

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DO MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO HERBICIDA
ATRAZINA NA PRESENÇA DE MINERAIS E SUBSTÂNCIAS
HÚMICAS EM AMBIENTE ANAERÓBIO**

JULIANA CRISTINA BARREIRO*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS (Área de
concentração: QUÍMICA).

* Bolsista CNPq

ORIENTADOR: Prof. Dr. Milton Duffles Capelato

CO-ORIENTADOR: Dr. Ladislau Martin Neto

São Carlos – SP
2005

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

B271em

Barreiro, Juliana Cristina.

Estudo do mecanismo de oxidação do herbicida atrazina na presença de minerais e substâncias húmicas em ambiente anaeróbio / Juliana Cristina Barreiro. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

151 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Química. 2. Atrazina. 3. Substâncias húmicas. 4. Minerais de ferro. 5. Oxidação de pesticida. I. Título.

CDD: 540 (20^a)

DEDICO,

*Ao meu querido e amado, Daniel,
pela paciência, incentivo, carinho e
compreensão nestes anos de
convivência !*

*Aos meus pais, Devanil e Creusa,
Aos meus irmãos, Gabriela e
Frederico, por incentivarem e
apoiarem **sempre** as minhas escolhas.
Ao meu querido sobrinho Gabriel,
(Bibi), que com toda a sua alegria e
energia nos renova a cada dia!*

Não posso deixar de mencionar a oração que me acompanha em todos os momentos de minha vida:

Pai nosso, que estás nos céus, santificado seja o vosso nome. Venha a nós o vosso Reino. Seja feita a vossa vontade, assim na Terra como no Céu. O pão nosso de cada dia nos daí hoje. Perdoai as nossas ofensas assim como nós perdoamos a quem nos tem ofendido. E não nos deixei cair em tentação, mas livrai-nos do mal.

Jesus Cristo, Mateus, 6:9-13.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Milton Duffles Capelato e ao Dr. Ladislau Martin-Neto pela orientação, incentivo, confiança e amizade durante a realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos,

Ao Professor Dr. Hans Christian Bruun Hansen pela enorme acolhida, amizade, incentivo e orientação durante a minha permanência na KVL (The Royal Veterinary and Agricultural University, Frederiksberg – Dinamarca);

Ao Professor Dr. Douglas Wagner Franco, Laboratório de Química Inorgânica e Analítica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) – USP São Carlos, por disponibilizar o uso do HPLC;

Ao Dr. Paulo Jorge Marques Cordeiro, Central de Análises Químicas Instrumentais IQSC-USP São Carlos, por disponibilizar o uso do HPLC;

Ao Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva pela ajuda durante a elaboração deste trabalho;

Ao Renê pela valiosa ajuda no Laboratório de Química e principalmente pela amizade;

Aos secretários Emerson, Alessandra, Vanessa e Dilma sempre atenciosos e prestativos;

Aos colegas de grupo, Professora Dr. Débora Milori, Marcelo, Larissa, Marcilene, Eduarda e Aline pela agradável convivência;

Aos colegas, Lucimara, Denise, Maria Alice, Julieta e Etelvino pela agradável convivência;

Aos professores e amigos da KVL, Soil and Environmental Chemistry Group, Ole K. Borggaard, Bjarne Westergaard Strobel e especialmente a Søren Storgaard Jørgensen, sempre preocupados com o meu bem-estar;

A Hanna Nancke-Krogh pela valiosa ajuda no laboratório e pelas medidas de absorção atômica;

Aos meus colegas de trabalho, Kristina, Katrine, Trine e Britte, pela agradável convivência e por me ensinarem um “pouco mais” sobre a Dinamarca;

A Embrapa Instrumentação Agropecuária pela infra-estrutura e pelo excelente ambiente de trabalho;

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos;

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida;

A CAPES, BEX 2469/02-2 , pela bolsa de doutorado-sanduíche no exterior concedida;

Ao *RECETO* (Research School of Environmental Chemistry and Ecotoxicology/KVL - Dinamarca) e ao Department of Natural Sciences (KVL - Dinamarca) pelo apoio financeiro durante a minha permanência na Dinamarca.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho,

MUITO OBRIGADO!!!!!!

LISTA DE ABREVIATURAS

AHs	Ácidos húmicos
Ar / Arom	Aromático
AT	Atrazina
AT-OH	Hidroxiatrazina
B	Campo magnético
β_e	Magnetón eletrônica de Bohr
BHC	Hexaclorociclohexano
CDAA	N,N-dialil-2-cloroacetamida
CP/MAS	Polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico
DDT	Diclorodifeniltricloreto
DEA	Desetilatrazina
DIA	Desisopropilatrazina
DMPO	N-óxido 5,5-dimetilpirrolina
DSAQ	Dissulfato de antraquinona
DSMA	Metilarsonato disódico
Ecd	Empacotamento cúbico denso
Eh	Potencial REDOX
Ehd	Empacotamento hexagonal denso
EPA	Environmental Protection Agency
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
G	Grama
G	Fator giromagnética
g_n	Fator giromagnética do núcleo
γ	Razão giromagnética
H	Campo magnético externo aplicado
λ	Comprimento de onda
H	Constante de Planck
HPLC UV-vis	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector ultravioleta no visível
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K_{obs}	Constante de velocidade observada
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
Kg	Quilograma
MCPA	4-cloro- <i>o</i> -ácido toliloxiacético
MM	Massa Molar
MO	Matéria orgânica
M_s	Número quântico de spin
MSMA	Metilarsonato monosódico
Pg	Petagrama (10^{15} gramas)

pH	Potencial hidrogeniônico
pK _a	Constante de ionização ácida
4-POBN	α-(4-piridil-1-óxido)-N-tert-butilnitrona
δ ppm	Deslocamento químico – parte por milhão
POAs	Processos Oxidativos Avançados
SAQ	Sulfato de antraquinona
S	Spin
SHs	Substâncias húmicas
SNHs	Substâncias não húmicas
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
THMs	Trihalometanos
VACP/MAS	Polarização cruzada com amplitude variável e rotação em torno do ângulo mágico
ν _L	Frequência de Larmor
μ _n	Momento magnético nuclear
μ _e	Momento magnético do electron

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Relações $r_{\text{cátion}}/r_{\text{ânion}}$ e números de coordenação prováveis ⁵ ..	22
Tabela 1.2 - Propriedades físico-químicas da atrazina e de alguns produtos de degradação da atrazina ⁵⁰	42
Tabela 4.1 - Teor de cinzas, análise elementar e determinação dos grupos ácidos presentes nos AHs extraídos.....	85
Tabela 4.2 - Contribuições relativas (% de área total) das regiões de deslocamento químico (ppm).....	87
Tabela 4.3 – Constante de velocidade (K_{obs}) para a oxidação da atrazina na presença de diferentes concentrações de goet-hita e eletrólito.....	96
Tabela 4.4 - Constantes de pseudo primeira ordem (k_{obs}) para o decaimento na concentração de atrazina e H_2O_2 em diferentes pHs, concentração de ferrihidrita e H_2O_2	118
Tabela 4.5 – Constantes de Freundlich (K_F e $1/n$) determinadas para a sorção da atrazina no AH em diferentes pHs.....	128
Tabela 4.6 - Teor de radical livre em diferentes pHs para as amostras de AH e AH-AT.....	131
Tabela 4.7 – Constantes de Freundlich (K_F e $1/n$) determinadas para a sorção da atrazina na presença de goet-hita, ferrihidrita e lepidocrocita....	132

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura do oxihidróxido de ferro – goet-hita ¹²	26
Figura 1.2 - Estrutura do oxihidróxido de ferro – lepidocrocita ¹²	26
Figura 1.3 - Estrutura do hidróxido de ferro – <i>green rust</i> ¹²	27
Figura 1.4 – Estrutura proposta por Kleinhempel (1970) para os AHs, ilustrando a associação com argila e a complexação do ferro (à esquerda da figura) ¹¹	30
Figura 1.5 - Estrutura planar dos AHs proposta por Schulten e Schnitzer ³⁰ (esquerda), e estrutura tridimensional proposta por Sein <i>et al.</i> ³¹ onde os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio encontram-se representados pelas cores verde, azul e vermelho, respectivamente.....	32
Figura 1.6 - Modelo esquemático das SHs proposto por Simpson <i>et al.</i> (2002). As unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as pretas os polissacarídeos, as azuis os polipeptídeos, as verdes as cadeias alifáticas e as marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina ³⁶	33
Figura 1.7 - Representação das espécies com natureza oxidantes e redutoras presentes nos AHs ²⁴	34
Figura 1.8 - Esquema da oxidação anaeróbica do acetato na presença de microrganismos e grupos quinonas com a redução e dissolução de ferro ⁴⁰	36
Figura 1.9 - Representação esquemática da classificação dos pesticidas mais utilizados na atualidade ⁴⁵	39
Figura 1.10 - Estrutura básica das <i>s</i> -triazinas com grupos na posição 2 (R ₁), 4 (R ₂) e 6 (R ₃). Para a atrazina R ₁ =Cl, R ₂ =C ₂ H ₅ e R ₃ =C ₃ H ₇	40
Figura 1.11 – Principais produtos formados durante a degradação da atrazina ⁵²	42
Figura 1.12 - Esquema ilustrando a redução de um composto orgânico na presença de um mineral de ferro ¹⁰	46
Figura 1.13 (a) - Representação esquemática dos vários modos de dissolução para os hidróxidos de Fe(III): a) por prótons, b) por complexos bidentados que formam quelatos na superfície ¹⁰	51
Figura 1.13 (b) - Representação esquemática dos vários modos de dissolução para os hidróxidos de Fe(III): c) por redutores (ligantes com o oxigênio como átomo doador) tais como o ascorbato que formam complexos na superfície e transferem elétrons, d) dissolução catalítica dos hidróxidos de Fe(III) pelo Fe(II) na presença de formadores de complexo, e) dissolução por indução de luz na presença de um doador de elétrons, tal como o oxalato ¹⁰	52, 53
Figura 1.14. - Separação dos níveis de energia de spin eletrônico (S=1/2) pelo efeito Zeeman em um campo magnético externo aplicado(<i>H</i>). A energia de separação é linearmente proporcional à força do campo magnético, <i>H</i> . As transições entre dois níveis eletrônicos de energia são	

estimuladas por uma radiação de microondas quando $h\nu = g\beta H$. O campo magnético das microondas, H_1 , é perpendicular a H . Normalmente o espectro de RPE é apresentado como a primeira derivada do espectro de absorção ⁸⁹	63
Figura 4.1 - Espectro de RMN ¹³ C no estado sólido da amostra de AH....	87
Figura 4.2 – Espectros de RPE para a amostra de AHs extraído de solo em estado sólido. O espectro a direita da figura é referente ao sinal do radical livre orgânico.....	89
Figura 4.3 - Espectro do AH, obtidos à temperatura de 77K.....	90
Figura 4.4 - Espectro de FTIR para a amostra de AH.....	91
Figura 4.5 - Espectro de FTIR da goet-hita sintética.....	92
Figura 4.6 - Difratoograma de raio-X da goet-hita sintética pura.....	93
Figura 4.7 - Gráfico do decaimento na concentração de atrazina (2×10^{-6} mol L ⁻¹) na presença de goet-hita (0,2 g L ⁻¹) e H ₂ O ₂ (2×10^{-3} mol L ⁻¹).....	95
Figura 4.8 - Gráfico do decaimento na concentração de atrazina (2×10^{-6} mol L ⁻¹) na presença de goet-hita (0,4 g L ⁻¹) e H ₂ O ₂ (2×10^{-3} mol L ⁻¹).....	95
Figura 4.9: Efeito do pH na degradação da atrazina ($4,8 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹) na presença de goet-hita (0,2 g L ⁻¹) e H ₂ O ₂ (2×10^{-3} mol L ⁻¹).....	97
Figura 4.10 – Estrutura do 4-POBN e do aduto •4-POBN formado.....	98
Figura 4.11 - Espectro de RPE em pH=6,0 na presença de 4-POBN em diferentes tempos de amostragem.....	99
Figura 4.12 - Gráfico do decaimento na concentração de atrazina ($4,83 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹).....	101
Figura 4.13 - Gráfico do decaimento na concentração de atrazina na presença dos óxidos de ferro.....	103
Figura 4.14 - Gráfico do decaimento na concentração de H ₂ O ₂ durante a reação de oxidação da atrazina na presença dos óxidos de ferro.....	104
Figura 4.15 - Gráfico da concentração de ferro total solúvel para os óxidos de ferro, ferrihidrita, lepidocrocita e goet-hita, durante a reação de oxidação da atrazina.....	104
Figura 4.16: Gráfico de decaimento na concentração de atrazina ($4,6 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹) na presença de ferrihidrita (0,2 g L ⁻¹) e H ₂ O ₂ (2×10^{-3} mol L ⁻¹) em diferentes pHs.....	105
Figura 4.17: Gráfico de decaimento na concentração de atrazina ($4,6 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹) na presença de ferrihidrita e H ₂ O ₂ (2×10^{-3} mol L ⁻¹) em diferentes concentrações de ferrihidrita.....	106
Figura 4.18: Gráfico de decaimento na concentração de atrazina ($4,6 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹) na presença de ferrihidrita (0,2 g L ⁻¹) e H ₂ O ₂ em diferentes concentrações de H ₂ O ₂	107
Figura 4.19: Gráfico ilustrando a concentração de ferro total solúvel durante o experimento de oxidação da atrazina ($4,6 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹) na	

presença de ferrihidrita (0,2 g L ⁻¹) e H ₂ O ₂ (2x10 ⁻³ mol L ⁻¹) em diferentes pHs.....	108
Figura 4.20: Gráfico de decaimento na concentração de H ₂ O ₂ (2x10 ⁻³ mol L ⁻¹) na presença de ferrihidrita (0,2 g L ⁻¹) durante a oxidação da atrazina (4,6x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹) em diferentes pHs.....	110
Figura 4.21: Representação esquemática da superfície protonada do mineral goet-hita em pH = 6,0 ¹⁴²	111
Figura 4.22: Gráfico de decaimento na concentração H ₂ O ₂ (2x10 ⁻³ mol L ⁻¹) durante a oxidação da atrazina (4,6x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹) em diferentes concentrações de ferrihidrita.....	112
Figura 4.23: Gráfico de decaimento na concentração de H ₂ O ₂ na presença de ferrihidrita (0,2 g L ⁻¹) durante a oxidação da atrazina (4,6x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹) em diferentes concentração de H ₂ O ₂	114
Figura 4.24: Gráfico da concentração de ferro total solúvel em pH = 3,0.	115
Figura 4.25: Gráfico de decaimento na concentração de atrazina e formação dos produtos de degradação com o tempo de reação.....	120
Figura 4.26 – Cromatograma de uma solução padrão de atrazina e dos produtos de degradação. Fase móvel: acetonitrila – tampão fosfato (0,005M, pH=7.2). Gradiente linear, de 2 – 98% de acetonitrila em 35 minutos; λ=220 nm. Picos: (1) desisopropilatrazina, (2) hidroxiatrazina, (3) desetilatraxina e (4) atrazina.....	121
Figura 4.27: Gráfico ilustrando o efeito da adição de ácido húmico na reação de oxidação da atrazina na presença de H ₂ O ₂ e ferrihidrita.....	123
Figura 4.28: Gráfico da decomposição do H ₂ O ₂ durante a reação de oxidação da atrazina na presença de H ₂ O ₂ , ferrihidrita e AHs.....	124
Figura 4.29: Gráfico da concentração de ferro total durante a reação de oxidação da atrazina na presença de H ₂ O ₂ , ferrihidrita e AHs.....	125
Figura 4.30: Gráfico do efeito do spin-trapping (DMPO) na razão de oxidação da atrazina.....	126
Figura 4.31 – Gráfico da isoterma de sorção da atrazina para o AH-AT em diferentes pHs.....	128
Figura 4.32 – Espectro de FTIR para as amostras de AH e AH-AT em diferentes pHs.....	130
Figura 4.33: Gráfico da isoterma de sorção da atrazina na presença dos óxidos de ferro.....	132

RESUMO

ESTUDO DO MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA NA PRESENÇA DE MINERAIS E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EM AMBIENTE ANAERÓBIO; A decomposição oxidativa da atrazina foi induzida pela geração de radicais hidroxila a partir da interação entre o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , e óxidos de ferro, dando início a reação de Fenton. A velocidade de oxidação da atrazina foi acompanhada na presença dos minerais de ferro: goet-hita, ferrihidrita e lepidocrocita; e posteriormente de ácidos húmicos (AH) extraído de solo. Foram avaliados parâmetros como pH, concentração do mineral e H_2O_2 durante a oxidação da atrazina na presença do mineral ferrihidrita. A concentração de atrazina, bem como a formação dos produtos de degradação foram identificados e quantificados utilizando HPLC-UV-vis. As concentrações de ferro total e ferro(II) foram monitoradas por absorção atômica e UV-vis, respectivamente. Observou-se que a oxidação da atrazina foi catalisada pela presença de quantidades significativas de ferro em solução, provenientes da próton dissolução do mineral em pH 3. A velocidade de decomposição do H_2O_2 foi dependente do pH, sendo maior para $pH > 3$. Foram identificados três produtos de degradação da atrazina: desisopropilatrazina, desetilatrazina e a hidroxiatrazina, os quais são consistentes com o mecanismo proposto para a reação de Fenton em solução. O AH extraído de solo foi caracterizado a partir de técnicas espectroscópicas RMN, RPE e FTIR; apresentando grupos funcionais tais como ácidos carboxílicos e fenólicos, assim como grupamentos quinonas importantes nas reações com os pesticidas. Nos experimentos realizados na presença do AH foi observado uma inibição na velocidade de decaimento da atrazina devido ao efeito “scavenger” de radicais do AH e/ou sua ação como agente quelante de íons de ferro em solução ou adsorção do mesmo na superfície do mineral. A sorção da atrazina foi muito maior na presença do AH do que na presença dos minerais, ferrihidrita, por exemplo em pH 3.

ABSTRACT

MECHANISTIC STUDY OF ATRAZINE HERBICIDE OXIDATION IN THE PRESENCE OF MINERALS AND HUMIC SUBSTANCES IN ANAEROBIC ENVIRONMENT; The oxidative decomposition of atrazine was induced by hydroxyl radicals generated from the interaction between hydrogen peroxide, H_2O_2 , and iron oxides, yielding the Fenton reaction. The reaction rate of atrazine oxidation was followed in the presence of iron minerals: goethite, ferrihydrite, and lepidocrocite; and further with humic acid (HA) extracted from the soil. It was evaluated parameters such as pH, mineral and H_2O_2 concentrations for the atrazine oxidation in the presence of the mineral ferrihydrite. Atrazine concentration, as well the formation of the degradation products were identified and quantified using HPLC-UV-vis. Total iron and iron(II) contents were monitored by atomic absorption and UV-vis, respectively. It was observed that atrazine oxidation was catalyzed by the presence of significant amount of iron in solution, rising from mineral proton dissolution, at pH 3. The reaction rate of H_2O_2 decomposition was pH dependent, shown to be higher at $pH > 3.0$. It was identified three degradation products for atrazine: desisopropylatrazine, desethylatrazine and hydroxyatrazine, which is in agreement with the proposed Fenton reaction mechanism in solution. The HA extracted from soil was characterized by the spectroscopic techniques NMR, EPR, and FTIR; and the results show the presence of functional groups, such as, carboxylic and phenolic acids, besides quinone groups, which are important for reactions involving pesticides. In the presence of HA, it was observed an inhibition for the atrazine decay due to the radical scavenger effect of HA and/or its action as a chelating agent for iron ions in solution or by its adsorption at the mineral surface. Atrazine sorption was higher in the presence of HA rather than minerals, ferrihydrite, for example, at pH 3.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1 - Considerações Gerais.....	19
1.2 - Componentes Inorgânicos dos Solos.....	21
1.2.1 - Óxidos metálicos.....	22
1.2.1.1 - Estrutura dos óxidos de ferro.....	24
1.2.1.1.1 - Ocorrência dos minerais de ferro.....	27
1.3 - Matéria Orgânica.....	28
1.3.1 - Substâncias húmicas como mediadores REDOX.....	34
1.4 - Pesticidas.....	36
1.4.1 - Classificação dos pesticidas.....	38
1.4.2 - Atrazina.....	40
1.4.3 - Produtos de degradação.....	41
1.4.4 - Reações no ambiente.....	43
1.4.4.1 - Reações de redução/oxidação - REDOX - no solo.....	44
1.4.4.2 - Interação pesticidas X substâncias húmicas.....	46
1.4.4.3 - Reações envolvendo óxidos metálicos no ambiente.....	49
1.5 - Processos Oxidativos Avançados.....	55
1.5.1 - Reação de Fenton.....	56
1.5.1.1 - Reação de Fenton catalisada por minerais de ferro.....	59
1.6 - Fundamentos teóricos.....	61
1.6.1 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)..	61
1.6.2 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ¹³ C.....	65
1.6.3 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	67
2. OBJETIVOS.....	69
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
3.1 - Reagentes.....	71
3.2 - Parte experimental.....	71
3.2.1 - Extração e fracionamento das substâncias húmicas.....	71
3.2.2 - Caracterização do ácido húmico.....	73
3.2.2.1 - Determinação da acidez total.....	73
3.2.2.2 - Determinação da acidez carboxílica.....	73
3.2.2.3 - Análise elementar.....	74
3.2.2.4.- Determinação do teor de cinza.....	74
3.2.2.5.- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	75
3.2.2.6 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).	75

3.2.2.7 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C (RMN) no estado sólido.....	76
3.2.3 - Experimentos de oxidação.....	77
3.2.3.1.- Síntese da goet-hita.....	77
3.2.3.2 - Oxidação da atrazina.....	77
3.2.3.3 - Determinação de Fe(II) e Fe total.....	78
3.2.3.4. - Determinação da concentração de H_2O_2	79
3.2.4 - Experimentos cinéticos.....	79
3.2.4.1 - Efeito do pH.....	80
3.2.4.2 - Efeito da concentração do óxido de ferro.....	80
3.2.4.3 - Efeito da concentração de H_2O_2	80
3.2.4.4 - Quantificação da atrazina e produtos de degradação.....	80
3.2.5 - Experimentos de sorção.....	81
3.2.5.1 - Ácidos húmicos.....	81
3.2.5.2 - Minerais.....	82
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	83
4.1 - Caracterização do AH extraído do solo.....	83
4.1.1 - Análise Elementar e Determinação da acidez.....	83
4.1.2 - Caracterização espectroscópica do AH.....	84
4.1.2.1 - Espectro de ^{13}C RMN.....	84
4.1.2.2 - Espectro de RPE.....	86
4.1.2.3 - Espectro de FTIR.....	89
4.2 - Caracterização do mineral goet-hita.....	90
4.3 - Experimentos envolvendo a oxidação da atrazina na presença dos minerais de ferro: goet-hita, ferrihidrita e lepidocrocita.....	91
4.3.1 - Efeito do uso de diferentes concentrações de goet-hita e eletrólitos	91
4.3.2 - Oxidação da atrazina na presença de goet-hita em diferentes pHs...	94
4.3.3 - Degradação da atrazina na presença do mineral goet-hita e de um sal de ferro(II).....	99
4.3.4 - Comparação entre a reatividade dos minerais.....	101
4.3.5 - Oxidação da atrazina na presença de ferrihidrita e H_2O_2 em diferentes: pHs, concentração do mineral e concentração de H_2O_2	103
4.3.5.1 - Decaimento na concentração de atrazina.....	103
4.3.5.2 - Decaimento na concentração de H_2O_2	108
4.3.5.3 - Constantes de velocidade (k_{obs}) para a atrazina e o H_2O_2	115
4.3.5.4 - Produtos de Oxidação.....	117
4.4 - Influência da presença do ácido húmico na reação entre atrazina e o mineral ferrihidrita.....	120
4.5 - Sorção AH e minerais.....	125
4.5.1 – AH.....	125

4.5.2 - Minerais.....	130
5. CONCLUSÕES.....	133
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135
ANEXO.....	151

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Gerais

A avaliação da qualidade ambiental assume nos tempos modernos grande importância em virtude do crescente impacto ambiental (negativo) causado pela intensa atividade antrópica. O crescimento da produção de compostos sintéticos é o principal responsável pelo aporte de substâncias químicas contaminantes e de caráter tóxico no ambiente – xenobióticos. Grandes quantidades dessas substâncias químicas são introduzidas diariamente no ambiente levando à contaminação da água, ar e solo, a partir do descarte de resíduos industriais (indústria petroquímica e química), derramamentos acidentais e da aplicação de agentes defensivos agrícolas, tais como os pesticidas¹. Especial atenção deve ser dada a este último, uma vez que o uso destas substâncias tem aumentado globalmente nas últimas quatro décadas.

Por serem aplicados em sua grande maioria no solo podem levar à contaminação de lençóis freáticos, empobrecimento do solo e conseqüentes riscos à saúde humana, despertando assim grande interesse no estudo de sua permanência no ambiente. A habilidade do solo em se autodepurar, ligar-se a esses produtos ou retardá-los o movimento, ajuda a reduzir os efeitos de contaminação. A quantidade de matéria orgânica (MO) e a composição mineralógica do solo, desempenham um importante papel no destino dos pesticidas, assim como na determinação da fertilidade e produtividade dos mesmos^{2,3}.

O solo consiste em uma mistura de compostos inorgânicos e orgânicos, formados a partir da ação de agentes físicos, químicos e biológicos sobre estruturas inorgânicas primárias. Esta definição é bem entendida pela maioria das pessoas, entretanto a sua percepção varia, refletindo a diversidade de funções e uso dos solos^{4,5}.

As variáveis que compõem as características químicas, físicas e biológicas e a distribuição delas nas 3 fases (sólida, líquida e gasosa), são fundamentais na formação e estruturação dos solos. A MO é por unidade de massa a porção mais ativa dos solos, sendo um importante reservatório de carbono e vários outros elementos essenciais. O solo constitui um dos cinco principais compartimentos globais de carbono. Esses compartimentos incluem: o compartimento oceânico, contendo 38000 Pg de C; compartimento geológico (ou fóssil) com 5000 Pg (4000 Pg de carvão, 500 Pg de óleo e 500 Pg de gás natural); solo, com 2500 Pg (divididos em dois componentes o orgânico com 1550 Pg e o inorgânico, que contém 950 Pg na forma de carbonatos); compartimento atmosférico com 760 Pg e o compartimento da biomassa terrestre, com 620 Pg de C. Portanto, o reservatório de C no solo é cerca de 3,3 vezes maior do que o atmosférico e 4 vezes o compartimento de C na biomassa terrestre ^{6,7}.

O incremento de C no compartimento atmosférico situa-se na faixa de 3,2 Pg.ano⁻¹. Os fatores que contribuem para o aumento do C atmosférico são: a queima de combustíveis fósseis, desmatamento e a mudança de uso e cultivo do solo. Os dois últimos levam à diminuição dos estoques de C ligados à MO do solo, principalmente na forma de CO_{2(g)}, que retorna à atmosfera contribuindo para o aquecimento global da terra – *efeito estufa* ^{7,8}.

O entendimento sobre a dinâmica e os mecanismos envolvidos durante o processo de transformação da MO, assim como das reações envolvidas durante a remoção de contaminantes no ambiente nos solos, são importantes para o desenvolvimento de tecnologias que permitam prevenir ou remediar a degradação e declínio da qualidade do solo.

1.2 – Componentes Inorgânicos dos Solos

A fração inorgânica presente nos solos é constituída por minerais primários, minerais que não sofreram alterações após a cristalização do magma, e secundários, aqueles resultantes da decomposição dos minerais primários e da precipitação dos produtos de decomposição, dando origem a novos materiais pela síntese ou litificação. A presença desses minerais, por exemplo argila, silicatos e óxidos metálicos (ferro e manganês), são responsáveis pela captura de cátions nutrientes tais como, NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , desempenhando assim um importante papel no fluxo de nutrientes no solo, alterando as suas propriedades químicas e físicas ^{5,9}.

Os minerais são definidos como sólidos homogêneos, naturais, que apresentam arranjo atômico ordenado e composição química definida. Cada espécie de mineral caracteriza-se por apresentar quantidades definidas e proporcionais de certos elementos químicos; os quais encontram-se arranjados no espaço, unidos por forças do tipo iônicas, covalentes ou eletrostáticas, de maneira organizada, regular e repetitiva, constituindo o arranjo ou estrutura cristalina. Entretanto, na ausência deste ordenamento não ocorre a formação da estrutura cristalina, originando assim os minerais amorfos ⁵.

A formação da estrutura cristalina – cristais – leva em consideração a necessidade das partículas procurarem a estrutura de menor energia possível para se estabilizarem; à medida que duas partículas se aproximam no espaço, o sistema decresce em energia, passando por um mínimo a certa distância. Neste ponto o sistema se estabiliza. Ao se introduzir mais partículas no sistema, o mesmo se rearranja, libera mais energia e adquire maior estabilidade. O número máximo possível de partículas que cercam uma partícula centrada trazendo estabilidade à estrutura denomina-se número de coordenação.

Em resumo, para atingir um empacotamento de mínima energia, mais estável, as partículas procuram o empacotamento mais denso possível. A maioria dos minerais com ligações iônicas mostram certas características que

foram propostas por Pauling em 1928. Segundo Pauling, as condições geométricas favoráveis ao empacotamento o mais denso possível, entre partículas consideradas esferas rígidas, de tamanhos diferentes, apresentam-se relacionadas à razão dos raios iônicos (r_c do íon menor, cátion) / (r_a do íon maior ânion). Pauling relacionou esses raios e determinou razões limites para as geometrias possíveis, definindo seus prováveis números de coordenação, Tabela 1.1 ⁵.

Tabela 1.1 – Relações $r_{\text{cátion}}/r_{\text{ânion}}$ e números de coordenação prováveis ⁵.

Faixa limite $r_{\text{cátion}}/r_{\text{ânion}}$ (r_c/r_a)	Número de coordenação	Geometria cristalina
0 - ~	2	Linear
0,155 – 0,255	3	Trigonal planar
0,255 – 0,414	4	Tetraédrica
0,414 – 0,732	6	Octaédrica
0,732 – 1	8	Cúbica
1	12	Dodecaédrica

Essas relações entre o raio do cátion e o raio do ânion ajudam na definição da geometria dos cristais, entretanto, em alguns casos a regra de Pauling não é aplicável. Estes casos são facilmente encontrados e podem ser explicados pelo fato de que os íons ou os átomos, que se ligam por diferentes ligações, não são esferas rígidas, o que é considerado no sistema proposto por Pauling ⁵.

1.2.1 - Óxidos metálicos

Os hidróxidos, óxidos e uma mistura de óxidos/hidróxidos (oxihidróxidos) são inerentes ao material de origem, mas muito comumente são formados durante o intemperismo dos silicatos. Normalmente são encontrados

entre partículas menores na fração argila. Entretanto, podem aderir às partículas maiores na forma de camadas, terminando assim em frações maiores. Os óxidos apresentam uma elevada área superficial, são bastante adsorventes e podem participar de reações ácido-base, redox, precipitação e fotoquímica^{10, 11}.

Para cada metal existem diferentes formas cristalinas de óxidos os quais apresentam diferentes propriedades químicas e físicas. Os óxidos de ferro, comuns em solos e sedimentos, compreendem vários minerais que têm a sua formação influenciada pelas condições do ambiente. A concentração dos óxidos de ferro em solos varia de <1 e >500 g.Kg⁻¹ e está relacionada ao material de origem, grau de intemperização e com processos pedogênicos de acumulação ou remoção¹².

A dissolução dos minerais de ferro é limitada basicamente pela baixa solubilidade em meios neutros, esse comportamento é muito importante pois não só governa a disponibilidade de ferro para as plantas, mas também interfere na liberação de ânions e cátions associados a superfície deles, o qual representa um potencial impacto na qualidade ambiental do solo. Além disso, devido a baixa solubilidade os minerais podem persistir por um longo tempo no solo, mesmo que as condições do ambiente sejam alteradas. Este fato amplia a utilidade diagnóstica dos óxidos de ferro não somente como minerais indicadores de mudanças ambientais, mas também, e mais significativamente, pelo fato de variarem quanto: (1) ao tipo de mineral (goet-hita, hematita, maghemita, lepidocrocita, ferrihidrita, e outros), (2) à estrutura cristalina (ordenamento cristalino, tamanho de cristal e morfologia), (3) à substituição isomórfica (principalmente de Fe por Al) e (4) à cor (preta ou vermelha, acastanhada e amarela, representando os pigmentos mais comuns em solos)^{10, 12}.

Os solos tropicais apresentam elevado grau de intemperismo, com mineralogia da fração argila dominada por minerais silicatados do tipo 1:1 e óxidos de ferro e alumínio. Os latossolos são os que melhor representam as tendências pedogenéticas dos solos tropicais, com um intemperismo em estágio

avançado, sendo mostrado pela completa ou quase total alteração e decomposição de minerais facilmente intemperizáveis ¹². Apresentam mineralogia da fração argila basicamente dominada por caulinita, gibbsita, óxidos de ferro (goet-hita e hematita) e alumínio mal cristalizados. Embora a composição mineralógica predominante nos solos tropicais possa ser considerada simples, variações que podem ocorrer dentre e entre os grupos de minerais quanto ao tamanho de partículas e superfície específica, faces expostas, graus de substituição isomórfica e cristalinidade podem proporcionar grande variabilidade desses solos dentro de uma mesma classe ¹².

1.2.1.1 - Estrutura dos óxidos de ferro

A unidade estrutural básica dos óxidos de ferro é um octaedro, onde cada átomo de Fe é circundado por seis íons O^{2-} ou O^{2-} e HO^- . Os vários óxidos de ferro diferem principalmente quanto ao arranjo destes octaedros e as ligações dos octaedros entre si. Basicamente a estrutura é baseada no arranjo dos íons O^{2-} e HO^- em empacotamento denso, onde o Fe ocupa sítios intersticiais octaedrais. As estruturas baseadas no empacotamento hexagonal denso (ehd) de ânions são chamadas de fases α e as baseadas no empacotamento cúbico denso (ecd) de fases γ . As estruturas ehd e ecd podem, também, apresentar interstícios tetraedrais, em que o Fe ocorre em dois minerais, por exemplo, na magnetita e na maghemita ¹².

a) Oxihidróxidos

Os oxihidróxidos são caracterizados pela presença de íons de O^{2-} e HO^- coordenados ao metal. A goet-hita (α -FeOOH) consiste de cadeias duplas de octaedros compartilhando arestas unidas a outras cadeias duplas por meio do compartilhamento de ápices e ligações de hidrogênio (Figura 1.1). Vista em corte ao longo do eixo c , a estrutura aparece como cadeias duplas de octaedros

ocupados com Fe alternadas com pseudotunéis correspondentes ao espaço de cadeias duplas vazias. Um outro mineral, a lepidocrocita (γ -FeOOH) apresenta a mesma estrutura, porém as cadeias duplas de octaedros são unidas por arestas compartilhadas, formando lâminas octaedrais (Figura 1.2). A ferrihidrita, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, é um óxido de ferro mal ordenado, com um grau de ordenamento variável. A sua estrutura ainda está sendo investigada, mas pode ser visualizada como uma estrutura defeituosa da hematita com cadeias duplas de octaedros compartilhando arestas e faces. Os íons de Fe^{3+} encontram-se distribuídos aleatoriamente pelos interstícios octaedrais, com muitos sítios vagos e com mais OH^- e H_2O e menos Fe^{3+} do que na hematita ¹².

b) Hidróxidos

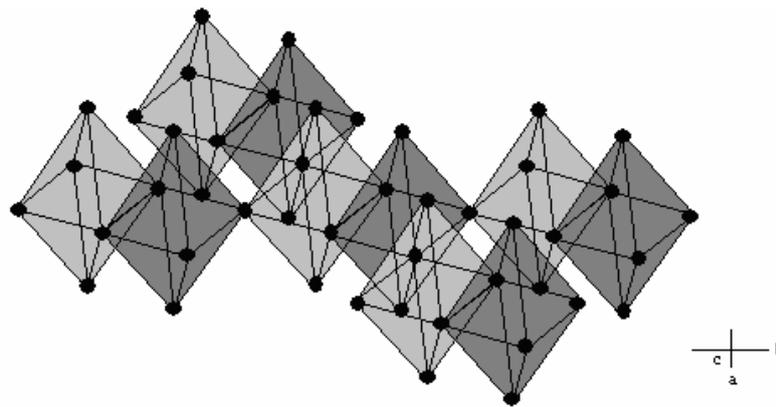
Os *green rusts* são um grupo de sais de hidróxi- Fe^{2+} - Fe^{3+} com uma estrutura constituída por lâminas formadas por octaedros $\text{Fe}^{2+}(\text{OH})_6$ compartilhando arestas, sendo alguns dos íons Fe^{2+} substituídos por Fe^{3+} , originando um excesso de carga positiva, a qual é balanceada por ânions, tais como Cl^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} , localizados entre as lâminas octaedrais (Figura 1.3). A estabilidade desse mineral depende do ânion entre as lâminas e aumenta na seguinte ordem $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$. Estes minerais são estáveis apenas em baixo potencial redox, e por oxidação transformam-se em goet-hita e/ou lepidocrocita ¹².

c) Óxidos

Um exemplo de óxido de ferro é a hematita, α - Fe_2O_3 , constituída de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com 2/3 dos sítios octaedrais ocupados por íons Fe^{3+} . O restante dos sítios vagos encontra-se arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros ocupados análogos à lâmina dioctaedral dos filossilicatos. A magnetita, Fe_3O_4 , é um óxido de ferro que difere dos demais pois apresenta tanto Fe^{3+} como o Fe^{2+} em sua composição.

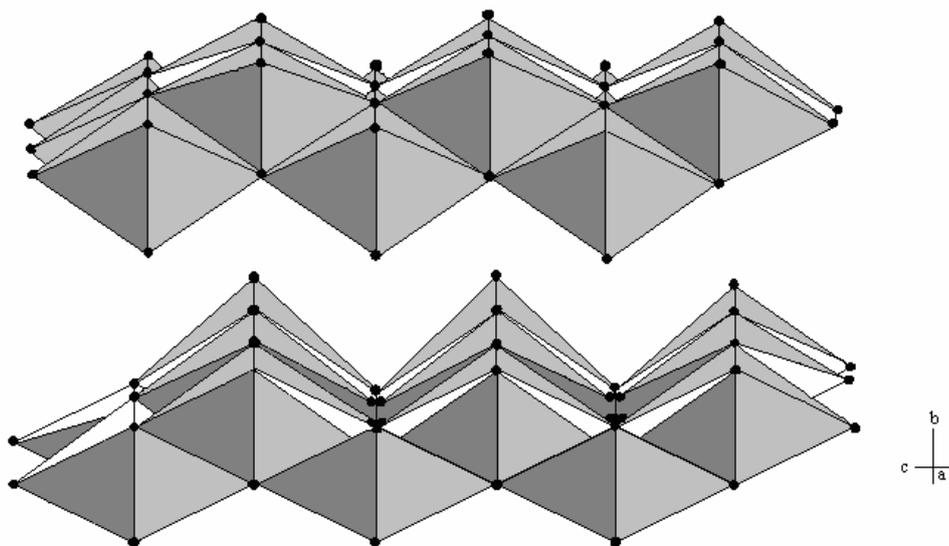
A maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tem a mesma composição química da hematita, mas tem uma estrutura análoga a magnetita.

Outros cátions metálicos com diâmetro similar ao Fe^{3+} (Al^{3+} , Ni^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , e V^{4+}) podem substituir íons de Fe na estrutura dos vários óxidos. Entretanto, a substituição isomórfica de Al^{3+} por Fe^{3+} é mais freqüente e em maior extensão^{4,12}.



Goethita

Figura 1.1 – Estrutura do oxihidróxido de ferro – goet-hita¹².



Lepidocrocita

Figura 1.2 – Estrutura do oxihidróxido de ferro – lepidocrocita¹².

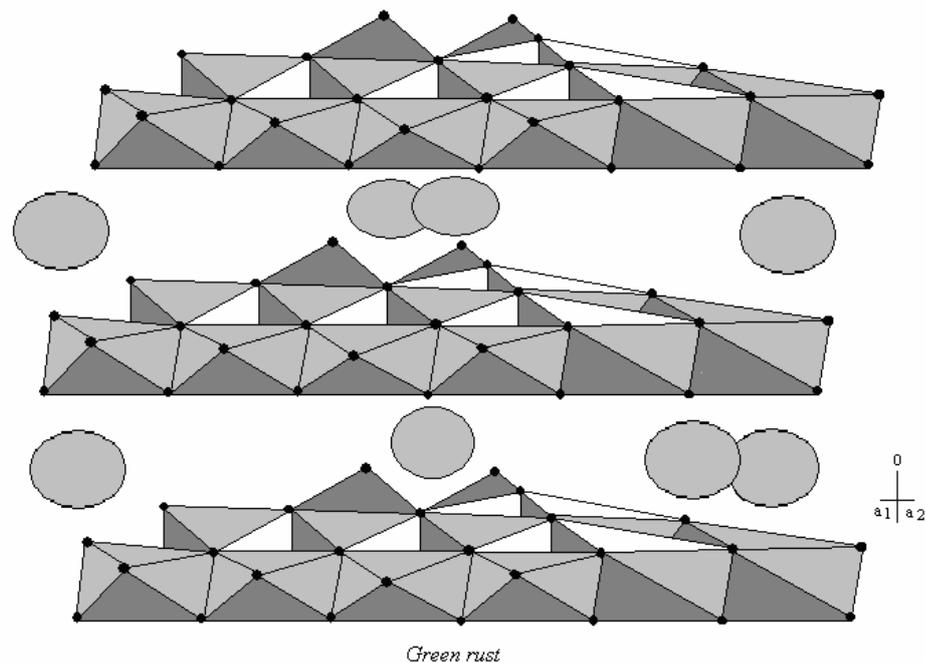


Figura 1.3 – Estrutura do hidróxido de ferro – *green rust*, os círculos representados entre as lâminas correspondem à ânions tais como, Cl^- , SO_4^{2-} e CO_3^{-12} .

1.2.1.1.1 - Ocorrência dos minerais de ferro

Uma vez formados, a composição e a distribuição dos óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro estão sujeitas a uma contínua modificação em busca do equilíbrio para com as mudanças que ocorrem no solo. O ambiente pedogênico, como um sistema aberto, é um meio ativo de formação e transformação do mineral, onde as condições variam no espaço e no tempo, dificultando assim, que as condições reais de equilíbrio sejam estabelecidas.

Durante a formação dos minerais de ferro pode-se distinguir duas condições principais de pedoambiente: o ambiente aeróbio e o anaeróbio. Em ambientes aeróbios, a goet-hita e a hematita são dominantes, devido à alta estabilidade termodinâmica. Em pedoambientes anaeróbios sazonais, os minerais de ferro típicos são: goet-hita, lepidocrocita e ferrihidrita, formados por processos abióticos e bióticos; enquanto que em anaeróbios permanentes têm-se a ausência completa de oxihidróxidos de Fe^{3+} , ou a presença do

green-rust. Sendo assim, a variabilidade de distribuição dos diversos óxidos de ferro verificada ao longo de um perfil de solo, conforme a variação da atividade biológica, teor de matéria orgânica, pH, potencial REDOX (Eh), hidrologia, intemperismo, profundidade do solo e etc, permite diagnosticar em que circunstâncias os minerais foram formados. Por exemplo, a presença de MO pode atuar na complexação de íons de Fe, impedindo a precipitação da ferrihidrita, suprimindo assim, a formação de alguns óxidos e favorecendo a de outros¹².

Em solos de clima subtropical e tropical verifica-se, além dos minerais de ferro típicos supracitados, a presença de hematita (α -Fe₂O₃ - coloração vermelha) e maghemita (γ -Fe₃O₄ – coloração acastanhada), são os chamados solos “vermelhos”. Segundo a literatura, a solubilidade dos óxidos/hidróxidos de ferro diminuem na seguinte ordem: Fe(OH)₃ amorfo > maghemita > lepidocrocita > hematita > goet-hita¹⁰⁻¹².

1.3 – Matéria Orgânica

Substâncias Húmicas

Como descrito anteriormente, a fração orgânica presente nos solos corresponde a MO, a qual é formada por uma mistura de produtos em vários estágios de decomposição provenientes da degradação química e biológica de resíduos de plantas e animais, e da atividade sintética dos microrganismos, sendo responsável pela aeração, agregação e permeabilidade do solo⁹.

A matéria orgânica é constituída por substâncias não-húmicas (SNHs) e substâncias húmicas (SHs). As SNHs são compostas por carboidratos, proteínas, peptídeos, aminoácidos, lipídeos e ácidos orgânicos de baixa massa molecular, sendo facilmente atacadas por microrganismos. Por outro lado, as SHs são compostos de coloração escura, de natureza alifática e aromática e elevada massa molar, sendo mais resistentes ao ataque microbiano^{13, 14}.

Devido a sua solubilidade em água, as SHs são consideradas importantes transportadores de contaminantes no solo. A adsorção de xenobióticos ao material húmico dissolvido serve como um mecanismo para aumentar a mobilidade desses compostos, ressaltando a sua importância nos efeitos de biodegradação, volatilização, hidrólise, fotólise, e bioacumulação de poluentes. Um aumento na atividade microbiana do solo pode ocorrer a partir da presença de SHs que podem complexar íons metálicos reduzindo sua toxicidade^{15, 16, 17}.

As SHs são encontradas em todos os solos, e inevitavelmente nas águas. Entretanto, a quantidade e a composição em águas dependerá da lavagem do solo e especialmente da composição mineral, capacidade de troca catiônica e pH. Nos solos, a matéria orgânica pode apresentar-se em quantidades muito variadas, desde 0,5% (solos desérticos) até 95% (solos turfoso). Uma média de 5% pode ser considerada adequada para solos de boa fertilidade⁵. No Brasil, a maior parte dos solos apresentam teor de MO entre 1 e 3%.

As SHs são divididas e classificadas operacionalmente de acordo com a sua solubilidade em meio aquoso em^{18, 19}: ácidos húmicos (solúvel em soluções alcalinas), ácidos fúlvicos (solúvel em soluções ácidas, alcalinas e neutras), e a humina (insolúvel em todos os valores de pH). As três frações são estruturalmente similares, entretanto a fração correspondente aos ácidos fúlvicos apresenta baixa massa molar e elevado teor de oxigênio quando comparado aos ácidos húmicos e a humina^{7, 20}.

As SHs, e em especial os ácidos húmicos (AHs) e a fração humina, compreendem a maior parte da matéria orgânica presente nos solos. A composição química dos AHs varia de acordo com a origem, mas geralmente encontra-se na faixa de 40-60% de carbono; 30-35% oxigênio; 4-6% hidrogênio; 2-4% nitrogênio e 0-2% enxofre. Entretanto devido a insolubilidade da humina na presença de solventes aquosos, existem poucos estudos em relação a sua composição, estrutura e propriedades^{7, 18}.

A existência de diversos grupos funcionais tais como: carboxílicos, fenólicos, carbonilas, hidroxilas, álcoois e aminas, (Figura 1.4 e 1.5) dentre outros nos AHs, favorece a complexação de íons de metais pesados, ligações com poluentes orgânicos, tais como os pesticidas, além de catalisarem a degradação de tais poluentes, alterando a disponibilidade e o comportamento dessas substâncias no ambiente ^{9, 14, 21-23}.

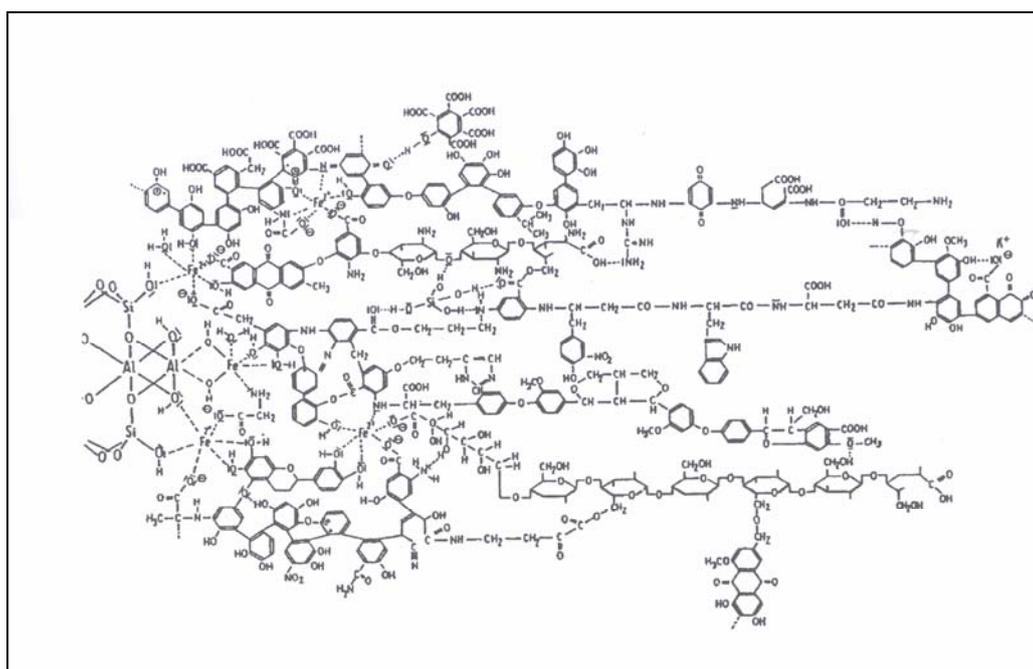


Figura 1.4 – Estrutura proposta por Kleinhempel (1970) para os AHs, ilustrando a associação com argila e a complexação do ferro (à esquerda da figura) ¹¹.

A conformação estrutural das substâncias húmicas é modulada por características do meio tais como: pH, força iônica e grau de complexação de seus grupamentos com íons metálicos. O pH exerce grande influência na ionização dos grupamentos ácidos, tendo como conseqüência, uma variação da quantidade de cargas formais na cadeia, levando a uma maior ou menor abertura do esqueleto da molécula.

Existem divergências, na literatura, para com o modelo de uma estrutura comum aos AHs, sendo portanto objeto de várias investigações. Os primeiros trabalhos introduziram o conceito de sistema polimérico para as

SHs ²⁴; posteriormente SCHNITZER e KHAN ¹⁴ propuseram um modelo polimérico macromolecular, uma vez que as variações conformacionais das SHs eram similares àsquelas observadas em macromoléculas biológicas, como proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos e ligninas, e dependentes da concentração das moléculas húmicas, pH e concentração iônica do meio ²⁵⁻³⁰. SCHULTEN e SCHNITZER ³⁰ (Figura 1.5 (esquerda), e posteriormente SEIN *et al.* (Figura 1.5 (direita) ³¹, apresentaram uma proposta de estrutura parcial, levando em consideração o aspecto tridimensional da molécula de ácido húmico. A existência de espaços intersticiais (“vazios” hidrofóbicos) na molécula pode proporcionar uma geometria favorável ao aprisionamento e/ou quelação de substâncias, tais como os pesticidas. Os “vazios” hidrofóbicos propostos por SCHULTEN e SCHNITZER ³² foram confirmados por WANDRUSKA ³³, que definiu a estrutura das SHs como uma estrutura pseudo-micelar de natureza polimérica.

O conceito de “supramolecularidade” foi recentemente proposto para os AHs. Este conceito sugere que as propriedades que a caracterizam como uma macromolécula surgem da associação de pequenas moléculas diferentes com estruturas micelares e de pseudomicelas ou através de outras formas de associação molecular envolvendo moléculas apolares, tais como hidrocarbonetos de cadeia longa, ácidos graxos, estéres e compostos do tipo suberina ³⁴.

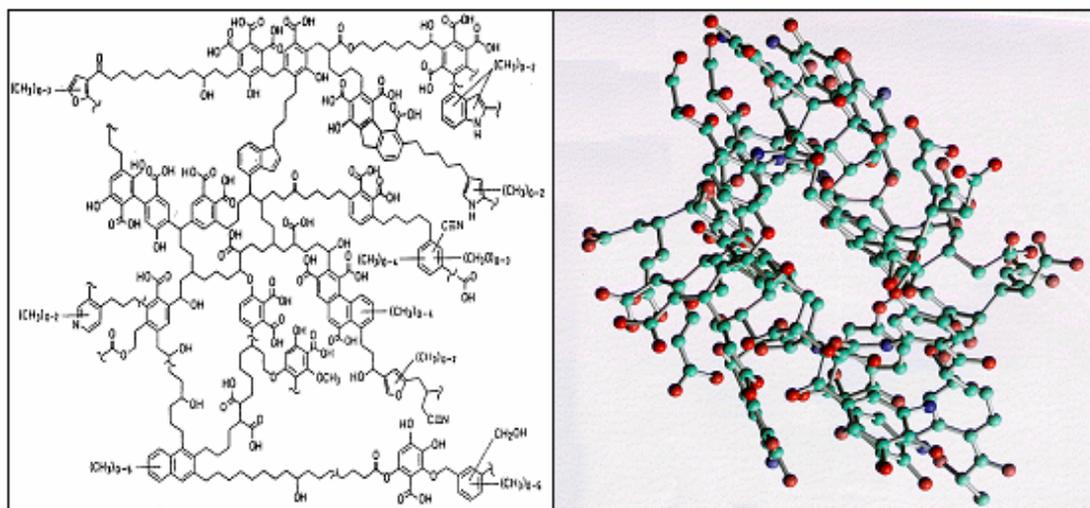


Figura 1.5 – Estrutura planar dos AHs proposta por Schulten e Schnitzer³⁰ (esquerda), e estrutura tridimensional proposta por Sein *et al.*³¹ onde os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio encontram-se representados pelas cores verde, azul e vermelho, respectivamente.

Nesse modelo, a associação entre as moléculas não envolve ligações covalentes, sendo estabilizadas somente por forças fracas tais como interações hidrofóbicas dispersivas (van der Waals, π - π , e CH- π) e ligações de hidrogênio, sendo esta importante em baixos valores de pHs³⁵. Este modelo foi reforçado por SIMPSON *et al.*³⁶, que demonstraram que as SHs extraídas de solos são formadas por uma mistura de substâncias agregadas de massa molar < 2000 Da, e propuseram um modelo estrutural (Figura 1.6) para ilustrar como as principais estruturas identificadas nas SHs poderiam formar um agregado na presença de cátions metálicos de ocorrência natural nos ecossistemas terrestres.

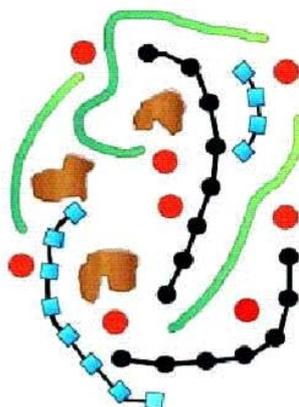


Figura 1.6: Modelo esquemático das SHs proposto por Simpson *et al.* (2002). As unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as pretas os polissacarídeos, as azuis os polipeptídeos, as verdes as cadeias alifáticas e as marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina ³⁶.

Mais recentemente, DIALLO *et al.* ³⁷, utilizando dados experimentais e métodos computacionais, excluíram os modelos que sugerem que as SHs sejam macromoléculas com elevada massa molar ou uma mistura de compostos orgânicos complexos e heterogêneos e observaram que as estruturas existentes possuem as características necessárias para sustentar o modelo supramolecular.

Os AHs podem atuar como agentes oxidantes e redutores. Entretanto, sob condições naturais comportam-se, na maioria das vezes, como um agente redutor. O potencial redox de um AH tipicamente extraído de solos é de 700 mV *versus* EPH. Em outras palavras, os AHs são capazes de reduzir metais, por exemplo: Fe (III), Sn (IV), V (V) e Cr (VI), e em troca promoverem a oxidação de alguns grupos funcionais tais como, catecol (oxidados a quinonas), fenóis (oxidados a radicais livres ou quinoidonas), aldeídos (oxidados a ácidos carboxílicos) e álcoois (oxidados a aldeídos ou ácidos carboxílicos) presentes nos AHs ³⁸.

O processo de oxidação/redução dos AHs é reversível (envolvendo um elétron), a espécie intermediária formada é um radical livre do tipo

semiquinona (Figura 1.7). Os grupos quinonas e fenólicos são os principais grupos funcionais responsáveis pelo comportamento REDOX dos AHs³⁸.

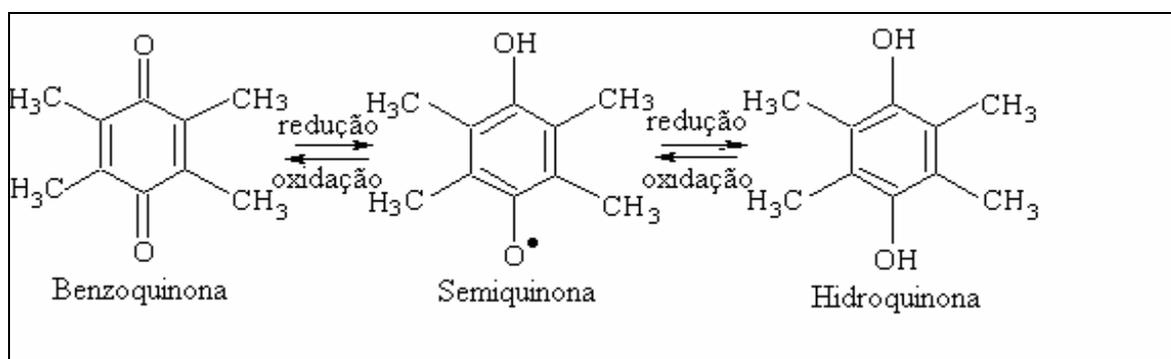


Figura 1.7 – Representação das espécies com natureza oxidantes e redutoras presentes nos AHs²⁴.

1.3.1 – Substâncias húmicas como mediadores REDOX

Devido à sua natureza, as SHs desempenham um importante papel na remediação em ambientes anaeróbios contaminados com compostos orgânicos tais como, hidrocarbonetos e compostos aromáticos. As SHs encontram-se intimamente envolvidas no processo de oxi-redução de compostos orgânicos, tanto indiretamente como transportadores de elétrons, como diretamente como aceptores de elétrons durante a respiração microbiana^{39, 40}. Vários estudos têm demonstrado que meios de cultura com microrganismos puros ou mistos são capazes de acoplarem a oxidação da matéria orgânica com a redução de óxidos de Fe(III). O processo é atribuído não somente e obrigatoriamente aos microrganismos anaeróbios, mas também aos anaeróbios facultativos. Os compostos orgânicos envolvidos no processo REDOX podem ser metabólitos orgânicos simples do solo tais como acetato, lactato, açúcares e aminoácidos, ou compostos orgânicos mais complexos como aromáticos e ácidos graxos de cadeia longa, uma vez que as substâncias húmicas têm sido reconhecidas somente como mediadores, acelerando o processo de redução do ferro por outros orgânicos. LOVLEY *et al.*³⁹, observaram que a decomposição do acetato foi acelerada na presença de SHs e microrganismos isolados de

sedimentos. Segundo LOVLEY *et al.* ³⁹, os microrganismos responsáveis pela dissolução do metal ($\text{Fe(III)}_{\text{insolúvel}} \rightarrow \text{Fe(II)}_{\text{solúvel}}$), disponibilizando-o para o ambiente, podem utilizar as SHs como transportadores de elétrons entre eles e a espécie na forma oxidada promovendo a oxidação do acetato a CO_2 e a consequente redução de Fe. O experimento foi realizado também na presença de compostos do tipo quinona, tais como o dissulfato de antraquinona (DSAQ) e o sulfato de antraquinona (SAQ), representando os grupos quinona presentes nos AHs como potenciais aceptores de elétrons.

Esse mecanismo de redução do Fe(III) na presença de SHs é favorecido, uma vez que os microrganismos não precisam estabelecer contato direto com o metal para que a redução ocorra. Foi verificado também, que todos os microrganismos capazes de reduzir ferro, podem reduzir os AHs ou os análogos húmicos (DSAQ). A Figura 1.8, ilustra a oxidação anaeróbica do acetato na presença de microrganismos e grupos quinonas com a redução e dissolução de ferro ⁴¹.

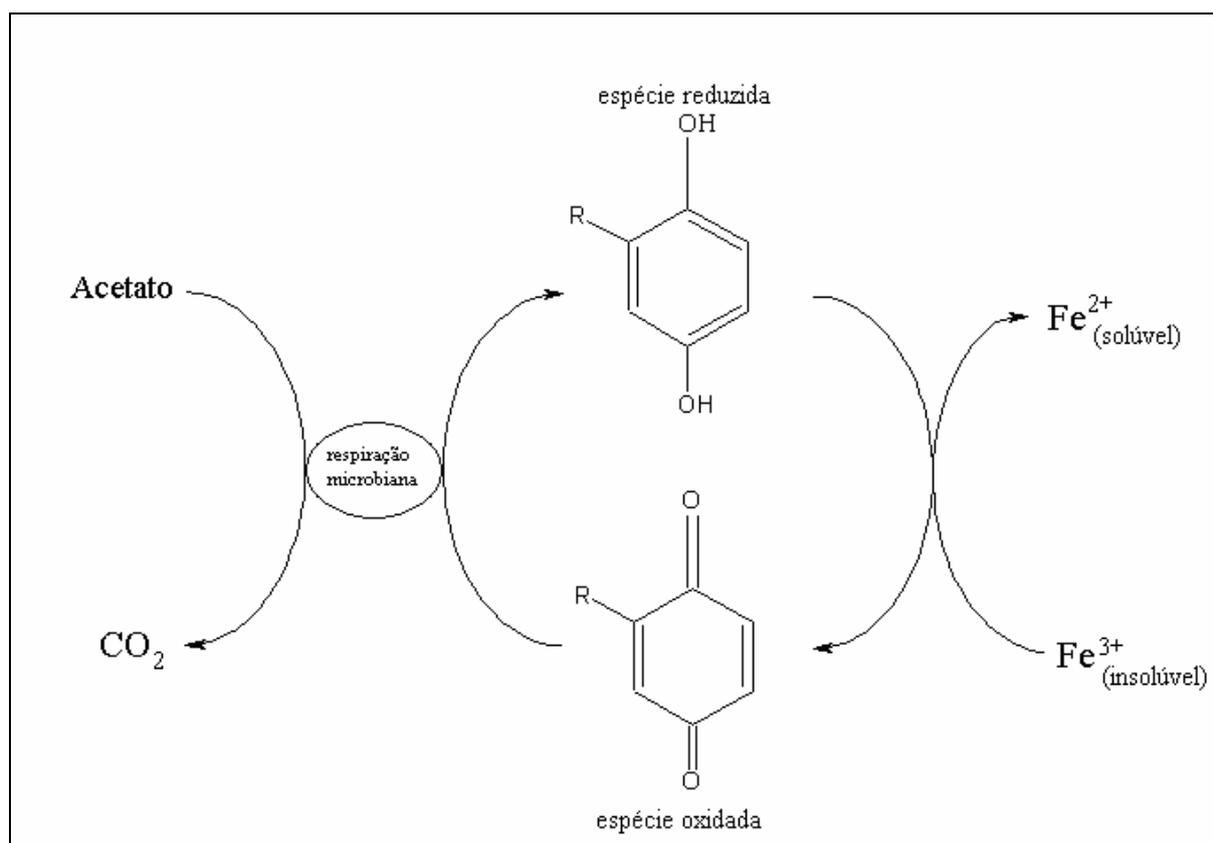


Figura 1.8 – Esquema da oxidação anaeróbica do acetato na presença de microrganismos e grupos quinonas com a redução e dissolução de ferro ⁴⁰.

Os compostos modelo do tipo quinona e os ácidos húmicos são capazes de acelerar a redução abiótica de compostos nitroaromáticos a aminas aromáticas, corantes azo a aminas aromáticas e tetracloreto de carbono a clorofórmio na presença de agentes redutores comuns em ambientes anaeróbios, tais como (HS⁻ ou Fe²⁺); além de catalisarem a redução de contaminantes na presença de microrganismos agindo como um mediador de elétrons entre as espécies oxidantes e redutoras ^{40, 41}.

1.4 - Pesticidas

De acordo com o Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei nº 7802/1989, os pesticidas são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros

ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias de produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento ⁴².

Estudos envolvendo o emprego de substâncias químicas orgânicas como pesticidas tiveram início em 1920, entretanto a segunda geração de produtos sintéticos orgânicos com propriedades biocidas surgiu somente na segunda metade do século XX, com o avanço nas pesquisas com o DDT (diclorodifeniltricloreto - Suíça), organoclorados (Alemanha), e com herbicidas derivados do ácido fenolacético (Inglaterra). Até então, compostos naturais arseniacais, enxofre, derivados do cobre, cianetos, emulsões de óleos, extrato de plantas como a nicotina e o piretro eram bastante utilizados ⁴³.

Existe um grande número de pesticidas em uso, os quais pertencem a diferentes classes químicas sendo classificados de acordo com o alvo de interesse, estrutura química, ou grau/tipo de periculosidade envolvida. O comportamento de um pesticida no solo e a sua atividade biológica são governados principalmente pelas suas propriedades físico-químicas. O tamanho molecular, capacidade de ionização, solubilidade em água, lipofilicidade e volatilidade são características importantes. A presença de uma ou duas das propriedades são consideradas suficientes para exercerem influência dominante no comportamento dessas substâncias no ambiente ⁴⁴.

Novos pesticidas são desenvolvidos a cada ano, e antes de estarem disponíveis para o uso, as suas propriedades químicas e biológicas são testadas e avaliadas, com o intuito de minimizar possíveis efeitos de contaminação. Sendo assim, o ideal é que os pesticidas não sejam facilmente lixiviados do solo, entretanto, devem ser facilmente degradados no solo; e preferencialmente, devem ser tóxicos unicamente às espécies de interesse.

No Brasil o uso de pesticidas teve início logo após a Segunda Guerra Mundial nas culturas de algodão, em surtos migratórios de gafanhotos e no combate à broca do café. Atualmente, o Brasil, encontra-se entre os dez maiores consumidores mundiais desses compostos, com aproximadamente 278 ingredientes ativos sendo comercializados para o uso na agricultura na forma de herbicidas, fungicidas, inseticidas e acaricidas, sendo aplicados em sua grande maioria nas culturas de soja, milho, cana-de-açúcar, arroz, dentre outras; somente as quatro primeiras culturas citadas concentram mais de 80% dos negócios envolvendo o uso dessas substâncias. Sendo assim, a comercialização anual gira em torno de US\$ 2,5 bilhões ^{42, 44}.

1.4.1.- Classificação dos pesticidas

Os pesticidas são classificados segundo a sua natureza química, a partir da presença de grupos funcionais específicos responsáveis pelo seu comportamento no meio, em:

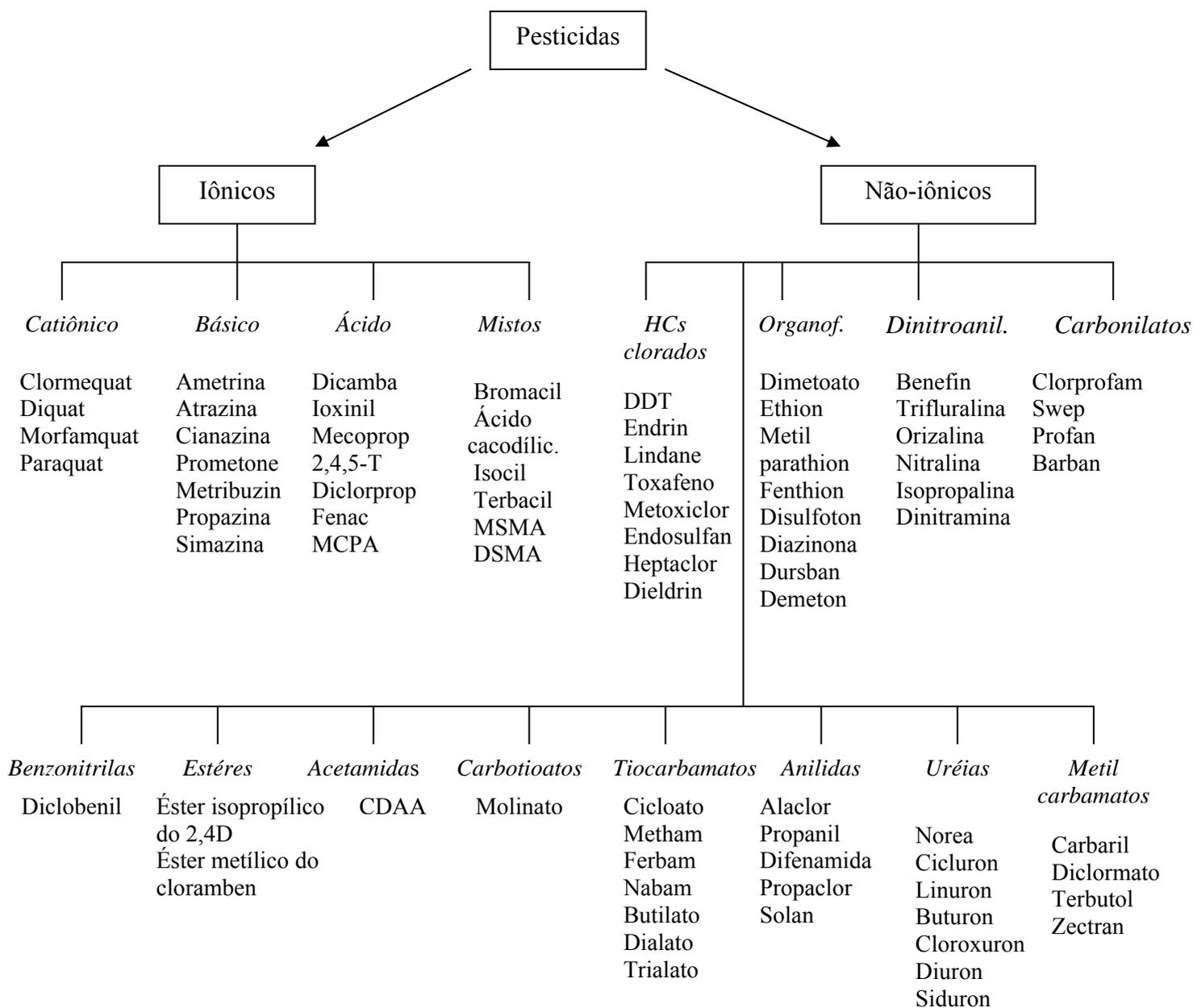


Figura 1.9 – Representação esquemática da classificação dos pesticidas mais utilizados na atualidade ⁴⁵.

1.4.2 - Atrazina

A atrazina (2-cloro-4-etilenoamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina - IUPAC) é um herbicida sistêmico pertencente a classe das triazinas simétricas (*s*-triazinas, Figura 1.10), sendo amplamente utilizado como pré e pós-emergente no controle de ervas daninhas. O comportamento e os processos químicos e biológicos envolvidos na degradação desse composto têm sido extensivamente estudados. Segundo a literatura, a atrazina pertence a classe toxicológica de nível III (faixa azul), pouco tóxico ⁴². Entretanto, em um estudo recente foi observado uma alteração no desenvolvimento de rãs pela presença de atrazina em concentrações muito menores do que aquelas encontradas em águas naturais ⁴⁶; além disso, observou-se a formação de tumores mamários e de glândula pituitária em ratos do sexo feminino, quando expostos a atrazina. Até o momento, a proposta de um efeito carcinogênico em ratos e rãs não é relevante aos humanos ⁴⁷⁻⁴⁹.

O tempo de permanência da atrazina no solo após a sua aplicação depende das características do solo quanto as suas propriedades químicas e físicas, presença de microrganismos, além das condições climáticas, podendo variar entre 35-50 dias até meses ⁵⁰.

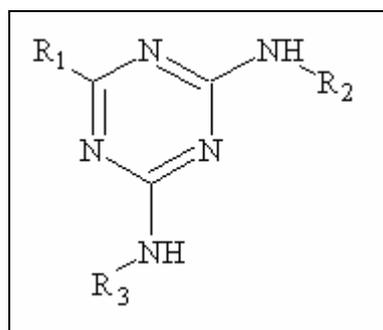


Figura 1.10 - Estrutura básica das *s*-triazinas com grupos na posição 2 (R₁), 4 (R₂) e 6 (R₃). Para a atrazina R₁=Cl, R₂=C₂H₅ e R₃=C₃H₇.

No Brasil, o uso de defensivos agrícolas tais como a atrazina foi autorizado a partir do Sistema de Legislação em Vigilância Sanitária

(VISALEGIS) em 08 de Março de 1985, através da portaria de número 10 ementa na qual: “Atribui à DINAL (DIVISÃO NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA DE ALIMENTOS) a compilação da relação de substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas, cujo registro pode ser autorizado no Brasil, em atividades agropecuárias e em produtos domissanitários e determina outras providências”, publicada no D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 14 de março de 1985. Em 22 de Setembro de 2005, a Resolução de Diretoria Colegiada - RDC N^o 274 publicada no D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de Setembro de 2005, apresenta no anexo 5, item 5.2.2, que tanto as águas minerais naturais como naturais devem apresentar um índice máximo permitido de 2 µg L⁻¹ para a atrazina ⁵¹.

1.4.3 - Produtos de degradação

O mecanismo de degradação dos pesticidas, em geral, baseia-se nas características estruturais do composto, a partir da presença de grupos funcionais reativos ¹¹.

As três principais vias de degradação da atrazina são: a dealquilação biológica, hidrólise química e a hidrólise biológica. Entretanto, a completa degradação da atrazina envolve várias reações até a sua mineralização. Considerando a degradação biológica, nenhum único microrganismo possui todas as enzimas capazes de degradarem a atrazina, sendo necessário o uso de um consórcio de microrganismos.

Os principais produtos de degradação da atrazina incluem compostos hidroxilados (encontrados em plantas) e clorados, são eles: a desetilatrazina, desisopropilatrazina, desetil-desisopropilatrazina, hidroxiatrazina, desetilhidroxiatrazina, desisopropilatrazina e amelina. Os produtos clorados podem ser encontrados nos tecidos dos animais, nos solos e na água, e apresentam toxicidade semelhante à do composto original, atrazina ⁴⁵. Por outro lado, os efeitos tóxicos dos compostos hidroxilados (representados pela

hidroxiatrazina) são considerados independentes dos efeitos da atrazina, e têm sido estudados em separado ⁴⁷ (Figura 1.11). A Tabela 1.1 apresenta as propriedades físico-químicas da atrazina e de alguns produtos de degradação da atrazina ⁵².

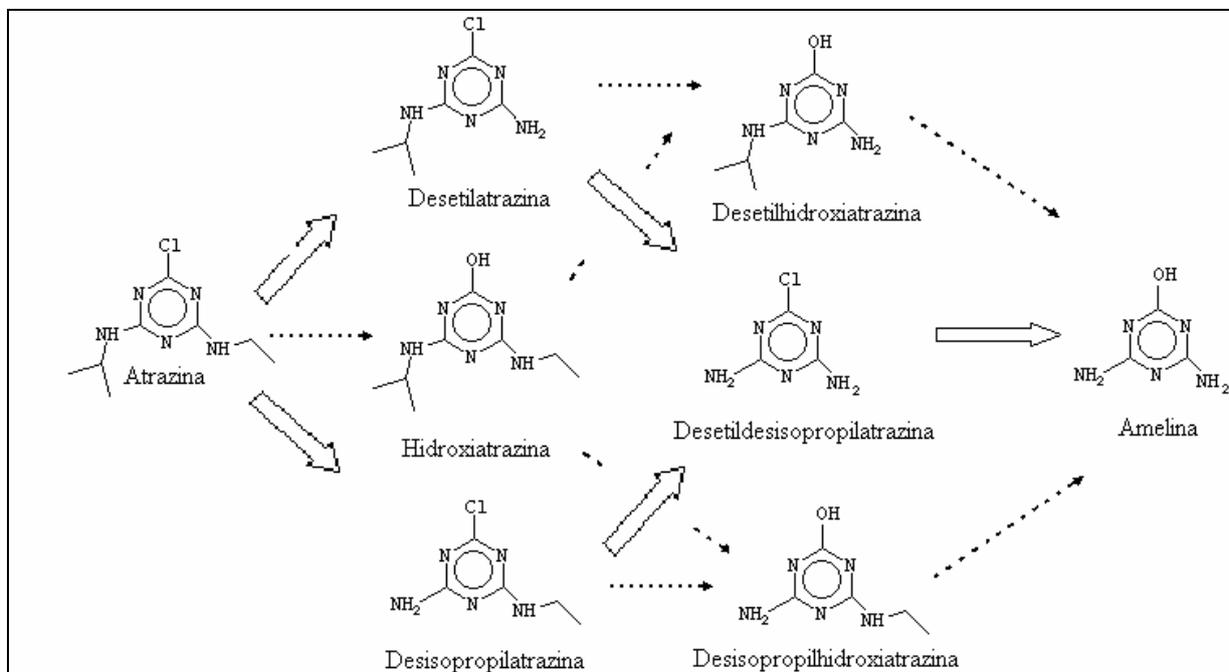


Figura 1.11 – Principais produtos formados durante a degradação da atrazina ⁵².

Tabela 1.2 - Propriedades físico-químicas da atrazina e de alguns de seus produtos de degradação ⁵⁰.

	MM (g.mol ⁻¹)	Solubilidade em H ₂ O (mg.L ⁻¹)	Log K _{ow}	pK _a
Atrazina	215,7	30 (20°C)	2,2-2,8	1,68-1,85
Desetilatrazina	187,7	27	1,5	1,65
Desisopropilatrazina	173,6	98	1,1-1,2	1,58
Desetildesisopropilatrazina	145,6	94	ND	ND
Hidroxiatrazina	197,3	16	1,4	5,15-5,2

ND (não disponível).

Esses compostos podem ser formados tanto durante os processos abióticos como os bióticos de degradação.

1.4.4 - Reações no ambiente

O interesse no papel ambiental desempenhado pelo solo não é novo, mas tem sido intenso devido aos efeitos colaterais provocados pela revolução tecnológica no setor agrícola logo após a Segunda Guerra Mundial. Essa revolução introduziu o uso comum de fertilizantes e pesticidas proporcionando um aumento em toda a sua produção. Entretanto, especial atenção tem sido dada ao uso excessivo de pesticidas, o qual pode comprometer as funções do solo e causar efeitos negativos no ambiente aquático, atmosférico e terrestre. Portanto, a aplicação de pesticidas, fertilizantes e lodo de esgoto, assim como outros produtos usados para corrigir os solos estão agora sob controle com o intuito de prevenir a eutrofização, poluição do ambiente e assegurar a saúde do solo e a qualidade dos alimentos.

Vários países possuem programas de monitoramento que permitem acompanhar mudanças provocadas pela poluição em solos e águas subterrâneas por substâncias, tais como: nitrato, fosfato, metais pesados, pesticidas e solventes clorados. Ao mesmo tempo, há um grande interesse no desenvolvimento de uma agricultura sustentável com práticas e tecnologias agrícolas menos poluentes; por exemplo, sistemas orgânicos onde nenhum fertilizante industrial ou pesticida é utilizado, ou sistemas usando plantas geneticamente modificadas com estoque de nutrientes e resistentes às pragas, diminuindo assim, o aporte dessas substâncias à biota.

A degradação de contaminantes no ambiente é mediada por processos abióticos e bióticos.

Os processos abióticos dependem da presença de oxigênio, teor de água, superfícies adsorventes reativas (minerais) e substâncias químicas (oxidantes e redutoras). A hidrólise e as reações redox são comuns neste tipo de degradação. Dependendo das condições redox presentes no ambiente o poluente poderá sofrer redução e/ou oxidação^{5, 43}. Os redutores naturais mais abundantes encontrados nos solos e sedimentos incluem espécies de ferro e enxofre, tais

como sulfeto de ferro (II), carbonato de ferro (II), e sulfeto de hidrogênio, além de compostos fenólicos e uma variedade de complexos de metais de transição, constituintes naturais da matéria orgânica ^{1, 5, 22, 53-55}.

Enquanto que nos processos bióticos a disponibilidade de poluentes no ambiente é mediada pela presença de microrganismos (fungos e bactérias) e dependerá das características químicas e concentração do substrato, assim como da umidade, concentração hidrogeniônica, temperatura, teor de oxigênio, nutrientes, e do tipo de solo ¹.

Os íons de ferro (estado de oxidação II e III) são conhecidos por exercerem um papel fundamental na oxidação e redução de xenobióticos em solos e sedimentos. Em alguns casos, os íons de ferro reagem diretamente com contaminantes orgânicos, tais como na redução de polihalogenados alifáticos ou nitroaromáticos na presença de hidróxidos de ferro (II) ou ferro (II, III) sorvidos; em outros, a oxidação ou redução de xenobióticos é facilitada por microrganismos ⁵⁶⁻⁵⁹.

Como descrito anteriormente (seção 1.3.1), em ambientes pobres em oxigênio, o qual é comum em subsolo e sedimentos, existem exemplos bem reportados da oxidação microbiana de xenobióticos acoplados a redução de óxidos de ferro (III) ^{59, 60}. Tais reações são freqüentemente catalisadas pela presença de substâncias transportadoras de elétrons as quais compreendem os minerais, e mais recentemente, as substâncias húmicas. Tanto uma quanto a outra (minerais e/ou substâncias húmicas) podem predominar em muitos solos. Entretanto, o papel dos óxidos de ferro e das substâncias transportadoras de elétrons, ainda não se encontram bem definidos.

1.4.4.1 - Reações de redução/oxidação – REDOX – no solo

As reações REDOX são importantes na formação dos solos e nos processos que controlam a velocidade de degradação dos poluentes. Todo o ciclo do carbono e nitrogênio nos solos, por exemplo, inclui seqüências de

reações REDOX, e quase todas são catalisadas por microrganismos. As reações REDOX envolvendo compostos que apresentam em suas estruturas íons dos metais: Fe, Mn, Cr, As e Se são acopladas a química REDOX da matéria orgânica nos solos. Quando a matéria orgânica derivada de plantas mortas e tecidos de animais é adicionada aos solos, os microrganismos mineralizam o carbono orgânico com a eventual formação de dióxido de carbono, água e sais. Em solos aeróbios o oxigênio é o principal agente oxidante, enquanto que, em solos anaeróbios a quantidade de oxigênio é restrita ou inexistente. Nesse caso, o oxigênio é substituído por outros oxidantes tais como: nitrato, Fe(III), manganês (II) e enxofre (VI). Portanto, em solos anaeróbios a oxidação da matéria orgânica é proveniente da redução de nitrato, Fe(III) e outros compostos¹.

Os processos envolvendo microrganismos são de grande importância na degradação de poluentes orgânicos, principalmente no solo. Os caminhos de degradação desses compostos são facilitados por reações REDOX e hidrólise a partir de diferentes enzimas. Algumas vezes as reações abióticas participam da degradação. Por exemplo, na descloração redutiva de alifáticos clorados ou compostos aromáticos clorados:



Um outro exemplo é a redução de grupos nitro em compostos aromáticos:



As superfícies dos minerais podem também atuar como mediadores na transferência de elétrons. Por exemplo, a redução do hexacloroetileno por sulfeto não ocorre facilmente. Entretanto, quando a biotita (mineral de ferro) é adicionada, a reação ocorre mais rapidamente, provavelmente devido ao papel

mediador de elétrons do ferro na superfície das partículas da biotita ¹⁰. A Figura 1.12 ilustra a redução de um composto orgânico na presença de um mineral de ferro ¹⁰.

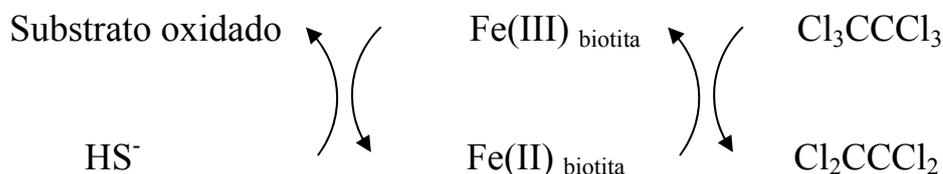


Figura 1.12 – Esquema ilustrando a redução de um composto orgânico na presença de um mineral de ferro ¹⁰.

1.4.4.2 – Interação pesticidas X substâncias húmicas

A sorção é provavelmente o mais importante modo de interação entre contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos e os solos, pois é responsável pelo controle na concentração de contaminantes na fase líquida do solo. Os processos de adsorção ocorrem a partir da reversibilidade dos contaminantes na interface sólido-fluido. A sorção depende das propriedades do solo e dos compostos contaminantes, incluindo tamanho, forma, configuração, estrutura molecular, funções químicas, solubilidade, polaridade, polarizabilidade, distribuição de cargas entre as espécies que estão interagindo e a natureza ácido-base da molécula de pesticida ⁶¹. A sorção pode ser puramente física, forças de van der Waals, interações eletrostáticas ou de natureza química. As reações químicas entre os pesticidas ou os seus metabólitos com os constituintes dos solos, frequentemente levam a formação de ligações químicas estáveis, resultando em um aumento na persistência dos pesticidas, levando a perda de identidade do composto original. Considerando as perspectivas toxicológicas, a ligação de xenobióticos com o material húmico, por exemplo, leva a: (1) uma diminuição do material disponível para interagir com a biota; (2) redução na toxicidade do composto; e (3) imobilização do composto; reduzindo deste modo a lixiviação e o seu transporte ⁴⁵.

Os principais mecanismos que atuam nos processos de sorção entre os pesticidas e as substâncias húmicas (em solos) são: ligações iônica, de hidrogênio e covalente; transferência de elétrons ou mecanismo aceptor-doador de elétrons, forças de van der Waals, troca de ligantes, e ligações hidrofóbicas ou partição. Dois ou mais desses mecanismos podem ocorrer simultaneamente dependendo da natureza dos grupos funcionais e da acidez do sistema ⁴⁵. A seguir descreve-se cada interação com maior detalhamento:

Ligação iônica – envolve a presença de espécies iônicas, ou facilmente ionizáveis, tais como os grupos carboxílicos e fenólicos presentes nos ácidos húmicos. O efeito do pH, neste tipo de ligação, tem sido reportado para os pesticidas menos básicos tais como, os herbicidas da classe das *s*-triazinas, os quais podem tornar-se catiônicos dependendo da alcalinidade do meio, e do grau de ionização dos grupos ácidos das substâncias húmicas ⁶⁰.

WEBER *et al.*, estudando os herbicidas da classe das *s*-triazinas, observaram que o máximo de sorção para os compostos básicos foi verificado em valores de pH bem próximos aos do pK_a ⁶⁰.

Ligação de hidrogênio – a presença de diversos grupos funcionais contendo oxigênio e hidroxilas nas substâncias húmicas favorecem esse tipo de ligação com grupos afins presentes nas moléculas de pesticidas. Alguns pesticidas competem com a água por esses sítios ligantes. Esse tipo de ligação ocorre principalmente no mecanismo de adsorção de pesticidas não-iônicos polares, incluindo uréias substituídas e pesticidas fenilcarbamatos. Pesticidas ácidos e aniônicos, tais como os ácidos fenoxiacéticos (2,4-D e 2,4,5-T) e estéres, asulam e dicamba, podem interagir com a matéria orgânica do solo por ligação de hidrogênio em valores de pHs que estejam abaixo dos valores de pK_a ^{45, 62, 63}.

Forças de van der Waals – consiste de fracas atrações do tipo dipolo e dipolo induzido que existem juntamente com as forças de ligação fortes, em todas as interações envolvendo adsorventes e substâncias adsorvidas.

As interações entre pesticidas não-iônicos e apolares com as substâncias húmicas apresentam-se particularmente importantes neste caso. As forças de van der Waals são aditivas e a contribuição delas aumenta com o tamanho da molécula e com a capacidade desta de se adaptar à superfície do adsorbato. As forças de van der Waals, são conhecidas por diminuírem rapidamente com o aumento da distância, entretanto a contribuição para a adsorção será maior para aqueles íons que se encontram em contato direto com a superfície ou que são incapazes de estabelecerem contato direto com os íons adsorventes adjacentes^{45, 60}.

Troca de ligante – a adsorção pelo mecanismo de troca de ligante envolve a substituição de águas de hidratação ou outros ligantes parcialmente presos a cátions polivalentes (ex: ferro(II)) associados a MO do solo por moléculas adsorventes apropriadas tais como os pesticidas da classe das s-triazinas, por exemplo a atrazina, e pesticidas aniônicos^{45, 63,-65}.

Complexos de transferência de carga – as substâncias húmicas apresentam em sua estrutura grupos deficientes em elétrons, tais como as quinonas, e grupos ricos em elétrons, tais como difenóis. Os complexos de transferência de cargas são formados via mecanismo aceptor-doador de elétrons entre as SHs e o pesticida; onde os pesticidas podem apresentar propriedades doadoras ou aceptoras de elétrons.

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) tem sido empregada na confirmação do mecanismo aceptor-doador de elétrons entre os pesticidas e os ácidos húmicos, uma vez que essa transferência de carga pode resultar em um aumento na concentração de radicais livres nos AHs em relação aos AHs quando na presença de pesticidas^{45, 62}.

Partição hidrofóbica – a partição hidrofóbica não é considerada um mecanismo da adsorção ativo, mas sim uma partição entre o solvente e uma superfície não-específica. A teoria envolvida no mecanismo de partição trata a matéria orgânica do solo como uma fase líquida imiscível em água, tem sido

usada para explicar a interação hidrofóbica entre os pesticidas e os solos. As substâncias húmicas tanto na fase sólida como na fase dissolvida são tratadas como solventes não aquosos dentro da qual os pesticidas orgânicos podem particionar da água. No entanto, a matéria orgânica do solo é uma fase sólida com grupos funcionais pH dependentes e uma matriz de superfícies hidrofóbicas internas e externas.

A adsorção hidrofóbica pela matéria orgânica do solo (SHs) é sugerida como um possível mecanismo de interação para os herbicidas s-triazinas e poliuréias^{33, 62-64}.

Ligação covalente – a formação de ligação covalente entre um xenobiótico e/ou seus metabólitos e as substâncias húmicas presentes no solo, são freqüentemente mediadas por reações químicas, fotoquímicas ou catalisadas por enzimas. Os pesticidas que comumente se ligam covalentemente à matéria orgânica do solo apresentam grupos funcionais similares aos componentes do húmus. Sendo assim, os pesticidas que estruturalmente apresentam grupos fenólicos podem ligar-se covalentemente ao húmus. O acoplamento oxidativo é um dos mecanismos que participa da transformação do material húmico durante o processo de humificação, e é mediado por catalisadores bióticos e abióticos, incluindo plantas e enzimas microbiológicas, substâncias químicas inorgânicas, argilas e extratos dos solos⁴⁵.

1.4.4.3 - Reações envolvendo óxidos metálicos no ambiente

A permanência dos óxidos de ferro no ambiente é garantida pela alta estabilidade termodinâmica. Nesta condição, o seu movimento na paisagem ou no perfil de solo pode ocorrer mecanicamente, por erosão ou migração de argilas ou, em situações especiais, a mobilização do ferro ocorre por dissolução dos óxidos de ferro. Os principais processos envolvidos na dissolução dos óxidos de ferro são¹⁰:

- Protonação;

- Redução por microrganismos;
- Complexação por ligantes orgânicos, produzindo respectivamente, íons Fe^{3+} , Fe^{2+} e complexos de Fe^{2+} ou Fe^{3+} ;
- Dissolução catalítica na presença de Fe(II) e de um reagente complexante;
- dissolução pela absorção de energia radiante na presença de um ligante (por exemplo: o oxalato) com características doadoras de elétrons.

Todos os processos de dissolução exemplificados acima são controlados pela superfície de coordenação dos óxidos metálicos. As Figuras 1.13 (a) e 1.13 (b), ilustram a representação esquemática dos vários mecanismos de dissolução para os óxidos de ferro.

Os esquemas a) e b) (Figura 1.13 (a)), mostram respectivamente a influência do H^+ e da superfície complexada com ligantes na dissolução não-redutiva. Na protonação, a dissolução ocorre mais facilmente sob condições ácidas, uma vez que requer prótons os quais ligam-se a superfície dos óxidos por ligações fracas, deslocando as espécies metálicas para a solução. A outra parte dos prótons consumidos substitui os íons metálicos, abandonando as superfícies sólidas, mantendo dessa maneira o balanço de cargas.

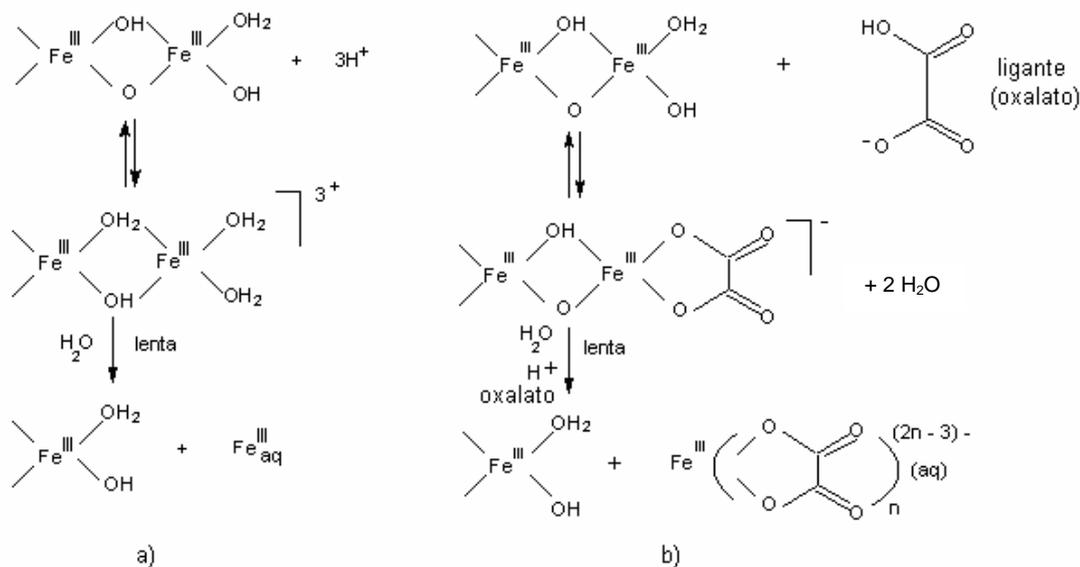
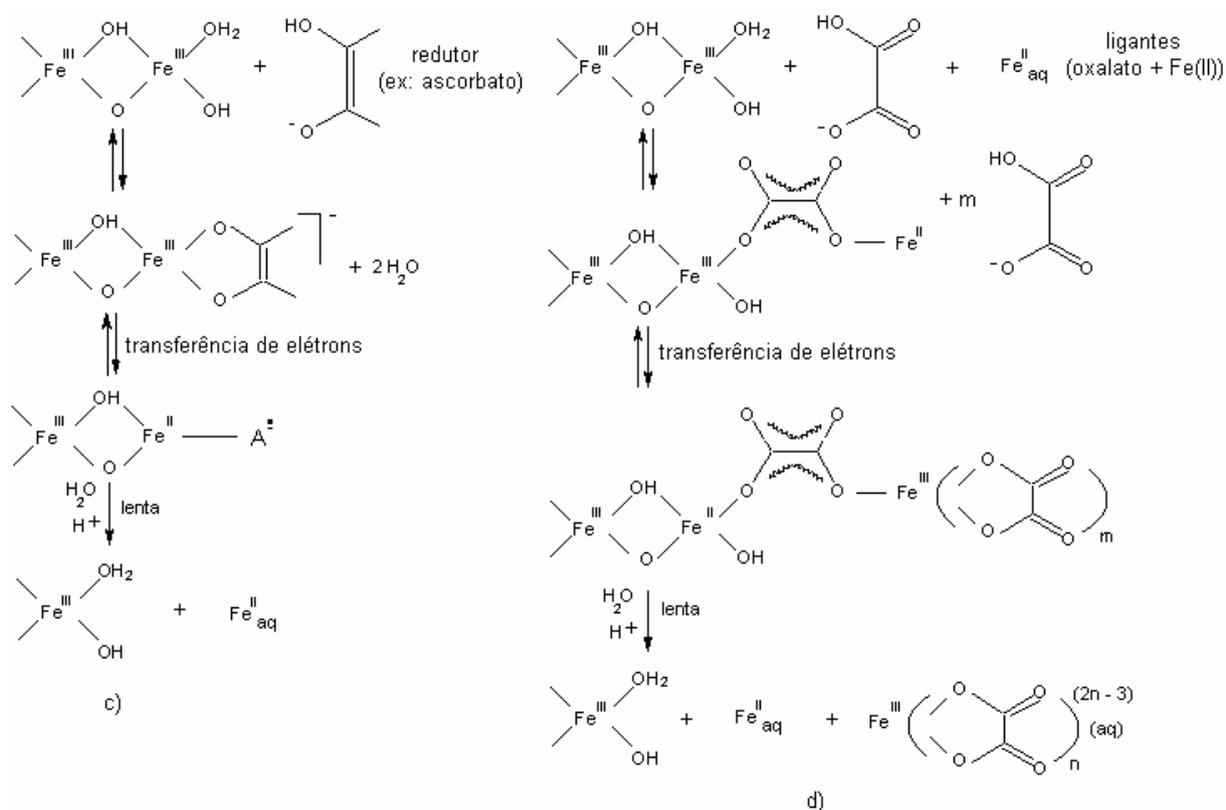


Figura 1.13 (a) - Representação esquemática dos vários modos de dissolução para os hidróxidos de Fe(III): a) por prótons, b) por complexos bidentados que formam quelatos na superfície¹⁰.

O mecanismo de dissolução redutiva está exemplificado nos esquemas c) e e) (Figura 1.13 (b)). A presença de redutores adsorvidos na superfície dos óxidos facilita a troca de elétrons com o Fe(III) localizado no centro da superfície do óxido. Esses redutores, tais como o ascorbato, formam complexos de superfície de esfera interna os quais são especialmente eficientes. A transferência de elétrons leva a um reagente oxidado (frequentemente um radical) e uma superfície composta por átomos de Fe(II). O Fe(II)-O ligado na superfície da rede cristalina é mais lábil que o Fe(III)-O, sendo assim, o centro metálico reduzido é mais facilmente liberado para a superfície que o centro metálico originalmente oxidado.

Embora termodinamicamente favorável, a dissolução redutiva do oxihidróxido de Fe(III) coordenado a ligantes tais como o oxalato, não ocorre na ausência de luz. Na presença de luz, a formação de complexos na superfície é acompanhada pela transferência de elétrons via um estado metaestável excitado (indicado por *) da fase contendo o óxido de ferro carregado ou do complexo na superfície.

O esquema d) (Figura 1.13 (b)), ilustra a eficiência na dissolução dos oxihidróxidos de Fe(III) na presença de um redutor e de um reagente complexante, uma vez que o Fe(II) atua como um agente redutor transferindo elétrons para o Fe(III) na superfície através de um ligante ponte, como por exemplo o oxalato. Um complexo ternário é formado na superfície e um elétron é transferido, supõem-se que um mecanismo de esfera interna ocorra entre o Fe(II) adsorvido e a superfície com Fe(III). O Fe(II)_{aq} atua como um catalisador já que sua concentração permanece constante enquanto que a concentração do Fe(III) dissolvido aumenta.



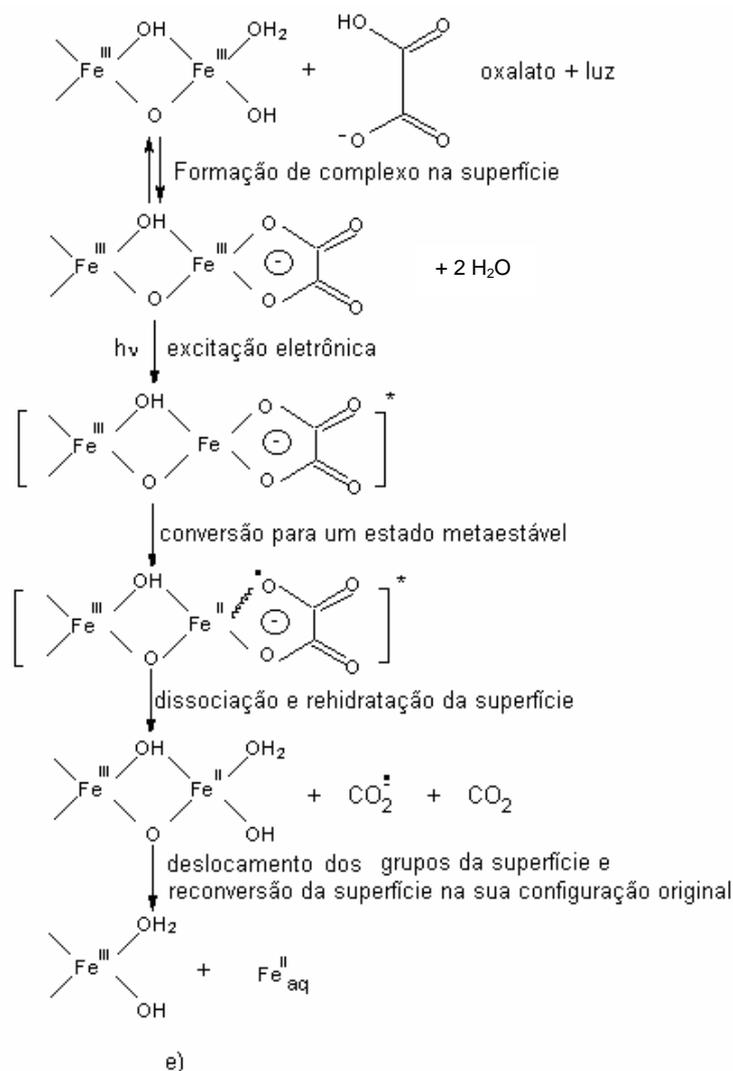


Figura 1.13 (b) - Representação esquemática dos vários modos de dissolução para os hidróxidos de Fe(III): c) por redutores (ligantes com o oxigênio como átomo doador) tais como o ascorbato que formam complexos na superfície e transferem elétrons, d) dissolução catalítica dos hidróxidos de Fe(III) pelo Fe(II) na presença de espécies coordenantes, e) dissolução induzida por luz na presença de um ligante doador de elétrons, tal como o oxalato¹⁰.

Vários fatores contribuem para as reações de dissolução total. Nos solos as reações de redução e complexação são geralmente mais importantes do que a reação de protonação, seguindo a ordem: redução > complexação > protonação. A taxa de dissolução é determinada pelo tipo de óxido de ferro, tamanho do cristal, grau de desordem e substituição por Al. A presença de irregularidades no cristal (defeitos, deslocamentos e fraturas) constitui sítios preferenciais para que ocorra a dissolução¹⁰.

Sob condições naturais a razão de dissolução da maioria dos minerais é muito lenta e depende da transferência de massa dos reagentes ou produtos na fase aquosa. No caso das reações de erosão, o mecanismo de controle consiste na transferência de massa dos reagentes e produtos na fase sólida ou reações controlada por processos na superfície.

Os principais mecanismos que controlam a etapa determinante da razão de dissolução de um mineral dividem-se em: i) uma etapa de transporte (transporte de um reagente ou um produto de erosão através de uma camada da superfície do mineral) e ii) em reações na superfície do mineral ⁷. Alternativamente, se as reações na superfície são lentas quando comparadas com a difusão ou outras etapas da reação, os processos de dissolução são controlados por processos na superfície do mineral. Neste caso, a concentração dos solutos adjacentes à superfície será igual ao da solução carregada. A cinética de dissolução segue a razão de ordem zero se a condição do estado estacionário na superfície é dominante:

$$r = dC/dt = kA \text{ (M s}^{-1}\text{)}$$

onde a razão de dissolução r ($\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$) é proporcional a área na superfície do mineral, A (m^2); k é a razão da constante de reação ($\text{M}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

A razão de dissolução de um mineral tende a aumentar com a superfície de protonação, pois leva a uma alta polarização das ligações interatômicas na proximidade da superfície dos íons centrais, facilitando o deslocamento dos grupos catiônicos da superfície para a solução. Por outro lado, a presença de íons metálicos coordenados na superfície podem bloquear os grupos e retardar a dissolução. Como descrito anteriormente, a presença de ligantes tais como: oxalato, citrato, difenol e ácidos carboxílicos formados como bioproduto da biodegradação da matéria orgânica, podem aumentar a razão de

dissolução. Esse aumento na razão de dissolução pela presença de ligantes facilita a liberação de íons da superfície para a solução adjacente ^{10, 11}.

1.5 – Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs), vêm sendo amplamente utilizados como uma alternativa no tratamento de áreas contaminadas por compostos orgânicos, como por exemplo, os pesticidas. Baseiam-se na geração de intermediários altamente reativos, tais como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um oxidante forte, não seletivo e que reage com a maioria dos compostos orgânicos de forma muito rápida ($\sim 10^9\text{-}10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). De uma maneira geral, a reação do radical $\bullet\text{OH}$ na presença de compostos orgânicos, ocorre a partir da abstração de um átomo de hidrogênio ou da adição eletrofílica a uma dupla ligação, podendo reagir com o oxigênio molecular formando o radical peroxil, iniciando assim uma seqüência de reações de degradação oxidativas levando a completa mineralização do contaminante. Além disso, os radicais $\bullet\text{OH}$ podem atacar o anel aromático na posição ocupada pelo halogênio, gerando um homólogo fenólico. Embora esses radicais estejam entre os mais reativos, eles reagem lentamente com os compostos alcanos clorados ⁶⁶.

A geração de radicais livres pode ocorrer a partir de processos fotoquímicos: TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{3+}/UV e O_3/UV ; e químicos: na presença de O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, reagentes de Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e H_2O_2); ou outros cátions metálicos, por exemplo: Cu^{+1} , Cr^{+2} , Ti^{+3} e Co^{+2} . A denominação para os *reagentes de Fenton* é usada somente quando envolve a presença de $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$, enquanto que na presença de $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$, ou outros cátions metálicos, são conhecidos como reagentes “*like-Fenton*”. Os reagentes “*like-Fenton*” podem ser utilizados na oxidação de substratos orgânicos, entretanto apresentam-se menos reativos que os reagentes de Fenton. Como o Fe(III) pode ser gerado na presença dos reagentes de Fenton, a química dos reagentes de

Fenton e a química dos reagentes “*like-Fenton*”, ocorre simultaneamente e o mecanismo envolvido nas reações de oxidação são similares⁶⁶⁻⁶⁹.

Dentre os POAs, a reação de Fenton é uma das técnicas oxidativas mais aplicadas na remediação de solos e águas contaminadas, uma vez que os reagentes são facilmente encontrados e apresentam um baixo custo, dispensando o uso de equipamentos especiais, tais como lâmpadas ou vidrarias (reatores)⁷⁰.

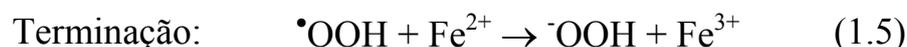
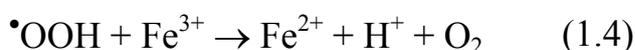
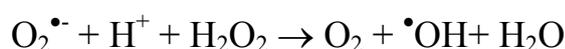
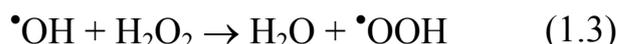
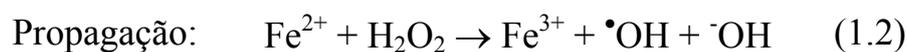
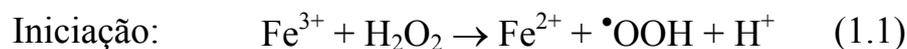
1.5.1 – Reação de Fenton

Henry John Horstman Fenton descreveu a oxidação do ácido tartárico pela adição de íons de Fe(II) e peróxido de hidrogênio ou ácido hipocloroso pela primeira vez em 1876, observando o efeito catalítico do ferro e identificando o produto de oxidação do ácido tartárico, o ácido dihidroximaléico. Entretanto, Fenton não estudou o mecanismo da reação que posteriormente recebeu o nome dele; ele apenas usou a reação como uma ferramenta para modificar compostos orgânicos. A produção do radical hidroxila na presença de Fe(II) foi proposta posteriormente por Haber e Weiss^{71,72}.

Desde então, a reação de Fenton vem sendo amplamente empregada na química, por exemplo, nas reações de hidroxilação de aromáticos por meio de um sistema quinona-Fe³⁺ e principalmente em sistemas não-aquosos (acetonitrila); na biologia, oxidação de lipídeos, aminoácidos e em reações onde redutores biológicos encontram-se presentes, tais como: ácido ascórbico ou tióis; e no ambiente, em reações químicas (Fenton) e fotoquímicas (Foto-Fenton) que podem ocorrer em solos, águas naturais e na atmosfera⁷¹.

No entanto, o mecanismo envolvido na reação de Fenton é um tanto quanto complexo e não encontra-se claramente estabelecido. Vários mecanismos têm sido propostos baseados nos intermediários reativos $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{OOH}$ e mais recentemente na formação de espécies de ferro hipervalente. Entretanto, o mecanismo proposto por Haber and Weiss é o mais popular para a reação de Fenton^{69,73}.

De uma maneira geral, a reação envolve três etapas principais: iniciação, propagação e terminação, tendo como produto principal o radical $\bullet\text{OH}$.



A etapa de iniciação (1.1) ocorre na presença de Fe(III), mas se somente Fe(II) encontra-se no meio reacional a reação é iniciada pela etapa de propagação (1.2). Posteriormente, os radicais $\bullet\text{OH}$ gerados oxidam o Fe(II) a Fe(III), regenerando o Fe(III) na etapa de terminação (1.5) e (1.6) ^{69, 70}.

Na presença de um substrato orgânico, por exemplo, o herbicida atrazina, durante a etapa de propagação o radical $\bullet\text{OH}$ formado reage com o substrato, seguindo as reações ^{69, 74}:



onde, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{Cl}$; $k_{\text{at}}=(1,2-3,0) \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (constante de velocidade do radical $\bullet\text{OH}$ com a atrazina).

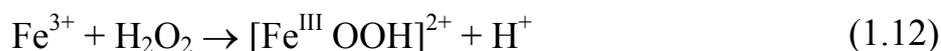
As reações (1.2) e (1.6) correspondem à oxidação estequiométrica do Fe^{2+} pelo H_2O_2 . A sequência de reações (1.2), (1.3), (1.4) e (1.6) corresponde a uma desproporção catalítica entre o Fe(II) e o H_2O_2 . As reações (1.4), (1.5) e (1.7) competem entre si e assim, elevadas concentrações de Fe^{2+} favorecerão a reação primária e, portanto, os substratos orgânicos não serão oxidados, ao passo que concentrações relativamente baixas de Fe(II) produzirão reações em cadeia com a oxidação dos substratos orgânicos. As reações (1.7) a (1.10) correspondem ao passo de propagação e início de uma reação em cadeia, onde o substrato será finalmente oxidado ^{69, 71, 74}.

O mecanismo alternativo proposto por Bray e Gorin ⁷⁵ baseia-se na formação de um intermediário de ferro de hipervalente:



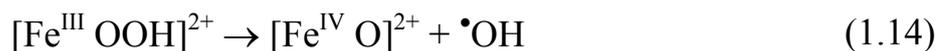
Em ambos mecanismos (Haber e Weiss, Bray e Gorin) a quebra da ligação O-O do H_2O_2 é o passo essencial.

Para a reação na presença de reagentes “*like-Fenton*”, acredita-se que inicialmente a reação ocorra a partir da formação de um intermediário hidroperoxo de ferro(III) via hidrólise,



o intermediário formado, o hidroperoxo de ferro(III) - $[\text{Fe}^{\text{III}} \text{OOH}]^{2+}$ - (reação 1.12), pode reagir com um substrato orgânico, ou pode ser quebrado em espécies ativas menores. Além disso, esse intermediário pode homolisar a ligação Fe-O, gerando ferro(II) e produzindo o radical reativo $\bullet\text{OOH}$, ou a ligação O-O produzindo o íon ferril e um radical $\bullet\text{OH}$ (reação 1.13 e 1.14)





alternativamente, a heterólise da ligação O-O pode produzir espécies altamente reativas de ferro(V);



Muitos desses mecanismos propostos competem entre si dependendo das condições da reação, tais como a presença de metais ligantes, solvente, pH e do substrato orgânico a ser oxidado. As principais variáveis que controlam a eficiência da reação de Fenton são: pH, temperatura, quantidades de peróxido de hidrogênio e Fe(II), e a concentração do substrato ⁷⁶.

Segundo a literatura, as vantagens no uso da reação de Fenton, particularmente na degradação da atrazina sobre outros sistemas envolvendo a presença de $\bullet\text{OH}$, são: a rápida decomposição da atrazina em comparação com outros sistemas, uma vez que os reagentes são facilmente disponíveis e de baixo custo; o processo é simples; nenhum equipamento especial tal como frascos reacionais ou o uso de ozonizadores são necessários. Uma outra consideração a ser feita é que os radicais podem ser gerados “*in situ*” em aquíferos contaminados a partir da injeção de solução acidificada de íons de ferro (II), seguidos pela adição de solução concentrada de peróxido de hidrogênio ⁶⁹.

1.5.1.1 - Reação de Fenton catalisada por minerais de ferro

O ferro constitui o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo assim, os minerais de ferro vêm sendo estudados como catalisadores em reações de Fenton. A reação é conhecida como Fenton catalisada por óxidos de minerais e constitui um novo processo de oxidação, no qual formas comuns de óxidos de ferro (goet-hita, hematita, magnetita e ferrihidrita) catalisam a oxidação de compostos orgânicos na presença de H_2O_2 entre os pHs 3 - 7 ⁷³⁻⁸².

A oxidação via óxidos de minerais constitui uma alternativa na descontaminação de solos, uma vez que em muitos casos requer somente a adição de H_2O_2 , devido à ocorrência natural desses minerais ⁸³.

Alguns experimentos têm mostrado que diferentes óxidos de ferro sob as mesmas condições exibem diferenças na razão de degradação do H_2O_2 e dos contaminantes. A magnetita (Fe_3O_4) foi o catalisador mais efetivo quando comparado a outros óxidos de ferro, possivelmente, devido a existência de espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua estrutura aumentando a velocidade de produção do $\bullet OH$ ⁷⁹. VALENTINE e WANG ⁸⁴, propuseram que a área superficial dos óxidos de ferro pode explicar diferenças na atividade da reação; eles e HUANG *et al.* ⁸⁵ mostraram que a razão de decomposição do H_2O_2 pela goet-hita, ferrihidrita e hematita foram todas similares quando a área superficial foi normalizada.

O mecanismo dessa reação envolve a formação do radical $\bullet OH$, de maneira similar ao mecanismo que ocorre na reação de Fenton. O radical $\bullet OH$ ataca o poluente orgânico presente na solução, promovendo a oxidação ⁷⁴. No entanto a velocidade de consumo do H_2O_2 não é igual a velocidade de geração do radical $\bullet OH$, pois o H_2O_2 pode ser decomposto em água e oxigênio via um mecanismo que não envolve a formação de radical. Um exemplo deste último mecanismo é a degradação biológica na presença de enzimas (por exemplo: catalase) e espécies inorgânicas tais como íons complexos de manganês e a superfície dos óxidos de ferro ⁷⁸.

1.6 – Fundamentos teóricos

Metodologias instrumentais utilizadas

1.6.1 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica permite conhecer as propriedades físico-químicas e mudanças estruturais nas substâncias húmicas durante o processo de humificação da matéria orgânica, a partir da formação de radicais livres. Esses radicais livres podem ser de natureza própria, ou seja “*nativa*” ou “*temporária*”, sendo formados a partir de transformações ocorridas no ambiente, degradação de substâncias poliméricas tais como: polifenóis, melaninas; variações de pH, força iônica, propriedades REDOX, interações com íons metálicos e compostos orgânicos, tais como os pesticidas^{86, 87}.

A ressonância paramagnética eletrônica é o fenômeno de absorção de energia pelos elétrons desemparelhados de um átomo, molécula ou íon, por interação com a radiação eletromagnética quando estes se encontram sujeitos à aplicação de um campo magnético (H). O fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica só é possível de ser observado quando a amostra a ser investigada contém átomos e moléculas com ao menos um elétron desemparelhado. Nesse aspecto, os íons de metais de transição (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{5+} , Cr^{3+} , entre outros) e os radicais livres, são possíveis de detecção⁸⁸.

A propriedade fundamental de um elétron é o seu momento angular intrínseco S , denominado spin. O momento magnético associado é dado por:

$$\mu_e = -g\beta_e S \quad (1)$$

onde, g é uma grandeza adimensional denominada fator giromagnético do elétron, e β_e é o magnéton de Bohr.

Quando uma amostra é submetida à aplicação de um campo magnético constante (H), há uma interação entre o campo externo aplicado e o momento magnético μ_e . Esta interação é descrita por um hamiltoniano de spin:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = g\beta_e H S_z \quad (2)$$

onde, por convenção, o eixo z se encontra na direção do campo aplicado. Como $S=1/2$ para o elétron têm-se duas “orientações” permitidas para o spin, chamadas de “paralela” e de “antiparalela” ao campo H , com números quânticos de spin $M_s=+1/2$ e $-1/2$. Têm-se, portanto, dois valores possíveis de energia, chamada de energias Zeeman ⁸⁸.

A separação, $\Delta E = g\beta_e H$, entre estes níveis aumenta linearmente com o campo magnético. Para induzir transições entre estes dois estados de spin deve ser aplicado ao sistema um campo magnético oscilante de frequência ν . A absorção de energia ocorre sempre que o vetor da componente magnética do campo oscilante seja perpendicular com o campo magnético estático H . A energia do fóton, $h\nu$, deve corresponder exatamente à separação de energia ΔE , satisfazendo assim a condição de ressonância:

$$h\nu = g\beta_e H \quad (3)$$

Este consiste no fenômeno básico da espectroscopia de RPE e é chamado de efeito Zeeman, ilustrado na Figura 1.14 ⁸⁹.

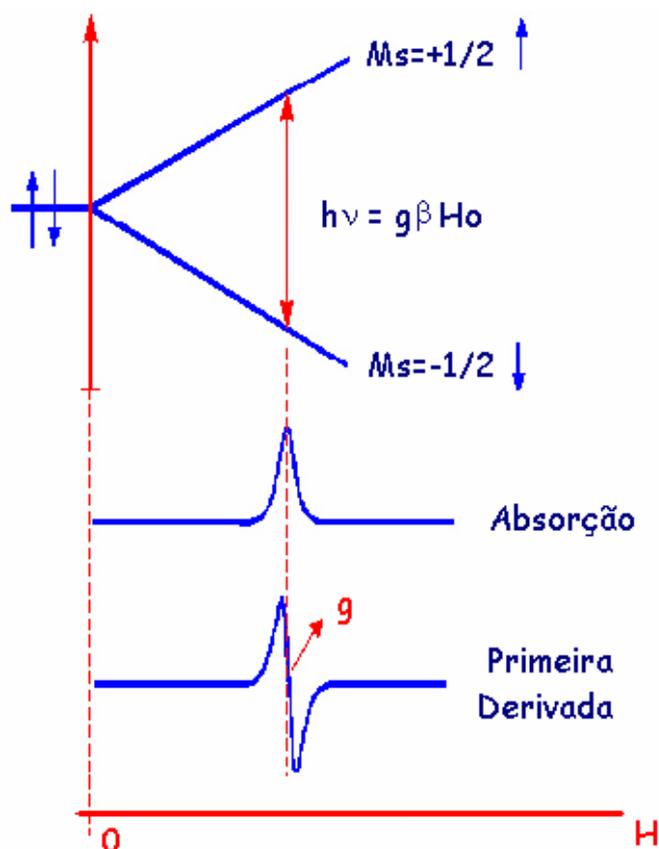


Figura 1.14. Separação dos níveis de energia de spin eletrônico ($S=1/2$) pelo efeito Zeeman em um campo magnético externo aplicado (H). A energia de separação é linearmente proporcional à força do campo magnético, H . As transições entre dois níveis eletrônicos de energia são estimuladas por uma radiação de microondas quando $h\nu = g\beta H$. O campo magnético das microondas, H_1 , é perpendicular a H . Normalmente o espectro de RPE é apresentado como a primeira derivada do espectro de absorção⁸⁹.

Outras interações, além da Zeeman, podem ocorrer, já que o campo magnético em que uma determinada partícula pode estar submetida não é devido apenas ao campo externo H_0 , podendo dar origem a outros desdobramentos dos níveis de energia. Esses outros campos magnéticos, que se somam vetorialmente a H_0 , são decorrentes do movimento orbital dos elétrons e do momento magnético das partículas vizinhas. Essas interações são:

- Interação dipolar – ocorre devido ao acoplamento entre os momentos magnéticos das partículas e é independente da orientação e da distância, não havendo a necessidade de contato entre as partículas;

- Interação hiperfina (elétron desemparelhado interage com o spin nuclear do seu próprio núcleo) e superfina (elétron desemparelhado interage com o spin nuclear de núcleos vizinhos) – ocorrem devido ao acoplamento dos momentos magnéticos dos elétrons via contato de Fermi, ou seja, estas interações ocorrem somente quando o elétron tem uma probabilidade finita de densidade no núcleo ⁸⁹.

No ambiente são encontradas numerosas reações envolvendo os radicais livres, as quais representam um importante papel nos processos de oxidação/redução da matéria orgânica ⁸⁷⁻⁹¹. As substâncias húmicas possuem radicais orgânicos (principalmente do tipo semiquinonas) estabilizados em sua matriz. Por esta razão, o valor de *g* e a concentração de radicais estáveis podem ser usados como fonte de informação a respeito dos processos físico-químicos no meio ambiente.

A RPE aplicada às SHs possibilita ainda a obtenção de informações a respeito do grau de humificação, o qual é de grande importância na avaliação do impacto de diferentes culturas e/ou manejo nas propriedades da matéria orgânica dos solos. O parâmetro que reflete essa propriedade intrínseca das SHs é o nível de radicais livres do tipo semiquinona, os quais são sensíveis a variação de pH, força iônica, propriedades redox e interações com íons metálicos ^{85, 92, 93}. Estudos anteriores, utilizando a técnica de RPE têm relatado a importância da formação de radicais livres nas substâncias húmicas, como aceptores de elétrons, durante a respiração microbiana em ambientes anaeróbios ^{54, 94-96}.

Portanto, a aplicação desta técnica contribui para o entendimento dos mecanismos envolvidos entre as SHs e os herbicidas, baseada nas característicasceptoras e doadoras das SHs e dos herbicidas, respectivamente. A técnica de RPE permite ainda obter informações estruturais sem artefatos ou condições experimentais restritivas sobre a complexação dos íons metálicos

paramagnéticos, grande parte micronutrientes (Fe, Cu, Cr, Mn, Mo), e poluentes orgânicos (pesticidas) com as substâncias húmicas^{97,98}.

1.6.2 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ¹³C

A espectroscopia de RMN é basicamente uma outra forma de espectroscopia de absorção, semelhante à RPE. Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver a radiação eletromagnética, em função de determinados núcleos da molécula, na região da radiofrequência em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra⁹⁹.

A RMN é a principal técnica que permite identificar possíveis mudanças estruturais sobre os compostos húmicos e frações organo-minerais do solo. Estas mudanças podem afetar significativamente a dinâmica dos elementos químicos no solo, especialmente os micronutrientes e elementos traços, alterando as propriedades químicas e físicas do mesmo. A metodologia de análise encontra-se bem estabelecida, sendo possível à utilização de amostras sólidas e líquidas. A utilização da técnica de RMN de ¹³C no estado sólido é cada vez maior porque possibilita o estudo de substâncias que são pouco solúveis ou mesmo insolúveis. As informações obtidas com as medidas de RMN, para com as SHs, relacionam-se ao grau de aromaticidade e alifaticidade das amostras, identificação de compostos como ligninas, taninos, carboidratos, biopolímeros alifáticos, grupos carboxílicos e outros¹⁰⁰⁻¹⁰⁶.

Em RMN, a separação energética entre os estados de spin, freqüentemente é expressa em termos da frequência de Larmor (ν_L) dada por:

$$\nu_L = \gamma B (2\pi)^{-1}$$

onde γ é a constante giromagnética dada por $\gamma = g_n \mu_n 2\pi (h)^{-1}$ e B o campo magnético; assim em um equipamento com magneto de 9,4T os ¹H ($\gamma = 2,675 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$) entrarão em ressonância a cerca de 400 MHz, que é a ν_L neste campo

magnético e o modo usual de descrever o equipamento, enquanto que os ^{13}C entrarão em ressonância a cerca de 100 MHz pois seus g_n e γ são aproximadamente quatro vezes menores que os dos ^1H ¹⁰⁴.

O elemento carbono é de grande importância para a química orgânica e conseqüentemente em estudos da matéria orgânica do solo, pois possui dois isótopos estáveis o ^{12}C e o ^{13}C cujas abundâncias naturais são 98,9% e 1,1%, respectivamente. Destes, somente o ^{13}C possui um momento magnético, assim a espectroscopia de RMN do carbono limita-se a este isótopo.

Como o momento magnético do ^{13}C é cerca de quatro vezes menor que o do ^1H , sua sensibilidade em experimentos de RMN é menor. Adicionalmente a isto a sua baixa abundância natural torna a detecção do ^{13}C mais difícil.

Nas últimas duas décadas houve um grande avanço na aplicação da técnica de ressonância magnética nuclear de ^{13}C com polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico (^{13}C CP/MAS RMN), na análise de amostras sólidas, tornando-se uma ferramenta importante dentre as técnicas espectroscópicas não destrutivas na caracterização e estudo dos compostos húmicos e frações organo-minerais do solo ¹⁰⁶. HAYES *et al.* ⁷, ilustraram a aplicação dessa técnica na comparação de espectros obtidos a partir das frações húmicas isoladas em diferentes pHs, uma vez que foram observadas diferenças nas áreas de integração para as bandas de ressonância dos grupos funcionais C-alquil, O-alquil, etéres, hidroxilas, açúcares, C aromático, fenóis, O-aril, carboxila, ésteres, amidas, carbonila de grupos cetonas e aldeídos.

Uma vantagem da técnica de ^{13}C CP/MAS RMN é a análise da matéria orgânica sem a necessidade de extraí-la do solo, neste caso assume-se que o espectro obtido representa a totalidade da matéria orgânica como ela ocorre no solo, porém espectros deste tipo são significativamente diferentes daqueles extraído-se a matéria orgânica, especialmente pelo alargamento das linhas e grande redução da relação sinal/ruído devido à presença de grandes

quantidades de íons paramagnéticos (especialmente Fe^{3+} e Mn^{2+}) nas amostras intactas.

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

A espectroscopia de infravermelho tem sido extensivamente usada na pesquisa de substâncias húmicas^{107, 108}, pois fornece considerável entendimento sobre a natureza, reatividade e arranjo estrutural dos grupos funcionais, principalmente contendo oxigênio, nas substâncias húmicas⁹². Os espectros de infravermelho de substâncias húmicas resultam da absorção da radiação infravermelho por uma mistura complexa de moléculas que são por si próprias multifuncionais. O resultado do espectro infravermelho contém uma variedade de bandas que podem indicar diferentes grupos funcionais presentes nesta mistura complexa¹⁰⁹.

A espectroscopia no infravermelho tem sido usada para estudar as interações das substâncias húmicas com metais e pesticidas^{103, 104}. Os espectros de infravermelho podem indicar o envolvimento de grupos OH, C=O e NH na complexação de íons metálicos e pesticidas por substâncias húmicas¹⁰⁸⁻¹¹¹.

Em complementação aos dados obtidos por RMN, as análises de FTIR têm sido tradicionalmente usadas para identificar grupos funcionais como: grupos carboxila, amina, hidroxilaa, carbonila e outros^{64,109, 111}.

Estas informações são úteis, pois, permitem identificar possíveis processos de oxidação e alteração de grupos funcionais, associados aos efeitos de manejo, devido, por exemplo, ao aumento ou redução de aeração do solo, mudança no pH, complexação com micronutrientes provenientes de fertilizantes ou naturalmente ocorrendo no solo, e ainda com metais pesados.

2. OBJETIVOS

1) Investigar a oxidação da atrazina na presença de óxidos (hidróxidos) de ferro (III) e H_2O_2 em diferentes:

⇒ pHs;

⇒ concentração de água oxigenada;

⇒ concentração do mineral.

2) Verificar a influência do ácido húmico (extraído de solo) na razão de oxidação da atrazina;

3) Estudar a sorção da atrazina na presença dos minerais, em pH = 3,0, e do AH em pH = 2,0; 3,0 e 4,0.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, sendo usados como recebidos sem qualquer tratamento. Sulfato de sódio (Na_2SO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 – 30%, perhydrol) e nitrato de ferro ($\text{Fe}_3(\text{NO}_3)$), foram obtidos da Merck e Fluka Co., a atrazina (99,2%) e os produtos de degradação (desetil-desisopropil-2-hidroxi-atrazina (99,6%), desisopropil-2-hidroxi-atrazina (95,4%), desetil-2-hidroxi-atrazina (98,7%), desetil-desisopropil-atrazina (98,3%), desetil-atrazina (99,9%), desisopropil-atrazina (96,1%), 2-hidroxi-atrazina (94,7%) foram obtidos da Riedel-de Haën. Todas as soluções foram preparadas em água ultra-pura padrão Milli-Q (Millipore). Toda a vidraria utilizada nos experimentos de oxidação foi lavada em máquina e posteriormente imersas em HCl e HNO_3 , respectivamente, e passadas por várias vezes em água deionizada. Os filtros utilizados foram de 0,22- μm GV (DURAPORE) PVDF (Millipore).

3.2 – Parte experimental

3.2.1 - Extração e fracionamento das substâncias húmicas

Foram utilizados 25 g de solo seco, previamente peneirado em peneira de malha 2 mm. O solo foi classificado como latossolo roxo distrófico, muito argiloso, proveniente de um experimento instalado no Centro Experimental de Campinas, do Instituto Agrônomo, unidade Barão Geraldo.

O procedimento de extração dos AHs do solo, foi realizado seguindo a metodologia adotada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), com algumas modificações ¹¹³.

Primeiramente, o solo foi lavado com 250 mL de HCl (10 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e 240 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹) seguido de agitação por uma hora e centrifugação por 3 minutos a 500 g, com remoção do sobrenadante.

Em seguida adicionou-se ao solo 250 mL de NaOH (10 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ e 240 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹). Aplicou-se ultrasom por 2 minutos a uma potência de 250 W (120 J mL⁻¹), agitou-se por 10 horas e centrifugou-se a 20000 g por 10 minutos. O sobrenadante foi filtrado em filtro faixa branca para retirada de impurezas e novamente submetido a centrifugação a 25000 g por 20 minutos. Ao sobrenadante foi adicionado um volume de solução de HCl 6 mol L⁻¹ (até que se obtivesse pH~1) e deixado em repouso por 12 horas. Em seguida centrifugou-se a 15000 g por 5 minutos, separando os ácidos fúlvicos (AF) – sobrenadante – e os –ácidos húmicos (AH) – precipitado. O sobrenadante, AF, foi descartado. Ao precipitado, AH, foram adicionados 25 mL de KOH 0,1 mol L⁻¹, agitou-se por 5 minutos, e 0,3725 g de KCl sólido, obtendo-se uma força iônica de 0,3 mol L⁻¹. Centrifugou-se a 40000 g por 20 minutos; ao sobrenadante adicionou-se um volume de solução de HCl 6 mol L⁻¹ (até que se obtivesse pH~1) e deixou-se em repouso por 12 horas. Centrifugou-se a 10000 g por 10 minutos, obtendo assim o ácido húmico precipitado ¹¹³.

A purificação foi realizada em tubos de diálise (membranas de tamanho molar de 6.000 – 8.000 D), por seis dias até teste negativo de íons Cl⁻ com AgNO₃, e posteriormente liofilizado.

3.2.2 - Caracterização do ácido húmico

3.2.2.1 - Determinação da acidez total

Uma amostra de AH de 50,0 mg foi colocada em um Erlenmeyer juntamente com 20,0 mL de solução de Ba(OH)₂, 0,125 mol L⁻¹. A solução permaneceu sob agitação durante 24 horas. Da mesma maneira fez-se o preparo do branco, constituído apenas por 20,0 mL de solução de Ba(OH)₂ 0,125 mol L⁻¹. Em seguida filtrou-se a suspensão em papel Wattman # 42, lavando-se o resíduo com água destilada livre de CO₂. O filtrado foi titulado potenciométricamente com uma solução padrão de HCl 0,250 mol L⁻¹ até pH 8,40.

A acidez total em mmol de H⁺ (mmol_{H+}) g⁻¹ foi calculada utilizando a equação:

$$\text{Acidez total} = [(Vb - Vp) \times C \times 10^3] / \text{massa de ácido húmico (g)},$$

onde Vb e Vp representam os volumes de padrão ácido usado para a titulação do branco e da amostra, respectivamente, e C corresponde à concentração do ácido em mol L⁻¹ ¹¹⁴.

3.2.2.2 - Determinação da acidez carboxílica

Uma amostra de AH de 50,0 mg foi colocada em um frasco de Erlenmeyer juntamente com 10,0 mL de solução de Ca(OAc)₂ 0,200 mol L⁻¹ e 40,0 mL de água destilada livre de CO₂. A solução permaneceu sob agitação durante 24 horas. Da mesma maneira fez-se o preparo do branco, consistindo de 10,0 mL de Ca(OAc)₂ 0,200 mol L⁻¹ e 40,0 mL de água destilada livre de CO₂. Em seguida, a suspensão foi filtrada em papel Wattman # 42, e o resíduo lavado

com água destilada, livre de CO₂. O filtrado foi titulado potenciométricamente com solução de NaOH 0,100 mol L⁻¹ até pH 9,80.

Determinou-se a quantidade de grupos carboxílicos em mmol de H⁺ (mmol_{H+}) g⁻¹ a partir da equação:

$$COOH = [(V_s - V_b) \times C \times 10^3] / \text{massa de ácido húmico (g)},$$

onde V_b e V_s representam os volumes de padrão básico usado para a titulação do branco e da amostra, respectivamente, e C é a concentração da base em mol L⁻¹.

A acidez fenólica foi obtida pela diferença entre a acidez total e a acidez carboxílica. As medidas foram realizadas em triplicatas ¹¹⁴.

3.2.2.3 - Análise elementar

As análises elementares foram realizadas em um analisador elementar CHNS-O da marca CE-Instruments EAGER 200, pertencente ao Departamento de Química da UFSCar.

3.2.2.4.- Determinação do teor de cinza

Aproximadamente 30,0 mg da amostra de ácidos húmicos foram colocados em mufla, a 600°C, por duas horas em um cadinho de platina previamente tarado. O teor de cinzas foi calculado seguindo a equação ¹¹⁵:

$$\% \text{ cinza total} = m_{\text{amostra calcinada}} \times 100 / m_{\text{amostra}}$$

3.2.2.5.- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

A caracterização do AH foi realizada em um espectrofotômetro de FTIR Perkin-Elmer, modelo Paragon, pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos-SP.

As pastilhas foram preparadas pulverizando e prensando uma mistura de 1,00 mg da amostra em aproximadamente 100 mg de KBr. Os espectros foram obtidos a partir de 64 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.2.2.6 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A quantificação dos radicais livres orgânicos presente nos ácidos húmicos foi realizada em um espectrômetro de RPE Bruker EMX 300 operando em banda X à temperatura ambiente, pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos-SP.

As condições experimentais usadas para a aquisição do espectro foram: Ganho: 2×10^3 , Frequência nominal de microondas: 9,453000 GHz, Frequência de modulação: 100 kHz, Amplitude de modulação: 10,150 G, Tempo de conversão: 81,920 ms, Constante de tempo: 81,920 ms, Campo central: 2550 G, Potência: 0,2 mW, Número de scans: 1.

Tanto para a aquisição do espectro total como para a quantificação foram utilizados tubos de RPE com diâmetro interno de 2,5 mm foram preenchidos, em duplicata, com a amostra de AHs (20 mg). A concentração de radicais livres foi expressa em spins $(\text{g C})^{-1}$, levando-se em conta a massa e a percentagem de carbono da amostra utilizada. Os radicais livres orgânicos foram quantificados utilizando um cristal de rubi sintético como padrão secundário

calibrando-se contra a amostra de “strong pitch” de acordo com o método de Singer ¹¹⁶. As medidas foram efetuadas em duas repetições acumulando-se 4 varreduras em uma faixa de campo de 5 mT, amplitude de modulação de 0,1 mT e potência de microondas de 0,2 mW.

Para os experimento na presença dos “spin trapping” POBN e DMPO, as condições foram: potência de microondas de 4 mW, amplitude de modulação: 0.5 mT, e frequência de modulação de 100 kHz. As medidas foram realizadas em um espectrômetro de RPE Bruker ECS 106, operando em banda X à temperatura ambiente, pertencente ao Department of Food Science, The Royal Veterinary and Agricultural University, Denmark (KVL).

3.2.2.7 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ¹³C (RMN) no estado sólido

O espectro de ¹³C-RMN para a amostra de AHs no estado sólido foi obtido a partir da técnica polarização cruzada com amplitude variável e rotação em torno do ângulo mágico (¹³C VACP-MAS NMR), em um espectrofotômetro VARIAN INOVA 400 operando a 400,0 MHz para o ¹H e 100,6 MHz para o ¹³C, pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária. Foram utilizados rotores cilíndricos (diâmetro interno 5,0 mm) de zirconia com tampas de Kel-F carregados com aproximadamente 100 mg de amostra. A taxa de rotação segundo o ângulo mágico foi de 8 kHz. A seqüência de pulso de polarização cruzada incluiu um pulso de preparação de ¹H de 4 μ s, 3,5-4,2 ms de tempo de contato, 12,8 ms de tempo de aquisição e 500 ms de tempo de espera para relaxação, foram somadas 9600 varreduras. A banda espectral utilizada para a polarização cruzada foi de 50 kHz. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm em relação ao adamantano (composto padrão de calibração do equipamento para amostras sólidas).

3.2.3 - Experimentos de oxidação

3.2.3.1.- Síntese da goet-hita

O mineral goet-hita foi sintetizado seguindo a metodologia proposta por SCHWERTMANN ¹¹⁷; cerca de 100 mL de uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 1 mol L^{-1} foram colocadas em um frasco de polietileno com capacidade para 2 L. À esta solução, misturou-se rapidamente e sob agitação 180 mL de uma solução aquosa de KOH. Um precipitado marrom avermelhado foi observado e imediatamente diluído para um volume de 2 L com água destilada. A solução foi deixada em repouso a 70°C por 60 horas. Após este período um precipitado amarelo, correspondente a goet-hita, foi observado. O precipitado foi centrifugado, lavado várias vezes com água ultra-pura padrão Milli-Q para remover os íons OH^- e NO_3^- e liofilizado. Os minerais ferrihidrita e lepidocrocita foram sintetizados seguindo o procedimento proposto por SCHWERTMANN ¹¹⁷.

A área superficial da ferrihidrita foi determinada pelo método de BET (Micromeritics Gemini III 2375), após a amostra ser deaerada por 19 horas a temperatura ambiente.

3.2.3.2 - Oxidação da atrazina

A oxidação da atrazina foi estudada na presença de H_2O_2 , e dos óxidos de ferro: goet-hita, lepidocrocita e ferrihidrita.

Os experimentos foram realizados em frascos de vidros de 150 mL fechados e na ausência de luz. As soluções foram previamente deaeradas com argônio (99,9%), e durante todo o experimento foram mantidas sob agitação a temperatura ambiente.

O pH das soluções foi ajustado, conforme desejado, com H₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) e NaOH (0,1 mol L⁻¹), e as suspensões contendo o óxido de ferro foram deixadas em equilíbrio sob agitação por 48 horas. Após este tempo a atrazina foi adicionada na concentração final de 4,6x10⁻⁶ mol L⁻¹. Uma solução estoque de atrazina na concentração de 1x10⁻⁴ mol L⁻¹ foi preparada antes de cada experimento.

Os experimentos cinéticos foram iniciados pela adição de H₂O₂, sob vigorosa agitação. As amostras foram coletadas em diferentes intervalos de tempo, com o auxílio de uma seringa, filtradas através de um filtro com diâmetro de poro de 0,22µm (Millipore) para separar o óxido de ferro em suspensão da solução. À solução filtrada foi adicionada imediatamente 0,5 mL de metanol com o objetivo de inibir a oxidação da atrazina pelo •OH ¹¹⁸.

3.2.3.3 - Determinação de Fe(II) e Fe total

O Fe(II) foi determinado usando o método fenantrolina. Os reagentes cloreto de 1,10-fenantrolina (0,025 mol L⁻¹), solução de glicina (0,5 mol.L⁻¹, pH=3,5) e ácido nitrilotriacético (0,1 mol L⁻¹) foram preparados e misturados imediatamente antes do uso nas seguintes proporções 5:5:1 (v/v), sendo denominado de reagente fenantrolina. Em seguida, 5 mL do reagente fenantrolina foram misturados a 2 mL da amostra a ser analisada. A mistura foi mantida ao abrigo da luz e posteriormente analisada em um espectrofotômetro SHIMADZU UV 1700 no comprimento de onda (λ) 512 nm ¹¹⁹.

O Fe total foi determinado a partir de 1 mL da amostra a ser analisada em solução 0,2% de HCl grau suprapur (30%); concentração final em solução de 0,004%. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite Perkin Elmer Zeeman 5100. O limite de detecção para o ferro total foi 5x10⁻⁶ g L⁻¹ e para o ferro (II) 1,8x10⁻⁶ mol L⁻¹.

3.2.3.4. - Determinação da concentração de H₂O₂

A concentração de H₂O₂ foi determinada utilizando o método fotométrico baseado na oxidação do N,N-dietil-*p*-fenilenodiamina (DPD) catalisada pela presença do reagente *horseradish* peroxidase (POD) e H₂O₂ – método DPD. Esse método vem sendo bastante aplicado, pois permite a determinação de baixas concentrações de H₂O₂.

Um volume de 2,7 mL da amostra a ser analisada foi transferido para um béquer de 10 mL. Adicionou-se 0,3 mL de solução tampão fosfato (pH = 6,0) sob agitação, para que a solução final atingisse pH=6,0 o qual corresponde ao pH ótimo para a determinação do método DPD. Em seguida adicionou-se 50 µL de solução aquosa do reagente DPD (0,1 g em 10 mL) e rapidamente 50 µL de solução aquosa do reagente POD (10 mg em 10 mL). Após 10 segundos, a solução foi transferida para uma cubeta com caminho óptico de 1 cm. O espectro de absorbância na região de 620-500 nm foi obtido 45±5 segundos após a adição do POD. Essa medida foi repetida mais duas vezes, após os intervalos de tempo de 30 e 60 segundos. As medidas de absorbância no comprimento de onda 551 nm foram obtidas para os três diferentes tempos, com uma diferença de aproximadamente 1% entre elas. Esse procedimento é aplicado com o objetivo de verificar a presença de possíveis interferentes. Uma amostra controle foi preparada para cada amostra contendo todos os reagentes, exceto o POD. A concentração foi determinada a partir das amostras diluídas¹²⁰.

3.2.4 - Experimentos cinéticos

Os experimentos para avaliar o efeito da concentração de ferrihidrita, pH e concentração de H₂O₂, foram realizados somente na presença do mineral de óxido de ferro, ferrihidrita, peróxido de hidrogênio e atrazina.

3.2.4.1 - Efeito do pH

O efeito do pH na velocidade de oxidação da atrazina ($4,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) foi verificado para as amostras em valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,5 e 8,0, na presença de ferrihidrita ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

3.2.4.2 - Efeito da concentração do óxido de ferro

O efeito da concentração do óxido de ferro na velocidade de oxidação da atrazina foi verificado em pH 3,0. A concentração de ferrihidrita usada no experimento foi 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, H_2O_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e atrazina ($4,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

3.2.4.3 - Efeito da concentração de H_2O_2

O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio foi verificado para a concentração de ferrihidrita de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ em pH 3,0, $4,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de atrazina e diferentes concentrações de H_2O_2 : 1, 2, e $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.4.4 – Quantificação da atrazina e produtos de degradação

A quantificação da atrazina e dos produtos de degradação, foram realizados em um HPLC Merck Hitachi detector L-4200 UV-VIS ($\lambda=220 \text{ nm}$), injetor automático 655A-40, Interface D-6000A e bomba inteligente L-6200, pertencente ao Department of Natural Science, The Royal Veterinary and Agricultural University, Denmark (KVL). A composição da fase móvel usada foi acetonitrila (A) e tampão fosfato $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pH=7,2 (B) com gradiente linear de 2-98% do eluente (A) em 35 minutos, com uma razão de fluxo de

0,5 mL min⁻¹ durante os primeiros cinco minutos e 1,0 mL min⁻¹ no tempo restante. O volume de amostra injetado foi de 20 µL. A análise foi realizada em uma coluna PUROSPHER® RP-18e (125mm x 4mm x 5µm), com pré-coluna LICHROART® MERCK 125-4, termostaticada à temperatura de 25°C¹²¹.

As soluções padrão para a curva de calibração, foram preparadas em meio metanólico - metanol/água (50:50). O limite de detecção para a atrazina foi de 1,7x10⁻⁸ mol L⁻¹, determinado a partir de sucessivas injeções de uma amostra padrão. Todas as soluções foram preparadas em água ultra-pura padrão Milli-Q.

3.2.5 – Experimentos de sorção

3.2.5.1 - Ácidos húmicos

Os experimentos de sorção foram realizados em frascos de vidro à temperatura ambiente, em duplicata. Cerca de 20 mg do AH liofilizado foram adicionados aos frascos; posteriormente adicionou-se 15 mL de solução de atrazina nas concentrações de: 0,1; 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0; 10 e 20 mg.L⁻¹ diluídas em CaCl₂ 10x10⁻³ mol.L⁻¹. O pH das amostras foi ajustado, em pH = 2,0; 3,0 3 4,0, com H₂SO₄ (0,1 mol.L⁻¹) e/ou NaOH (0,1 mol.L⁻¹). Os experimentos foram conduzidos em duplicatas com um branco (atrazina sem AH) para cada concentração do herbicida, atrazina. Todas as amostras foram agitadas por 24 horas, e em seguida centrifugadas por 20 minutos a 15000 rpm. A concentração de atrazina remanescente em solução foi determinada utilizando a técnica de polarografia de pulso diferencial (PPD)¹²². O sólido foi liofilizado e analisado por técnicas espectroscópicas, FTIR e RPE, seguindo o procedimento descrito nos itens, 3.2.2.5 e 3.2.2.6.

3.2.5.2 - Minerais

Para os minerais, goet-hita, ferrihidrita e lepidocrocita, os experimentos de sorção foram realizados como descrito para o AH. A concentração de mineral utilizada foi de 0,2 g L⁻¹ em um volume final de solução (CaCl₂ 10x10⁻³ mol L⁻¹) de 10 mL. As concentrações de atrazina foram: 0,010; 0,025; 0,050; 0,10; 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; e 5,0 mg L⁻¹. A determinação da concentração de atrazina remanescente foi realizada por HPLC modelo Shimadzu conectado a duas bombas LC10AD, equipado com um loop Rheodyne de 20 µL, detector SPDM6A com arranjo de diodos. A análise foi realizada em uma coluna Waters Spherisorb ® S3 ODS1 (150mm x 2mm x 5µm). A temperatura da sala foi termostatizada à 20°C. A composição da fase móvel foi 60% do solvente A (acetonitrila) e 40% do solvente B (água), modo isocrático, com uma razão de fluxo de 0,4 mL min⁻¹, durante 10 minutos. O volume de amostra injetado foi de 20 µL, λ = 220 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Caracterização do AH extraído do solo

4.1.1 - Análise Elementar e Determinação da Acidez

A amostra de solo foi coletada no Centro Experimental de Campinas, Instituto Agronômico, sendo classificado como latossolo roxo distrófico muito argiloso. O solo foi coletado em diferentes profundidades, entretanto a amostra utilizada foi correspondente à profundidade de 0-5cm.

A TABELA 4.1, apresenta os resultados obtidos para o teor de cinzas, análise elementar e acidez para a amostra de AHs.

TABELA 4.1: Teor de cinzas, análise elementar e determinação dos grupos ácidos presentes no AH extraído.

% cinzas	C (%)	H(%)	N (%)	S(%)	O ^a (%)	Acidez total (mmol _{H+} g ⁻¹)	Acidez carboxílica (mmol _{H+} g ⁻¹)	Acidez fenólica (mmol _{H+} g ⁻¹)
3,13	50,16	4,66	5,02	5,50	31,53	10,62	1,95	8,67

^a Valor obtido por diferença (%O=100-(C+H+N+S)) e considerando o teor de cinza.

As percentagens de C, H, N, S e O encontradas, concordam com os resultados demonstrados na literatura para AHs extraídos de solos^{20, 38}. A partir destes valores pôde-se calcular a razão atômica O/C e H/C. A razão O/C é uma estimativa da quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como os grupos carboxílicos (COOH) presentes na estrutura dos AHs. Quanto maior a razão, maior a quantidade destes grupos químicos¹²³. Sendo assim, é possível estimar o grau de polaridade da amostra de AH extraído baseando-se na razão atômica O/C. O valor encontrado foi de 0,52. Enquanto que a razão H/C é

utilizada para estimar o grau de aromaticidade. Quanto maior a razão H/C menor a aromaticidade ¹²⁴. O valor encontrado para a amostra de AHs foi de 1,11. Tanto os valores encontrados para a razão O/C (0,52) como para a H/C (1,11), encontram-se próximos aos reportados na literatura (O/C 0,21 a 0,52 e H/C 0,80 a 1,37) ^{89, 125}. Portanto, pôde-se estimar que o AH possui em sua estrutura grupos que lhes conferem uma alta polaridade e baixa aromaticidade. O teor de cinza é utilizado na determinação de metais que encontram-se presentes na amostra, ou seja, que não foram removidos durante o processo de purificação. O valor obtido (Tabela 3.1), sugere que o processo de purificação removeu praticamente todos os cátions metálicos ligados aos AHs ¹¹⁵.

4.1.2 – Caracterização espectroscópica dos AHs

A caracterização espectroscópica dos AHs foi realizada utilizando: Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹³C, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

4.1.2.1 – Espectro de ¹³C RMN

O espectro de ¹³C RMN para os AHs, em geral, caracteriza-se pela presença de várias regiões de acordo com o deslocamento químico (ppm) de cada grupo funcional ¹²⁶. Por exemplo, de 0-45 (ppm) corresponde ao agrupamento químico formado por grupos metil e metilenos, carbonos terciários e quaternários (alquil C); de 45-90 (ppm) aos agrupamentos de O/N alquil, carbonos provenientes de aminoácidos, carbonos terciários e quaternários (O-alquil C); de 90-110 (ppm) aos agrupamentos aromáticos e olefinas (C/H substituído), carbono anomérico de carboidratos (di-O-alquil C); 110-140 (ppm) aromáticos (arom C); de 140-160 (ppm) aos fenólicos (O-arom C); de 160-185

(ppm) aos carboxílicos (COO) e de 185-230 (ppm) aos agrupamentos carbonil (CO).

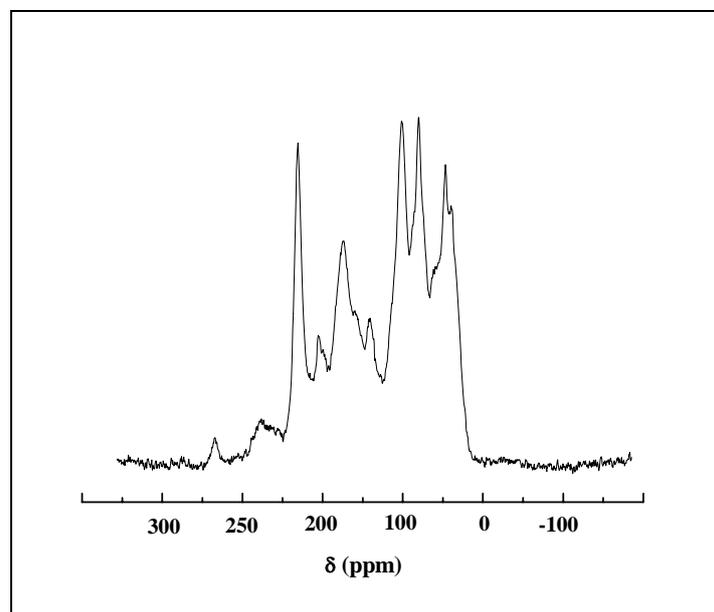


FIGURA 4.1: Espectro de ^{13}C RMN no estado sólido da amostra de AH.

TABELA 4.2: Contribuições relativas (% de área total) das regiões de deslocamento químico (ppm).

Grupos funcionais	%
Alquil C	27,8
O-alkil C	17,2
di-O-alkil C	4,4
Arom C	15,5
O-Arom	4,2
COO	12,8
CO	18,0

Os dados de RMN confirmam a grande heterogeneidade química dos AHs, conforme tem sido reportado na literatura ^{90, 105, 126-129}. A presença destes diferentes grupos, assim como as suas intensidades, são importantes quando deseja-se saber quais frações da MO são mais labéis, e quais são mais

resistentes ou podem acumular-se durante o processo de humificação em diferentes solos ou sob à aplicação de diferentes culturas. O processo de degradação microbiana da MO do solo pode ser acompanhado por ^{13}C RMN, uma vez que esta leva ao acúmulo de estruturas parafínicas (aumento na percentagem dos grupos alquil C) resistentes ao ataque dos microrganismos^{101, 128}.

A partir da integração das áreas referentes aos agrupamentos químicos (TABELA 4.2), pode-se calcular a aromaticidade (fa) e polaridade (P), de acordo com as seguintes razões:

$$fa = ((AromC) + (O-Arom)) / 0-230 \text{ ppm} \quad (4.1)$$

$$P = ((O-alquilC) + (di-O-alquilC) + (O-AromC) + (COO) + (CO)) / ((AromC) + (alquilC)) \quad (4.2)$$

Comparando os valores obtidos neste trabalho com os de outros⁸⁹, pode-se observar que o fa para este AH, foi 0,20 e a polaridade 1,31; os quais caracterizam o material como mais polar e menos aromático, concordando com os resultados apresentados para as razões O/C e H/C.

4.1.2.2 – Espectro de RPE

A partir do espectro na FIGURA 4.2, pode-se observar uma linha fina e intensa correspondente ao sinal dos radicais livres orgânicos com valor $g \cong 2,003$.

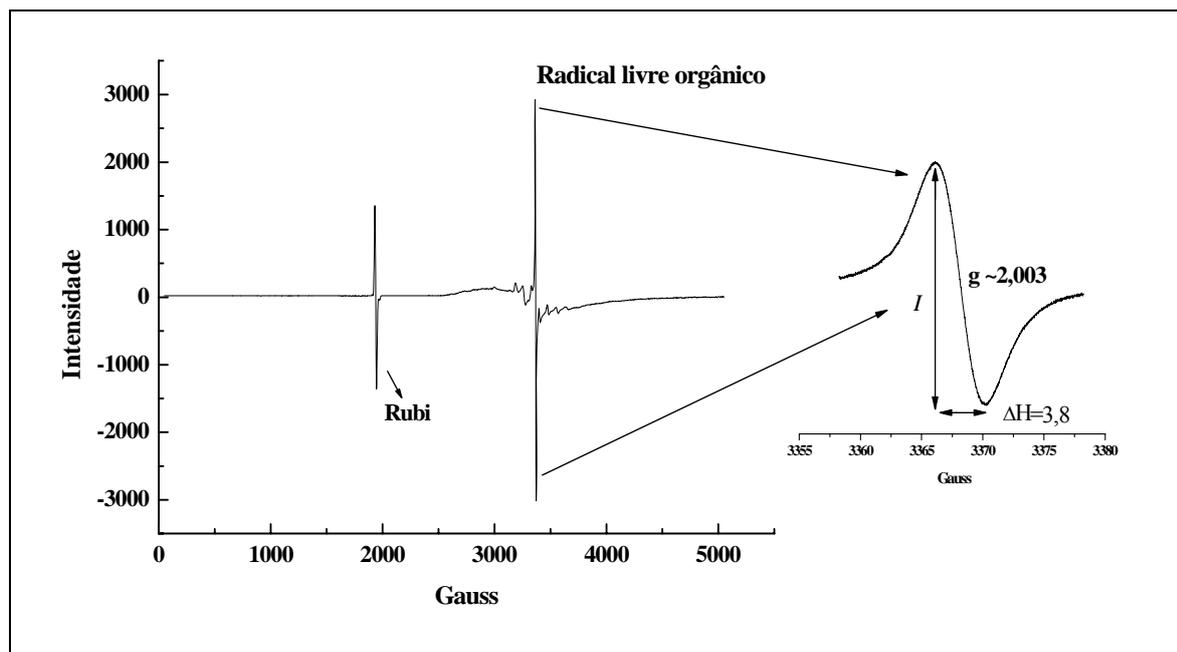


FIGURA 4.2: Espectros de RPE para a amostra de AHs extraído de solo em estado sólido. O espectro a direita da figura é referente ao sinal do radical livre orgânico.

Este valor de g é típico para os radicais livres de ácidos húmicos extraídos de solo e consiste de espécies do tipo semiquinonas conjugadas com anéis aromáticos (por exemplo, $g = 2,0041$ para o radical 9,10-antrasemiquinona) e possivelmente, radicais metoxibenzênicos (com o valor de g variando de 2,0035-2,004) ⁹¹. Adicionalmente ao centro paramagnético foi observado um sinal largo, o qual pode ser atribuído à interação dipolar entre íons de Fe^{3+} próximos, provavelmente na forma de óxidos ou hidróxidos. A existência destas espécies, ferri ou ferromagnéticas, pode sobrepor os demais sinais de centros paramagnéticos presentes nas amostras, alterando a concentração dos radicais livres presentes. Espécies de cobre, manganês e vanádio apresentam o mesmo comportamento. Entretanto devido à sua baixa intensidade quando comparado aos outros sinais, por exemplo do radical semiquinona, podem ser negligenciados. O conjunto de linhas na região de $g = 2$ pode ser melhor visualizado quando o espectro foi obtido em baixa temperatura (77 K) (FIGURA 4.3). A linha centrada em $g = 4,2$ pode ser atribuída a íons Fe^{3+} , spin alto ($S=5/2$), em sítio com máxima distorção rômica ¹⁰⁴.

NOVOTNY ¹⁰⁴, observou o mesmo comportamento, e por meio de simulação computacional concluiu que as formas de linhas presentes relacionavam-se a presença de VO^{2+} , coordenados a ligantes oxigenados e a complexos de Cu^{2+} coordenado a três oxigênios e um nitrogênio ^{86, 129}. Não foi observada nenhuma alteração significativa na quantificação de radicais livres orgânicos devido à presença dessas espécies (dados não mostrados).

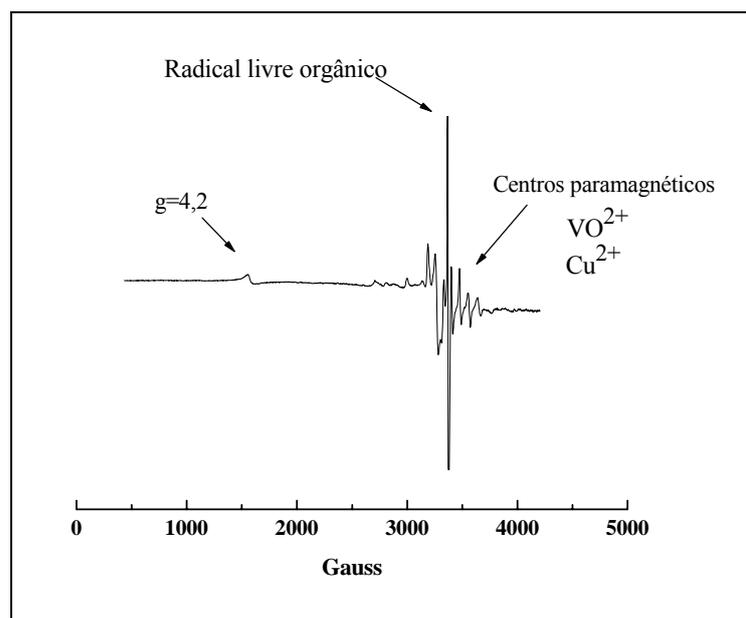


FIGURA 4.3 - Espectro de RPE do AH, obtido à temperatura de 77K.

4.1.2.3 – Espectro de FTIR

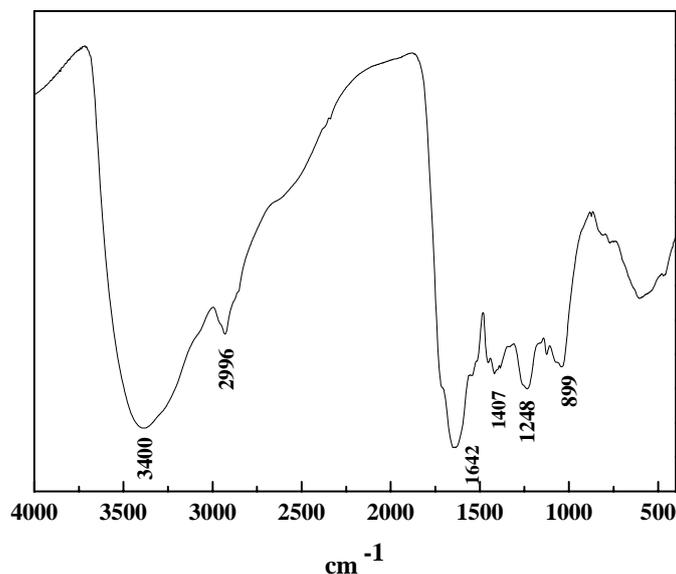


FIGURA 4.4: Espectro de FTIR para a amostra de AH.

O espectro da Figura 4.4 apresenta banda em 3400 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação O-H, ligado por ponte de hidrogênio presente em álcoois, carboxilas e fenóis. A absorção na região de 2996 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H alifático; em 1642 cm⁻¹ a absorção é atribuída ao estiramento assimétrico de COO⁻, o qual é fortemente influenciado pelo pH e pela presença de íons metálicos complexados; em 1482 cm⁻¹ corresponde ao estiramento simétrico da ligação C=C aromático; em 1318 e 1344 cm⁻¹ deformação da ligação O-H e estiramento da ligação C-O presente em fenólicos, estiramento simétrico da ligação COO⁻, deformação dos grupos CH₂ e CH₃; 1248 cm⁻¹ estiramento da ligação C-O, deformação angular da ligação O-H devido à presença de grupos carboxílicos; 1106 e 1142 cm⁻¹ estiramento da ligação O-H presente em álcoois, alifáticos e polissacarídeos; 894 cm⁻¹ deformação da ligação C-H presente em aromáticos^{90, 130}.

4.2 – Caracterização do mineral goet-hita

A caracterização do mineral sintetizado, goet-hita, foi realizada utilizando infravermelho e difração de raio-X.

O espectro de infravermelho, FIGURA 4.5, foi feito em pastilhas de KBr (1mg de amostra em 300 mg de KBr), usando uma velocidade de varredura de $150 \text{ (cm}\cdot\text{min)}^{-1}$.

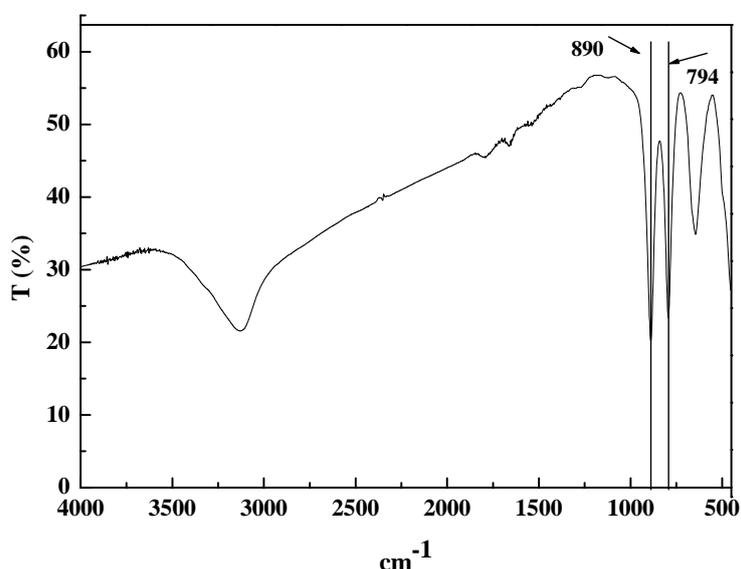


FIGURA 4.5: Espectro de FTIR da goet-hita sintética.

As linhas verticais marcadas no espectro correspondem ao deslocamento das bandas de OH a 800 e 900 cm^{-1} , que caracterizam o material goet-hita ($\alpha\text{-FeOOH}$)¹¹⁷.

A identidade e pureza do mineral sintetizado foi verificada usando difração de raios-X. A análise foi realizada em um equipamento Philips PW 1710, utilizando radiação $\text{Co K}\alpha$, filtro de ferro. Condições de registro 20kV e 20mA , e velocidade do goniômetro de $2\theta \text{ min}^{-1}$, temperatura de 27°C .

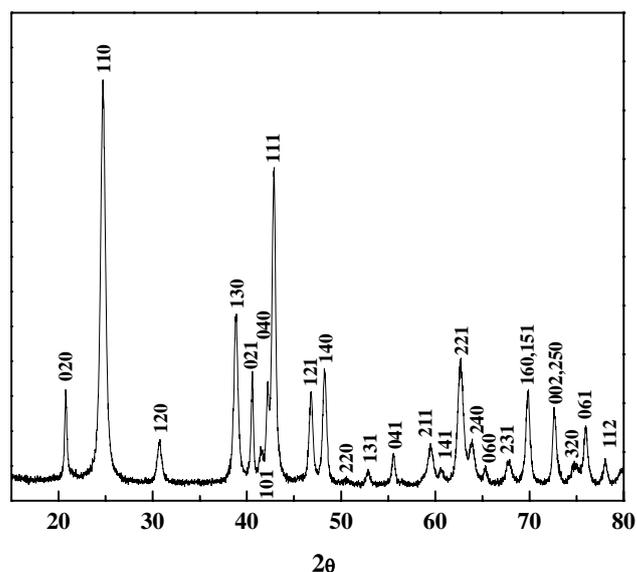


FIGURA 4.6: Difratoograma de raio-X da goet-hita sintética pura.

A partir do difratograma de raio-X da goet-hita (FIGURA 4.6), pode-se observar que o mesmo apresentou picos característicos aos reportados para a goet-hita sintetizada sob as condições descritas anteriormente. Sendo assim, pode-se afirmar que a goet-hita utilizada neste estudo possui uma estrutura cristalina com um elevado grau de pureza ¹¹⁷.

4.3 - Experimentos envolvendo a oxidação da atrazina na presença dos minerais de ferro: goet-hita, ferrihidrita e lepidocrocita

4.3.1 - Efeito do uso de diferentes concentrações de goet-hita e eletrólitos

As soluções foram preparadas na presença dos eletrólitos sulfato de sódio (Na_2SO_4) e perclorato de sódio (NaClO_4) na concentração de $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Previamente a adição de atrazina, o pH das soluções contendo goet-hita na concentração de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ e $0,4 \text{ g L}^{-1}$ foi ajustado para 3,0 usando H_2SO_4 , HClO_4 ou $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. As soluções foram deixadas em equilíbrio sob agitação por 48 horas; posteriormente adicionou-se a atrazina

($2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹). A reação teve início com a adição de H₂O₂ ($2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). Em diferentes intervalos de tempo a solução foi retirada e a atrazina quantificada, seguindo o procedimento descrito na seção 3.2.5.

Esse experimento foi realizado com o objetivo de verificar a influência do eletrólito na velocidade de oxidação da atrazina. Segundo alguns autores¹³¹, a cinética de oxidação de compostos orgânicos na presença de espécies de ferro e peróxido de hidrogênio, reação de Fenton, pode ser influenciada pela presença de ânions.

Segundo a literatura, sob uma mesma concentração do eletrólito a velocidade da reação diminuiu na seguinte ordem: perclorato (ClO₄⁻) ~ nitrato (NO₃⁻) > sulfato (SO₄²⁻) > cloreto (Cl⁻) > > hidrogenofosfato (HPO₄⁻) > bicarbonato (HCO₃⁻). Os ânions NO₃⁻ e HPO₄⁻ podem adsorver na superfície da goet-hita, competindo pelos sítios de adsorção, e o carbonato pode suprimir a produção de [•]OH no meio. O efeito de inibição dos ânions na velocidade de transformação de poluentes orgânicos durante a reação de Fenton é menor em meio ácido, uma vez que tanto a razão de oxigenação das espécies de ferro(II) como o efeito “scavenger” dos radicais hidroxila são reduzidos^{131, 132}.

A partir dos gráficos ilustrados nas FIGURA 4.7 e 4.8, os valores de k_{obs} foram calculados seguindo a lei de pseudo primeira ordem com respeito a concentração de atrazina ($-d[At]/dt = k_{obs}[At]$).

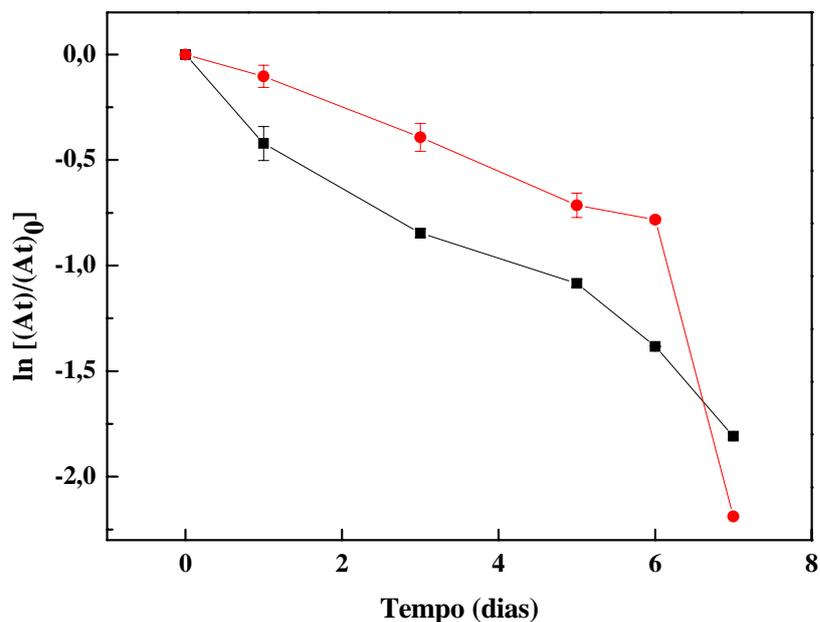


FIGURA 4.7: Gráfico do decaimento na concentração de atrazina ($2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de goet-hita ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): ■ – Eletrólito Na_2SO_4 ($10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$); ● - Eletrólito NaClO_4 ($10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

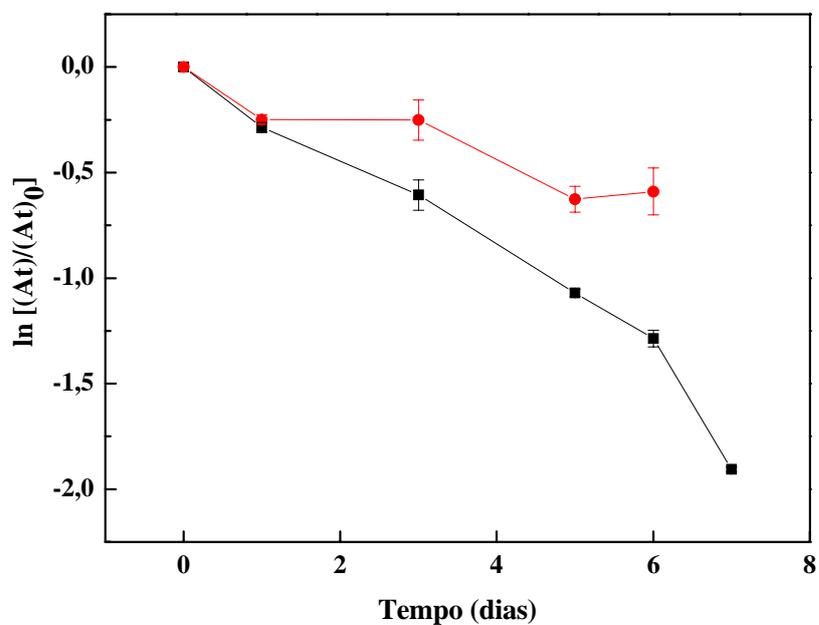


FIGURA 4.8: Gráfico do decaimento na concentração de atrazina ($2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de goet-hita ($0,4 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$): ■ – Eletrólito Na_2SO_4 ($10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$); ● – Eletrólito NaClO_4 ($10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

TABELA 4.3: Constante de velocidade (k_{obs}) para a oxidação da atrazina na presença de diferentes concentrações de goet-hita e eletrólito.

Eletrólito ($10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	Goet-hita (g L^{-1})	$k_{obs}(\text{dia}^{-1})$	r^2
Na_2SO_4	0,2	$0,24 \pm 0,01$	0,984
NaClO_4	0,2	$0,21 \pm 0,04$	0,855
Na_2SO_4	0,4	$0,24 \pm 0,01$	0,978
NaClO_4	0,4	$0,11 \pm 0,01$	0,942

Diante dos resultados obtidos, TABELA 4.3 (valores de k_{obs}), pode-se observar que a constante de velocidade da reação não variou em relação ao eletrólito e a quantidade do mineral adicionada. Entretanto, para a amostra com NaClO_4 na presença de $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de goet-hita, a constante de velocidade obtida apresentou um valor menor quando comparada a outras amostras. Esse resultado pode ser devido à contaminação do material durante o experimento, tais como a presença de traços de metais, diminuindo assim a velocidade de oxidação da atrazina.

4.3.2 - Oxidação da atrazina na presença de goet-hita em diferentes pHs

Esse experimento foi realizado com o objetivo de estudar a degradação da atrazina na presença do óxido de ferro, goet-hita, em pHs 3,0 e 6,0. O procedimento experimental foi o mesmo descrito na seção 3.2.5.

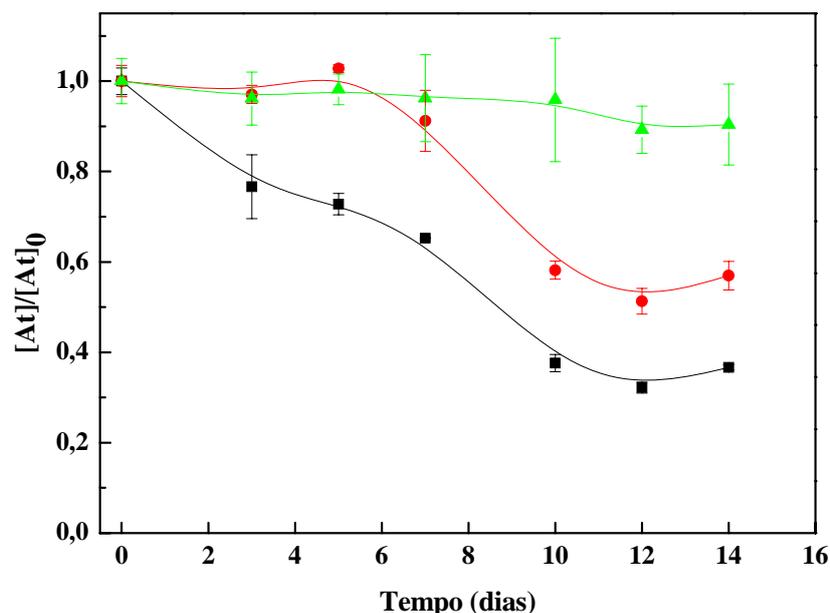


FIGURA 4.9: Efeito do pH na degradação da atrazina ($4,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de goet-hita ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$): ■ pH=3,0; ● pH=6,0; ▲ pH=6,0 sem goet-hita.

Pode-se observar que a reação foi mais lenta em $\text{pH} = 6,0$ do que em $\text{pH} = 3,0$ (FIGURA 4.9). Na tentativa de explicar o mecanismo envolvido na reação foi realizado um novo experimento para verificar a formação do radical $\bullet\text{OH}$ no meio reacional. Os principais métodos utilizados na identificação dos radicais $\bullet\text{OH}$ no meio reacional são ⁶⁸:

- “Spin trapping”;
- Reações com “scavengers” conhecidos, e identificação dos produtos formados;
- Análise dos produtos formados nas reações das substâncias oxidantes com um ou dois reagentes;
- Uso do isótopo do oxigênio.

Neste trabalho foi utilizado o método “spin trapping”, uma vez que essas substâncias podem reagir rapidamente com os radicais que apresentam um tempo de vida relativamente curto, tais como os radicais $\bullet\text{OH}$ ⁶⁸:



formando um aduto de spin ($\bullet\text{STR}$). Entretanto a reação de um ST com o radical $\text{O}_2\bullet$ (superóxido), produz um aduto de spin $\bullet\text{STOOH}$, o qual decompõem-se em $\bullet\text{STOH}$, dificultando a detecção do $\bullet\text{STOH}$ em um sistema onde o $\bullet\text{OH}$ e/ou $\text{O}_2\bullet$ coexistem ⁶⁸. Neste estudo, foi utilizado o 4-POBN (α -(4-piridil-1-óxido)-*N*-*tert*-butilnitrona), um conhecido “spin trapping”. Esse composto é uma nitrona constituída de um anel piridina com um substituinte butilnitrona. Na reação com o $\bullet\text{OH}$, o radical é adicionado ao “spin trapping” formando um aduto de spin (FIGURA 4.10):

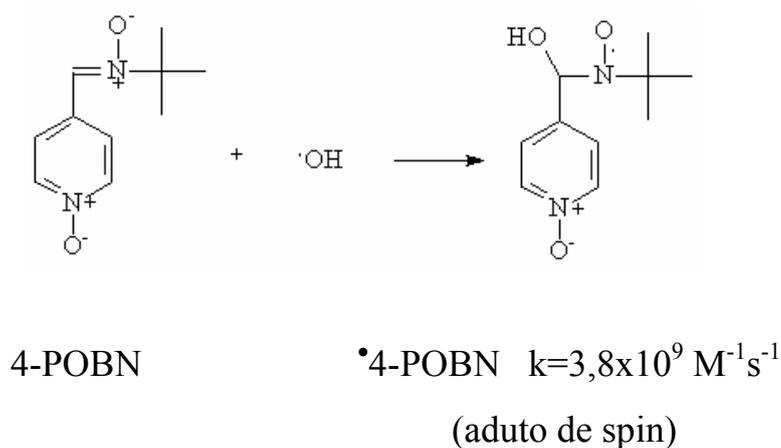


FIGURA 4.10: Estrutura do 4-POBN e do aduto \bullet 4-POBN formado.

Este “spin trapping” do tipo nitrona reage rapidamente com o $\bullet\text{OH}$, e embora nenhuma constante de reação tenha sido reportada para a reação entre o $\text{O}_2\bullet$ ou $\bullet\text{HO}_2$ e o 4-POBN, estas constantes foram estimadas aproximadamente na ordem de $1\text{-}100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ou $10^6\text{-}10^8$ vezes menor que a reação do 4-POBN com o $\bullet\text{OH}$. Em comparação com outros compostos do tipo “spin trapping”, o

4-POBN apresenta uma elevada habilidade em aprisionar o radical $\bullet\text{OH}$ e formar um aduto estável. O espectro de RPE para o aduto $\bullet\text{4-POBN}$ é caracterizado por seis linhas que constituem um triplo dubleto ^{133, 134}.

O 4-POBN é um composto não volátil e altamente solúvel, entretanto em pH menor que 4,5 o 4-POBN é transformando irreversivelmente em produtos não conhecidos. Além disso, o 4-POBN pode ser hidrolisado, a partir da adição de água na dupla ligação do grupo nitrona, formando aldeído e hidroxilamina ¹³⁴. Sendo assim, a razão de formação do aduto $\bullet\text{4-POBN}$ foi acompanhada somente para as amostras em pH = 6,0. A concentração de 4-POBN no meio reacional foi de $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

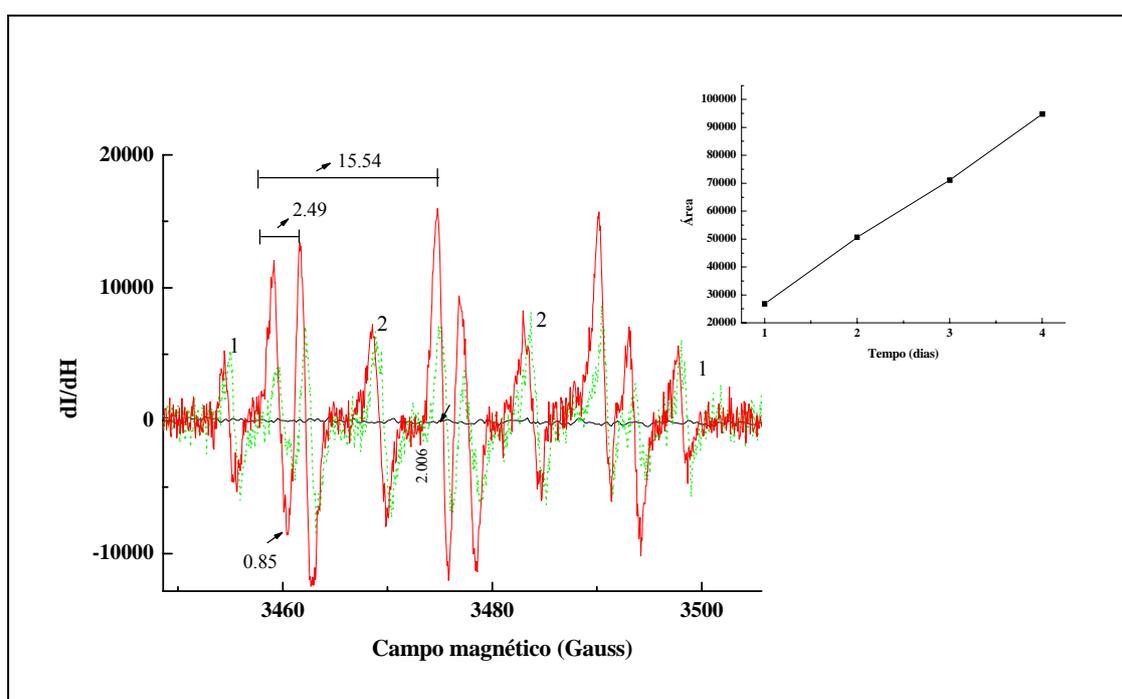


FIGURA 4.11: Espectro de RPE em pH = 6,0 na presença de 4-POBN em diferentes tempos de amostragem: — controle (POBN + goet-hita); --- 1 dia, — 4 dias de reação, pH = 6,0. O gráfico menor ilustra a formação do aduto $\bullet\text{4-POBN}$ com o tempo de reação.

A FIGURA 4.11, ilustra o espectro de RPE para o sistema, goet-hita ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) + H_2O_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) + atrazina ($4,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) + POBN ($100 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), em pH = 6,0. Pode-se verificar que houve a formação do radical $\bullet\text{OH}$. A quantificação do radical $\bullet\text{OH}$ foi efetuada a partir do cálculo da

área da linha mais intensa no espectro de RPE, e a sua formação foi acompanhada até o quarto dia, após este intervalo de tempo a quantidade do aduto formado permaneceu constante. As linhas marcadas no espectro 1221, são características do produto de decomposição do aduto \bullet 4-POBN, o hidróxido de *tert*-butilnitroxido¹³⁴.

Segundo a literatura, não existe um consenso sobre o mecanismo envolvido na reação entre os óxidos de ferro e os compostos orgânicos na presença de H_2O_2 sendo, portanto, alvo de especulações. Vários trabalhos têm sido realizados com o intuito de buscar uma explicação plausível para o sistema^{78-80, 135-138}.

Alguns pesquisadores defendem a idéia de que a reação ocorre a partir da decomposição do H_2O_2 na superfície do mineral com a formação do radical \bullet OH, o qual ataca o poluente (composto orgânico) em solução. A decomposição do H_2O_2 ocorreria a partir da complexação com os sítios de ferro, resultando em uma série de reações de oxidação/redução na superfície do mineral produzindo os radicais livres, $HO_2\bullet$ e \bullet OH, seguindo um mecanismo similar àquele existente na reação de ferro com H_2O_2 , reação de Fenton, em solução⁷⁹. Enquanto outros, defendem a idéia de um mecanismo não radicalar, sem a formação de radicais \bullet OH; baseado na adsorção do substrato orgânico com grupos funcionais seletivos, tais como: OH, ou um grupo OH e NH_2 na posição orto, na superfície do mineral⁸⁰.

Pelos resultados preliminares apresentados fica claro que a reação no sistema goet-hita/ H_2O_2 produz radicais \bullet OH. A eficiência desse mecanismo foi verificada, na presença de um outro óxido de ferro (ferrihidrita), variando-se a concentração do mineral, pH e a concentração de H_2O_2 , que serão discutidos neste trabalho.

4.3.3 – Degradação da atrazina na presença do mineral goet-hita e de um sal de ferro(II)

Esse experimento foi realizado com o objetivo de comparar a reatividade da atrazina na presença do mineral goet-hita juntamente com um excesso de um sal de Fe(II).

A concentração dos reagentes utilizados foi: $[H_2O_2]=2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[atrazina]=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[FeSO_4]=1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} - 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $[goet-hita]=0,2 \text{ g L}^{-1}$. A solução de Fe(II) foi preparada pela diluição do $FeSO_4$ em H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

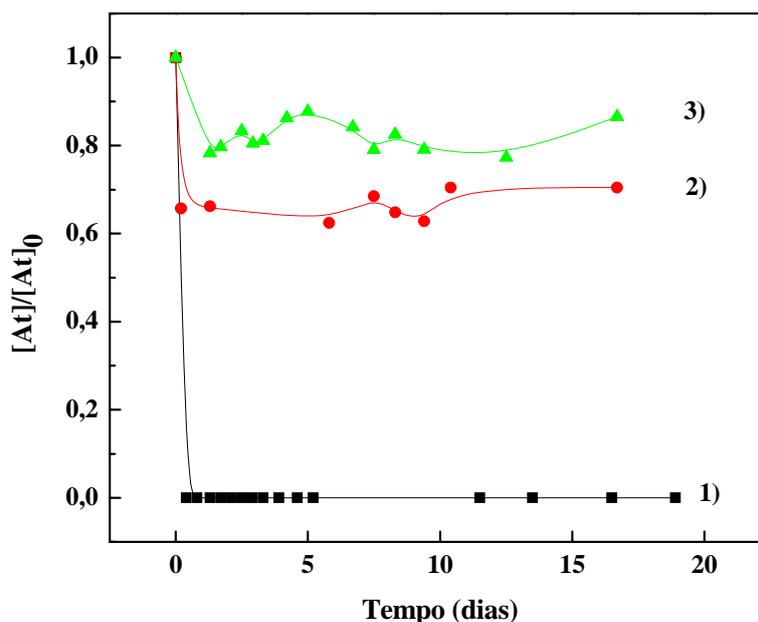


FIGURA 4.12: Gráfico do decaimento na concentração de atrazina ($4,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$): 1) ■ goet-hita ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), $FeSO_4$ ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), $pH = 4,7 - 3,2$, presença de O_2 ; 2) ● goet-hita ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), $FeSO_4$ ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $pH = 4,5 - 3,9$, presença de O_2 ; 3) ▲ goet-hita ($0,2 \text{ g L}^{-1}$), $FeSO_4$ ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $pH = 4,5 - 3,9$, ausência de O_2 .

A partir da FIGURA 4.12, pode-se observar que a reação foi acelerada pela presença de um excesso de íons Fe(II) em solução. Na presença

de uma concentração menor do sal de Fe(II) a concentração de atrazina permaneceu constante após o terceiro dia de reação.

Investigando a influência do O₂ na reação, verificou-se que a reação foi ligeiramente acelerada na presença de O₂ (FIGURA 4.12, 2) e 3)). Entretanto GALLARD e DE LAAT ⁶⁷, estudando a reação de Fenton na oxidação da atrazina em solução aquosa diluída, não observaram mudanças na velocidade de degradação da atrazina quando na ausência e presença de O₂.

Em virtude do longo tempo de reação e da baixa solubilidade da goet-hita, quando comparada com os outros óxidos de ferro, a oxidação da atrazina foi estudada na presença de ferrihidrita.

4.3.4 – Comparação entre a reatividade dos minerais

O experimento foi realizado nas seguintes condições: $[H_2O_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[atrazina] = 4,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $[goet-hita] = [ferrihidrita] = [lepidocrocita] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$.

A partir dos resultados apresentados nos gráficos das FIGURAS 4.13-4.15, pode-se observar que a Ferrihidrita e a lepidocrocita apresentam praticamente a mesma reatividade durante a oxidação da atrazina.

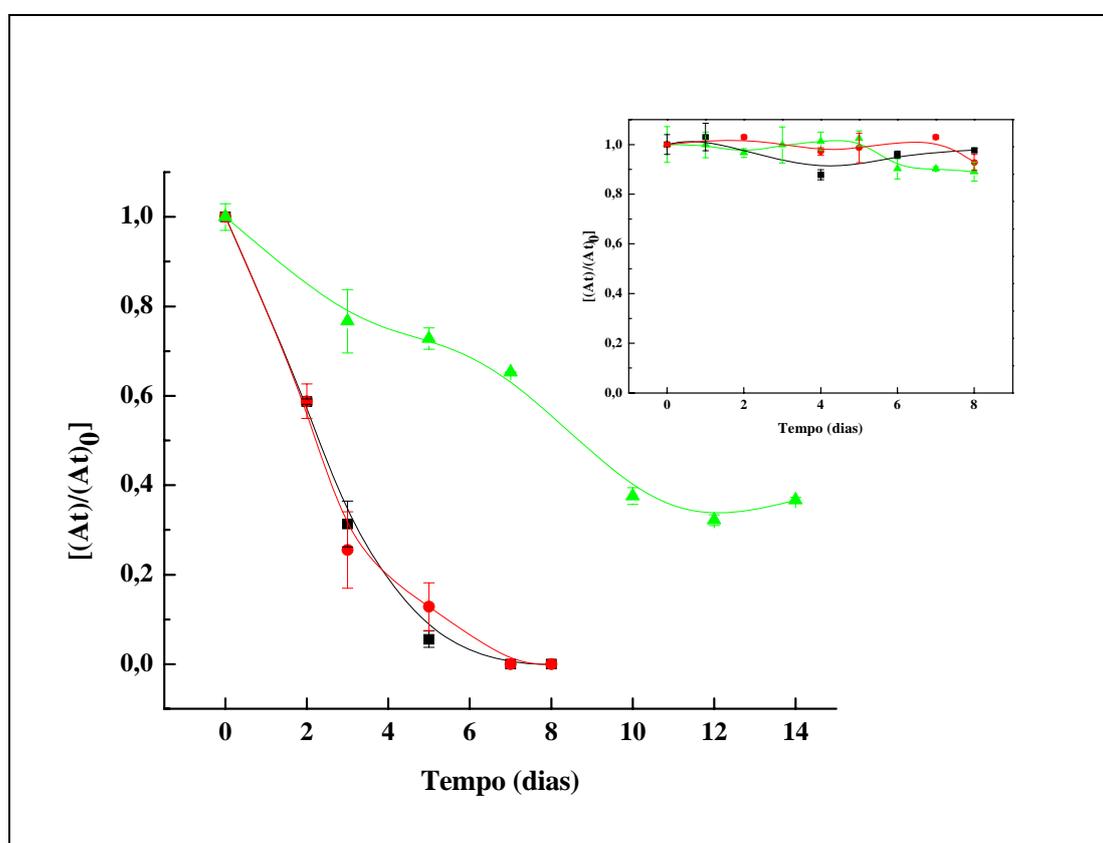


FIGURA 4.13: Gráfico do decaimento na concentração de atrazina na presença dos óxidos de ferro: ▲ goet-hita, ■ ferrihidrita e ● lepidocrocita, pH = 3,0; $[Na_2SO_4] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, T = 16°C. O gráfico menor à direita ilustra a concentração de atrazina na presença dos minerais e ausência do H_2O_2 .

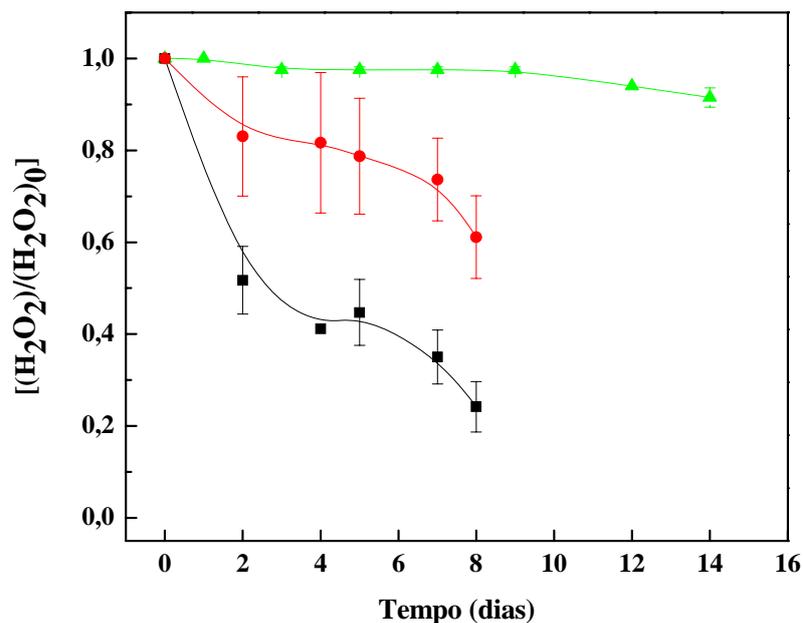


FIGURA 4.14: Gráfico do decaimento na concentração de H_2O_2 durante a reação de oxidação da atrazina na presença dos óxidos de ferro: ▲ goet-hita, ■ ferrihidrita e ● lepidocrocita, pH = 3,0; $[Na_2SO_4] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 16^\circ\text{C}$.

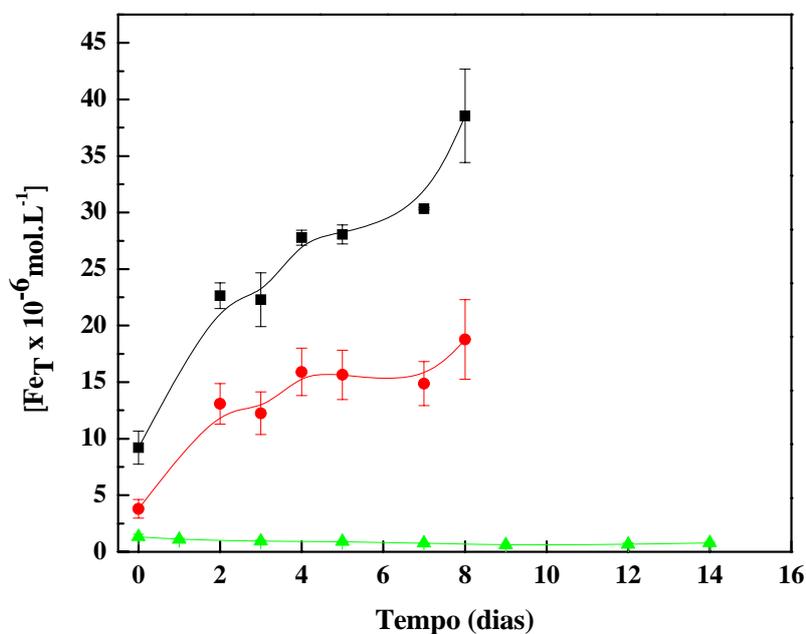


FIGURA 4.15: Gráfico da concentração de ferro total solúvel para os óxidos de ferro, ferrihidrita, lepidocrocita e goet-hita, durante a reação de oxidação da atrazina: ▲ goet-hita, ■ ferrihidrita e ● lepidocrocita, pH = 3,0; $[Na_2SO_4] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 16^\circ\text{C}$.

Segundo a literatura, a solubilidade dos óxidos de ferro aumenta na seguinte ordem: goet-hita < lepidocrocita < ferrihidrita ¹²; o mesmo foi observado para os nossos estudos. Sendo assim, a oxidação da atrazina foi estudada na presença do mineral ferrihidrita.

4.3.5 - Oxidação da atrazina na presença de ferrihidrita e H₂O₂ em diferentes: pHs, concentração do mineral e concentração de H₂O₂

4.3.5.1 - Decaimento na concentração de atrazina

A oxidação da atrazina foi estudada na presença de ferrihidrita e H₂O₂ em diferentes pHs, concentração de ferrihidrita e H₂O₂, com o objetivo de identificar as principais variáveis que estão envolvidas na cinética de decaimento da atrazina. A área superficial da ferrihidrita foi de 42 m².g⁻¹.

O gráfico na FIGURA 4.16, ilustra o desaparecimento da atrazina em solução em função do pH.

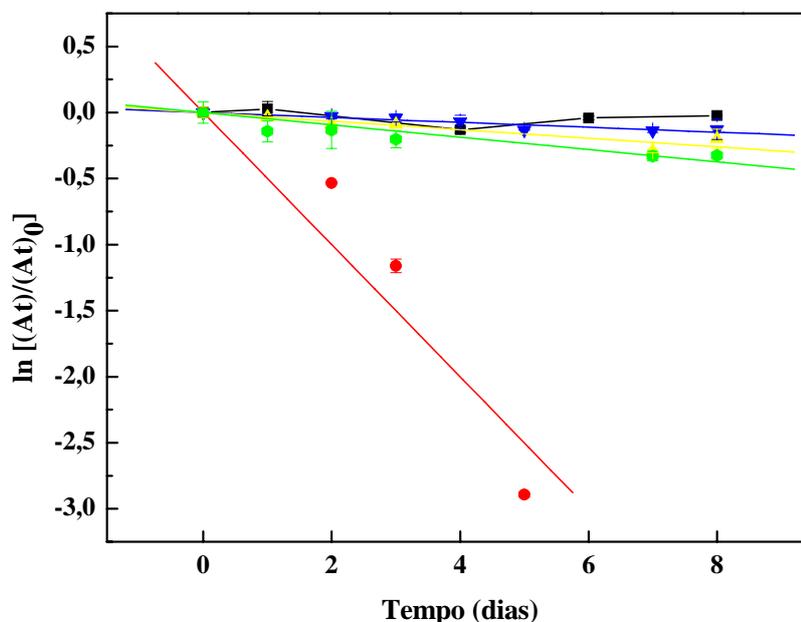


FIGURA 4.16: Gráfico de decaimento na concentração de atrazina ($4,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹) na presença de ferrihidrita ($0,2$ g L⁻¹) e H₂O₂ (2×10^{-3} mol L⁻¹) em diferentes pHs: ■

branco s/ H₂O₂, pH = 3,0; ● pH = 3,0; ▼ pH = 4,0; ▲ pH = 6,5 e ◆ pH = 8,0; [Na₂SO₄] = 10 x10⁻³ mol L⁻¹, T = 16°C.

Pode-se observar que o pH=3,0 foi o mais eficiente na remoção da atrazina. Para pHs > 3, a constante de velocidade (k_{obs}) diminuiu com o aumento do pH.

O gráfico na FIGURA 4.17, ilustra a influência da concentração da ferrihidrita na velocidade de decaimento da atrazina.

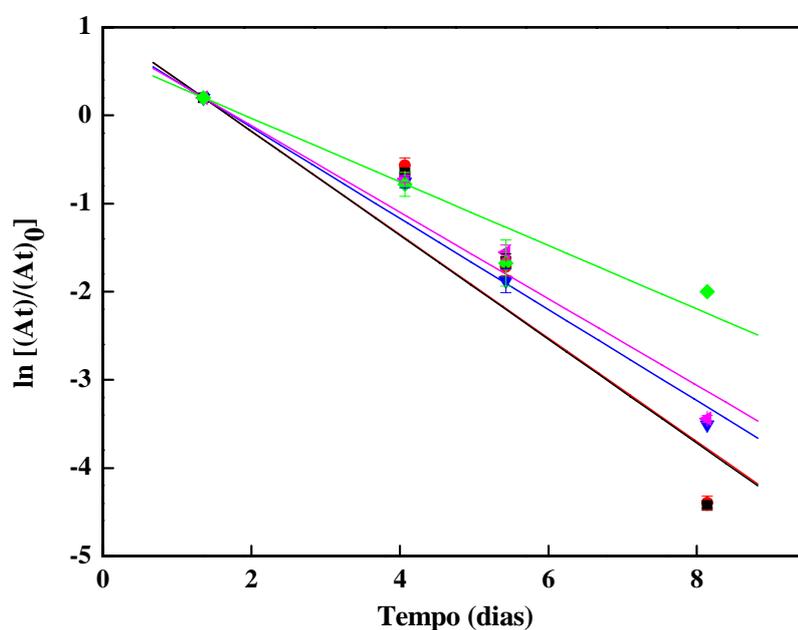


FIGURA 4.17: Gráfico de decaimento na concentração de atrazina ($4,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹) na presença de ferrihidrita e H₂O₂ (2×10^{-3} mol L⁻¹) em diferentes concentrações de ferrihidrita: ● 0,1 g L⁻¹; ■ 0,2 g L⁻¹; ▼ 0,4 g L⁻¹; ▲ 0,8 g L⁻¹; ◆ 1 g L⁻¹; [Na₂SO₄] = 10 x10⁻³ mol L⁻¹, T = 16°C, pH = 3,0.

A degradação da atrazina não aumentou com o aumento da concentração de ferrihidrita. Entretanto alguns autores^{79, 80, 135}, têm observado uma dependência da concentração do óxido de ferro para que a reação ocorra; a explicação para esse resultado é baseada na capacidade que a superfície desses óxidos apresentam de atuarem como catalisadores¹³⁵. Teoricamente, se a reação ocorresse na superfície, a razão de decaimento da atrazina deveria aumentar com

o aumento da concentração do óxido de ferro. Sendo assim, podemos descartar qualquer contribuição em relação à sorção (complexação) da atrazina na superfície do óxido.

O gráfico na FIGURA 4.18, ilustra o papel da variação de concentração de H_2O_2 na velocidade de degradação da atrazina, em uma concentração fixa de ferrihidrita ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) e em $\text{pH} = 3,0$.

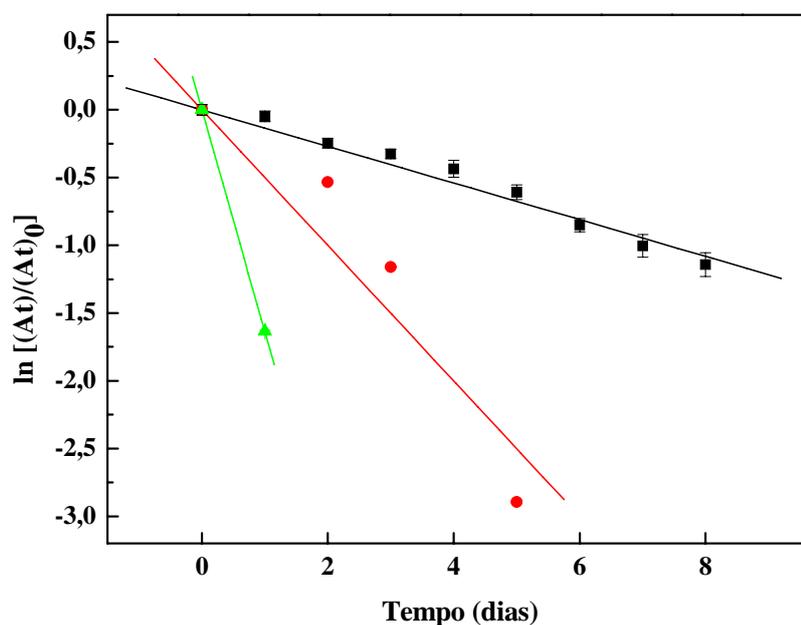


FIGURA 4.18: Gráfico de decaimento na concentração de atrazina ($4,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de ferrihidrita ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 em diferentes concentrações de H_2O_2 : ■ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; ● $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e ▲ $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 16^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,0$.

Os dados mostram que a velocidade de degradação da atrazina aumenta com o aumento da concentração inicial de H_2O_2 . GUROL *et al.*¹³⁵ e KANEL *et al.*¹³⁷, reportaram um comportamento similar durante a oxidação de compostos orgânicos, tais como cloreto de butila e hidrocarbonetos na presença de goet-hita.

Um importante fator a ser considerado é mostrado no gráfico na FIGURA 4.19, o qual ilustra a variação na concentração de ferro total solúvel com o pH.

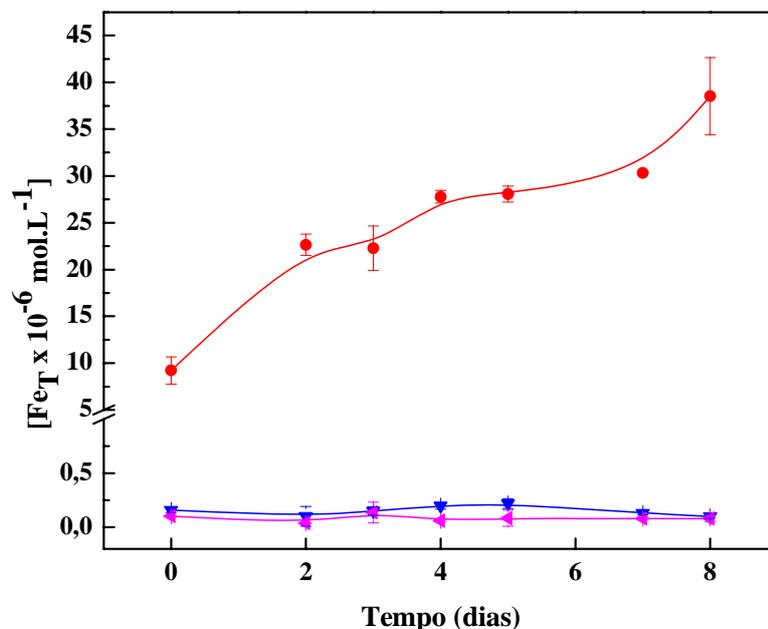


FIGURA 4.19: Gráfico ilustrando a concentração de ferro total solúvel durante o experimento de oxidação da atrazina ($4,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de ferrihidrita ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes pHs: ● pH = 3,0; ▼ pH = 4,0; ◄ pH = 5,0. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 16^\circ\text{C}$.

Segundo a literatura, a dissolução de óxidos de ferro sob condições ácidas requer prótons os quais ligam-se a superfície do mineral enfraquecendo a ligação do metal com o próton, resultando em um deslocamento do metal para a solução^{10, 139}. Esse fenômeno ocorre naturalmente com a maioria dos óxidos e é conhecido como reação de dissolução promovida por prótons. Esse mecanismo é muito importante durante a formação de minerais, e foi mencionado anteriormente no Capítulo 1, item 1.4.4.3. Em ambientes aeróbicos, a formação de um mineral de ferro é iniciada com a liberação do Fe^{2+} dos minerais primários pela intemperização e sua imediata oxidação (abiótica ou biótica) a

Fe^{3+} , ou então, por qualquer outra fonte de Fe^{3+} , como, por exemplo, a dissolução de óxidos de ferro já existentes. Na seqüência, os íons Fe^{3+} precipitam como ferrihidrita ou goet-hita, dependendo de qual produto de solubilidade é ultrapassado primeiro, o mais alto da ferrihidrita ($K_{ps} \sim 10^{-39}$) ou o relativamente mais baixo da goet-hita ($10^{-44} < K_{ps} < 10^{-41}$)¹². Sendo assim, a reação em pH 3,0 promove a rápida dissolução da ferrihidrita em relação aos outros pHs. Esse fato pode ser comprovado considerando as concentrações iniciais de ferro no tempo zero. O ferro é solubilizado durante a reação devido à constante de solubilidade da ferrihidrita em pH=3,0. Esses resultados sugerem que a capacidade catalítica na reação é proveniente do Fe^{3+} produzido a partir do mecanismo de dissolução promovido por prótons e liberado para a solução, levando a ocorrência da reação de Fenton como discutido no Capítulo 1, item 1.5.1. A explicação para a dependência do pH na razão de dissolução na superfície do mineral baseia-se na facilidade do próton em deslocar o metal - Fe(II). A redução na carga de Fe(III) para Fe(II) na superfície da fase sólida causa uma deficiência de carga que é balanceada pelo próton. A elevados valores de pH o Fe(II) pode adsorver e bloquear os sítios reativos na superfície do óxido; inibindo assim a próton dissolução, esta inibição é vista como uma competição pelo próton para com os íons metálicos¹⁰.

Sendo assim, fica claro que a inibição na oxidação da atrazina a elevados pHs ocorre em virtude da redução de espécies de ferro no meio reacional, a qual é limitada pela solubilidade da ferrihidrita em diferentes pHs. A estabilidade da atrazina pode ser verificada, como mostrado no gráfico da FIGURA 4.16, onde na ausência de H_2O_2 (pH=3,0) não foi observada degradação ou sorção da mesma no mineral durante o tempo de reação.

4.3.5.2 - Decaimento na concentração de H_2O_2

O gráfico na FIGURA 4.20, ilustra a influência do pH na velocidade de decaimento da concentração do H_2O_2 com o tempo de reação.

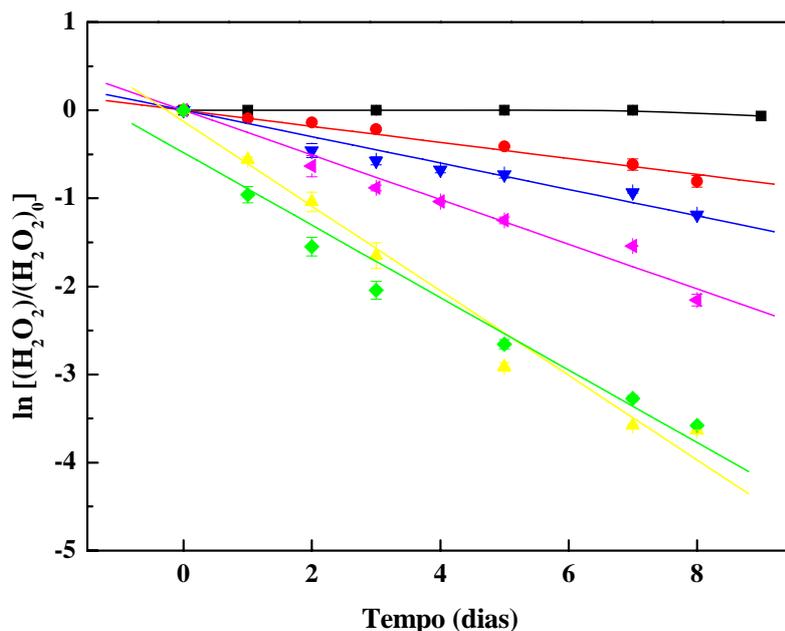


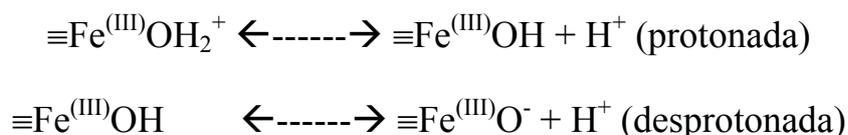
FIGURA 4.20: Gráfico de decaimento na concentração de H_2O_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de ferrihidrita ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) durante a oxidação da atrazina ($4,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes pHs: ■ branco pH = 3,0; ● pH = 3,0; ▼ pH = 4,0; ◀ pH = 5,0; ▲ pH = 6,5 e ◆ pH = 8,0; $[Na_2SO_4] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 16^\circ\text{C}$.

Os resultados indicam que a razão de decomposição do H_2O_2 aumenta com o aumento do pH. O mesmo comportamento foi observado por GALLARD *et al.*¹¹⁸, estudando o efeito do pH durante a oxidação da atrazina em solução. Entretanto, eles não investigaram o efeito do pH para valores maiores do que 3,0, uma vez que uma fração significativa de Fe(III) precipita sob esta condição.

WATTS *et al.*¹⁴⁰, estudando a decomposição do H_2O_2 , observaram um aumento na constante de velocidade com o aumento do pH. Sendo assim, os resultados apresentados no gráfico da FIGURA 4.20, concordam com os estudos

reportados na literatura envolvendo a estabilidade do H_2O_2 , a qual é mais estável em baixos pHs ¹⁴⁰. Entretanto, deve-se considerar que em elevados valores de pH, o H_2O_2 pode ser decomposto em água e oxigênio via um mecanismo que não envolve a formação de radicais ¹⁴¹.

A superfície protonada do mineral é dominante em pHs abaixo de 6,0 (FIGURA 4.21), e a desprotonada em pHs acima desse valor:



Portanto, o H_2O_2 pode reagir mais rápido com a superfície do óxido carregada negativamente (sítios desprotonados) do que com a superfície carregada positivamente (sítios protonados) ¹³⁵. A FIGURA 4.21 ilustra a superfície do mineral carregada positivamente (sítios protonados) para o mineral de ferro goet-hita. Sendo assim, a razão de decomposição da H_2O_2 é maior em pHs maiores.

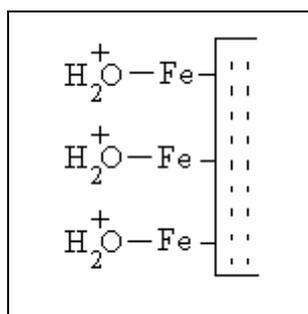


FIGURA 4.21: Representação esquemática da superfície protonada do mineral goet-hita em pH = 6,0 ¹⁴².

A adsorção de compostos orgânicos na superfície dos minerais de ferro é favorecida em baixos valores de pH (sítios protonados). Entretanto, não foi observada adsorção da atrazina sob as condições estudadas (FIGURA 4.16). Estudos anteriores mostraram que o máximo de adsorção da atrazina na

presença de óxidos de ferro ocorre em pH próximo ao pKa (~1,7). BORGGAARD *et al.*¹⁴³ e MOREAU-KERVÉVAN *et al.*¹⁴⁴ observaram pouca adsorção da atrazina em óxidos de ferro na faixa de pH de 4,0 a 8,0, mesmo para os óxidos de ferro que apresentam elevada área superficial.

Por outro lado, GUROL *et al.*¹³⁵ observaram que durante a decomposição do H₂O₂ no sistema goet-hita, aumentando tanto o pH quanto a concentração do mineral a constante de velocidade foi aumentada. Segundo os autores, a explicação para esse comportamento é baseada na capacidade de coordenação de prótons e íons hidróxidos na superfície do óxido de ferro.

O mesmo comportamento foi observado para o sistema ferrihidrita/H₂O₂, gráficos FIGURAS 4.20 e 4.22.

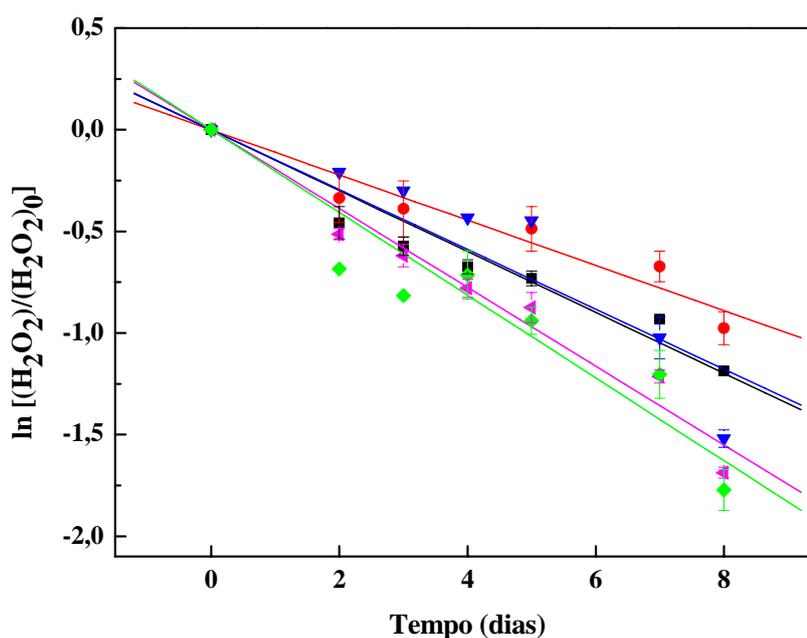
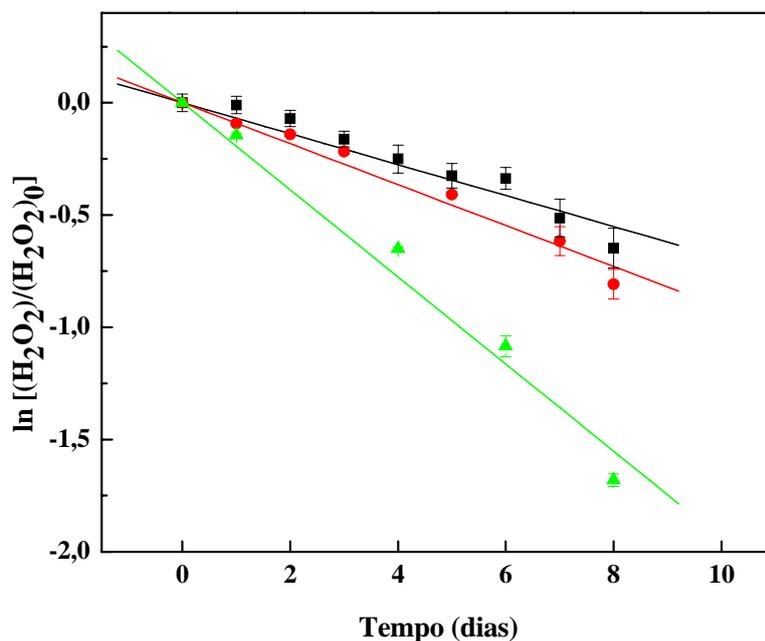


FIGURA 4.22: Gráfico de decaimento na concentração H₂O₂ (2×10^{-3} mol L⁻¹) durante a oxidação da atrazina ($4,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹) em diferentes concentrações de ferrihidrita: ● 0,1 g L⁻¹; ■ 0,2 g L⁻¹; ▼ 0,4 g L⁻¹; ◀ 0,8 g L⁻¹ e ◆ 1 g L⁻¹; [Na₂SO₄] = 10×10^{-3} mol L⁻¹, T = 16°C, pH = 3,0.

Sob essas circunstâncias, pode-se sugerir que a decomposição do H_2O_2 pode estar ocorrendo na superfície, a partir da adsorção do H_2O_2 na superfície do mineral, e se a decomposição ocorre nesta condição a concentração de H_2O_2 em solução é diminuída, conseqüentemente têm-se menos H_2O_2 disponível para reagir com o ferro em solução, comprometendo a oxidação da atrazina. Entretanto, neste ponto existe uma contradição, uma vez que se a decomposição do H_2O_2 ocorre na superfície, e segundo LIN *et al.* ⁷⁸ esta reação produz radicais $\bullet OH$ (seqüência de reações a seguir), a velocidade de degradação da atrazina deveria aumentar e não diminuir. Uma explicação plausível para os resultados apresentados é de que aumentando a concentração de ferrihidrita aumenta o número de sítios disponíveis na superfície do mineral para a adsorção do H_2O_2 , afetando a concentração de sítios ativos livres e conseqüentemente a liberação de ferro, próton dissolução, para a solução. Essa observação pode ser confirmada pelo gráfico na FIGURA 4.24, que ilustra a concentração de ferro total com o tempo na presença e ausência de H_2O_2 ; pelos resultados pode-se observar que na presença de H_2O_2 a liberação de ferro é inibida. Outro fator importante que deve ser considerado quando se trabalha com esse tipo de sistema, óxido de ferro/ H_2O_2 , na oxidação de compostos orgânicos é a dependência do tipo de óxido, estrutura cristalina e eventual presença de impurezas, tais como metais, que podem interferir na razão de dissolução do ferro e na decomposição do H_2O_2 , para que ocorra a produção de radical $\bullet OH$ na superfície ⁷⁸.



(c)

FIGURA 4.23: Gráfico de decaimento na concentração de H_2O_2 na presença de ferrihidrita ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) durante a oxidação da atrazina ($4,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes concentração de H_2O_2 : ■ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; ● $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; e ▲ $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; pH = 3,0. $[Na_2SO_4] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, T = 16°C , pH = 3,0.

A partir do gráfico na FIGURA 4.23, pode-se observar que aumentando a concentração do H_2O_2 aumenta a velocidade de decomposição do H_2O_2 . O mesmo comportamento foi observado por GALLARD *et al.*¹¹⁸, estudando a degradação da atrazina em solução (reação de Fenton). Segundo os autores, a velocidade de decomposição do H_2O_2 aumenta até um certo valor de concentração inicial de H_2O_2 ($10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), e após este ponto tanto a constante de velocidade de degradação da atrazina como do H_2O_2 foram diminuídas. Considerando o mecanismo da reação de Fenton em solução, a explicação para esse comportamento é atribuída ao fato de que um aumento da concentração de H_2O_2 aumentaria a formação do complexo peroxo Fe(III) e conseqüentemente acelera a formação de Fe(II) e radicais $\bullet\text{OH}$ (reações 1.12 e

1.13). No entanto, o efeito da concentração inicial de H_2O_2 para valores maiores do que $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ não foram investigados neste estudo.

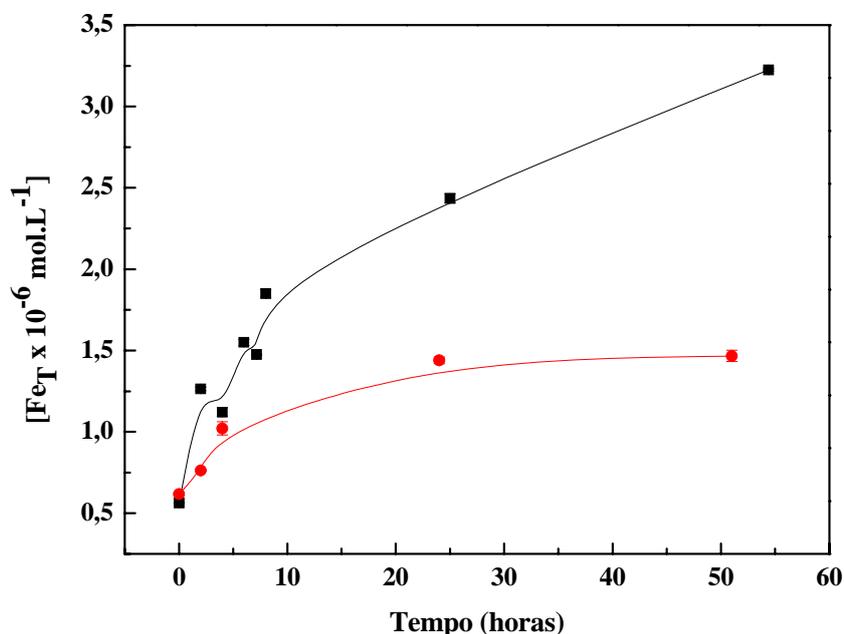


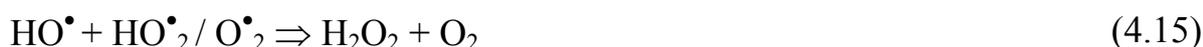
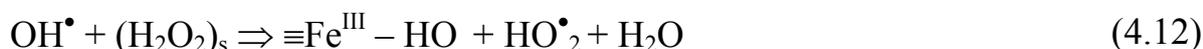
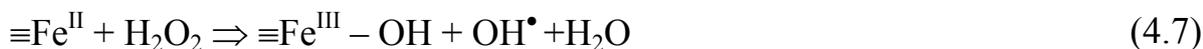
FIGURA 4.24: Gráfico da concentração de ferro total solúvel em $\text{pH} = 3,0$: ■ ausência de H_2O_2 e ● presença de H_2O_2 ; [ferrihidrita] = $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 16^\circ\text{C}$.

LIN e GUROL ⁷⁸, mostraram que se existe uma relação linear entre a constante de velocidade e a concentração de óxido de ferro, a equação de velocidade para a decomposição do H_2O_2 , pode ser escrita como:

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = k_1[\text{óxido de ferro}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

A primeira ordem com respeito à concentração de H_2O_2 e do óxido de ferro indica que o passo determinante na razão de decomposição do H_2O_2 pode ser escrito pela seqüência de reações:





A reação tem início com a formação do complexo precursor de H_2O_2 com a superfície do óxido, $(\text{H}_2\text{O}_2)_s$ (4.4), a qual apresenta uma superfície de coordenação de esfera interna ou externa. No entanto, o progresso da reação é esperado que ocorra através da coordenação de esfera interna diretamente com os centros metálicos na superfície do mineral. O complexo formado na superfície (4.5) sofre uma transferência de elétrons reversível, a qual pode ser descrita como uma transferência do estado fundamental do metal ligante localizado na superfície complexada. O estado eletronicamente excitado pode ser desativado através da dissociação do radical peróxido (4.5).

Os radicais peroxila (HO^{\bullet}_2) e hidroxila ($^{\bullet}\text{OH}$) são produzidos durante a reação e reagem com os sítios de Fe(II) e Fe(III) na superfície (4.6-4.12). Esses radicais livres reagem também com o H_2O_2 adsorvido (4.13). Finalmente, os radicais reagem entre si finalizando a reação (4.14 e 4.15). Como pode ser observado, esse mecanismo proposto por LIN e GUROL ⁷⁸ envolve

uma série de reações em cadeia similares às aquelas descritas para a decomposição do H_2O_2 em solução – reação de Fenton.

A presença de grandes quantidades de ferro provenientes da dissolução do mineral, pode reduzir a concentração do óxido de ferro e o mecanismo baseado antes nas reações em superfície muda para a solução. Dessa forma os radicais livres são gerados em solução, reação de Fenton, e da mesma maneira pode promover a oxidação de compostos orgânicos.

4.3.5.3 - Constantes de velocidade (k_{obs}) para a atrazina e o H_2O_2

Os resultados experimentais referentes a taxa de decaimento na concentração de atrazina e H_2O_2 em diferentes pHs (FIGURAS 4.16 e 4.20), concentração de ferrihidrita (FIGURAS 4.17 e 4.22), e concentração de H_2O_2 (FIGURAS 4.18 e 4.23), foram descritos a partir do modelo de cinética de pseudo primeira ordem em relação a concentração de atrazina e H_2O_2 .

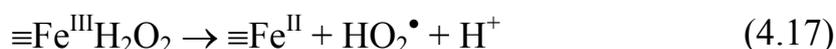
As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}) foram determinadas a partir da inclinação da reta obtida do $\ln[\text{At}]/[\text{At}]_0$ e $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ em função do tempo, gráficos reportados nas FIGURAS 4.16, 4.17, 4.18, 4.20, 4.22 e 4.23. Os valores de k_{obs} tanto para a atrazina como para o H_2O_2 encontram-se na TABELA 4.4.

TABELA 4.4: Constantes de pseudo primeira ordem (k_{obs}) para o decaimento na concentração de atrazina e H_2O_2 em diferentes pHs, concentração de ferrihidrita e H_2O_2 .

pH	[Ferrihydrite] (g L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	k_{obs} (atrazina)	r^2	k_{obs} (H ₂ O ₂)	r^2
3,0	0,1	2	$5,0 \pm 0,06 \times 10^{-1}$	0,960	$1,1 \pm 0,01 \times 10^{-1}$	0,966
3,0	0,2	2	$5,0 \pm 0,06 \times 10^{-1}$	0,961	$1,5 \pm 0,01 \times 10^{-1}$	0,977
3,0	0,4	2	$4,4 \pm 0,03 \times 10^{-1}$	0,988	$1,5 \pm 0,01 \times 10^{-1}$	0,940
3,0	0,8	2	$4,2 \pm 0,03 \times 10^{-1}$	0,983	$1,9 \pm 0,01 \times 10^{-1}$	0,981
3,0	1,0	2	$3,1 \pm 0,03 \times 10^{-1}$	0,964	$2,0 \pm 0,01 \times 10^{-1}$	0,946
3,0	0,2	1	$1,3 \pm 0,00 \times 10^{-1}$	0,991	$7,0 \pm 0,00 \times 10^{-2}$	0,978
3,0	0,2	2	$5,0 \pm 0,06 \times 10^{-1}$	0,961	$9,0 \pm 0,00 \times 10^{-2}$	0,989
3,0	0,2	10	$1,6 \pm 0,00 \times 10^0$	1	$1,9 \pm 0,01 \times 10^{-1}$	0,991
4,0	0,2	2	$2,0 \pm 0,00 \times 10^{-2}$	0,938	$1,5 \pm 0,01 \times 10^{-1}$	0,977
5,0	0,2	2			$2,5 \pm 0,01 \times 10^{-1}$	0,983
6,5	0,2	2	$3,0 \pm 0,00 \times 10^{-2}$	0,926	$5,0 \pm 0,02 \times 10^{-1}$	0,988
8,0	0,2	2	$5,0 \pm 0,00 \times 10^{-2}$	0,950	$4,9 \pm 0,03 \times 10^{-1}$	0,976

k_{obs} = dia⁻¹, r^2 = coeficiente de correlação.

KWAN *et al.*⁷⁹, estudando a decomposição de H_2O_2 e compostos orgânicos na presença de ferro dissolvido e da ferrihidrita, propuseram um modelo cinético para determinar quais dos mecanismos poderiam estar ocorrendo tanto para as reações em superfície como para as reações em solução. Segundo os autores, as reações na fase em solução deveriam ser idênticas ao modelo proposto por DE LAAT e GALLARD¹¹⁸ para a reação de Fenton em solução. No entanto, para o mecanismo em superfície, eles propuseram a possibilidade de a reação ter início na superfície e ser propagada na solução, de maneira análoga as reações usadas para o modelo em sistemas homogêneos.⁷⁸:





A reação 4.16 denota a eficiência da superfície em complexar o H_2O_2 , e segundo KWAN ⁷⁹, uma superfície idêntica a inicial pode ser regenerada ao final da reação (reação 4.18), assim como para as reações em solução onde o ferro é regenerado. Se o passo limitante é a reação 4.17, então a taxa de produção do radical $\bullet\text{OH}$ é proporcional a concentração de $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}_2\text{O}_2$. A reação em cadeia poderia ser iniciada pelas reações (4.16) e (4.18) e então propagada pelas espécies dissolvidas, contribuindo para a decomposição do H_2O_2 e a geração do $\bullet\text{OH}$ na presença de superfícies dos óxidos de ferro. O radical $\bullet\text{OH}$ gerado pode difundir rapidamente para a solução, reagindo primariamente com o H_2O_2 e o ferro, iniciando a reação em cadeia. Além disso, a liberação de $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}\bullet_2/\text{O}_2\bullet$ ou $\text{Fe}(\text{II})$ das reações em superfície para a fase dissolvida implica no fato de que a reação em cadeia pode ocorrer em solução se uma quantidade suficiente de Fe dissolvido encontra-se presente para que a reação em cadeia seja propagada, o que comumente ocorre em suspensões ácidas contendo partículas dos óxidos de ferro. Sendo assim, a reação em cadeia é sempre o mecanismo dominante para a decomposição tanto do peróxido de hidrogênio como dos compostos orgânicos presentes no meio reacional. O papel da superfície dos óxidos de ferro pode ser considerado restrito ao início da reação em cadeia na solução ⁷⁹.

4.3.5.4 - Produtos de Oxidação

Neste experimento, a reação de oxidação da atrazina na presença de H_2O_2 e ferrihidrita foi estudada com o objetivo de identificar os produtos gerados durante a reação de oxidação.

CHAN *et al.* ¹⁴⁵, estudando os mecanismos envolvidos durante a oxidação da atrazina pela reação de Fenton em solução, observou que a presença

do radical $\bullet\text{OH}$ inicia o decaimento na concentração de atrazina através da oxidação alquílica (oxidação da cadeia lateral alquilamina), dealquilação (clivagem da cadeia lateral alquílica) e/ou descloração (hidroxilação na posição do cloro), gerando os intermediários correspondentes^{118, 145}.

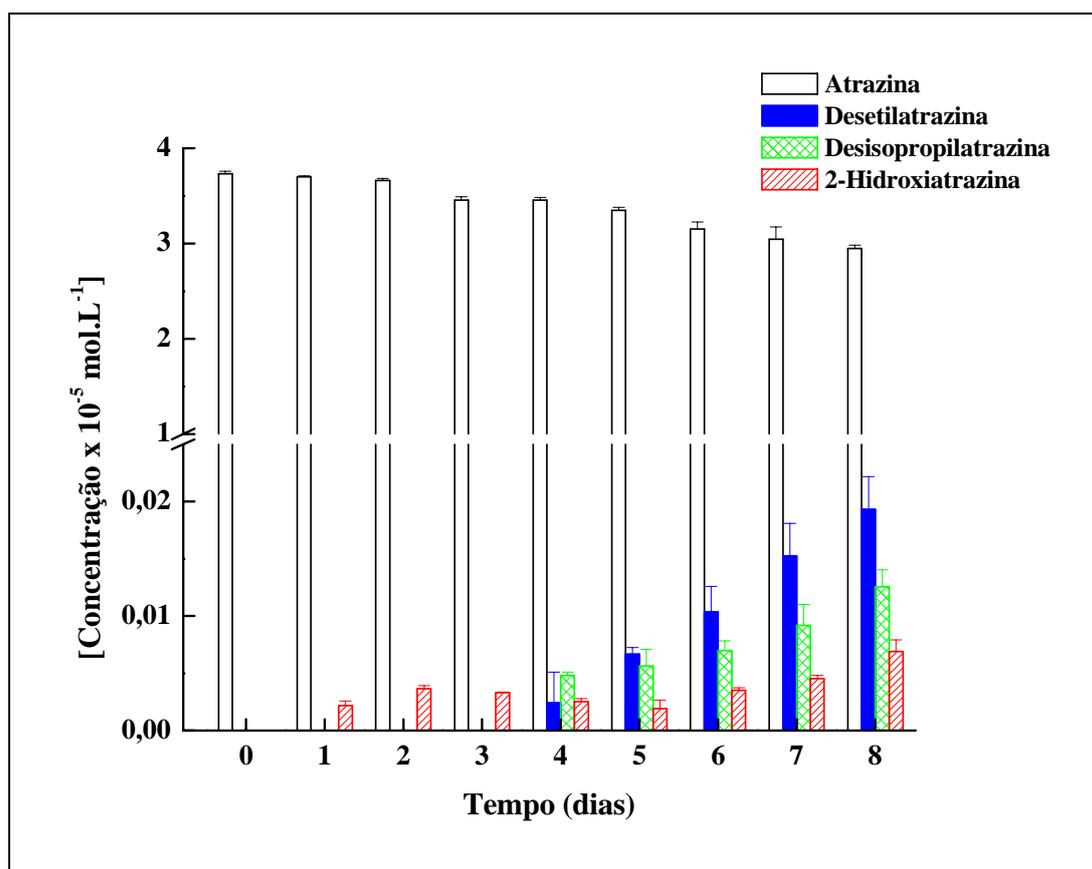


FIGURA 4.25: Gráfico de decaimento na concentração de atrazina e formação dos produtos de degradação com o tempo de reação: Concentração inicial de atrazina = $37 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 3,0; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, [ferrihidrita] = $0,2 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, T = 16°C .

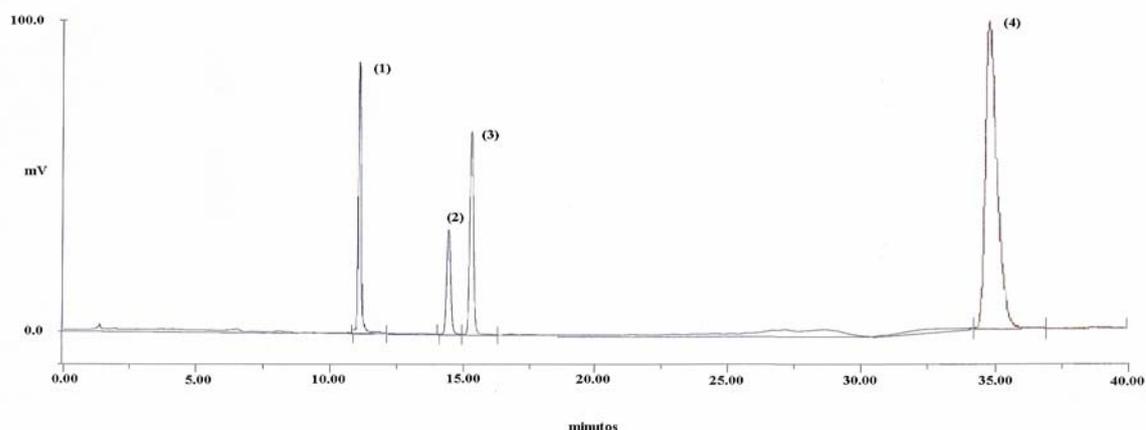
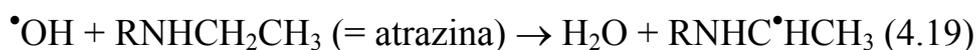


FIGURA 4.26 – Cromatograma de uma solução padrão de atrazina e dos produtos de degradação. Fase móvel: acetonitrila – tampão fosfato (0,005M, pH=7.2). Gradiente linear, de 2 – 98% de acetonitrila em 35 minutos; $\lambda=220$ nm. Picos: (1) desisopropilatrazina, (2) hidroxiatrazina, (3) desetilatrazina e (4) atrazina.

A dealquilação ocorre a partir da abstração de um átomo de hidrogênio do carbono secundário da cadeia lateral do grupo etilamino da atrazina, produzindo o radical livre (reação 4.19), o qual subsequente pode produzir vários intermediários.



A descloração seguida pela hidroxilação é iniciada a partir do ataque do radical $\bullet\text{OH}$ a posição C-Cl, no anel da atrazina, resultando em uma oxidação do anel heterocíclico aromático; simultaneamente a essa reação ocorre a hidroxilação, onde o átomo de cloro é substituído pelo grupo hidroxila (OH) ⁷⁰.

De acordo com o FIGURA 4.25, foi observada uma diminuição da concentração da atrazina e a formação de três intermediários. A razão de degradação da atrazina correspondeu a 21,02%, e a formação dos produtos a

4,95% (desetilatrazina (2,47%), desisopropilatrazina (1,60%) and 2-hidroxiatrazina (0,88%)), durante o tempo de reação.

Este resultado sugere que o decaimento na concentração da atrazina foi principalmente iniciado pela dealquilação. A dealquilação resultou na produção de desetilatrazina, seguida pelo desisopropilatrazina. O produto de declorinação, 2-hidroxiatrazina, foi observado em baixa concentração, com uma taxa de transformação de 0,88% durante o período de monitoramento. Sendo assim, pode-se concluir que a declorinação da atrazina não foi o caminho preferencial durante o processo de oxidação, competindo com a oxidação alquílica e a dealquilação da atrazina ¹⁴⁵. Considerando o balanço de massa, a percentagem de produtos restante (16,07%) pode ser atribuída à formação de outros produtos provenientes da alquilação, os quais não foram possíveis de detectarem sob as condições experimentais utilizadas.

Os produtos de degradação identificados foram quantificados juntamente com a atrazina, sob as mesmas condições cromatográficas (FIGURA 4.26). O limite de detecção para a AT, AT-OH, DIA e DEA foram $0,017 \times 10^{-6}$, $0,065 \times 10^{-6}$, $5,76 \times 10^{-6}$ e $0,0037 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e a reprodutibilidade 98,4%; 92,7%; 95,5% e 98,9%; respectivamente.

4.4 - Influência da presença do ácido húmico na reação entre atrazina e o mineral ferrihidrita

O experimento foi realizado nas mesmas condições dos experimentos anteriores, na presença de ferrihidrita e H₂O₂. Concentração dos reagentes: [H₂O₂] = 2×10^{-3} mol L⁻¹, [Atrazina] = 4,6 μM e [Ferrihidrita] = 0,2 g L⁻¹, pH = 3,0. O AH foi adicionado na concentração final de 0,4 g L⁻¹.

O ácido húmico, extraído e purificado, foi caracterizado a partir de análises espectroscópicas (FTIR, RMN e RPE, dados mostrados anteriormente).

Com o objetivo de verificar a formação do radical $\bullet\text{OH}$ durante a reação na presença de AHs, foi adicionado o “spin-trapping” N-óxido 5,5-dimetilpirrolina (DMPO). Esse “spin-trapping” foi utilizado, pois permite trabalhar em $\text{pH} < 6,0$, devido a sua estabilidade ¹³⁴.

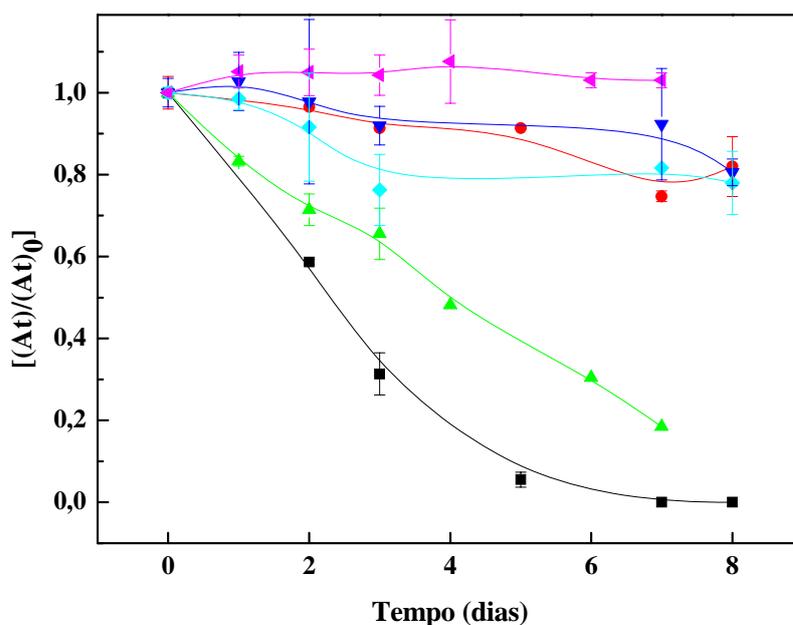


FIGURA 4.27: Gráfico ilustrando o efeito da adição de ácido húmico na reação de oxidação da atrazina na presença de H_2O_2 e ferrihidrita: ■ pH = 3,0; ● pH = 6,5; ▲ na presença de AH, pH = 3,0; ▼ branco s/ H_2O_2 , pH = 3,0; ◆ branco s/ H_2O_2 , pH = 6,5; ◀ branco s/ H_2O_2 na presença de AH, pH = 3,0; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 16^\circ\text{C}$.

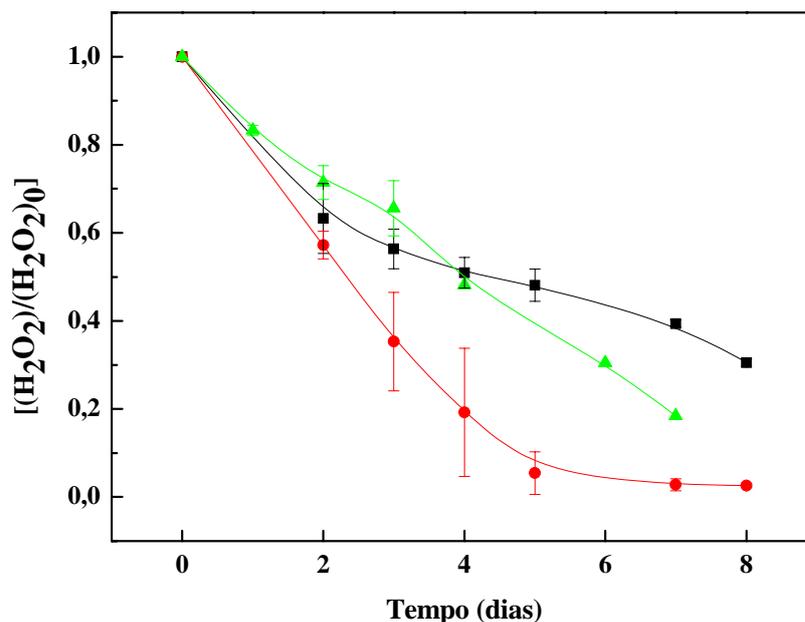


FIGURA 4.28: Gráfico da decomposição do H_2O_2 durante a reação de oxidação da atrazina na presença de H_2O_2 , ferrihidrita e AHs: ■ pH = 3,0; ● pH = 6,5; ▲ na presença de AH, pH = 3,0; $[Na_2SO_4] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 16^\circ\text{C}$.

A partir do gráfico na FIGURA 4.27, pode-se observar que a oxidação da atrazina não foi acelerada pela presença do ácido húmico. Por outro lado, a razão de decomposição do H_2O_2 , gráfico na FIGURA 4.28, foi maior na presença do ácido húmico. Esse comportamento pode ser explicado pela existência de espécies de ferro (II) e ferro (III) nos AHs que participam da reação de oxidação produzindo o radical $\bullet\text{OH}$, acelerando a decomposição do H_2O_2 . Em elevadas concentrações, tal como a utilizada neste estudo, os AHs atuam como um “scavenger”, capturando os radicais $\bullet\text{OH}$, diminuindo a taxa de oxidação da atrazina no meio ¹⁴⁶.

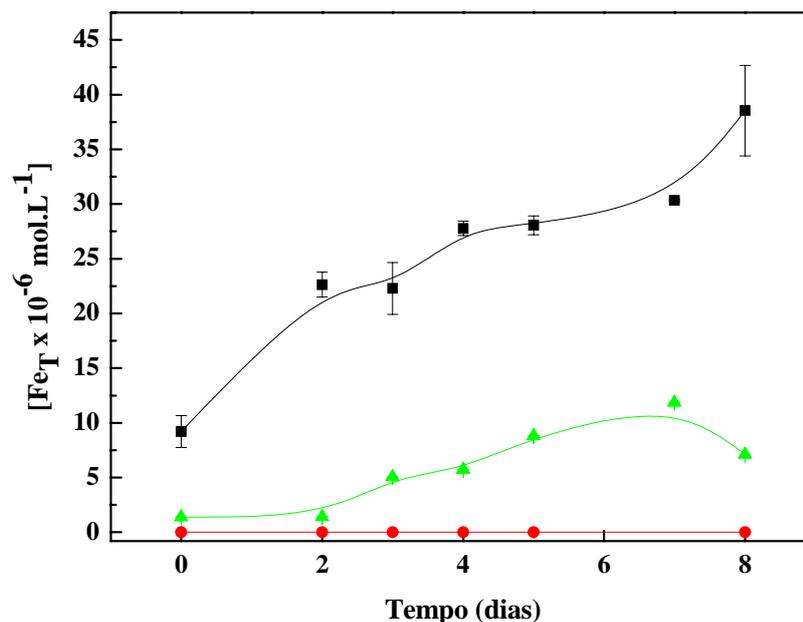


FIGURA 4.29: Gráfico da concentração de ferro total durante a reação de oxidação da atrazina na presença de H₂O₂, ferrihidrita e AHs: ■ pH = 3,0; ● pH = 5,0; ▲ na presença de AH, pH = 3,0; [Na₂SO₄] = 10x10⁻³ mol L⁻¹, T = 16°C.

O gráfico na FIGURA 4.29, ilustra a concentração de ferro total para as amostras na presença e ausência de ácido húmico, com o tempo de reação. A concentração de ferro total foi maior para a amostra sem ácido húmico, sendo assim pode-se atribuir uma menor concentração de ferro em solução a partir da não disponibilidade do íon ferro, uma vez que o mesmo pode estar complexado e/ou adsorvido na superfície do mineral.

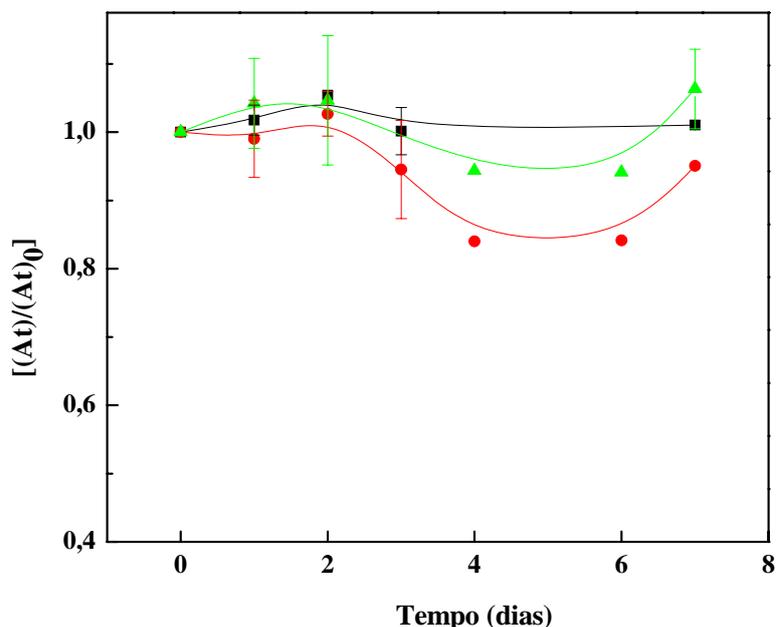


FIGURA 4.30: Gráfico do efeito do spin-trapping (DMPO) na razão de oxidação da atrazina: ■ controle s/H₂O₂, pH = 3,0; ● pH = 3,0; ▲ pH = 6,0; [DMPO] = 16x10⁻³ mol L⁻¹, [Na₂SO₄] = 10x10⁻³ mol L⁻¹, T = 16°C.

O gráfico na FIGURA 4.30, ilustra o comportamento das amostras na presença e ausência do “spin-trapping” DMPO. A partir dos resultados obtidos foi observada uma inibição na taxa de oxidação da atrazina na presença do DMPO. Esta inibição ocorre uma vez que, o \bullet OH gerado no meio reacional pode reagir tanto com a atrazina como com o DMPO.

A concentração de íons Fe (II) foi monitorada em todos os experimentos, entretanto os valores foram abaixo do limite de detecção.

Uma outra explicação para a ausência de íons Fe (II), neste experimento, baseia-se na adsorção de íons Fe (II) na superfície dos AHs, gerados a partir da reação de redução do Fe (III) na presença de H₂O₂ em solução, reação de Fenton (Capítulo 1, item 1.4.1). Esse comportamento ocorre quando a concentração de Fe (II) permanece constante e observa-se um aumento na concentração de Fe (III). Não foi possível determinar a concentração exata de

íons Fe (II) em solução, mas provavelmente esta concentração manteve-se constante e baixa durante os experimentos.

4.5 – Sorção AH e minerais

4.5.1 – AH

Os dados de sorção da atrazina na presença de AH sob diferentes pHs foram tratados a partir da equação de Freundlich linearizada:

$$\text{Log } (x/m) = \text{Log } K_F + (1/n) \text{Log } C_e \quad (4.20)$$

onde x/m corresponde à concentração de atrazina adsorvida por kg de AH; C_e corresponde a concentração de atrazina em solução, e K_F e $1/n$ correspondem as constantes empíricas relacionadas a adsorção; onde K_F representa a capacidade de adsorção do sólido e $1/n$ a intensidade de adsorção. Os valores para essas variáveis encontram-se na TABELA 4.5.

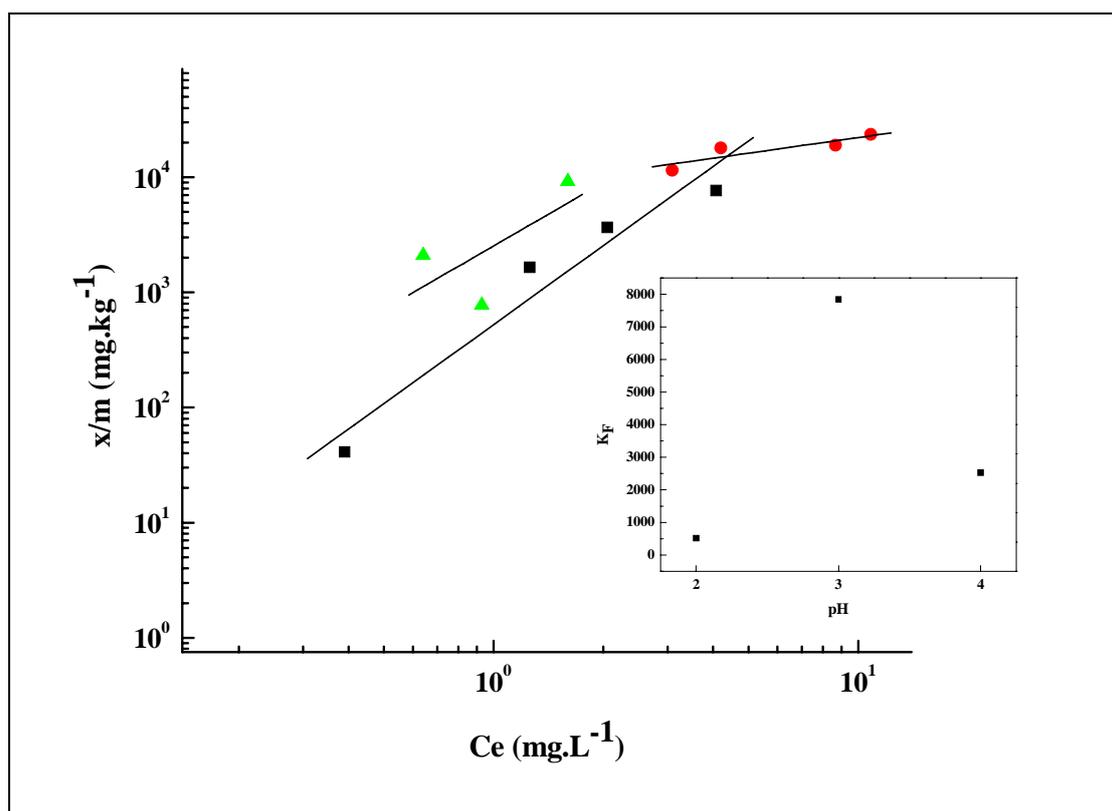


FIGURA 4.31 – Gráfico da isoterma de sorção da atrazina para o AH-AT em diferentes pHs: ■ 2,0; ● 3,0; ▲ 4,0. Gráfico menor à direita, ilustra a adsorção da atrazina nos diferentes pHs.

TABELA 4.5 – Constantes de Freundlich (K_F e $1/n$) determinadas para a sorção da atrazina no AH em diferentes pHs.

pH	Parâmetros		
	K_F	$1/n$	r^2
2,0	$525,6 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,4$	0,971
3,0	$7843,8 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,2$	0,885
4,0	$2534,0 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	0,676

A atrazina é um herbicida de caráter básico e um importante parâmetro que governa a sua capacidade de adsorção, influenciando na natureza e no número de mecanismos de adsorção envolvidos, é a diferença entre o pKa e o pH da solução. Quando o pH da solução é igual ao pKa, a molécula de atrazina

encontra-se 50% protonada e a sua capacidade de adsorção é aumentada. Este comportamento foi observado por alguns autores ¹⁴³, que estudaram a adsorção da atrazina na presença de ácidos húmicos em pH igual ao pKa da atrazina.

O pH da solução também governa o grau de ionização dos grupos ácidos presentes nos ácidos húmicos. Por exemplo, nos pHs estudados os grupos fenólicos e alcoólicos, que apresentam pKa em torno de 8,0, encontram-se não ionizados; enquanto que os grupos carboxílicos, com pKa em torno de 5,2, encontram-se na forma ionizada, exercendo influência sobre os mecanismos de sorção ¹¹⁸.

Pelos resultados apresentados na TABELA 4.5 e na FIGURA 4.31, pode-se observar um máximo de adsorção para o experimento em pH = 3,0. Este mesmo comportamento, a pH dependência na sorção da atrazina, foi observado por MARTIN-NETO *et al.* ⁶⁴ e SPOSITO *et al.* ¹⁴⁷, estudando a interação da atrazina na presença de substâncias húmicas extraídas de solo. DINIS ¹⁴⁸ e MARTIN-NETO *et al.* ⁶⁴ observaram que a solubilidade da atrazina aumenta com a diminuição do pH; ou seja a atrazina torna-se protonada, isto leva a uma diminuição das interações hidrofóbicas entre a atrazina e os ácidos húmicos, aumentando a competição do H⁺ pelos sítios carboxílicos.

A FIGURA 4.32, ilustra a primeira derivada do FTIR para as amostras de AH e AHAT nos diferentes pHs.

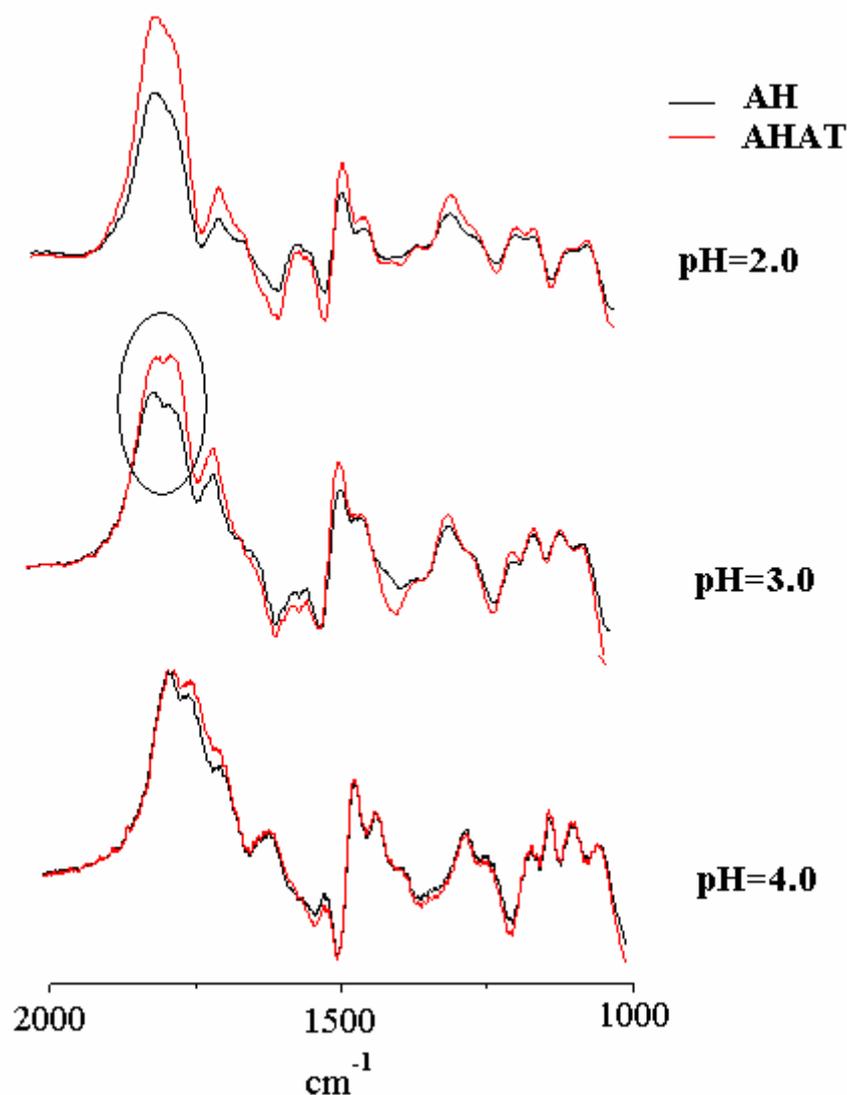


FIGURA 4.32 – Espectro de FTIR para as amostras de AH e AH-AT em diferentes pHs.

Foi possível observar um discreto aumento na absorvância próximo a 1750 cm^{-1} para a amostra de AHAT em $\text{pH} = 3,0$ quando comparada com o AH; esta relaciona-se à presença do grupo funcional carboxílico e é um indicativo de que a interação do AH com a AT possa estar ocorrendo a partir da transferência de próton ou da ligação de hidrogênio pelos grupos COOH e/ou COOR presentes em sua estrutura, como sugerido por MARTIN-NETO *et al.*⁶⁴.

Como descrito anteriormente, Capítulo 1 seção 1.4.4.2, a técnica de RPE têm sido bastante empregada como ferramenta na confirmação do mecanismo acceptor-doador de elétrons entre os pesticidas e os ácidos húmicos,

uma vez que a transferência de carga resulta em um aumento na concentração de radicais livres nos AHs ⁶². E mais recentemente na identificação de zonas hidrofóbicas na estrutura dos AHs ¹⁴⁹.

TABELA 4.6 – Teor de radical livre em diferentes pHs para as amostras de AH e AH-AT.

pH	Amostra	[concentração de radical ($10^{17} \cdot g^{-1}$)]
2.0	AH	$9,0 \pm 1,5$
	AH-AT	$7,4 \pm 2,7$
3.0	AH	$3,7 \pm 0,5$
	AH-AT	$3,0 \pm 0,0$
4.0	AH	$1,1 \pm 0,0$
	AH-AT	$1,1 \pm 0,0$

A TABELA 4.6, apresenta os dados de RPE para as amostras de AHs e dos complexos AH-AT em diferentes pHs. Os dados confirmam que não houve mudança significativa na concentração do radical semiquinona; caso contrário teria sido observado um aumento na concentração de radical para o sistema AH-AT; indicando a formação de um complexo de transferência de carga entre os AHs e a atrazina ¹⁴⁸. WANG *et al.* ¹⁵⁰, propuseram que o pH exerce grande influência na conformação estrutural dos AHs alterando o coeficiente de sorção. Segundo MARTIN-NETO *et al.* ⁶², essa mudança na conformação dos AHs propicia, em baixos pHs, a proteção dos sítios hidrofóbicos presentes em sua estrutura, o qual desaparece em elevados pHs devido à desprotonação dos grupos funcionais ácidos.

4.5.2 - Minerais

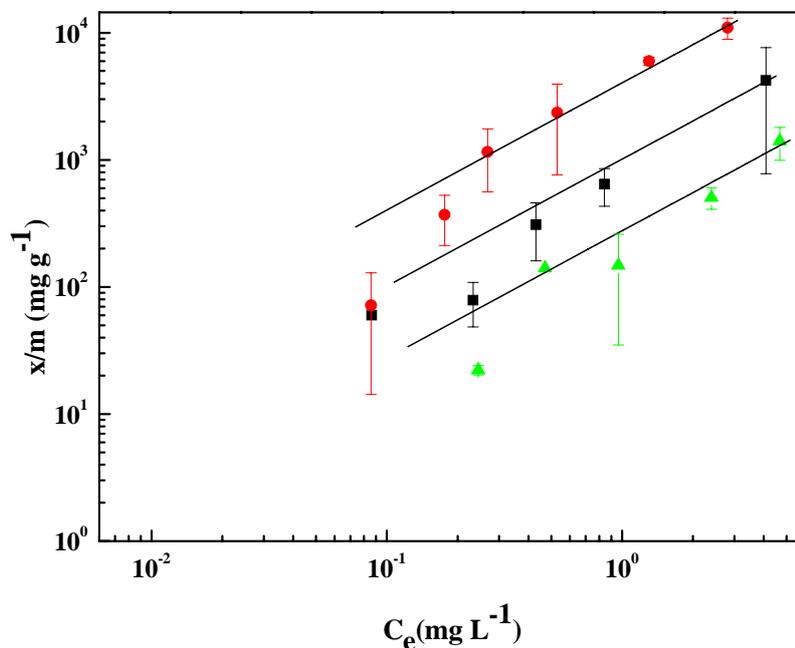


FIGURA 4.33: Gráfico da isoterma de sorção da atrazina na presença dos óxidos de ferro: ■ goet-hita, ● ferrihidrita e ▲ lepidocrocita. $[CaCl_2]=10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $pH = 3,0$.

TABELA 4.7 - Constantes de Freundlich (K_F e $1/n$) determinadas para a sorção da atrazina na presença de goet-hita, ferrihidrita e lepidocrocita.

Mineral	Parâmetros		
	K_F	$1/n$	r^2
Goet-hita	$646,4 \pm 0,08$	$1,08 \pm 0,1$	0,970
Ferrihidrita	$3977,8 \pm 0,1$	$1,39 \pm 0,2$	0,970
Lepidocrocita	$189,7 \pm 0,1$	$1,26 \pm 0,2$	0,967

Os dados de sorção da atrazina na presença dos minerais de ferro: goet-hita, ferrihidrita e lepidocrocita foram tratados a partir da equação de Freundlich linearizada, mostrada anteriormente (equação 4.20).

Pelas isotermas, FIGURA 4.33, pode-se observar que a sorção da atrazina diminuiu na seguinte ordem ferrihidrita > goet-hita > lepidocrocita. Os valores de K_F encontrados são muito maiores do que aqueles encontrados por MOREAU-KERVÉVAN *et al.*¹⁴⁴ para a goet-hita e ferrihidrita, entretanto eles investigaram a adsorção da atrazina em pH 6,5-6,9. Neste pH apenas uma pequena fração da atrazina encontra-se na forma protonada, enquanto que em pH = 3,0, este estudo, uma fração um pouco maior de moléculas encontra-se na forma protonada. A predominância da forma protonada aumenta o número de mecanismos de adsorção, especialmente os químicos.

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados pode-se concluir que, a oxidação da atrazina ocorre na presença dos minerais de ferro e do H_2O_2 . Entretanto, a reação é dependente da presença de quantidades de ferro em solução; sendo assim, o pH é uma variável importante no sistema reacional. Além disso, podemos destacar que:

- A decomposição do H_2O_2 e a velocidade da reação de oxidação da atrazina não são afetadas pela concentração de ferrihidrita; o que contribui para a afirmação de que o mecanismo não é dependente da superfície do mineral como catalisador;
- A etapa limitante para a reação baseia-se na dissolução de ferro, o qual catalisa a decomposição do H_2O_2 gerando o radical HO^\bullet em solução, reação de Fenton.

A caracterização do AH a partir das técnicas empregadas revelou a presença de grupos funcionais tais como, carboxílicos fenólicos e quinonas, os quais caracterizam-no como um material polar e de baixa aromaticidade. No experimento envolvendo a presença de AH e ferrihidrita pode-se observar que:

- O decaimento na concentração de atrazina foi menor na presença de AH. Esse comportamento pode ser explicado uma vez que, o ferro solúvel pode ser complexado pelo AH; pode-se considerar ainda a adsorção do AH na superfície do óxido reduzindo a concentração de ferro, além do efeito “scavenger” de radicais do AH.

Considerando os estudos de adsorção da atrazina na presença do AH e dos minerais, observou-se que esta foi muito maior no AH em pH 3. Esse comportamento já era esperado considerando as características químicas dos

AHs. Sendo assim, a inibição da oxidação da atrazina na presença do mineral e dos AH, pode ser atribuída também aos mecanismos de sorção da atrazina.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ SCHWARZENBACH, R. Environmental Organic Chemistry. New York: John Wiley, 1992. 681p.
- ² MELO, I.S.; AZEVEDO, J.L. Microbiologia Ambiental. Jaguariúna: EMBRAPA/CNPMA, 1997. p. 415-418.
- ³ FELLER, C.; BEARE, M.H. “Physical control of soil organic matter dynamics in the tropic”. *Geoderma*, 79(1-4): 69, 1997.
- ⁴ BORGGAARD, O.L. Soil chemistry in a pedological context. 5^a ed., 2001. 426p.
- ⁵ LUCHESE, E.B.; FAVERO, L.O.B.; LENZI, E. Fundamentos da Química do Solo. 2^a ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 2002. 182 p.
- ⁶ SCHLESINGER, W. H. Biogeochemistry: an analysis of global change. San Diego: Academic Press, 1991. 368p.
- ⁷ HAYES, M.H.B; CLAPP, C.E. “Humic Substances: Considerations of Compositions, Aspects of Structure, and Environmental Influences”. *Soil Science*, 166(11): 723, 2001.
- ⁸ LAL, R. “Word soils and the greenhouse effect”. *Global Change Newsletter*, Stockholm, 37:4-5, Março, 1999.
- ⁹ MACCARTHY, P.; CLAPP, C.E.; MALCOLM, R.L.; BLOOM, P.R. Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings: Proceedings of a symposium cosponsored by the International Humic Substances Society; Divisions S, S-2, S-4, S-5, and S-7 of the Soil Science Society of America; Divisions A-1 and A-5 of the American Society of Agronomy; and Divisions C-2 and C-3 of the Crop Science Society of America, Chicago, Illinois, 2 December, 1985. Madison, Wisconsin, USA, 1990. 281p.
- ¹⁰ STUMM, W. Chemistry of the Solid-Water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. New York, Wiley/Interscience, 1992. 428p.

- ¹¹ HANSEN, H.C.B.; KOBZA, J.; SCHMIDT, R.; SZAKÁL, P.; BORGGAARD, O.K.; HOLM, P.E.; KANIANSKA, R.; BOGNAROVA, S.; MAKOVNÍKOVA, J.; MATUSKOVA, L.; MICUDA, R.; STYK, J. *Environmental Soil Chemistry*. Leonardo da Vinci Programme “Development of Educational Modules for the Speciality Environmental Chemistry”, Banská Bystrica, Slovakia, Matej Bel University, 2001. 191p.
- ¹² DE NOVAIS, R.F.; VENEGAS, V.H.A.; SCHAEFER, C.E.G.R. “Tópicos em Ciência do Solo”. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. **1**: 352p.
- ¹³ YOU, S.; YIN, Y.; ALLEN, H.E. “Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water/soil ratio”. *The Science of the Total Environment*, **227**: 155, 1999.
- ¹⁴ SCHNITZER, M.D.; KHAN, S.U. *Soil Organic Matter*. New York, Elsevier, 1978. p 2.
- ¹⁵ PICCOLO, A.; GATTA, L.; CAMPANELLA, L. “Interactions of glyphosate herbicide with a humic acid and its iron complex”. *Annals Di Chimica*, **85**: 31, 1995.
- ¹⁶ ZHOU, P.; YAN, H.; BAOHUA, G. “Competitive complexation of metal ions with humic substance”. *Chemosphere*, 58(10): 1327, 2005.
- ¹⁷ CHAIM, A.; SPESSOTO, A.M.; QUEIROZ, B.P.V.; SILVA, C.M.M.S.; FAY, E.F.; MELO, I.S.; PESSOA, M.C.P.Y.; VIEIRA, R.F.; SCRAMIN, S.; FILHO, V.F.N. *Agrotóxicos & Ambiente*. 1ª ed. Brasília, Embrapa Informação Tecnológica, 2004. 400p.
- ¹⁸ FUKUSHIMA, M.; TANAKA, S.; NAKAMURA, H.; ITO, S. “Acid-base characterization of molecular weight fractionated humic acid”. *Talanta*, **43**: 383, 1996.
- ¹⁹ SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M.A. “State of the art structural concept for humic substance”. *Naturwissenschaften*, **80**: 29, 1993.
- ²⁰ SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. *Humic Substances in the Environment*. New York, Marcel Dekker, 1972. 327p.

- ²¹ WOOD, S.A. “The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V)”. *Ore Geology Reviews*, **11**: 1, 1996.
- ²² SCOTT, D.T.; MCKNIGHT, D.M.; BLUNT-HARRIS, E.L.; KOLESAR, S.E.; LOVLEY, D.R. “Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms”. *Environmental Science & Technology*, 32(19): 2984, 1998.
- ²³ PARK, J.W.; DEC, J.; KIM, J.E.; BOLLAG, J.M. “Dehalogenation of xenobiotics as a consequence of binding to humic materials”. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 38(4): 405, 2000.
- ²⁴ KONONOVA, M.M. *Soil organic matter. It’s nature, its role in soil formation and in soil fertility*. New York, Pergamon Press, 1961, 450 p.
- ²⁵ SWIFT, R.S. “Molecular weight, size, shape and charge characteristics of humic substances: Some basic considerations”, In: HAYES, M.H.B; MacCARTHY, P.; MALCOM, R.L.; SWIFT, R.S. *Humic substances*. Chichester, Wiley, 1989, p.449-466.
- ²⁶ SWIFT, R.S. “Macromolecular properties of soil humic substances: Fact, fiction, and opinion”. *Soil Science*, 164(11): 790, 1999.
- ²⁷ CHEN, Y.; SCHNITZER, M. “Scanning electron-microscopy of a humic-acid and of a fulvic acid and it’s metal and clay complexes”. *Soil Science Society American Journal*, **40**: 682, 1976.
- ²⁸ SENESI, N.; RIZZI, F.R.; DELLINO, P.E.; ACQUAFREDDA, P. “Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time”. *Soil Science Society of American Journal*, **60**: 1773, 1996b.
- ²⁹ GOSH, K.; SCHNITZER, M. “Macromolecular structures of humic substances”. *Soil Science*, **129**: 266, 1980.

- ³⁰ SCHULTEN, H.R.; PLAGE, B.; SCHNITZER, M. “A Chemical Structure for Humic Substances”. *Naturwissenschaften*, **78**: 311, 1991.
- ³¹ SEIN JUNIOR, L.T.; VARNUM, J.M.; JANSEN, S.A. “Conformational modeling of a new building block of humic acid: Approaches to the lowest energy conformer”. *Environmental Science & Technology*, 33(4): 546, 1999.
- ³² SCHULTEN, H.R.; PLAGE, B.; SCHNITZER, M. “Three-dimensional models for humic acids and soil organic matter”. *Naturwissenschaften*, **82**: 487, 1995.
- ³³ WANDRUSKA, V.R. “The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements”. *Soil Science*, **163**: 921, 1998.
- ³⁴ PICCOLO, A.; CONTE, P. “Molecular size of humic substances. Supramolecular associations versus macromolecular polymers”. *Advances in Environmental Research*, 3(4): 508, 2000.
- ³⁵ PICCOLO, A.; CONTE, P. “The supramolecular structure of humic substances”. *Soil Science*, 166(11): 508, 2001.
- ³⁶ SIMPSON, A.J.; KINGERY, W.L.; SWAW, D.R.; SPRAUL, M.; HUMPFER, E.; DVORTSAK, P. “Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment”. *Naturwissenschaften*, **89**: 84, 2002.
- ³⁷ DIALLO, M.S. “3-D structural modeling of humic acids through experimental characterization, computer assisted structure elucidation and atomistic simulations”. *Environmental Science & Technology*, **37**: 1783, 2003.
- ³⁸ DAVIES, G.; GHABBOUR, E.A.; STEELINK, C. “Humic Acids: Marvelous Products of Soil Chemistry”. *Journal of Chemical Education*, 78(12): 1609, 2001.
- ³⁹ LOVLEY, D.R.; COASTES, J.D.; BLUNT-HARRIS, E.L.; PHILLIPS, E.J.P.; WOODWARD, J.C. “Humic substances as electron acceptors for microbial respiration”. *Nature*, 382(1): 445, 1996.

⁴⁰ FIELD, J.A. “Recalcitrance as a catalyst for new developments”. *Water Science & Technology*, 44(8): 33, 2001.

⁴¹ CURTIS, G.P.; REINHARD, M. “Reductive dehalogenation of hexachloroethane carbon tetrachloride, and bromoform by anthraquinone disulfonate and humic acid”. *Environmental Science & Technology*, 28(13): 2393, 1994.

⁴² <http://www.sindag.com.br>, acesso em Setembro de 2005.

⁴³ MELO, I.S.; SILVA, C.M.M.S.; SCRAMIN, S.; SPESSOTO, A. *Biodegradação*. Jaguariúna-SP, Embrapa Meio Ambiente, 2001. 440p.

⁴⁴ FELLER, C.; BEARE, M.H. “Physical control of soil organic matter dynamics in the tropic”. *Geoderma*, **79**: 69, 1997.

⁴⁵ GEVAO, B.; SEMPLE, K.T.; JONES, K.C. “Bound pesticide residues in soils: a review”. *Environmental Pollution*, **108**: 3, 2000.

⁴⁶ ABATE, G.; PENTEADO, J.C.; CUZZI, J.D.; VITTI, G.C.; LICHTIG, J.; MASINI, J.C. “Influence of Humic Acid on Adsorption and Desorption of Atrazine, Hydroxyatrazine, Deethylatrazine, and Desisopropylatrazine onto a Clay-Rich Soil Sample”. *Journal of Agricultural and food Chemistry*, 52(22): 6747, 2004.

⁴⁷ <http://www.epa.gov>, acesso em Agosto de 2005.

⁴⁸ BIRADAR, D.P.; RAYBURN, A.L. “Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies”. *Journal of Environmental Quality*, 24(6): 1222, 1995a.

⁴⁹ BIRADAR, D.P.; RAYBURN, A.L. “Flow cytogenetic analysis of whole cell clastogenicity of herbicides found in ground water”. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **28**: 13, 1995b.

⁵⁰ PROSEN, H.; ZUPANCIC-KRALJ, L. “Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids”. *Environmental Pollution*, **133**: 517, 2005.

⁵¹ <http://elegis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18835&word=atrazina>, acesso em Dezembro de 2005.

- ⁵² <http://www.heidelberg.edu/depts/chm/atrazine.html>, acesso em Março de 2005.
- ⁵³ SCHWARZENBACH, R.P.; STIERLI, R.; LANZ, K.; ZEYER, J. Quinone and iron porphyrin mediated reduction of nitroaromatic compounds in homogeneous aqueous solution”. *Environmental Science & Technology*, 24:(10) 1566, 1990.
- ⁵⁴ DUNNIVANT, F.M.; SCHWARZENBACH, R.P. “Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organic matter”. *Environmental Science & Technology*, 26(11): 2393, 1992.
- ⁵⁵ CORNELIS, G.H.; GRIEDER, E.; HOLLIGER, C.; SCHWARZENBACH, R.P. “Reduction of nitroaromatic compounds coupled to microbial iron reduction in laboratory aquifer columns”. *Environmental Science & Technology*, 29(3): 775, 1995.
- ⁵⁶ HANSEN, H.C.B; KOCH, C.B.; NANCKE-KROGH, H.; BORGGAARD, O.K. & SORENSEN, J. “Abiotic nitrate reduction to ammonium: Key role of green rust”. *Environmental Science & Technology*, **30**: 2053, 1996.
- ⁵⁷ ERBS, M.; HANSEN, H.C.B. & OLSEN, C.E. “Reductive dechlorination of carbon tetrachloride using iron(II) iron (III) hydroxide sulphate (Green rust)”. *Environmental Science & Technology*, **33**: 307, 1999.
- ⁵⁸ KOCH, C.B.& HANSEN, H.C.B. Reductive of nitrate to ammonium by sulfate green rust. In Auerswald, K, Stanjek, h. & Bigham, J.M., *Soils and Environment. Soil Processes from Mineral to Landscape Scale. Advances in Geocology*, **30**: 373, 1997.
- ⁵⁹ LOVLEY, D.R.; WOODWARD, J.C.; CHAPELLE, F.H. “Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe (III) ligands”. *Nature*, **370**: 128, 1994.
- ⁶⁰ WEBER, J.B. “Mechanisms of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability”. *Research Review, Edinburg*, **32**: 93, 1970.

- ⁶¹ VAZ, C.M.P. Metodologia eletroanalítica para medida de atrazina em águas e soluções de solos. Piracicaba – SP, ESALQ, USP, 1994. Tese de Doutorado, 97p.
- ⁶² MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D.G.; VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G. “On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances”. *Journal of Environmental Quality*, **30**: 520, 2001.
- ⁶³ FERREIRA, J.A.; MARTIN-NETO, L.; VAZ, C.M.P.; REGITANO, J.B. “Sorption interactions between imazaquim and a humic acid extracted from a typical Brazilian Oxisol”. *Journal of Environment Quality*, 31(5): 1665, 2002.
- ⁶⁴ MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E.M.; SPOSITO, G. “Mechanism of atrazine sorption by humic acid: A spectroscopy study”. *Environmental Science & Technology*, 28(11): 1867, 1994.
- ⁶⁵ SENESI, N. “Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances”. *The Science of the Total Environment*, **123/124**: 63, 1992
- ⁶⁶ CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. “Review paper, Pesticide Chemical Oxidation: State-of-The-Art”. *Water Research*, 34(2): 366, 2000.
- ⁶⁷ GALLARD, H.; DE LAAT, J. “Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III)”. *Chemosphere*, **42**: 405, 2001.
- ⁶⁸ GOLDSTEIN, S.; MEYERSTEIN, D.; CZAPSKI, G. “The Fenton Reagents”. *Free Radical Biology & Medicine*, **15**: 435, 1993.
- ⁶⁹ ENSING, B.; BUDA, F.; BAERENDS, E.J. “Fenton-like Chemistry in water: Oxidation Catalysis by Fe(III) and H₂O₂”. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(30): 5722, 2003.
- ⁷⁰ ARNOLD, S.M.; HICKEY, W.J.; HARRIS, R.F. “Degradation of Atrazine by Fenton’s Reagent: Condition Optimization and Product Quantification”. *Environmental Science & Technology*, 29(8): 2083, 1995.
- ⁷¹ PROUSEK, J. “Fenton Reaction After a Century”. *Chemicke Listy*, **89**: 11-21, 1995.

⁷² KOPPENOL, W.H. “The Haber-Weiss cycle – 70 years later”. *Redox Report*, 6(4): 229, 2001.

⁷³ LÓPEZ-CUETO, G.; OSTRÁ, M.; UBIDE, C.; ZURIARRAIN, J. “Fenton’s reagent for kinetic determinations”, *Analytica Chimica Acta*, **515**: 109, 2004.

⁷⁴ CHAN, K.H.; CHU, W. “Modeling the reaction kinetics of Fenton’s process on the removal of atrazine”. *Chemosphere*, **51**: 305, 2003.

⁷⁵ BRAY, W.C.; GORIN, M.H. “Ferryl ion, a compound of tetravalent iron”. *Journal of American Chemical Society*, 54(24): 2124, 1932.

⁷⁶ NAMKUNG, K.C.; BURGESS, A.E.; BREMNER, D.H. “A Fenton-like oxidation process using corrosion of iron metal sheet surfaces in the presence of hydrogen peroxide: A batch process study using model pollutants”. *Environmental Technology*, **26**: 341, 2005.

⁷⁷ KWAN, W.P.; VOELKER, B.M. “Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems”. *Environmental Science & Technology*, **37**: 1150, 2003.

⁷⁸ LIN SS, GUROL MD. “Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications”. *Environmental Science & Technology*, 32(10): 1417, 1998.

⁷⁹ KWAN WP, VOELKER BM. “Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite”. *Environmental Science & Technology*, 36(7): 1467, 2002.

⁸⁰ ANDREOZZI R, D’APUZZO A, MAROTTA R. “Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide”. *Water Research*, **36**: 4691, 2002.

⁸¹ KWAN WP, VOELKER BM. “Influence of Electrostatics on the Oxidation Rates of Organic Compounds in Heterogeneous Fenton Systems”. *Environmental Science & Technology*, 38(12): 3425, 2004.

⁸² ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. “Oxidation of 3,4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry”. *Water Research*, **36**: 2761, 2002.

- ⁸³ CHOU, S.; HUANG, C. “Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide”. *Chemosphere*, 38(12): 2719, 1999.
- ⁸⁴ VALENTINE, R.L.; WANG, H.C.A. “Iron Oxide Surface Catalyzed Oxidation of Quinoline by Hydrogen Peroxide”. *Journal of Environmental Engineering*, **124**: 31, 1998.
- ⁸⁵ HUANG, H.; LU, M.C.; CHEN, J.N. “Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides”. *Water Research*, 35(9): 2291, 2001.
- ⁸⁶ JEZIERSKI, A.; CZECHOWSKY, F.; JERZYKIEWICZ, M.; CHEN, Y., DROZD, J. “Electron paramagnetic resonance (EPR) studies on stable and transient radicals in humic acids from compost, soil, peat and brown coal”. *Spectrochimica Acta Part A*, **56**: 379, 2000a.
- ⁸⁷ STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry – genesis, composition reaction*. New York, John Wiley & Sons, 2^a. ed. 1994. 496p.
- ⁸⁸ DONOSO, J.P.; BARBERIS, G.E.; “Descrição quântica de espectros de ressonância paramagnética eletrônica”. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **19**: 125, 1997.
- ⁸⁹ SIMÕES, M.L. *Avaliação das interações hidrofóbicas em substâncias húmicas e componentes do solo utilizando análises espectroscópicas*. São Carlos – SP, Programa de pós-graduação Interunidades EESC/IFSC/IQSC, USP, 2005. Tese de Doutorado, 141p.
- ⁹⁰ TOLEDO, A.P.P.; CARVALHO, J.L. “Comparação sobre a capacidade de extração substâncias Húmicas por vários solventes”. *Ciência e Cultura*, **37**: 7, 1174, 1985.
- ⁹¹ SENESI, N.; STEELINK, C. Application of ESR spectroscopy to the study of humic substances. In: HAYES, M.H.B.; MACCARTHY, P.; MALCOLM, R.L.; SWIFT, R.S. *Humic substances II. In Search of structure*. Chichester, Wiley, 1989, p. 373-407.

- ⁹² SENESI, N. “Molecular quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals Part I. The Electron Spin Resonance Approach”. *Analytica Chimica Acta*, **232**: 51, 1990.
- ⁹³ JERZYKIEWICZ, M.; DROZD, J.; JEZIERSKI, A. “Organic radicals and paramagnetic metal complexes in municipal solid waste composts. An EPR and Chemical study”. *Chemosphere*, 39(2): 253, 1999.
- ⁹⁴ SCOTT, D.T.; MCKNIGHT, D.M.; BLUNT-HARRIS, E.L.; KOLESAR, S.E.; LOVLEY, D.R. “Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms”. *Environmental Science & Technology*, 32(19): 2984, 1998.
- ⁹⁵ LOVLEY, D.R.; FRAGA, J.L.; BLUNT-HARRIS, E.L.; HAYES, L.A.; PHILLIPS, E.J.P.; COASTES, J.D. “Humic substances as a mediator for microbially catalyzed metal reduction”. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 26(3): 152, 1998.
- ⁹⁶ LOVLEY, D.R.; FRAGA, J.L.; COASTES, J.D.; BLUNT-HARRIS, E.L. “Humics as an electron donor for anaerobic respiration”. *Environmental Microbiology*, 1(1): 89, 1999.
- ⁹⁷ COLNAGO, L.A.; MARTIN-NETO, L.; BISCEGLI, C.I.; NASCIMENTO, O.R.; BONAGAMBA, T.J.; PANEPUCCHI, H.; VIEIRA, E.M.; SEIDEL, P.R.; SPOSITO, G.; OPELLA, S.J. Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). In: Crestana, S. et al (Eds). *Instrumentação Agropecuária: Contribuição no Limiar do Novo Século*, Brasília: EMBRAPA-SPI, 1996. p. 15-50.
- ⁹⁸ PANDEY, A.K.; PANDEY, S.D.; MISRA, V.; VISWANATHAN, P.N. “Role of free radicals in the binding of organochlorine pesticides and heavy metals with humic acid”. *The Science of the Total Environment*, **231**: 125, 1999.
- ⁹⁹ KÖGEL-KNABNER, I. “¹³C and ¹⁵N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies”. *Geoderma*, **80**: 243, 1997.

- ¹⁰⁰ PEURAVUORI, J. “NMR spectroscopy study of freshwater humic material in light of supramolecular assembly”. *Environmental science & technology*, 39(15): 5541, 2005.
- ¹⁰¹ PRESTON, C.M. “Applications of NMR to soil organic matter analysis: History and Projects”. *Soil Science*, 161(3): 145, 1996.
- ¹⁰² MALCOM, R.L. Variations between humic substances isolated from soils, stream waters, and groundwaters as revealed by ¹³C-NMR spectroscopy. In: MACCARTHY, P.; CLAPP, C.E.; MALCOM, R.L.; BLOOM, P.R.; eds. *Humic substances in soil and crop sciences: selected readings*. Madison, SSSA, 1990. p. 13-35.
- ¹⁰³ McCARTHY, P.; CLAPP, C.E.; MALCOLM, R.L. AND BLOOM, P.R. *Humic substances in soil and crop sciences: selected readings*. American Society of Agronomy, Inc. SSSA, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1990.
- ¹⁰⁴ NOVOTNY, E.H. *Estudos Espectroscópicos e Cromatográficos de Substâncias Húmicas de Solos sob Diferentes Sistemas de Preparo*. São Carlos - SP, Instituto de Química de São Carlos, USP, 2002. Tese de doutorado, 231p.
- ¹⁰⁵ BARTON, D.H.R., SCHNITZER, M. “A new experimental approach to the humic acid problem”. *Nature*, **198**: 217, 1963.
- ¹⁰⁶ DAÍ, K.H.; JOHNSON, C.E. “Applicability of solid state ¹³C CP/MAS NMR analysis in spodosols: chemical removal of magnetic materials”. *Geoderma*, **93**: 289, 1999.
- ¹⁰⁷ SKJEMSTAD, J.O.; JANIK, L.J.; TAYLOR, J.A. “Non-Living Soil Organic Matter: What do We Know About It?” *Australian Journal of Experimental Agriculture*, **38**: 667, 1998.
- ¹⁰⁸ LANDGRAF, M.D.; SILVA, C.; REZENDE, M.O.O. “Mechanisms of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost”. *Analytica Chimica Acta*, **368**: 155, 1998.
- ¹⁰⁹ TOLEDO, A.P.P.; CARVALHO, J.L. “Comparação sobre a capacidade de extração substâncias Húmicas por vários solventes”. *Ciência e Cultura*, 37(7): 1174, 1985.

¹¹⁰ MARLEY, N.A.; GAFFINEY, J.S.; ORLANDINI, K.A.; CUNNINGHAM, M.M. “Evidence for radionuclide transport and mobilization in a shallow, sandy aquifer”. *Environmental Science & Technology*, **27**: 2456, 1993.

¹¹¹ MIKKI, V.; SENESI, N.; HANNINEN, K. “Characterization of humic materials formed by composting of domestic and industrial biowastes”. *Chemosphere*, **34**: 1639, 1997.

¹¹² DAVIS, W.M.; ERICKSON, C.L.; JOHNSTON, C.T.; DELFINO, J.J.; PORTER, J.E. “Quantitative Fourier transform infrared spectroscopic investigation of humic substance functional group composition”. *Chemosphere*, **38**(12): 2913, 1999.

¹¹³ <http://www.ihss.gatech.edu/soilhafa.html>, acesso em Setembro de 2001.

¹¹⁴ PRADO, A.G.S.; SOUZA, S.M.; SILVA, W.T.L.; REZENDE, M.O.O. “Desenvolvimento de um sistema de filtração e titulação para determinação da acidez de ácidos húmicos”. *Química Nova*, **22**(6): 894, 1999.

¹¹⁵ BARREIRO, J.C. Estudo da influência do ácido húmico extraído de vermicomposto na degradação do herbicida metribuzin. São Carlos - SP, Instituto de Química de São Carlos, USP, 2000. Dissertação de mestrado, 78p.

¹¹⁶ SINGER, L.S. “Synthetic ruby as a secondary standard for the measurement intensities in electron paramagnetic resonance”. *Journal of Applied Physics*, **30**: 1463, 1959.

¹¹⁷ SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. Iron oxides in the laboratory. Preparation and Characterization; VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 1991. 132p.

¹¹⁸ GALLARD, H.; DE LAAT, J. “Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reaction in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound”. *Water Research*, **34**(12): 3107, 2000.

¹¹⁹ FADRUS H, MALY J. “Suppression of iron(III) Interference in Determination of Iron(II) in Water by 1,10-Phenanthroline Method”. *Analyst*, **100**(1193): 549, 1975.

- ¹²⁰ BADER H, STURZENEGGER V, HOIGNE J. “Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-Diethyl-*p*-Phenylenediamine (DPD)”. *Water Research*, 22(9): 1109, 1988.
- ¹²¹ CARABIAS-MARTINEZ, R., RODRIGUEZ-GONZALO, E.; HERRERO-HERNANDEZ, E.; SANCHEZ-SAN ROMAN, FJ.; FLORES, M.G.P. “Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography - Evaluation of pollution due to herbicides in surface and groundwaters”. *Journal of Chromatography A*, 950(1-2): 157, 2002.
- ¹²² VAZ, C.M.P; CRESTANA, S.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A. “Adsorption Isotherms for atrazine on soils measured by differential pulse polarography”. *Electroanalysis*, 9(12): 956, 1997.
- ¹²³ RICE, J.A.; MacCARTHY, R. “Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances”. *Organic Geochemistry*, 17(5): 635, 1991.
- ¹²⁴ BRAVARD, S.; RIGHI, D. “Characterization of fulvic and humic acids from an oxisol spodosol toposequence of Amazonia, Brazil”. *Geoderma*, 48(1-2): 151, 1991.
- ¹²⁵ KOPINKE, F.D.; GEORGI, A.; MACKENZIE, K. “Sorption of pyrene to dissolved humic substances and related model polymers. 1. structure-property correlation”. *Environmental Science & Technology*, 35(12): 2536, 2001.
- ¹²⁶ KNICKER, H.; ALMENDROS, G.; GONZALES-VILA, F.J.; MARTIN, F.; LUDEMANN, H.D. “¹³C and ¹⁵N-NMR spectroscopic examination of the transformation of organic nitrogen in plant biomass during thermal treatment”. *Soil Biology & Biochemistry*, 28(8): 1053, 1996.
- ¹²⁷ WONG, S.; HANNA, J.V.; KING, S.; CARROLL, T.J.; ELDRIDGE, R.J.; DIXON, D.R.; BOLTO, B.A.; HESSE, S.; ABBT-BRAUN, G.; FRIMMEL, F.H. “Fractionation of Natural Organic Matter in Drinking Water and characterization by ¹³C Cross-Polarization Magic-Angle Spinning NMR Spectroscopy and Size Exclusion Chromatography”. *Environmental Science & Technology*, 36(16): 3497, 2002.

- ¹²⁸ BALDOCK, J.A.; OADES, J.M.; WATER, A.G.; PENG, X.; VASSALO, A.M.; WILSON, M.A. “Aspect of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ¹³C-NMR spectroscopy”. *Biogeochemistry*, **16**: 1-42, 1992.
- ¹²⁹ JEZIERSKI, A.; CZECHOWSKI, F.; JERZYKIEWICZ, M.; DROZD, J. “EPR investigation of structure of humic acids from compost, soil, peat and soft brown coal upon oxidation and metal uptake”. *Applied of Magnetic Resonance*, **18**: 127, 2000b.
- ¹³⁰ - SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5. ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S.A., 1994. 387p.
- ¹³¹ LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; SPRAH, G.; HARMS, S. “Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction”. *Chemosphere*, 30(1): 9, 1995.
- ¹³² TRUONG, G.L.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. “Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂”. *Water Research*, 38(9): 2384, 2004.
- ¹³³ HULING, S.C.; ARNOLD, R.G.; SIERKA, R.A.; MILLER, M.R. “Measurement of Hydroxyl Radical Activity in a Soil Slurry Using the Spin Trap α -(4-Pyridil-1-oxide)-N-*tert*-butylnitron”. *Environmental Science & Technology*, 32(21): 3436, 1998.
- ¹³⁴ HULING, S.C.; ARNOLD, R.G.; SIERKA, R.A.; MILLER, M.R. “Influence of Peat on Fenton Oxidation”. *Water Research*, 35(7):1687, 2001.
- ¹³⁵ GUROL, M.D.; LIN, S.S. “Hydrogen peroxide/Iron oxide – Induced catalytic Oxidation of Organic Compounds”. *Journal of Advanced Oxidative Technology*, 5(2): 147, 2002.
- ¹³⁶ KWAN, W.P.; VOELKER, B.M. “Influence of Electrostatics on the Oxidation Rates of Organic Compounds in Heterogeneous Fenton Systems”. *Environmental Science & Technology*, 38(12): 3425, 2004.

¹³⁷ KANEL, S.R.; NEPPOLIAN, B.; JUNG, H.; CHOI, H. “Comparative Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Iron Oxide and Hydrogen Peroxide in Soil Slurries”. *Environmental Engineering Science*, 21(6): 741, 2004.

¹³⁸ TEEL, A.L.; WARBERG, C.R.; ATKINSON, D.A.; WATTS, R. “Comparison of Mineral and Soluble Iron Fenton’s Catalysts for the Treatment of Trichloroethylene”. *Water Research*, 35(4): 977, 2001.

¹³⁹ ZINDER, B.; FURRER, G.; STUMM, W. “The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(9): 1861, 1986.

¹⁴⁰ WATTS, R.J.; FOGET, M.K.; KONG, S.H.; TEEL, A.L. “Hydrogen peroxide decomposition in model subsurface systems”. *Journal of Hazardous Materials*, **69**: 229, 1999.

¹⁴¹ SCHUMB, W.C.; STRATTERFIELD, C.N.; WENTWORTH, R.L. *Hydrogen Peroxide*. Reinholt Publishing/American Chemical Society, New York, 1955.

¹⁴² ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. “Iron (III) (hydr)oxide-mediated photooxidation of 2-aminophenol in aqueous solution: a kinetic study”. *Water Research*, 37(15): 3682, 2003.

¹⁴³ BORGGAARD, O.K.; STREIBIG, J.C. “Atrazine adsorption by some soil samples in relation to their constituents”. *Acta Agriculture Scandinavia*, **38**: 293, 1988.

¹⁴⁴ MOREAU-KERVÉVAN, C.; MOUVET, C. “Adsorption and Desorption of Atrazine, Deethylatrazine, and Hydroxyatrazine by Soil Components”. *Journal of Environmental Quality*, **27**: 46, 1998.

¹⁴⁵ CHAN, K.H.; CHO, W. “Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton’s system”. *Journal of Hazardous Materials*, **118**: 227, 2005.

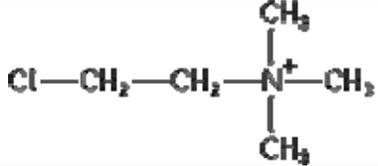
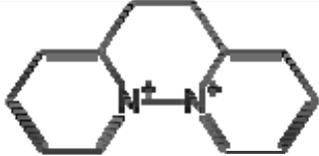
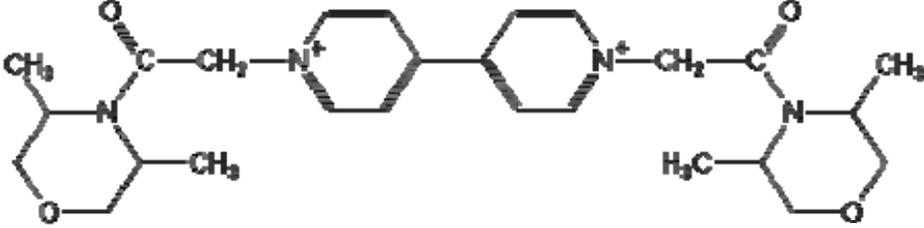
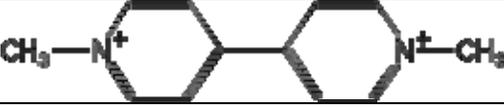
¹⁴⁶ MA, J.; GRAHAM, N.J.D. “Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances”. *Water Research*, 33(3): 785, 1999.

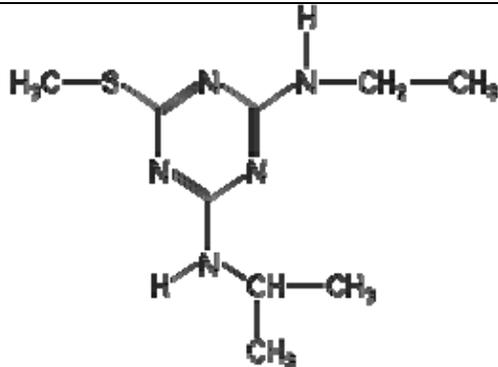
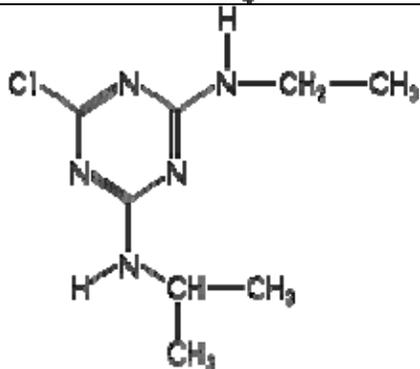
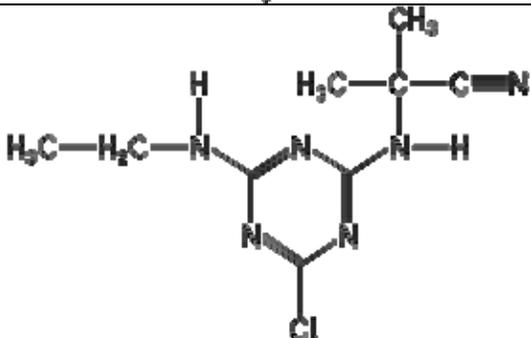
¹⁴⁷ SPOSITO, G.; MARTIN-NETO, L.; YANG, A. “Atrazine complexation by soil humic acids”. *Journal of Environmental Quality*, **25**: 1203, 1996.

¹⁴⁸ TRAGHETTA, D.G. Estudos de mecanismos de reação de Atrazina e hidroxi-Atrazina com substâncias húmicas por técnicas espectroscópicas e polarografia. São Carlos - SP, Instituto de Física de São Carlos, USP, 1996. Tese de doutorado, 188p.

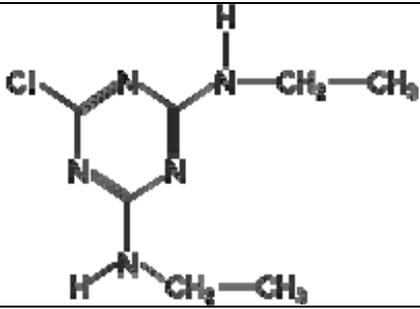
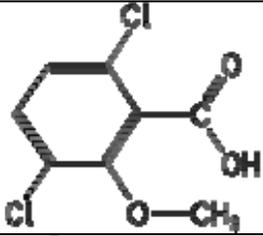
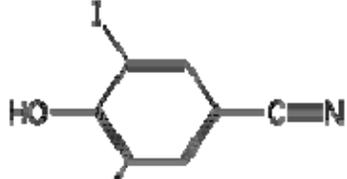
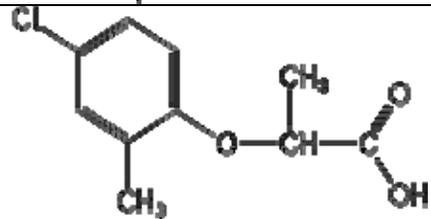
¹⁴⁹ FERREIRA, J.A.; NASCIMENTO, O.R.; MARTIN-NETO, L. “Hydrophobic interactions between spin-label 5-SASL and humic acid as revealed by ESR spectroscopy”. *Environmental Science & Technology*, 35(4): 761, 2001.

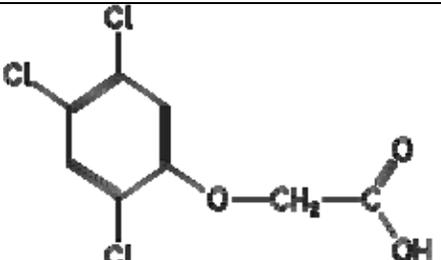
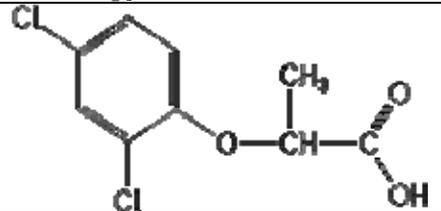
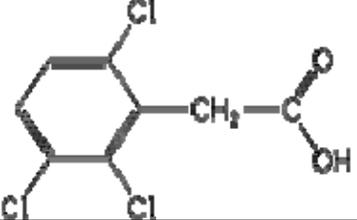
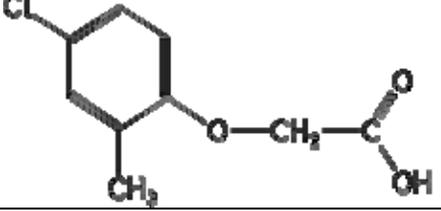
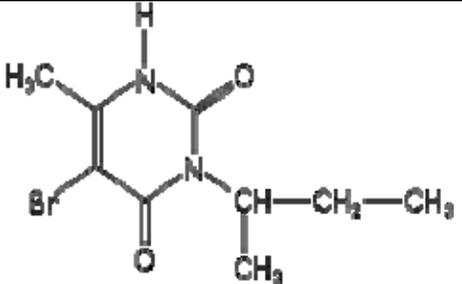
¹⁵⁰ WANG, Z.; GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H. “Interaction of atrazine with Laurentian soil”. *Environmental Science & Technology*, 26(3): 560, 1992.

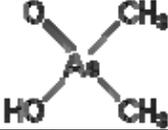
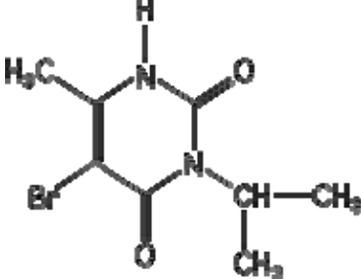
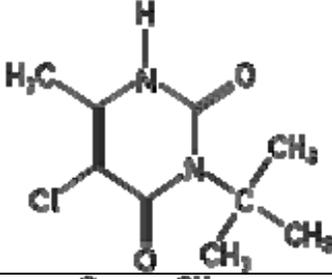
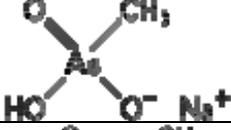
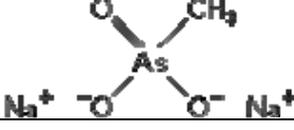
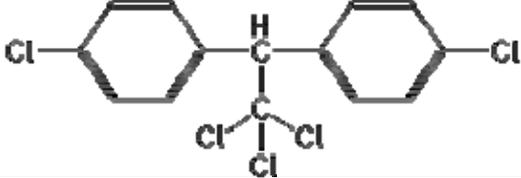
Pesticida	Nome - IUPAC	Fórmula química	Estrutura
Catiônicos			
Cloromequat	2-cloroetiltrimetilamônio	C ₅ H ₁₃ ClN	
Diquat	9,10-diidro-8a, 10a-diazôniafenantreno 6,7-dihidrodipirido[1,2-a:2',1'-c]pirazina-5,8-di-io 1,1'-etileno-2,2'-bipiridilodiílio	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	
Morfamquat	1,1'-bis(3,5-dimetilmorfolinocarbonilametil)-4,4'-bipiridínio 1,1'-bis(3,5-dimetilmorfolinocarbonilametil)-4,4'-bipiridildiílio	C ₂₆ H ₃₆ N ₄ O ₄	
Paraquat	1,1'-dimetil-4,4'-bipiridínio	C ₁₂ H ₁₄ N ₂	
Básicos			

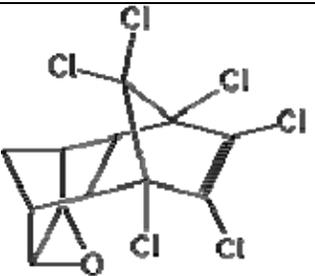
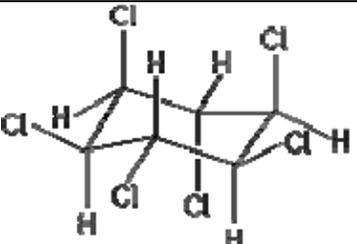
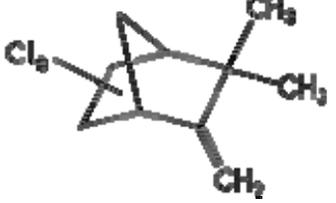
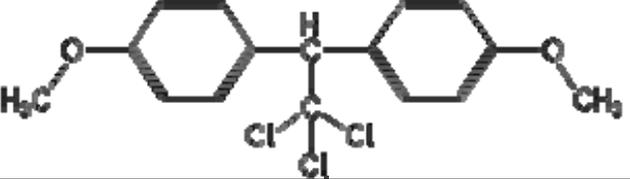
Ametrina	<i>N</i> ² -etil- <i>N</i> ⁴ -isopropil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	
Atrazina	6-cloro- <i>N</i> ² -etil- <i>N</i> ⁴ -isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	
Cianazina	2-(4-cloro-6-etilamino-1,3,5-triazin-2-ilamino)-2-metilpropionitrila	C ₉ H ₁₃ ClN ₆	

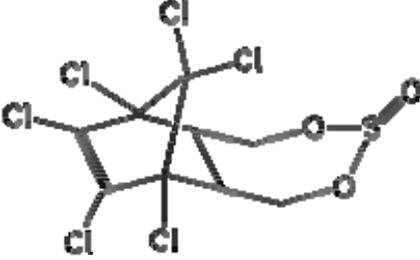
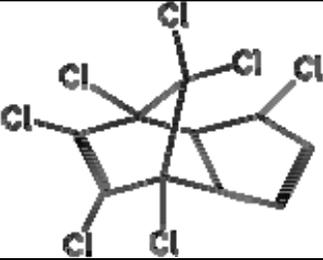
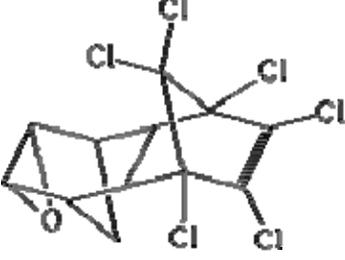
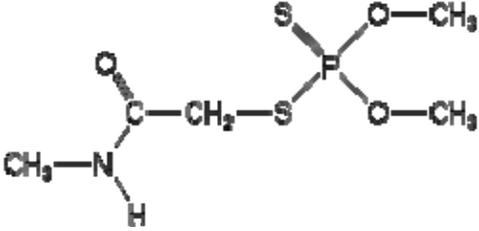
Prometone	N^2, N^4 -di-isopropil-6-metoksi-1,3,5-triazina-2,4-diamina	$C_{10}H_{19}N_5O$	
Metribuzin	4-amino-6- <i>tert</i> -butil-4,5-diidro-3-metiltio-1,2,4-triazin-5-ona 4-amino-6- <i>tert</i> -butil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4 <i>H</i>)-ona	$C_8H_{14}N_4OS$	
Propazina	6-cloro- N^2, N^4 -di-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina	$C_9H_{16}ClN_5$	

Simazina	6-cloro- N^2,N^4 -dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina	$C_7H_{12}ClN_5$	
Ácidos			
Dicamba	Ácido 3,6-dicloro- <i>o</i> -anísico	$C_8H_6Cl_2O_3$	
Ioxinil	4-hidroxi-3,5-di-iodobenzonitrila 4-hidroxi-3,5-di-iodofenil cianeto	$C_7H_3I_2NO$	
Mecoprop	Ácido (<i>RS</i>)-2-(4-cloro- <i>o</i> -tolilóxi)propiónico	$C_{10}H_{11}ClO_3$	

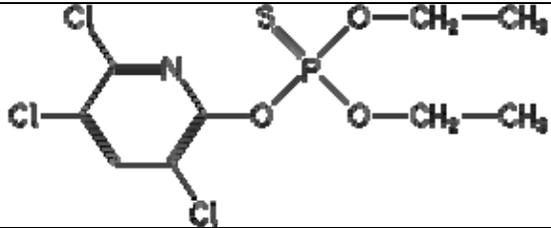
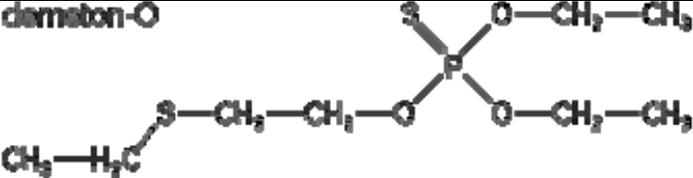
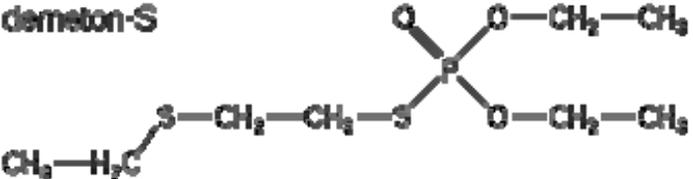
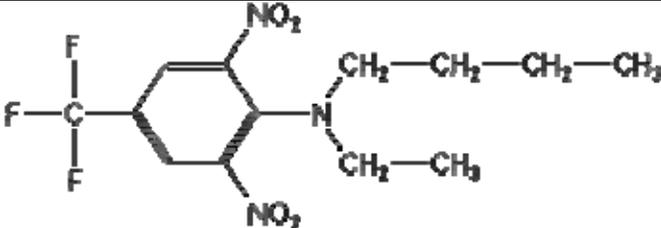
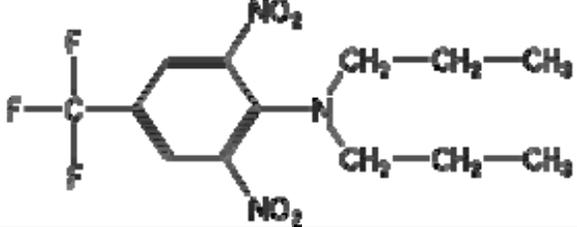
2,4,5-T	Ácido (2,4,5-triclorofenóxi)acético	$C_8H_5Cl_3O_3$	
Diclorprop	Ácido (RS)-2-(2,4-diclorofenóxi)propiônico	$C_9H_8Cl_2O_3$	
Fenac	Ácido (2,3,6-triclorofenil)acético	$C_8H_5Cl_3O_2$	
MCPA	Ácido (4-cloro-2-metilfenóxi)acético Ácido 4-cloro- <i>o</i> -tolilóxiacético	$C_9H_9ClO_3$	
Mistos			
Bromacil	(RS)-5-bromo-3- <i>sec</i> -butil-6-metiluracil	$C_9H_{13}BrN_2O_2$	

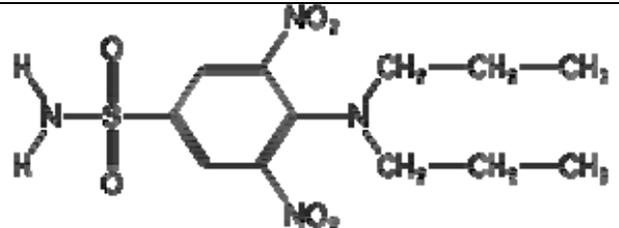
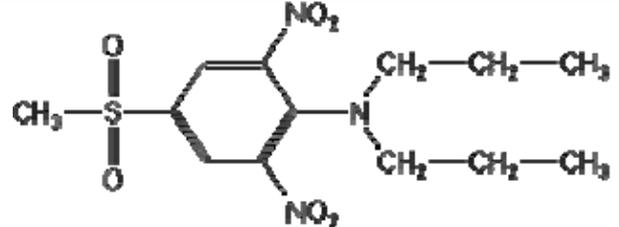
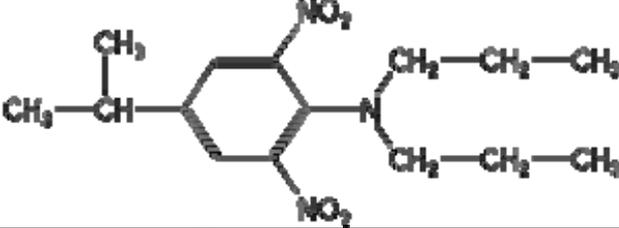
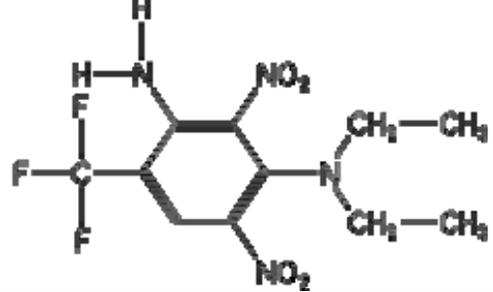
Ácido cacodílico	Ácido dimetilarsínico	$C_2H_7AsO_2$	
Isocil	5-bromo-3-isopropil-6-metiluracil	$C_8H_{11}BrN_2O_2$	
Terbacil	3- <i>tert</i> -butil-5-cloro-6-metiluracil	$C_9H_{13}ClN_2O_2$	
MSMA	Metilarsonato de hidrogênio de sódio	CH_4AsNaO_3	
DSMA	Metilarsonato dissódico	$CH_3AsNa_2O_3$	
<i>Hidrocarbonetos clorados</i>			
DDT	1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano	$C_{14}H_9Cl_5$	

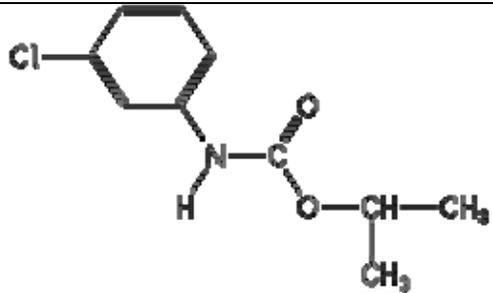
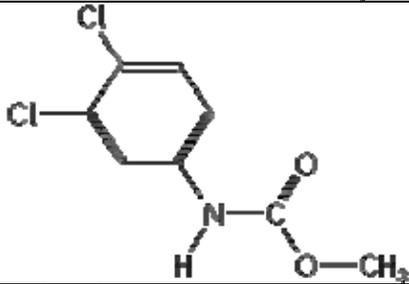
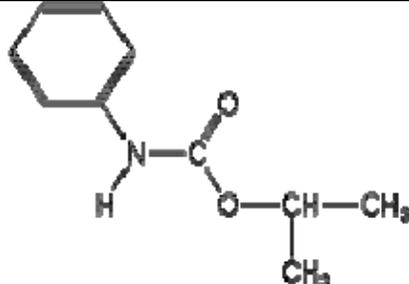
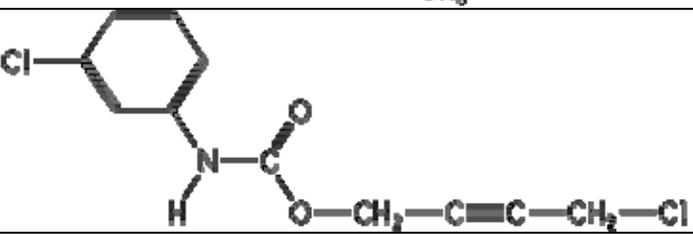
<p>Endrin</p>	<p>(1<i>R</i>,4<i>S</i>,4<i>aS</i>,5<i>S</i>,6<i>S</i>,7<i>R</i>,8<i>R</i>,8<i>aR</i>)- 1,2,3,4,10,10-hexacloro- 1,4,4<i>a</i>,5,6,7,8,8<i>a</i>-octahidro-6,7- epoxi-1,4:5,8-dimetanonaftaleno</p> <p>1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7- epoxi-1,4,4<i>a</i>,5,6,7,8,8<i>a</i>- octahidro-<i>exo</i>-1,4-<i>exo</i>-5,8- dimetanaftaleno</p>	<p>$C_{12}H_8Cl_6O$</p>	
<p>Lindane</p>	<p>1<i>α</i>,2<i>α</i>,3<i>β</i>,4<i>α</i>,5<i>α</i>,6<i>β</i>- hexaclorociclohexano</p>	<p>$C_6H_6Cl_6$</p>	
<p>Toxafeno</p>	<p>Reação de canfenos clorados (ex: 3,3-dimetil 2- metilenonorbornano) contendo 67–69% de cloro</p> <p>2,3-diidro-2,2-dimetil- benzofuranil-metilcarbamato</p>	<p>$C_{10}H_{10}Cl_8$</p>	
<p>Metoxiclor</p>	<p>1,1,1-tricloro-2,2-bis(4- metoxifenil)etano</p>	<p>$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$</p>	

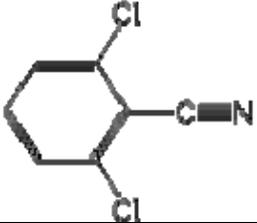
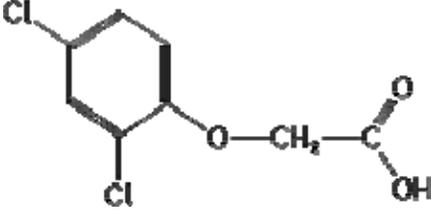
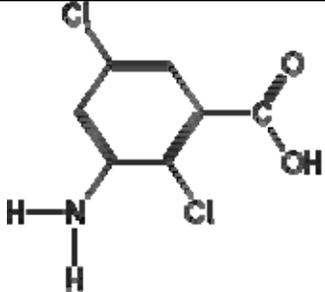
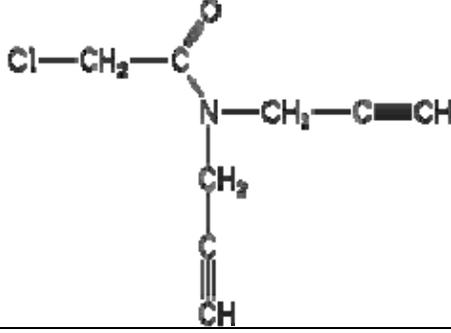
Endosulfan	Sulfito de (1,4,5,6,7,7-hexacloro-8,9,10-trinorborn-5-an-2,3-ilenobismetileno) 6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatiepín 3-óxido	$C_9H_6Cl_6O_3S$	
Heptaclor	1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno	$C_{10}H_5Cl_7$	
Dieldrin	(1 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,4a <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i> ,7 <i>S</i> ,8 <i>S</i> ,8a <i>R</i>)-1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-6,7-epóxi-1,4:5,8-dimetanonafaleno 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epóxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro- <i>endo</i> -1,4- <i>exo</i> -5,8-dimetanonafaleno	$C_{12}H_8Cl_6O$	
Organofosforados			
Dimetoato	<i>O,O</i> -dimetil metilcarbamoilmetil fosforoditioato 2-dimetoxifosfinotioiltio- <i>N</i> -metilacetamida	<i>S</i> - $C_5H_{12}NO_3PS_2$	

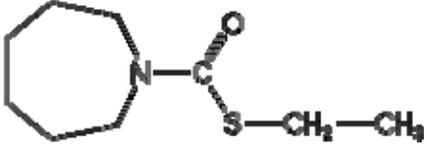
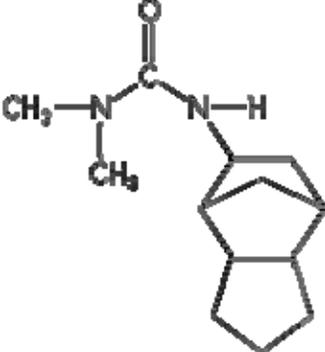
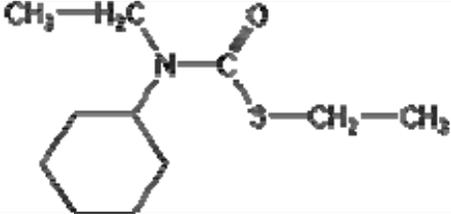
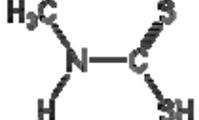
Ethion	<i>O,O,O',O'</i> -tetraetil <i>S,S'</i> -metileno bis(fosforoditioato)	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$	
Metil parathion	<i>O,O</i> -dimetil <i>O</i> -4-nitrofenil fosforotioato	$C_8H_{10}NO_5PS$	
Fenthion	<i>O,O</i> -dimetil <i>O</i> -4-metiltio- <i>m</i> -tolil fosforotioato	$C_{10}H_{15}O_3PS_2$	
Disulfoton	<i>O,O</i> -dietil <i>S</i> -2-etiltioetil fosforoditioato	$C_8H_{19}O_2PS_3$	
Diazinona	<i>O,O</i> -dietil <i>O</i> -2-isopropil-6-metilpirimidin-4-il fosforotioato	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	

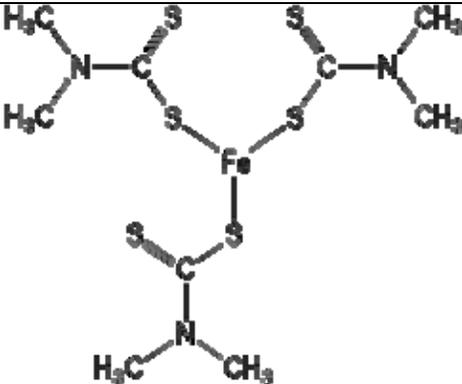
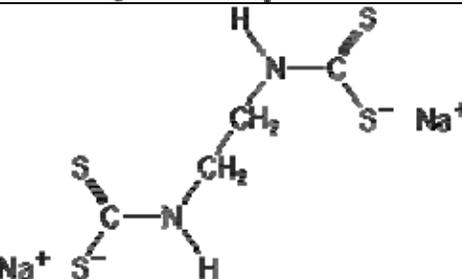
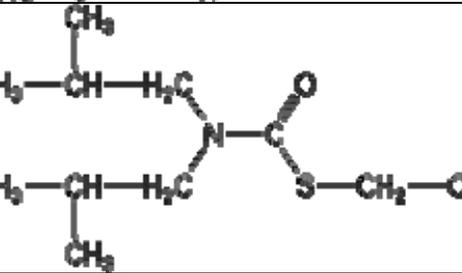
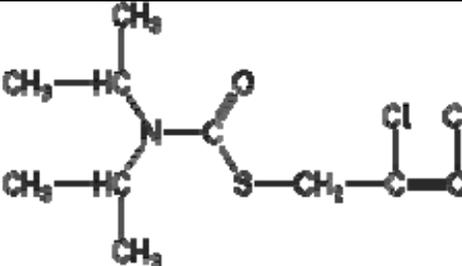
Dursban	<i>O,O</i> -dietil <i>O</i> -3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	
Demeton	Reação do <i>O,O</i> -diethyl <i>O</i> -2-etiltioetil fosforotioato e o <i>O,O</i> -dietil <i>S</i> -2-etiltioetil fosforotioato	$C_8H_{19}O_3PS_2$	<p>demeton-O</p>  <p>demeton-S</p> 
<i>Dinitroanilidas</i>			
Benefin	<i>N</i> -butil- <i>N</i> -etil- α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro- <i>p</i> -toluidina	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	
Trifluralina	α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro- <i>N,N</i> -dipropil- <i>p</i> -toluidina	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	

Orizalina	3,5-dinitro- N^4,N^4 -dipropilsulfanilamida	$C_{12}H_{18}N_4O_6S$	
Nitralina	4-metil-2,6-dinitro- N,N -dipropilanilina	$C_{13}H_{19}N_3O_6S$	
Isopropalina	4-isopropil-2,6-dinitro- N,N -dipropilanilina	$C_{15}H_{23}N_3O_4$	
Dinitramina	N^1,N^1 -dietil-2,6-dinitro-4-trifluorometil- m -fenilenodiamina	$C_{11}H_{13}F_3N_4O_4$	
Carbonilatos			

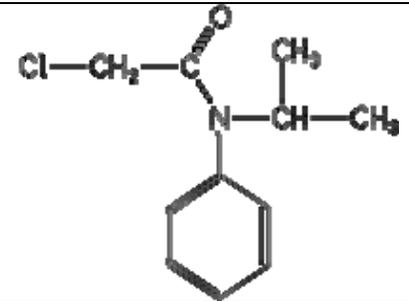
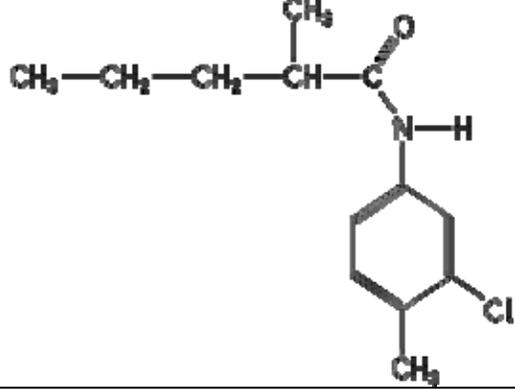
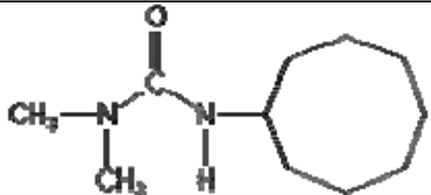
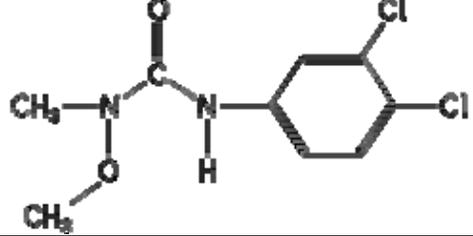
Clorprofam	3-clorocarbanilato de isopropila	$C_{10}H_{12}ClNO_2$	
Swep	3,4-diclorocarbanilato de metila	$C_8H_7Cl_2NO_2$	
Profam	Carbanilato isopropílico Fenilcarbamato isopropílico	$C_{10}H_{13}NO_2$	
Barban	4-clorobut-2-inil clorocarbanilato	3- $C_{11}H_9Cl_2NO_2$	
<i>Benzonitrilas</i>			

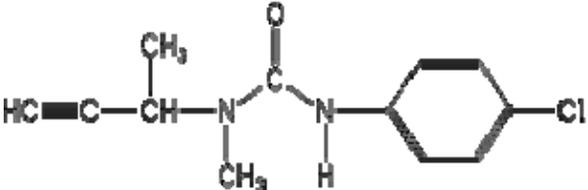
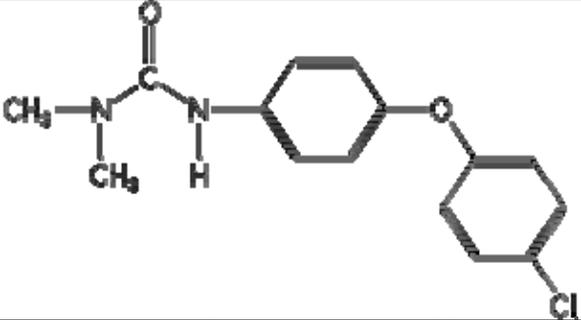
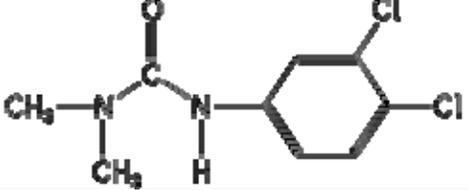
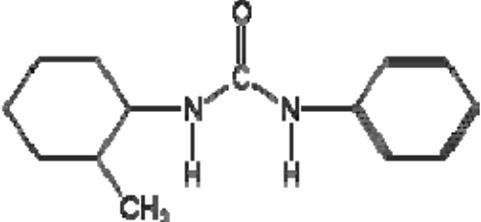
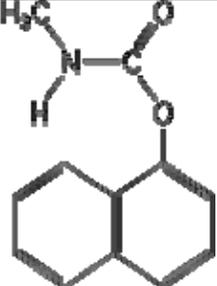
Diclobenil	2,6-diclorobenzonitrila	$C_7H_3Cl_2N$	
Ésteres			
2,4-D (Éster isopropílico do 2,4-D)	Ácido (2,4-diclorofenóxi)acético *Pode ser usado como um éster, ex: 2,4-D etóxiisopropil	$C_8H_6Cl_2O_3$	
Cloramben (Éster metílico do cloramben)	Ácido 3-amino-2,5-diclorobenzóico *Pode ser usado como um éster, ex: éster metílico do cloramben - 3-amino-2,5-diclorobenzoato de amônia	$C_7H_5Cl_2NO_2$	
Acetamidas			
CDAА	<i>N,N</i> -dialil-2-cloroacetamida	$C_8H_{12}ClNO$	
Carbotioatos			

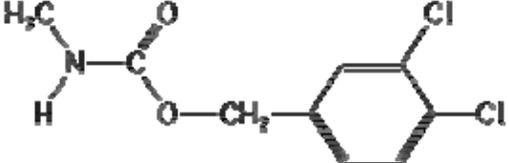
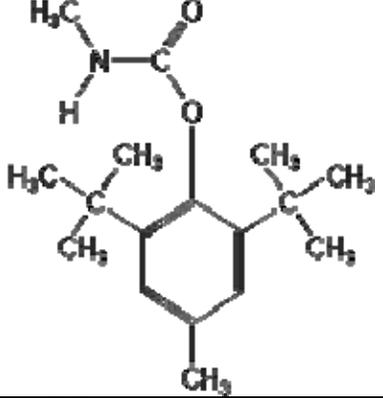
Molinato	<p><i>S</i>-etil azepano-1-carbotioato</p> <p><i>S</i>-etil peridroazepin-1-carbotioato</p> <p><i>S</i>-etil peridroazepino-1-tiocarboxilato</p>	C ₉ H ₁₇ NOS	
<i>Tiocarbamatos</i>			
Norea	<p>1,1-dimetil-3-(perhidro-4,7-metanoindan-5-il)uréia</p> <p>3-(hexahidro-4,7-metanoindan-5-il)-1,1-dimetiluréia</p>	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O	
Cicloato	<i>S</i> -etil ciclohexil(etil)tiocarbamato	C ₁₁ H ₂₁ NOS	
Metam	Ácido metilditiocarbâmico	C ₂ H ₅ NS ₂	

Ferbam	Dimetilditiocarbamato ferro(III) Dimetilditiocarbamato ferro(3+) Dimetilditiocarbamato férrico	de	$C_9H_{18}FeN_3S_6$	
Nabam	Etilenobis(ditiocarbamato) dissódico		$C_4H_6N_2Na_2S_4$	
Butilato	<i>S</i> -etil di-isobutiltiocarbamato		$C_{11}H_{23}NOS$	
Dialato	<i>S</i> -2,3-dicloroalil isopropil(tiocarbamato)	di-	$C_{10}H_{17}Cl_2NOS$	

Triolato	S-2,3,3-tricloroalil isopropiltiocarbamato	di-	$C_{10}H_{16}Cl_3NOS$	
Anilidas				
Aclor	2-cloro-2',6'-dietil-N- metoximetilacetanilida		$C_{14}H_{20}ClNO_2$	
Propanil	3',4'-dicloropropionanilida		$C_9H_9Cl_2NO$	
Difenamida	N,N-dimetildifenilacetamida		$C_{16}H_{17}NO$	

Propaclor	2-cloro- <i>N</i> -isopropilacetanilida A-cloro- <i>N</i> -isopropilacetanilida	$C_{11}H_{14}ClNO$	
Solan	(<i>RS</i>)-3'-cloro-2-metilvaler- <i>p</i> -toluidida	$C_{13}H_{18}ClNO$	
Uréias			
Cicluron	3-ciclo-octil-1,1-dimetiluréia	$C_{11}H_{22}N_2O$	
Linuron	3-(3,4-diclorofenil)-1-metóxi-1-metiluréia	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$ 2	

Buturon	(<i>RS</i>)-3-(4-clorofenil)-1-metil-1-(1-metilprop-2-inil)uréia	$C_{12}H_{13}ClN_2O$	
Cloroxuron	3-[4-(4-clorofenóxi)fenil]-1,1-dimetiluréia	$C_{15}H_{15}ClN_2O$ 2	
Diuron	3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	
Siduron	1-(2-metilciclohexil)-3-feniluréia	$C_{14}H_{20}N_2O$	
Metil carbamatos			
Carbaril	1-naftil metilcarbamato	$C_{12}H_{11}NO_2$	

Diclormato	3,4-diclorobenzil metilcarbamato	$C_9H_9Cl_2NO_2$	
Terbutol	2,6-di- <i>tert</i> -butil- <i>p</i> -tolil metilcarbamato	$C_{17}H_{27}NO_2$	
Zectran	4-dimetilamino-3,5-xilil metilcarbamato	$C_{12}H_{18}N_2O_2$	