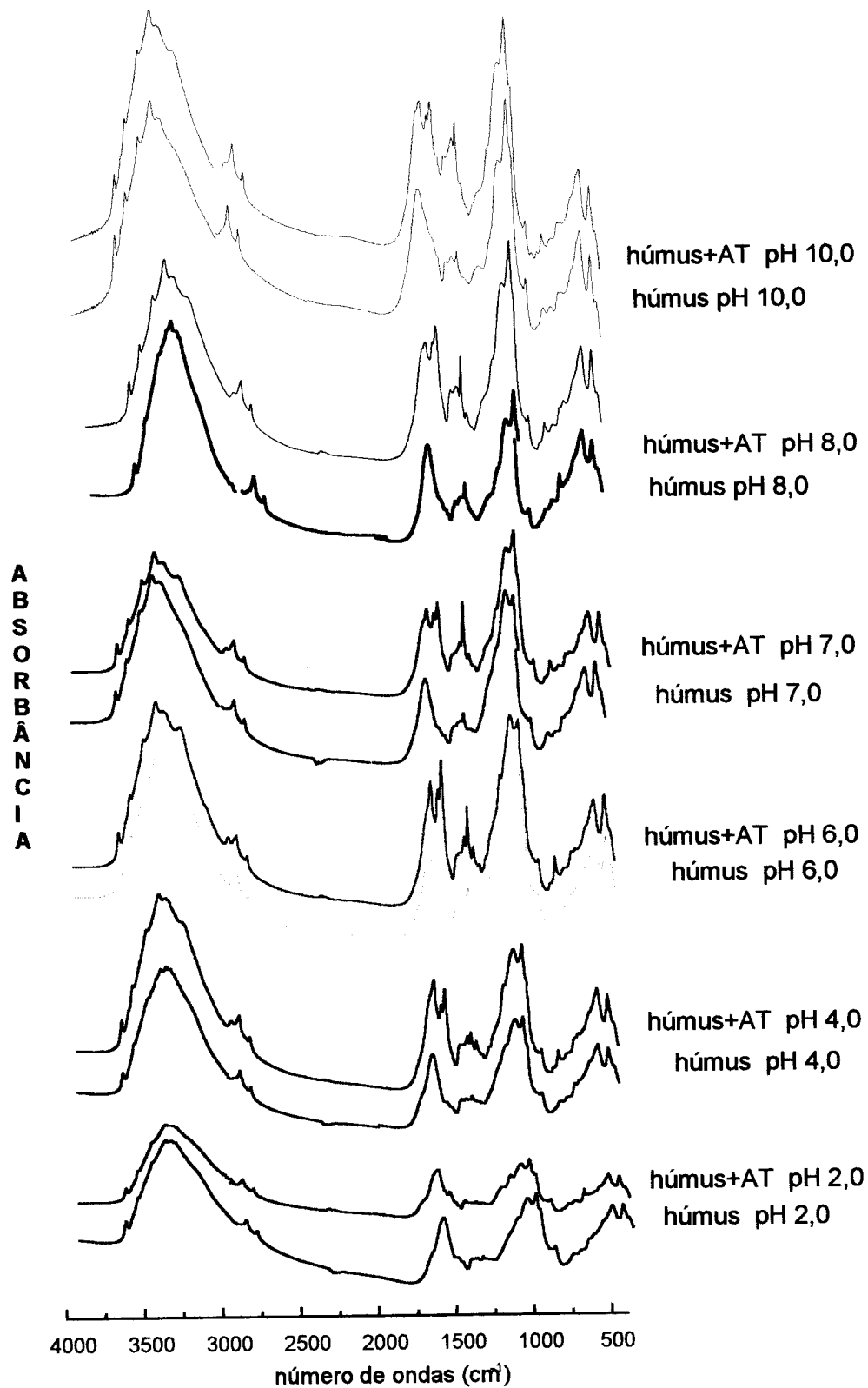


Figura 41 - Espectros de FTIR de amostras de Atrazina (AT) com e sem a presença de húmus para diferentes pH's, após 4 (quatro) dias de contato.

- 1) analisando o espectro de FTIR da amostra de húmus, após tratamento com H_2O_2 (Figura 18) para eliminação da fração orgânica e, com isso analisar apenas sua fração mineral, observa-se que na mesma região de absorção dos COOH e COO^- há uma intensa banda, devido à presença de argila (montmorilonita). Então, o que está ocorrendo é a sobreposição da banda mais intensa da argila à banda menos intensa do COOH, não permitindo dessa forma detectar as alterações ocorridas nos espectros após interação com a AT. Isto não implica na ausência destes grupos químicos nas amostras de húmus e sua possível interação com a AT;

- 2) as alterações observadas nas bandas de FTIR dos COOH e COO^- para AH's e AF's quando da sua interação com a AT, são detectadas pelo fato de que a fração mineral está ausente, não havendo a possibilidade de sobreposição nas bandas de interesse da fração orgânica pela fração mineral. Isso porque essas S.H.'s passam por um processo químico, com intuito de eliminar a fração mineral, e deixar intacta sua fração orgânica.

Desses resultados concluí-se que por FTIR não foi possível identificar reações de transferência de prótons do húmus para a AT, devido à sobreposição do sinal intenso da parte mineral (Figura 18). Contudo, conforme revelaram os dados de UV-Vis

(ver item 5.2.1), o efeito catalítico do húmus na degradação da AT deve ocorrer de modo similar às observações feitas com S.H.'s purificadas (Martin-Neto *et al.*, 1994).

Analisando os espectros das amostras de húmus + AT (Figura 41), observa-se sobreposição das bandas da AT à do húmus para pH's acima de 4, o que indicaria sorção da AT. Porém, comparando esses espectros com o da AT pura (Figura 42) e sabendo a mesma possui baixa solubilidade para pH's acima de 3, concluí-se que a sobreposição das bandas de AT sobre a banda do húmus é apenas a sua co-precipitação e não a sorção da mesma pelo húmus, conforme se detectou por PPD (Figura 37).

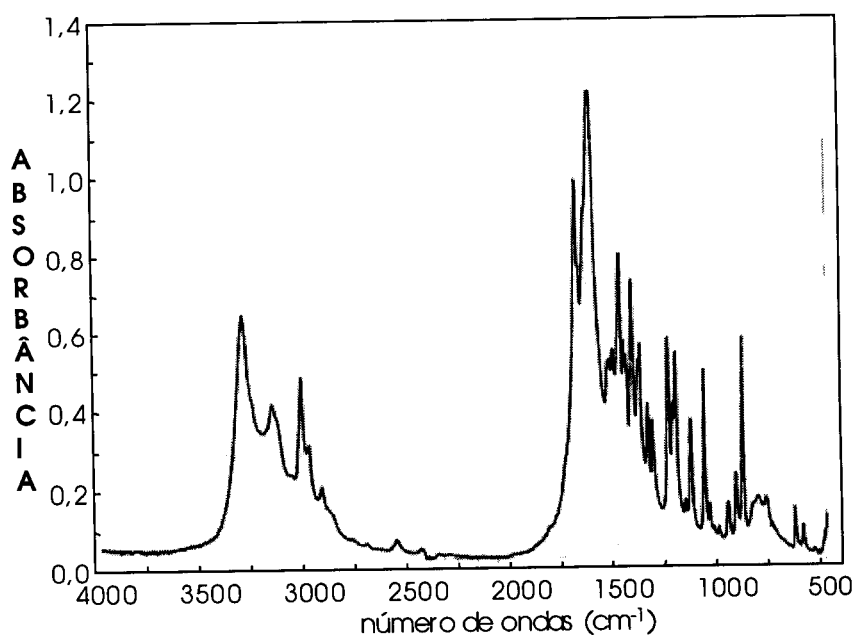


Figura 42 - Espectro de FTIR da Atrazina (AT) (Martin-Neto *et al.*, 1994).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6.1 - Características dos Húmus Analisados

- possuem teor de carbono relativamente baixo (menor que 23,5%), quando comparados à ácidos húmicos (AH's) e fúlvicos (AF's) (em torno de 50%), e alto quando comparados a solos inteiros (abaixo de 5%) e teor de cinzas elevado (entre 40% e 60%);
- baseando-se somente na razão C/N todas as amostras possuem o processo de humificação completo;
- possuem uma fração orgânica, com bandas características de S.H.'s; e uma fração mineral bastante evidente, com a presença de argilas (caulinita e montmorilonita) e óxidos de ferro.

6.2 - Parâmetros para Avaliação de Qualidade de Húmus - Grau de Humificação Determinado pelo Nível de Radicais Livres Semiquinona

Como indicativo para qualificação dos húmus concluí-se que:

- as amostras com maiores teores de carbono; menores teores de cinzas; espectros com uma boa linha de base e nível de

radicais semiquinona com ordem de grandeza igual ou superior a 10^{17} spin/g de amostra e 10^{18} spin/g de C são produtos que possuem melhor qualidade, no que se refere ao grau de humificação. Caso o radical livre não possa ser quantificado, devido à presença de contaminantes inorgânicos, este também seria um indicador de que o produto não contém um nível apreciável de constituintes orgânicos ou que o substrato utilizado tem excesso de compostos indesejáveis, como íons metálicos.

6.3 - Degradação Química e Fotodegradação da Atrazina (AT) em Presença de Húmus

- foi concluído que o húmus pode ser um agente catalisador do processo de degradação e sorção da AT, apresentando similar efeito catalítico que o AH, porém, são de mais fácil obtenção e com menor custo. Ressalta-se, contudo, que em condições ambientais (pH entre 6 e 7) o seu efeito catalítico para transformar a molécula da AT, é ainda muito reduzido;
- no processo de fotodegradação da AT, a presença do húmus em solução fez com que houvesse um aumento significativo na eficiência do processo (47%), provavelmente, devido à ação de agentes fotooxidantes, como o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$), formados a partir do húmus excitado pela radiação UV. Observou-se que existem valores de concentração para qual

a eficiência do processo é maximizada. Esses valores podem variar de acordo com a composição do material húmico utilizado, isto porque, os cromóforos responsáveis pela absorção de luz e prováveis formadores do agente fotooxidante $\cdot\text{OH}$ podem variar de tipo e concentração, dependendo das características de cada material húmico utilizado. A saturação do processo para valores maiores que 45 ± 6 mW (sem húmus) e 143 ± 20 mW (com húmus) indicou que a eficiência também depende da potência luminosa da radiação, sendo que para valores acima destes, o aumento na eficiência tende a uma estabilização. Observando os diferentes comportamentos das curvas para as soluções com e sem húmus, concluí-se que está ocorrendo processos fotoquímicos distintos. A hipótese mais provável para explicar este resultado é que em solução aquosa, na ausência de húmus, a fotodegradação da AT é induzida ou iniciada por radicais livres formados somente a partir da água, enquanto na presença do húmus há também a fotodegradação devido à ação de agentes fotooxidantes formados a partir do material húmico.

6.4 - Sorção da Atrazina (AT) pelo Húmus

- por FTIR não se observou alterações nas bandas de absorção do húmus devido à interações ocorridas com a AT. A

- sobreposição do sinal forte da argila (montmorilonita) ao sinal menos intenso dos grupos químicos carboxílicos (COOH) não permitiu detectar as alterações ocorridas nos espectros após contato com a AT. Este fato não implicou na ausência destes grupos químicos nas amostras de húmus, já que foi observado, por UV-Vis, o efeito catalítico do húmus na hidrólise da AT, devido à sua interação via ponte de hidrogênio (H). O que pode ser observado nos espectros de FTIR foi somente sobreposição das bandas da AT à do húmus para pH's acima de 4, mas isto ocorreu devido à baixa solubilidade da AT nessa faixa de pH, indicando apenas sua co-precipitação. Com isso, conclui-se que não foi possível, por FTIR, observar mecanismos de sorção da AT pelo húmus;
- por medidas polarográficas observou-se um máximo de sorção para o pH=4,0, onde em torno de 20% da AT é sorvida pelo húmus. Para pH=2,0 e pH's $\geq 6,0$ a sorção foi menor que 5%. Os resultados obtidos foram similares aos obtidos para AH's e AF's, confirmando o fato de que a sorção é dependente do pH do meio, do pKa e hidrofobicidade da AT e de mudanças conformacionais das S.H's presentes no húmus;
 - por medidas de EPR constatou-se que o mecanismo de sorção não é via transferência de elétron, e que a sorção, observada por medidas polarográficas para pH=4,0 é, provavelmente, realizada via interação hidrofóbica.

CAPÍTULO 7

PROPOSTAS PARA CONTINUAÇÃO DOS TRABALHOS

CAPÍTULO 7

PROPOSTAS PARA CONTINUAÇÃO DOS TRABALHOS

7.1 - Avaliação de Qualidade de Húmus

- realizar experimentos variando-se o tempo de compostagem para um número mais significativo de amostras, com mesma composição e origem, e fazer uma correlação entre o tempo de compostagem e o número de radicais livres semiquinona.

7.2 - Fotodegradação da Atrazina (AT)

- incluir experimentos com metodologia de “spin-trap” por EPR e fazer um estudo dos mecanismos de fotodegradação da AT para complementação dos resultados obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRIULLO, A.E; GALANTINI, J.; PECORARI, C.; TORIONI, E. Organic soil material in the Pampas of Argentina.1.Fractionation. *Agrochimica*, v.34, n. 5-6, p.475-489, 1990.
- AYSCOUGH, P.B. *Electron spin resonance in chemistry*. New York, Methuen, 1967.
- BAILEY, G.W.; WHITE, J.L. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. *Agric. Food Chem.*, v.12, n.4, p.325-332, 1964.
- BAIRD, C. *Environmental chemistry*. New York, Freeman, 1995.
- BARRIUSO, E.; FELLER, C.; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-Dherbicides in two Brazilian oxisoils. *Geoderma*, v.53, p.155-167, 1992.
- 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.
- BIRADAR, D.P.; RAYBURN, A.L. Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies. *J. Environ. Qual.*, v.24, p.1222-1225, 1995.
- BRITTAIN, E.F.H.; GEORGE, W.O.; WELLS, C.H.J. *Introduction to molecular spectroscopy: theory and experiment*. 2.ed. London, Academic Press, 1972.
- BUENO, W.A. *Ligação de hidrogênio*. São Paulo, McGraw-Hill do Brasil/Ed. da USP, 1978. 180p.
- CAMPBELL, I.D.; DWEK, R.A. *Biological spectroscopy*. Menlo Park, Benjamin/Cumming, 1984. 404p.
- CANTOR, C.R.; SCHIMMEL, P.R. *Biophysical chemistry*. New York, Freeman, 1980. v.2, cap.7: Techniques for the study of biological structure and function.
- CELI, L.; SCHNITZER, M.; NÈGRE, M. Analysis of carbonyl groups in soil humic acids by wet chemical method, fourier-transform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance: a comparative study. *Soil Sci.*, v.162, p.189-197, 1997.

- CELIS, R.; BARIUSO, E.; HOUOT, S. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: dissolved organic matter effects. *J. Environ. Qual.*, v.27, p.1348-1356, 1998.
- 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.
- CHESHIRE, M.V.; MCPHAIL, D.B. Hyperfine splitting in the electron spin resonance solution spectra of humic substances. *Eur. J. Soil Sci.*, v.47, p.205-213, 1996.
- CHOUDHRY, G.G. *Humic substances: structural, photophysical, photochemical and free radical aspects and interactions with environmental chemicals*. New York, Gordon & Breach, 1984.
- CONCEIÇÃO, M. *Natureza do húmus e caracterização de solos com elevado teor de matéria orgânica da região de Itaguaí-Santa Cruz*, Itaguaí, 1989. Tese (Mestrado) – Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- CRESTANA, S., CRUVINEL, P.E., MASCARENHAS, S.; BISCEGLI, C.I., MARTIN NETO, L.; COLNAGO, L.A., eds. *Instrumentação agropecuária: contribuições no limiar do novo século*. Brasília, EMBRAPA-SPI, 1996. 291p.
- CURI, N.; LARACH, J.O.I.; KAMPF, N.; MONIZ, A.C.; FONTES, L.E.F. *Vocabulário de ciência do solo*. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. 90p.
- DAVYDOV, A.S. *Biology & quantum mechanics*. Great Britain, Pergamon Press, 1982.
- DONNELLY, P.K.; ENTRY, J.A.; CRAWFORD, D.L. Degradation of atrazine and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid by Mycorrhizal Fungi at three nitrogen concentrations in vitro. *Appl. Environ. Microbiol.*, v.59, p.2642-2647, 1993.
- DRAPER, W.M., CROSBY, D.G. Solar Photooxidation of Pesticides in Dilute Hydrogen Peroxide. *J. Agric. Food Chem.*, v.32, p.231-237, 1984.

- DUXBURY, J.M.; SMITH, M.S.; DORAN, J.M. Soil organic matter as a source and a sink of plant nutrients. In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M.; UEHARA, G. *Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems*. Honolulu, University of Hawaii, p.33-67, 1989.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Atlas do meio ambiente do Brasil*. 2.ed. Brasília, EMBRAPA-SPI, 1996. 160p.
- EVANGELOU, V.P.; WANG, J. Differences between infrared spectra of atrazine obtained under transmittance and diffuse reflectance modes. *Spectrochim. Acta*, v.49A, n.2, p.291-295, 1993.
- FASSBENDER, H.W. Experimentos de laboratório para el estudio del efecto del fuego de la quema de restos vegetales sobre las propiedades del suelo. *Turrialba*, v.25, n.3, p.2249-2254, 1975.
- FEHER, G. *Electron paramagnetic resonance with application to selected problems in biology*. New York, Sciences Publishers, 1970.
- FLAIG, W., BELTELPACHER, H., RIETZ, H. Chemical composition and physical properties of humic substances. In: GLESEKING J.E., ed. *Soil component*. New York, Springer-Verlag, 1975. v.1.
- FRIMMELL, F.H.; HESSLER, D.P. *Photochemical degradation of Triazine and Anilide pesticides in natural waters*. Accepted for conference and publication at the *ACS Conference on Environmental Aspects of Aquatic and Surface Photochemistry*, San Francisco, USA, 1992.
- GADSDEN, J.A. *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. New York, R.J. Acford, 1975. 277p.
- GLAZE, W.H.; KANG, J.-W.; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozon. Sci. Eng.*, v.9, p.335-352, 1987.
- GOH, K.H. Dynamics and stability of organic matter. In: THENG, B.K.G., ed. *Soils with variable charge*. Palmerston North, New Zealand Society of Soil Science. p.373-393, 1980.
- HESSLER, D.P.; GORENFLO, V.; FRIMMEL, F.H. Degradation of aqueous atrazine and metazachlor solutions by UV and UV/H₂O₂ – influence of pH and herbicide concentration. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, v.21, n.4, p.209-214, 1993.

- HILEMAN, B. Herbicides in agriculture. *Environ. Sci. Technol.*, v.16, n.12, p.645-650, 1982.
- HUGGENBERGER, F.; LETEY, J.; FARMER, W.J. Adsorption and mobility of pesticides in soil. *Cal. Agric.*, v.27, p.8-10, 1973.
- JEZERSKI, A., DROZD, J., JERZYKIEWICZ, M., CHEN, Y., KAYE, K.J. EPR in the environmental control: copper complexes and free radicals in soil and municipal solid waste compost. *Appl. Magn. Reson.*, v.14, p.275-282, 1998.
- KEARNEY, P.C.; KAUFMAN, D.D. *Herbicides-Chemistry, degradations and mode of action*. 2.ed. New York, Marcel Dekker, 1975. v.1.
- KHAN, S.U. *Pesticides in the soil environment*. Netherlands, Elsevier, 1980. Cap.2-3.
- KLINGMAN, G.C. *Weed Science: principles and pesticides*. New York, J. Wiley, 1982.
- KLINT, M.; ARVIN, E.; JENSEN, B.K. Degradation of the pesticides Mercocrop and Atrazine in unpolluted sandy aquifers. *J. Environ. Qual.*, v.22, p.262-266, 1993.
- KNOWLES, P.F.; MARSH, D.; RATTLE, H.W.E. *Magnetic resonance of biomolecules*. New York, J. Wiley, 1976.
- KOCHANY, J.; BOLTON, J.R. Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of ·OH radicals with benzene and some halobenzenes using an epr spin-trapping method following the photolysis of H₂O₂. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, p.262-265, 1992.
- KONONOVA, M.M. *Humus of virgin and cultivated soils: soils Components*. New York, Springer-Verlag, 1975. v.1, p.475-526.
- MAHAN, B.H. *Química: um curso universitário*. 2.ed. São Paulo, Edgard Blücher, 1972. Cap.11, p.342-386.
- MARQUES, J.C. *Caracterização química e espectroscópica de substâncias húmicas de solos submetidos à adição de lodo de esgoto*. São Carlos, 1998. 92p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- MARTIN-NETO, L.; ROSSEL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperature grassland climosequence. *Geoderma*, v.81, p.305-311, 1998.
- MARTIN-NETO, L.; SPOSITO, G.; VIEIRA, E.M. Mechanism of atrazine sorption by humic acids: a spectroscopy study. *Environ. Sci. Technol.*, v.28, n.11, p.1867-1873, 1994.
- MELO, W.J.; MELO, G.M.P.; BERTIPAGLIA, L.M.A.; MELO, V.P. Reciclagem de resíduos orgânicos: oportunidade comercial com conservação ambiental. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., 1997, São Carlos, SP. *Anais...* São Carlos, Embrapa-CNPDIA, 1997. p.106-111.
- MIANO, T.M.; PICCOLO, A.; CELANO, G.; SENESI, N. Infrared and fluorescence spectroscopy of glyphosate-humic acid complexes. *Sci. Total Environ.*, v.123/124, p.83-92, 1992.
- MINERO, C.; PRAMAURO, E.; PELIZZETTI, E.; DOLCI, M.; MARCHESINI, A. Photosensitized transformations of Atrazine under simulated sunlight in aqueous humic acid solution. *Chemosphere*, v.24, n.11, p.1597-1606, 1992.
- NEWMAN, J.F. Pesticides. In: NEWMAN, J.F. Pesticides application methods. Singapore, Logman & Technical, 1979. Cap.1, p.1-16.
- OADES, J.M.; GILLMAN, G.P.; UEHARA, G. Interaction of soil organic matter and variable charge clays. In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M.; UEHARA, G. *Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems*. Honolulu, University of Hawaii, 1989. Cap.3, p.69-95.
- PACAKOVÁ, V.; NÉMEC, I. Gas chromatographic, spectrophotometric and electrochemical behavior of substituted s-triazines. *J. Chromatogr.*, v.148, p.273-281, 1978.
- PELIZZETTI, E.; CARLIN, V.; MAURINO, V.; MINERO, C.; DOLCI, M.; MARCHESINI, A. Degradation of atrazine in soil through induced photocatalytic processes. *Soil Sci.*, v.150, n.2, p.523-526, 1990.
- PERKAMPUS, H. H. *UV-Vis spectroscopy and its applications*. Berlin, Berlin Heidelberg, 1992.

- PERKOVICH, B. S.; ANDERSON, T.A; KRUGER, E.L.; COATS, J.R. Enhanced mineralization of (^{14}C) atrazine in *Kochia scoparia* rhizospheric soil from a pesticide-contaminated site. *Pestic. Sci.*, v.46, p.291-396, 1996.
- PICCOLO, A.; CONTE, P.; SCHEUNERT, I.; PACI, M. Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure. *J. Environ. Qual.*, v.27, p.1324-1333, 1998.
- PICOLLO, A.; CELANO, G.; DE SIMONE, C. Interactions of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolyzed products. *Sci. Total Environ.*, v.117/118, p.403-412, 1992.
- PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. *Soil and environmental quality*. New York, Lewis Publishers, 1993.
- POOLE, C.P.; FARACH, H.A. *Theory of magnetic resonance*. New York, Wiley-Interscience, 1972.
- REIS, M. *Química integral*. São Paulo, FTD, 1993.
- RIFFALDI, R.; SCHNITZER, M. Electron spin resonance spectrometry of humic substances. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, v.36, p.301-305, 1972.
- RILEY, T.; WATSON, A. Electrode processes. In: RILEY, T.; WATSON, A. *Polarography and other voltametric methods*. London, J. Wiley, 1987. Cap.2, p.100-58.
- ITTER, W.F.; SCARBOROUGH, R.W.; CHIRNSIDE, A.E.M. Contamination of groundwater by triazines, metolachlor and alachlor. *J. Contam. Hydrol.*, v.15, p.73-92, 1994.
- RUSSEL, J.D.; FRASER, A.R. *Clay Mineralogy spectroscopic and chemical determinative methods*. Edited by M.J. Wilson. London, Chapman & Hall, 1994.
- SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. *Soil organic matter*. New York, Elsevier, 1978. 319p.
- SCHNITZER, M.; LEVESQUE, M. Electron spin resonance as a guide to the degree of humification of peats. *Soil Sci.*, v,127, n.3, p.140-145, 1979.
- SCHULTEN, H.R. The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. *J. Anal. Chem.*, v.351, p.62-73, 1995.

- SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, v.80, p.29-30, 1993.
- SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. *Soil Sci.*, v.162, p.115-130, 1996.
- SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. Three-dimensional models for humic acids and soil organic matter. *Naturwissenschaften*, v.82, p.487-498, 1995.
- SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. Photochemical transformation reactions. In: *ENVIRONMENTAL organic chemistry*. S.I, J. Willey, 1992.
- SENESI, N. Organic pollutant migration in soils as affected by soil organic matter: molecular and mechanistic aspects. In: PETRUZZELLI, D.; HELFFERICH, F.G., ed. *Migration and fate of pollutants in soils and subsoils*. Berlin, Springer, p.47-74, 1993.
- SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Total Environ.*, v.123/124, p.63-76, 1992.
- SENESI, N.; D'ORAZIO, V.; MIANO, T.M. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. *Geoderma*, v.66, p.273-283, 1995.
- SENESI, N.; SCHNITZER, M. Effects of pH, reaction time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acid. *Soil Sci.*, v.123, p.224-234, 1977.
- SENESI, N.; SPOSITO, G.; HOLTZCLAW, K.M.; BRADFORD, G.R. Chemical properties of metal-humic acid fractions of a sewage sludge amended aridisol. *J. Environ. Qual.*, v.18, n.2, p.186-194, 1989.
- SENESI, N.; TESTINI, C. Physico-Chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. *Geoderma*, v.28, p.129-146, 1982.
- SENESI, N.; TESTINI, C.; MIANO, T.M. Interaction mechanisms between humic acids of different origin and nature and electron donor herbicides: a comparative IR and ESR study. *Org. Geochem.*, v.11, n.1, p.25-30, 1987.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. *Spectrometric identification of organic compounds*. 6.ed. New York, J. Wiley, 1994.

- SINGER, L.S. Synthetic ruby as a secondary standard for the measurement of intensities in Electron Paramagnetic Resonance. *J. Appl. Phys.*, v.30, p.1463-1464, 1959.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. *Fundamentals of analytical chemistry*. 6.ed. New York, Saunders, 1992.
- SOLLINS, P.; HOMANN, P.; CALDWELL, B.A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, v.74, p.65-105, 1996.
- SOLOMONS, T.W.G. *Organic chemistry*. 6.ed. New York, Wiley, c1996. 1218, [72]p.
- SPOSITO, G.; MARTIN NETO, L.; YANG, A. Atrazine complexation by soil humic acids. *J. Environ. Qual.*, v.25, p.1203-1209, 1996.
- STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*. New York, J. Wiley, 1994. 496p.
- STOUT, J.D.; GOH, K.M.; RAFTER, T.A. Chemistry and turnover of naturally occurring resistant organic compounds in soil. In: PAUL, E.A.; LADD, J.N., eds. *Soil biochemistry*. New York, Marcel Dekker, 1985. v.5, p.1-73.
- SULLIVAN, J.D.; FELBECK, G.T. A study of the interaction of s-triazine herbicides with humic acids from three different soils. *Soil Sci.*, v.106, n.1, p.42-52, 1968.
- SWINEHART, D.F. The Beer-Lambert law. *J. Chem. Educ.*, v.39, n.7, p.333-335, 1962.
- TATE, K.R.; THENG, B.K.G. Organic matter and its interactions with inorganic soil constituents. In: THENG, B.K.G., ed. *Soils with variable charge*. Palmerston North, New Zealand Society of soil Science, 1980. p.225-249.
- THENG, B.K.G.; TATE, K.R.; SOLLINS, P. Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M.; UEHARA, G. *Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems*. Honolulu, University of Hawaii, 1989. Cap.1, p.5-32.

- TRAGHETTA, D.G. *Estudos de mecanismos de reação da atrazina e hidroxí-atrazina com substâncias húmicas por técnicas espectroscópicas e polarografia*. São Carlos, 1997. 188p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Drinking water health advisory*. 2.ed. Michigan, Lewis Publishers, 1991.
- VAZ, C.M.P. *Metodologia eletroanalítica para medida de atrazina em águas e solução do solo*. Piracicaba, 1994. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
- VAZ, C.M.P.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A.; CRESTANA, S. Electroanalytical determination of the herbicide atrazine in natural waters. *Internat. J. Environ. Anal. Chem.*, v.62, n.1, p.65-76, 1996.
- VOET, D.; VOET, J. *Biochemistry*. 2.ed. New York, J. Wiley, 1995.
- WANG, Z.; GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H. Interaction of atrazine with laurentian humic acid. *Anal. Chim. Acta*, v.244, p.135-143, 1991.
- WANG, Z.; GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H. Interaction of atrazine with Laurentian soil. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, n.3, p.560-565, 1992.
- WANG, Z.; GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H. Interaction of atrazine with laurentian influence fulvic acid: binding and hydrolysis. *Anal. Chim. Acta*, v.323, p.181-188, 1990.
- WEBER, J.B.; WEED, S.B.; WARD, T.M. Adsorption of s-triazines by soil organic matter. *Weed Sci.*, v.17, p.417-421, 1969.
- WEHTJE, G.; LEAVITT, J. R.C.; SPAULDING, L.N.; SCHEPERS, M.; SCHEPERS, J.S. Atrazine contamination of groundwater in the Platte Valley of Nebraska from non-point sources. *Sci. Total Environ.*, v.21, p.47, 1981.
- WOODBURN, K.B.; FONTAINE, D.D.; BJERKE, E.L. Photolysis of plicloram in dilute aqueous solution. *Environ. Toxicol. Chem.*, v.8, p.769-775, 1989.
- ZEPP, R.G.; WOLFE, N.L.; BAUGHMAN, G.L.; HOLLIS, R.C. Singlet oxygen in natural waters. *Nature*, v.267, n. 5610, p.421-423, 1977.
- ZUFIAURRE, R.; OLIVAR, A.; CHAMORRO, P.; NERIN, C.; CALLIZO, A. Speciation of metals in sewage sludge for agricultural uses. *Analyst*, v.123, n. 2, p.255-259, 1998.