

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DO DIURON E AMETRINA E ESTUDOS DE SORÇÃO EM SOLOS SOB MATA E CANA-DE- AÇÚCAR.

GABRIELA BYZYNSKI SOARES*

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para a
obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA
(área de concentração:
QUÍMICA ANALÍTICA).

Orientador: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz

Co-orientador: Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva

***Bolsista CNPq**

São Carlos –SP

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S676dm

Soares, Gabriela Byzynski.

Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação do diuron e ametrina e estudos de sorção em solos sob mata e cana-de-açúcar / Gabriela Byzynski Soares. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
170 f.

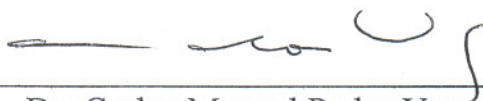
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Química analítica. 2. Eletroanalítica. 3. Pesticidas. 4. Solos - contaminação. I. Título.

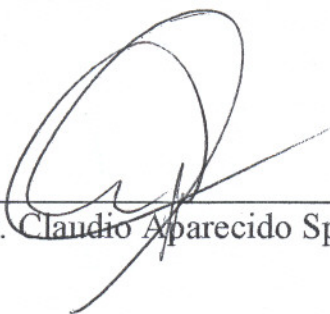
CDD: 543 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

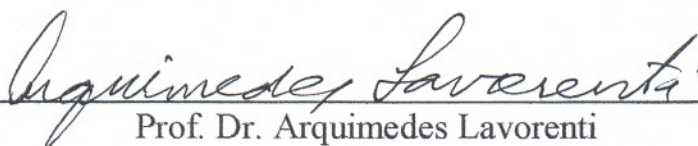
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Gabriela Byzynski Soares**, realizada em 29 de julho de 2009:*



Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz



Dr. Claudio Aparecido Spadotto



Prof. Dr. Arquimedes Lavorenti

*Dedico este trabalho
aos meus pais: Márcia e Celso, pelo amor,
incentivo e lições ensinadas. Aos meus irmãos
Felipe e Celso e ao meu namorado Fernando.*

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Aos Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz e Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva pela orientação neste trabalho e pela ajuda e confiança em mim depositada.

À minha família, a qual amo muito, pelo carinho, amparo, paciência e incentivo.

À minha tia Magali e minha avó Doca, pela ajuda, alegrias e divertimentos durante todo esse tempo.

Ao meu namorado Fernando, pelo amor, confiança, incentivo e paciência.

Ao Sr. Renê, Joana e Silviane pela ajuda agradável e dedicação no trabalho de campo e laboratorial, sem a qual seria difícil a realização desse trabalho.

Às amigas Fernanda e Renata, pela ajuda e conhecimento transmitido para a realização desse trabalho.

Aos amigos Viviane, Alexandra, Kenia, Maria Célia, Stella, Marcos, Anna Paula, Fernanda Ferraz, Daniela C. pelo incentivo e ajuda nos momentos difíceis e pela presença nos momentos alegres.

Aos funcionários da Embrapa pela alegria e ajuda prestada sempre que solicitada.

À Embrapa Instrumentação Agropecuária e UFSCAR pela infraestrutura e CNPq pela bolsa concedida.

Resumo

É de fundamental importância conhecer os mecanismos e processos de interação entre pesticidas e o meio ambiente e monitorar as águas subterrâneas, superficiais e os solos nas regiões de uso intenso desses produtos, para avaliação do nível de poluição desses recursos naturais. Para tanto, são necessários métodos de análise precisos, confiáveis e acessíveis. O objetivo deste trabalho foi desenvolver metodologias eletroanalíticas para a determinação dos herbicidas diuron e ametrina, visando o estudo do processo de adsorção em solos, sob o cultivo de cana-de-açúcar e mata nativa, da região da sub-bacia hidrográfica do Ribeirão das Guabiobas, São Carlos e avaliar se esses herbicidas são potenciais contaminantes de águas superficiais e subterrâneas. Os solos avaliados possuem granulometria contrastantes (um argiloso e outro arenoso) tendo sido caracterizados quimicamente e mineralogicamente, por diferentes técnicas. Foram desenvolvidas metodologias eletroanalíticas para a determinação do diuron e da ametrina com eletrodo composto de GPU e de amálgama de prata, respectivamente, e as metodologias desenvolvidas foram utilizadas para a determinação das concentrações de equilíbrio dos herbicidas em experimentos de adsorção por batelada. Os coeficientes de adsorção (K_d) obtidos para o diuron nos quatro solos mostraram maior influência do teor de argila e do teor e qualidade de matéria orgânica do solo na adsorção. No caso da ametrina, verificou-se grande influência do pH na capacidade de adsorção do herbicida nos solos estudados. Os resultados obtidos estão de acordo com outros da literatura, obtidos por técnicas como cintilação líquida e cromatografia, podendo-se concluir que o procedimento eletroanalítico utilizando eletrodos de GPU e amálgama são bons métodos para a determinação das isotermas de adsorção desses herbicidas em solos, com as vantagens de serem métodos bem mais simples e baratos comparados com os métodos convencionais.

Abstract

It is vital to know the mechanisms and processes of interaction between pesticides and the environment and monitor the groundwater, surface water and soil in intensively used areas which such products for the evaluation of the pollution degree of natural resources. Therefore, there is a need for accurate, reliable and affordable methods of analysis. The objective of this work was to develop electroanalytical procedures for the determination of the herbicides diuron and ametryne, for the study of their sorption in soils under sugar cane production and the native forest in the sub-basin of the Ribeirão das Guabiobas, São Carlos and estimate their potential of contamination of surface and groundwater. The soils studied have contrasting granulometric sizes (sandy and clayed) and were characterized chemically and mineralogically by different techniques. Electroanalytical methods were developed for the determination of diuron with composite GPU electrode and ametryne with silver amalgam electrode. The methodologies developed were used to determine the concentrations of the herbicides in the equilibrium in the batch experiments. The sorption coefficients (K_d) obtained for diuron in the four soils tested showed higher influence with the amount of clay and the amount and quality of soil organic matter in sorption process. For ametryne, there was an important influence of pH in the sorption capacity of the herbicide in the soils. The results are in agreement with the data found in the literature using others techniques, such as chromatography and liquid scintillation, allowing to conclude that the developed procedures using the GPU and silver amalgam electrodes are suitable for the determination of sorption isotherms of these herbicides in soils, having the advantages of being simple and less expensive when compared with the conventional methods.

Lista de Figuras

FIGURA 1: Processos físico-químicos envolvidos no comportamento dos pesticidas em solo.....	6
FIGURA 2: Classificação das isotermas de adsorção	13
FIGURA 3: Aplicação de potencial no eletrodo de trabalho e voltamograma referente a voltametria cíclica.....	18
FIGURA 4: Voltamogramas cíclicos para sistemas irreversíveis (A) e quase-reversíveis (B).....	19
FIGURA 5: Relação entre o potencial aplicado na voltametria de pulso diferencial ao longo do tempo	21
FIGURA 6: Fórmula química estrutural do herbicida diuron.....	29
FIGURA 7: Fórmula química estrutural da ametrina.....	32
FIGURA 8: Localização da área de estudo no Estado de São Paulo.....	35
FIGURA 9: Célula eletroquímica utilizada nas análises voltamétricas.....	40
FIGURA 10: Eletrodos de GPU (A) e tarugos de GPU(B).....	42
FIGURA 11: Eletrodo de amalgama de prata.....	43
FIGURA 12: Carta de solos (A) e Carta de Uso de solos (B) da Microbacia das Guabirobas com indicação dos locais de amostragem dos solos.....	44
FIGURA 13: Sistema para medida de Fluorescência Induzida a Laser	59
FIGURA 14: C.T.C. efetiva e teor de íons H dos solos (<i>M: mata; C: cana; 1:franco-arenoso, 2:franco argiloso</i>).....	69
FIGURA 15: Resultado da análise granulométrica de solos por atenuação de raios gama.....	71
FIGURA 16: Difractogramas das amostras de solo C1 e M1.....	73
FIGURA 17: Difractogramas das amostras de solo C2 e M2.....	74
FIGURA 18: Espectros na região do Visível das substâncias húmicas dos solos.....	79

FIGURA 19: Espectros de FIL dos solos.....	80
FIGURA 20: Espectros de emissão com excitação em 240 nm das amostras de substâncias húmicas dos solos.....	82
FIGURA 21: Espectro de varredura sincronizada $\Delta\lambda = 55$ nm das substâncias húmicas dos solos.....	84
FIGURA 22: Espectros de emissão com excitação em 465 nm das substâncias húmicas dos solos.....	85
FIGURA 23: Espectros de FTIR das substâncias húmicas dos solos.....	87
FIGURA 24: Voltamogramas Cíclicos do diuron ($8,42 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) em eletrodo de GPU, em K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄ (0,1mol L ⁻¹), pH 1, v : 20 mV s ⁻¹	91
FIGURA 25: Voltamogramas Cíclicos consecutivos do diuron ($8,42 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) em eletrodo de GPU, em K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄ (0,1mol L ⁻¹), pH 2, v : 20 mV s ⁻¹	92
FIGURA 26: Voltamogramas Cíclicos do diuron ($8,42 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) em eletrodo de GPU, pasta de carbono (PC), carbono vítreo (CG), em K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄ (0,1mol L ⁻¹), pH 1, v : 20 mVs ⁻¹ . ..	93
FIGURA 27: Voltamogramas de Pulso Diferencial do diuron ($8,42 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) em GPU, PC, CG, em K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄ (0,1mol L ⁻¹) $a = 80$ mV, $\Delta E_s = 6$ mV, $v = 12$ mV s ⁻¹	94
FIGURA 28: Voltamogramas cíclicos do diuron ($2,11 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹) em solução K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄ (0,1 mol L ⁻¹), pH 1, com diferentes velocidades de varredura (mV s ⁻¹).....	96
FIGURA 29: Relação entre correntes de pico de oxidação do diuron, obtidos dos voltamogramas cíclicos da Figura 28, e raiz da velocidade de varredura (A) e relação logarítmica entre a corrente de pico de oxidação do diuron e velocidades de varredura (B).....	97
FIGURA 30: Voltamogramas de Pulso Diferencial do diuron ($4,21 \times 10^{-5}$	

mol L ⁻¹) em solução de K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) em diferentes valores de pH, v : 12 mV.s ⁻¹ , a : 50 mV e ΔE_s : 6 mV.....	98
FIGURA 31: Variação da corrente e potencial de pico de oxidação do diuron em função do pH obtidos dos voltamogramas de pulso diferencial apresentados na Figura 30.....	99
FIGURA 32: A) Voltamogramas de Pulso Diferencial do diuron (4,21 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em solução de K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄ (0,1 mol L ⁻¹), pH 1, a : 50 mV e ΔE_s variando de 1 a 25 mV. B) Resposta da corrente e potencial de pico de oxidação do diuron em função do incremento de potencial de varredura.....	101
FIGURA 33: A) Voltamogramas de Pulso Diferencial do diuron (4.21x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em solução de K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄ (0,1 mol L ⁻¹), pH 1, v : 12 mV s ⁻¹ , a : variando entre 10 a 100 mV e ΔE_s : 6 mV. B) Resposta da corrente e potencial de pico de oxidação do diuron em função da amplitude do pulso.....	102
FIGURA 34: Voltamograma de pulso diferencial do diuron (4,21 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em solução K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄ (0.1 mol L ⁻¹) e ácido sulfúrico, ambos em pH 1, v : 12 mV s ⁻¹ , a : 80 mV e ΔE_s : 6 mV.....	103
FIGURA 35: Variação da corrente de pico de oxidação do diuron em função do tamanho do tarugo do eletrodo de GPU devido a limpeza e renovação da superfície com lixa.....	104
FIGURA 36: Seções tomográficas do eletrodo compósito GPU, obtidas com um microtomógrafo SkyScan, modelo 1172, tensão da fonte 59 kV, corrente da fonte 167 μ m, resolução 5 μ m.....	106
FIGURA 37: Seções tomográficas do eletrodo de pasta de carbono, obtidos com um microtomógrafo SkyScan, modelo 1172, tensão da fonte: 59 kV, corrente da fonte: 167 μ m,	

resolução 7,5 μ m.....	107
FIGURA 38: Voltamogramas de pulso diferencial do diuron em diversos tempos de irradiação (0, 30, 90 e 120 min), em pH 1 (A) e pH 5,7 (C) e espectros de absorção UV-visível do diuron em diversos tempos de irradiação, em pH 1 (B) e pH 5,7 (D). [diuron] : 8,42 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , a : 80 mV, ΔE_s : 6 mV, v :12 mV s ⁻¹	108
FIGURA 39: Decaimento da concentração do diuron medido por DPV (A) e UV-visível (B) por irradiação com lâmpada de ultravioleta, obtidos dos voltamogramas e espectros da Figura 35.....	110
FIGURA 40: A) Voltamogramas de pulso diferencial do diuron em solução de ácido sulfúrico, pH 1, $a = 80$ mV, $\Delta E_s = 6$ mV. B) Relação da concentração do diuron e da corrente de pico..	111
FIGURA 41: Voltamogramas de pulso diferencial do diuron em solução de solo, pH 1, $a = 80$ mV, $\Delta E_s = 6$ mV, $v = 12$ mV s ⁻¹	114
FIGURA 42: Curvas analíticas do diuron em eletrólito suporte (H ₂ SO ₄) e nos solos arenosos (1) e argilosos (2) sob de cana-de-açúcar e mata nativa, pH1, por DPV (Voltamogramas das Figuras 40 e 41).....	115
FIGURA 43: Voltamogramas de pulso diferencial da amostras das isothermas de diuron (Ce) para os quatro solos, pH 1, $a = 80$ mV, $\Delta E_s = 6$ mV, $v = 12$ mV s ⁻¹	119
FIGURA 44: Cromatogramas do diuron em HPLC em água Mili-Q e nas soluções de solo. Coluna C18, fase móvel metanol:água (80/20 v/v), fluxo 0,5 mL min ⁻¹ , detecção em 248 nm.....	120
FIGURA 45: Isothermas de Freundlich do diuron nos quatro solos por DPV (A) e HPLC (B) e isothermas lineares por DPV (C) e HPLC (D).....	121

FIGURA 46: Relação entre concentração de equilíbrio das soluções das isotermas do diuron entre DPV e HPLC.....	124
FIGURA 47: Relação entre K_d encontrado por DPV e da literatura com teor de argila (A), teor de carbono (B) e com o pH (C) dos solos para o diuron.....	129
FIGURA 48: Voltamogramas cíclicos da ametrina ($2,20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$	133
FIGURA 49: Voltamogramas cíclicos da ametrina ($2,19 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2, em diferentes velocidades de varredura (mV s^{-1}).....	134
FIGURA 50: Relação da corrente de pico de redução da ametrina, obtidos dos voltamogramas cíclicos da Figura 49, com a raiz da velocidade de varredura (A) e relação logarítmica entre a corrente de pico de redução da ametrina e velocidade de varredura (B).....	135
FIGURA 51: Voltamograma de Pulso Diferencial $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $\nu = 12 \text{ mV s}^{-1}$ e Voltamograma de Onda Quadrada, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $[\text{ametrina}] = 8,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), pH 3.....	136
FIGURA 52: Voltamogramas de Pulso Diferencial $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $\nu = 12 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{ametrina}] = 8,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes valores de pH.....	137
FIGURA 53: Variação da corrente (I_p) e potencial (E_p) do pico de redução da ametrina ($8,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em função do pH, em Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $\nu = 12 \text{ mV s}^{-1}$	138
FIGURA 54: Valores dos efeitos no planejamento fatorial completo 2^3	140
FIGURA 55: Voltamogramas de pulso diferencial da ametrina em Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2 (ajustado com H_2SO_4), e em	

solução de ácido sulfúrico apenas, pH 2, $a = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$	141
FIGURA 56: A) Voltamogramas de pulso diferencial da ametrina em solução de ácido sulfúrico, pH 2, $a = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ B) Relação da concentração da ametrina com a corrente de pico.....	142
FIGURA 57: Voltamogramas de pulso diferencial por adição padrão da ametrina nas soluções dos quatro solos estudados (A: solo C2; B: solo M2; C: solo C1; D: solo M1), pH 2, $a = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$	144
FIGURA 58: Curvas analíticas da ametrina nas soluções dos quatro solos por DPV e no eletrólito suporte (H_2SO_4) em solução de ácido sulfúrico, todos em pH 2, $a = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ (Curvas Figuras 56 e 57).....	145
FIGURA 59: Voltamogramas de DPV da amostras das isothermas da ametrina (C_e) para os quatro solos, pH 2, $a = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$. A: solo M1; B: solo C1, C: solo M2; D: solo C2.....	149
FIGURA 60: Fração da quantidade de ametrina adsorvida por quantidade dos solos (X/M) em função da concentração de equilíbrio (C_e) na escala linear, para os quatro solos.....	150
FIGURA 61: Dados da sorção da ametrina em escala logarítmica para os quatro solos.....	151
FIGURA 62: Relação entre K_F encontrado neste trabalho e K_F da literatura com o teor de argila (A), o teor de carbono orgânico (B) e o pH (C).....	155
FIGURA 63: Relação entre $1/n$ encontrado neste trabalho e $1/n$ da literatura com o teor de argila (A), o teor de carbono orgânico (B) e o pH (C) dos solos para a ametrina.....	156

Lista de Tabelas

TABELA 1: Exemplos de métodos utilizados para determinação eletroanalítica dos pesticidas.....	25
TABELA 2: Fórmula química e procedência dos reagentes utilizados nos experimentos.....	45
TABELA 3: Otimização das variáveis de DPV e níveis do planejamento fatorial completo para otimização do herbicida ametrina.....	52
TABELA 4: Análise química dos solos estudados (profundidade dos solos analisados 20 cm)	65
TABELA 5: Análise granulométrica dos solos e sua classificação textural.....	70
TABELA 6: Composição mineralógica dos solos estudados.....	72
TABELA 7: Análise elementar das amostras de solos.....	76
TABELA 8: Análise elementar das substâncias húmicas dos solos e teor de cinzas.....	77
TABELA 9: Índices E_4/E_6 das substâncias húmicas dos solos.....	79
TABELA 10: Teor de C (análise química) e índice ACF/C para os solos.....	81
TABELA 11: Índice A_4/A_1 para as amostras de solos.....	83
TABELA 12: Índice I_{470}/I_{350} das substâncias húmicas dos solos.....	84
TABELA 13: Índice Milori para as substâncias húmicas dos solos	86
TABELA 14: Índices e grau de humificação da M.O. dos solos.....	89
TABELA 15: Potenciais e correntes de pico da oxidação do diuron por voltametria cíclica e DPV com os eletrodos GPU, PC e CG.....	95
TABELA 16: Correntes e potenciais do pico de oxidação do diuron em função da velocidade de varredura, obtidos dos	

voltamogramas cíclicos da Figura 28.....	96
TABELA 17: Constantes de velocidade da fotólise, k , (min^{-1}) do diuron.....	110
TABELA 18: Equações das duas regiões lineares obtidas da curva analítica do diuron por DPV.....	112
TABELA 19: Resultados estatísticos dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), repetibilidade (intra-day) e precisão intermediária (inter-day). Sb: desvio padrão do branco e S: coeficiente angular da primeira região linear.....	112
TABELA 20: Regressões lineares da primeira região linear das curvas analíticas do diuron em solução de solo e as recuperação obtidas em amostras fortificadas. $[\text{diuron}] = 2,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($5\mu\text{g mL}^{-1}$).....	115
TABELA 21: Coeficiente de correlação entre o coeficiente angular das curvas analíticas dos solos e algumas características dos solos para o diuron.....	117
TABELA 22: Coeficiente de Freundlich (K_F) e parâmetro de ajuste a linearidade ($1/n$) para o diuron em DPV e HPLC.....	122
TABELA 23: K_d (mL g^{-1}) do diuron em DPV e HPLC, pH, M.O. (g dm^{-3}), CTC ($\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$), teor de argila (%) dos solos.....	123
TABELA 24: Resultados encontrados para o teste F e o teste t pareado..	124
TABELA 25: Coeficientes de correlação entre os coeficientes de distribuição do diuron e as características dos solos.....	125
TABELA 26: Coeficiente de distribuição normalizados para o teor de carbono ($K_{oc} / \text{mL g}^{-1}$) e índices GUS e LEACH para o diuron nos solos analisados.....	130
TABELA 27: Corrente (I_p) e potencial (E_p) do pico de redução da ametrina em função da velocidade de varredura (v) na voltametria cíclica.....	134

TABELA 28: Valores médios dos potenciais (E_p) e correntes (I_p) de pico de três medidas da ametrina por DPV e SWV e os respectivos desvios relativos das correntes de pico.....	136
TABELA 29: Planejamento Fatorial Completo 2^3 e corrente de pico (I_p) da redução da ametrina.....	139
TABELA 30: Parâmetros da curva analítica da ametrina e dados de sensibilidade e precisão por DPV.....	143
TABELA 31: Equações das curvas analíticas da ametrina nas soluções dos quatro solos e recuperação em amostras fortificadas com $4,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($10\mu\text{g mL}^{-1}$) de ametrina.....	146
TABELA 32: Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre o coeficiente angular das curvas analíticas dos solos e algumas características dos solos para ametrina.....	147
TABELA 33: Coeficiente da isoterma de Freundlich da ametrina obtidos da Figura 61.....	151
TABELA 34: Coeficientes de correlação entre o coeficiente de adsorção da isoterma de Freundlich e algumas características dos solos analisados.....	152

Sumário

Capítulo 1 - Introdução.....	1
1. Introdução.....	2
1.1.Utilização de pesticidas.....	2
1.2.Cultura de cana-de-açúcar.....	3
1.3.Comportamento dos pesticidas no ambiente solo-água.....	5
1.4.Contaminação ambiental devido o uso de pesticidas.....	9
1.5.Composição do solo.....	10
1.6.Isotermas de adsorção.....	12
1.6.1.Tratamento matemático das isotermas de adsorção.....	14
1.7.Técnicas eletroanalíticas para a determinação de pesticidas.....	16
1.8.Herbicidas utilizados no trabalho – Uso, propriedades e estudos eletroanalíticos.....	28
1.9.Área de estudo.....	35
1.10.Objetivos.....	36
Capítulo 2 - Materiais e Métodos.....	39
2. Materiais e Métodos.....	40
2.1.Célula eletroquímica.....	40
2.2. Eletrodos.....	40
2.3. Coleta de solos.....	43
2.4.Reagentes e soluções.....	45
2.4.1.Reagentes.....	45
2.4.2.Soluções.....	46
2.4.2.1.Solução dos herbicidas.....	46
2.4.2.2.Soluções de eletrólitos suporte.....	46
2.5. Procedimentos Analíticos.....	47
2.5.1. Voltametria cíclica.....	47
2.5.2. Voltametria de pulso diferencial (DPV).....	47

2.5.3. Voltametria de onda quadrada.....	47
2.5.4. Isotermas de Adsorção.....	49
2.5.5. Estudo da fotólise do herbicida diuron.....	49
2.5.6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	50
2.5.7. Planejamento Fatorial Completo para otimização dos parâmetros para a determinação da ametrina por DPV.....	51
2.5.8. Avaliação da homogeneidade do eletrodo compósito GPU e PC..	52
2.5.9. Medidas de pH.....	52
2.5.10. Caracterização dos solos e das substâncias húmicas.....	53
2.5.10.1. Análise química dos solos.....	53
2.5.10.2. Extração das substâncias húmicas dos solos.....	53
2.5.10.3. Determinação do teor de cinzas.....	55
2.5.10.4. Determinação da composição elementar e razões atômicas....	55
2.5.10.5. Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	56
2.5.10.6. Espectroscopia de Absorção de luz na região do Visível.....	56
2.5.10.7. Espectroscopia de Fluorescência por luz UV-visível.....	57
2.5.10.8. Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Lazer.....	58
2.5.10.9. Determinação granulométrica dos solos a partir de raios gama.....	59
2.5.10.10. Difração de raio-x.....	60
2.5.11. Análise estatística dos dados.....	60
Capítulo 3 - Resultados e Discussão.....	63
3. Resultados e Discussão.....	64
3.1. Características e propriedades dos solos.....	64
3.1.1 Análise de elementos químicos solúveis nos solos	64
3.1.2. Análise granulométrica dos solos.....	69
3.1.3. Análise mineralógica dos solos.....	71
3.1.4. Análise elementar (CHNS).....	76

3.1.4.1. Análise de solos.....	76
3.1.4.2. Análise dos ácidos húmicos.....	76
3.1.5. Espectrofotometria de Absorção UV-visível.....	78
3.1.6. Espectroscopia de Fluorescência induzida por laser (FIL)	80
3.1.7. Espectroscopia de fluorescência.....	81
3.1.8. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	87
3.1.9. Humificação da M.O. dos solos.....	89
3.2. Caracterização e avaliação eletroanalítica do diuron em eletrodo de GPU.....	90
3.2.1. Eletroatividade do diuron em eletrodo de GPU.....	90
3.2.1.1. Comparação da resposta voltamétrica do diuron em eletrodo de GPU, pasta de carbono (CP) e carbono vítreo (CG).....	92
3.2.1.2. Variação da velocidade de varredura – voltametria cíclica.....	95
3.2.2. Otimização dos parâmetros analíticos e determinação do diuron por DPV em eletrodo de GPU.....	97
3.2.2.1. Variação do pH do meio.....	98
3.2.2.2. Otimização dos parâmetros de varredura – VPD	100
3.2.2.3. Comparação da resposta em meio ácido com K_2HPO_4/KH_2PO_4 e H_2SO_4 como eletrólitos	102
3.2.3. Resposta do eletrodo compósito GPU em função da renovação da superfície.....	103
3.2.4. Avaliação da eletroatividade de produtos de fotodegradação do diuron.....	107
3.2.5. Curva analítica do diuron.....	111
3.2.6. Isotermas de adsorção do diuron nos solos.....	118
3.2.7. Comparação dos K_d encontrados com K_d na literatura.....	127
3.2.8. Avaliação do potencial de contaminação de lençol freático pelo diuron.....	129

3.3. Caracterização e avaliação eletroanalítica da ametrina em eletrodo Ag-SAE.....	131
3.3.1. Eletroatividade da ametrina em eletrodo de Ag-SAE.....	131
3.3.1.1. Variação da velocidade de varredura.....	133
3.3.2. Comparação da resposta por DPV e SWV.....	136
3.3.3. Influência do pH do meio.....	137
3.3.4. Otimização das condições do Pulso Diferencial.....	139
3.3.5. Solução de ácido sulfúrico como eletrólito suporte.....	140
3.3.6. Curva analítica da ametrina por DPV.....	141
3.3.7. Isotermas de adsorção da ametrina.....	148
3.3.8. Comparação dos resultados encontrados para a adsorção da ametrina com a literatura.....	153
Capítulo 4 – Conclusões.....	157
4. Conclusão.....	158
Capítulo 5 – Referências.....	159
5. Referências.....	160

Capítulo 1 – Introdução

1. Introdução

Neste capítulo serão introduzidos alguns conceitos teóricos aplicados ao longo do desenvolvimento do trabalho, assim como uma revisão bibliográfica sobre os métodos eletroanalíticos utilizados na determinação de alguns pesticidas ao longo do tempo e sobre os herbicidas diuron e ametrina.

1.1. Utilização de pesticidas

Desde os primórdios da civilização, o homem tem continuamente se esforçado para melhorar sua qualidade e/ou condição de vida. Quando o homem iniciou as primeiras atividades agrícolas cultivando plantas, deu-se início também ao desenvolvimento das pragas e doenças. A preocupação do seu controle é, portanto, um problema tão velho quanto à agricultura.

Segundo Newman (1979), os primeiros esforços para controlar quimicamente as pestes deram-se pelo uso de substâncias tóxicas de ocorrências naturais como mercúrio, enxofre e extratos de plantas como nicotina e piretro. A era dos modernos pesticidas sintéticos iniciou-se em 1939, quando as propriedades inseticidas do DDT foram descobertas. Os pesticidas têm hoje uma utilização bastante ampla, incluindo herbicidas, inseticidas, acaricidas, nematicidas, raticidas, fungicidas e bactericidas.

Basicamente os pesticidas são usados na agricultura com três principais objetivos: obtenção de grandes produções com altas produtividades, boa qualidade dos produtos e redução do trabalho e gastos com energia. Porém, devido a sua bioacumulação, persistência e degradação em compostos mais tóxicos ou não, esses compostos podem afetar, na maioria das vezes, de forma negativa, a qualidade de vida do ser humano. Além de que, o uso inadequado e indiscriminado desses compostos pode provocar graves problemas à saúde (Vaz *et al.*, 1996a).

Assim, a produção de alimentos encontra-se em um dilema. De um lado há preocupações pela busca de soluções sustentáveis para os atuais padrões de produção, porém, do outro lado, existem inúmeras pressões, demandas e interesses frente aos novos contingentes populacionais mundiais, à salubridade alimentar e ao crescimento econômico baseado na agricultura (Minoti, 2006).

Com a crescente preocupação em relação ao meio ambiente, iniciou-se a pesquisa e desenvolvimento de novos compostos menos tóxicos e menos persistentes, como é o caso de organofosforados, os quais representam uma classe importante de inseticidas orgânicos. A vantagem desses compostos é que são rapidamente degradados após a aplicação para produtos menos tóxicos, conseqüentemente, não são tão persistentes quanto os agrotóxicos organoclorados e, portanto, não tendem a se acumular no ambiente e ao longo da cadeia alimentar (Silva e Fay, 2004). Devido também a preocupações ambientais, novas metodologias são desenvolvidas com diversas técnicas analíticas para o monitoramento dos pesticidas no ambiente, como, por exemplo, técnicas cromatográficas, espectroscópicas e eletroquímicas.

Além do monitoramento, há necessidades de estudos mais detalhados sobre as características físico-químicas dos pesticidas utilizados, assim como características e processos físico-químicos relevantes do ambiente onde esses compostos são liberados em maior quantidade, para que se possa avaliar melhor o risco de contaminação de áreas agrícolas, adotando-se medidas que minimizem esse risco.

1.2. Cultura de cana-de-açúcar

Há um considerável aumento na produção agropecuária no país, entre outros fatores, devido ao desenvolvimento dos sistemas produtivos, levando a uma expansão da fronteira agrícola. O setor sucroalcooleiro brasileiro desperta grande interesse dos países desenvolvidos, devido ao baixo custo da

produção de açúcar e álcool e, também, pelo fato do álcool ser utilizado como fonte de energia em grande escala no país. Segundo o INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), na região centro-sul, a área utilizada para plantio de cana-de-açúcar na safra 2008/2009 foi estimada em 6,53 milhões de hectare, representando um aumento de 15,7% em relação à safra anterior.

São Paulo é o principal Estado produtor de cana-de-açúcar no Brasil, com uma área plantada de 4,45 milhões de ha, representando 59% do total plantado no país e na última safra apresentou um aumento de 12,2% em área plantada. Segundo dados da UNICA (União da Indústria de Cana-de-açúcar), a produção de cana-de-açúcar apresentou um aumento de aproximadamente 120% da produção atual em relação à produção de 1992, tanto no Brasil como no Estado de São Paulo, sendo o município de São Carlos o 19º maior produtor de cana-de-açúcar do Estado, totalizando uma produção atual (2008/2009) de 35.296 ha.

Com o aumento da produção, ocorre, conseqüentemente, o aumento do consumo de insumos para a cultura. A cultura de cana-de-açúcar é a que utiliza o maior volume de pesticidas entre as culturas plantadas no estado de São Paulo. As vendas de herbicidas aumentaram 35% em valor vendido de 2007 em relação a 2008, segundo o SINDAG (Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola). Em 2007 foram vendidos 3,446 bilhões de reais e em 2008, 4,643 bilhões.

Segundo Armas *et al.* (2005) estão devidamente registrados 63 ingredientes ativos (i.a.) formulados em 173 marcas comerciais para a cultura de cana-de-açúcar, sendo os herbicidas em maiores quantidades (132 com 40 i.a.), seguidos dos inseticidas (29 com 15 i.a.), fungicidas (5 com 4 i.a.), reguladores de crescimento (5 com 2 i.a.), feromônio (1) e adjuvante (1). A meia-vida dos produtos utilizados varia de 24 a 1320 dias, o que reflete na persistência ambiental bastante diferenciada para os produtos empregados na cultura, além de que muitos produtos apresentam baixa tendência de adsorver ao solo (baixa

constante de adsorção na matéria orgânica do solo), tendo potencial de contaminação dos corpos de água em função da mobilidade elevada.

Os mesmos autores (Armas *et al.*, 2005) avaliaram o consumo total de agrotóxicos na sub-bacia do rio Corumbataí em um período de quatro anos (2000-2003), observando que o glifosato representou cerca de 20% do total de produtos aplicados, seguido a atrazina, ametrina, 2,4-D, metribuzim, diuron e acetocloro, com 14,5; 14,4; 10,6; 9,4; 7,8 e 7,8%, respectivamente.

1.3. Comportamento dos pesticidas no ambiente solo-água

Devido à diversas interações e dependências dos processos ambientais, o estudo do efeito ambiental dos pesticidas é também extremamente complexo. A única forma de prever a dinâmica desses produtos no ambiente é compreender os processos que os levam à dissipação e degradação no ambiente e entender como tais processos são controlados pelas condições ambientais (Silva e Fay, 2004).

O comportamento ambiental de um pesticida pode ser definido como a maneira com que as suas moléculas interagem com o ambiente. Esse comportamento no solo e na água depende de características do meio, como, por exemplo, qualidade e quantidade de carbono orgânico, pH, tipo e quantidade de argilas do solo; além de dependerem das características intrínsecas dos pesticidas, como pka, solubilidade em água, pressão de vapor, tamanho molecular, etc. As condições climáticas (umidade, temperatura, etc) também influenciam no comportamento dos pesticidas no ambiente (Silva e Fay, 2004). A Figura 1 ilustra os diversos processos possíveis de ocorrer pela interação de um pesticida no ambiente.

Uma vez no solo, a molécula de pesticida pode sofrer os processos de degradação, sorção nas partículas, absorção pelas raízes das plantas e parte pode permanecer na solução do solo, podendo ser transportada (lixiviadas) para

camadas mais profundas, podendo contaminar os cursos de água subterrânea (Prata e Lavorenti, 2000). A fração adsorvida na fração mineral e/ou orgânica pode ser carregada por erosão até os cursos de águas superficiais.

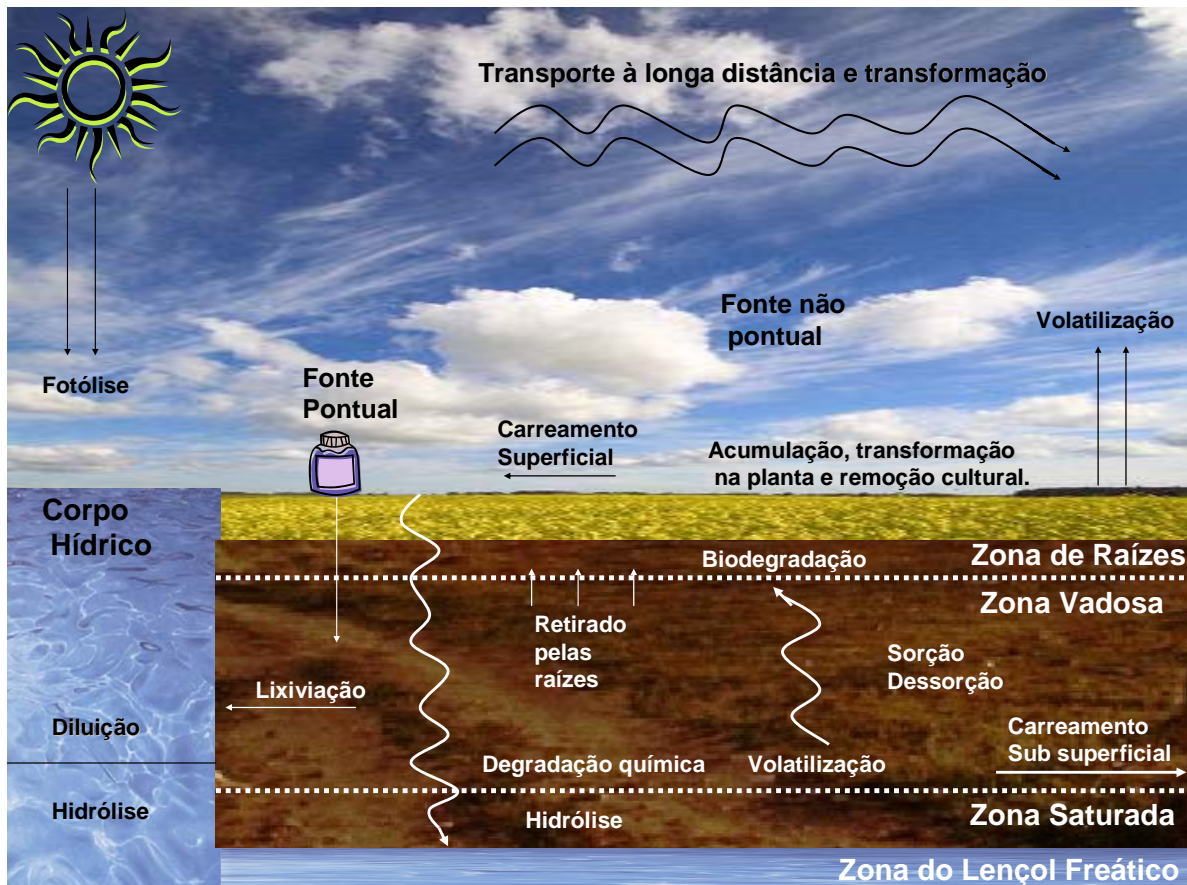


FIGURA 1: Processos físico-químicos envolvidos no comportamento dos pesticidas em solo.

A sorção é o processo de retenção do pesticida nos sorbentes naturais do solo (minerais e matéria orgânica do solo), envolvendo os processos de absorção e adsorção. A dessorção é o processo inverso, ou seja, a retirada das moléculas dos sorbentes.

Ligações de hidrogênio, força de van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes e interações hidrofóbicas são os principais mecanismos que podem contribuir com a sorção dos herbicidas, podendo atuar em conjunto. Para moléculas que se ionizam, como os herbicidas pertencentes

ao grupo das triazinas, o imazaquim (Bhalla *et al.*, 1991 apud Prata e Lavorenti, 2000), e para aqueles que possuem cargas em sua estrutura, como o paraquat e diquat (Bailey e White, 1970 apud Prata e Lavorenti, 2000) a sorção é referente às ligações eletrostáticas. As moléculas que formam grupos fosfônicos com os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio do solo, como o glifosato, apresentam ligações covalentes no processo de sorção (Cheah *et al.*, 1997 apud Prata e Lavorenti, 2000). E, para os pesticidas que apresentam moléculas apolares, como os herbicidas pertencentes ao grupo das sulfoniluréias, como o diuron, o principal mecanismo que contribui com a sorção é a interação hidrofóbica desses compostos com a matéria orgânica. Este último mecanismo também é importante para todas as outras moléculas (Grover, 1975 apud Prata e Lavorenti, 2000). Já as força de van der Waals e as pontes de hidrogênio, estão sempre atuando sobre as moléculas, independentemente do envolvimento de outros mecanismos de ligação (Prata e Lavorenti, 2000).

A sorção dos pesticidas ionizáveis, como 2,4-D e o picloram, são afetados pelo pH do solo. No caso de solos temperados, as cargas negativas, geralmente da superfície dos solos, repelem os ânions. Assim, a sorção de ácidos fracos diminui com a proporção do pesticida presente na forma aniônica, quando aumenta o pH (Capel, 1993 apud Silva e Fay, 2004). Já a sorção de bases fracas, por exemplo a atrazina, aumenta com o decréscimo do pH (Silva e Fay, 2004).

Como os processos e suas interações são complexos e difíceis de serem caracterizados experimentalmente, a modelagem matemática mostra ser uma ferramenta útil, não somente para simular os processos que ocorrem sob determinadas condições em particular, mas também para descrever as interações como um todo (Silva e Fay, 2004). Um dos índices mais utilizado para avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas é o índice GUS (*Groundwater Ubiquity Score*), sugerido por Gustafson (1989). As propriedades necessárias para determinar esse índice são o tempo de meia-vida

do composto em solo ($t_{1/2}$) e o coeficiente de partição entre carbono orgânico do solo e a água (K_{oc}).

1.4. Contaminação ambiental devido o uso de pesticidas

Como qualquer substância no meio ambiente, os pesticidas se degradam, podendo produzir metabólitos mais tóxicos do que o próprio composto, podendo ocorrer bioacumulação, dependendo das características físico-químicas da substância. Desse modo, a utilização em excesso e de forma inadequada, afeta a qualidade de vida do ser humano. É extensa a notificação de contaminações de águas subterrâneas, superficiais e alimentos por pesticidas.

Pessoa *et al.* (2007) analisaram 145 ingredientes ativos, contemplando os mais utilizados, pelo índice de GUS, e identificaram aqueles com maior potencial de lixiviação para água subterrânea. O potencial de transporte de 142 ingredientes ativos associados a sedimentos ou dissolvidos em água, foi avaliado pelo Método de GOSS, que possui como dados de entrada para o modelo, além do tempo de meia-vida do agrotóxico no solo e o coeficiente de sorção normalizada ao carbono orgânico, a solubilidade em água do ingrediente ativo. Constatou-se na análise de lixiviação que 82 ingredientes ativos (i.a.) não apresentam potencial; 22 i.a. encontram-se em faixa de transição e 41 i.a. apresentam potencial. Pela análise do potencial de transporte dos i.a. obteve-se: a) associado a sedimento: 28 i.a. tiveram alto potencial; 65 i.a. médio potencial e 49 i.a. baixo potencial; e b) dissolvido em água: 53 i.a. apresentaram alto potencial; 62 i.a. médio potencial; e 27 i.a. baixo potencial.

Woudneh *et al.* (2009) avaliaram a presença de pesticidas em água superficial e subterrânea, de área urbana e agrícola, na região de British Columbia, Canada, durante o período de 2003 a 2005. Dos 78 pesticidas analisados, o sulfato de endosulfam foi detectado em todas as amostras de águas superficial. Durante o período de estudo o número de pesticidas detectados na

região agrícola variou de 22 a 33, sendo os encontrados em concentrações elevadas de diazinon, linuron e simazina, tanto na área agrícola como na área urbana. Ao todo, 24 pesticidas foram detectados na água subterrânea, sendo o pesticida em maior concentração a simazina, porém nenhum pesticida ultrapassou o limite estipulado pela União Européia e pela Agência de Saúde Canadense. Os herbicidas foram os mais freqüentemente detectados na região agrícola e os inseticidas na região urbana.

Baspinar e Demir (2009) desenvolveram um método cromatográfico para identificação e quantificação de pesticidas em águas minerais naturais e aromatizadas. Malation e aldrin foram encontrados em águas com aroma de amora, chlorpyrifos em água mineral natural e bromopropylate em águas com aroma de maçã. Díaz *et al.* (2009) também analisaram a presença de pesticidas em águas minerais da Cidade do México. De 36 amostras de água mineral, 7 apresentaram contaminação por organoclorados.

1.5. Composição do solo

O solo é constituído de um sistema composto de três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é formada por matéria orgânica e matéria inorgânica. A porção mineral consiste de partículas de vários tamanhos, resultantes da decomposição das rochas que deram origem ao solo (Kiehl, 1979). A fração orgânica consiste em uma mistura de compostos, originados da degradação química e biológica de resíduos animais e vegetais, em diversos níveis de degradação.

A fração mais ativa do solo é constituída pelos componentes coloidais do solo: a argila e as substâncias húmicas. Os minerais de argila cristalinos são os que apresentam um arranjo regular e sistemático dos átomos, moléculas e íons, nas suas três dimensões, sendo constituídos,

predominantemente, por camadas de lâminas que se superpõem, agrupando em formas hexagonal ou de placas irregulares (Kiehl, 1979).

No caso de solos tropicais, a carga superficial líquida no solo tem características anfóteras, ou seja, em alguns solos tropicais a carga superficial líquida pode ser revertida de negativa para positiva podendo ser encontrado o ponto de carga zero (PCZ), definido como o pH da solução em equilíbrio com o solo no qual a carga elétrica líquida da superfície é nula. Essa característica dos solos de clima tropical é devido à variabilidade das cargas elétricas efetivas, causadas pela composição mineralógica, diferentes daquelas observadas nos solos de clima temperado. Os principais materiais responsáveis pelas propriedades de superfície nos solos tropicais são a caulinita, a matéria orgânica, os óxidos de ferro e alumínio e os materiais amorfos (Raij, 1973).

O ponto de carga zero (PCZ) é uma das mais importantes propriedades do solo para a descrição de fenômenos decorrentes da dupla camada elétrica de interfaces reversíveis (Raij, 1973 apud Fontes et al., 2001; Sakurai et al., 1989 apud Fontes et al., 2001; Zhang e Zhao, 1997 apud Fontes et al., 2001). Além disso, é usado para a determinação de vários atributos pedológicos, tais como desenvolvimento pedogenéticos, topossequência ou cronossequência (Fontes et al., 2001). A reconhecida importância do PCZ fez com que inúmeros trabalhos fossem realizados envolvendo desde métodos de determinação até práticas de manejo, para procurar modificar seu valor para níveis mais adequados para absorção de nutrientes pelas plantas. Porém, existe muita ambigüidade em torno do conceito de PCZ quando se compara sua aplicação no sistema solo com relação a sua aplicação no sistema solo como relação a sua aplicação em sistemas puros como dos óxidos (Fonte et al., 2001). Assim, no caso de solos tropicais, é preciso ter um prévio conhecimento do PCZ para prever o comportamento dos pesticidas no solo, já que o pH influencia na forma molecular dos pesticidas e na carga superficial líquida dos solos.

A matéria orgânica do solo pode ser dividida em dois grupos, um formado por compostos bem definidos quimicamente e o outro, formado pelas substâncias húmicas. O primeiro é formado em sua grande parte por compostos simples, de baixo peso molecular, utilizado geralmente pelos microorganismos como substrato. As substâncias húmicas (SH) originam-se da degradação química e biológica de resíduos orgânicos e da atividade sintética da biota do solo (Santos e Camargo, 1999). Desempenham um papel importante na formação de agregados, no controle da acidez do solo. São importantes fontes de água e nutrientes em solos para as plantas, também sendo um dos principais sítios de adsorção para contaminantes orgânicos e inorgânicos, alterando sua atividade química, eficiência e mobilidade (Simões *et al.*, 2006). As SH são amorfas, parcialmente aromáticas e quimicamente complexas.

De acordo com a solubilidade em bases e ácidos, as SH são operacionalmente divididas em ácidos húmicos, fúlvicos e huminas. Os ácidos fúlvicos são solúveis em toda a faixa de pH, os ácidos húmicos (AH) são solúveis em meio alcalino e estão entre as SH mais estudadas e a humina é insolúvel em toda a faixa de pH e é considerada a mais velha ou humificada das três frações húmicas (Stevenson, 1994).

Os ácidos húmicos (AH) são substâncias orgânicas com características macromoleculares, coloidais, polidispersas, polieletrólíticas, resultantes da decomposição microbiológica de resíduos animais e vegetais. (Crespilho *et al.*, 2003).

A sorção de pesticidas em SH pode variar, dependendo da estrutura macromolecular e dimensão das SH. Quanto menor a quantidade de carbono aromático, maior a capacidade de sorção da molécula, pois, devido ao impedimento estereoquímico da molécula húmica, causada pelo maior conteúdo de anéis aromáticos, torna-se dificultada a penetração da molécula do herbicida nos sítios reativos internos da macromolécula (Picolo *et al.*, 1996 apud Prata e Lavorenti, 2000).

Dada a vasta complexidade e heterogeneidade estrutural das SH, diversos métodos analíticos têm sido usados para sua extração e caracterização e diversas técnicas espectroscópicas têm sido amplamente utilizadas para analisar qualitativamente e quantitativamente as SH. Técnicas como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN ^1H e RMN ^{13}C), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), absorção e fluorescência de luz UV-visível. O uso combinado dessas técnicas permite a identificação de grupos funcionais e da sua dinâmica estrutural das substâncias húmicas (Martim Neto *et al.*, 1991, Milori *et al.*, 2002a, Kalbitz *et al.*, 1999).

1.6. Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são relações entre a quantidade de analito adsorvido em uma quantidade de solo (X/M) com a concentração do analito na solução em equilíbrio (C_e). O formato das isotermas de adsorção é uma importante característica, pois pode apresentar indícios sobre o mecanismo de adsorção. Podem ser divididas em quatro classes principais baseados em suas curvas iniciais, as quais são importantes, relacionando-se a velocidade de troca da disponibilidade dos sítios de adsorção (Giles *et al.*, 1960 apud Calvet, 1989). As isotermas podem ser classificadas quanto à forma nos seguintes tipos: tipo S (Spherical), L (Langmuir), H (High affinity) e C (Constant partition) e são apresentadas na Figura 2. O parâmetro β é um parâmetro de ajuste das isotermas discutido posteriormente.

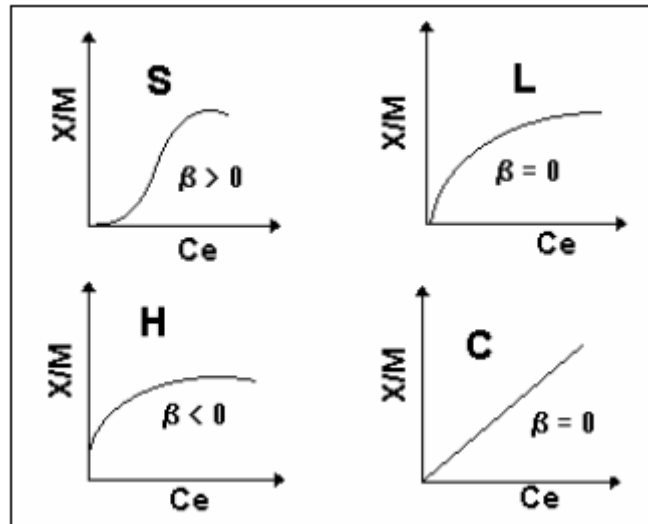


FIGURA 2: Classificação das isotermas de adsorção (de acordo com Giles *et al.* 1960 apud Calvet, 1989).

Nas isotermas do tipo S, a adsorção torna-se maior quando a concentração do soluto na fase líquida aumenta. São encontradas quando a molécula é monofuncional, possuindo uma atração intermolecular moderada, permitindo um empacotamento vertical na camada de adsorção. Há uma grande competição pelos sítios de adsorção tanto por moléculas do solvente como por outras espécies. Esse tipo de curva pode ser observado em adsorção de moléculas orgânicas em argilas.

Já nas isotermas do tipo L, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração do analito em solução aumenta. Isto implica que as moléculas do analito adsorvem de forma horizontal e não sofre uma forte competição com as moléculas do solvente. Solutos muito polares ou substâncias iônicas monofuncionais apresentando fortes interações intermoleculares apresentam esse tipo de isoterma.

As isotermas do tipo H é um caso especial da isoterma do tipo L, ocorrendo quando o adsorvente possui uma alta afinidade pelo soluto adsorvido.

Uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente caracteriza as isotermas do tipo C. São muito comuns quando o substrato é

poroso e quando o soluto possui maior afinidade para o substrato que para o solvente. Este tipo de comportamento pode ser observado com compostos hidrofóbicos e matéria orgânica de solos ou sedimentos (Giles *et al.*, 1960 apud Calvet, 1989).

1.6.1. Tratamento matemático das isotermas de adsorção.

Isotermas lineares

Este é o modelo mais simples de isotermas, no qual a quantidade de soluto adsorvida é linearmente proporcional à concentração do soluto na solução. Segundo Calvet (1989) é uma isoterma do tipo C. A equação 1 apresenta o tratamento matemático aplicado a esta isoterma.

$$X/M = K_d C_e, \quad 1$$

onde: X/M é a quantidade de herbicida adsorvido por grama de solo ($\mu\text{g g}^{-1}$), C_e é concentração do herbicida em solução ($\mu\text{g mL}^{-1}$) e K_d o coeficiente de distribuição ou de partição do herbicida entre o solo e água (mL g^{-1}) (Calvet, 1989).

Em geral a matéria orgânica é a principal fração responsável pela adsorção do pesticida no solo. Conseqüentemente, valores de K_d variam bastante de acordo com as características do solo testado. O coeficiente K_d pode ser normalizado para se obter uma constante de adsorção (K_{oc} , mL g^{-1}) baseado no teor de matéria orgânica ($\% C_{org}$) e é possível de ser aplicado a todo tipo de solo (Silva, 2006):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\% C_{org}} \times 100 \quad 2$$

Isotermas de Langmuir

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

$$X/M = \frac{k w C_e^{\beta+1}}{1 + w C_e^{\beta+1}} \quad 3$$

onde k , w e β são parâmetros de ajustes.

Quando o parâmetro β for igual a zero, a equação fornece a isoterma de Langmuir, as quais são geralmente observadas em superfícies homogêneas, onde todos os sítios de adsorção têm a mesma energia de adsorção, ou para compostos iônicos. Pode ser representada pela equação 4.

$$X/M = (k w C_e)/(1 + w C_e), \quad 4$$

podendo ser reescrita:

$$\frac{1}{X/M} = \frac{1}{k w C_e} + \frac{1}{k} \quad 5$$

Observa-se que nesse caso o parâmetro w é chamada de K_L , ou constante de Langmuir. Se a relação de Langmuir for obedecida, o gráfico de $1/(X/M)$ vs $(1/C_e)$ deve ser uma reta (Calvet, 1989).

Isotermas de Freundlich

Nesse caso, há a aproximação de $w C_e^{\beta+1} < 1$, referente a equação 2, e, assim, a equação fornece a isoterma de Freundlich:

$$X/M = k_w C_e^{\beta+1} \quad 6$$

A qual pode ser reescrita como:

$$X/M = K_F C_e^{1/n} \quad 7$$

onde K_F é a constante de adsorção de Freundlich e, nesse caso igual a k_w , $1/n$ é um parâmetro de ajuste ou coeficiente associado a linearidade da partição.

A constante de Freundlich fornece uma medida quantitativa da adsorção do soluto. A linearidade representa o grau em que a adsorção depende da concentração do analito no equilíbrio com o adsorvente. Para $1/n$ próximo a 1, tem-se a isoterma linear, para $1/n < 1$, obtém-se uma isoterma do tipo L e para $1/n > 1$, obtém-se uma isoterma do tipo S.

Para se calcular os valores dos parâmetros K_F e $1/n$ é necessário uma regressão linear da equação de Freundlich, na sua forma logarítmica (Calvet, 1989):

$$\log(X/M) = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad 8$$

1.7. Técnicas eletroanalíticas para a determinação de pesticidas

As técnicas eletroanalíticas podem se resumidas como a medida de intensidades elétricas, como corrente, potencial ou carga e a relação entre essas intensidades e alguns parâmetros químicos, como concentração. O uso de técnicas eletroanalíticas tornou-se útil em várias áreas, incluindo monitoramento ambiental, controle de qualidade industrial e análises biomédicas (Wang, 1948).

A distinção entre as várias técnicas eletroanalíticas reflete no tipo de sinal usado para a quantificação do analito, sendo divididos em dois grupos:

técnicas de potenciometria e métodos eletrolíticos, dentre os quais estão os procedimentos voltamétricos e galvanostáticos (Wang, 1948).

Polarografia é a subclasse da voltametria a qual utiliza um eletrodo de trabalho de mercúrio. Devido a propriedades especiais desse eletrodo, particularmente da renovação de sua superfície e da grande janela de potencial catódico o qual pode ser utilizado, a polarografia tem sido extensivamente utilizada na determinação de algumas espécies reduzidas importantes.

Voltametria cíclica (CV)

Voltametria cíclica é a técnica eletroquímica mais utilizada para obter informações qualitativas sobre as reações eletroquímicas, sendo a primeira análise realizada em um estudo eletroquímico. Em geral, possibilita uma rápida locação do potencial redox da espécie eletroativa, possibilitando obter informações termodinâmicas e a cinética de transferência de elétrons do processo redox (Brett e Brett, 1993).

O princípio teórico baseia-se na aplicação de uma varredura de potencial de forma triangular ao eletrodo de trabalho, produzindo uma corrente faradaica, a qual é plotada versus o potencial, fornecendo o voltamograma cíclico. Há também uma contribuição capacitiva: ao varrer o potencial, a carga da dupla camada varia. Essa contribuição aumenta com a velocidade de varredura. A forma de aplicação do potencial assim como o voltamograma cíclico são apresentados na Figura 3 (Bard e Faulkner, 2001).

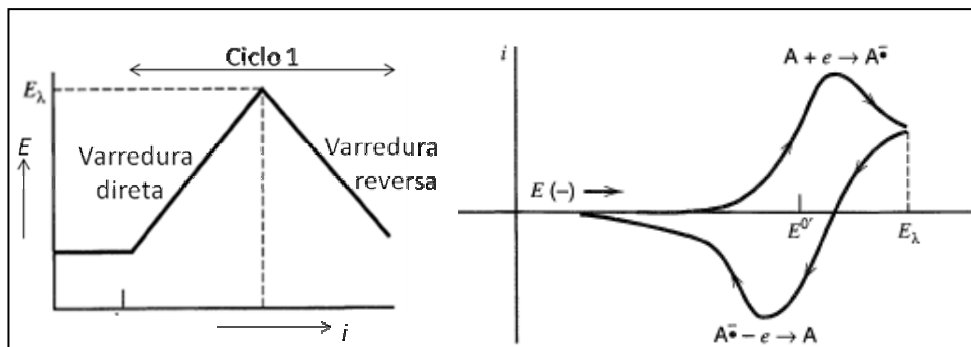


FIGURA 3: Aplicação de potencial no eletrodo de trabalho e voltamograma referente a voltametria cíclica (Bard e Faulkner, 2001).

Na voltametria cíclica podem ser identificados processos redox irreversíveis e reversíveis. No processos reversíveis, onde há um pico de corrente na varredura direta e outro na varredura reversa em potenciais próximos, o pico de corrente (a 25 °C) pode ser obtido pela equação de Randles-Sevcik:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad 9$$

onde n é o número de elétrons, A a área do eletrodo (cm^2), C a concentração do analito (mol cm^{-3}), D o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) e v a velocidade de varredura de potencial (V s^{-1}) (Wang, 1948).

Assim, a corrente é diretamente proporcional com a concentração do analito e aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Tal dependência é indício da reação de eletrodo controlada pelo transporte de massa. A separação entre os potenciais dos picos de corrente para uma reação reversível é dada por:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0.059}{n} \text{ V} \quad 10$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação. Assim a separação dos picos pode ser usada para determinar o número de elétrons transferidos (Wang, 1948).

Para processos irreversíveis, os picos de correntes são menores e mais separados, ou até mesmo há a inexistência do pico da varredura reversa. A corrente da reação totalmente irreversível é caracterizada pela equação:

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad 11$$

onde n é o número de elétrons transferidos na reação, α é o coeficiente de transferência. A corrente de pico é ainda proporcional a concentração do analito no seio da solução, porém será menor do que a corrente de pico produzida por um processo reversível (Figura 4 A) (Wang, 1948).

Para um sistema quase-reversível, a corrente é controlada pela transferência de carga e transporte de massa. Para velocidades de varreduras altas, o sistema quase-reversível exibe um comportamento de sistemas irreversíveis. Em geral, os voltamogramas de sistemas quase-reversíveis apresentam correntes um pouco menores do que os sistemas reversíveis e potencias de picos mais separados (Figura 4 B) (Wang, 1948).

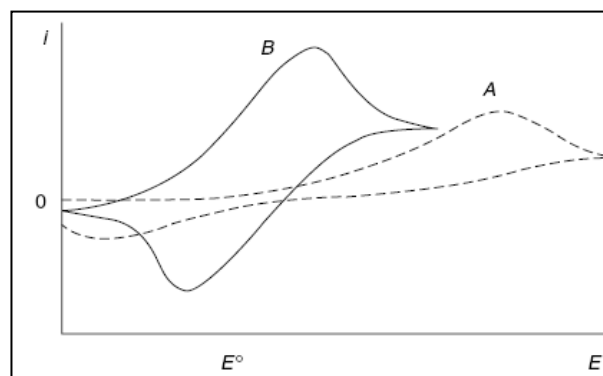


FIGURA 4: Voltamogramas cíclicos para sistemas irreversíveis (A) e quase-reversíveis (B) (Wang, 1948).

Voltametria de Pulso Diferencial (DPV)

A voltametria de pulso diferencial (DPV) é muito utilizada para determinar elementos traços orgânicos e inorgânicos. Nessa técnica é aplicado ao eletrodo de trabalho pulsos fixos de potencial, sobrepostos a uma rampa linear de potencial. A corrente é amostrada duas vezes, logo após a aplicação do pulso e no final do pulso de potencial. A primeira corrente é subtraída da segunda e essa diferença de corrente é plotada contra o potencial aplicado (Figura 5), resultando em um voltamograma onde as correntes de picos são diretamente proporcionais à concentração do analito, como é apresentado na equação 12 (Wang, 1948).

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad 12$$

onde $\sigma = \exp[nf/RT](\Delta E/2)$ (ΔE é a amplitude do pulso), n é o número de elétrons, A a área do eletrodo (cm^2), C a concentração do analito (mol cm^{-3}), D o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) e F constante de Faraday.

Uma vantagem da DPV é a correção efetiva na corrente capacitiva, devido a subtrações das duas correntes medidas na aplicação do pulso de potencial, sendo a contribuição de corrente de ativação da dupla camada negligenciável (Wang, 1948). Obtendo, assim, sensibilidade melhor entre as técnicas de pulso.

Como a DPV é uma técnica diferencial, a resposta é semelhante à primeira derivada de um voltamograma diferencial, isto é, um pico (Brett e Brett, 1993).

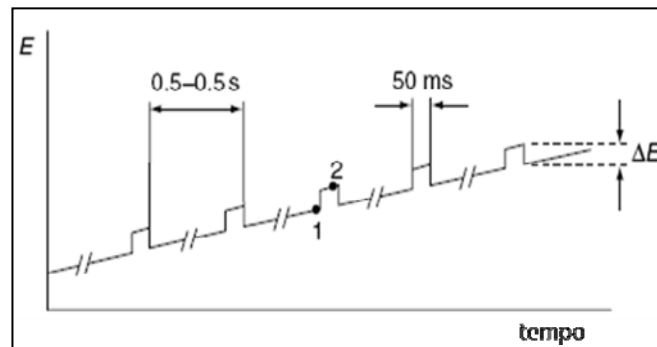


FIGURA 5: Relação entre o potencial aplicado na voltametria de pulso diferencial ao longo do tempo (Wang, 1948).

A seguir são apresentadas algumas vantagens e limitações das técnicas eletroanalíticas, com ênfase, nas técnicas polarográficas (Castanho, 2004).

Limitações:

- ✓ As espécies a serem analisadas utilizando técnicas eletroanalíticas, devem ser eletroativas, ou seja, devem ser reduzidas ou oxidadas dentro da janela de potenciais do eletrodo de trabalho, reagirem com o íons Hg^{+2} ou serem cataliticamente ativas ou adsorverem em Hg, quando utilizado polarografia. Cerca de 80% de todos os compostos orgânicos contem grupos que podem ser reduzidos ou oxidados, ou formar complexos ou componentes levemente solúveis com os íons de Hg, não sendo essa limitação tão restritiva. Além de ser possível analisar compostos que podem ser convertidos por uma reação química em uma espécie eletroativa;
- ✓ As espécies eletroativas devem ser solúveis em um solvente condutor (eletrólito suporte), sendo que, somente substâncias não-polares são excluídas dos estudos eletroquímicos, baseadas em medidas de corrente;
- ✓ Materiais interferentes devem ser ausentes, como qualquer outra técnica analítica;

- ✓ Para a polarografia, as varreduras de potenciais podem chegar até -3 V (EPH), possibilitando o acompanhamento de diversas reações de redução neste intervalo de potenciais, porém, a dissolução do mercúrio em cerca de +0,4 V (EPH), impede varredura em potenciais mais anódicos.
- ✓ Devido a sua toxicidade, o uso de mercúrio pode ser, em muitos países, uma séria limitação. Entretanto, o Hg em pequenas quantidades e em temperatura ambiente é praticamente inócuo.

Vantagens:

- ✓ Rapidez nas determinações. Análises podem ser realizadas com velocidade que podem variar de frações de segundos a alguns minutos. É uma vantagem muito importante quando as amostras se degradam rapidamente ou se modificam com o tempo, permitindo medidas em tempo real, diretamente na amostra. Essa vantagem também possibilita aplicações interessantes em estudos de cinética de reação;
- ✓ Conhecidas normalmente como não seletivas, as técnicas eletroanalíticas oferecem alguma seletividade que outras técnicas não apresentam. Geralmente é possível determinar par redox (espécie oxidada e reduzida), sendo também possível quantificar a proporção das espécies, tornando possível determinação de diversos íons metálicos simultaneamente e determinar a concentração de estruturas de compostos muito parecidos como isômeros cis- e trans-, por exemplo;
- ✓ De um modo geral, as análises voltamétricas podem ser realizadas sem etapas de pré-separação, em amostras com vários componentes eletroativos e, até mesmo, com componentes coloridos se não forem interferentes na análise e misturas heterogêneas (soluções ou suspensões);
- ✓ A polarografia ou voltametria de pulso diferencial ou de onda quadrada, são bastante sensíveis, apresentando limites de detecção da ordem de 10^{-8}

mol L⁻¹, enquanto que técnicas de redissolução podem alcançar limites de até 10⁻¹⁰ ou 10⁻¹¹ mol L⁻¹;

- ✓ Enquanto a técnica de absorção atômica mede apenas a concentração total das espécies, os métodos eletroquímicos de especiação oferecem informações sobre o estado de oxidação do analito;
- ✓ O custo da instrumentação para as medidas eletroquímicas é inferior a outras técnicas como, por exemplo, cromatografia e absorção atômica, além dos reagentes químicos utilizados nas determinações eletroanalíticas serem em pequenas quantidades e de baixo custo.

A polarografia foi a primeira técnica eletroanalítica desenvolvida, sendo descoberta por Jaroslav Heyrovsky, que iniciou seus trabalhos na década de 1920. A partir desses resultados, houve um grande aumento no desenvolvimento da química eletroanalítica, resultando, em 1959, em um prêmio Nobel em química para Heyrovsky.

O interesse de análise de pesticidas por técnicas eletroativas deu-se início na década de 70, com alguns trabalhos apresentando a eletroatividade de alguns pesticidas em mercúrio (Hance, 1970). Em 1970, Hance mostrou que 23 dos 38 pesticidas testados eram eletroativos em mercúrio. Apenas os pesticidas dichobenil, bromoxynil, chlormequat, MCPA, 2,4-D, 2,4,5-T, chloramben, 2,3,6-TBA, dicamba, asulam, allidochlor, CDEA, fenuron, atraton e endothal não foram reativos.

Vaz *et al.* (1996b) realizaram uma revisão mostrando que mais de 60 ingredientes ativos de pesticidas já foram estudados por técnicas eletroanalíticas, pertencendo as mais variadas classes os pesticidas utilizados, como os herbicidas triazínicos, organoclorados, organofosforados, carbamatos, compostos nitro, derivados de uréia, entre outros. A Tabela 1 apresenta, em ordem crescente de anos, algumas análises eletroanalíticas realizadas para determinação de pesticidas. A polarografia, embora não esteja apresentada na

Tabela 1, até os dias de hoje ainda é utilizada. O desenvolvimento de microeletrodos e biosensores amplia a quantidade de pesticidas que são analisados eletroanaliticamente e há uma variedade de técnicas eletroanalíticas utilizada para esse fim.

Pela Tabela 1, verifica-se que há uma diversidade de matrizes utilizadas para a análise de pesticidas como, por exemplo, água deionizada, água de rios, água do mar, solos, urina, plantas e alimentos.

A EPA (*U.S. Environmental Protection Agency*), a qual define procedimentos padrões para a avaliação de pesticidas anteriormente seus respectivos registros de uso comercial, não especifica um método analítico específico para determinação de pesticidas, apresentando que, para cada composto, deve-se utilizar o método analítico apropriado.

Existem vários métodos na literatura descrevendo técnicas para a determinação de diuron e seus metabólitos em diversas matrizes, incluindo cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-visível (Field *et al.*, 1997; Boeira e Souza, 2004; Amarante Junior *et al.*, 2005; Queiroz *et al.*, 2007; Boura *et al.*, 2007) com detector de fluorescência (Mughari *et al.*, 2007) e com detector eletroquímico (Chicharro *et al.*, 2004).

É descrito na literatura metodologias cromatográficas para determinação da ametrina em solo e água, baseadas na cromatografia líquida de alta eficiência (Zhou *et al.*, 2006 apud Souza *et al.* 2007; Falqui-Cao *et al.*, 2002 apud Souza *et al.*, 2007; Souza *et al.*, 2007; Jacomini *et al.*, 2009) ou cromatografia gasosa (Tadeo *et al.*, 2005 apud Souza *et al.*, 2007; Gonçalves *et al.*, 2006 apud Souza *et al.*, 2007). Para determinação eletroanalítica da ametrina, é utilizado o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho (Cabral *et al.*, 2003; Garbellini *et al.*, 2007), o microeletrodo de ouro (Tavares *et al.*, 2005) e com eletrodo sólido de amalgama de cobre (Souza *et al.*, 2007).

TABELA 1: Exemplos de métodos utilizados para determinação eletroanalítica dos pesticidas. Água = água deionizada.

Pesticida	Técnica	Eletrólito	pH	Amostra	LD	Ano	Referência*
EPN	PPD	Tampão BR	-	Água	10^{-8} mol L ⁻¹	1978	Smith et al., 1978*
Thiourea	AdSV	NaClO ₄	5,6	Água, urina e fezes	0,01 ppb	1984	Stará et al., 1984*
Menazan	PPD	Tampão Br	4,8	Água	10^{-7} mol L ⁻¹	1985	Mendez, 1985*
Thiram	AdSV	-	-	Água e solo	30 ppb	1988	Procopio et al., 1988*
pirimicarbe	PPD	Tampão BR	-	Água pura, rio e mar	10^{-7} mol L ⁻¹	1990	Yanez-Sedeno, 1990*
Dinoseb	AdSV	Tampão BR	5,0	Água pura e suco de maçã	10^{-10} ppm	1994	Pedreo, 1994*
Paraquat	SWV	-	-	Água pura	10^{-8} mol L ⁻¹	1996	Walcarlus et al., 1996
bentazone	SWV	Tampão acetato	3,4	Produto comercial	10^{-5} mol L ⁻¹	1998	Garrido et al., 1998
Thiram	SWV	tolueno		Produto comercial	10^{-7} mol L ⁻¹	2000	Hernandez-Olmos et al., 2000
nitrofenol	SWV	Tampão BR	6,0	Água pura	4,2 µg L ⁻¹	2003	Pedrosa et al., 2003
Dialifos	AdSV	Tampão Br	2,0	Solo, água pura	10^{-8} mol L ⁻¹	2005	Morais et al., 2005

*apud Vaz et al., 1996b, PPD = Polarografia de Pulso Diferencial, AdSV = Voltametria Adsorviva, VDC = Voltametria de Pulso Normal, VDP = Voltametria de Pulso Diferencial.

Eletrodo de grafite poliuretana (GPU)

O eletrodo de grafite poliuretana é um eletrodo compósito, o qual, é definido, em geral, como um material contendo ao menos um tipo de fase condutora misturada com ao menos uma fase isolante (Fernandez *et al.*, 1995).

Mendes *et al.* (2002), utilizou resina de poliuretana para preparar um compósito de grafite com aplicação voltamétrica. Foram testadas algumas proporções entre grafite e resina e a janela de potencial desse novo tipo de eletrodo também foi investigada utilizando soluções de ferrocianida, hidroquinona, catecol e íons cádmium em voltametria cíclica e pulso diferencial, em diversos eletrólitos e pH. Esse compósito apresentou resultados interessantes em aplicação voltamétrica, tanto em voltametria cíclica como em pulso. A melhor proporção grafite/resina foi de 60%, mostrando reprodutibilidade, resistência elétrica apropriada, fácil preparação e renovação de superfície. Comparado ao eletrodo de carbono vítreo, o eletrodo desse compósito apresentou melhor sensibilidade. A janela de potencial encontrada foi extensa para uma larga faixa de pH 4 a 11.

Toledo e Vaz (2007) utilizaram o eletrodo de grafite poliuretana (GPU) para determinar diretamente, por técnicas eletroanalíticas, o ácido indol-3 acético, um fito-hormônio com um importante papel no crescimento de plantas, em solo. Através de voltametria de onda quadrada, utilizando tampão fosfato (pH 1,6) como eletrólito, encontrou-se uma curva analítica linear, com limite de detecção de $26 \mu\text{g L}^{-1}$. Uma vantagem dessa metodologia é a determinação direta do analito, não sendo necessário nenhuma etapa de pré-tratamento da amostra.

Cervini *et al.* (2007) determinaram atenolol, uma importante droga farmacêutica, que auxilia no tratamento de doenças cardiovasculares, utilizando, também, o eletrodo de GPU. Utilizando como técnica eletroquímica a voltametria de pulso diferencial, obtiveram um limite de detecção de $3,16 \mu\text{mol}$

L⁻¹. Os resultados da metodologia desenvolvida estão semelhantes com os resultados de técnicas cromatográficas.

Andrade (2008) desenvolveu metodologia analítica para determinar os pesticidas 2,4-D e metribuzim em análises ambientais, utilizando voltametria de pulso diferencial e eletrodo de GPU como eletrodo de trabalho. Obtendo limites de detecção de 17,6 µg L⁻¹ para o 2,4-D e 1,67 µg L⁻¹ para o metribuzim, a metodologia foi aplicada em um estudo de percolação dos herbicidas em solos.

Eletrodo de amalgama de prata(Ag-SAE)

Eletrodos sólidos de amalgama (SAE), desenvolvidos em 2000, representam eletroquimicamente os eletrodos mais similares aos eletrodos de mercúrio. Além das propriedades similares, como uma janela de potencial catódico grande, SAE apresenta várias vantagens aos eletrodos de mercúrio. A principal é a não toxicidade dos materiais de amalgama, o que faz esse eletrodo compatível com o conceito de “química verde”. Entre outras vantagens, os SAE são mecanicamente robustos o que permite a aplicação em sistemas de fluxo (FIA) ou para a cromatografia líquida de alta eficiência como eletrodo de trabalho para detectores eletroquímicos (Jiranek *et al.*, 2009).

Souza *et al.*, (2006) determinaram o pesticidas atrazina em águas naturais utilizando um eletrodo de amalgama de cobre como eletrodo de trabalho e a técnica eletroquímica de voltametria de onda quadrada, apresentando um limite de detecção de 3,06 µg L⁻¹.

De todos os metais utilizados para fazer eletrodos sólidos de amalgama, a prata apresenta um melhor desempenho para interações específicas entre analitos e o metal da amalgama. Este comportamento é confirmado pela variedade de aplicações eletroanalíticas, incluindo determinações voltamétricas de metais pesados e anions inorgânicos. (Yosypchuk e Novotny, 2002 apud

Jiranek *et al.*, 2009; Yosypchulk e Novotny, 2003 apud Jiranek *et al.*, 2009; Cizkova *et al.*, 2007 apud Jiranek *et al.*, 2009).

Há também estudos realizados com compostos orgânicos utilizando o eletrodo de amalgama de prata, como ácidos nucleicos (Yosypchulk *et al.*, 2002 apud Jiranek *et al.*, 2009; Jelen *et al.*, 2002 apud Jiranek *et al.*, 2009; Yosypchulk *et al.*, 2006 apud Jiranek *et al.*, 2009; Kucharikova *et al.*, 2004 apud Jiranek *et al.*, 2009), cisteínas (Yosypchulk *et al.*, 2002 apud Jiranek *et al.*, 2009), azocompostos (Barek *et al.*, 2003 apud Jiranek *et al.*, 2009), compostos contendo o grupo nitro (Yosypchulk *et al.*, 2002 apud Jiranek *et al.*, 2009; Fischer *et al.*, 2006 apud Jiranek *et al.*, 2009; Daniel *et al.*, 2007 apud Jiranek *et al.*, 2009).

Vankova *et al.* (2006 apud Jiranek *et al.*, 2009) desenvolveram uma metodologia utilizando o eletrodo de amalgama de prata para determinar o pesticida pendimethalin. Novotny e Barek (2009) analisaram os pesticidas acifluorphen, oxyfluorphen e nitrophen por DPV utilizando o eletrodo de amalgama de prata, tampão Britton-Robinson, em diferentes pH e obtiveram limite de detecção que variaram de 10^{-6} a 10^{-7} mol L⁻¹.

1.8. Herbicidas utilizados no trabalho – Uso, propriedades e estudos eletroanalíticos

Diuron

Diuron, *N*-(3,4-dichlorophenyl)-*N,N*-dimethyl-urea, é um herbicida pertencente a família das fenilamidas, sub classe das feniluréias. Sua principal ação é inibir a fotossíntese pela prevenção de produção de oxigênio. Este composto é usado para controlar várias espécies anuais e perenes de plantas daninhas, assim como musgos. É usado nas culturas de algodão, cana-de-açúcar,

alfafa e arroz assim como ao longo de rodovias, linha de transmissão e áreas de jardins (Giacomazzi e Cochet, 2004)

É um composto não iônico, com solubilidade moderada em água de 42 mg L⁻¹ a 25 °C. Seu ponto de ebulição é de 158-159 °C, apresentando uma pressão de vapor de 0,009 mPa a 25 °C e constante da Lei de Henry de 0,000051 mPa m³ mol⁻¹, sugerindo, assim, que o herbicida não é volátil. Apresenta também um coeficiente de partição octanol-água moderadamente baixo (log K_{ow} = 2,6) e o tempo de meia-vida no solo de aproximadamente 372 dias (Giacomazzi e Cochet, 2004). O coeficiente de partição, K_d, varia de 0,5 a 75 mL g⁻¹ e seu K_{oc} de 0,5 a 2500 mL g⁻¹. Sua fórmula química estrutural é apresentada na Figura 6.

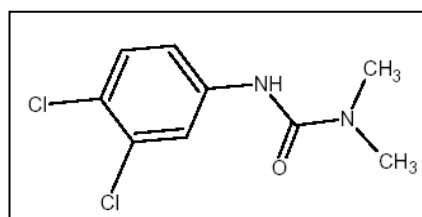


FIGURA 6: Fórmula química estrutural do herbicida diuron.

O uso deste herbicida na França tem sido limitado desde 1999. Ghanem *et al.* (2007) monitoraram as águas residuárias de algumas cidades francesas e detectaram o diuron em concentrações de 8 a 84 µg kg⁻¹. É considerado um composto perigoso pela Comissão Européia (Malato *et al.*, 2000 apud Giacomazzi e Cochet, 2004). Segundo a Agência Ambiental Francesa (IEFEN), o diuron foi detectado em 28% das amostras de águas de rios de abastecimento nacional (Giacomazzi e Cochet, 2004).

O diuron é uma fonte de poluição para o ambiente aquático. Análises no Japão indicam que 86% das amostras estudadas continham uma concentração de diuron de até 3,05 µg L⁻¹ (Okamura *et al.*, 2003 apud Giacomazzi e Cochet, 2004). Bacigalupo e Meroni (2007) monitoraram o diuron

em um lago de uma região agrícola de Milão, Itália, obtendo concentrações do herbicida variando entre 180 pg mL^{-1} em setembro a 65 pg mL^{-1} em junho na água do lago. Carafa *et al.*, (2007) também monitoraram o diuron na água, sedimento e biota do lago Sacca di Goro, no noroeste do Mar Adriático, em uma área de uso exclusivamente agrícola. O principal rio que deságua nesse lago é o rio Po di Volano. Confirmaram a presença deste herbicida na água e nos sedimentos, assim como na biota, ocorrendo um aumento da concentração no período da primavera, quando ocorre a cheia do rio Po di Volano.

Este herbicida é relativamente persistente em solo, apresentando uma meia-vida variando entre um mês a um ano. A degradação microbiológica é considerada como o primeiro mecanismo de degradação no solo, onde pode ocorrer processos aeróbios e anaeróbios, envolvendo bactérias *gram* positivas ou negativas e fungos (Sorensen *et al.*, 2003 apud Giacomazzi e Cochet, 2004).

A degradação abiótica do diuron em solução aquosa é uma reação irreversível e produz 3,4-dichloroaniline como o principal produto que contém um anel aromático, além da reação ser catalisada por íons H^+ e OH^- (Salvestrini *et al.*, 2002).

Malato *et al.* (2002) estudaram a fotodegradação do diuron utilizando TiO_2 e processo Photo-Fenton com objetivo de diminuir a concentração do diuron em água. A mineralização do composto ocorreu em menos de duas horas, para os dois processos.

Inoue *et al.* (2008) avaliaram a lixiviação e degradação do diuron em solos e concluíram que a sorção do diuron e, conseqüentemente sua lixiviação, é governada principalmente pela fração orgânica do solo, sendo este herbicida considerado pouco lixiviável em solos argilosos. No entanto, em solos que apresentam baixo teor de argila e matéria orgânica, pode ocorrer a lixiviação moderada, aumentando a eficiência assim do composto, já que atingiria a camadas mais profundas do solo, onde estariam as sementes das plantas daninhas. Porém, essa conclusão dos autores pode ser considerada questionável

pois, no caso de solos que apresentem baixo teor de argila e matéria orgânica, o diuron pode ser lixiviado para camadas mais profundas do solo e atingir águas subterrâneas.

Há diversos trabalhos na literatura que avaliam a sorção do diuron em solos utilizando como técnicas analíticas a cromatografia líquida de alta eficiência com detector de espectroscopia UV-visível (Boeira e Souza, 2004; Matallo *et al.*, 2003; Cox *et al.*, 2007; Nkedi-Kizza *et al.*, 2006), detector de diodo (Liyanage *et al.*, 2006; Ahangar *et al.*, 2008; Oliver *et al.*, 2005; Bernard *et al.*, 2005) e utilizando a técnica de espectrometria de cintilação líquida (Damin, 2005). O coeficiente de partição, K_d , obtido em todos os trabalhos citados variou de 0,5 a 75 mL g⁻¹, apresentando uma relação direta com a matéria orgânica nos solos. Além da quantidade da matéria orgânica, a qualidade ou grau de humificação também influenciam na sorção (Rocha, 2003).

Existem poucos estudos utilizando técnicas eletroquímicas para análise do diuron até o momento. Polcaro *et al.* (2004) estudou a degradação eletroquímica do diuron em um eletrodo de diamante dopado com boro utilizando-o como ânodo. Ocorreu a oxidação completa do diuron, envolvendo a transferência de um elétron e o processo de eletrólise foi muito eficiente, podendo ser comparado com processos oxidativos avançados. Polcaro *et al.* (2007) também realizaram a remoção eletroquímica do diuron de argilas e sistemas com argilas e ácidos húmicos. Aplicando um gradiente de potencial de 3 V cm⁻¹, obteve-se a remoção de aproximadamente 90% do diuron dos sistemas contaminados.

Chicharro *et al.* (2004) realizaram um estudo cromatográfico utilizando detectores eletroquímicos e UV-visível para separar e detectar os pesticidas ametrina, asulam, benzthiazuron, cyanazine, diuron, hexazinone, metamitron e simazina. Como eletrodo de trabalho, foi utilizado um disco de carbono. Para a detecção dos pesticidas eletroativos, realizaram-se voltametrias cíclicas e hidrodinâmicas utilizando tampão borato em pH 8,3. O limite de

detecção do diuron obtido com o detector UV-visível foi de $4,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e com o detector eletroquímico foi de $4,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

Ametrina

A ametrina, (2-etilamino-4-isopropilamino)-6-(metiltio)-s-triazina, é um herbicida pertencente à família das s-triazinas, em que os substituintes são um grupo tiometil, um grupo etil e um grupo isopropil.

É um herbicida seletivo, pré-emergente, sistêmico, amplamente empregado em culturas de abacaxi, banana, café, cana-de-açúcar, citros, milho, uva, mandioca, morango e algodão. É um herbicida ionizável, com caráter básico ($pK_a = 4,1$), com solubilidade em água de 200 mg L⁻¹ a 25 °C, pressão de vapor = $3,7 \times 10^{-4}$ Pa, $\log K_{ow} = 2,63$ e $K_{oc} = 100$ a 930 l K⁻¹. Altamente estável em meios neutros, levemente ácidos e levemente básicos, apresentando tempo de meia-vida em solo de aproximadamente 53,2 dias (Roberts *et al.*, 1998 apud Marchese, 2007). A Figura 7 apresenta a fórmula química estrutural do herbicida ametrina.

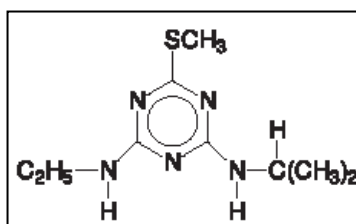


FIGURA 7: Fórmula química estrutural do herbicida ametrina.

A sorção da ametrina em solos é influenciada pelo pH. Com aumento da concentração de íons H⁺ na solução do solo, as espécies moleculares da ametrina tendem a permanecer em sua forma protonada, aumentando o potencial de sorção devido as forças de interações eletrostáticas. Yamane e

Green (1972), registraram maior sorção da ametrina em solos com pH mais baixos.

Além do pH, a matéria orgânica (MO) também exerce grande influência na sorção da ametrina em solos. Vivian *et al.* (2007), observaram que o potencial de sorção da ametrina aumenta com o aumento do teor de MO dos solos, assim como o teor de argila e a capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos. Essa mesma tendência foi observada por Marchese (2007), onde verificou-se ainda que, a ametrina apresenta baixo potencial de lixiviação, sendo que a grande maioria do pesticida fica retida na camada superficial dos solos. A sorção da ametrina apresenta um acréscimo com o aumento do teor de argila do solo, matéria orgânica e presenças de argila do tipo 2:1. Concluindo assim que a ametrina fica retida nas primeiras camadas dos solos, tendo baixo potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Prata *et al.* (2001) estudaram a degradação e a sorção da ametrina em solos com aplicação de vinhaça. Constataram que a aplicação de vinhaça aos solos contribuiu para que a mineralização da molécula fosse acelerada, ocorrendo a formação de metabólitos no processo de degradação.

As técnicas mais utilizadas para determinação de herbicidas do grupo das triazinas são polarografia e as técnicas de pulso, adsorptivas ou não. As triazinas apresentam um ou mais picos ou ondas polarográficas devido à reduções de formas protonadas das moléculas, sendo eletroativas, principalmente, em eletrodo de mercúrio gotejante ou eletrodos de amalgamas (Vaz *et al.*, 1996; Cabral *et al.*, 2003; Souza *et al.*, 2006; Garbellini *et al.*, 2007).

Cabral *et al.* (2003) realizaram um estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina em meio ácido utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada combinada com eletrodo de mercúrio. A metodologia eletroanalítica desenvolvida apresentou um limite de detecção de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ em amostras fortificadas, valor este que mostra um bom potencial de aplicação da metodologia na análise de traços deste herbicida.

Garbellini *et al.* (2007) descreveram o desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação dos herbicidas atrazina, ametrina e simazina por meio da voltametria de onda quadrada sobre o eletrodo de mercúrio. Nas condições voltamétricas otimizadas, a atrazina e a ametrina apresentaram picos de redução bem definidos em valores de potenciais bem próximos, dificultando a determinação individual em uma mistura, porém o procedimento de deconvolução possibilitou a separação dos dois picos voltamétricos. Para a simazina, não foi possível conseguir a separação de seu pico voltamétrico com o pico da atrazina devido à proximidade dos mesmos. O limite de detecção para a ametrina foi de $4,3 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tavares *et al.* (2005) desenvolveram um procedimento de voltametria de redissolução anódica utilizando um microeletrodo de ouro como eletrodo de trabalho para determinação da ametrina em amostras de solos, sendo possível a determinação conjunta da ametrina e atrazina, com picos de oxidação diferenciados, o que não é possível em eletrodo de mercúrio. O método é baseado no uso da acetonitrila como solvente de extração e o controle de adsorção do herbicida sobre o microeletrodo em um potencial de 0,50V (Ag/AgCl), na presença do tampão Britton-Robinson (pH 3,3). O limite de detecção obtido foi de $0,021 \mu\text{g g}^{-1}$ de solo. Os resultados foram comparáveis com técnica cromatográfica.

Eletrodos de amalgama de cobre foram utilizados por Souza *et al.* (2006) para estudar o comportamento eletroquímico dos herbicidas ametrina e atrazina utilizando voltametria de onda quadrada para aplicação em amostras de água naturais. A ametrina sofreu redução sobre a superfície do eletrodo de amalgama em um potencial de -1,1 V (Ag/AgCl), com características de reações irreversíveis e um processo controlado por difusão. O limite de detecção para a ametrina foi de $3,06 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo menor do que o IBAMA permite para águas residuárias ($50 \mu\text{g L}^{-1}$).

1.9. Área de estudo

A área de estudo está localizada na margem esquerda do Rio Mogi Guaçu, na microbacia do rio das Guabirobas, que engloba os municípios de São Carlos (margem direita) e Rincão, Santa Lúcia e Américo Brasiliense (margem esquerda), compreendendo uma área total de 5.145 hectares. A Figura 8 mostra a localização espacial da microbacia no mapa do Estado de São Paulo (Minoti, 2006).

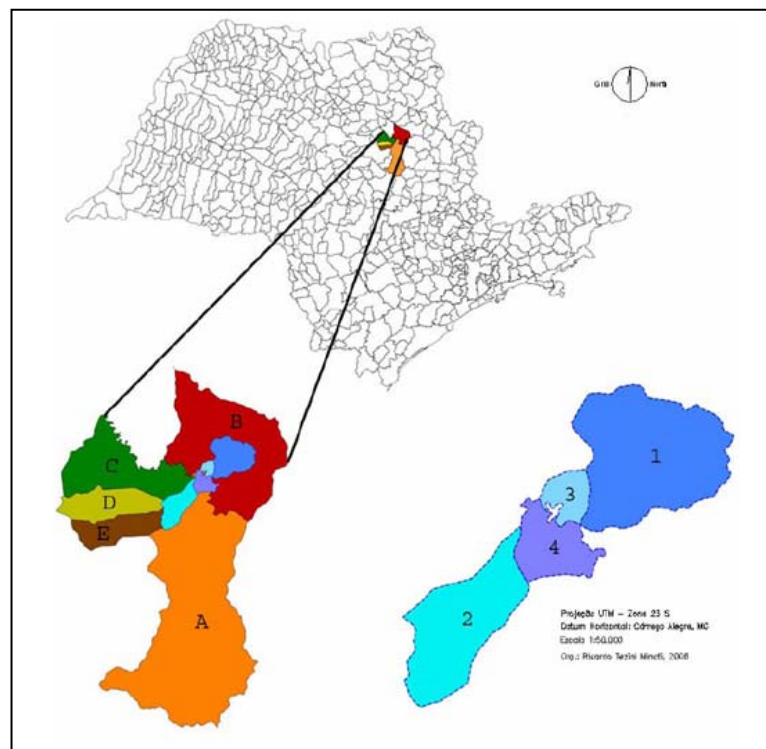


FIGURA 8: Localização da área de estudo no Estado de São Paulo. A- município de São Carlos, B- Município de Luiz Antônio, C- Município de Rincão, D- Município de Santa Lúcia, E- Município de Américo Brasiliense. 1- Microbacia hidrográfica do córrego Beija-Flor, 2- Microbacia hidrográfica do ribeirão das Guabirobas, 3- Bacia de drenagem de Luiz Antônio, 4- Bacia de drenagem de São Carlos.

Com exceção às áreas de preservação permanente e áreas de reserva legal, essa microbacia é totalmente ocupada por atividades agrícolas como as culturas de cana-de-açúcar, laranja, pasto, eucalipto e avicultura. De acordo com Minoti (2006) há utilização dos seguintes pesticidas nas principais culturas da microbacia:

- *Cultura de cana-de-açúcar:*
 - Cupinícidas, inseticidas, nematicidas, acaricidas e formicidas: imidacloprido, carbofuran, dipronil, aldicarb, endosulfan, dodecloro octahydro
 - Herbicidas: diuron+hexazinone, ametrina, fenoxan, tebuthiuron, 2,4-D, MSMA, glifosato
- *Cultura de laranja:*
 - Acaricidas : dicofol, sulphur, propargite, hehythiazox, cyhexatin, oxido de fenibutatina, abamectin
 - Inseticidas: parathion metil, trichlorfon, malathion
 - Fungicidas: mancozab, benomyl
 - Inseticidas e acaricidas: dimetoato
- *Cultura de eucalipto:*
 - Glifosato.

1.10. Objetivos

Os objetivos do trabalho são:

- ✓ Desenvolver e otimizar metodologias para determinação dos herbicidas diuron e ametrina, utilizando os eletrodos de compósito de grafite poliuretano e de amalgama de prata, respectivamente, que são eletrodos ainda pouco explorados para estudos eletroanalíticos de pesticidas. As

metodologias serão desenvolvidas em condições de eletrólito suporte e posteriormente testadas para a análise dos herbicidas em solução de solos de diferentes composições de solo sob a cultura de cana-de-açúcar e mata nativa;

- ✓ Determinar as isotermas de adsorção dos dois herbicidas, diuron e ametrina, pelo método de batelada estabelecido pelo IBAMA, utilizando as metodologias eletroanalíticas previamente estabelecidas, nas quatro amostras de solo (arenoso e argiloso, mata e cana). Para o diuron será determinado também a isoterma, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência para comparar os resultados obtidos com aqueles utilizando o método eletroanalítico;
- ✓ Avaliar o comportamento adsorptivo dos dois herbicidas em dois tipos de solos da região de São Carlos, sendo um mais arenoso e outro mais argiloso, em condição de mata nativa e sob a cultura de cana-de-açúcar, relacionando os coeficientes de adsorção obtidos das isotermas com as características físicas, químicas e mineralógicas dos solos;
- ✓ Avaliar o potencial de contaminação de águas subterrâneas dos dois herbicidas (diuron e ametrina) nos dois tipos de solos (areia e argila), em duas condições de uso (mata e cana), utilizando o índice GUS (Gustafson, 1989), a partir dos dados de adsorção obtidos neste trabalho e valores de meia-vida de degradação (mineralização) obtido da literatura.

Capítulo 2 – Materiais e Métodos

2. Materiais e Métodos

Os eletrodos e aparelhos utilizados, bem como os reagentes para a realização do trabalho são apresentados neste capítulo. As metodologias eletroanalíticas, para construção das isotermas dos herbicidas ametrina e diuron nos solos e para a caracterização química, mineralógica e granulométrica dos solos também são apresentadas neste capítulo.

2.1. Célula eletroquímica

Para as medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula convencional confeccionada com vidro de boro-silicato, de 25 mL de capacidade e tampa de Teflon[®] com orifícios para a inserção dos eletrodos de trabalho, referência e auxiliar e também para a entrada de N₂ (Figura 9).



FIGURA 9: Célula eletroquímica utilizada nas análises voltamétricas.

2.2. Eletrodos

O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (ECS), com uma solução de cloreto de mercúrio e KCl 3 mol L⁻¹, e como

eletrodo auxiliar, um eletrodo de platina. Os eletrodos de trabalho utilizados foram os de grafite poliuretana (GPU) para as análises do diuron e amalgama de prata (Ag-SAE) para a ametrina.

Foram utilizados também os eletrodos de pasta de carbono (PC) e de carbono vítreo (GC) para uma comparação direta com a resposta do eletrodo de GPU na análise do diuron.

O eletrodo GC foi confeccionado no próprio laboratório, utilizando um disco de carbono vítreo e um fio de cobre como contato elétrico com um diâmetro de 5 mm. A limpeza desse eletrodo foi realizada em feltro com alumina.

O eletrodo PC foi confeccionado por meio da mistura de 25% de óleo mineral (Nujol) e 75% de pó de grafite e homogeneizado em almofariz. A mistura foi acondicionada em um seringa para insulina de 1 mL com um fio de cobre para o contato elétrico com a pasta de carbono, resultando em um diâmetro de 5 mm. Para a limpeza desse eletrodo foi utilizado papel filtro.

O eletrodo de GPU foi confeccionado como descrito por Mendez *et al.* (2002), misturando-se 0,85 partes do pré polímero (A-249) e 1 parte do polioliol (B-471). A resina foi então homogeneizada com pó de grafite (Acheson-38 da Fisher) a fim de se obter 60% (m/m) de grafite no compósito. A mistura foi inserida em uma prensa extrusora para a obtenção de um tarugo com diâmetro de 3 mm ($A = 0,07 \text{ cm}^2$) e comprimento de aproximadamente 2 cm. O tarugo foi conectado a um fio de cobre por meio de cola de epóxido de prata e o conjunto foi inserido em uma seringa para insulina de 1 mL. O interior da seringa foi então preenchido com resina de poliéster. O excesso da resina foi removido com uma lixa de granulação de 400. Para a limpeza desse eletrodo foram utilizadas lixas de granulação de 400 e 1200.

Foram construídos 15 eletrodos e todos eles foram caracterizados em uma solução de ferrocianeto de potássio $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$

¹). Somente os eletrodos que tiveram um desvio na corrente de pico das sucessivas varreduras cíclicas abaixo de 10 % foram selecionados nas análises.

A Figura 10 apresenta dois dos eletrodos de GPU construídos (A) e alguns tarugos após a cura (B).

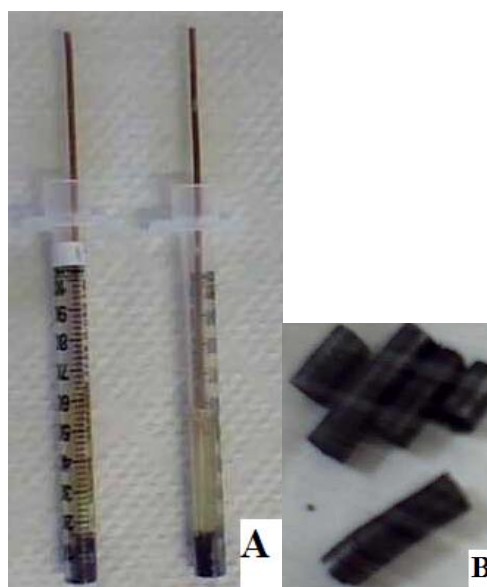


FIGURA 10: Eletrodos de GPU (A) e tarugos de GPU (B).

O eletrodo de amalgama de prata foi confeccionado misturando prata e mercúrio na mesma proporção em massa (0,5 g). Foram adicionados 5 gotas de ácido nítrico concentrado e a amalgama produzida foi inserida em um tubo de vidro com um fio de cobre para contato elétrico. O eletrodo foi mantido imerso em mercúrio para que houvesse a amalgamação completa durante dois dias. Foram testados alguns métodos de limpeza para esse eletrodo como aplicação de potencial, limpeza com feltro, limpeza com lixa e mistura entre eles. A Figura 11 apresenta o eletrodo de amalgama de prata confeccionado.

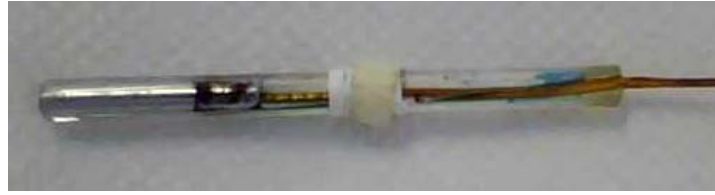


FIGURA 11: Eletrodo de amalgama de prata.

2.3. Coleta dos solos

A Figura 12 apresenta a carta de solos (A), bem como a carta de uso e ocupação dos solos (B) da microbacia em estudo (Minoti, 2006) e a indicação dos locais de amostragem dos solos (B).

As amostras foram coletadas na camada superficial (0-20cm de profundidade) consistindo em um solo arenoso (Latosolo Vermelho-Amarelo distrófico – LVAd) e um solo argiloso (Latosolo Vermelho eutroférico – LVef), ambos em área de cana-de-açúcar e mata nativa.

As amostras foram secas ao ar em ambiente ventilado, peneiradas através de uma peneira com malha de 2 mm e transferidas para um recipiente apropriado para posterior caracterização física e química e avaliação da sorção do diuron e ametrina pelas técnicas de voltametria de pulso diferencial e HPLC.

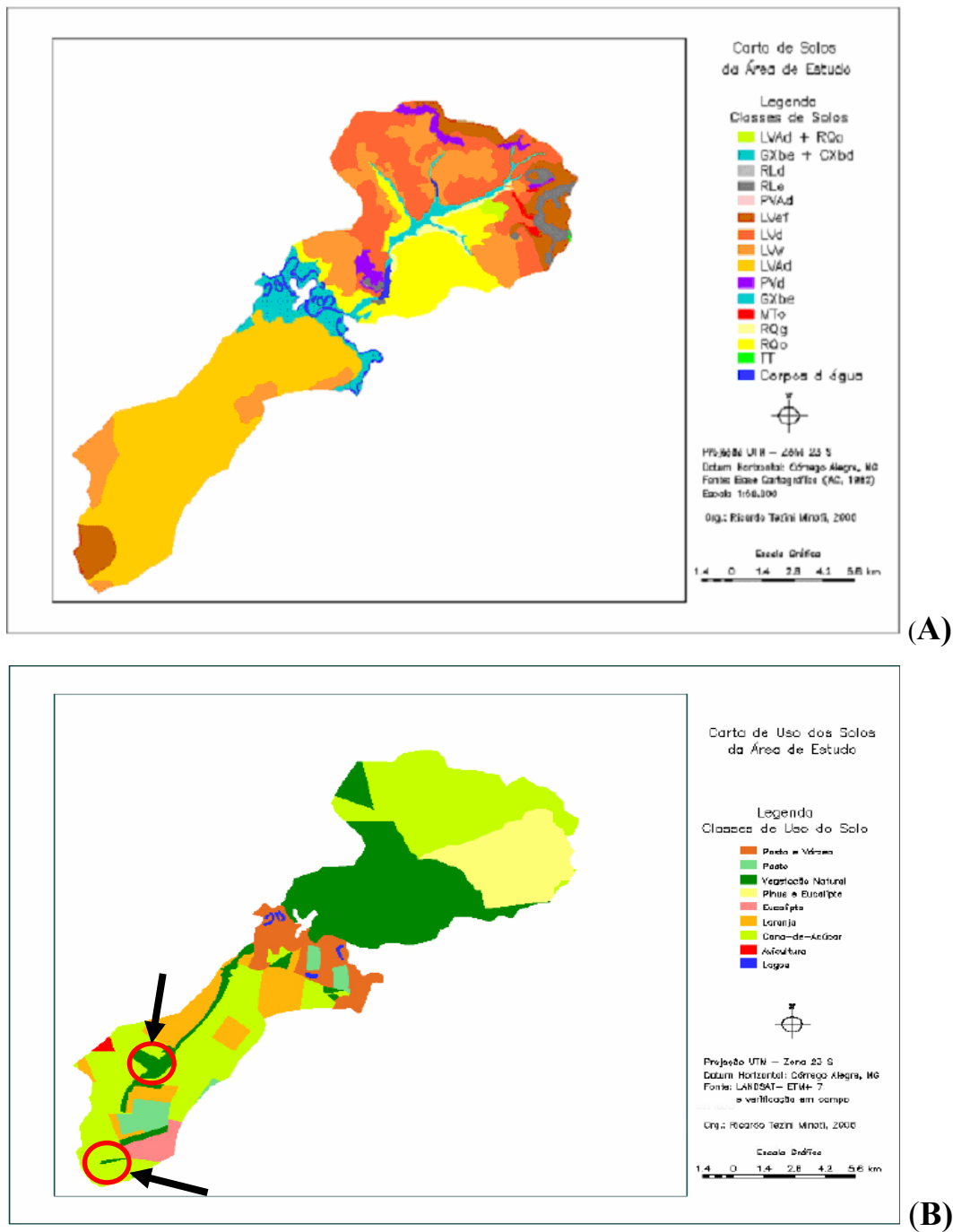


FIGURA 12: Carta de solos (A) e Carta de Uso de solos (B) da Microbacia das Guabiobas com indicação dos locais de amostragem dos solos (Minotti, 2006).

2.4.Reagentes e soluções

2.4.1.Reagentes.

Todos os reagentes utilizados nos experimentos são de pureza analítica (P.A.), usados sem purificação prévia e são descritos na Tabela 2. A água utilizada para preparação das soluções foi purificada em sistema Milli-Q da Millipore®.

TABELA 2: Fórmula química e procedência dos reagentes utilizados nos experimentos.

Reagentes	Fórmula química	Procedência
Cloreto de cálcio	CaCl_2	Vetec
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	Synth
Hidrogeno fosfato de potássio	K_2HPO_4	Reagen
Dihidrogeno fosfato de potássio	KH_2PO_4	Reagen
Ácido Fosfórico	H_3PO_4	Synth
Acido Sulfúrico	H_2SO_4	Synth
Metanol	CH_3OH	Synth
Brometo de potássio	KBr	Synth
Bicarbonato de sódio	NaHCO_3	Mallenckrodt Ar

Os padrões dos herbicidas diuron e ametrina foram obtidos da Sigma-Aldrich Riedel-deHäen, com pureza de 99% e 98%, respectivamente.

2.4.2. Soluções

2.4.2.1. Solução dos herbicidas

Foram preparadas soluções estoques dos herbicidas, na concentração de $2,15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($500 \mu\text{g mL}^{-1}$) para o diuron e $4,39 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) para a ametrina, preparadas com metanol/água (50/50 % v/v) e conservadas sob refrigeração e proteção de luz. Concentrações mais diluídas dos herbicidas foram obtidas das soluções estoques por meio de diluições.

2.4.2.2. Soluções de eletrólitos suporte.

Para o diuron foi utilizada uma solução $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, preparada pela mistura de uma solução de hidrogeno fosfato de potássio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e uma solução de dihidrogeno fosfato de potássio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Foram utilizadas soluções de ácido fosfórico (1 mol L^{-1}) e de dihidrogeno fosfato de potássio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para o ajuste do pH, na faixa de 1 a 9.

Para a ametrina, a solução utilizada como eletrólito suporte foi de sulfato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido fosfórico 1 mol L^{-1} para ajuste da variação do pH de 1 a 4,5.

Posteriormente, para facilitar as análises com soluções de solo, foram realizados testes com soluções acidificadas com ácido sulfúrico (p.a.), com função também de eletrólito suporte, nos pH escolhidos para os estudos voltamétricos.

2.5. Procedimentos analíticos

2.5.1. Voltametria cíclica (CV)

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30 conectado a um microcomputador e com o uso do programa GPES, versão 4.9.

A voltametria cíclica foi utilizada para uma avaliação inicial dos processos de oxiredução dos herbicidas diuron e ametrina. Foram realizados testes com os eletrodos de PC, CG e GPU no caso do diuron e com o eletrodo de Ag-SAE nos estudos com a ametrina.

Os experimentos de voltametria cíclica caracterizaram-se pela variação da velocidade de varredura e os voltamogramas foram registrados em intervalos variados de potencial dependendo do eletrodo e do herbicida estudado.

2.5.2. Voltametria de pulso diferencial (DPV)

A técnica de voltametria de pulso diferencial foi utilizada para o desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação dos pesticidas ametrina e diuron em amostras de solos. Os experimentos foram caracterizados pelo estudo da variação do pH do eletrólito suporte e também dos parâmetros da técnica como a velocidade de varredura (v), a amplitude (a) e o incremento da aplicação de pulso de potencial (ΔE_s).

Foi estudada também a aplicação de um potencial de pré-acumulação (E_{ac}) por um determinado tempo o qual poderia resultar em um aumento da intensidade de corrente dos herbicidas, assim como o tempo (t_{ac}) de pré-acumulação.

Para a determinação analítica dos herbicidas em amostras puras e solução de solo, foram obtidas curvas analíticas em intervalos de concentração de 0 a 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ($8,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o diuron e $8,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para a ametrina). A sensibilidade das metodologias foi avaliada pelos cálculos dos limites de detecção e de quantificação. A precisão foi verificada por meio do cálculo do desvio padrão relativo (RSD) para 10 medidas sucessivas durante um dia de experimento (precisão *intra-day*) e também 6 medidas em dias diferentes (precisão *inter-day*), a partir de soluções com concentrações de $4,21 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o diuron e $4,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para a ametrina. A exatidão das metodologias foi avaliada pelo experimento de recuperação dos herbicidas com amostras de solução de solo fortificadas com $2,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do diuron e $4,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para a ametrina.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram obtidos utilizando as seguintes equações:

$$\text{LD} = 3\sigma/\text{tg } \alpha \quad 13$$

$$\text{LQ} = 10\sigma/\text{tg } \alpha \quad 14$$

onde σ é o desvio padrão de corrente dos voltamogramas em soluções de eletrólito suporte (solução branco) e $\text{tg } \alpha$ é a inclinação da curva analítica.

Curvas analíticas dos herbicidas em soluções de solo também foram obtidas com adição padrão de 0 a 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ($8,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o diuron e $8,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para a ametrina). As soluções de solo foram obtidas misturando-se proporções de 1 g de solo para cada 10 mL de CaCl_2 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, agitadas em agitador horizontal por 24 horas e centrifugadas por 20 minutos a 12000 rpm. Os sobrenadantes coletados foram ajustados para pH de trabalho de cada herbicida para a análise eletroquímica.

Para cada amostra foram obtidos 3 voltamogramas de pulso diferencial e as correntes de pico médias relacionadas com as concentrações dos herbicidas para a obtenção das curvas analíticas.

2.5.3. Voltametria de onda quadrada

A técnica de voltametria de onda quadrada foi utilizada para a comparação entre melhor técnica para o desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação dos pesticidas ametrina e diuron em amostras de solos. Os experimentos foram realizados com os eletrodos de trabalho de GPU para o diuron e Ag-SAE para a ametrina.

2.5.4. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas pelo procedimento de equilíbrio descrito pelo IBAMA (Instituto, 1990). Assim, para o diuron, foram preparadas soluções com 5 g de solo, 50 mL de solução de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e concentrações de diuron variando de 0 a $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($8,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). As soluções foram agitadas em agitadores horizontais por 24 horas e centrifugadas por 20 minutos a 12000rpm. Foram separados 40 mL dos sobrenadantes, divididos para a análise eletroquímica 30 mL e para a cromatográfica 10 mL. As amostras destinadas para análise eletroquímica foram, posteriormente, ajustadas para o pH de trabalho. Foram realizadas três repetições, para análise eletroanalítica e duas para análise cromatográfica, sendo que, para a primeira repetição a isoterma foi construída com 11 amostras ao total e para as outras com 9.

O objetivo de análise das amostras das isotermas do diuron em HPLC foi comparar os resultados da análise eletroanalítica com um procedimento padrão.

Para ametrina, foram preparadas soluções com 4 g de solo, 40 mL de solução de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e concentrações de ametrina variando de 0 a $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ ($8,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). As soluções foram agitadas em agitadores horizontais por 24 horas e centrifugadas por 20 minutos a 12000rpm. Foram separados 30 mL dos sobrenadantes e ajustadas para o pH de trabalho. Para a ametrina não foram realizadas as análises cromatográficas. As isotermas da ametrina foram construídas em duplicata, sendo a primeira repetição construída por 11 amostras e a segunda por 9.

A abordagem adotada para os resultados foi a isoterma de Freundlich e quando $1/n > 1$, a isoterma linear, citadas anteriormente. Quando utilizada a isoterma linear, também foi obtida a constante de adsorção normalizada pelo teor de carbono orgânico (K_{oc}).

2.5.5. Estudo da fotólise do herbicida diuron.

Como o diuron pode ser degradado por rotas microbiológicas, químicas e fotoquímicas, foi realizado estudo de degradação de soluções de diuron por fotólise, para avaliar possíveis interferências de produtos de degradação nas determinações eletroanalíticas. Duas soluções de $8,42 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($20 \mu\text{g mL}^{-1}$), uma em pH 1 (ajustada com ácido sulfúrico) e outra em pH 5,7 em água destilada foram irradiadas com luz ultravioleta (600 W, $\lambda = 250 \text{ nm}$) e analisadas durante intervalos de 15 minutos por voltametria de pulso diferencial e espectroscopia UV-visível. O espectrofotômetro utilizado foi um Shimadzu modelo UV-1601PC.

2.5.6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

As medidas das amostras de solo para construção das isotermas de adsorção do diuron nos solos foram realizadas em um cromatógrafo líquido da

Varian Pro Star, bomba modelo 210, com detector UV-visível, modelo 325. A coluna utilizada foi Microsorb-MV 100 C18 (Varian) (250x 4,6 cm), com tamanho de partícula de 5 µm. O software utilizado foi Galaxie Versão 1.X.

A fase móvel utilizada na determinação do herbicida diuron foi constituída de uma mistura de metanol/água (80/20 v/v). A vazão da fase móvel foi de 0,5 mL min⁻¹ e a detecção realizada em 248 nm. O volume de amostra injetado foi de 30 µL.

Foram obtidas curvas analíticas para o diuron em água e posteriormente foram injetadas as soluções do herbicida no sobrenadante das amostras de solo, anteriormente filtradas em microfiltro (0,45 µm), para a construção das isotermas de adsorção do diuron. As isotermas de adsorção do diuron em HPLC foram realizadas em triplicatas.

As isotermas de adsorção construídas por DPV e HPLC foram comparadas estatisticamente utilizando o teste t pareado.

2.5.7. Planejamento Fatorial Completo para otimização dos parâmetros para a determinação da ametrina por DPV

Para a otimização das condições de análise de ametrina por DPV foi realizado um planejamento fatorial completo de 2³, sendo as variáveis e os níveis estudados apresentados na Tabela 3.

TABELA 3: Otimização das variáveis de DPV e níveis do planejamento fatorial completo para determinação do herbicida ametrina.

Variáveis	(-)	(+)
Amplitude (mV)	10	100
Incremento (mV)	1	5
Velocidade de varredura (mV s⁻¹)	2	105

2.5.8. Avaliação da homogeneidade do eletrodo compósito GPU e PC

Para a avaliação da homogeneidade do eletrodo compósito GPU e PC foi utilizada a técnica de microtomografia de raio-X que fornecem imagens de seções transversais do interior do eletrodo. O microtomógrafo utilizado é da marca SkyScan, modelo 1172, com fonte de tensão de até 100 kV e resolução espacial máxima 1 μm . As imagens foram visualizadas no software Dataviewer.

2.5.9. Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas empregado um pHmetro modelo PM-680 da Analion, com eletrodo de vidro calibrado diariamente utilizando-se uma solução tampão de citrato-ácido clorídrico (pH 4) e uma solução de tampão fosfato (pH7), ambas comerciais.

2.5.10. Caracterização dos solos e das substâncias húmicas.

2.5.10.1. Análise química dos solos

As análises de elementos químicos disponíveis nos solos, bem como da acidez dos mesmos, foram realizadas no Laboratório Agrotécnico Piracicaba – PIRASSOLO -, Piracicaba, SP, consistindo das seguintes determinações:

- ✓ pH em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , por método potenciométrico;
- ✓ teor de matéria orgânica (MO), pelo método de via úmida, a qual emprega o uso de uma solução sulfocrômica, que ataca a matéria orgânica nela contida. O excesso de bicromato de potássio é determinado por titulação com sulfato ferroso;
- ✓ acidez potencial, por método volumétrico por titulação com hidróxido de sódio;
- ✓ bases trocáveis (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+), utilizando método titrimétrico com emprego de EDTA e utilização de solução de cloreto de potássio como solução extratora para o teor de cálcio e magnésio. Para o potássio utiliza-se espectrofotometria de chama com solução extratora duplo ácida;
- ✓ teor de alumínio (Al^{+3}), utilizando o método volumétrico por titulação com hidróxido de sódio;
- ✓ teor de fósforo (P), utilizando o método de resina;
- ✓ capacidade de troca catiônica (CTC).

2.5.10.2. Extração das substâncias húmicas dos solos

A extração das substâncias húmicas das amostras de solo foram realizadas de acordo com a metodologia sugerida pela Sociedade Internacional

de Substâncias Húmicas (I.H.S.S.) como descrito por Swift (1996). Inicialmente, foi realizada uma extração com HCl 0,1 mol L⁻¹, em proporção de 1g de solo: 10 mL de solução, foi pesado 100 g de solo e adicionado a este 1000mL da solução de HCl durante uma hora de agitação. Em seguida, foi deixado em repouso por 4 horas, para separar o sobrenadante do resíduo por decantação. O sobrenadante é o extrato 1 de ácido fúlvico. Foi realizada uma extração com NaOH 0,1 mol L⁻¹, em proporção de 1g de solo: 10 mL de solução durante quatro horas sob agitação. Após, foi deixado em repouso durante 16 horas, para separar o sobrenadante do resíduo por decantação. O precipitado (humina) foi lavado com água destilada até o pH próximo de 7 e em seguida foi secado a 45°C. Foi centrifugado o sobrenadante, por 20 minutos a 10000 rpm, para a eliminação da argila. Em seguida, foi acidificado o sobrenadante com HCl 6 mol L⁻¹ até pH 1-2 sob agitação constante e foi deixado em repouso por mais 12 horas, para decantação. A fração do ácido húmico é o precipitado e o sobrenadante é o extrato 2 do ácido fúlvico, que foi separado por sifonação. Foi iniciada a purificação dos ácidos húmicos, redissolvendo-se o precipitado em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹ e adicionando KCl para completar uma concentração de íons K⁺ equivalente a 3 mol L⁻¹. A solução foi centrifugada para a eliminação dos sólidos suspensos. Posteriormente o ácido húmico foi reprecipitado, submetido a diálise durante seis dias em membrana Spectra/ Por 6000-8000 D ativada, limpando-se das substâncias preservadoras, em água destilada padrão Mili-Q até a eliminação dos íons cloreto, finalmente, liofilizado e armazenado.

Essas amostras foram analisadas pelas técnicas de fluorescência, espectroscopia de UV-visível, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise elementar (CHNS) dos ácidos húmicos, com finalidade da caracterização das substâncias húmicas e avaliação do seu efeito na adsorção dos herbicidas nos solos.

A seguir são descritos os procedimentos utilizados na caracterização das substâncias húmicas dos solos.

2.5.10.3. Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas das amostras de substâncias húmicas dos solos foi realizada em duplicata para cada uma das amostras compostas de substâncias húmicas (SH) liofilizadas, submetendo a calcinação de 20 mg de SH a uma temperatura de 600° C, por duas horas, em mufla. Os cadinhos de platina utilizados foram previamente calcinados, por duas horas, a 800° C. O teor de cinzas foi calculado a partir da diferença entre a massa inicial e final, como apresentado a seguir:

$$\% \text{ de cinzas} = \frac{(C_c) - (C_d)}{\text{Massa da amostra}} \times 100\% \quad 15$$

onde C_c (g) é a massa do cadinho com as cinzas e C_d é a massa do cadinho vazio.

2.5.10.4. Determinação da composição elementar e razões atômicas

A análise química da composição elementar (C, N, H e S) foi realizada para as amostras de SH dos 4 solos e para as amostras de solos pelo laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, da Universidade Federal de São Carlos.

Para as amostras de solos, o objetivo principal desta análise era a quantificação do teor de C. Já para as amostras de SH, a concentração de oxigênio foi obtida por diferença, como descrito abaixo:

$$\% \text{ O} = [100 - (C + N + H + S + \text{cinzas})\%] \quad 16$$

As razões atômicas (N/C, H/C e O/C) das SH, foram calculadas a partir dos percentuais de C, N e H, divididos pela massa atômica do respectivo elemento, de acordo com as seguintes equações:

$$N/C = (N\% / \text{massa atômica N}) / (C\% / \text{massa atômica C}) \quad 17$$

$$H/C = (H\% / \text{massa atômica H}) / (C\% / \text{massa atômica C}) \quad 18$$

$$O/C = (O\% / \text{massa atômica O}) / (C\% / \text{massa atômica C}) \quad 19$$

2.5.10.5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de FTIR foi aplicada às SH segundo a metodologia estabelecida por Stevenson (1994). Foram preparadas pastilhas de 0,2 mg de amostra (SH) em 100 mg de KBr, previamente seco em estufa. Para confecção das pastilhas as amostras foram prensadas sob vácuo por 2 minutos em prensa mecânica.

O espectro foi obtido por meio de 32 varreduras no intervalo de 4000-400 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} e intervalo de 1 cm^{-1} .

O espectrômetro de FTIR utilizado foi um Perkin-Elmer, modelo Spectrum 1000.

2.5.10.6. Espectroscopia de absorção de luz na região do Visível

Os espectros de absorção de UV-visível foram obtidos a partir de soluções de 0,25 mg das SH em 10 mL de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), 0,05 mol L^{-1} , pH 8, segundo metodologia proposta por Stevenson (1994). A varredura

foi realizada na região de 400-800 nm, com resolução de 0,1 nm e velocidade de 300 nm min⁻¹. O espectrômetro utilizado foi um Shimadzu modelo UV-1601PC.

O grau de humificação das amostras foi avaliado pelo índice que relaciona a absorvância nos comprimentos de onda de 465 e 665 nm.

2.5.10.7. Espectroscopia de Fluorescência por luz UV-visível

A técnica de fluorescência foi utilizada também para caracterizar o grau de humificação da matéria orgânica dos solos estudados.

Nessa análise foram utilizadas soluções de 20 mg L⁻¹ de AH em solução aquosa de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹, pH 8. A abertura das fendas de entrada e saída foi de 10 nm e a velocidade de aquisição dos espectros de 200 nm min⁻¹. Os espectros de fluorescência foram obtidos nos modos de emissão (com excitação em 240 e 465 nm), de excitação (com emissão em 524 nm) e de varredura síncrona (com $\Delta\lambda = 18$ nm e $\Delta\lambda = 55$ nm), utilizando-se um espectrômetro de luminescência, marca Perkin Elmer modelo LS-50B (Zsolnay *et al.*, 1999; Milori *et al.*, 2002a; Kalbitz *et al.*, 1999).

A seleção dos parâmetros de varredura foram baseados nos métodos de Zsolnay *et al.* (1999), Kalbitz *et al.* (1999) e Milori *et al.* (2002). O método de Zsolnay *et al.* (1999), que é referente ao espectro de emissão com excitação em 240 nm, baseia-se no princípio de que a humificação da M.O. causa uma condensação dos anéis aromáticos e este processo faz com que a fluorescência deste grupo se desloque para o vermelho. Assim o espectro total (faixa de varredura entre 350-650nm) é dividido em quatro partes e calculada a razão entre a as áreas do ultimo quarto (570 – 641nm) e primeiro quarto (356 – 432nm). As estruturas mais simples seriam responsáveis pela área do primeiro quarto e as estruturas mais humificadas pela área do último quarto. Assim, quanto maior esse índice, maior a humificação da M.O.

O método de Kalbitz *et al.* (1999) utiliza o espectro de varredura síncrona na região entre 300 e 520 nm, com $\Delta\lambda = (\lambda_{em} - \lambda_{exc}) = 55$ nm, o qual apresenta dois picos em torno de 360 e 400 nm e um ombro em torno de 470 nm. A intensidade destes picos sofre alterações dependendo do grau de humificação da amostra, sendo que a região do espectro com comprimento de onda para o vermelho (maior comprimento de onda) é devido a núcleos aromáticos substituídos e/ou conjugados. Compostos mais simples são relacionados a comprimento de onda mais deslocados para a região do azul (menor comprimento de onda). Desse modo, utiliza-se como índice a razão entre a intensidade de fluorescência em 400 e 360 nm, ou 470 e 360 nm para estimar o grau de humificação das substâncias húmicas.

O método de Milori *et al.* (2002) é baseado na excitação da amostra com luz azul e na hipótese de que essa absorção é mais ressonante com compostos mais humificados. Utiliza-se como índice do grau de humificação a área total sob o espectro de emissão de fluorescência com excitação em 465 nm.

2.5.10.8. Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser

Essa técnica permite a determinação do grau de humificação da matéria orgânica dos solos sem a necessidade da extração das substâncias húmicas, de acordo com a metodologia proposta por Milori *et al.* (2002b). Assim, as amostras de solos foram compactadas em uma prensa mecânica na forma de pastilhas e analisadas diretamente em um sistema composto de um laser de argônio (1), um prisma para separação da emissão laser da fluorescência do gás (2), espelhos para condução da excitação até a amostra de solos (3,4,5), uma lente para coletar a fluorescência (6), um modulador óptico (*optical chopper*) (7), um filtro para suprimir a excitação no sistema de detecção (8), um monocromador (9), uma fotomultiplicadora (10), um amplificador lock-in (11), um microcomputador (11), conforme apresenta a Figura 13.

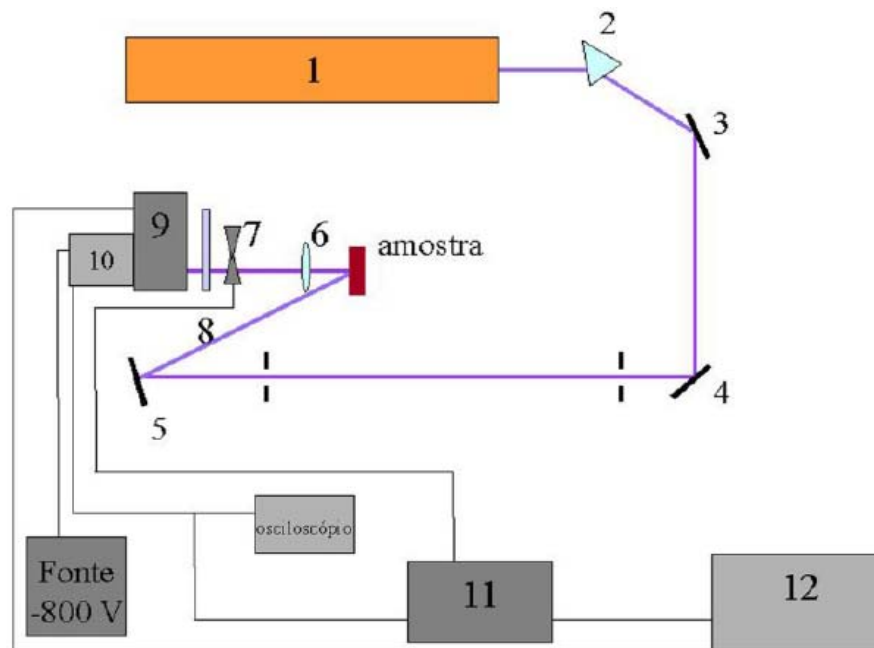


FIGURA 13: Sistema para medição de Fluorescência Induzida a Laser para solos (Milori *et al.*, 2002b).

A abertura das fendas de entrada e saída foram ajustadas em 1 nm, potência do laser foi de 300 mW com uma tensão na fotomultiplicadora de 851V e frequência do *choper* de 130 Hz..

O grau de humificação da M.O. é avaliada por um índice expresso pela área do espectro de fluorescência dividido pelo teor de carbono orgânico da amostra.

2.5.10.9. Determinação granulométrica dos solos a partir de raios gama.

A preparação e dispersão das amostras de solo para a realização da análise granulométrica através de raios gamas foram realizadas seguindo Vaz *et al.*(1992). Foram adotadas como fração argila a porcentagem do gráfico abaixo de 2 μm , como silte a porcentagem entre 2 e 50 μm e como areia a porcentagem entre 50 μm e 2 mm.

2.5.10.10. Difração de raio-x

A composição mineralógica das amostras de solo foi avaliada por difração de raios-X, utilizando um difratômetro Rigaku, modelo miniflex II, com radiação: Cu K α , $\lambda = 0,154$ nm. A configuração do difratômetro foi: sem filtro; com monocromador de grafite; e fendas de 1,25° DS, 0,3 mm RS, 1,25° SS. A energia de irradiação utilizada foi de 30 kV e 15 mA, com intervalo de varredura de 2° a 45° (2 θ). A unidade de contagem utilizada foi o cps (contagem por segundo) com constante de tempo 1segundo e passo de 0,050°.

As amostras de solos foram analisadas em condição natural e sob tratamento completo: desferrificação por DCB (ditionito-citrato-bicarbonato de sódio), de acordo com Mehra e Jackson (1960); saturação com K e aquecimento por duas horas nas temperaturas: 110°, 350° e 550° C; saturação com Mg e solvatação com etileno glicol (Embrapa, 1997). As lâminas foram preparadas de forma orientada, pelo método do esfregaço, e os difratogramas foram interpretados segundo as tabelas e critérios de Brindley e Brown (1984), Moore e Reynolds (1997), Kampf (1985) e Fontes (1990).

Essas análises foram realizadas no laboratório de solos da Embrapa Solos, Rio de Janeiro.

2.5.11. Análise estatística dos dados

Para analisar a relação entre as características dos solos e das substâncias húmicas dos mesmos com os coeficientes de adsorção dos herbicidas, foram aplicados o Coeficiente de Pearson, o qual apresenta o nível de correlação entre os dados e se as correlações são positivas ou negativas, ou seja, se há aumento ou diminuição da adsorção dos herbicidas no solo com a variação das características determinadas para esses solos.

Também foram utilizados os testes F e t para comparar os resultados obtidos para as isotermas do diuron em DPV e em HPLC.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

3. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento da metodologia eletroanalítica para a determinação de herbicidas diuron e ametrina no estudo da sorção desses herbicidas nos solos. São apresentados e discutidos, inicialmente, os resultados das medidas das propriedades e características dos solos e, no final, é feita uma avaliação do comportamento da sorção em função das propriedades e características dos solos.

3.1. Características e propriedades dos solos

3.1.1 Análise de elementos químicos solúveis nos solos

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise de elementos químicos disponíveis e a acidez de cada solo. As denominações dos solos utilizadas na Tabela 4 (M1, M2, C1, C2) são referentes aos solos sob mata (M) e sob cana-de-açúcar (C), para o Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVad) (1) e Latossolo Vermelho eutroférico (LVe) (2). O parâmetro S.B. na Tabela 4 refere-se à soma de bases do solo (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+}).

Em solos levemente ácidos, os íons Al^{3+} e H^{+} são os responsáveis pela acidez. O mecanismo pelo qual esses dois íons atribuem acidez ao solo está relacionado aos tipos de cargas negativas das argilas do solo: as cargas permanentes e as cargas dependentes do pH. As cargas permanentes são criadas pelas substituições isomorfas nos minerais de argila do tipo 2:1 e se localizam, principalmente, nas superfícies internas do mineral. Os cátions adsorvidos por este tipo de argila são trocáveis a qualquer nível de pH. As cargas negativas dependentes de pH variam em quantidade de acordo com a reação do meio. Em solos muito ácidos, as cargas são menores, aumentando com a elevação do pH.

Essas cargas são originadas das superfícies externas imperfeitas dos minerais de argila (Kiehl, 1979).

TABELA 4: Análise química dos solos estudados (profundidade 0-20 cm)

Solos	M1	M2	C1	C2
pH (CaCl₂)	4,0	6,0	5,2	5,3
M.O. (g dm⁻³)	26	54	23	44
P (mg dm⁻³)	9	16	21	10
K⁺ (mmol_c dm⁻³)	0,5	12,8	1,5	9,3
Ca²⁺ (mmol_c dm⁻³)	4	142	33	111
Mg²⁺ (mmol_c dm⁻³)	2	31	6	20
H⁺+Al³⁺ (mmol_c dm⁻³)	72	31	25	58
Al³⁺ (mmol_c dm⁻³)	8	0	0	0
Soma de Bases (mmol_c dm⁻³)	7	186	41	140
CTC total (mmol_c dm⁻³)	79	217	66	199
CTC efetiva (mmol_c dm⁻³)	15	186	41	140
Saturação de Bases (%)	8	86	62	70
Saturação de Al (%)	55	0	0	0

(M: mata; C: cana-de-açúcar; 1: franco-arenoso (LVad); 2: franco-argiloso(LVe))

Quando o meio se torna excessivamente ácido, o alumínio dos minerais de argila solubiliza-se na forma de íon Al³⁺ ou hidroxilas. Nessa forma, podem ser adsorvidos pelas suas cargas negativas permanentes, ficando a quantidade retida em equilíbrio com os íons Al³⁺ da solução do solo (Al³⁺ trocável). Estes últimos, por hidrólise, aumentam a acidez do solo. Os íons H⁺,

assim liberados, diminuem o pH do extrato aquoso do solo, sendo os principais responsáveis pela acidez. Em tais condições, os hidrogênios fortemente ligados as argilas (H^+ não trocáveis) pouco contribuem para aumentar a acidez (Kiehl, 1979).

O teor de $H^+ + Al^{3+}$ apresentado na Tabela 4 é definido como acidez potencial, sendo o objetivo principal dessa determinação o cálculo da capacidade de troca catiônica (CTC) dos solos. Genericamente, pode-se dizer que há uma tendência de ocorrer maiores teores de $H^+ + Al^{3+}$ em solos mais ricos em M.O. (Kiehl, 1979), principalmente se estes apresentarem pH muito baixo, o que observa-se no solo M1. Geralmente, ocorre uma relação entre pH da solução aquosa do solo e presença de Al^{3+} solúvel. Em solos muito ácidos ($pH \leq 4,3$), há a possibilidade da presença de Al solúvel, o qual apresenta toxidez para as plantas (Tomé Jr.,1997).

Nas análises realizadas, observa-se que o solo M1 apresentou o menor pH entre os solos (pH 4,0) e o solo M2 apresentou o maior pH (pH 6,0). Nos solos de cana-de-açúcar, o pH foi corrigido por calagem para o cultivo, apresentando pH semelhantes para os solos C1 e C2 (pH 5,2 e 5,3, respectivamente). Assim, o solo M1 apresenta uma acidez muito elevada (para solos com $pH < 4,0$) e os outros solos apresentam uma acidez média (para solos com pH entre 5,0 e 6,0) (Tomé Jr,1997).

O solo M1 é o único solo com presença de Al solúvel, devido a seu baixo valor de pH, porém o teor de Al^{3+} trocável não é suficiente para caracterizar sua toxidez para as plantas, pois esta depende, também, da proporção que o Al ocupa nos sítios de troca de cátions efetivos presentes no solo. A saturação de Al para o solo M1 apresentou um valor muito elevado (55 %), sendo muito prejudicial às plantas cultivadas. Valores acima de 50% de saturação de Al^{3+} são considerados muito elevados (Tomé Jr,1997).

A concentração hidrogeniônica não influencia somente a disponibilidade de Al, mas também de todos os outros elementos importantes na

fertilidade dos solos, ocorrendo uma tendência a lixiviação em solos com baixos valores de pH. O solo M1, além de ser o solo mais ácido entre os solos, apresenta os menores teores de fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K).

O teor de P em todos os solos é considerado como médio (de 6 a 60 mg dm⁻³). Já o teor de K, é considerado muito baixo para o solo M1 (0 a 0,7 mmol_c dm⁻³), baixo para o solo C1 (0,8 a 1,5 mmol_c dm⁻³) e um teor muito elevado para os solos M2 e C2 (>6,0 mmol_c dm⁻³). Os teores de Ca e Mg apresentam-se baixos para o solo M1, visto que é o solo mais ácido (Ca < 20,0 mmol_c dm⁻³ e Mg < 4,0 mmol_c dm⁻³), para o solos C2 e M2 os teores de Ca e Mg são considerados elevados (Ca > 40,0 mmol_c dm⁻³ e Mg > 8,0 mmol_c dm⁻³) e para o solo C1 apresentam teores de Ca e Mg médios (Tomé Jr.,1997).

A saturação por bases é um excelente indicativo das condições gerais de fertilidade do solo. Solos com saturação de bases maiores do que cinquenta por cento são considerados férteis (Tomé Jr.,1997). Para os solos em questão, somente o solo M1 apresenta uma saturação de bases menor do que 50 %, sendo considerado pouco fértil.

O pH influencia também na saturação de bases dos solos, ou seja, em solos menos ácidos a saturação de bases aumenta, o que pode ser observado nos resultados apresentados. Entende-se assim que a saturação de bases está relacionada com a acidez de um solo. Solos com baixa saturação de bases, em geral, são ácidos. Solos com saturação de bases acima de 80%, normalmente, são básicos.

A Capacidade de Troca Catiônica (C.T.C.) a pH 7,0 de um solo corresponde ao total de cargas negativas que o solo apresenta. A C.T.C. efetiva corresponde às cargas do solo que estão disponíveis para os processos de troca, ou seja, ocupada pelos cátions trocáveis, que são Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Al³⁺. O íon H⁺ não é trocável, pois é adsorvido à C.T.C. por ligação covalente, sendo retirado somente por neutralização (Kiehl, 1979).

O pH relaciona-se com a C.T.C. efetiva do solo diretamente, ou seja, quando ocorre a diminuição da C.T.C. efetiva, há a diminuição também do pH do solo, sendo consequência da lixiviação das bases causadas por pH ácidos, podendo ser observado nos resultados apresentados.

A C.T.C. total pode apresentar uma idéia falsa de fertilidade dos solos, sendo necessário observar a C.T.C. efetiva para obter melhores resultados. A Figura 14 apresenta um gráfico relacionando a C.T.C. efetiva dos solos com o teor de íons H, já que esses são íons não trocáveis. Pode-se observar que os solos M2 e C2 apresentam uma maior C.T.C. efetiva do que os solos C1 e M1, sendo este último o solo que apresenta menor C.T.C. efetiva. Pode-se considerar que os solos M2 e C2 (solos argilosos) são mais férteis, devido a maior C.T.C. efetiva, do que o solo C1 e M1 (solos arenosos). Deve ser ressaltado que, para os solos oferecerem um bom suprimento de nutrientes, é importante que apresentem alta saturação em bases e proporção de cátions próxima da ideal (%Ca = 50 a 70, %H = 15 a 20, %Mg = 10 a 15 e %K = 3 a 5%), associados a uma elevada capacidade de troca catiônica (Kiehl, 1979). O solo mais próximo dessa condição é o solo M2.

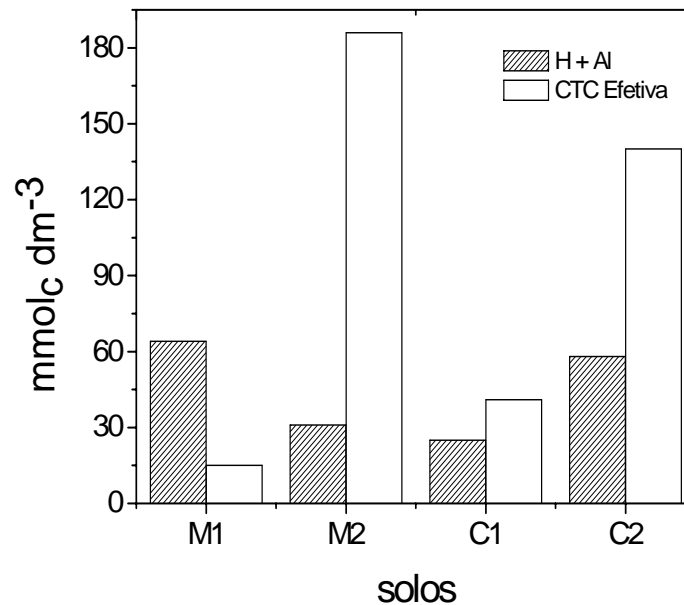


FIGURA 14: C.T.C. efetiva e teor de íons H dos solos (*M: mata; C: cana; 1: franco-arenoso, 2: franco argiloso*).

Em relação ao teor de M.O., observa-se que os solos argilosos (2) e sob mata (M) possuem teores maiores de M.O. que os solos arenosos (1) e sob cana (C), sendo os solos M2, C2 e M1 considerados como de valores elevados de M.O ($> 25 \text{ g dm}^{-3}$). Geralmente, solos que apresentam maior teor de M.O. apresentam uma maior capacidade de retenção de cátions e maior resistência à variação do pH, conseqüentemente, maiores valores de C.T.C. Apresentam, também, maior retenção de compostos xenobióticos.

3.1.2. Análise granulométrica dos solos

A distribuição do tamanho das partículas ou granulometria do solo define a sua textura, que é um importante parâmetro para a caracterização dos solos e, portanto para a aplicação adequada de insumos e do seu manejo. As partículas de argila são aquelas com diâmetro menores que $2 \mu\text{m}$, as de silte estão entre 2 e $50 \mu\text{m}$ e de areia entre 50 e $2000 \mu\text{m}$. A Figura 15 e Tabela 5

apresentam a distribuição granulométrica acumulada e os teores de argila, silte e areia dos solos estudados.

Como observado na Tabela 5, o Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (solo C1 e M1) apresenta os menores teores de areia e o Latossolo Vermelho eutroférico os maiores teores de silte e argila. De acordo com a pirâmide de classificação textural são classificados como de textura franco-arenosa e franco-argilosa, respectivamente.

TABELA 5: Análise granulométrica dos solos e sua classificação textural

Solos	Argila (%)	Silte (%)	Areia(%)	Classificação textural
M1	18	78	4	franco-arenosa
C1	13	79	8	franco-arenosa
M2	32	27	41	franco-argilosa
C2	31	31	38	franco-argilosa

(M: mata; C: cana; 1:franco-arenoso, 2:franco argiloso.)

Além da relação que a textura do solo apresenta com a quantidade de M.O. presente no solo, ou seja, solos argilosos tendem apresentar um teor de M.O. maior, a textura do solo está intimamente relacionada com a C.T.C. do solo, sendo que os solos mais arenosos possuem menor C.T.C., como pode ser comprovada com os resultados apresentados na Tabela 4.

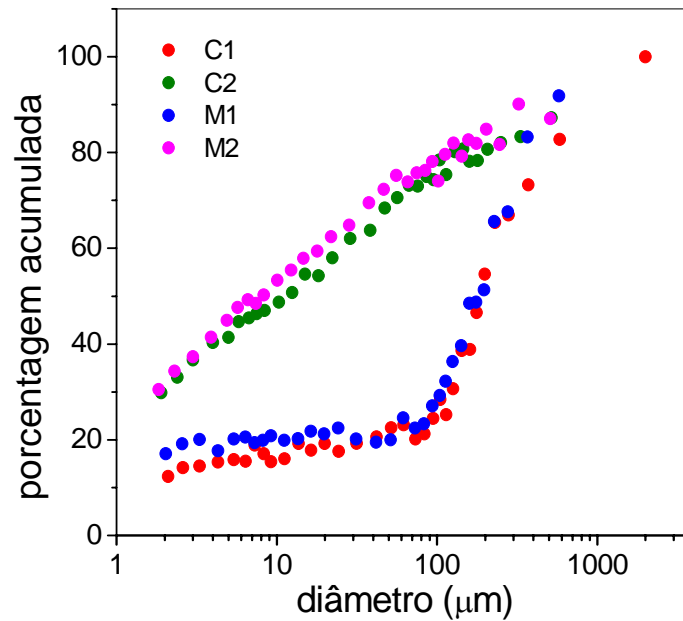


FIGURA 15: Resultado da análise granulométrica de solos por atenuação de raios gama (*M: mata; C: cana, 1: franco-arenoso, 2: franco argiloso.*).

3.1.3. Análise mineralógica dos solos

A caracterização mineralógica foi realizada por meio da técnica de difração de raio-X. A Figura 16 apresenta os difratogramas das amostras C1 e M1 e a Figura 17 das amostras C2 e M2, com os respectivos tratamentos. As amostras de solos foram analisadas em condição natural (Am T) e sob tratamento completo: desferrificação por DCB (ditionito-citrato-bicarbonato de sódio) e, posteriormente, separados dois diferentes processos, sendo o primeiro processo a saturação com K (K25) e aquecimento por duas horas nas temperaturas: 110° (K110), 350° (K350) e 550° C (K550) e o segundo processo a saturação com Mg (Mg) e solvatação com etileno glicol (Mg Gl).

A Tabela 6 apresenta uma síntese dos principais minerais encontrados nas quatro amostras de solo analisadas. De um modo geral, verifica-se que não há uma grande variação na mineralogia nas quatro amostras de solo (arenosos e argilosos) sob mata ou cana.

TABELA 6: Composição mineralógica dos solos estudados.

Solos	Composição
M1	caulinita, hematita, goethita, gibbsita, vermiculita com hidróxi-Al nas entrecamadas e anatásio.
C1	caulinita, hematita, goethita, gibbsita, vermiculita com hidróxi-Al nas entrecamadas e anatásio.
M2	caulinita, hematita, gibbsita, goethita e mica.
C2	caulinita, hematita, gibbsita, vermiculita com hidróxi-Al nas entrecamadas.

(M: mata; C: cana; 1:franco-arenoso, 2:franco argiloso.)

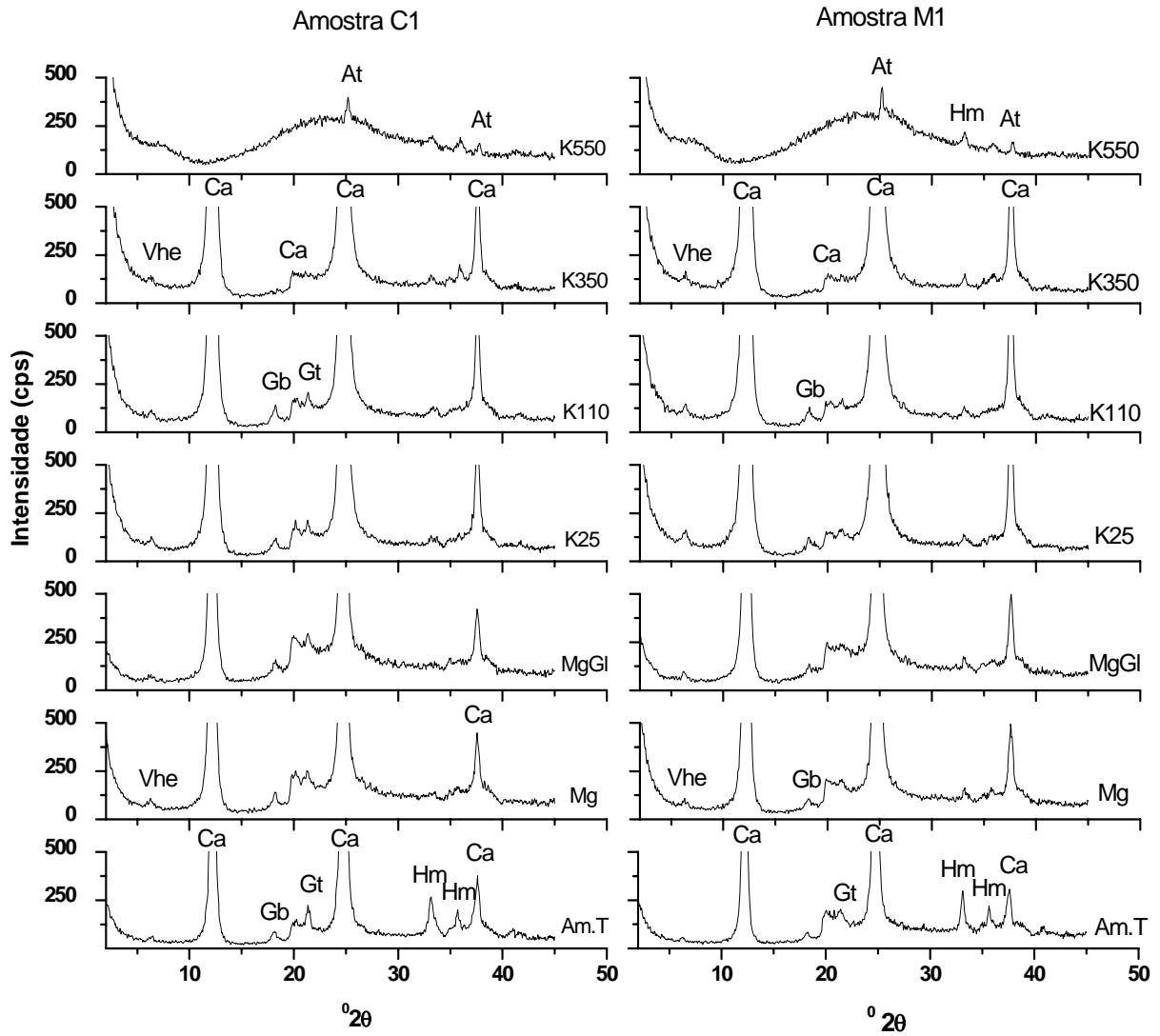


FIGURA 16: Difrátogramas das amostras de solo C1 e M1 (*C: cana; M: mata, 1: franco-arenosos*).

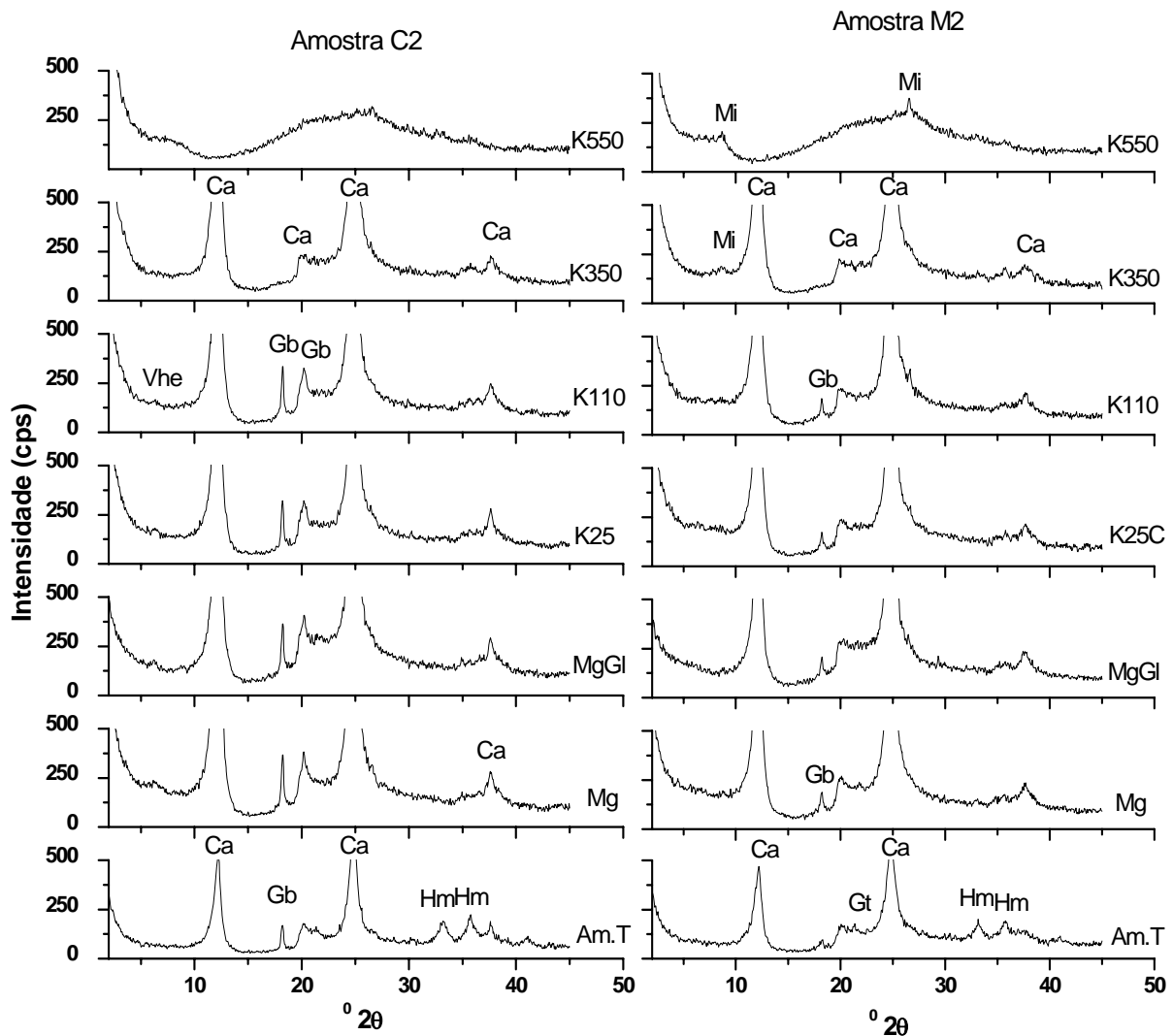


FIGURA 17: Difratomogramas das amostras de solo C2 e M2 (*C: cana; M: mata, 2: franco-argilosos*).

A caulinita (Ca) é, aparentemente, predominante em todas as amostras. Esse mineral é classificado como mineral argiloso silicatado formado pelo empilhamento de unidades cristalográficas constituídas de uma lâmina tetraedral de silício e oxigênios e uma lâmina octaedral de alumínio e hidroxilas, assim sendo classificado com mineral do tipo 1:1 (Fontes *et al.*, 2001).

Oxihidróxido de ferro, genericamente, óxido de Fe, a goethita (Gt) é um dos minerais argilosos mais encontrados em quase todos os tipos de solos (Fontes *et al.*, 2001). É evidenciada a presença de goethita em praticamente todos os solos, com exceção do solo C2. Assim como a hematita, pequenas

reflexões da goethita ainda permanecem após o tratamento com DCB (difratograma Mg), nas amostras M1 e C1.

A hematita (Hm), classificada como óxido de ferro, é um importante mineral argiloso componente de solos de regiões tropicais e subtropicais (Fontes *et al.*, 2001). A hematita é encontrada nos quatro solos analisados, apresentando reflexões principalmente nos difratogramas Am T.

A gibbsita (Gb) é um mineral não silicatado formado pelo empilhamento da unidade básica constituída por dois planos de hidroxila em empacotamento denso com o íon Al^{+3} em forma de sanduíche (Fontes *et al.*, 2001). A gibbsita parece ser mais expressiva na amostra C2, onde suas reflexões são mais intensas e mais bem formadas, porém em todos os solos há pequenas reflexões em difratogramas diferenciados desse mineral.

O anatásio (At) é um óxido de titânio, associado a rochas alcalinas e, como mineral secundário, formado a partir de outros minerais de titânio. Há evidências do anatásio nas amostras C1 e M1. Suas reflexões podem ser observadas nos difratogramas K550, após a destruição da caulinita.

A vermiculita com hidróxi-Al nas entrecamadas (Vhe) é um silicato hidratado de alumínio e magnésio, sendo um mineral do tipo 2:1, e apesar da baixa intensidade de sua reflexão, a Vhe ainda permanece bastante evidente após o aquecimento a 350° C, nas amostras C1 e M1, enquanto que na amostra C2, a reflexão se apresenta um pouco difusa, não resistindo ao aquecimento a 110°C.

Na amostra M2 não ficou evidente a presença de Vhe ou de qualquer outro mineral do tipo 2:1, apesar das reflexões serem mais evidentes no difratograma K550. Assim, essa reflexão foi caracterizada como sendo do mineral mica, pois vermiculita, esmectita, ou mesmo Vhe, quando presentes na amostra, tendem a apresentar a mesma reflexão das micas, após o aquecimento acima de 300° C.

3.1.4. Análise elementar (CHNS)

3.1.4.1. Análise dos solos

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise elementar de C, H, N e S para as quatro amostras de solos estudadas. Cabe realçar que o teor de carbono encontrado na análise elementar, tanto dos solos quanto dos ácidos húmicos, é referente ao teor total e não ao teor de carbono orgânico. O resultado importante nesta análise é o teor total de carbono presente nos solos, que foi maior para as amostras de solo argiloso (2) e de mata (M), tal como verificado para o teor de carbono orgânico apresentado na Tabela 4.

TABELA 7: Análise elementar das amostras de solos.

Solos	C (%)	N (%)	H (%)	S (%)
M1	1,66	0,22	0,82	<0,20
M2	3,59	0,20	1,36	0,26
C1	1,52	0,20	0,86	<0,20
C2	2,73	0,37	1,50	<0,20

(M: mata; C: cana; 1:franco-arenoso, 2:franco argiloso).

3.1.4.2. Análise dos ácidos húmicos

A análise elementar dos ácidos húmicos extraídos dos solos bem como suas relações C/N, H/C, O/C e o teor de cinzas são apresentadas na Tabela 8. Os resultados obtidos são semelhantes a outros já reportados na literatura para análise elementar de ácidos húmicos de solos (Ferreira, 2008; Castilho *et al.*, 2007).

TABELA 8: Análise elementar dos ácidos húmicos dos solos e teor de cinzas.

solos	C (%)	N (%)	H (%)	S (%)	O (%)	C/N	H/C	O/C	cinzas (%)
M1	47,2	4,4	4,4	0,4	39,1	12,7	1,1	0,6	13,6
M2	49,6	5,0	4,0	0,5	39,5	11,5	1,0	0,6	1,7
C1	47,4	4,8	2,7	0,7	39,6	11,6	0,7	0,5	4,8
C2	49,3	4,7	3,0	0,3	41,0	12,1	0,7	0,6	1,7

(M: mata; C: cana; 1:franco-arenoso, 2:franco argiloso).

Em geral, não ocorreram variações muito grandes nos valores totais de C, H, N, S e O dos ácidos húmicos dos quatro solos. As maiores variações relativas ocorreram para os elementos H, S e O, que apresentaram valores significativamente menores para o solo C1 (franco-arenoso sob cana-de-açúcar) e C2 (franco-argiloso sob cana). Valores elevados de H sugerem maior nível de saturação dos ácidos húmicos, ou seja, os ácidos húmicos mais saturadas são os dos solos de mata (M1 e M2) seguidas dos solos da cana-de-açúcar (C2 e C1). Dessa forma, elevada razão H/C indica a presença de carbonos alifáticos, evidenciando um maior grau de humificação dos ácidos húmicos quando a razão H/C diminui, pois ácidos húmicos humificados apresentam maior teor de carbono aromático. Pelos valores de H/C apresentarem-se próximos e baixos, além da quantidade de carbonos alifáticos não ser elevada, os solos da mata (M1 e M2) apresentam um maior teor de carbono alifático, sendo assim, os ácidos húmicos desses solos menos humificados do que dos solos de cana (C1 e C2). Isso pode estar relacionado com o cultivo do solo.

A razão C/N fornece informações sobre o processo de humificação dos ácidos húmicos, sendo que, valores de C/N entre 10 e 20 representam ácido húmico estabilizado e, devido à pequena variação entre os valores de C/N para cada solo, pode-se concluir que as amostras são consideradas equivalentes.

A razão O/C é um indicativo da concentração de grupos funcionais contendo O, como grupos metoxílicos, carboxílicos, carbonílicos, alcoóis e fenólicos, mas as diferenças encontradas foram pequenas entre os solos.

O teor de cinzas dos ácidos húmicos do solo M1 apresentou-se elevado em relação ao valor aceitável (cinzas 5%). Esse resultado está relacionado provavelmente com a presença de alumínio nesse solo.

3.1.5. Espectroscopia de absorção na região do visível dos ácidos húmicos

Na literatura são utilizadas as absorbâncias UV-visível em diversos comprimentos de onda específicos e/ou razões entre eles para determinar o grau de humificação e/ou conteúdo de material húmico (McDonald *et al.*, 2004). O mais utilizado é a razão das absorbâncias nos comprimentos de onda de 465 e 665nm (E_4/E_6), o qual se relaciona inversamente com a condensação de estruturas aromáticas, sendo usado também como índice de humificação e indicativo de diferenças na complexidade molecular e conteúdo de carbono nas substâncias húmicas (Stevenson, 1994). Entretanto, há controvérsias sobre a validade dessas razões e neste caso foi utilizado apenas para comparar os solos da mesma origem, ou seja, M1 com C1 e M2 com C2.

A Figura 18 apresenta os espectros de absorbância na região do Visível das substâncias húmicas extraídas dos solos. Verifica-se que ocorre uma diminuição da absorbância com o aumento do comprimento de onda e não são verificadas bandas de absorção que possam ser atribuídas a uma determinada substância cromófora específica, bem como não são observadas diferenças estruturais nas formas das curvas. Os ácidos húmicos dos solos C1 e M2 apresentaram o mesmo comportamento nos espectros de absorção na região do Visível.

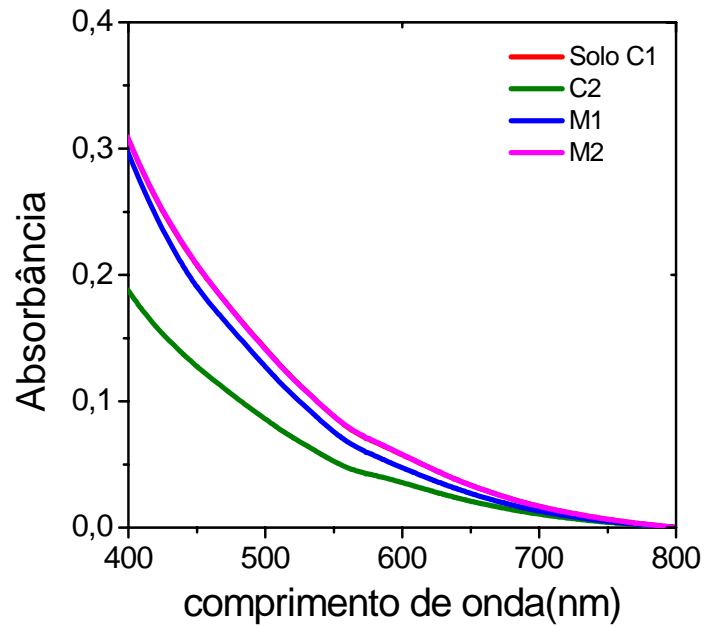


FIGURA 18: Espectros na região do Visível das substâncias húmicas dos solos (*M: mata; C: cana; 1:franco-arenoso, 2:franco argiloso*).

A Tabela 9 apresenta o índice E_4/E_6 dos ácidos húmicos dos solos que indica que os ácidos húmicos dos solos arenosos sob cana-de-açúcar apresentam um maior grau de humificação quando comparado com os solos sob mata. Para os solos argilosos, a humificação dos ácidos húmicos apresentou-se equivalente.

TABELA 9: Índices E_4/E_6 das substâncias húmicas dos solos.

Solos	E_4/E_6
M1	8,9
M2	7,8
C1	7,8
C2	7,9

(*M: mata; C: cana; 1:franco-arenoso, 2:franco argiloso*)

3.1.6. Espectroscopia de Fluorescência induzida por laser (FIL) dos solos.

Experimentos de FIL foram realizados a fim de se obter informações complementares sobre o grau de humificação das amostras de solo. O índice que avalia o grau de humificação dos solos por FIL é a razão da ACF (área sobre a curva do espectro de fluorescência pelo valor de carbono total presente nas amostras de solo). O índice ACF/C apresenta uma relação diretamente proporcional com o grau de humificação dos solos, incluindo todos os compostos orgânicos do solo, ou seja, ácidos húmicos, fúlvicos e humina, a qual apresenta grande teor de compostos aromáticos.

A Figura 19 apresenta os espectros de FIL para os solos, onde não verifica-se diferença significativa na forma da curva de fluorescência entre os solos, mas uma grande diferença nas intensidade de fluorescência entre os solos 1 e 2.

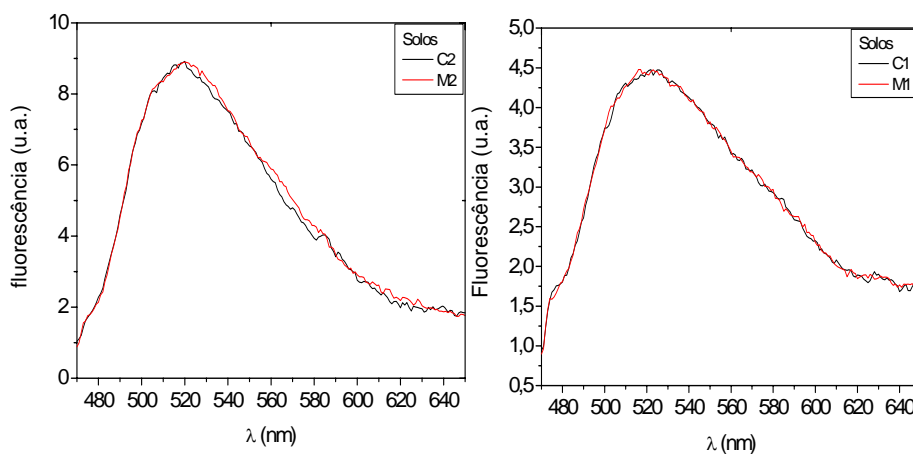


FIGURA 19: Espectros de FIL dos solos (*M: mata; C: cana; 1:franco-arenoso; 2 franco-argiloso*).

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos para o teor de C encontrado na análise química para os solos e o índice de humificação encontrado pela FIL. O solo C1 (franco-arenoso sob cana) apresentou o maior grau de humificação. Para uma mesma classe de solo (1 ou 2), verifica-se uma maior humificação para os solos sob cana em comparação com os de mata.

TABELA 10: Teor de C (análise química) e índice ACF/C para os solos.

Solos	C (g Kg ⁻¹)	ACF	ACF/C
M1	16,59	528,24	31,84
M2	35,90	858,56	23,92
C1	15,15	527,37	34,81
C2	27,33	843,27	30,86

(M: mata; C: cana; 1: franco-arenoso; 2 franco-argiloso)

3.1.7. Espectroscopia de fluorescência dos ácidos húmicos

A fluorescência também é amplamente utilizada para avaliar o grau de humificação e complexidade das substâncias húmicas. Características espectrais como o posicionamento e deslocamento da banda, a intensidade e largura das bandas são informações úteis, podendo ser correlacionadas com atributos moleculares como tamanho molecular, grau de policondensação ou presença de grupos funcionais nos anéis aromáticos como grupos carboxílicos e hidroxílicos.

A Figura 20 apresenta os espectros de emissão com excitação a 240 nm (Zsolnay *et al.*, 1999) das substâncias húmicas dos solos. Os espectros apresentam formatos semelhantes, porém a intensidade de fluorescência do solo M1 é muito maior podendo-se concluir que as substâncias húmicas desse solo apresentam uma maior quantidade de grupos fluorescentes do que dos outros solos. Todos os espectros apresentaram uma emissão máxima por volta de 500 nm.

A irradiação UV ($\lambda_{exc} = 240$ nm) provoca uma excitação geral das moléculas fluorescentes, as quais, ao se tornarem mais condensadas e humificadas tenderão a exibir um deslocamento para maiores comprimentos de

onda, sendo, então associados a sistemas insaturados conjugados e/ou núcleos aromáticos altamente substituídos por C=O e COOH (Zsolnay *et al.*, 1999).

Zsolnay *et al.* (1999) propõem a fragmentação do espectro de emissão com excitação em 240 nm em quatro regiões, criando um índice de humificação com a razão entre as áreas do último quarto (570-641 nm) dividido pela área do primeiro quarto (356-432 nm), denominado índice A_4/A_1 . Os valores obtidos para o índice A_4/A_1 para as amostras de solos são apresentados na Tabela 11. Observa-se que, por este índice, os ácidos húmicos do solo C1 são as que possuem maior grau de humificação, seguidos dos solos C2, M1 e M2, sendo que a humificação maior dos ácidos húmicos nos solos de cana pode estar relacionada com o manejo do solo.

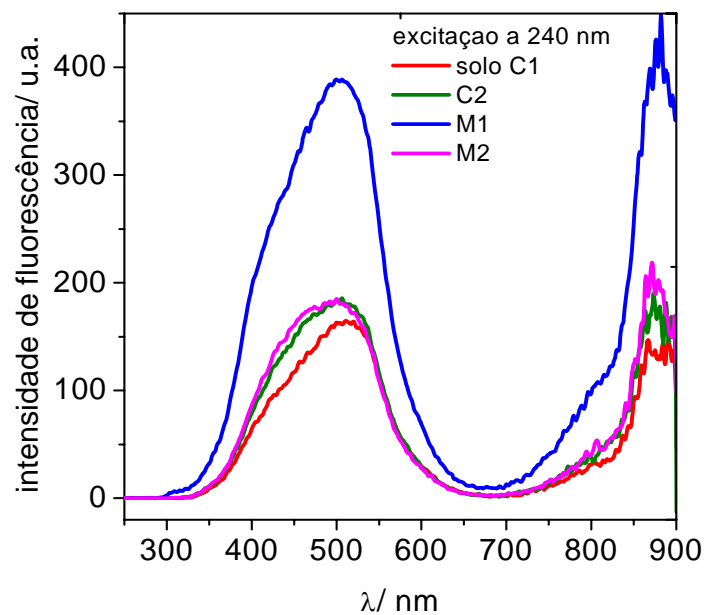


FIGURA 20: Espectros de emissão com excitação em 240 nm das amostras de substâncias húmicas dos solos (*M*: mata; *C*: cana; *1*: franco-arenoso; *2* franco-argiloso).

TABELA 11: Índice A_4/A_1 para as amostras de solos.

Solos	índice A_4/A_1
M1	0,37
M2	0,34
C1	0,49
C2	0,39

(*M: mata; C: cana; 1: franco-arenoso; 2 franco-argiloso*)

Os espectros de fluorescência no modo bidimensional de varredura sincronizada, onde os comprimentos de onda de excitação e emissão são variados simultaneamente e mantendo uma diferença constante entre eles, também pode auxiliar na avaliação de amostras com diferentes graus de humificação. Um exemplo é a metodologia proposta por Kalbitz *et al.* (1999), o qual utiliza o espectro de varredura sincronizada com $\Delta\lambda$ de 55nm.

Espectros típicos de substâncias húmicas nesse modo apresentam, em geral, duas bandas com a intensidade máxima em torno de 360 nm e 465 nm, além de um ombro em 470 nm. Os pequenos deslocamentos destes máximos dependem principalmente da origem e concentração de núcleos aromáticos altamente substituídos e/ou sistemas conjugados insaturados. Kalbitz *et al.* (1999) sugerem a relação entre as intensidades nos comprimentos de onda de 398 e 350 nm e/ou 470 e 350 nm, para avaliar o grau de humificação.

A Figura 21 apresenta os espectros de varredura sincronizada com $\Delta\lambda = 55$ nm das substâncias húmicas dos solos. Os espectros apresentaram formas semelhantes, diferenciando somente em relação à intensidade de fluorescência. Os espectros dos solos C2, M2 e M1 apresentaram um ombro mais acentuado em aproximadamente 379 nm, representando as substâncias alifáticas.

Os comprimentos de onda escolhidos para o cálculo do índice Kalbitz foram 470 e 350 nm, sendo a razão da intensidade de fluorescência entre eles (I_{470}/I_{350}) apresentados na Tabela 12.

Observa-se que o solo C1 apresenta substâncias húmicas com maior grau de humificação pelo índice I_{470}/I_{350} , seguido dos solos C2, M1 e M2, resultado semelhante apresentado pelo índice A_4/A_1 e pela análise elementar.

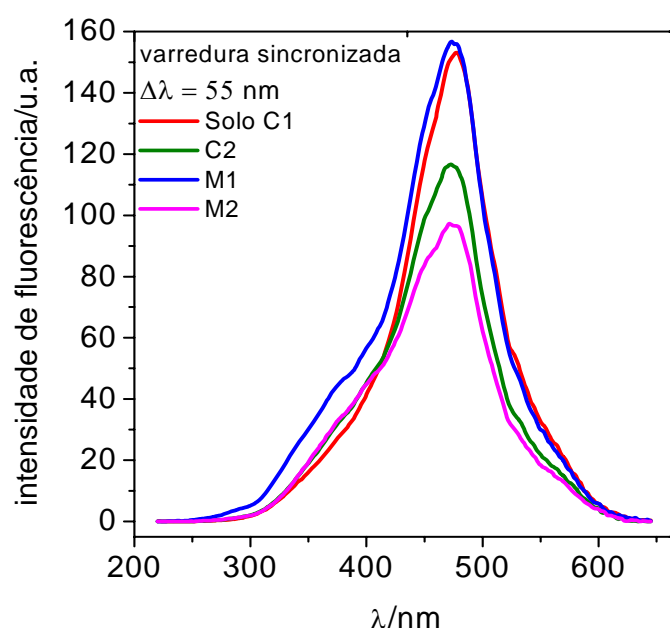


FIGURA 21: Espectros de varredura sincronizada $\Delta\lambda = 55$ nm das substâncias húmicas dos solos (*M*: mata; *C*: cana; *1*: franco-arenoso; *2* franco-argiloso).

TABELA 12: Índice I_{470}/I_{350} das substâncias húmicas dos solos.

Solos	I_{470}/I_{350}
M1	4,29
M2	3,88
C1	7,47
C2	4,74

(*M*: mata; *C*: cana; *1*: franco-arenoso; *2* franco-argiloso)

A irradiação UV ($\lambda_{exc} = 465 \text{ nm}$) provoca uma excitação seletiva nas estruturas mais complexas e altamente substituídas, as quais ocasionam deslocamentos no espectro e cuja concentração é relacionada com o grau de humificação nos ácidos húmicos conforme proposto por Milori *et al.* (2002). Este grau de humificação baseia-se na área total dos espectros, sendo uma medida relativa das estruturas aromáticas mais complexas e/ou substituídas das substâncias húmicas, ou seja, maior grau de humificação.

A Figura 22 apresenta os espectros de emissão com excitação em 465 nm. A forma da curva dos espectros são semelhantes, apresentando diferenças somente na intensidade de fluorescência e comprimentos de onda máximos por volta de 525 nm. Os ácidos húmicos do solo M1, além de apresentar mais moléculas fluorescentes, como foi apresentado pelo índice A_4/A_1 , apresenta maior quantidade de moléculas fluorescentes mais complexas. A Tabela 13 apresenta os índices Milori para as quatro amostras de solo.

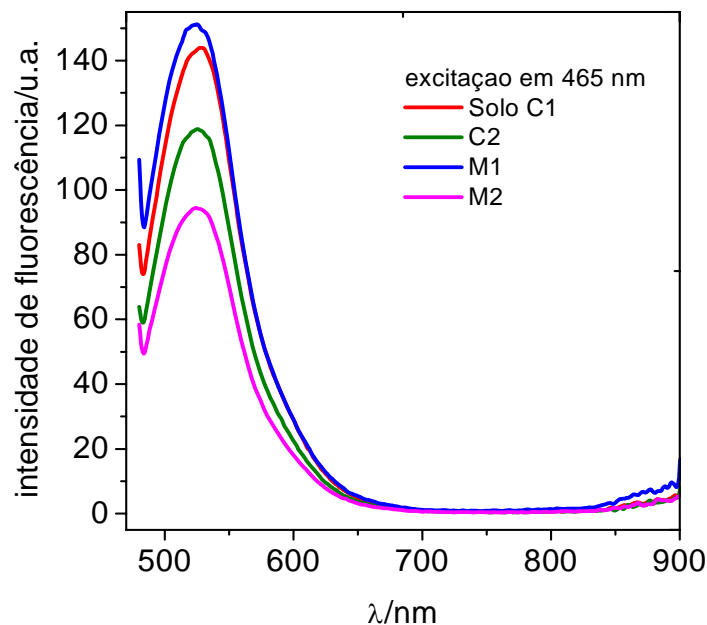


FIGURA 22: Espectros de emissão com excitação em 465 nm das substâncias húmicas dos solos (*M*: mata; *C*: cana; *1*: franco-arenoso; *2* franco-argiloso).

Observa-se pelo índice Milori que os ácidos húmicos do solo M1 apresentou maior grau de humificação das substâncias húmicas, seguidos do solo C1, C2 e M2, resultados contrastantes com os índices de humificação obtidos anteriormente para o solo M1. A diferença encontrada entre o índice Milori e os índices anteriores (Zsonaly e Kalbitz) são provavelmente devido a forma de determinações entre os índices.

TABELA 13: Índice Milori para as substâncias húmicas dos solos.

Solos	Índice Milori
M1	13543,74
M2	8236,78
C1	12545,47
C2	10207,53

(*M: mata; C: cana; 1:franco-arenoso; 2 franco-argiloso*)

Considerando somente os índices Kalbitz e Zsolnay que obtiveram uma relação melhor do que com o índice Milori, o solo C1 apresentou maior grau de humificação dos ácidos húmicos, seguido do solo C2, M1 e M2. Esse comportamento é esperado já que nos solos agriculturáveis, solo de cana (C1 e C2), o solo por ser revolvido faz com as substâncias orgânicas mais simples sejam degradadas mais facilmente. Já os solos arenosos não apresentam uma proteção efetiva da matéria orgânica como os solos argilosos fazendo com que as substâncias orgânicas mais simples sejam também degradadas mais facilmente.

3.1.8. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier dos ácidos húmicos

Experimentos de FTIR foram realizados a fim de se obter informações sobre a composição de grupos funcionais das substâncias húmicas extraídas dos solos.

A Figura 23 apresenta os espectros de FTIR dos ácidos húmicos dos solos. A análise dos espectros de FTIR foi baseada em Steveson, 1994; Ferreira, 2008; Santos, 2006; Poppi *et al.*, 1992; Silverstein *et al.*, 1994.

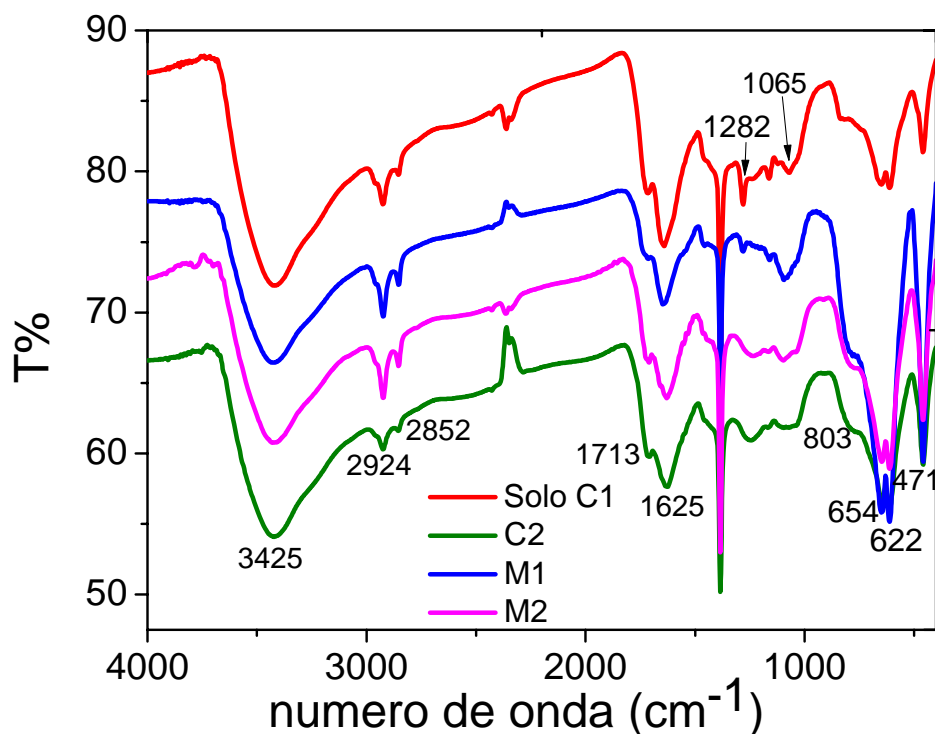


FIGURA 23: Espectros de FTIR das substâncias húmicas dos solos (*C*: cana; *M*: mata; *1*: franco-arenoso; *2*: franco-argiloso.)

As bandas com absorção por volta de 3425 cm^{-1} são referentes a vibrações de estiramentos das ligações O-H de fenóis, alcoóis e/ou ácidos carboxílicos e/ou estiramento N-H de amins, comprovando a presença abundante de grupos OH nas substâncias húmicas.

As bandas com absorção em 2924 cm^{-1} são bandas características de vibrações assimétricas de grupos metileno e metil e/ou presença de cadeias alifáticas em ácidos húmicos, sendo característicos, por tanto, de solos com baixo grau de humificação das substâncias húmicas. Os ácidos húmicos dos solos de mata (M1 e M2) apresentam essa banda um pouco mais pronunciada do que os ácidos húmicos dos solos de cana (C1 e C2), sugerindo uma menor humificação da M.O.. A banda de absorção por volta de 2852 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H assimétrico e simétrico de grupos $-\text{CH}_2$ de cadeias alifáticas e, assim como na banda anterior, são indicativos de um menor grau de humificação, e são, portanto, maiores que os solos de mata (M1 e M2) já que apresentam uma maior banda do que os solos de cana (C1 e C2).

As bandas de absorção intensas na região de 1710 e 1640 cm^{-1} são causadas por diversas vibrações como vibrações de estiramento C=O de ácidos carboxílicos e/ou cetonas, a vibração de C=C de aromáticos conjugados a C=O, C=N, deformação axial assimétrica de íons carboxilatos. A presença da banda de absorção em 1646 a 1635 cm^{-1} é mais provável ser referente à deformação axial assimétrica do íon carboxilato. As bandas de absorções em 1630 a 1600 cm^{-1} são referentes provavelmente ao estiramento C=C de anel aromático e/ou estiramento C=O de cetonas conjugadas ($-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}$) e/ou ($-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$), estiramento assimétrico de íons COO^- .

As bandas de absorções em 1282 cm^{-1} são referentes a estiramentos C-O de grupo fenol e/ou de grupos carboxílicos, confirmando a presença de substâncias húmicas com maior grau de humificação. Somente o solo arenoso (C1 e M1) apresentam essa banda mais pronunciada, indicando maior presença de substâncias húmicas. Já as bandas de absorção em 1065 cm^{-1} são devidas a deformações nas ligações C-O de polissacarídeos, sendo que o solo C2 não apresentou essa banda.

Em 803 cm^{-1} há uma banda de absorção referente à impressão digital de grupos aromáticos substituídos, confirmando, novamente, o maior

grau de humificação das substâncias húmicas. A banda de absorção de 630 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação C-H de alcinos ou alcinos substituídos. As absorções por volta de 600 cm^{-1} podem indicar a presença de halogêneos nas substâncias húmicas, principalmente iodo. Já a banda de absorção em 471 cm^{-1} deve-se aos silicatos, já que esses apresentam uma banda intensa abaixo de 800 cm^{-1} .

A banda fina de absorção em 1381 cm^{-1} são referentes a impurezas no brometo de potássio utilizado para realizar as análises de FTIR.

3.1.9. Humificação dos ácidos húmicos dos solos

Conforme discutido anteriormente, há diversas diferenças conceituais nos índices de humificação avaliados e não há um que seja padrão ou que melhor represente isoladamente o grau de humificação dos ácidos húmicos do solo. Assim, considera-se que uma média desses resultados possa melhor representar o real estado de humificação dos ácidos húmicos das quatro amostras dos solos estudados. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos para os quatro índices determinados, colocando os solos em ordem decrescente de humificação de ácidos húmicos.

TABELA 14: Índices e grau de humificação da M.O. dos solos.

Índices	Grau de humificação			
	+	→		-
Milori	M1	C1	C2	M2
Kalbitz	C1	C2	M1	M2
Zsolnay	C1	C2	M1	M2
Análise elementar	C1	C2	M2	M1

Avaliando todos os índices em conjunto, verifica-se claramente que o solo C1 é o que apresenta o maior grau de humificação dos ácidos húmicos na maioria dos índices determinados e o solo M2 é o solo com ácidos húmicos menos humificado. A sequência de humificação mais provável seria então: C1 > C2 > M1 > M2, ou seja, os dois solos sob cana têm ácidos húmicos mais humificados do que os dois solos sob mata nativa, resultado já esperado devido ao revolvimento do solo da agriculturável, expondo estruturas orgânicas mais simples para a decomposição, resultando em uma maior aglomeração de estruturas mais complexas. Como o solo da mata possivelmente não ocorreu nenhum revolvimento, a proporção entre estruturas orgânicas mais simples e complexas permanece inalterada.

3.2. Caracterização e avaliação eletroanalítica do diuron em eletrodo de GPU

Nesta seção são apresentados os resultados da avaliação da eletroatividade do diuron em eletrodo de GPU por voltametria cíclica e da otimização dos parâmetros de varredura e da solução por voltametria de pulso diferencial. São apresentadas também curvas analíticas por adição padrão do diuron em eletrólito suporte e em solo, bem como as isotermas de adsorção do diuron nos quatro solos analisados.

3.2.1. Eletroatividade do diuron em eletrodo de GPU

A Figura 24 apresenta os voltamogramas cíclicos consecutivos de uma solução de diuron $8,42 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,0, em eletrodo de GPU. Observa-se um pico de oxidação já na primeira varredura anódica em aproximadamente +1,15 V vs ECS. O processo de oxidação é irreversível, pois não há um pico de redução na varredura reversa. Conforme aumenta o número

de varreduras na voltametria cíclica, o pico de oxidação do diuron diminui, sendo esse comportamento um indicio de adsorção do diuron na superfície do eletrodo de GPU.

Após a primeira varredura no sentido anódico aparece um par redox em potenciais próximos a +0,5V vs ECS devido a algum produto do processo de oxidação do diuron, uma vez que testes realizados com uma janela de potenciais entre 0 e +0,8 vs ECS não proporcionaram o aparecimento desses picos. Em pH 2 (Figura 25) observa-se o mesmo comportamento, mas com um conjunto maior de picos. Esse mesmo comportamento foi observado para olinuron, outro herbicida da mesma classe das uréias substituídas, utilizando um microeletrodo de fibra de carbono (la Huebra *et al.*, 2001).

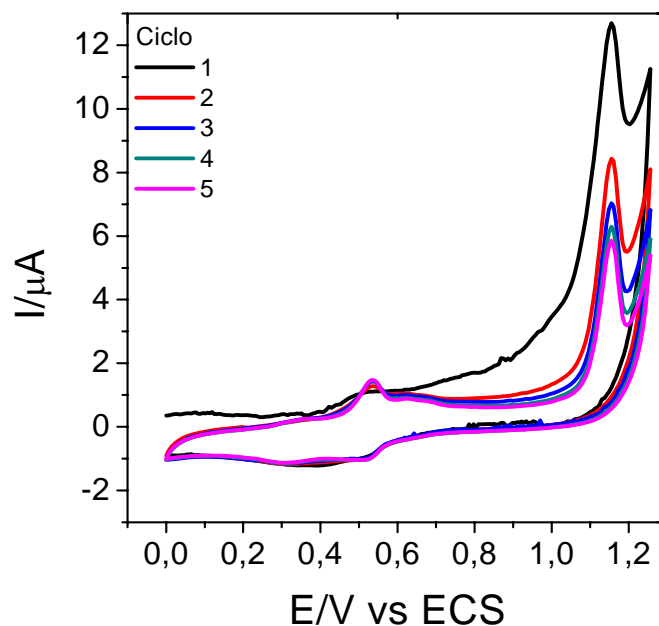


FIGURA 24: Voltamogramas Cíclicos do diuron ($8,42 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em eletrodo de GPU, em $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pH 1, v : 20 mV s^{-1} .

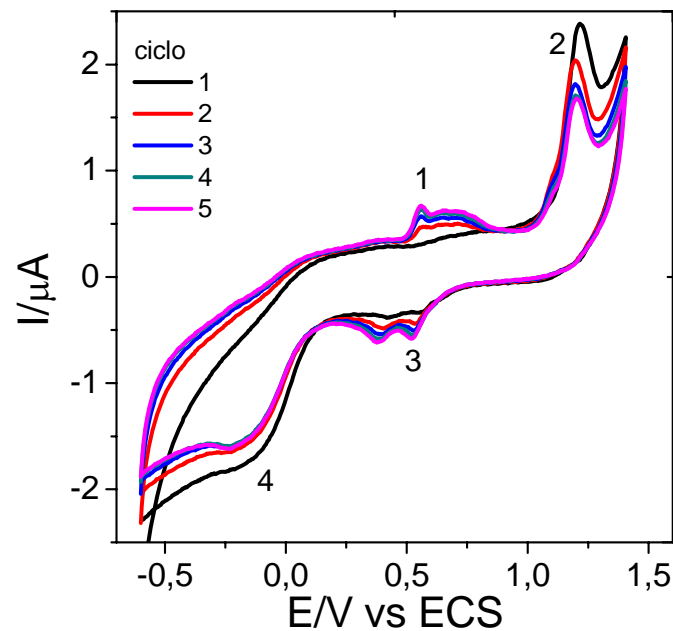


FIGURA 25: Voltamogramas Cíclicos consecutivos do diuron ($8,42 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em eletrodo de GPU, em $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2, v : 20 mV s^{-1} .

Esses picos decorrentes da oxidação do diuron (1,3,4) podem ser originados de acordo com o mecanismo de reação proposto por Giacomazzi e Cochet (2004) que ocorre no grupo carbonila da molécula, liberando, inicialmente, uma amina e, posteriormente, o mesmo grupo carbonila é liberado da molécula, resultando em um composto aromático halogenado ligado a grupo NH_2 . Entretanto, como o objetivo do trabalho não é identificar esses produtos, essa reação é somente uma hipótese do que poderia ocorrer com a oxidação do diuron, baseados nos dados da literatura.

3.2.1.1. Comparação da resposta voltamétrica do diuron em eletrodo de GPU, pasta de carbono (CP) e carbono vítreo (CG)

A Figura 26 apresenta voltamogramas cíclicos do diuron nos eletrodos de GPU, pasta de carbono (CP) e carbono vítreo (CG), normalizados para densidade de corrente para facilitar a comparação dos eletrodos, uma vez que eles possuem áreas geométricas e ativas diferentes.

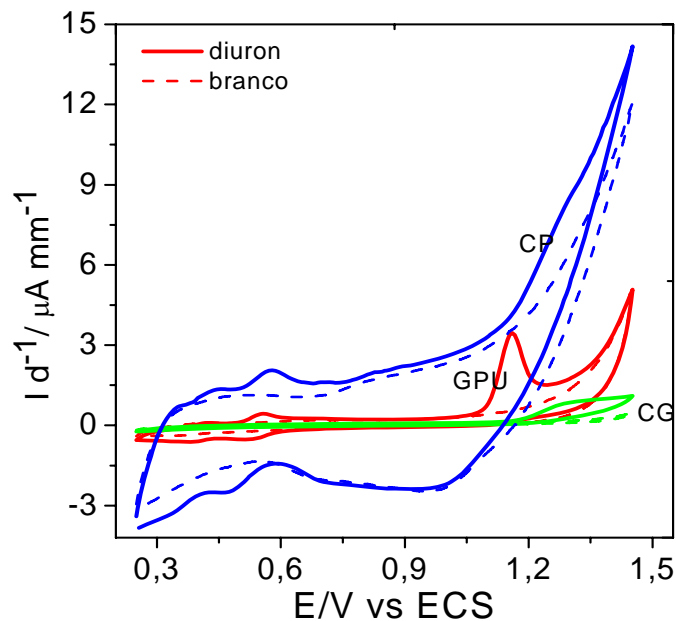


FIGURA 26: Voltamogramas Cíclicos do diuron ($8,42 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em eletrodo de GPU, pasta de carbono (PC), carbono vítreo (CG), em $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pH 1, v : 20 mVs^{-1} .

Verifica-se nitidamente uma melhor resposta para o eletrodo de GPU, comparando com os demais, tanto em termos de corrente de pico, como de linha de base dos voltamogramas.

Esse mesmo comportamento foi observado nos voltamogramas de pulso diferencial apresentados na Figura 27, para os três eletrodos. Verifica-se uma corrente de pico maior para o GPU, uma resposta menor para o PC e nenhuma para o CG.

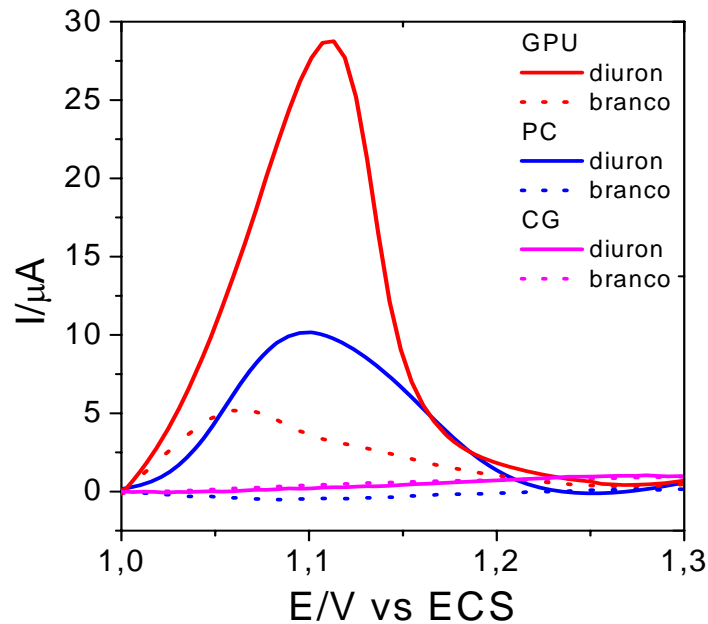


FIGURA 27: Voltamogramas de Pulso Diferencial do diuron ($8,42 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em GPU, PC, CG, em $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) $a = 80 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $v = 12 \text{ mV s}^{-1}$

A Tabela 15 apresenta uma síntese dos potenciais e correntes do pico de oxidação do diuron obtidos em voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial para os três eletrodos (GPU, PC e CG). Verifica-se nas duas técnicas a melhor resposta do eletrodo de GPU e pouca variação em termo de potenciais, para os três eletrodos. Essa melhor resposta é, provavelmente, devido às interações sugeridas em outros estudos realizados com diferentes analitos usando o eletrodo de GPU (Toledo *et al.*, 2005; Toledo e Vaz, 2007). Os resultados apresentados mostram claramente a superioridade do eletrodo de GPU frente a outros de carbono para realização dos estudos eletroanalíticos com o diuron.

TABELA 15: Potenciais e correntes de pico da oxidação do diuron por voltametria cíclica e DPV com os eletrodos GPU, PC e CG.

Eletrodos	VC		DPV	
	E_p V vs ECS	I_p μA	E_p V vs ECS	I_p μA
GPU	1,16	7,21	1,11	28,62
PC	1,28	0,40	1,10	10,14
CG	1,29	0,57	-	-

3.2.1.2. Variação da velocidade de varredura – voltametria cíclica

O experimento de variação da velocidade de varredura foi realizado, no intervalo de 10 a 200 $mV s^{-1}$ (oitos pontos de diferentes velocidades), para avaliar o grau de reversibilidade da reação e natureza do transporte de material eletroativo para a superfície do eletrodo.

Na Figura 28 são apresentados alguns voltamogramas cíclicos obtidos em uma solução de $2,11 \times 10^{-4} mol L^{-1}$ do diuron em solução de K_2HPO_4/KH_2PO_4 ($0,1 mol L^{-1}$), pH 1, para diferentes velocidades de varredura. A Tabela 16 apresenta as correntes e os potenciais do pico de oxidação do diuron obtidos com a variação da velocidade de varredura.

Com o aumento da velocidade de varredura há um aumento da corrente de pico e também da corrente capacitiva com uma diminuição na definição do pico, bem como um deslocamento para potenciais mais anódicos.

No intervalo de variação de velocidades estudado, verificou-se que a oxidação do diuron apresenta características de processo irreversível, o que pode ser constatado pela ausência do pico na varredura reversa, pelo deslocamento do potencial do pico de oxidação e pela não linearidade entre a corrente e velocidade de varredura.

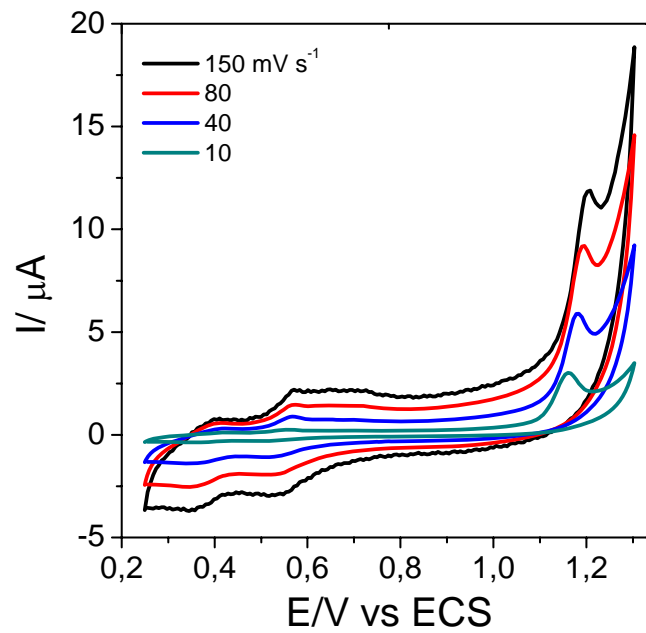


FIGURA 28: Voltamogramas cíclicos do diuron ($2,11 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pH 1, com diferentes velocidades de varredura (mV s^{-1}).

TABELA 16: Correntes e potenciais do pico de oxidação do diuron em função da velocidade de varredura, obtidos dos voltamogramas cíclicos da Figura 28.

Velocidades de varredura (mV s^{-1})	Potencial (V vs ECS)	Corrente de pico (μA)
10	1,15	1,56
20	1,16	2,09
40	1,17	2,10
60	1,18	2,18
80	1,19	2,60
100	1,19	2,93
150	1,19	3,00
200	1,20	3,36

A Figura 29 apresenta o comportamento não linear entre a corrente de pico e a raiz da velocidade de varredura (I_p vs $v^{1/2}$, $r^2 = 0,93$), indicando que a etapa determinante da velocidade da oxidação do diuron é controlada pelo processo difusional de acordo com o coeficiente angular da reta do gráfico $\text{Log } I_p$ vs $\text{Log } v$ ($\text{Log } (I_p) = (-0,03 \pm 0,02) + (0,23 \pm 0,02) \times \text{Log } (v)$, $r^2 = 0,91$) (Figura 29 B). De acordo com a literatura, para processos difusionais o coeficiente angular da relação $\text{Log } I_p$ vs $\text{Log } v$ é igual a 0,5 e para processos controlados por adsorção aproxima-se de um (Brett e Brett, 1993).

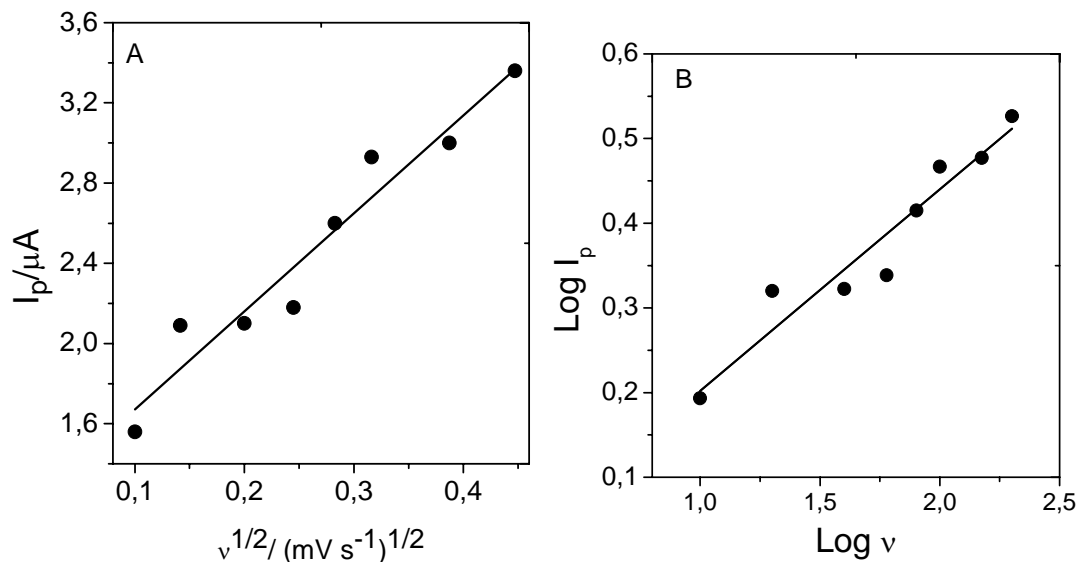


FIGURA 29: Relação entre correntes de pico de oxidação do diuron, obtidos dos voltamogramas cíclicos da Figura 28, e raiz da velocidade de varredura (A) e relação logarítmica entre corrente de pico de oxidação do diuron e velocidade de varredura (B).

3.2.2. Otimização dos parâmetros analíticos e determinação do diuron por DPV em eletrodo de GPU.

Para o desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica, é importante a otimização dos parâmetros que possam influenciar na sensibilidade analítica da técnica. Assim, foi avaliada a resposta voltamétrica em função do

pH da solução e dos parâmetros de varredura (incremento do potencial, amplitude de pulso) e a avaliação do uso do H_2SO_4 como eletrólito suporte e sua comparação com o $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$.

3.2.2.1. Variação do pH do meio

Inicialmente, comparou-se as técnicas de Voltametria de Pulso Diferencial e Onda Quadrada para a determinação do diuron e verificou-se uma melhor sensibilidade e reprodutibilidade dos voltamogramas para a DPV. Assim, utilizou-se a DPV nos estudos e análises do diuron com o eletrodo de GPU neste trabalho.

A Figura 30 apresenta a influência do pH da solução na resposta voltamétrica do diuron em $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$.

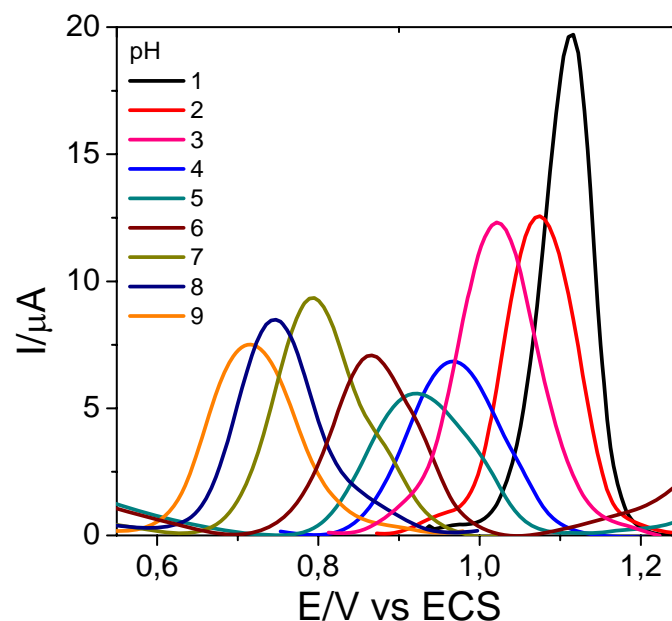


FIGURA 30: Voltamogramas de Pulso Diferencial do diuron ($4,21 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes valores de pH, v : $12 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a : 50 mV e ΔE_s : 6 mV .

Com o aumento do pH da solução ocorre o deslocamento do pico de oxidação do diuron para potenciais menos positivos e uma diminuição da corrente de pico com o aumento do pH, o que indica que a transferência eletrônica é dependente do pH do meio. A Figura 31 apresenta a relação entre pH e potencial e corrente de pico de oxidação do diuron.

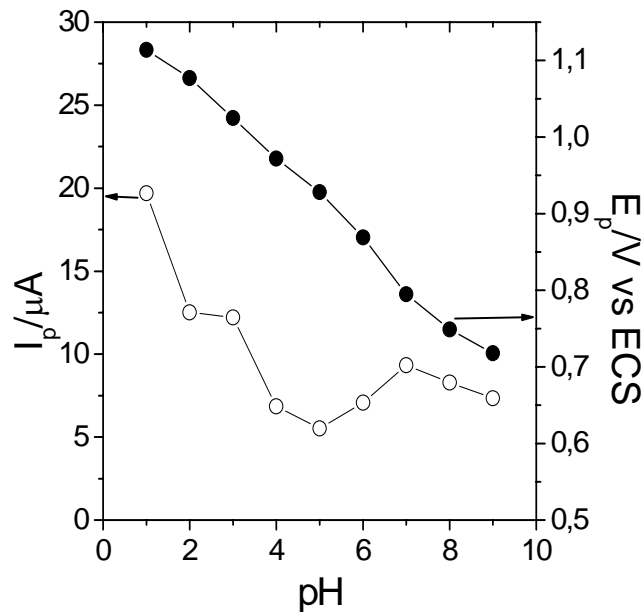


FIGURA 31: Variação da corrente e potencial de pico de oxidação do diuron em função do pH obtidos dos voltamogramas de pulso diferencial apresentados na Figura 30.

O pH de trabalho escolhido para o diuron foi pH 1 por apresentar uma intensidade de corrente de pico maior e melhor perfil voltamétrico (Figura 31).

Utilizando a Equação de Nernst (Equação 20), pode-se obter a relação de prótons e elétrons envolvidos na reação do eletrodo.

$$E/E^0 = (RT/nF) \text{Ln } a_{H^+} \quad 20$$

onde R é a constante dos gases, T é a temperatura, F é a constante de Faraday. De forma simplificada, a equação 20 pode ser escrita como:

$$\Delta E/\Delta \text{pH} = 0,0592Y/n$$

21

sendo Y o número de prótons da reação. Assim o valor de Y/n encontrado é de 0,83, portanto há o mesmo número de prótons e elétrons envolvidos na reação, o mesmo obtido por Polcaro *et al.* (2004).

3.2.2.2. Otimização dos parâmetros de varredura – DPV

O incremento de varredura foi variado de 1 a 25 mV, proporcionando uma variação de velocidade de varredura de 2 a 50 mV s⁻¹. A Figura 32A apresenta os voltamogramas resultantes da variação do incremento e a Figura 32B as variações das correntes e potenciais do pico de oxidação do diuron.

Verifica-se nos voltamogramas um aumento da corrente capacitiva com o aumento da velocidade. Esse comportamento deve-se ao fato que com maior velocidade de varredura o tempo necessário para que ocorra a reação na superfície do eletrodo é menor, aumentando a corrente capacitiva.

Na Figura 32B verifica-se um aumento da corrente de pico com o aumento da velocidade mas também uma maior deformação do pico. O potencial deslocou-se levemente para mais anódico. Selecionou-se, portanto, o incremento de 6 mV, equivalente a uma velocidade de 12 mV s⁻¹, pois apresentou um melhor compromisso entre a corrente de pico e a sua melhor definição, devido ao efeito da corrente capacitiva.

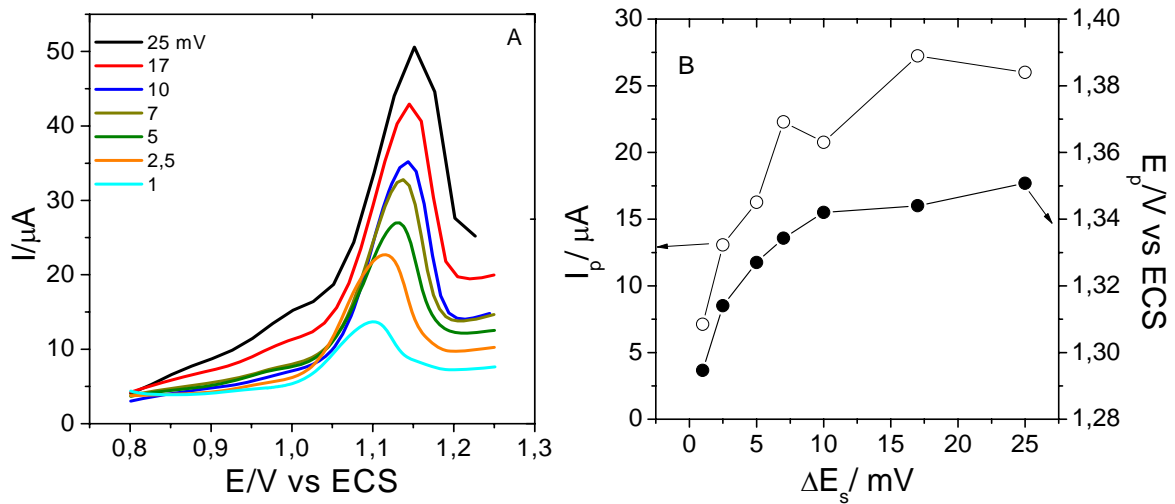


FIGURA 32: A) Voltamogramas de Pulso Diferencial do diuron ($4,21 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pH 1, α : 50 mV e ΔE_s variando de 1 a 25 mV. B) Resposta da corrente e potencial de pico de oxidação do diuron em função do incremento de potencial de varredura.

A Figura 33 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com a variação da amplitude de pulso de 10 a 100 mV. Da mesma forma que para a variação do incremento de potencial, observa-se um aumento da corrente de pico juntamente com o aumento da corrente capacitiva e um deslocamento do potencial de pico, neste caso, para potenciais menores. Foi selecionado a amplitude de 80 mV para as análises seguintes.

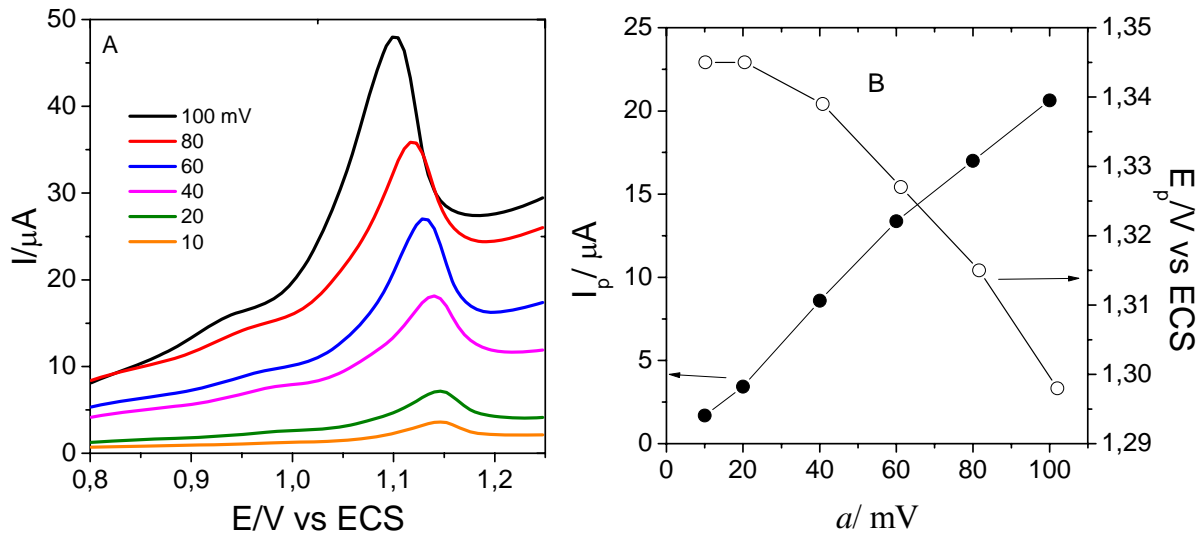


FIGURA 33: A) Voltamogramas de Pulso Diferencial do diuron (4.21×10^{-5} mol L⁻¹) em solução de K₂HPO₄/KH₂PO₄ (0,1 mol L⁻¹), pH 1, ν : 12 mV s⁻¹, a : variando entre 10 a 100 mV e ΔE_s : 6 mV. B) Resposta da corrente e potencial de pico de oxidação do diuron em função da amplitude do pulso.

Foi avaliado também a aplicação de um potencial de acumulação (E_{ac}) por um determinado tempo (t_{ac}), mas que não resultou em aumento da intensidade de corrente do pico de oxidação do diuron.

3.2.2.3. Comparação da resposta em meio ácido com K₂HPO₄/KH₂PO₄ e H₂SO₄ como eletrólitos

Com intuito de facilitar a preparação das amostras para as medidas eletroanalíticas em solos e a obtenção das isothermas de adsorção do diuron nos solos, foi realizada uma comparação entre a solução de K₂HPO₄/KH₂PO₄ (0,1 mol L⁻¹), acidificada com a adição de ácido sulfúrico até pH 1, e uma solução de H₂SO₄, pH 1. A Figura 34 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial dessas duas soluções, para uma concentração de $4,21 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de diuron. Os voltamogramas são muito semelhantes apenas com uma corrente de pico um pouco maior para o H₂SO₄ utilizado como eletrólito suporte e um pequeno deslocamento do potencial do pico. Desta forma, nas medidas com amostras de

solos será utilizado apenas o H_2SO_4 para ajustar o pH da amostra e como função de eletrólito suporte.

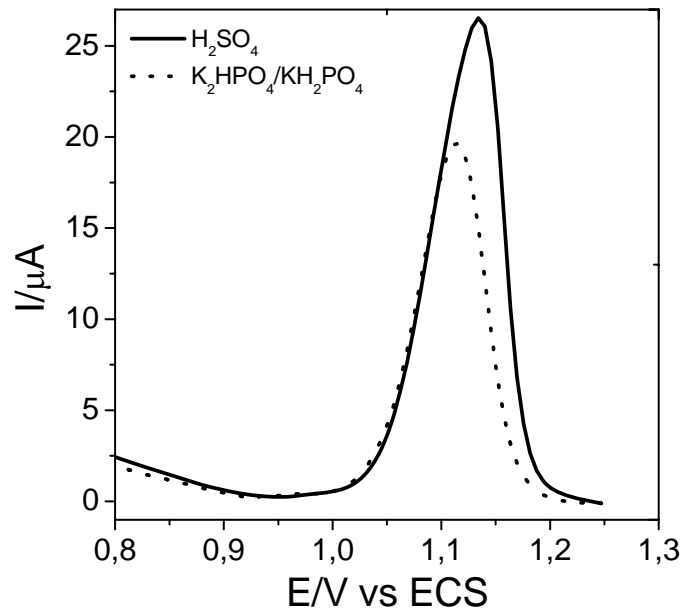


FIGURA 34: Voltamograma de pulso diferencial do diuron ($4,21 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em solução $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e ácido sulfúrico, ambos em pH 1, v : 12 mV s^{-1} , a : 80 mV e ΔE_s : 6 mV .

3.2.3. Resposta do eletrodo compósito GPU em função da renovação da superfície

Foram utilizados ao todo 15 eletrodos de GPU e para ter um melhor controle e para caracterização eletroquímica destes eletrodos foram efetuadas voltametria cíclica em soluções de ferrocianeto de potássio $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Somente os eletrodos que tiveram um desvio na corrente de pico das sucessivas varreduras cíclicas abaixo de 10 % foram utilizados nas análises.

Conforme ocorre a limpeza dos eletrodos em lixas, o mesmo desgasta e o comprimento do tarugo de GPU diminui, assim foram realizadas medidas na mesma solução de diuron, para um mesmo eletrodo de GPU em

diversos comprimentos do tarugo de GPU, para analisar se a própria resistência do tarugo, devido ao seu tamanho, influenciava nas medidas eletroanalíticas. A Figura 35 mostra a relação entre a corrente do pico de oxidação do diuron e o comprimento do eletrodo, assim como, para uma melhor visualização, há um esquema do eletrodo acima da Figura referente ao tamanho do eletrodo onde foram realizadas as medidas. Observa-se uma variação de 6,8 % entre as 7 medidas realizadas, que é natural e provavelmente devido à variação da área do eletrodo pelo processo de limpeza. Não há uma tendência clara da influência do tamanho do eletrodo na resposta voltamétrica.

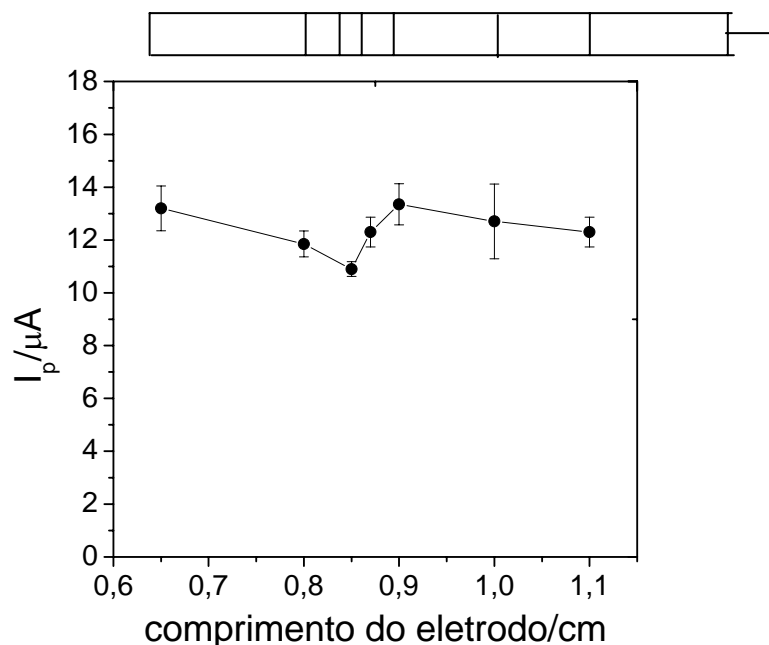


FIGURA 35: Variação da corrente de pico de oxidação do diuron em função do tamanho do tarugo do eletrodo de GPU devido a limpeza e renovação da superfície com lixa.

Para avaliar a homogeneidade dos eletrodos de GPU foi feita uma tomografia de raios X de um dos eletrodos de GPU utilizados, bem como do eletrodo de pasta de carbono utilizado na comparação dos eletrodos de carbono (Seção 3.2.1.1). A Figura 36 apresenta imagens dos eletrodos de GPU. O

objetivo de avaliar três alturas no eixo x é avaliar a quão homogêneo o tarugo de GPU é.

Os pontos mais claros nas tomografias são os grãos de grafite nos eletrodos, ou seja, os pontos que atenuam mais, sendo os mais compactos, e os pontos que atenuam menos, ou seja, mais escuros, são os espaços existentes na estrutura. O tarugo de GPU é a circunferência mais interna entre elas, a circunferência mais externa é a parede da seringa de insulina e a circunferência entre as duas outras, é a resina utilizada para construção do eletrodo. Observa-se que o corte do eixo y e z apresentam uma homogeneização do eletrodo, assim como os diversos cortes no eixo x, ou seja, ao longo do comprimento do tarugo de GPU há a presença de alguns aglomerados de grafite (pontos mais claros).

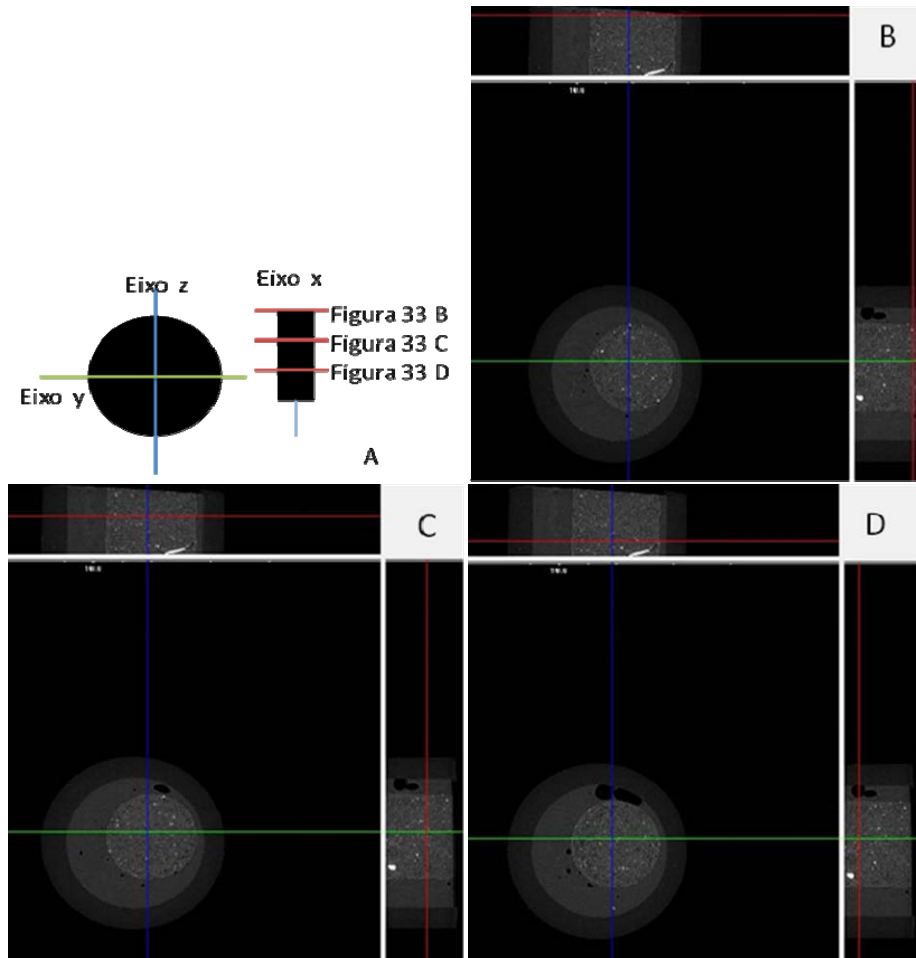


FIGURA 36: Seções tomográficas do eletrodo composto GPU, obtidas com um microtomógrafo SkyScan, modelo 1172, tensão da fonte 59 kV, corrente da fonte 167 μm , resolução 5 μm .

A Figura 37 apresenta as imagens do eletrodo de PC e, assim com o GPU, foram realizados cortes no eixo x, y e z e o eletrodo de PC apresentou ao longo de seu comprimento homogeneidade e alguns aglomerados do grafite (pontos mais claros), semelhante ao eletrodo de GPU. Nas imagens do PC pode-se observar uma interferência do contato elétrico do eletrodo, o qual causou uma distorção na imagem próxima a ele, devido a sua alta atenuação.

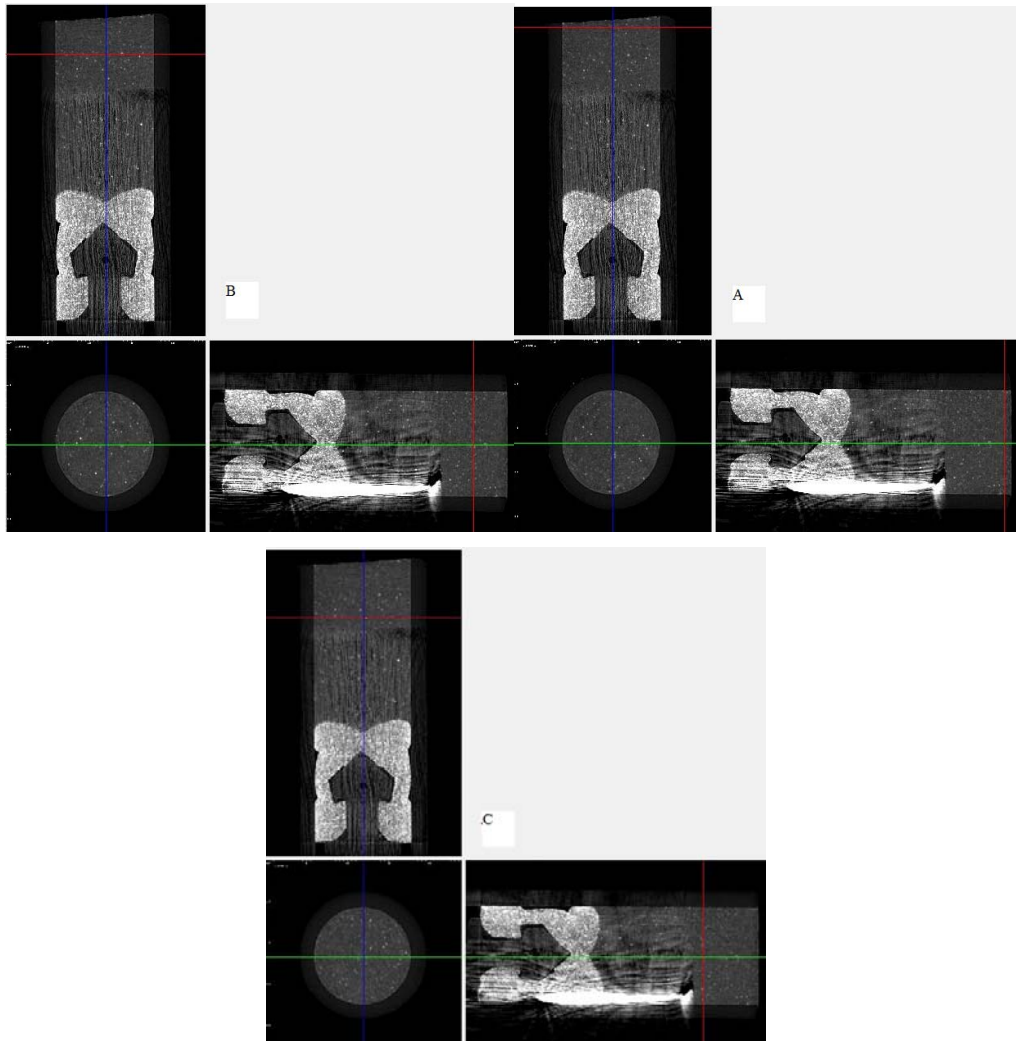


FIGURA 37: Seções tomográficas do eletrodo de pasta de carbono, obtidos com um microtomógrafo SkyScan, modelo 1172, tensão da fonte: 59 kV, corrente da fonte: 167 μm , resolução 7,5 μm

3.2.4. Avaliação da eletroatividade de produtos de fotodegradação do diuron

Com objetivo de avaliar possíveis interferências na determinação eletroanalítica do diuron por produtos de degradação, foi realizado o estudo de fotólise do diuron em soluções com pH 1 e 5,7, e analisadas por DPV e espectroscopia UV-vísivel. A Figura 38 apresenta os voltamogramas e espectros dessas soluções. Ao todo o tempo de irradiação de luz UV foi de duas horas e as

alíquotas analisadas foram de 15 em 15 minutos para a solução com pH 1 e de 30 em 30 minutos para a solução com pH 5,7, porém a Figura 38 apresenta apenas alguns dos resultados obtidos para melhor visualização.

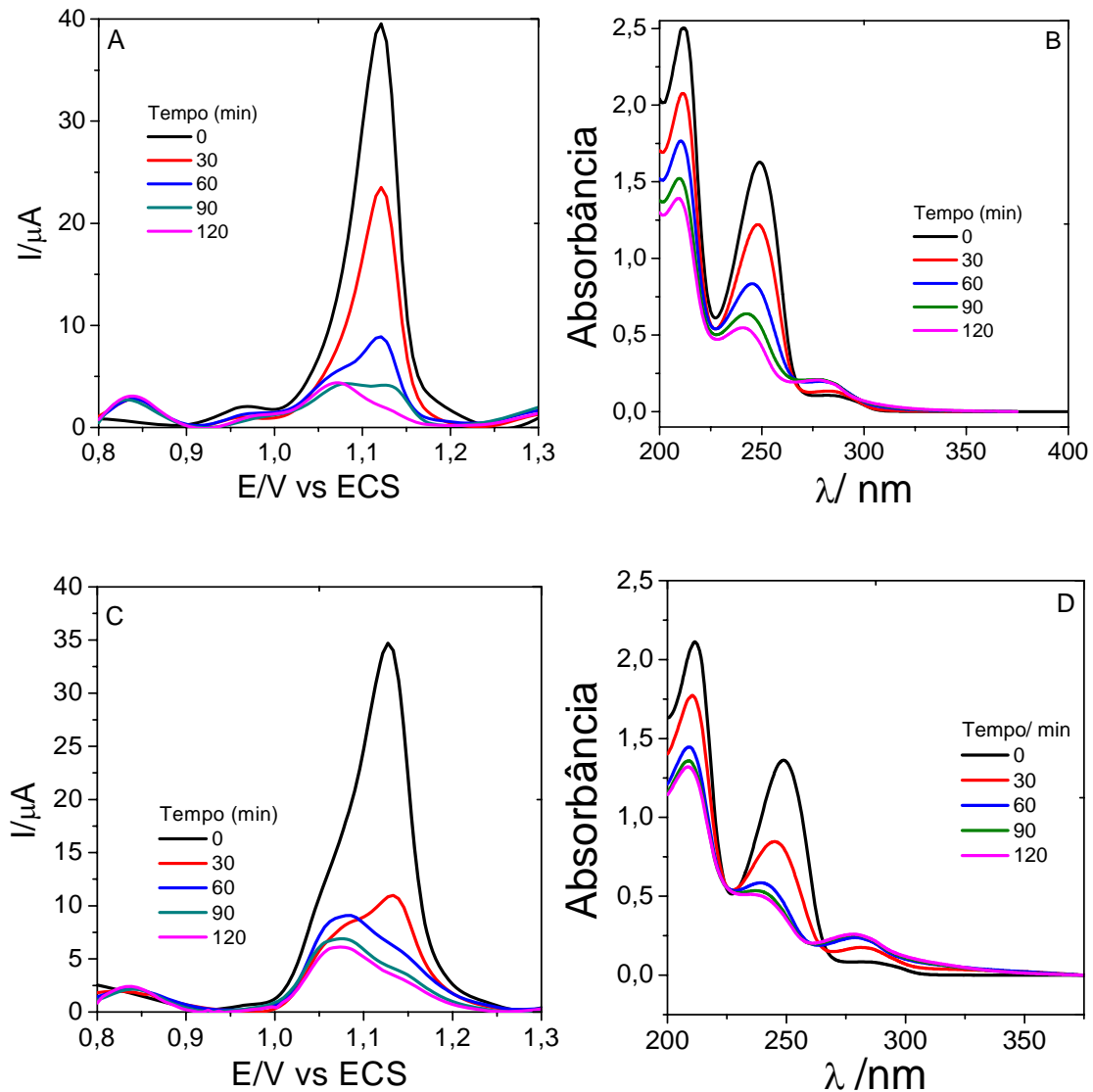


FIGURA 38: Voltamogramas de pulso diferencial do diuron em diversos tempos de irradiação (0, 30, 90 e 120 min), em pH 1 (A) e pH 5,7 (C) e espectros de absorção UV-visível do diuron em diversos tempos de irradiação, em pH 1 (B) e pH 5,7 (D). [diuron] : $8,42 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, a : 80 mV, ΔE_s : 6 mV, v : 12 mV s⁻¹

É evidente que, tanto pelos voltamogramas como pelos espectros UV-visível, na solução de pH 1 ocorreu uma degradação mais lenta do diuron do

que na solução de pH 5,7. Observa-se o aparecimento de produto de degradação eletroativo no potencial de 0,84 V *vs* ECS, independente do pH da solução irradiadas e nos espectros UV-visível com bandas próximas a 280 nm.

Visto que o potencial de 0,84 V *vs* ECS é um potencial que não interfere no potencial de oxidação do diuron, não há interferentes de produtos de degradação eletroativos na determinação do diuron por DPV.

O pico dos voltamogramas de pulso diferencial de ambas soluções irradiadas próximo a 1,05 V *vs* ECS não é referente ao diuron e sim a uma possível contaminação do grafite com o qual foi confeccionado os eletrodos de GPU e, como não é o objetivo do trabalho desenvolver uma metodologia para determinação de traços de diuron, essa contaminação não influenciará nos resultados futuros.

Com esses resultados pode-se encontrar a ordem da reação de degradação do diuron, construindo um gráfico de $\ln C/C_0$ *vs* tempo para testar se a reação de degradação do diuron é de primeira ordem (Figura 39). Pela construção do gráfico, observa-se que a degradação do diuron (fotólise) é uma reação de primeira ordem. A constante de velocidade de reação de cada solução (pH 1 e 5,7) e para cada análise (DPV e Espectroscopia UV-vis) são apresentadas na Tabela 17.

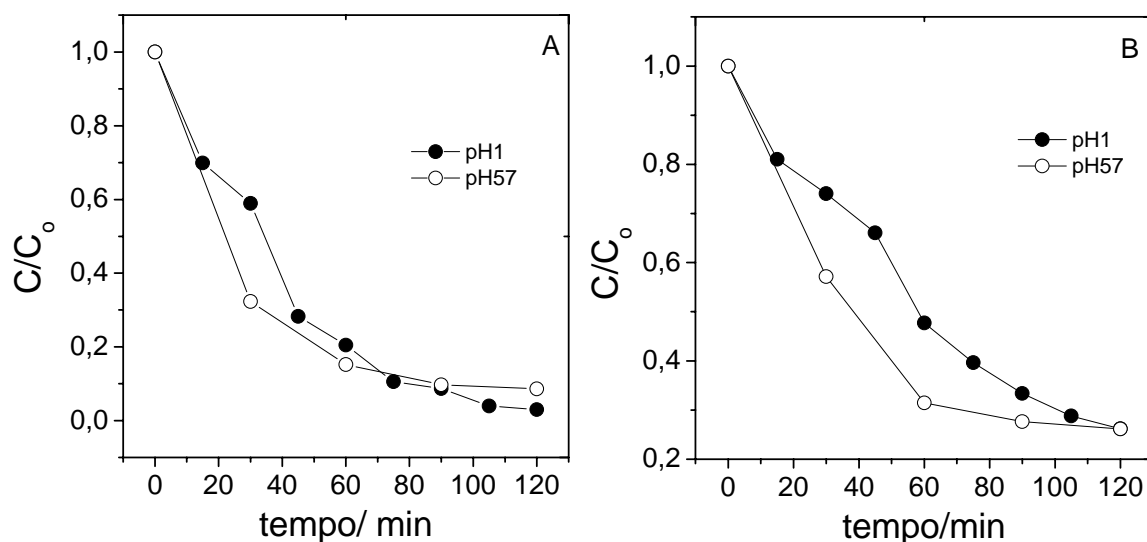


FIGURA 39: Decaimento da concentração do diuron medido por DPV (A) e UV-visível (B) após irradiação com lâmpada de ultravioleta, obtidos dos voltamogramas e espectros da Figura 38.

Malato *et al.*, (2002) apresentaram uma constante de velocidade de degradação do diuron, com amostras expostas somente a luz solar, de $-0,092 \text{ min}^{-1}$. Esse valor elevado da constante é devido ao uso de um catalisador, TiO_2 . Esses mesmos autores apresentaram que a reação de degradação do diuron era uma reação de primeira ordem.

TABELA 17: Constantes de velocidade da fotólise, k , (min^{-1}) do diuron.

Solução	k/min^{-1} DPV	k/min^{-1} UV-vis
pH 1	$-0,030 \pm 0,001$	$-0,012 \pm 0,0005$
pH 5,7	$-0,020 \pm 0,004$	$-0,011 \pm 0,003$

Os resultados encontrados estão de acordo com os encontrados por Salvestrini *et al.* (2002) que estudaram a relação entre a constante de velocidade de fotólise do diuron com o pH da solução e verificaram que em $\text{pH} < 2$ e $\text{pH} > 12$ a constante de velocidade é muito maior que para os valores intermediários

de pH, sugerindo uma catálise eficiente dos íons hidrogênio em pH mais baixos e do íons hidróxidos em pH mais elevados.

3.2.5. Curva analítica do diuron

Após estabelecidas as melhores condições para a determinação do diuron por DPV (pH 1, $v = 12 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 80 \text{ mV}$ e $\Delta E_s: 6 \text{ mV}$) e avaliado o potencial de interferência dos produtos de fotodegradação, curvas analíticas por adição padrão do diuron foram obtidas em solução do eletrólito suporte (solução de H_2SO_4). Na Figura 40A são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o diuron. Observa-se que a intensidade de corrente de pico aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração e que não ocorre deslocamento nos potenciais com as adições. A contaminação do grafite em potencial próximo a 1,05 V vs ECS também pode ser observada.

A curva analítica no eletrólito suporte é apresentada na Figura 40B, onde verifica-se duas regiões de linearidade, a primeira de 0 a $4,62 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a segunda de $4,62 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $8,49 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

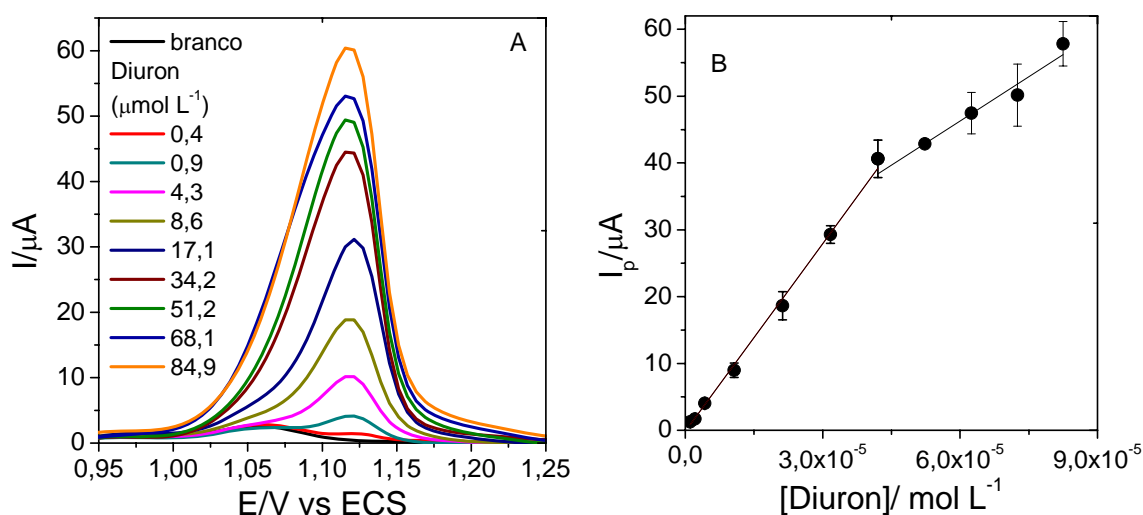


FIGURA 40: A) Voltamogramas de pulso diferencial do diuron em solução de ácido sulfúrico, pH 1, $a = 80 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$. B) Relação da concentração do diuron e da corrente de pico.

As equações das retas, bem como os coeficientes de determinação (r^2), são apresentados na Tabela 18. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do diuron foram calculados utilizando-se a inclinação da primeira região linear.

TABELA 18: Equações das duas regiões lineares obtidas da curva analítica do diuron por DPV.

Curva	Equações	r^2
Primeira reta	$y = 1,98 \times 10^{-6} + 0,44x$	0,95
Segunda reta	$y = 1,49 \times 10^{-7} + 0,94x$	0,99

O desvio padrão da média de 10 brancos (Sb), o coeficiente angular da reta da primeira região linear (S), os limites de detecção e quantificação, os valores médios de 10 medidas em um mesmo dia (intra-day) e em 6 dias consecutivos (inter-day) são apresentados na Tabela 19.

TABELA 19: Resultados estatísticos dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), repetibilidade (intra-day) e precisão intermediária (inter-day). Sb: desvio padrão do branco e S: coeficiente angular da primeira região linear.

Parâmetros	Resultados
Sb (μA)	0,29
S (A/ mol L^{-1})	0,94
LD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,22
LQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,72
Intra-day (%)¹	4,07
Inter-day (%)²	5,64

1: $n = 10$, 2: $n = 6$

O limite de detecção do diuron nessa técnica é apropriado para a finalidade do projeto, o qual é a obtenção de isotermas de adsorção em solo. O valor do limite de detecção encontrado foi um pouco menor do encontrado por Chicharro *et al.*, 2004, utilizando detecção eletroquímica em cromatografia ($0,93 \mu\text{g mL}^{-1}$), com um disco de carbono como eletrodo de trabalho e uma solução com pH 6.

As variações intra-day e inter-day obtidas são relativamente elevadas (consideradas aceitáveis até 5 %), porém, para um eletrodo no qual exige limpeza mecânica, essas variações são aceitáveis e comparáveis a já obtidas por outros trabalhos utilizando eletrodos do mesmo tipo (Toledo *et al.* 2007; Andrade, 2008).

Curvas analíticas do diuron nas soluções dos quatro solos estudados foram obtidas para verificar o efeito de interferências da matriz solo na resposta voltamétrica do diuron. A Figura 41 apresenta os voltamogramas de nove adições e do branco para cada solo. Verifica-se que não houve deslocamentos consideráveis dos potenciais de oxidação do diuron entre os quatro solos (C1= +1,12, M1= +1,12, C2= +1,11, M2= +1,10 V *vs* ECS) e também com as adições. Os solos argilosos (M2 e C2) apresentaram voltamogramas um pouco mais “largos” comparados com os solos arenosos (M1 e C1).

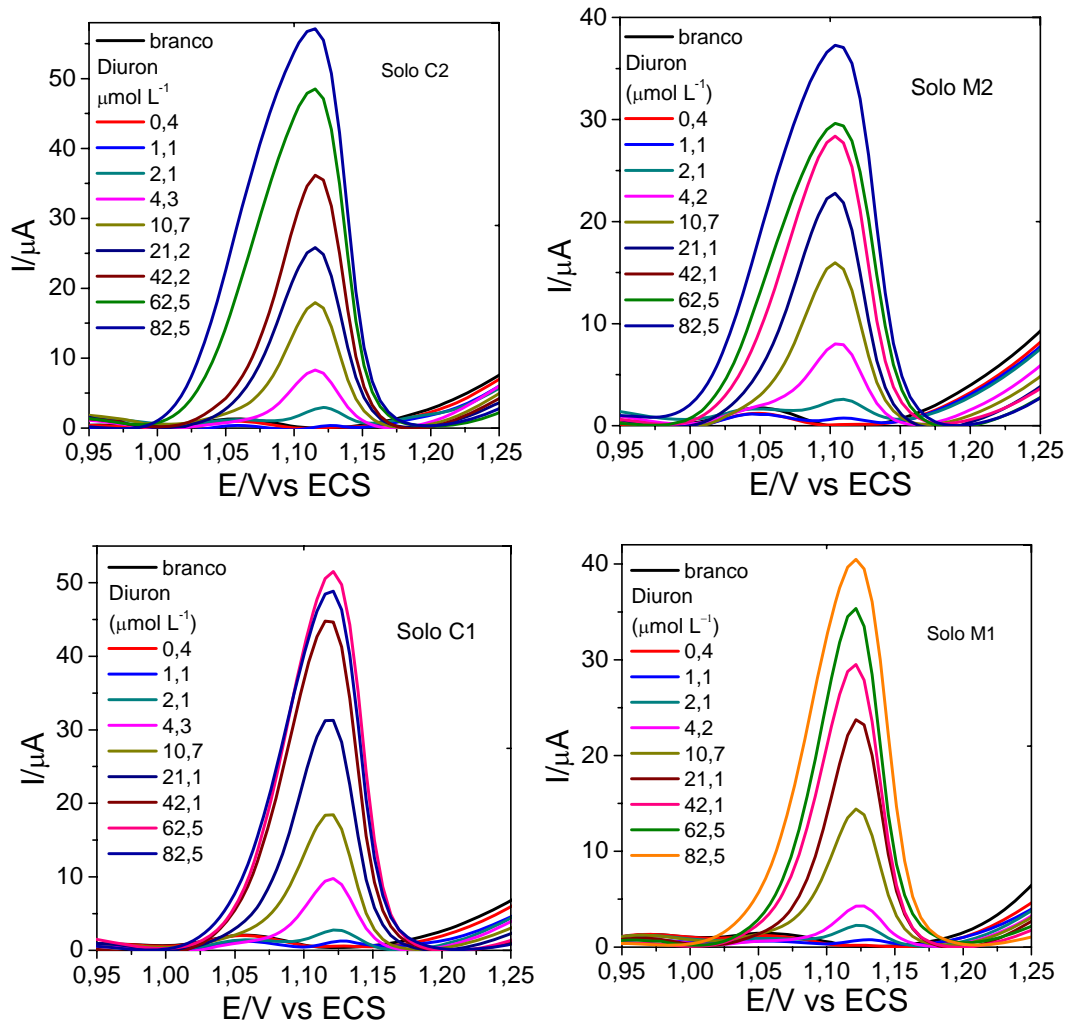


FIGURA 41: Voltamogramas de pulso diferencial do diuron em solução de solo, pH 1, $a = 80 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $v = 12 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 42 apresenta as curvas analíticas do diuron em solução do solo e em ácido sulfúrico, ambos em pH 1. Assim como para a solução de ácido sulfúrico, o comportamento da corrente com a concentração do diuron nas soluções de solo apresentou duas regiões lineares. Na Tabela 20 são apresentadas as equações da primeira região linear das curvas analíticas do diuron em solo, os coeficientes de determinação (r^2) e os percentuais de recuperação de amostras fortificadas com $2,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de diuron.

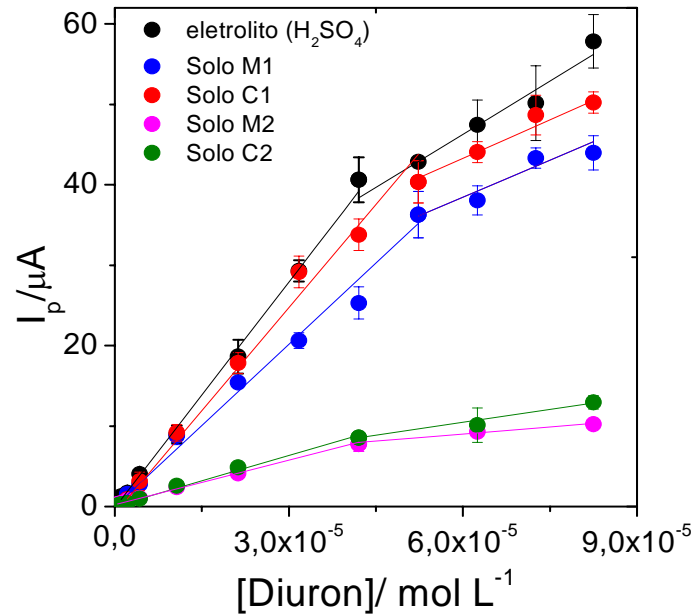


FIGURA 42: Curvas analíticas do diuron em eletrólito suporte (H_2SO_4) e nos solos arenosos (1) e argilosos (2) sob de cana-de-açúcar e mata nativa, pH1, por DPV (Voltamogramas das Figuras 40 e 41).

TABELA 20: Regressões lineares da primeira região linear das curvas analíticas do diuron em solução de solo e as recuperações obtidas em amostras fortificadas. $[\text{diuron}] = 2,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($5\mu\text{g mL}^{-1}$).

Solos	Equação	R^2	Recuperação
C1	$y = -8,96 \times 10^{-7} + 0,854x$	0,99	99 %
M1	$y = -1,23 \times 10^{-8} + 0,673x$	0,99	98 %
C2	$y = 5,21 \times 10^{-8} + 0,209x$	0,99	94 %
M2	$y = 2,25 \times 10^{-7} + 0,185x$	0,99	95 %

1: arenoso; 2: argiloso; C: cana; M: mata

Os valores das recuperações do diuron encontrados foram muito bons (acima de 90%) e semelhantes aos obtidos por outros autores (Mughari *et al.*, 2007; Queiroz *et al.*, 2007; Field *et al.*, 1997). As maiores recuperações foram obtidos para o solo mais arenoso e as menores para o solo argiloso,

provavelmente devido à uma maior presença de colóides de argila e matéria orgânica na solução do solo.

Observa-se que há uma perda de sensibilidade nas curvas analíticas das soluções de solo em relação à solução de ácido sulfúrico. Nas equações das curvas analíticas do solo, esse comportamento fica mais evidente quando comparados os coeficientes angulares da curva (b). É evidente que o solo mais argiloso (2) tem uma carga maior de interferentes, causando uma maior perda de sensibilidade e comparativamente ao eletrólito puro e solo arenoso (1).

Algumas características dos solos podem ser relacionadas com a perda de sensibilidade. De modo geral, a quantificação do grau de associação entre duas variáveis é feita pelos chamados coeficientes de associação ou correlação. Essas medidas descrevem, por meio de um único número, a associação (dependência) entre duas variáveis. Esses coeficientes usualmente variam entre +1 e -1 e a proximidade de 0 indica falta de associação. Existem muitos tipos de associações possíveis e neste trabalho será utilizada uma relação mais simples, que é a linear, ou seja, o coeficiente de Pearson (r).

Na Tabela 21 são apresentados os valores do coeficiente de correlação (r) entre o coeficiente angular (b) da curva analítica da primeira região linear dos solos, teor de M.O. e carbono (C), teor de argila (ARG), CTC, pH dos solos, assim como, o índice de humificação da fluorescência induzida por laser (ACF/C), índice de humificação Milori, o índice de humificação de Kalbitz (I_{470}/I_{350}) e o índice de humificação de Zsolnay (A_4/A_1).

TABELA 21: Coeficiente de correlação entre o coeficiente angular das curvas analíticas dos solos e algumas características dos solos para o diuron.

Características dos solos	r
pH	-0,59
C (g dm⁻³)	-0,97
M.O. (g dm⁻³)	-0,96
CTC (mmol_c dm⁻³)	-0,97
Argila (%)	-0,99
ACF/C	+0,80
I₄₇₀/I₃₅₀	+0,73
A₄/A₁	+0,74
Milori	+0,41

Observa-se as maiores correlações de forma inversa (negativa) entre o coeficiente angular das curvas analíticas dos solos e os teores de M.O., carbono, argila e CTC e pH e, uma correlação positiva entre os coeficientes e os quatro índices de humificação citados. Os coeficientes de correlação diferenciam-se nos valores, e quanto maior o valor de r, maior a relação e importância entre a característica dos solos e a perda ou não de sensibilidade. As características que mais influenciam na perda de sensibilidade é o teor de C e a argila e, o pH o que menos influência.

Assim, quanto maior os coeficientes correlação negativos, maior a perda de sensibilidade, pois possivelmente há uma pequena parte no pesticida adicionado na solução que permanece retido nas partículas em suspensão (M.O., C, CTC e argila). Já em relação aos índices de humificação, quanto maior a humificação da M.O. dos solos, menor é a perda, assim, quanto mais humificado a M.O., maior probabilidade de existência de moléculas mais complexas e maiores, sendo separadas anteriormente ao acréscimo de pesticida em solução por filtração e, quanto mais humificado o solo, há a presença de

menor quantidade de M.O. dissolvida em solução do solo e assim, menor será a adsorção do pesticida adicionado posteriormente.

3.2.6. Isotermas de adsorção do diuron nos solos

Foram obtidos isotermas de adsorção do diuron nos quatro solos, com concentrações variando de 0 a $8,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (0 a $20 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$) utilizando a DPV e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para a quantificação da concentração das amostras no equilíbrio. As medidas foram realizadas em triplicatas. Para determinar as concentrações das soluções das amostras por DPV, foram utilizadas equações exponenciais ajustadas nas curvas analíticas dos solos (Figura 42). Para o HPLC foram construídas curvas analíticas do diuron nos solos e em água ultrapura (sistema Mili-Q), com concentração do diuron variando entre 0 e $8,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 43 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial da amostras de solo após o equilíbrio (C_e) utilizadas para a obtenção das isotermas de adsorção do diuron nos quatro solos. Observa-se que não houve mudanças significativas na forma dos voltamogramas das amostras das isotermas comparados aos voltamogramas das curvas analíticas dos solos, assim como o potencial do pico de oxidação do diuron.

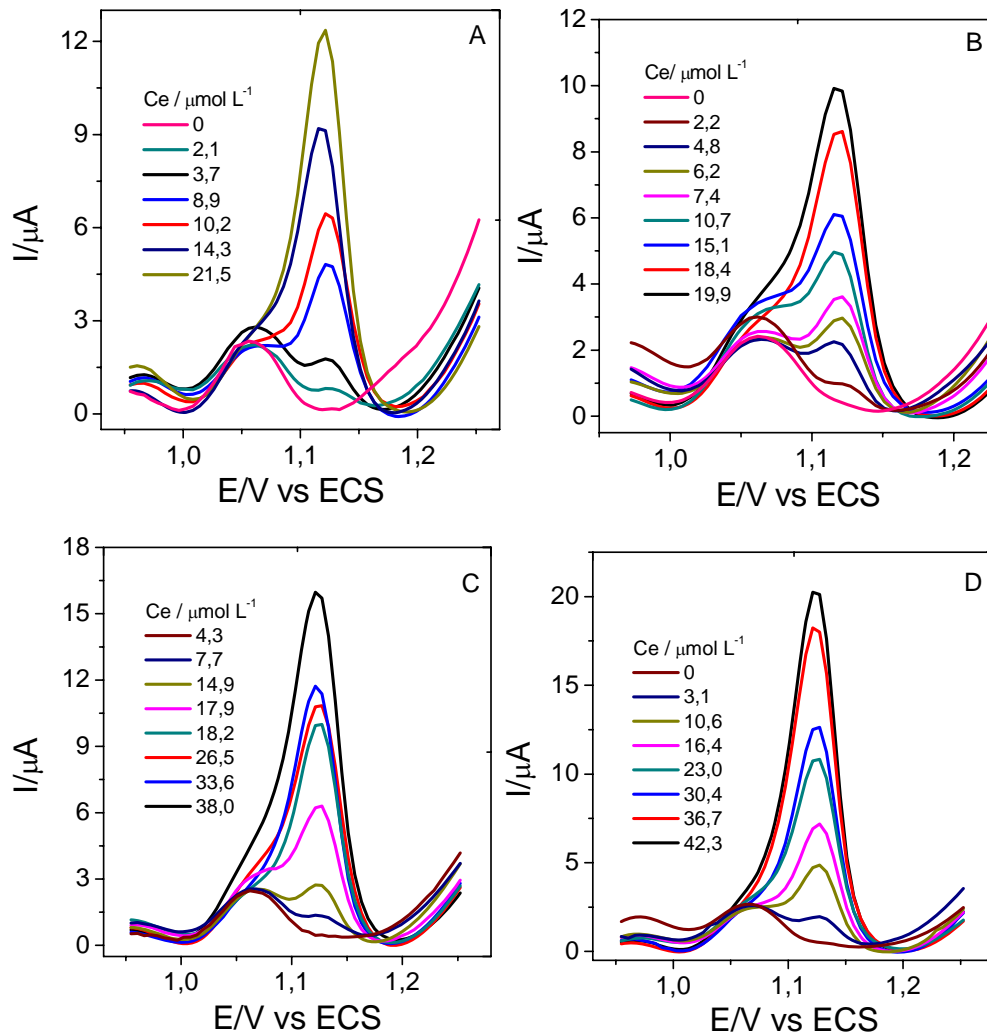


FIGURA 43: Voltamogramas de pulso diferencial das amostras das isotermas de diuron (Ce) para os quatro solos, pH 1, $a = 80 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $\nu = 12 \text{ mV s}^{-1}$. A: solo C2; B: solo M2, C: solo C1; D: solo M1.

Na Figura 44 são apresentados os cromatogramas das amostras de solo após o equilíbrio (B, C, D e E) utilizadas para a obtenção das isotermas de adsorção dos solos e da curva analítica do diuron em água (A). Observa-se que há uma pequena mudança no tempo de retenção dos picos nas amostras das isotermas, comparado com os tempos de retenção do diuron em água. Esse comportamento é devido à influência da matriz solo nas soluções. A área do pico aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração do diuron em solução.

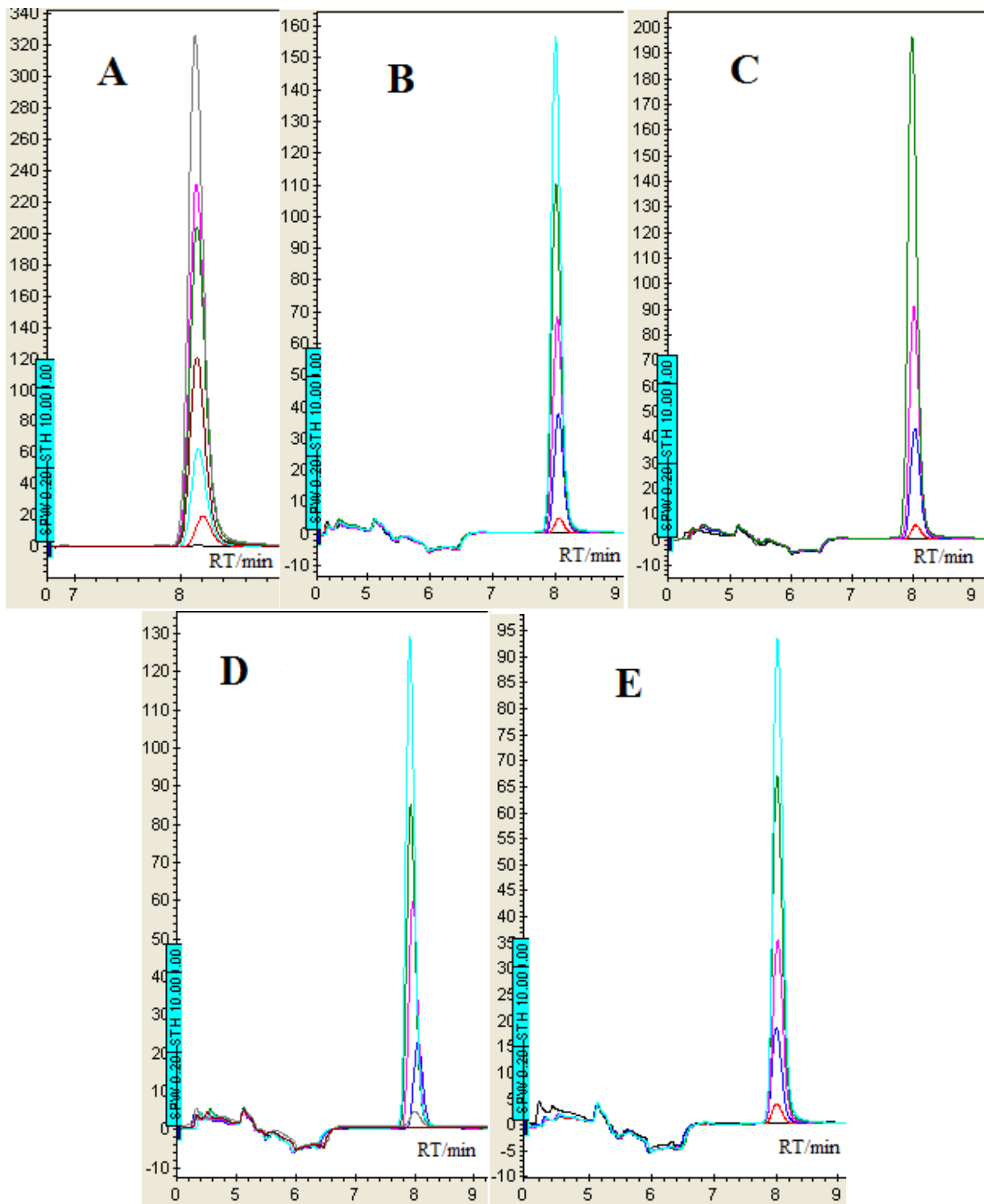


FIGURA 44: Cromatogramas do diuron em HPLC em água ultrapurae nas soluções de solo. Coluna C18, fase móvel metanol:água (80/20 v/v), fluxo 0,5 mL min⁻¹, detecção em 248 nm. A: água ultrapura; B: amostras solo C1; C: amostras solo M1; D: amostras solo M2; E: amostras solo C2.

A Figura 45 apresenta as isotermas de Freundlich do diuron por DPV(A) e HPLC (B) e as isotermas lineares por DPV (C) e por HPLC (D). A Tabela 22 apresenta os valores de K_F e $1/n$ (Equação 7) para diuron nos quatros solos.

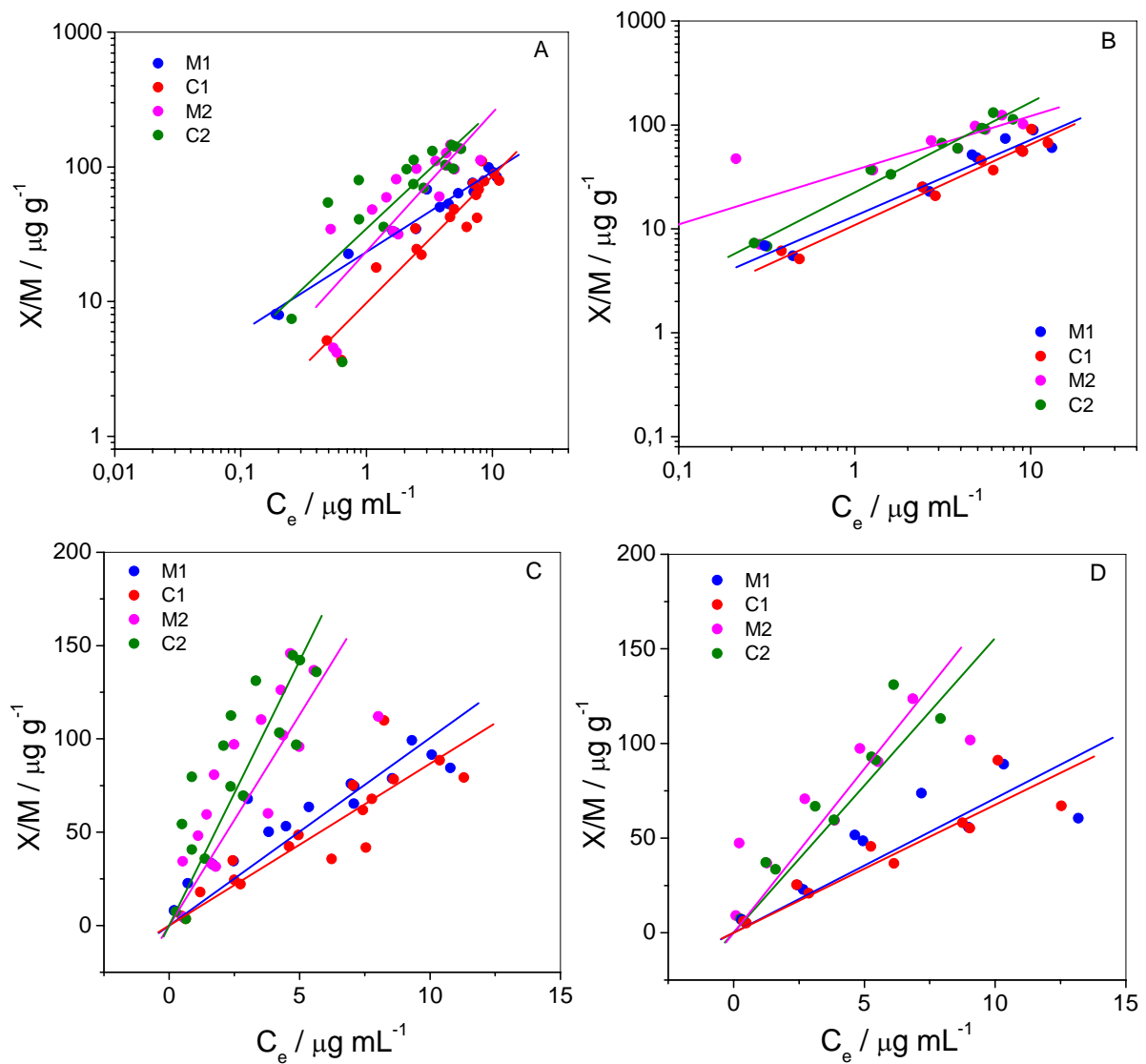


FIGURA 45: Isotermas de Freundlich do diuron nos quatro solos por DPV (A), HPLC (B) e isotermas lineares por DPV (C) e por HPLC (D).

TABELA 22: Coeficiente de Freundlich (K_F) e parâmetro de ajuste a linearidade ($1/n$) para o diuron em DPV e HPLC.

Solos	DPV		HPLC	
	K_F	$1/n$	K_F	$1/n$
C1	23,4	0,59	10,89	0,78
M1	9,8	0,94	13,29	0,73
C2	34,8	0,88	22,41	0,87
M2	23,7	1,03	36,73	0,52

1: franco-arenoso; 2: franco-argiloso; C: cana; M: mata

Os valores obtidos de $1/n$ são, na maioria, próximos a 1 e as isotermas do diuron são do tipo C (Figura 46), as quais correspondem a uma constante de partição entre o soluto no seio da solução e no substrato. Condições favoráveis para isotermas do tipo C são substratos porosos com moléculas flexíveis, regiões com diferentes níveis de solubilidade para o soluto e afinidade maior para o soluto do que para o solvente permitindo uma fácil penetração no substrato. Essas condições podem ocorrer com compostos hidrofóbicos em matéria orgânica de solos e sedimentos (Calvet, 1989). A maioria dos estudos realizados sobre a adsorção do diuron em solos, utiliza-se isotermas lineares para demonstrar a adsorção e, por esses motivos citados, foi utilizado coeficiente de distribuição (K_d) (Equação 1) nesse trabalho para representar a adsorção do diuron nos quatro solos.

Os coeficientes de distribuição (K_d) encontrados para diuron em DPV e em HPLC para cada solo estão apresentados na Tabela 23, bem como algumas características dos solos analisados. Os coeficientes são estatisticamente semelhantes nos resultados encontrados para DPV e HPLC, exceto o solo C2 que apresenta uma pequena diferença entre os coeficientes do DPV e o HPLC.

TABELA 23: K_d (mL g^{-1}) do diuron em DPV e HPLC, pH, M.O. (g dm^{-3}), CTC ($\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$), teor de argila (%) dos solos.

Solos	K_d DPV	K_d HPLC	pH	M.O. g dm^{-3}	CTC $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$	Argila %
C1	$9,02 \pm 3,73$	$6,71 \pm 2,52$	5,2	23	59	13
M1	$7,76 \pm 1,64$	$6,44 \pm 1,87$	4,0	26	79	18
C2	$23,18 \pm 6,34$	$12,47 \pm 2,74$	5,3	44	157	31
M2	$22,05 \pm 6,34$	$16,26 \pm 3,10$	6,0	54	200	32

1: franco-arenoso; 2: franco-argiloso; C: cana; M: mata

Os solos argilosos (C2 e M2) apresentam K_d semelhantes estatisticamente, bem como os solos arenosos (C1 e M1). Esse comportamento deve-se ao fato de que os solos argilosos, além de conterem maiores teores de argila, também apresentam maiores teores de M.O. e CTC. Além da quantidade (teor) a qualidade da M.O. também pode influenciar na adsorção dos pesticidas.

Para solos de mineralogia semelhantes (C1/M1 e C2/M2), quanto maior o teor de C no solo, menor a adsorção, assim como, quanto maior a humificação da M.O. dos solos maior a adsorção.

Na Figura 46 é apresentado a relação entre as concentrações em equilíbrio (C_e) encontradas por DPV e por HPLC. Para comparação estatística desses valores foram realizados, para cada concentrações adicionadas inicial nas soluções de solos, o teste F e o teste t pareado. Os resultados são apresentados na Tabela 24.

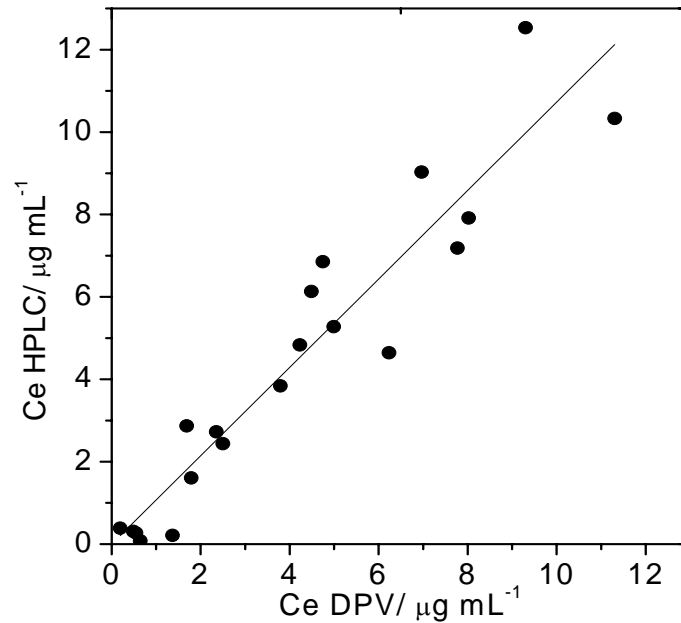


FIGURA 46: Relação entre concentração de equilíbrio das soluções das isotermas do diuron entre DPV e HPLC.

TABELA 24: Resultados encontrados para o teste F e o teste t pareado.

Concentrações adicionadas (ppm)	F (encontrado)	t (encontrado)
1	1,20	1,27
5	2,35	0,17
10	1,34	0,81
15	1,52	0,64
20	1,53	0,60

1: franco-arenoso; 2: franco-argiloso; C: cana; M: mata

Foram encontrados os valores tabelados de F (número de graus de liberdade do denominador e numerador igual a 7) e t (95%, 14 graus de liberdade). Os resultados tabelados foram para F igual a 2,78 e para t igual a 1,76. Assim, como os resultados encontrados de F são menores do que os resultados calculados, foi calculado um desvio padrão para os dois métodos e posteriormente calculado os valores de t. Pelo teste t, observa-se que t calculado

é menor do que o t tabelado, assim sendo, não há diferença estatística ao nível de confiança de 95 % entre os dois métodos.

Para relacionar as características dos solos com o valor de K_d encontrado e determinar como e quanto as características influenciam na adsorção do diuron nos solos, foram feitas as correlações das características dos solos com o K_d , obtendo-se o coeficiente de Pearson (r). A Tabela 25 apresenta os coeficientes de correlação, tanto na análise de DPV quanto em HPLC.

TABELA 25: Coeficientes de correlação entre os coeficientes de partição do diuron e as características dos solos.

	r	r
	DPV	HPLC
C (g dm^{-3})	+ 0,945	+ 0,989
MO (g dm^{-3})	+ 0,934	+ 0,993
pH	+ 0,745	+ 0,816
CTC ($\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$)	+ 0,930	+ 0,987
Argila (%)	+ 0,995	+ 0,931
ACF/C	- 0,690	- 0,897
I₄₇₀/I₃₅₀	- 0,495	- 0,580
A₄/A₁	- 0,511	- 0,631
Milori	- 0,645	- 0,588

1: franco-arenoso; 2: franco-argiloso; C: cana; M: mata

Diferentemente da correlação realizada para perda de sensibilidade das curvas analíticas dos solos, os teores de M.O., C, argila, CTC e pH dos solos apresentaram uma correlação positiva com a adsorção do diuron nos solos e os índices de humificação apresentaram valores negativos.

A importância da M.O. no processo de adsorção de pesticidas tem sido reportado por diversos autores (Calvet, 1989; Queiroz e Lanças, 1997; Giacomazzi e Cochet, 2004; Margoum *et al.*, 2006; Cox *et al.*, 2007).

Segundo Koskinen e Harper (1990), compostos não-iônicos como é o caso do diuron, e hidrofóbicos, não encontram um ambiente favorável na fase aquosa do solo, uma vez que esses precisam vencer as fortes ligações entre as moléculas de água para sua solubilização e, em função disso, esse compostos tendem a permanecer nas interfaces não polares (M.O.) . Assim, os principais mecanismos de retenção envolvidos na sorção do diuron pela matéria orgânica são as interações hidrofóbicas. Esse tipo de interação está relacionado ao K_{ow} da molécula, medida de sua hidrofobicidade, e a qualidade e ao teor da M.O. do solo.

Embora a fração orgânica tenha uma grande importância na sorção do diuron, o papel dos argilominerais nesse processo parece ser um pouco mais importante. Boura *et al.* (2007) realizaram um estudo com a adsorção do diuron e seus principais produtos de degradação em argilas modificadas. Observaram que a adsorção do diuron aumenta com o acréscimo de íons Ti, Fe e Al na superfície das argilas modificadas, pois a presença desses íons torna essa superfície mais hidrofóbica. Todos os solos possuem minerais com Al e Fe, porém somente os solos arenosos (C1 e M1) possuem traços de minerais com Ti, porém essa presença não influenciou na menor adsorção dos solos arenosos.

Observa-se que o teor de argila é a característica que apresentou maior coeficiente de correlação seguido de C e M.O. Assim pode-se afirmar que o teor de argila em um solo tem grande importância na quantidade de diuron adsorvido nesse solo. O tipo de mineral (1:1 ou 2:1) não alterou significamente, nesse caso, a adsorção do diuron, pois o único solo que não apresentou minerais do tipo 2:1, solo M2, apresentou o segundo maior K_d . A M.O. também é uma característica dos solos importante na influência da adsorção do diuron em solo.

O tipo de M.O. também influencia na adsorção do diuron no solo. Os índices de humificação, apesar de apresentarem valores menores de coeficiente de correlação, apresentaram, quando comparados os quatros solos, uma correlação negativa com a adsorção do diuron no solo. Prata e Lavorenti (2000), dizem que o mecanismo de sorção do glifosato em substâncias húmicas é influenciado pela estrutura macromolecular e dimensão das substâncias húmicas. Quanto menos C aromático, maior a sorção da molécula, visto que, à menor rigidez estereoquímica da molécula do herbicida, causada pelo menor conteúdo de anéis aromáticos, torna-se facilitada a penetração da molécula do herbicida nos sítios reativos internos da macromolécula húmica. Assim, a adsorção do diuron também sofre um decréscimo com o aumento da humificação da M.O. dos solos.

Como, geralmente, ocorre predomínio de cargas negativas nos solos, a elevação do pH tende a contribuir para uma menor sorção das moléculas de pesticida pelos colóides do solo (Boura *et al.*, 2007). O pH tem um valor pequeno de coeficiente de correlação comparados a M.O. e teor de argila, pois o diuron é um composto não iônico.

Portanto, a argila tem maior influência na adsorção do diuron, assim como a quantidade e tipo de M.O. dos solos. Quanto maior o teor de argila e M.O., e quanto menos humificada essa M.O., maior a adsorção do diuron nos solos. Assim, os solos que apresentaram maior adsorção, solos argilosos (C2 e M2) necessitam de uma quantidade maior de pesticida aplicado para que ocorra o efeito do herbicida.

3.2.7. Comparação dos K_d encontrados com K_d na literatura.

Foram comparados os resultados de K_d encontrados com os da literatura comparando-os com o pH, teor de C orgânico e argila dos solos. Há diversos trabalhos na literatura que avaliam a sorção do diuron em solos

(Matallo *et al.*, 2003; Boeira e Souza, 2004; Oliver *et al.*, 2005; Bernard *et al.*, 2005; Damin, 2005; Nkedi-Kizza *et al.*, 2006; Liyanage *et al.*, 2006; Cox *et al.*, 2007; Ahangar *et al.*, 2008;). O coeficiente de partição, K_d , obtido em todos os trabalhos citados variou de 0,5 a 75 mL g⁻¹, apresentando uma relação direta com a matéria orgânica nos solos. Além da quantidade da matéria orgânica, a qualidade ou grau de humificação também influenciam na sorção (Rocha, 2003).

A Figura 47 apresenta as comparações realizadas e, observa-se que os valores encontrados de K_d para os solos quando comparados com o teor de carbono orgânico e pH dos solos apresentaram-se bastante semelhantes com os dados citados na literatura. Já o K_d dos solos argilosos estão em pontos limítrofes da distribuição quando comparados com o teor de argila dos solos, porém, devido aos poucos dados na literatura sobre solos tão argilosos, os pontos podem apresentar a impressão de estarem fora da dispersão.

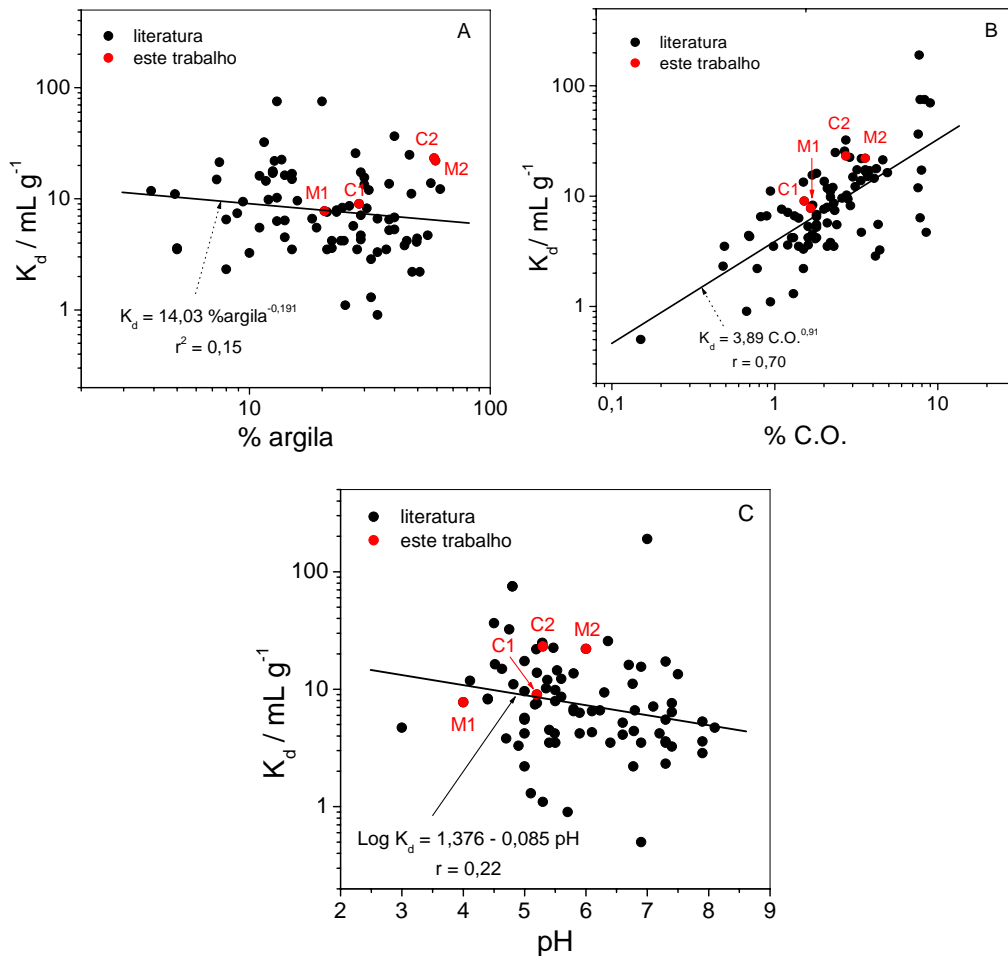


FIGURA 47: Relação entre K_d encontrado por DPV e da literatura com o teor de argila (A), teor de carbono orgânico (B) e com o pH (C) dos solos para o diuron.

3.2.8. Avaliação do potencial de contaminação de lençol freático pelo diuron

Existem critérios teóricos para prever o movimento do herbicida no solo e a possível contaminação de águas superficiais e subterrâneas pelo composto. Um desses critérios é o índice GUS (*Groundwater Ubiquity Score*), o qual avalia a lixiviabilidade de moléculas e a possibilidade de encontrá-las em águas subterrâneas e pode ser calculado através da equação 22.

$$\text{GUS} = \log(t_{1/2}) \times [4 - \log(K_{oc})] \quad 22$$

onde $t_{1/2}$ é o tempo de meia-vida da molécula no solo (dias) (374 dias) e K_{oc} é a constante de distribuição normalizada pela quantidade de carbono ($L\ kg^{-1}$).

Outro critério utilizado é o índice LEACH (*Leaching Index*), que não resulta em classificação de mobilidade, mas descreve a tendência de lixiviação à medida que o seu valor aumenta e é calculado através da equação 23.

$$LEACH = \frac{(W_s \times t_{1/2})}{(V_p \times K_{oc})} \quad 23$$

onde W_s é a solubilidade do composto em água ($mg\ L^{-1}$) ($36\ mg\ L^{-1}$) e V_p a pressão de vapor (mPa) ($9,20 \times 10^{-6}$ mPa).

A Tabela 26 apresenta os índices GUS e LEACH para cada solo, pois há uma mudança no valor de K_{oc} para cada solo, devido a diferentes K_d e teor de C.

TABELA 26: Coeficiente de distribuição normalizados para o teor de carbono ($K_{oc} / mL\ g^{-1}$) e índices GUS e LEACH para o diuron nos solos analisados.

Solos	K_{oc}	Índice GUS	Índice LEACH
C1	120,62	4,93	7,15
M1	117,30	4,96	7,16
C2	592,98	3,15	6,46
M2	692,27	2,15	6,39

1: franco-arenoso; 2: franco-argiloso; C: cana; M: mata

Ingredientes ativos que possuem $GUS < 1,8$ são considerados não móveis. Os potencialmente móveis possuem GUS entre 1,8 e 2,8. E os móveis possuem $GUS > 2,8$, podendo percolar no solo e atingir águas subterrâneas. Os índices GUS para o diuron nos solos analisados apresentaram valores acima de

2,8, com exceção do solo M2. Assim, para o solo C1, M1 e C2 é de essencial importância um monitoramento ambiental do diuron na área aplicada para determinar e controlar possíveis contaminações de águas subterrâneas. O solo M2 é o solo que apresenta maior quantidade de M.O., possibilitando uma melhor retenção do herbicida no solo, porém o valor do índice para o solo M2 é um valor considerado potencialmente móvel, ocorrendo também possibilidades de contaminação dos lençóis freáticos.

Já para o índice LEACH, os valores encontrados são valores semelhantes para os quatro solos sendo valores médios, ou seja, tendo a possibilidade de uma lixiviação moderada ocorrer nesses solos. Assim, também é necessário um monitoramento nas águas superficiais nas regiões onde são utilizadas esse herbicida.

3.3. Caracterização e avaliação eletroanalítica da ametrina em eletrodo Ag-SAE

Nesta seção são apresentados os resultados da avaliação da eletroatividade da ametrina em eletrodo de Ag-SAE por voltametria cíclica, da otimização dos parâmetros de varredura e da solução por voltametria de pulso diferencial. As curvas analíticas por adição padrão da ametrina em eletrólito suporte e em solo e as isotermas de adsorção nos quatro solos analisados serão apresentadas ao final dessa seção.

3.3.1. Eletroatividade da ametrina em eletrodo de Ag-SAE

Foram avaliados três procedimentos de limpeza do eletrodo Ag-SAE: i) limpeza em lixa de granulometria de 1200; ii) limpeza em feltro com água; e iii) aplicação de um potencial de $-1,9\text{ V vs ECS}$, por 10 segundos. Após realizadas medidas em DPV em solução na presença de ametrina, o eletrodo era

limpado e realizado novamente medidas em solução eletrólito suporte sem presença de ametrina. A eficiência foi comparada nas soluções sem a presença de ametrina, pois, em alguns métodos de limpeza ainda era evidente a contaminação do eletrodo pela ametrina. O procedimento de limpeza que apresentou os melhores resultados foi o feltro com água sendo, portanto, adotado como procedimento de renovação da superfície neste trabalho.

Para o estudo do comportamento eletroquímico da ametrina, primeiramente, foram realizadas voltametrias cíclicas do pesticida em solução de Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2, utilizando o eletrodo de amalgama de prata (Ag-SAE) como eletrodo de trabalho (Figura 48). A ametrina apresentou um pico de redução já na primeira varredura catódica em aproximadamente $-1,15 \text{ V vs ECS}$. A reação de redução da ametrina é considerada uma reação irreversível, já que não há a presença de pico de oxidação na varredura reversa.

Assim como o diuron, há uma diminuição do pico de redução da ametrina com o aumento do número de varreduras na voltametria cíclica, indicando a ocorrência de um processo de adsorção da ametrina na superfície do eletrodo de Ag-SAE.

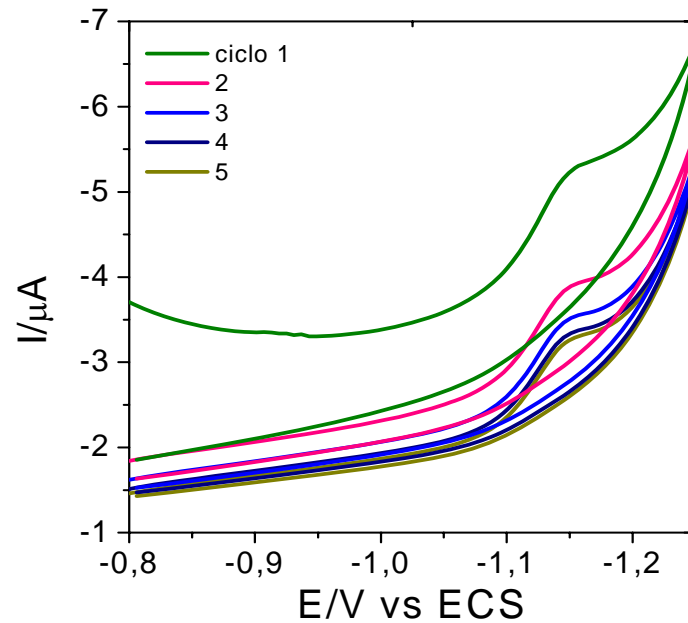


FIGURA 48: Voltamogramas cíclicos da ametrina ($2,20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

3.3.1.1. Variação da velocidade de varredura

O experimento de variação da velocidade de varredura foi realizado, no intervalo de 10 a 200 mV s^{-1} e a Figura 49 apresenta alguns voltamogramas cíclicos de uma solução de $2,11 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ da ametrina em solução de Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2, com diferentes velocidades de varredura.

A Tabela 27 apresenta a corrente e potencial do pico de redução da ametrina em função da velocidade de varredura.

TABELA 27: Corrente (I_p) e potencial (E_p) do pico de redução da ametrina em função da velocidade de varredura (v) na voltametria cíclica.

v (mV s^{-1})	E_p (V vs ECS)	I_p ($-\mu\text{A}$)
10	-1,09	1,71
20	-1,11	2,14
40	-1,10	3,74
60	-1,12	3,95
80	-1,12	4,52
100	-1,11	6,96
150	-1,13	6,00
200	-1,13	7,11

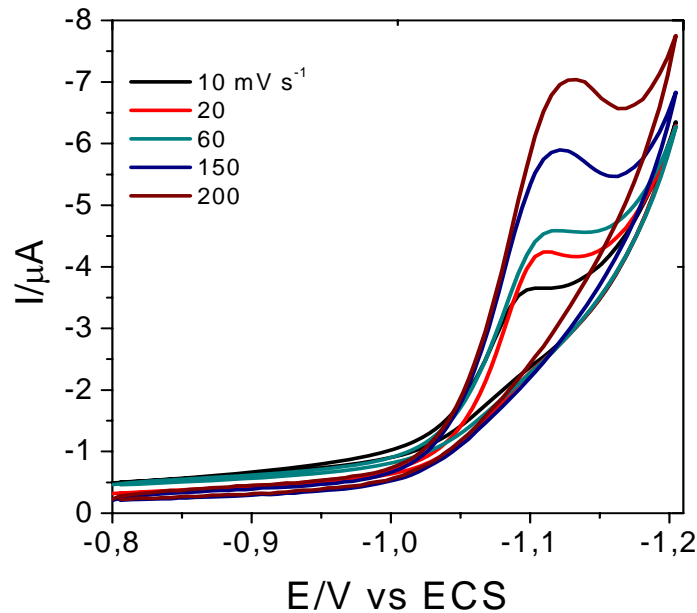


FIGURA 49: Voltamogramas cíclicos da ametrina ($2,19 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2, em diferentes velocidades de varredura (mV s^{-1}).

Verifica-se um aumento da corrente de pico, embora ocorra um incremento na corrente capacitiva e conseqüente diminuição na definição do pico, e um deslocamento do potencial de pico para valores mais catódicos, com o aumento da velocidade de varredura.

A redução da ametrina, no intervalo de varredura de velocidade estudado, apresenta características de processo irreversível, pois não há a ocorrência de pico na varredura reversa de potencial, há deslocamento do potencial de pico com a velocidade de varredura e o comportamento da corrente de pico com a velocidade é não linear, como verificado na Figura 50.

Pela Figura 50A verifica-se que a etapa determinante da velocidade de redução da ametrina é controlada pelo processo difusional. O valor do coeficiente angular (θ) do gráfico $\log I_p$ vs $\log v$ (0,50) (Figura 50Bb) confirma a natureza do transporte de massa. Souza *et al.* (2006), também apresenta a redução da ametrina como sendo um processo irreversível e governado pelo processo difusional.

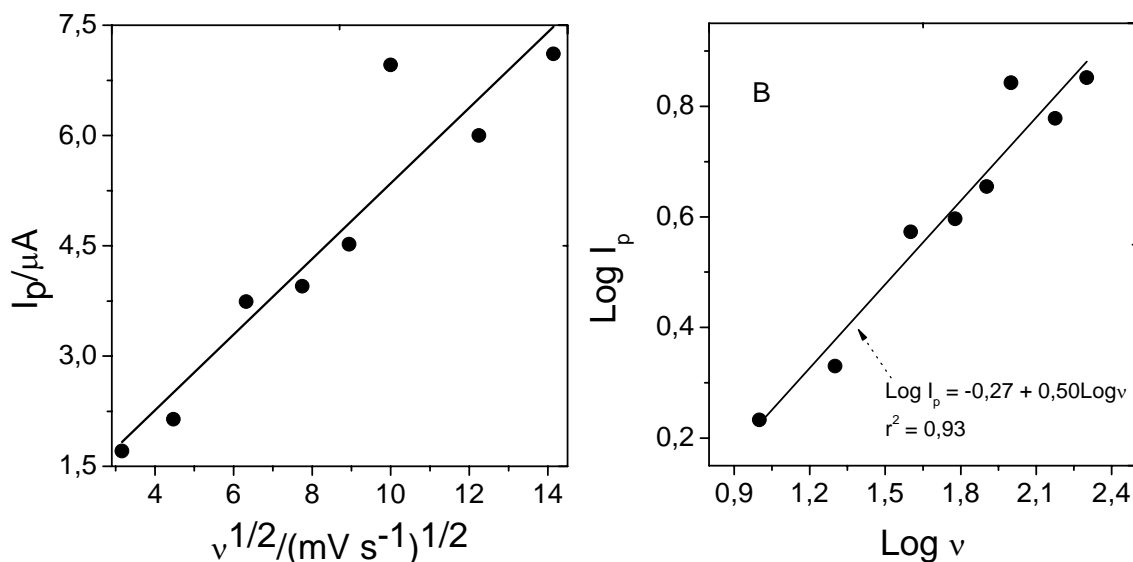


FIGURA 50: Relação da corrente de pico de redução da ametrina, obtidos dos voltamogramas cíclicos da Figura 49, com a raiz da velocidade de varredura (A) e relação logarítmica entre a corrente de pico de redução da ametrina e velocidade de varredura (B).

3.3.2. Comparação da resposta por DPV e SWV.

Comparou-se a Voltametria de Pulso Diferencial e Voltametria Onda Quadrada em uma solução de $8,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ametrina em pH 2 (Figura 51). Os valores médios de correntes de pico e potenciais e os desvios relativos são apresentados na Tabela 28.

TABELA 28: Valores médios dos potenciais (E_p) e correntes (I_p) de pico de três medidas da ametrina ($8,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) por DPV e SWV e os respectivos desvios relativos das correntes de pico.

	E_p (mV)	I_p ($-\mu\text{A}$)	Desvio relativo* (%)
DPV	1,13	3,78	7,76
SWV	1,19	6,67	22,19

* *desvio relativo* = (I_p médio (3 medidas)/desvio padrão) $\times 100$

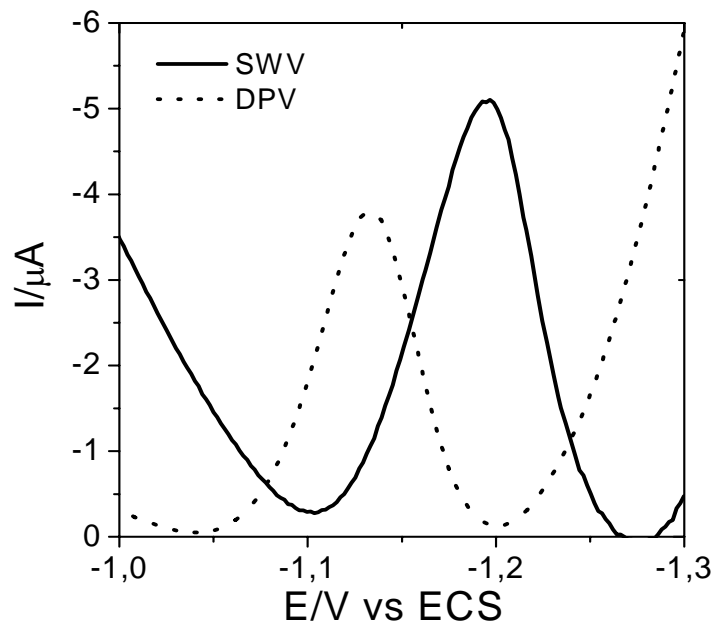


FIGURA 51: Voltamograma de Pulso Diferencial $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $\nu = 12 \text{ mV s}^{-1}$ e Voltamograma de Onda Quadrada, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ Hz}$, [ametrina] = $8,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), pH 3.

Apesar da técnica de DPV apresentar uma corrente de pico um pouco menor que a SWV, foi selecionada para as análises com solo devido a sua melhor repetibilidade, ou seja, menor variação entre as três medidas.

3.3.3. Influência do pH do meio

Foram realizados estudos da influência do pH na resposta voltamétrica para a ametrina, para se otimizar as condições de trabalho, uma vez que o pH influencia no sinal analítico. Dessas medidas é possível também se calcular o número de prótons envolvido no processo de redução.

O pH da solução eletrolítica foi variado de 1 a 4,5 e os voltamogramas de pulso diferencial estão apresentados na Figura 52.

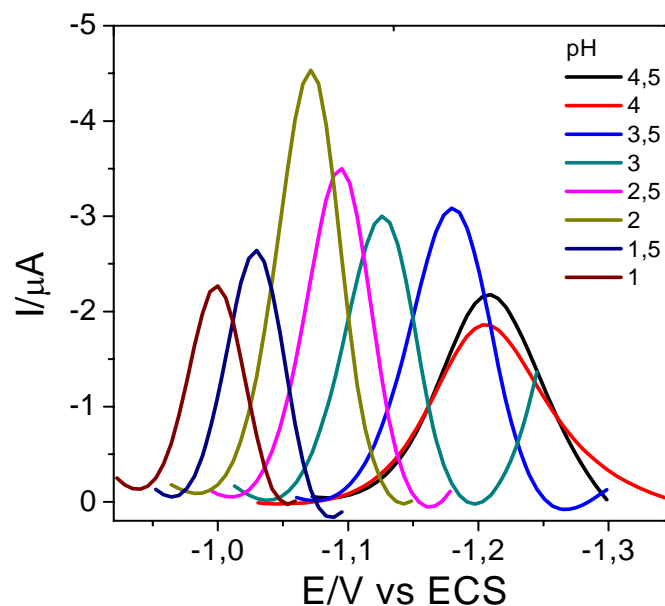


FIGURA 52: Voltamogramas de Pulso Diferencial $a = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $\nu = 12 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{ametrina}] = 8,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes valores de pH.

Com o aumento do pH da solução de eletrólito suporte ocorre o deslocamento do pico catódico para potenciais mais negativos, o que sugere que

o pH está envolvido na reação de eletrodo. Assim como o potencial, as correntes de pico de oxidação mostraram-se dependentes da concentração hidrogeniônica na solução eletrolítica. A Figura 53 apresenta a relação entre pH, potencial e corrente de pico de redução da ametrina.

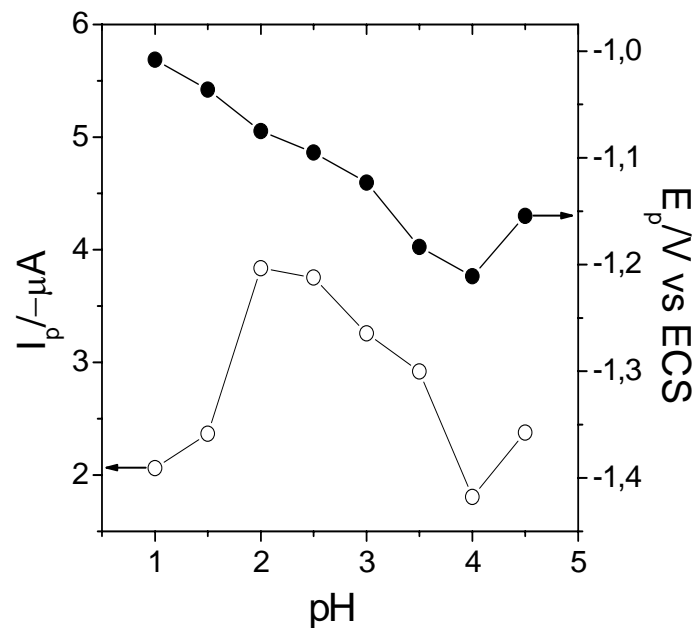


FIGURA 53: Variação da corrente (I_p) e potencial (E_p) do pico de redução da ametrina ($8,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em função do pH, em Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), $\alpha = 60 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$, $\nu = 12 \text{ mV s}^{-1}$.

O pH de trabalho escolhido para a ametrina foi pH 2 por apresentar uma intensidade de corrente de pico maior combinado com o melhor perfil voltamétrico (Figura 52). Utilizando a Equação de Nernst, como anteriormente utilizada para o diuron, pode-se obter o valor de Y/n como 0,79, tendo, então, o mesmo número de prótons e elétrons envolvidos na reação de redução da ametrina.

3.3.4.Otimização das condições do Pulso Diferencial

Foram otimizados o incremento de varredura (ΔE_s), amplitude dos pulsos de potencial (a) e velocidade varredura de potencial (v). utilizando planejamento fatorial completo 2^3 . Os níveis utilizados no planejamento fatorial foi: para o incremento de potencial de 1 (-1) e 5 (+1) mV, para a amplitude de 10 (-1) a 100 (+1) mV e para a velocidade de varredura de 2 (-1) a 105 (+1) mV s^{-1} . A Tabela 29 apresenta as combinações das variáveis (níveis) no planejamento fatorial e os valores de corrente de pico obtidos da redução da ametrina, por DPV.

O valor crítico encontrado, para comparar a importância dos efeitos do planejamento fatorial, foi de $0,27 \times 10^{-6}$. A Figura 54 apresenta a distribuição dos valores dos efeitos pela região de probabilidade. Pode-se observar que, para o valor crítico encontrado todos os efeitos são importantes. Porém, pode-se considerar que os efeitos 1, 2 e 3 são os mais importantes, avaliando os efeitos provocados pela variação das variáveis escolhidas separadamente. Os efeitos das combinações entre as variáveis apresentam-se menores, o que é esperado por serem secundários.

TABELA 29: Planejamento Fatorial Completo 2^3 e corrente de pico (I_p) da redução da ametrina.

Ensaio	a	ΔE_s	v	I_p ($-\mu A$)
1	-1	-1	-1	0,24
2	1	-1	-1	3,72
3	-1	1	-1	3,20
4	1	1	-1	6,58
5	-1	-1	1	0,38
6	1	-1	1	1,57
7	-1	1	1	0,42
8	1	1	1	4,71

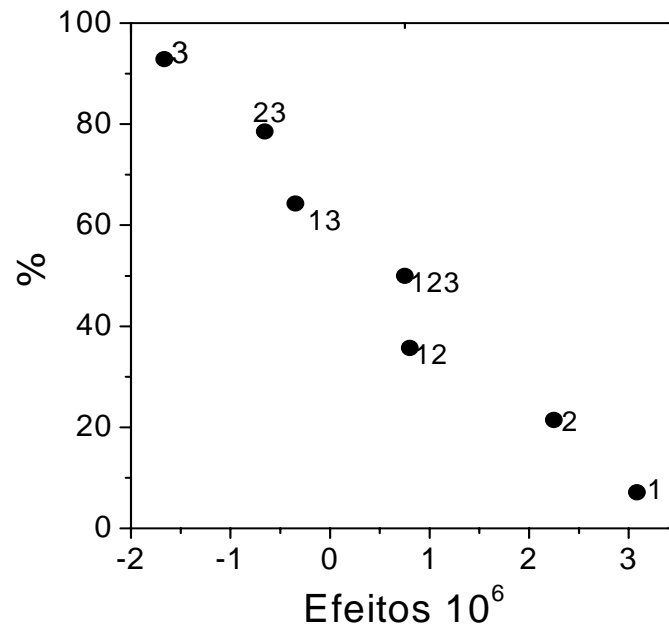


FIGURA 54: Valores dos efeitos no planejamento fatorial completo 2^3 .

Os efeitos das variáveis 1 e 2 (a e ΔE_s) são positivos, ou seja, com o aumento do valor dessas variáveis, a corrente de pico de redução da ametrina também aumenta. O efeito da variável 3 (v) é negativo, ou seja, com o seu decréscimo há aumento da corrente de pico. Assim, as melhores condições para análise da ametrina por DPV com eletrodo Ag-SAE são: a e ΔE_s com o maior nível e v no menor nível, ou seja, $a = 100$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV e $v = 2$ mV s⁻¹.

A aplicação de um potencial de acumulação (E_{ac}) por um determinado tempo e a variação do tempo de acumulação também foram analisadas, porém não resultou em um aumento da intensidade de corrente de redução da ametrina.

3.3.5. Solução de ácido sulfúrico como eletrólito suporte

Foi realizada uma comparação entre a solução de Na₂SO₄ (0,01 mol L⁻¹), pH 2 (ajustado com H₂SO₄), e uma solução de H₂SO₄ apenas, pH 2, com intuito de facilitar as medidas eletroanalíticas da ametrina em solução do solo. A

Figura 55 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial referente a essa comparação.

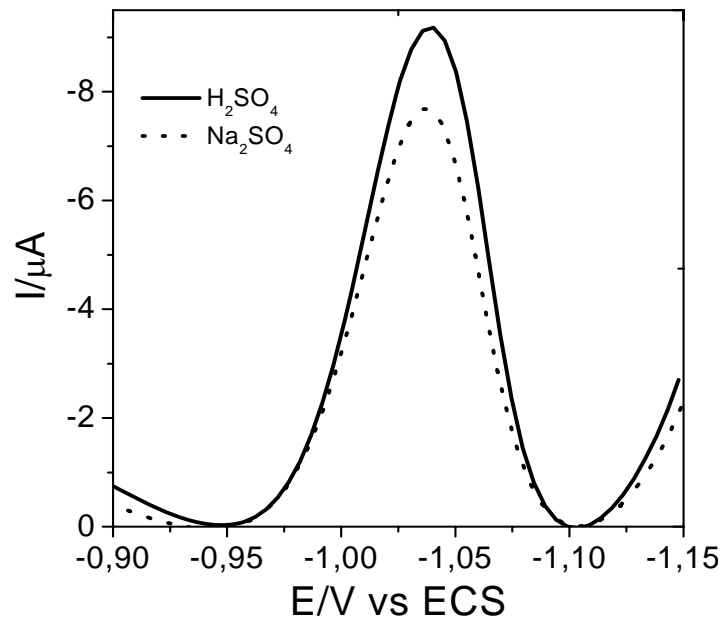


FIGURA 55: Voltamogramas de pulso diferencial da ametrina em Na_2SO_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), pH 2 (ajustado com H_2SO_4), e em solução de ácido sulfúrico apenas, pH 2, $a = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$

O pico de redução da ametrina em solução de ácido sulfúrico apresentou uma corrente um pouco maior do que na solução Na_2SO_4 e o potencial do pico não se alterou. Assim, optou-se pelo uso de solução de ácido sulfúrico, pH 2, como eletrólito suporte para determinação da ametrina por DPV.

3.3.6. Curva analítica da ametrina por DPV

Depois de estabelecidas as melhores condições para a determinação da ametrina por DPV (pH 2, $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 100 \text{ mV}$ e $\Delta E_s: 5 \text{ mV}$) foi obtida a curva analítica por adição padrão da ametrina em solução de H_2SO_4 , pH2. Na Figura 56A são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial obtidos

para a ametrina. Observa-se um aumento da corrente de pico com o aumento da concentração da ametrina e um deslocamento do potencial do pico para potenciais mais negativos. Na Figura 56B observa-se o comportamento linear da corrente de pico para toda a faixa de concentrações utilizada (0 a $8,71 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}).

Na Tabela 30 são apresentadas a equação da reta de ajuste, o coeficiente de correlação linear (r^2), o coeficiente angular da reta (S), desvio padrão da média de 10 brancos (S_b), os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) e os valores da sensibilidade (10 medidas intra-day) e precisão intermediária (6 medidas inter-day).

O LD da ametrina por DPV é apropriado para o objetivo de determinação das isothermas de adsorção em solo. As variações intra-day e inter-day obtidas são relativamente altas quando comparadas com medidas com eletrodos de gota de mercúrio (Cabral *et al.*, 2003), mas são aceitáveis e da mesma ordem das obtidas para o diuron e também por outros autores que utilizam eletrodos em condições que exigem a limpeza ou renovação mecânica da superfície.

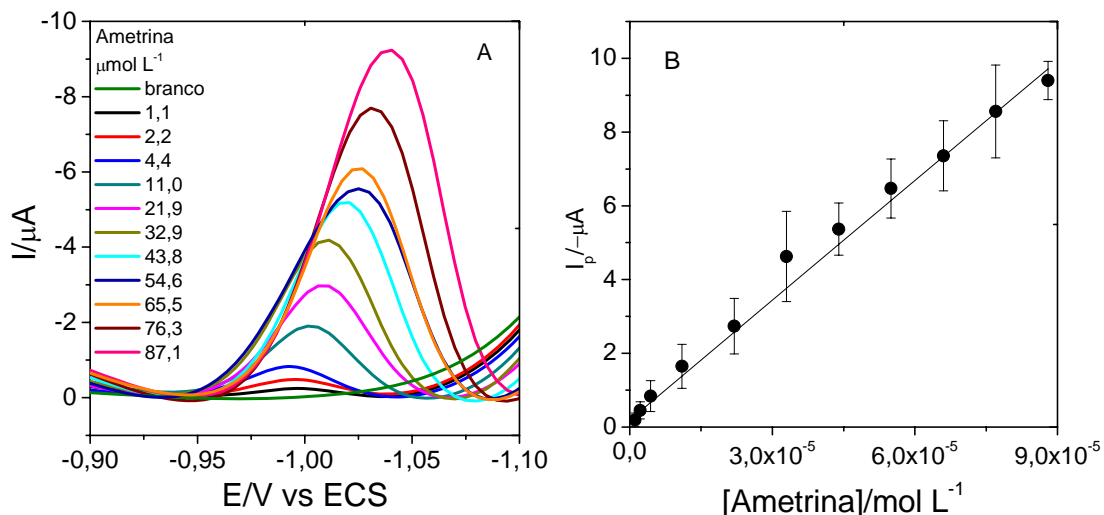


FIGURA 56: A) Voltamogramas de pulso diferencial da ametrina em solução de ácido sulfúrico, pH 2, $a = 100$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $\nu = 2$ mV s^{-1} B) Relação da concentração da ametrina com a corrente de pico.

TABELA 30: Parâmetros da curva analítica da ametrina e dados de sensibilidade e precisão por DPV.

Parâmetros	Resultados
Eq. reta	$y = 7,35 \times 10^{-9} + 0,108x$
r^2	0,99
Sb (μA)	0,05
S (A/ mol L^{-1})	0,108
LD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,31
LQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	1,03
Intra-day (%)¹	3,81
Inter-day (%)²	4,80

1: $n = 10$

2: $n = 6$

Foram obtidas também curvas analíticas da ametrina por DPV nas soluções dos quatro solos estudados, para se avaliar a influência da matriz solo na resposta eletroanalítica da ametrina. A Figura 57 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial da ametrina por adição padrão nas soluções dos solos C2, M2, C1 e M1.

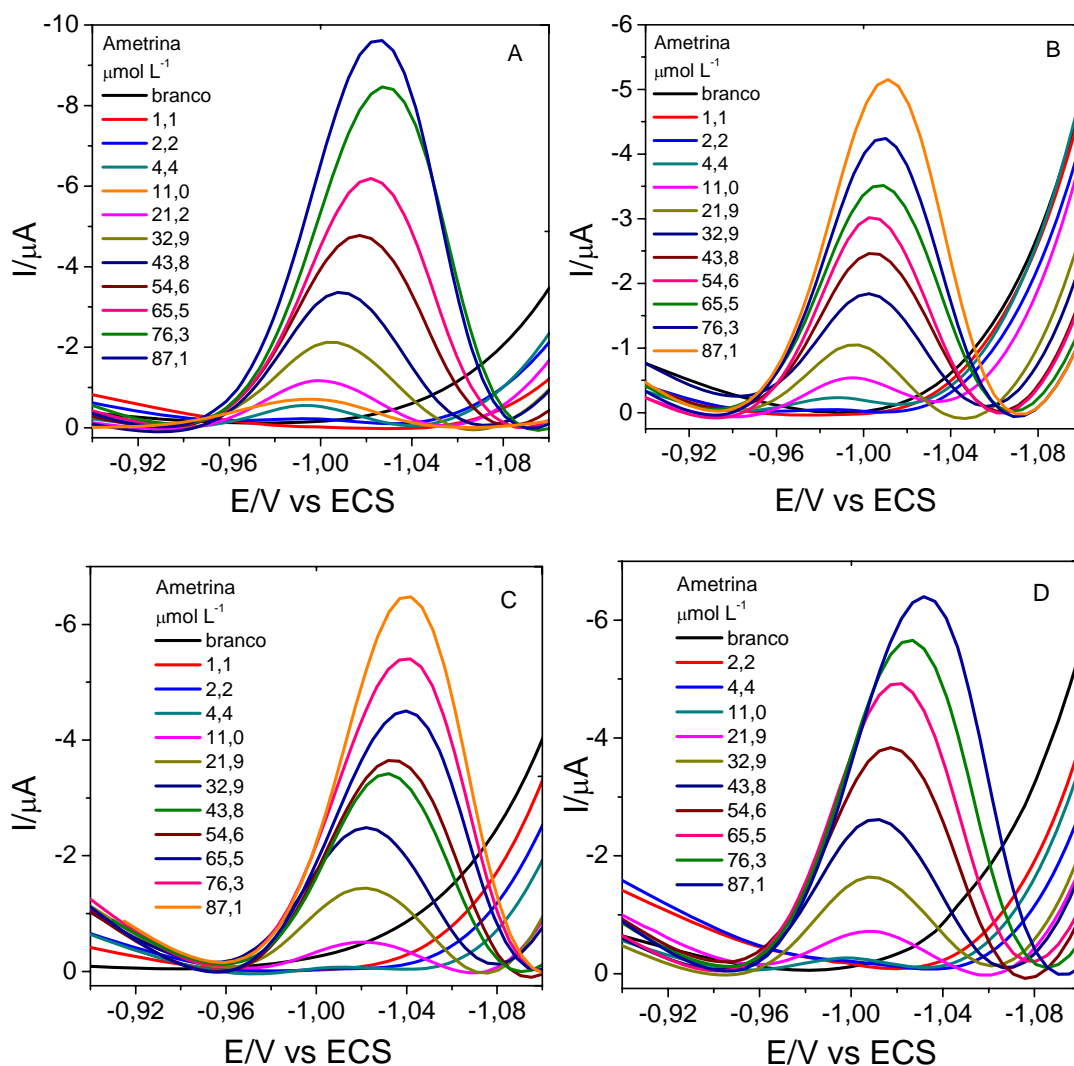


FIGURA 57: Voltamogramas de pulso diferencial por adição padrão da ametryn nas soluções dos quatro solos estudados (A: solo C2; B: solo M2; C: solo C1; D: solo M1), pH 2, $a = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$.

A forma dos voltamogramas não apresentou grandes variações, sendo semelhantes aos voltamogramas da solução de ácido sulfúrico. Observa-se pequenos deslocamentos nos potenciais de pico para valores mais catódicos com o aumento das concentrações, que deve ser devido a pequenas variações nos pH das soluções com as adições de ametryn, uma vez que as amostras não são tamponadas.

A Figura 58 apresenta as curvas analíticas da ametryn em solução do solo e também em solução de ácido sulfúrico, pH 2. Assim como para a

solução de ácido sulfúrico, o comportamento da corrente com a concentração da ametrina nas soluções de solo apresentou-se linear para toda a faixa de concentrações avaliadas. Os valores apresentados são as médias de três repetições. Verifica-se um desvio padrão em cada ponto (barra de erros) bem maior do que os obtidos nas curvas do diuron com o eletrodo de GPU (Figura 42). Isso se dá pela maior repetibilidade da superfície do GPU comparado com a do eletrodo Ag-SAE. Na Tabela 31 são apresentadas as equações das curvas analíticas da ametrina em solo, os ajustes dos pontos na curva (r^2) e as recuperações obtidas com soluções fortificadas com $4,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ametrina para cada solo (r).

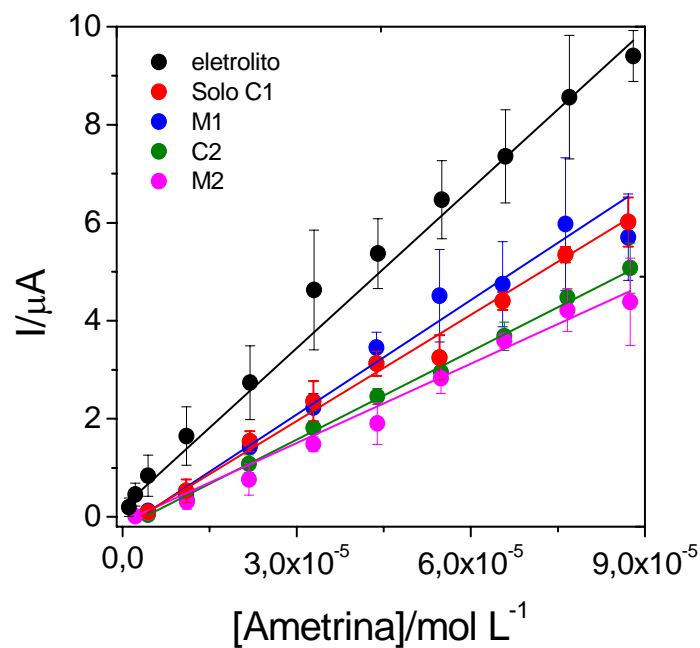


FIGURA 58: Curvas analíticas da ametrina nas soluções dos quatro solos por DPV e no eletrólito suporte (H_2SO_4) em solução de ácido sulfúrico, todos em pH 2, $a = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$, $\nu = 2 \text{ mV s}^{-1}$ (Curvas Figuras 56 e 57).

TABELA 31: Equações das curvas analíticas da ametrina nas soluções dos quatro solos e recuperação em amostras fortificadas com $4,38 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$) de ametrina.

Solos	Equação da reta	r^2	Recuperação
C2	$y = -1,30 \times 10^{-7} + 0,054X$	0,99	74%
M2	$y = -1,36 \times 10^{-7} + 0,047X$	0,98	107%
C1	$y = -1,24 \times 10^{-7} + 0,083X$	0,99	87%
M1	$y = -4,38 \times 10^{-8} + 0,081X$	0,99	78%

1: franco-arenoso; 2: franco-argiloso; C: cana; M: mata.

Os valores da recuperação da ametrina em soluções de solo estão dentro da faixa considerada satisfatória (70 a 130%) (Souza *et al.*, 2006; Souza *et al.*, 2007; Tavares *et al.*, 2005).

Assim como para o diuron, há uma perda de sensibilidade nas curvas analíticas das soluções de solo em relação à solução de ácido sulfúrico, ou seja decréscimo dos coeficientes angulares da curva (b), devido à várias interferências da matriz solo.

Algumas características dos solos foram relacionadas com a perda de sensibilidade, utilizando o coeficiente de correlação de Pearson (r). Na Tabela 32 são apresentados os valores do coeficiente de correlação (r) entre o coeficiente angular da curva analítica dos solos, teor de M.O. e carbono (C), teor de argila (ARG), CTC, pH dos solos, assim como o índice de humificação da fluorescência induzida por laser (ACF/C), índice de humificação Milori, o índice de humificação de Kalbitz (I_{470}/I_{350}) e o índice de humificação de Zsolnay (A_4/A_1).

TABELA 32: Coeficiente de correlação de Pearson (r) entre o coeficiente angular das curvas analíticas dos solos e algumas características dos solos para ametrina.

Parâmetros dos solos	r
pH	-0,74
C (g dm⁻³)	-0,97
M.O. (g dm⁻³)	-0,99
CTC (mmolc dm⁻³)	-0,99
Argila (%)	-0,98
ACF/C	+0,84
I₄₇₀/I₃₅₀	+0,62
A₄/A₁	+0,65
Milori	+0,95

Os resultados de r não são diferentes dos resultados obtidos para o diuron (Tabela 21), pois há uma correlação negativa entre os coeficientes angulares das curvas analíticas dos solos e os teores de M.O., carbono, argila e CTC e pH e, uma correlação positiva entre os coeficientes e os quatro índices de humificação citados. Entretanto, tanto para a ametrina quanto para o diuron, há uma maior perda de sensibilidade para os solos argilosos. As características que mais influenciam na sensibilidade (coeficiente angular) são os teores de carbono, M.O. e argila.

Pela sua característica de ser ionizável, a ametrina sofre uma perda maior de sensibilidade quando ocorre o aumento da humificação da matéria orgânica, apresentando coeficientes de correlação negativos entre o coeficiente angular da reta da curva analítica e os índices de humificação da matéria orgânica. Uma provável razão para essa correlação é que nos pH encontrados nos solos os grupos funcionais dos ácidos húmicos estão dissociados, provocando uma carga negativa na superfície do ácido húmico e quanto maior a

humificação, maior a probabilidade de ocorrência de grupos funcionais diferentes nos ácidos húmicos ocasionando maior probabilidade de ocorrência de sítios negativos. Possivelmente, uma parcela da concentração da ametrina adicionada esteja em sua forma protonada ocorrendo uma maior afinidade entre ametrina e ácidos húmicos (pK_a da ametrina = 4,1).

3.3.7. Isotermas de adsorção da ametrina

As isotermas da ametrina nos quatro solos foram obtidas utilizando apenas DPV para a quantificação das concentrações de equilíbrio (não foram realizadas medidas por HPLC). Foram realizados dois experimentos (duplicata) para cada solo. As correntes de pico determinadas para cada amostra de solo, por DPV, foram convertidas em valores de concentração utilizando as curvas analíticas da ametrina, obtidas por adição padrão na amostra sem adição de ametrina (branco), que apresentaram o mesmo comportamento das curvas analíticas nos solos (Figura 58). Os voltamogramas das amostras das isotermas para cada solo estão apresentados na Figura 59.

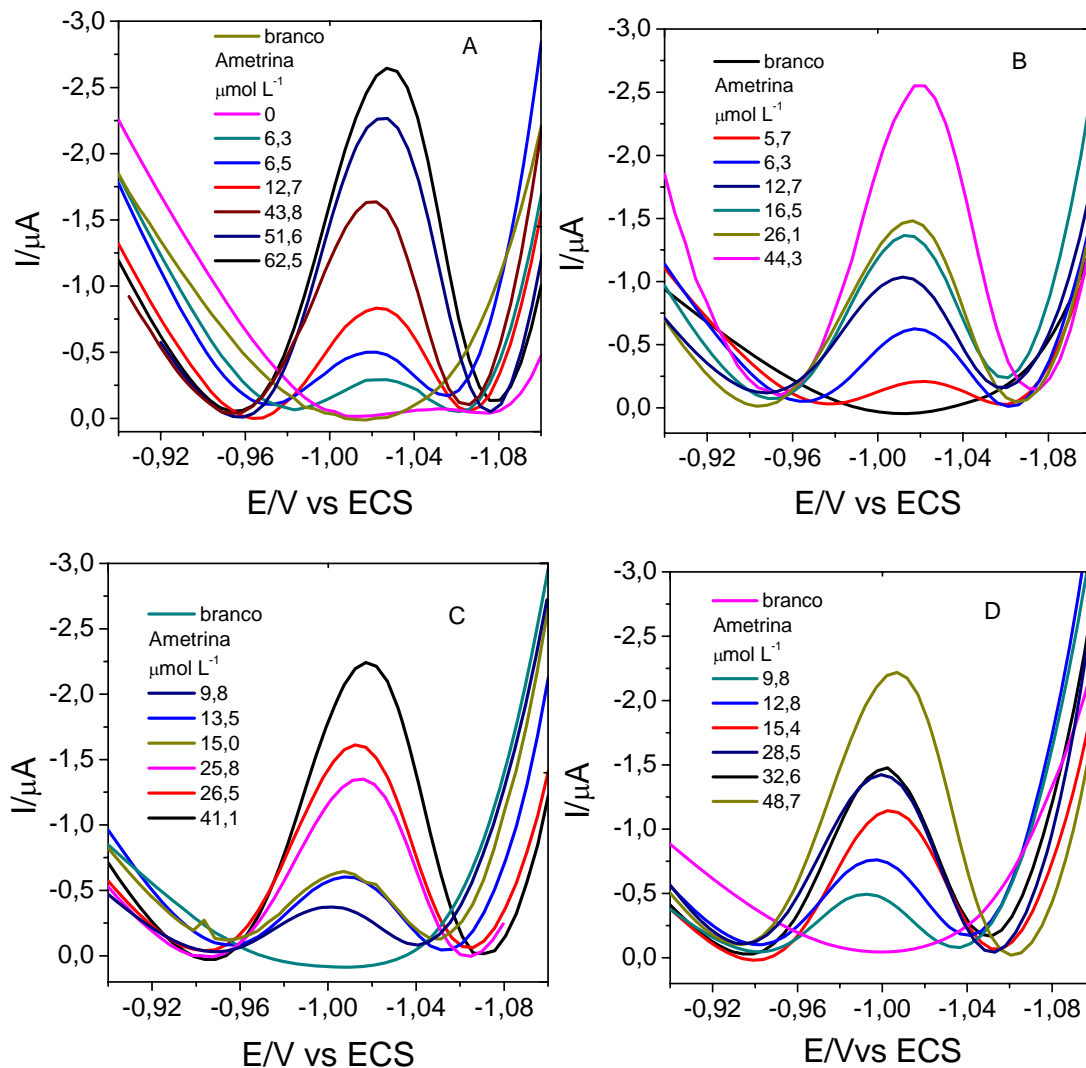


FIGURA 59: Voltamogramas de DPV das amostras das isotermas da ametryn (Ce) para os quatro solos, pH 2, $a = 100$ mV, $\Delta E_s = 5$ mV, $v = 2$ mV s⁻¹. A: solo M1; B: solo C1, C: solo M2; D: solo C2.

A Figura 60 apresenta os pontos experimentais das isotermas da ametryn obtidos (duplicata para os quatro solos). As isotermas da ametryn são do tipo H, as quais correspondem ao decréscimo dos sítios disponíveis para a adsorção com o acréscimo da concentração em equilíbrio da solução de solo. Isto significa que a maioria das moléculas adsorve em posição horizontal e que não sofrem uma grande competição com as moléculas do solvente. Cátions orgânicos e moléculas neutras com baixa ou alta solubilidade em água apresentam esse comportamento (Calvet, 1989).

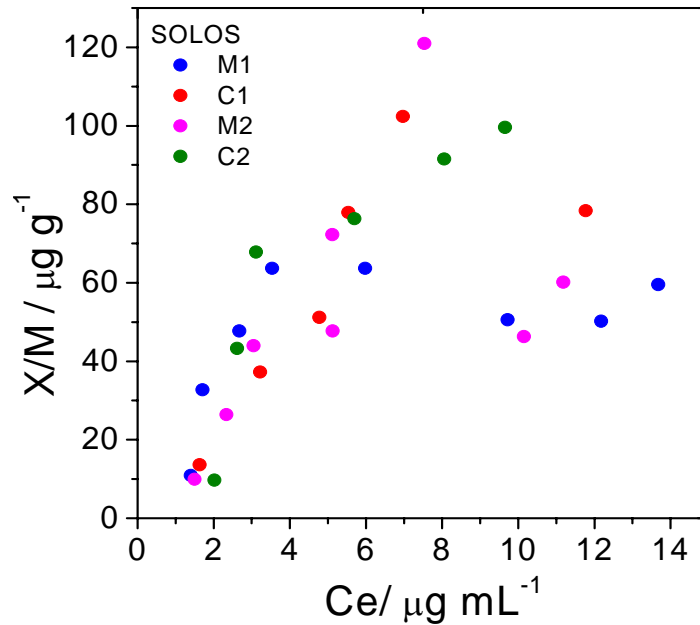


FIGURA 60: Fração da quantidade de ametrina adsorvida por quantidade dos solos (X/M) em função da concentração de equilíbrio (C_e) na escala linear, para os quatro solos.

Como não há uma linearidade da partição utiliza-se a abordagem da isoterma de Freundlich (Equação 7).

A Figura 61 apresenta os dados de adsorção na escala logarítmica para a obtenção dos coeficientes da isoterma de adsorção de Freundlich para a ametrina nos quatro solos. As constantes de Freundlich (K_F) e os índices de intensidade da adsorção ($1/n$) obtidos para a ametrina estão apresentados na Tabela 33 juntamente com algumas características dos solos. O grau de humificação apresentada na Tabela é referente à Seção 3.1.9, onde a numeração aumenta conforme diminui o grau de humificação da M.O. dos solos (solo C2 mais humificado e o solo M2 menos humificado entre os solos).

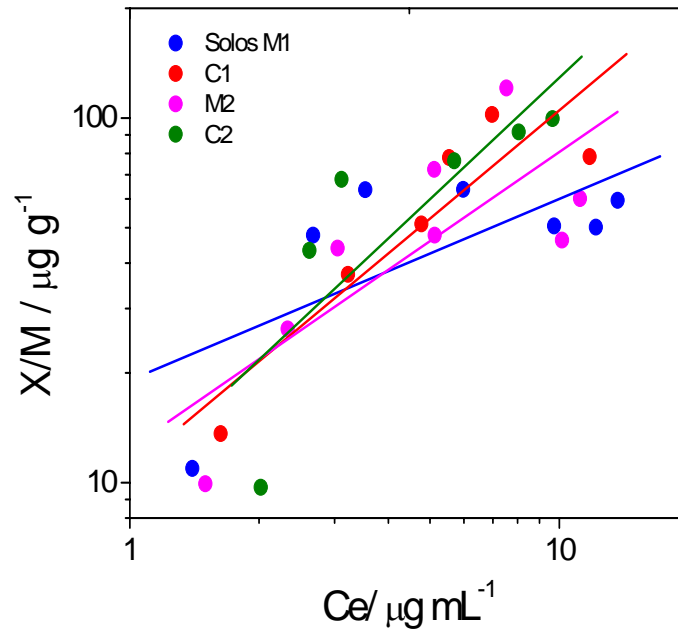


FIGURA 61: Dados da sorção da ametrina em escala logarítmica para os quatro solos.

TABELA 33: Coeficiente da isoterma de Freundlich da ametrina obtidos da Figura 61.

Solos	K_F mL g^{-1}	$1/n$	pH	M.O. g dm^{-3}	CTC $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$	Argila %	Grau de Humificação
C1	10,9 $\pm 1,5$	0,98 $\pm 0,23$	5,2	23	59	13	1
M1	19,1 $\pm 1,6$	0,50 $\pm 0,24$	4,0	26	79	18	3
C2	10,1 $\pm 1,9$	1,10 $\pm 0,40$	5,3	44	157	31	2
M2	12,4 $\pm 1,6$	0,81 $\pm 0,27$	6,0	54	200	32	4

(1: franco-arenoso; 2: franco-argiloso, C: cana; M: mata.)

Os K_F da ametrina nos solos variaram de 10,1 até 19,1, apresentando uma adsorção moderada, sendo o solo que mais adsorveu foi o

arenoso sob mata (M1) e os solos que menos adsorveram foram os solos sob cana (C1 e C2). Observa-se que o solo M1, além de apresentar o menor pH, é também um dos solos com menor teor de M.O. humificada. Assim pode-se supor que a ametrina adsorve preferencialmente em solos menos humificados.

Matallo *et al.* (2008) encontraram para um solo argiloso da região de Ubatuba valores de K_F de 33,50 mL g⁻¹ e de 1/n de 0,19. Esta alta adsorção foi correlacionado com o alto teor de C.O. desse solo (10,2 %) e ao baixo valor de pH (4,1).

A Tabela 34 apresenta o coeficiente de correlação de Pearson entre os K_F obtidos e as principais características dos quatro solos.

TABELA 34: Coeficientes de correlação entre o coeficiente de adsorção da isoterma de Freundlich e algumas características dos solos analisados.

	r K_F	r 1/n
C (g dm ⁻³)	-0,373	+ 0,303
MO (g dm ⁻³)	-0,368	+ 0,289
pH	-0,786	+ 0,665
CTC (mmol _c dm ⁻³)	-0,336	+ 0,267
Argila (%)	-0,322	+ 0,295

Observando o teor de M.O., argila e CTC dos solos (Tabela 33), o solo M2 deveria apresentar uma maior adsorção entre eles. Porém a influência do pH na adsorção da ametrina nos solos é a única correlação estatisticamente importante, observando os coeficientes de correlação de Pearson, pois os valores para as outras características encontram-se muito baixos.

A constante de Freundlich apresentou uma correlação negativa entre pH e adsorção da ametrina, sendo o parâmetro com maior importância na adsorção, expressa pelo seu maior valor do coeficiente de correlação. Isso

demonstra que a maior adsorção da ametrina ocorre em solos com pH baixos, preferencialmente próximos ao pKa do herbicida. Conforme o pH aumenta, a intensidade de adsorção da ametrina aumenta também, visto que a correlação entre $1/n$ e pH é positiva. Laird *et al.*(1992) apresentam resultados semelhantes aos encontrados, obtendo uma correlação negativa entre K_F da ametrina e pH em argilas smectitas e uma correlação positiva entre o pH e $1/n$.

Yamane e Green (1972) relatam que os herbicidas pertencentes ao grupo as s-triazinas podem sofrer adsorção entre os pH 1 a 10, porém sua adsorção máxima é em pH próximo ao pKa da molécula. Isso ocorre devido a ametrina ser uma base fraca ($pK_a = 4,1$) e, como tal, pode co-existir tanto na forma protonada (catiônica) como na forma neutra (apolar), dependendo das reações de equilíbrio com o pH do solo. Assim, o solo M1 é o que apresenta menor pH ($pH = 4,0$) e mais próximo do pKa da ametrina, apresentando uma maior capacidade de adsorção da ametrina. Nesse caso pode-se sugerir que ocorra a adsorção da ametrina pela ação de forças eletrostáticas (Koskinen e Harper, 1990).

Para os outros três solos, a forma predominante da ametrina em solução é a forma neutra, assim não ocorre uma adsorção pela ação de forças eletrostáticas. Sugere-se, então, a ocorrência de interação hidrofóbica com as substâncias húmicas (Prata *et al.*, 2001), devido a baixa solubilidade da ametrina em água. Nos solos contendo a mesma mineralogia (C2 e M2), as diferenças na adsorção podem ser atribuídas ao teor de MO no solo, sendo essa relação positiva, ou seja, entre os solos C2 e M2, o solo M2 apresenta maior teor de MO e, portanto, maior adsorção da ametrina. Entre os solos C1 e M1 ocorre comportamento semelhante.

O coeficiente de adsorção de Freundlich não apresentou correlação com os outros parâmetros dos solos, como M.O., C orgânico, CTC e argila dos solos.

Concluí-se assim que a adsorção da ametrina é influenciada nos solos principalmente pelo pH dos solos, sendo que, a M.O. , C orgânico, CTC e argila dos solos não influenciam na adsorção da ametrina.

3.3.8. Comparação dos resultados encontrados para a adsorção da ametrina com a literatura.

Foram comparados os resultados de K_F (Figura 62) e $1/n$ (Figura 63) encontrados com os da literatura comparando-os com o pH, teor de C e argila dos solos. Há diversos trabalhos na literatura que avaliam a sorção da ametrina (Yamane e Green, 1972; Queiroz e Lanças, 1997; Ahmad *et al.*, 2001; Prata *et al.*, 2001; Marchese, 2007; Vivian *et al.*, 2007). A constante de adsorção de Freundlich apresentou uma variação de 0,25 a 40 mL g⁻¹ e o índice de intensidade de adsorção variou de 0,46 a 1,2. Os valores encontrados neste trabalho estão dentro da margem de variação na literatura.

Nas comparações realizadas, observa-se que os valores encontrados de K_F para os solos quando comparados com o teor de argila, carbono e pH dos solos apresentaram-se semelhantes com os dados citados na literatura, bem como para os dados encontrados para $1/n$ comparados com a literatura de teor de argila, carbono e pH dos solos.

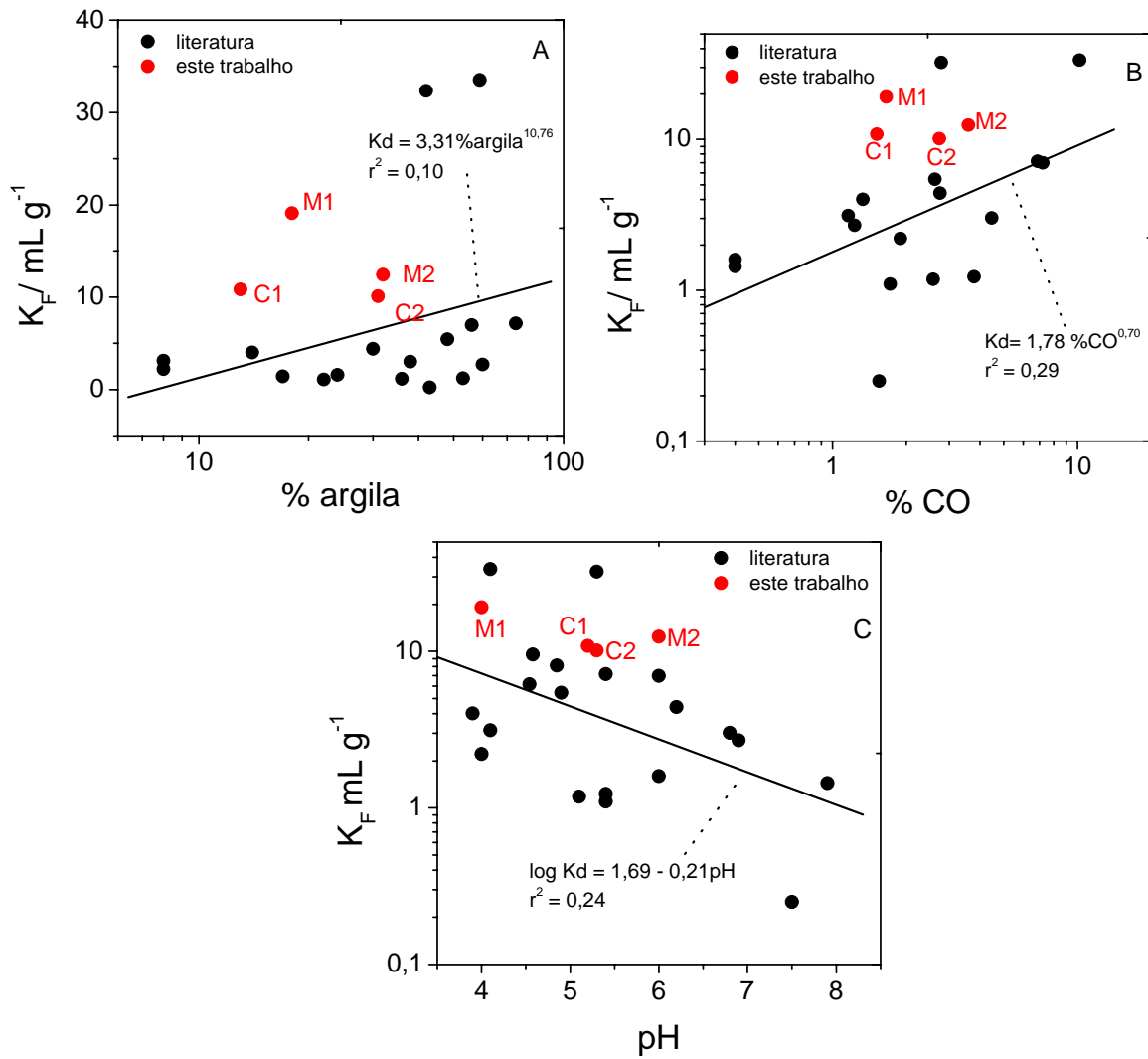


FIGURA 62: Relação entre K_F encontrado neste trabalho e K_F da literatura com o teor de argila (A), o teor de carbono orgânico (B) e o pH (C) dos solos para a ametrina.

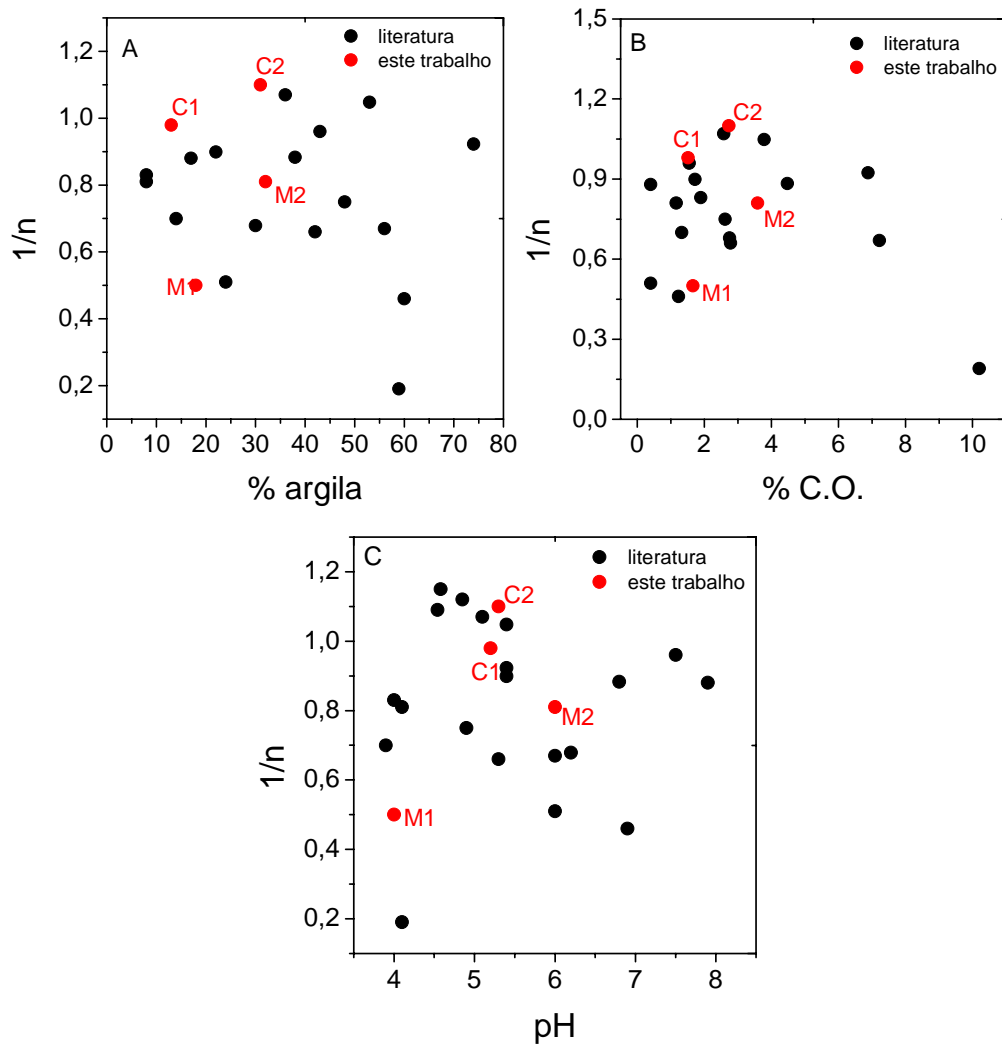


FIGURA 63: Relação entre $1/n$ encontrado neste trabalho e $1/n$ da literatura com o teor de argila (A), o teor de carbono orgânico (B) e o pH (C) dos solos para a ametrina.

Como não foi encontrado K_d , coeficiente de partição, para a ametrina e sim K_F , coeficiente de Freundlich, devido ao tipo de isoterma de adsorção apresentada, não é possível a utilização de modelos matemáticos para previsão de contaminação de águas subterrâneas e superficiais pela ametrina, visto que é necessário a utilização de K_{oc} e este depende da presença de K_d e do teor de M.O.

Capítulo 4 – Conclusões

4. Conclusões

As técnicas eletroanalíticas desenvolvidas apresentaram precisão e exatidão aceitáveis para a obtenção de isotermas de adsorção do herbicida ametrina e diuron.

Os resultados obtidos mostraram que a adsorção do diuron em solos é influenciada principalmente pelo teor de argila e pela quantidade e qualidade da M.O., ou seja, quanto maior o teor de M.O. e menos humificada no solo, maior a adsorção do diuron.

A adsorção da ametrina em solos é influenciada principalmente pelo pH dos solos. O teor de M.O. e o teor de argila não influenciaram na adsorção da ametrina nos solos.

É possível determinar e quantificar os herbicidas ametrina e diuron por técnicas eletroanalíticas, utilizando os eletrodos de amalgama de prata e grafite poliuretana, respectivamente.

A humificação da M.O. foi avaliada por diferentes técnicas e os solos das regiões de cana-de-açúcar obtiveram resultados de M.O. mais humificadas do que os solos de mata. Sendo o solo C1 mais humificado do que o solo C2, seguido do solo M1 e M2.

Pelo índice GUS, o diuron é avaliado com potencialmente contaminante de água subterrânea e pelo índice LEACH como possivelmente contaminante de água superficial. Sendo, assim, necessário um monitoramento constante nas regiões onde é utilizado esse composto.

Capítulo 5 – Referências

5. Referências

AHANGAR, A.G.; SMERNIK, R.J.; KOOKANA, R.S.; CHITTLEBOROUGH, D.J. Separating the effects of organic matter-mineral interactions and organic matter chemistry on the sorption of diuron and phenanthrene. *Chemosphere*, **72**:886-890, 2008.

AHMAD, R.; KOOKANA, R.S.; ALSTON, A.M. Sorption of ametryn and imazethapyr in twenty-five soils from Pakistan and Australia. *J. Environ. Sci. Health. B.*, **36**(2):143-160, 2001.

AMARANTE JUNIOR, O.P.; BRITO, N.M.; RIBEIRO, M.L. Desenvolvimento de método simples para a determinação de resíduos de diuron por cromatografia a líquido em amostras de laranja. *R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, **15**:15-20, 2005.

ANDRADE, F.R. *Determinação Eletroanalítica dos Herbicidas 2,4-D e Metribuzim em Amostras de Solo Utilizando um Eletrodo Compósito de Grafite-poliuretana*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em química – USP, 2008. Tese de mestrado, p.99.

ARMAS, E.D.; MONTEIRO, R. T. R.; AMÂNCIO, A.V.; CORREA, R. M. L.; GUERCIO, M. A. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. *Quim. Nova*, **28**(6):975-982, 2005.

BACIGALUPO, M. A.; MERONI, G. Quantitative determination of diuron in ground and surface water by time-resolved fluoroimmunoassay: seasonal variations of diuron, carbofuran, and paraquat in an agricultural area. *J. Agric. Food Chem.*, **55**:3823-2828, 2007.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2a ed. New York, John Wiley & Sons, INC, 2001, p. 850.

BASPINAR, M.; DEMIR, C. Multicomponent Determination of Pesticides in Mineral Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Asian Journal of Chemistry*, **21**(3):1931-1942, 2009.

BERNARD, H.; CHABALIER, P.F.; CHOPART, J.L.; LEGUBE, B.; VAUCLIN, M. Assessment of herbicide leaching risk in two tropical soils of Reunion Island (France). *J. Environ. Qual.*, **34**:534-543, 2005.

- BOEIRA, R.C.; DE SOUZA, M.D. Sorção de diuron em solos com diferentes texturas. Jaguariúna: Meio Ambiente, 2004. 5p. (Embrapa Meio Ambiente. Circular Técnica, 9)
- BOURA, O.; BOLLINGER, J.C.; BAUDU, M.; KHALAF, H. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Applied Clays Sci.*, **37**:240-250, 2007.
- BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A.; *Electroquímica. Princípios, Métodos e Aplicações*, New York, Oxford University Press, 1993, p. 472.
- BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. London, Mineralogical Society, 1984, 1 v. 495 p.
- CABRAL, M.F.; DE SOUZA, D.; ALVES, C.R.; MACHADO, S.A.S. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. *Eclética química*, **48**(2):41-47, 2003.
- CALVET, R. Adsorption of Organic Chemicals in Soils. *Environ. Healthy Perspective*, **83**:145-177, 1989.
- CARAFÀ, R.; WOLLGAST, J.; CANUTI, E.; LIGTHART, J.; DUERI, S.; HANKE, G.; EISENREICH, S.J.; VIAROLI, P.; ZALDIVAR, J.M. Seasonal variations of selected herbicides and related metabolites in water, sediment, seaweed and clams in the Sacca di Goro coastal lagoon (Northern Adriatic). *Chemosphere*, **69**:1625-1637, 2007.
- CASTANHO, G.M. *Procedimentos Eletroanalíticos para a Determinação do Paration Metílico e Imazaquin em Soluções de Solos – Estudos de Sorção e Fotodegradação*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em química – USP, 2004, Tese de mestrado, p. 94.
- CASTILHO, R.M.V.; DICK, D.P.; CASTILHOS, D.D.; MORSELLI, T.B.A.G.; COSTA, P.F.P.; CASAGRANDE, W.B.; ROSA, C.M. Distribuição e caracterização de substâncias húmicas em vermicompostos de origem animal e vegetal. *R. Bras. Cien. Solo*, **32**:2669-2675, 2008.
- CERVINI, P.; RAMOS, L.A.; CAVALHEIRO, E.T.G. Determination of atenolol at a graphite-polyurethane composite electrode. *Talanta*, **72**:206-209, 2007.

- CHICHARRO, M.; ZAPARDIEL, A.; BERMEJO, E.; SÁNCHEZ, A.; GONZÁLEZ, R. Multiresidue analysis of pesticides in environmental waters by capillary electrophoresis using simultaneous UV and electrochemical detection. *Electroanalysis*, **16**(4):311-318, 2004.
- COX, L.; VELARDE, P.; CABRERA, A.; HERMOSIN, M.C.; CORNEJO, J. Dissolved organic carbon interactions with sorption and leaching of diuron in organic-amended soils. *European Journal of Soil Science*, **58**:714-721, 2007.
- CRESPILHO, F.N.; SILVA, W.T.L.; REZENDE, M.O.O. Estudo, por via eletroquímica, da interação entre o herbicida metribuzin e ácidos húmicos de vermicomposto. *Anais Assoc. Bras. Quim.*, **52**:58-61, 2003.
- DAMIN, V. *Biodegradação, Sorção e Dessorção do Herbicida 14C-Diuron em Dois Latossolos Tratados com Lodo de Esgoto*. Piracicaba. Programa de Pós-graduação em agronomia. – ESALQ, 2005. Tese de mestrado. 71p.
- DIAZ, G.; ORTIZ, R.; SCHETTINO, B.; VEGA, S.; GUTIERREZ, R. Organochlorine pesticides residues in bottled drinking water from Mexico City. *Environ. Contam. Toxicol.*, **82**:701-704, 2009.
- EMBRAPA/CNPS. *Manual de métodos de análise de solo, Centro Nacional de Pesquisa de Solos*. 2^a ed. Rio de Janeiro, RJ, 1997, 1v, p. 212 .
- FERNÁNDEZ, C.; REVIEJO, A.J.; PINGARRÓN, J.M. Development of graphite-poly(tetrafluoroethylene) composite electrodes. Voltammetric determination of the herbicides thiram and disulfiram. *Anal. Chim. Acta*, **305**:192-199, 1995.
- FERREIRA, F.P. *Características das Substâncias Húmicas Extraídas do Solo do Manguezal de Pai Matos (Cananéia, SP, BR) e de Marismas da Espanha (Galícia e Valência)*. Piracicaba, Programa de Pós-graduação em Agronomia – ESALQ, 2008, Tese de doutorado, 126p.
- FIELD, J.A.; REED, R.L.; SAWYER, T.E.; MARTINEZ, M. Diuron and its metabolites in surface water and ground water by solid phase extraction and in-vial elution. *J. Agric. Food. Chem.*, **45**(10): 3897-3902, 1997.
- FONTES, M. P. F.: Vermiculita ou Esmectita com hidróxi nas entrecamadas, proposição de nomenclatura. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*. Campinas, 1990, 15(1): 24 - 28. FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Sci. Agricola*, **58**(3):627-646, 2001.

GARBELLINI, G.S.; PEDROSA, V.A.; SALAZAR-BANDA, G.R.; AVACA, L.A. Metodologia eletroanalíticas para a determinação de herbicidas triazinicos por voltametria de onda quadrada e técnicas de deconvolução. *Quím. Nova*, **30**(8):2025-2034, 2007.

GARRIDO, E.M.; LIMA, J.L.C.; DELERUE-MATOS, C.M.; BRETT, A.M.O. Electrochemical oxidation of bentazon at a glassy carbon electrode – Application to the determination of a commercial herbicide. *Talanta*, **46**(5):1131-1135, 1998.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N.. Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere*, **56**:1021-1032, 2004.

GHANEM, A.; BADOS, P.; ESTAUN, A.R.; DE ALENCASTRO, L.F.; TAIBI, S.; EINHORN, J.; MOUGIN, C. Concentrations and specific loads of glyphosate, diuron, atrazine, nonylphenol and metabolites thereof in French urban sewage sludge. *Chemosphere*, **69**:1368-1373, 2007.

GUSTAFSON, D.I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, **8**:339-357, 1989.

HANCE, R.J. Polarography of herbicides: a preliminary survey, *Pestic. Sci.*, **1**:112-113, 1970.

HERNANDEZ-OLMOS, M.A.; YANEZ-SEDENO, P.; PINGARRON, J.M. Analytical voltammetry in low-permittivity organic solvents using disk and cylindrical microelectrodes. Determination of thiram in ethyl acetate. *Electrochim. Acta*, **46**(2-3):289-296, 2000.

INOUE, M.H.; DE OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D.G.; DE SANTANA, D.C. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. *Acta Science Agron.*, **30**:631-638, 2008.

INPE, Instituto de Pesquisas Espaciais, <http://www.dsr.inpe.br/mapdsr/tabelas.jsp> acessado em 5/03/09.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVÁVEIS. *Manual de pesticidas para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos*. 2a ed., Brasília, IBAMA, 1990, parte E. não-paginado.

JACOMINI, A.E.; DE CAMARGO, P.B.; AVELAR, W.E.P.; BONATO, P.S. Determination of ametryn in river water, river sediment and bivalve mussels by

liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.*, **20**(1):107-116, 2009.

JIRANEK, I.; PECKOVA, K.; KRALOVA, Z.; MOREIRA, J.C.; BAREK, J. The use of silver solid amalgam electrode for voltammetric and amperometric determination of nitroquinolines. *Electrochimica Acta*, **54**:1939-1947, 2009.

KAMPF, N.; AZEVEDO, A.C.; COSTA JUNIOR, M.I. Estrutura básica de argilomineral mineral 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas em Latossolo Bruno do Rio grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, **19**: 185-190, 1995.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances- a reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry*, **47**:219-238, 1999.

KIEHL, E.J. *Manual de Edafologia, Relações Solo- Planta*. São Paulo. Editora Agrônômica Ceres. 1979, p. 264.

KOSKINEN, W.C.; HARPER, S. *The retention process: Mechanisms, In: Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling*. 2^a ed. Madison: Soil Science Society of America, 1990, p. 51-78.

LA HUEBRA, M.J.G.; HERNANDEZ, P.; BALLESTEROS, Y.; HERNANDEZ, L. Determination of linuron in soil by stripping voltammetry with a carbon fiber microeletrode. *Talanta*, **54**:1077-1085, 2001.

LAIRD, D.A.; BARRIUSO, E.; DOWDY, R.H.; KOSKINEN, W.C. Adsorption of atrazine on smectites. *Soil. Sci. Soc. Amer. J.*, **56**:62-67, 1992.

LIYANAGE, J.A.; WATAWALA, R.C.; ARAVINHA, A.G.P.; SMITH, L.; KOOKANA, R.S. Sorption of carbofuran and diuron pesticides in 43 tropical soils of Sri Lanka. *J. Agric. Food Chem.*, **54**:1784-1791, 2006.

MARCHESE, L. *Sorção/Dessorção e Lixiviação do Herbicida Ametrina em Solos Canavieiros Tratados com Lodo de Esgoto*. Piracicaba, Programa de Pós-graduação em Ciências – USP/CENA, 2007. Tese de mestrado, p.81.

MALATO, S.; BLANCO, J.; CÁCERES, J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R.; AGÜERA, A.; RODRIGUEZ, A. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. *Catalysis Today*, **76**:209-220, 2002.

- MARGOUM, C.; MALESSARD, C.; GOUY, V. Investigation of various physicochemical and environmental parameter influence on pesticide sorption to ditch bed substratum by means of experimental design. *Chemosphere*, **63**:1835-1841, 2006.
- MARTIM-NETO, L.; NASCIMENTO, O.R.; TALAMONI, J.; POPPI, N.R.; EPR of micronutrients-humic substances complexes extratedcd from a Brazilian soil. *Soil Sci.*, **45**:369-376, 1991.
- MATALLO, M. B.; LUCHINI, L.C.; GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A.; CERDEIRA, A.L.; MARIN, G.C. Lixiviação dos herbicidas tebutiuron e diuron em colunas de solo. *R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, **13**:83-90, 2003.
- MATALLO, M.B.; ALMEIDA, S.D.B.; COSTA, E.D.; LUCHINI, L.C.; GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A.; CERDEIRA, A.L.; MOURA, M.A.M.; FRANCO, D.A.S. Sorption of s-triazines in Brazilian rainforest soils. *Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente*, **18**:17-26, 2008.
- MCDONALD, S.; BISHOP, A.G.; PRINZLER, P.D.; ROBARDS, K. Analytical chemistry of freesh-water humic substances. *Anal. Chim. Acta.*, **527**:105-124, 2004.
- MENDES, R.K.; CLARO-NETO, S.; CAVALHEIRO, E.T.G. Evaluation of a new rigid carbon-castor oil polyurethane composite as an electrode material. *Talanta*, **57**:909-917, 2002.
- MERHA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 7. Proceedings. New York: Pergamon Press, 1960. p. 317-327.
- MILORI, D.N.B.; MARTIM-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V.S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci.*, **167**(11):739-749, 2002a.
- MILLORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C. Fluorescência induzida por laser para análise da matéria orgânica de solos intactos. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2002b. 18 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 3).
- MINOTI, R.T. *Abordagens Qualitativa e Quantitativa de Micro-Hidrográficas e Áreas Alagáveis de um Compartimento Médio Mogi Superior/SP*. São Carlos,

Programa de Pós-graduação em Engenharia – USP, 2006. Tese de doutorado, 231p.

MOORE, D. M.; REINOLDS Jr., R. C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2a ed. Oxford, Oxford University Press, N Y, 1997, 1 v., p. 378.

MORAIS, S.; TAVARES, O.; DELERUE-MATOS, C. Voltammetric determination of dialifos in soils with a mercury film ultramicroeletrode. *Analytical Letters*, **38**(8):1275-1288, 2005.

MUGHARI, A.R.; VAZQUEZ, P.P.; GALERA, M.M. Analysis of phenylureas and propanil herbicides by solid-phase microextraction and liquid chromatography combined with post-column photochemically induced fluorimetry derivatization and fluorescence detection. *Analytica Chim. Acta*, **593**:157-163, 2007.

NEWMAN, J.F. *Pesticides*. In: *PESTICIDES Application Methods*. Singapore, Logman & Technical, 1979. cap.1.

NKEDI-KIZZA, P.; SHINDE, D.; SAVABI, M.R.; OUYANG, Y.; NIEVES, L. Sorption kinetics and equilibria of organic pesticides in carbonatic soils from South Florida. *J. Environ. Qual.*, **35**:268-276, 2006.

NOVOTNY, V.; BAREK, J. Voltammetric determination of acifluorphen, nitrophen and oxyfluorphen with solid silver amalgam and carbon paste electrode, *Chem, List.*, **103**:217-223, 2009.

OLIVER, D.P.; KOOKANA, R.S.; QUINTANA, B. Sorption of pesticides in tropical and temperate soils from Australia and the Philipines. *J. Agric. Food Chem.*, **53**:6420-6425, 2005.

PEDROSA, V.D.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L.A. Electroanalytical determination of 4-nitrophenol by square wave voltammetry on diamond electrodes. *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**(4):530-535, 2003.

PESSOA, M.C.P.Y.; SCRAMIN, S.; CHAIM, A.; FERRACINI, V.L. Avaliação do potencial de transporte de agrotóxicos usados no Brasil por modelos Screening e planilha eletrônica. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2007. 24 p. (Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 44).

- POLCARO, A.M.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; VACCA, A. Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. *Electrochimica Acta*, **49**:649-656, 2004.
- POLCARO, A.M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S. Electrokinetic removal of 2,6-dichlorophenol and diuron from kaolinite and humic acid-clay system. *J. Hazardous Materials*, **148**:505-512, 2007.
- POPPI, N.R.; TALAMONI, J. Estudo dos ácidos húmico e fúlvico, extraídos de solos, por espectroscopia de infravermelho. *Quim. Nova*, **15**(4):281-285, 1992.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. *Rev. Biociênc.*, **6**:17-22, 2000.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L. Degradação e sorção de ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. *Pesq. Agropec. Bras.*, **36**(7):975-981, 2001.
- QUEIROZ, M.E.C.; LANÇAS, F.M. HRGC Study os sorption and desorption of atrazine, ametryn and metolachlor on Brazilian soils. *J. Braz. Chem. Soc.*, **8**(1):1-6, 1997.
- QUEIROZ, S. C. N. de; FERRACINI, V. L.; ROSA, M. A.; CERDEIRA, A. L. Método para determinação de hexazinona e diurom em solo. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2007. 14 p. (Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 47).
- RAIJ, B. Determinação do ponto de carga zero em solos. *Bragantia*, **32**(18):337-347, 1973.
- ROCHA, W.S.D. *Sorção de 2,4-D e Diuron nos Agregados Organominerais de Latossolos em Função dos Conteúdos de Matéria Orgânica e de Água*. Piracicaba, Programa de Pós-graduação em agronomia.– ESALQ, 2003. Tese de doutorado, 75p.
- SALVESTRINI, S.; DI CERBO, P.; CAPASSO, S. Kinectics of the chemical degradation of diuron. *Chemosphere*, **48**:69-73, 2002.
- SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. *Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo*. Ed. Genesis. Porto Alegre, 1999, p.491.

SANTOS, L.M. *Dinâmica da Matéria Orgânica e Destino de Metais Pesados em Dois Solos Submetidos à Adição de Lodo de Esgoto*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química Analítica – USP, 2006. Tese de mestrado, 142p.

SILVA, C.M.M.S.; FAY, E.F. *Agrotóxico e Ambiente*. Brasília, Embrapa Informação Tecnológica, 2004, p.400.

SILVA, M.R.C. *Utilização de Metodologia Eletroanalítica para Estudos de Adsorção de Pesticidas Triazínicos em Amostras de Sedimentos do Rio Mogi Guaçu, SP*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química Analítica – USP. 2006. Tese de doutorado, p.135.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER,G.; MORRIL,T.C. *Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos*, Guanabara-Koogan, Rio de Janeiro, 1994, 387p.

SIMÕES, F.R, DA SILVA, W.T.L., SIMÕES, M.L., MARTIN-NETO, L., VAZ, C.M.P. Effect of humic substances on the electrochemical reduction of p-nitrophenol. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **86**(10):779-787, 2006.

SINDAG, (Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola), <http://www.sindag.com.br/> acessado em 05/03/09.

SOUZA, D.; TOLEDO, R.A.; SUFFREDINI, H.B.; MAZO, L.H.; MACHADO, S.A.S. Characterization and use of copper solid amalgam electrode for electroanalytical determination of triazines-based herbicides. *Electroanalysis*, **18**(6):605-612, 2006.

SOUZA, D.; TOLEDO, R.A.; GALLI, A.; SALAZAR-BANDA, G.R.; SILVA, M.R.C.; GARBELLINI, G.S.; MAZO, L.H; AVACA, L.A.; MACHADO, S.A.S. Determination of triazine herbicides: development of an electroanalytical method utilizing a solid amalgam electrode that minimizes toxic waste residues, and a comparative study between voltammetric and chromatographic techniques. *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**:2245-2253, 2007.

STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York; John Wiley, 1994, p.153-158.

SWIFT, R.S. “Organic Matter Characterization.” In. *Methods of Soil Analysis*, Sparks, D.L. et al. (eds), Soil Sci. Soc. Am. Book, p.1018-1020.

TAVARES, O.; MORAIS, S.; PAIGA, P.; DELERUE-MATOS, C. Determination of ametryn in soils via microwave-assisted solvent extraction

coupled to anodic stripping voltammetry with a gold ultramicroelectrode. *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**:477-484, 2005.

TOLEDO, R.A.; SANTOS, M.C.; CAVALHEIRO, E.T.G., MAZO, L.H. Determination of dopamine in synthetic cerebrospinal fluid by SWV with a graphite-polyurethane composite electrode. *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**:1161-1166, 2005.

TOLEDO, R.A.; VAZ, C.M.P. Use of a graphite-polyurethane composite electrode for electroanalytical determination of indole-3-acetic acid in soil samples. *Microchem. J.*, **86**:161-165, 2007.

TOME JR, J.B. *Manual para Interpretação de Análise de Solos*. Guaíba, RS: Agropecuária, 1997, p.247.

ÚNICA, União das Indústrias de cana-de-açúcar. <http://www.unica.com.br/> acessado em 05/03/2009.

VAZ, C.M.P.; OLIVEIRA, J.C.M.; REICHARDT, K.; CRESTANA, S.; CRUVINEL, P.E.; BACCHI, O.O.S. Soil mechanical analysis through gamma ray attenuation. *Soil Technology*, **5**:319-325, 1992.

VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A. Análise de pesticidas por técnicas eletroanalíticas. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 1996a. 12 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Comunicado Técnico, 7).

VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.; MASSAROPI, M.R.C.; AVACA, L.A. Determinação de pesticidas por técnicas eletroanalíticas. *Pesticidas. R. Téc. Cient.*, **6**:55-74, 1996, b.

VIVIAN, R; GUIMARÃES, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R.; SILVA, A.A.; REIS, M.R.; SANTOS, J.B. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. *Planta Daninha*, **25**(1):97-109, 2007.

WALCARLUS, A.; LAMBERTS, L. Square wave voltammetric determination of paraquat and diquat in aqueous solution. *J. Electroanal. Chem.*, **406**(1-2):59-68, 1996.

WANG, J. *Analytical electrochemistry*, 3^a ed, New Jersey, John Wiley & Sons, INC, 1948, p.262.

WOUDNEH, M.B.; OU, Z.Q.; SEKELA, M.; TUOMINEN, T.; GLEDHILL, M. Pesticide Multiresidues in Waters of the Lower Fraser Valley, British Columbia, Canada. Part II. Groundwater. *J. Environ. Qual.*, **38**(3):948-954, 2009.

YAMANE, V.K.; GREEN, R.E. Adsorption of Ametryne and Atrazine on an Oxisol, Montmorillonite, and Charcoal in relation to pH and solubility effects. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **36**:58-64, 1972.

ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMÉNEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, **38**:45-50, 1999.