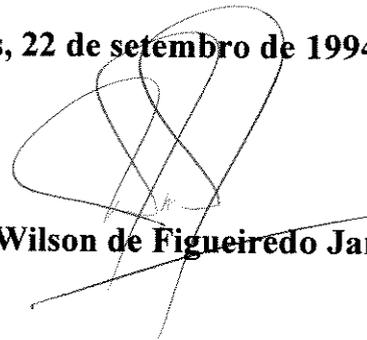


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**"Este exemplar corresponde à redação final da Tese, defendida por  
Marco Tadeu Grassi, e aprovada pela comissão julgadora".**

**Campinas, 22 de setembro de 1994**

**Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim**



**FOTOPRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM  
ÁGUAS NATURAIS SOB A AÇÃO DA LUZ SOLAR**

**TESE DE DOUTORADO**

**MARCO TADEU GRASSI †**

**Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim †**

**Setembro**

**1994**

À Fabiana,  
aos meus pais Nelson e Teresinha  
e ao meu tio Pedro (em memória),  
dedico.

Agradeço especialmente ao Wilson,  
por todo o apoio, incentivo,  
companheirismo, dedicação e pelas  
oportunidades a mim concedidas.

## Agradecimentos:

Ao Célio, pelas sugestões e ao Jarbas, pelo grande auxílio na construção do fotômetro.

Ao Instituto Oceanográfico da USP-SP, pela possibilidade de utilização da infraestrutura das bases de Cananéia e Ubatuba. Em especial, aos Profs. Clóvis Teixeira e Cláudio C. Sarti, pelos dados de produção primária e auxílio nos trabalhos de campo.

Aos amigos do laboratório, Tuca, Márcia, Sônia, Cristina, Raquel, Rosana, Sandra, Vera, Pedro, Ana Cláudia, Edgard, Volnei, Airton e Roberta, pelo companheirismo e pela convivência sempre alegre e agradável.

À FAPESP (proc. 89/3881-7) e ao CNPq (proc. 141355/90-05), pelo apoio financeiro.

À D. Iara, pela encadernação e reprodução da tese.

Ao Cré, pelo "teto" que me abrigou durante um tempo.

À Vera, pelo apoio durante o período em que estivemos juntos.

A todos os meus amigos e aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

### FOTOPRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM ÁGUAS NATURAIS SOB A AÇÃO DA LUZ SOLAR

Autor: Marco Tadeu Grassi

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

A fotoprodução do peróxido de hidrogênio foi investigada, neste trabalho, sob condições simuladas e sob condições naturais. No laboratório, foram utilizadas soluções contendo um sedimento quimicamente caracterizado e ácido húmico comercial como fontes de material particulado e matéria orgânica dissolvida, respectivamente. Uma solução contendo  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  do sedimento gerou  $0,31 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , enquanto a solução que continha  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico produziu  $1,55 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ , após o mesmo período.

Quantificando-se os níveis de carbono orgânico dissolvido, durante o período de fotólise, ficou evidenciado que a matéria orgânica não é mineralizada durante o processo de fotooxidação.

Soluções contendo  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico foram contaminadas com  $0,5$ ;  $1,0$  e  $2,0 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$  dos metais  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$ , separadamente, e submetidas à irradiação. Na presença de  $\text{Fe(III)}$  e  $\text{Cu(II)}$ , a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi menor em relação aquela obtida para a solução que continha apenas o ácido húmico. Os níveis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fotogerados diminuíram com o acréscimo da concentração dos metais. Para o  $\text{Cd(II)}$ , ao contrário, observou-se um aumento nas concentrações de peróxido de hidrogênio, proporcional ao aumento da concentração do metal. Quanto aos metais, observou-se um acréscimo de  $8\%$  na concentração de  $\text{Cd(II)}$  e  $29\%$  do  $\text{Cu(II)}$  "livres", monitorados por ASV, ao final do tempo de irradiação. Para o ferro, estudos envolvendo a especiação do

mesmo mostraram um aumento na concentração da espécie reduzida Fe(II), em soluções contendo a enzima catalase, responsável pela inibição na geração do peróxido de hidrogênio.

A fotogeração do Fe(II) também foi observada em experimentos utilizando água marinha proveniente da região de Itanhaém (SP), contaminada com  $1,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de Fe(III), evidenciando a participação deste metal em processos do tipo Fenton.

Em experimentos realizados "in situ", níveis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de incorporação de carbono inorgânico foram determinados em águas marinhas brasileiras, na região estuarina de Cananéia e na região costeira de Ubatuba, dois ambientes com índices tróficos distintos. Os níveis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  encontrados em Cananéia foram sempre superiores aos obtidos para a região de Ubatuba, assim como os níveis de produção primária. Testes de toxicidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$  frente a populações naturais de ambas as regiões demonstraram que as comunidades fitoplanctônicas da região de Ubatuba são mais sensíveis à esta espécie do que aquelas da região de Cananéia.

Um fotômetro portátil foi especialmente construído para ser utilizado nas determinações de peróxido de hidrogênio realizadas no campo.

## ABSTRACT

### PHOTOPRODUCTION OF HYDROGEN PEROXIDE IN NATURAL WATERS EXPOSED TO SUNLIGHT

Author: Marco Tadeu Grassi

Supervisor: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

The photoproduction of hydrogen peroxide was investigated under simulated and natural conditions. Solutions containing a well characterised sediment and a commercial humic acid were used as sources of particulate matter and dissolved organic matter, respectively. In a 30 mg.L<sup>-1</sup> sediment suspension 0.31 µmol.L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were generated after 5 h irradiation and 1.55 µmol.L<sup>-1</sup> were produced in a 5.0 mg.L<sup>-1</sup> humic acid solution, during the same time.

Total organic carbon measurements showed a non-destructive photooxidation process related to the dissolved organic matter.

Photoproduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was also investigated using 0.5, 1.0 and 2.0 µmol.L<sup>-1</sup> of Fe(III), Cu(II) and Cd(II) in a 5.0 mg.L<sup>-1</sup> solution of humic acid. A decrease in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration was observed with increase in the concentrations of Fe(III) and Cu(II). Solutions containing Cd(II) ions showed a different behaviour as increased H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> levels were observed with the increase in metal concentration.

The use of ASV showed a 8% and a 29% increase in the concentration of "free" Cd(II) and Cu(II), respectively, after 5 h photolysis. Iron speciation studies showed the generation of Fe(II) during the irradiation. Photoproduction of Fe(II) was also observed when a sea water sample from Itanhaém, SP was spiked with 1.0 µmol.L<sup>-1</sup> of Fe(III) and catalase, showing a Fenton-dependent type reaction in this medium.

Primary production and  $H_2O_2$  photoproduction were evaluated "in situ", in experiments conducted in Cananéia and Ubatuba, two different trophic environments. Hydrogen peroxide and primary production levels were always higher in the estuarine waters of Cananéia. Toxicity tests using natural populations from both regions showed that the coastal Ubatuba phytoplankton community was less resistant to hydrogen peroxide.

A portable photometer, battery operated, was specially constructed to carry out "in situ" determinations of  $H_2O_2$ .

## ÍNDICE

<b>I - INTRODUÇÃO</b>	01
I.1 - A fotoquímica aquática	01
I.2 - O peróxido de hidrogênio em águas naturais	04
I.3 - A presença de metais em ambientes aquáticos	13
I.4 - Objetivos da pesquisa	20
<b>II - MATERIAIS E MÉTODOS</b>	22
II.1 - Construção de um fotômetro portátil para determinações no campo	22
II.1.1 - Introdução	22
II.1.2 - Parte experimental	23
II.1.2.1 - Material	23
II.1.2.2 - Esquema do equipamento	24
II.1.2.3 - Soluções	25
II.1.3 - Resultados e discussão	25
II.2 - Fotoprodução de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no laboratório	26
II.3 - Determinação fotométrica do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	27
II.4 - Determinação de carbono orgânico dissolvido	29
II.5 - Determinação de Cd(II) e Cu(II) por voltametria de redissolução anódica	30
II.6 - Determinação fotométrica de Fe(II) e Fe <sub>total</sub> pelo método colorimétrico da ferrozina	32
II.7 - Determinação de Fe(II) por pré-concentração em coluna Sep-pak	33
II.8 - Fotoprodução de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e incorporação de carbono inorgânico em experimentos realizados "in situ"	33

<b>III - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	35
III.1 - Fotoprodução de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sob condições de laboratório	35
III.2 - Fotoespeciação dos metais cobre, cádmio e ferro	61
III.3 - Fotoprodução de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e incorporação de carbono inorgânico em águas naturais	73
<b>IV - DISCUSSÃO GERAL</b>	82
<b>V - CONCLUSÕES</b>	89
<b>VI - PERSPECTIVAS FUTURAS</b>	91
<b>VII - REFERÊNCIAS</b>	92

# I - INTRODUÇÃO

## I.1 - A FOTOQUÍMICA AQUÁTICA

Cerca de 70% da superfície da Terra é coberta por água na forma de oceanos, mares, estuários, rios, lagos, etc. Estas águas podem conter uma enorme variedade de substâncias, sejam elas orgânicas e inorgânicas, dissolvidas e suspensas, bióticas e abióticas. Além destas substâncias também podem ser encontradas quantidades significativas de compostos oriundos de atividades antrópicas, cujo aporte nos sistemas aquáticos pode ocorrer por via atmosférica ou pontual, fruto de inúmeras diferentes fontes, tais como produção, processamento, uso e disposição final.

Toda esta área do planeta fica exposta, durante boa parte do tempo, à luz proveniente do sol, uma poderosa fonte de radiação policromática contínua com uma distribuição espectral intensa na faixa entre 290 e 800 nm. Esta radiação que atinge os corpos aquáticos possui uma grande quantidade de energia. Portanto, as substâncias presentes nestas águas podem absorver esta radiação resultando numa série de reações fotoquímicas (Leifer, 1988)

Neste sentido, os biólogos foram, historicamente, os primeiros cientistas interessados em estudar as modificações que a luz poderia causar no meio aquático, especialmente na zona eufótica. O interesse biológico era bastante óbvio, uma vez que organismos fotossintetizantes eram capazes de produzir carboidratos a partir de dióxido de carbono e de um doador de hidrogênio, geralmente a água, usando energia fornecida pela luz solar.

Atualmente é sabido que mudanças físico-químicas resultantes das interações da luz com compostos orgânicos e inorgânicos presentes em águas naturais são tão importantes quanto a produção autótrofa de biomassa.

Embora a zona eufótica seja apenas uma fração pequena de todo o corpo de água, se comparada com o volume total, esta camada exposta à luz solar pode ser vista como um

reator muito dinâmico, onde estados transientes são abundantes. Estas espécies, juntamente com muitos outros compostos orgânicos bióticos e abióticos, íons e elétrons hidratados, fazem da zona eufótica uma matriz altamente complexa para ser elucidada.

Responsável por todas estas fototransformações, a radiação solar que alcança a superfície do planeta compreende vários comprimentos de onda. Dentre eles, radiações de baixa energia como infravermelho (IV), bem como radiações ultravioleta (UV) de alta energia. Embora toda a radiação ultravioleta não corresponda à mais de 4% da energia solar que atinge a superfície terrestre, ela pode ser considerada a principal responsável por grande parte das reações fotoquímicas que ocorrem na biosfera.

Segundo Larson e Birenbaum (1988), a absorção do UV pelas proteínas é o aspecto chave de fototoxicidade da luz solar para as células vivas. Os autores citam o fato de que uma solução contendo  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  do aminoácido triptofano absorveria 99,99% da radiação UV incidente num caminho óptico de 1 cm. Reforçando este fato, Jardim e Campos (1988) mostraram que o triptofano pode ser facilmente degradado pela luz solar.

Quando a luz é diretamente absorvida por uma entidade ocasionando uma mudança química, como no caso do triptofano, a entidade é denominada *cromóforo*. Acredita-se que este tipo de interação não seja muito comum em águas naturais devido ao reduzido número de cromóforos conhecidos. Entretanto, quando uma entidade absorve a energia produzida pela luz solar e é promovida para um estado excitado, ela pode causar mudanças químicas em outras entidades e ainda preservar sua integridade química. São as substâncias *fotossensibilizantes*.

Amostras de águas naturais podem conter inúmeros fotossensibilizantes conhecidos tais como alcalóides, quinonas, substâncias húmicas, clorofila, superfície de óxidos metálicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e pigmentos sintéticos. Como esperado, tanto nas reações fotoquímicas diretas ou indiretas, a produção de entidades transientes tais como moléculas excitadas, íons e elétrons hidratados, radicais e intermediários reativos irão coexistir.

Reações químicas mediadas pela luz e que ocorrem em sistemas aquáticos naturais podem ser divididas arbitrariamente em duas categorias: orgânicas e inorgânicas. Alguns exemplos destes tipos de reações são mostrados nas tabelas I e II.

**Tabela I** - Fotorreações envolvendo compostos orgânicos (Zafiriou, 1983).

CROMÓFOROS	PRODUTOS OU EFEITOS	MEIO
DESCONHECIDO (sub. húmicas)	(1) fluorescência. (2) produção de oxigênio singlete. (3) redução de Fe(III). Consumo de O <sub>2</sub> , liberação de CO <sub>2</sub> . (4) liberação de P solúvel e reativo. (5) oxidação de cumeno via formação de radicais ROO· e OH·. (6) oxidação de grupos fenólicos a ArO e formação de espécies reduzidas, como e <sup>-</sup> <sub>aq</sub> ou O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ·. (7) formação de CO (8) Formação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , possivelmente via O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ·.	B A e B B B B A A A
VITAMINAS tiamina	perda de atividade de biomassa	A
AMINOÁCIDOS		A
triptofano	?	A
tirosina	?	A
lisina	?	A
histidina	?	A
metionina	sulfóxido de metionina	A
glicina	perda de carboxila, formação de NH <sub>3</sub> e HCOH	A

A - água marinha, B - água doce

**Tabela II** - Fotorreações envolvendo compostos inorgânicos (Zafiriou, 1983).

COMPOSTOS	PRODUTOS OU EFEITOS	MEIO
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2$	A
$\text{Cu}^{2+}$ (complexos)	$\text{NH}_3$ e $\text{HCOH}$	A
Fe-humatos	(1) perda de $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{CO}_2$ e $\text{O}_2$ (2) $\text{Fe}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$	B B
$\text{I}^-$	$\text{I} + \text{e}^-_{\text{aq}}$	A
$\text{NO}_2^-$	(1) $\text{NO} + \text{OH}\cdot$ (2) destruição de metionina	A A + $\text{NO}_2$
$\text{NO}_3^-$	perda de $\text{NO}_3^-$ e geração de vários produtos	A

A - água marinha, B - água doce

Apesar das inúmeras mudanças que a luz pode causar em parâmetros tais como potencial redox, no destino final de compostos naturais ou sintéticos e na produção primária, a fotoquímica ambiental ainda é um ramo da ciência novo e pouco explorado.

## I.2 - O PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM ÁGUAS NATURAIS

Dentre uma gama de substâncias normalmente produzidas por reações mediadas pela luz solar, o peróxido de hidrogênio merece uma atenção especial em função de sua relativa reatividade e de sua possível toxicidade à biota.

O peróxido de hidrogênio é um constituinte ubíquo na hidrosfera e tem sido determinado em vários de seus compartimentos, dentre eles águas marinhas, costeiras e oceânicas (Zika et alii, 1985; Szymczak e Waite, 1988), águas de rios e lagos (Cooper e Zika, 1983; Cooper et alii, 1989; Cooper e Lean, 1989), assim como em nuvens, em fase gasosa e aquosa (Zuo e Hoigné, 1992; Sakugawa et alii, 1990).

Em artigo recente, Faust (1994) ressalta a importância da presença de certos oxidantes na atmosfera, entre eles o  $H_2O_2$ , uma vez que estas substâncias podem atuar como reguladores dos ciclos geoquímicos, assim como na transformação e destino de certos poluentes, podendo afetar de maneira significativa a composição química da troposfera.

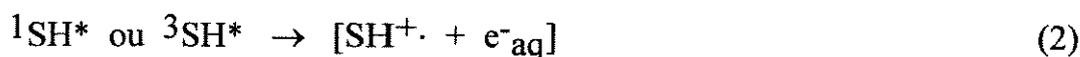
A produção e consumo do  $H_2O_2$  são, nos dias atuais, um importante pré-requisito para se avaliar sua distribuição em sistemas aquáticos naturais. Como um agente fortemente oxidante, o peróxido de hidrogênio pode alterar vários processos químicos e biológicos, atuando como um agente modelador nos ecossistemas biogeoquímicos (Zepp et alii, 1987).

A formação do peróxido de hidrogênio está normalmente associada a processos fotoquímicos e biológicos, assim como à reações químicas de óxido-redução (Cooper et alii, 1991).

Qualquer processo que envolva a transferência de elétrons em águas oxigenadas pode, potencialmente, levar à formação do  $H_2O_2$ . No entanto, esta ocorre principalmente quando a luz solar atinge compostos orgânicos dissolvidos, normalmente as substâncias húmicas. Isto resulta na formação de moléculas de substâncias húmicas altamente energéticas, que transferem sua energia para o oxigênio dissolvido, resultando finalmente na formação do  $H_2O_2$ .

Para que uma reação fotoquímica possa ocorrer, a luz necessita ser absorvida por uma molécula. O material predominantemente absorvente de luz em águas naturais é operacionalmente definido como matéria orgânica dissolvida ou carbono orgânico dissolvido, ou seja, basicamente as substâncias húmicas (Zepp e Cline, 1977; Zafiriou et alii, 1984). Estas substâncias constituem-se numa mistura complexa de pequenas e grandes moléculas (pesos moleculares variando de menos de 500 até mais de 100.000  $g.mol^{-1}$ ), com características alifáticas e aromáticas.

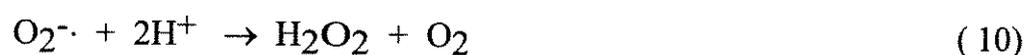
Um mecanismo generalizado para a formação fotoquímica do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a partir da absorção de luz pelas substâncias húmicas (SH), é apresentado a seguir:



As substâncias húmicas encontram-se normalmente no estado fundamental em águas naturais. Quando absorvem energia proveniente da luz, entretanto, passam para o estado excitado singlete ( ${}^1\text{SH}^*$ ). Através de processos não radiativos vão então para o estado excitado triplete ( ${}^3\text{SH}^*$ ). Em ambos os casos, os estados excitados singlete e triplete são mais energéticos que o estado fundamental e também mais reativos. Uma diferença entre os estados singlete e triplete é que o tempo de vida do segundo é muito maior que o do primeiro, portanto, este se apresenta mais disponível para reagir que o outro. Como resultado da transferência de energia, forma-se o complexo  $[\text{SH}^{\cdot+} + e^-_{\text{aq}}]$  (conhecido em inglês como "caged complex"), que finalmente se desproporciona gerando o elétron aquoso ( $e^-_{\text{aq}}$ ) (Choudhry, 1982; Zepp et alii, 1985; Simmons e Zepp, 1986; Frimmel et alii, 1987).

A maioria das moléculas existentes são encontradas em seu estado fundamental. A molécula de oxigênio é uma exceção na qual o estado eletrônico fundamental é um estado triplete ( ${}^3\text{O}_2$ ). Assim o  $\text{O}_2$  pode receber energia tanto do elétron aquoso ( $e^-_{\text{aq}}$ ), quanto do  ${}^3\text{SH}^{\cdot+}$ . Qualquer uma destas reações resulta na formação do íon superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), um ácido fraco com pKa igual a 4,8. Assim sendo, existe em soluções aquosas dependendo do pH destas.

O desproporcionamento ou desmutação (reação consigo próprio) do  $\text{O}_2^{\cdot-}$  ocorre gerando assim o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conforme as equações que seguem:



$\text{SH}^{\cdot+}$  e  $\text{SH}^{\cdot-}$  são o cátion e o ânion radicais das substâncias húmicas.  $\text{RNH}_2$  representa nitrogênio contido em compostos tais como aminoácidos com grupo funcional  $\text{NH}_2$ .

Embora detalhes de alguns dos mecanismos descritos anteriormente não tenham sido ainda confirmados, muitas destas etapas têm sido investigadas. Experimentos têm sido conduzidos de tal forma que comprovam as evidências de que o  $\text{O}_2^{\cdot-}$  desempenha um importante papel no processo global. Além disto, estudos realizados para se determinar a importância relativa da redução do  $\text{O}_2$  pelo elétron aquoso, ou a transferência direta de energia do estado excitado triplete das substâncias húmicas para o estado fundamental,  $\text{O}_2$ , também têm sido descritos. Uma terceira área, que estuda os efeitos das substâncias húmicas na equação (3), na formação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tem sido investigada mais intensamente (Zika, 1981; Zafiriou, 1983; Cooper e Herr, 1987).

Um outro aspecto importante é que o peróxido de hidrogênio está associado com o metabolismo em microorganismos aeróbicos e algas. Portanto, é esperado que processos biológicos possam resultar na formação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em águas naturais (Stevens et alii, 1973; Palenik e Morel, 1988; Roncel et alii, 1989). Sistemas enzimáticos extracelulares (por exemplo L-aminoácido oxidase) têm sido identificados em fitoplânctons por serem empregados na oxidação de aminoácidos à amônia, posteriormente empregada pelo próprio microorganismo. Outro produto de reação é o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Bors et alii, 1974; Sies, 1986; Cadenas, 1988;). Assim sendo, acredita-se que estes processos possam contribuir

com quantidades significativas de peróxido de hidrogênio em ambientes aquáticos, principalmente abaixo de profundidades nas quais os processos fotoquímicos sejam mais intensos, estes últimos reconhecidamente mais importantes do que os processos biológicos, especialmente em águas superficiais.

Palenik et alii (1987) observaram que o fitoplâncton marinho *Hymenomonas carterae* produz  $H_2O_2$  a uma taxa entre 1 e  $2 \times 10^{-14}$  mol.cel<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, sob condições de laboratório. Mais do que isto, coletaram evidências de tratar-se de um processo bioquímico, uma vez que na presença dos aminoácidos L-glutamato e L-glutamina, e não de seus isômeros D, houve um aumento de 55% na produção de  $H_2O_2$ . Os autores também verificaram, através da redução com ferricitocromo C, que o *H. carterae* não produz peróxido de hidrogênio em função da geração extracelular do íon superóxido.

Uma terceira fonte de  $H_2O_2$  é atribuída às reações redox. Um exemplo destes processos é a oxidação da matéria orgânica dissolvida por íons Cu(II), que contribuem para a posterior formação do íon superóxido, como mostram as equações abaixo (Jardim et alii, 1986):



Mecanismo semelhante também ocorre com o par Fe(II)/Fe(III) (Miles e Brezonik, 1981).

Dada a importância que apresenta para os ecossistemas aquáticos, vários autores têm determinado os níveis de peróxido de hidrogênio fotogerados em águas naturais das mais diversas procedências, como por exemplo águas oceânicas, continentais e estuarinas.

Investigando a fotogeração de peróxido de hidrogênio em águas naturais, Draper e Crosby (1983) encontraram, após exposição à luz solar, concentrações na faixa de 1,5 a 6,8  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , quantificadas através do método da oxidação catalítica do cristal violeta

(Mottola et alii, 1970). Em amostras de ambientes altamente eutrofizados, provenientes de lagoas de estabilização, a produção foi superior a  $30 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Nestes casos, os autores observaram um decréscimo na coloração verde característica destas soluções, atribuída aos possíveis efeitos tóxicos do oxidante ao fitoplâncton. Além de águas naturais, foi também investigada a fotoprodução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em soluções contendo triptofano, ácido húmico, tirosina, fenóis e anilinas substituídas, sugerindo que vários compostos podem atuar como fonte de peróxido de hidrogênio em águas naturais.

Zika et alii (1985) investigaram as variações temporal e espacial de peróxido de hidrogênio nas águas do Golfo do México. As medidas foram feitas em diferentes locais, como por exemplo em estações oceânicas oligotróficas e regiões costeiras com alta produtividade. A técnica analítica utilizada foi a de fluorescência (Zika e Saltzman, 1982). Perfis de profundidade exibiram concentrações máximas em águas superficiais, na faixa de  $0,05 - 0,25 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , decrescendo levemente com a profundidade. Concentrações em águas superficiais foram sempre superiores em regiões costeiras, onde as variações diárias foram também mais pronunciadas, fazendo crer que maiores concentrações de metais de transição e principalmente compostos orgânicos, diminuem o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tais resultados mostraram-se consistentes com a formação fotoquímica do peróxido de hidrogênio através da fotooxidação de matéria orgânica dissolvida. Com relação à contribuição biótica na geração do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , os autores não encontraram correlação entre a concentração desta espécie com os níveis de clorofila-a, um parâmetro normalmente associado à atividade biológica.

Em estudos realizados no Jacks Lake, localizado no norte do Canadá, Cooper e Lean (1989) investigaram a variação diárias na produção de peróxido de hidrogênio, empregando técnica da fluorescência (Cooper e Zika, 1983). Os autores encontraram evidências que sugerem o caráter fotoquímico envolvido no processo de geração do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As concentrações alcançaram valores entre  $200$  e  $400 \text{ nmol.L}^{-1}$  durante o final da

tarde de um dia ensolarado, decaindo para níveis inferiores a  $10 \text{ nmol.L}^{-1}$  durante a noite. A diminuição na concentração do peróxido de hidrogênio mostrou-se relacionada, neste caso, ao material particulado. Para uma amostra de água não filtrada, o  $t_{1/2}$  do peróxido de hidrogênio foi de 7,8 horas. Para a mesma amostra filtrada em membrana de  $1 \mu\text{m}$  de porosidade, o  $t_{1/2}$  resultou em 31 horas. Tais resultados indicam que provavelmente o picoplâncton, com tamanho entre  $0,2$  e  $2 \mu\text{m}$ , seja um dos maiores responsáveis biológicos pelo decaimento do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Além destes aspectos, os autores relatam que em amostras de água de chuva foram obtidos níveis de peróxido de hidrogênio de até  $34 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , o que contribui para um ligeiro aumento na concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em águas superficiais em períodos noturnos ou de pouca luminosidade.

Em outro trabalho, Cooper et alii (1988) estudaram a formação fotoquímica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em águas naturais expostas à luz solar. De acordo com os autores, a extensão com a qual as reações fotoquímicas ocorrem neste meio depende de inúmeros fatores, marcadamente a concentração de material fotorreativo, rendimento quântico, atenuação da luz com a profundidade e a intensidade da radiação solar incidente. Desta forma, foram determinadas taxas de acumulação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para diferentes amostras expostas à luz solar. Posteriormente, estas taxas de acumulação foram comparadas com outras obtidas através de um modelo fotoquímico desenvolvido com base em rendimentos quânticos, um dado muito utilizado em reações fotoquímicas, obtido conforme o exemplo que segue (Mill e Mabey, 1987):

Para uma reação de fotólise direta,



o rendimento quântico ( $\Phi$ ) é definido como:

$$\Phi = (d[B]/dt)/I_A \quad (14)$$

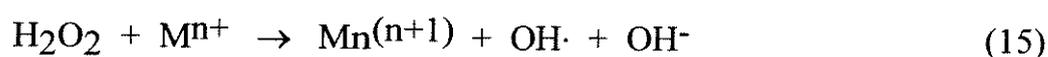
onde o numerador representa o número de moléculas, radicais ou íons de B formados e o denominador o número de quanta absorvidos pela espécie A.

Quanto à formação de peróxido de hidrogênio, ficou uma vez mais evidenciada a natureza fotoquímica do processo. Nota-se também que a taxa de acumulação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> relaciona-se diretamente com a concentração de substâncias orgânicas presentes no sistema. A velocidade de fotoacumulação foi medida para diversas amostras e variou entre 0,27 e 4,8 μmol.L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> em águas com teores de carbono orgânico dissolvido variando entre 0,53 e 18 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Rendimentos quânticos calculados para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decresceram com o aumento do comprimento de onda, de 10<sup>-3</sup> na região do ultra-violeta próximo para 10<sup>-6</sup> na faixa do visível. Os rendimentos quânticos foram empregados no modelo fotoquímico para o cálculo das velocidades de acumulação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que foram sempre concordantes com aqueles obtidos experimentalmente. As determinações do peróxido de hidrogênio também foram, neste caso, feitas através da técnica analítica da fluorescência (Cooper e Zika, 1983).

Com relação à perda ou consumo do peróxido de hidrogênio nos ambientes aquáticos, acredita-se que tanto a decomposição química quanto biológica sejam os processos mais importantes (Cooper e Zepp, 1990).

Como já foi mencionado anteriormente, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é um oxidante bastante poderoso, principalmente sob o ponto de vista termodinâmico (Korman et alii, 1988; Hoffmann et alii, 1994).

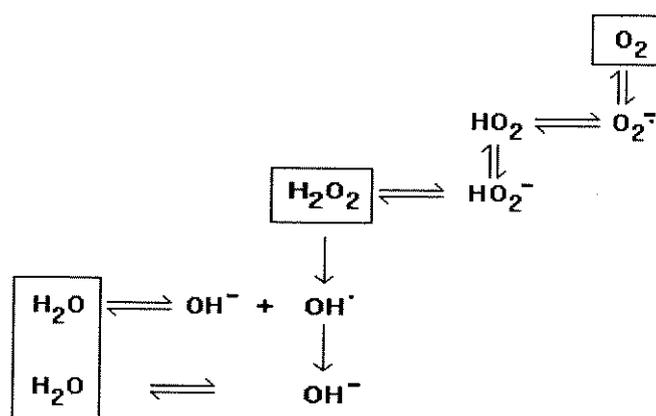
Uma reação geral que pode exemplificar o consumo do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é apresentada a seguir (Moffett e Zika, 1987b):



Estudos com os metais crômio, cobre e ferro, realizados em águas naturais, demonstraram que esta reação realmente ocorre. Entretanto, em função dos baixos teores

destes metais em águas marinhas, o processo em questão pode não ser significativo em águas superficiais, onde o peróxido de hidrogênio está presente em níveis mais elevados de concentração. Como estes níveis decrescem frequentemente com a profundidade, é possível que a importância relativa deste processo possa aumentar sob estas condições. Em água doce as reações entre metais e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  não têm sido estudadas, embora a formação de Fe(II) a partir de Fe(III) tenha sido observada em amostras expostas à luz solar (Cooper et alii, 1991).

Em trabalho recente, Moffett e Zafiriou (1990) investigaram as etapas de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tentando inferir quando o mesmo atua como oxidante ou redutor. Empregaram  $^{18}\text{O}$  e análise por espectrometria de massa da razão isotópica  $^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ . Conforme mostra a figura 1, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é o intermediário mais estável no processo global de redução do  $\text{O}_2$  para  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 1.** Transferências de carga e próton na redução do  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ , mostrando os intermediários envolvidos.

No referido trabalho, os autores observaram que no escuro a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerava  $\text{O}_2$ , mas principalmente  $\text{H}_2\text{O}$ , evidenciando o caráter oxidante do peróxido

de hidrogênio. Além disto, coletaram evidências de que o consumo do  $H_2O_2$  se dá predominantemente por processos biológicos, ressaltando que entre 65% e 80% do decaimento ocorre em função da atividade da enzima catalase e 20% a 35% em função da peroxidase.

Outros autores estudaram a decomposição biológica do  $H_2O_2$  por algas verde-azuladas. Estudos de cinética de decomposição demonstraram que estas algas induziam a fotooxidação de anilinas substituídas em processos envolvendo a intermediação do  $H_2O_2$  (Zepp e alii, 1987).

Embora estabelecido que os processos bióticos sejam importantes no consumo do peróxido de hidrogênio em águas naturais, outras tantas variáveis podem afetar este processo. Estas variáveis devem incluir o número e tipo de organismos, assim como seu estado fisiológico, além de fatores tais como temperatura e a própria concentração do peróxido de hidrogênio. Desta forma, observa-se que muitos dos detalhes sobre o ciclo do  $H_2O_2$  nos sistemas aquáticos permanecem desconhecidos e, principalmente, não existem ainda na literatura dados disponíveis sobre a questão do impacto desta espécie nos ecossistemas aquáticos.

### **1.3 - A PRESENÇA DE METAIS EM AMBIENTES AQUÁTICOS**

O aporte de metais nos ambientes aquáticos tem crescido nos últimos anos, principalmente como consequência de atividades antrópicas. Espera-se, portanto, que numa matriz complexa como as águas naturais, os metais participem de maneira efetiva em processos físico-químicos e biológicos.

Em águas marinhas, por exemplo, a produção primária do fitoplâncton é limitada pela disponibilidade de determinados nutrientes. Em regiões onde existem altas concentrações de nutrientes e baixas concentrações de clorofila-a, a produção primária parece ser controlada por outros mecanismos. Embora controversa, a hipótese de que alguns metais, como por exemplo o ferro, sejam os nutrientes limitantes para a produção

primária, ressalta a importância da compreensão da química aquática dos metais (O'Sullivan et alii, 1991).

Portanto, a especiação dos metais influencia fortemente sua biodisponibilidade e é dependente de inúmeros processos, como por exemplo a complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos, adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, troca iônica e reações redox, além de fatores tais como o pH (Vuceta e Morgan, 1978). Assim sendo, a especiação dos metais controla, como consequência, sua toxicidade frente à biota (Allen et alii, 1980; Jardim et alii, 1984).

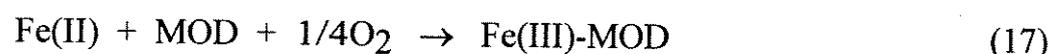
O principal responsável pelo transporte e remoção de metais nos ambientes aquáticos é o material particulado. No entanto, a extensão com a qual tal associação ocorre deve-se à complexação do metal com a matéria orgânica, fenômeno que pode ainda alterar as formas oxidadas e reduzidas do metal (Singer, 1977).

Com relação ao cobre, por exemplo, este elemento encontra-se predominantemente na forma de Cu(II) em ambientes aquáticos, sendo que a maior fração apresenta-se complexada por substâncias orgânicas de origem biológica. Uma fração significativa do metal, tanto em águas marinhas quanto doce, é adsorvida pelo material particulado em geral, sendo que o processo de sedimentação desta parcela do metal se constitui num mecanismo importante no seu transporte para regiões mais profundas dos corpos d'água (Hayase e Zepp, 1991).

Hoffman (1980) apresenta a importância de alguns metais que atuam como catalisadores em uma série de reações nos sistemas aquáticos naturais, tais como hidrólise, reações de óxido-redução e autooxidação.

Inúmeras evidências demonstram que muitos destes processos ocorrem fotoquimicamente, ou seja, são mediados pela luz, inclusive na presença de certos microorganismos (Madsen et alii, 1986). O par redox Fe(II)/Fe(III), por exemplo, participa da oxidação da matéria orgânica dissolvida (MOD) pelo oxigênio molecular

dissolvido, atuando como transferidor de elétrons. Este processo é acelerado na presença de luz, de acordo com as equações abaixo (Miles e Brezonik, 1981):



Waite e Morel (1984) mostram a importância da luz na dissolução de óxidos coloidais de ferro em águas naturais, em processos fotorredutivos acelerados pela presença de matéria orgânica de ocorrência natural.

Processos fotoquímicos mediados pela luz solar, que ocorrem em sistemas aquáticos, também têm sido responsáveis pela presença de espécies reduzidas de metais nestas águas. Sunda e Hutsman (1988) observaram a presença de Mn(II), fotogerado no Mar do Sargasso a partir da dissolução de óxidos de manganês. Kaczinski e Kleber (1993) relatam a fotoprodução de Cr(III) em águas de lagos situados na Carolina do Norte, EUA, sob condições oxidadas.

De acordo com Araki e Shiraishi (1986), a oxidação da D-frutose para D-eritrose, induzida fotoquimicamente, é catalisada por ferro e manganês num processo redox cíclico que envolve estes íons metálicos.

Moffett e Zika (1987a) verificaram que a luz solar tem grande influência na interconversão Cu(I)/Cu(II) em águas marinhas. A redução do Cu(II) complexado pode ocorrer via transferência de carga do ligante (L) para o metal, como segue:



Reações deste tipo, conhecidas como processos fotoquímicos primários, têm sido observadas para vários complexos de cobre, tanto para ligantes inorgânicos quanto orgânicos, como mostra a tabela III.

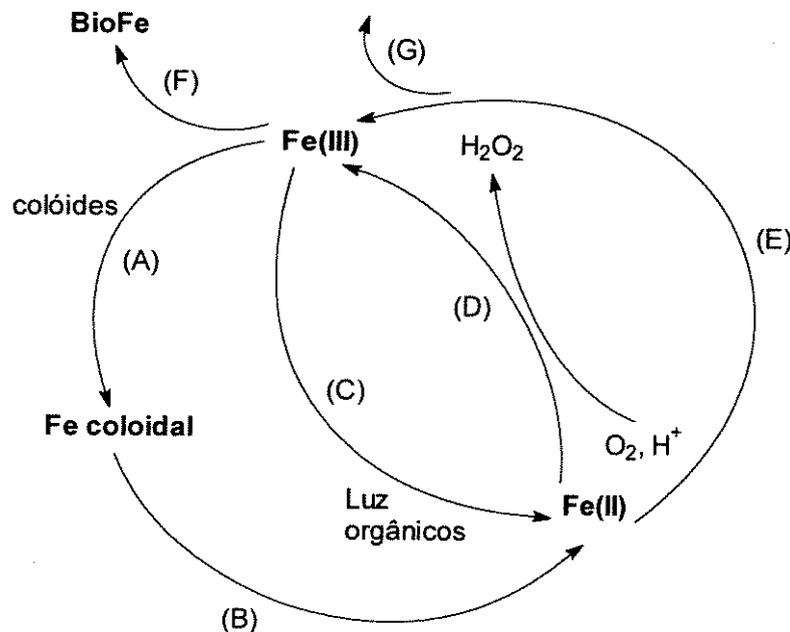
**Tabela III** - Complexos de cobre fotorreativos (Moffett e Zika, 1987a).

COMPLEXO	PRODUTOS DETECTADOS
$\text{CuCl}_x(2-x)$	$\text{Cl}_2^-$
$\text{CuOCOCH}_3^+$	$\text{Cu}^+$ , $\text{CH}_3\text{OH}$ , $\text{C}_2\text{H}_6$
$\text{Cu}(\text{malonato})_2^+$	$\text{CO}_2$
$\text{Cu}(\text{glutamato})_2^{2-}$	$\text{CO}_2$ , $\text{Cu}^+$
$\text{Cu}(\text{oxalato})_2^{2-}$	$\text{CO}_2$ , $\text{Cu}^+$
$\text{Cu}(\beta\text{-alanina})_2^{2-}$	$\text{CO}_2$ , $\text{Cu}^+$
$\text{Cu}(\text{glicina})_2^{2-}$	$\text{CO}_2$ , $\text{Cu}^+$
$\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$	$\text{NH}_3$ , $\text{CO}_2$ , $\text{Cu}_2\text{O}$
$\text{Cu}(\text{NTA})_2^{2-}$	$\text{CO}_2$ , $\text{Cu}^+$

Dados espectrais indicam que os complexos de Cu(II) com a matéria orgânica, isolados por ultrafiltração de águas marinhas, absorvem significativamente na região acima de 300 nm (Moffett e Zika, 1987a).

Johnson e colaboradores (1994) estudaram a fotoquímica do ferro em águas marinhas equatoriais do Oceano Pacífico. Dados descritos na literatura e os resultados obtidos no trabalho permitiram que os autores propusessem um modelo de distribuição para este metal em águas marinhas, conforme mostra a figura 2, sugerindo que reações

fotoquímicas possam ter um impacto bastante significativo na disponibilidade do ferro para o fitoplâncton marinho.

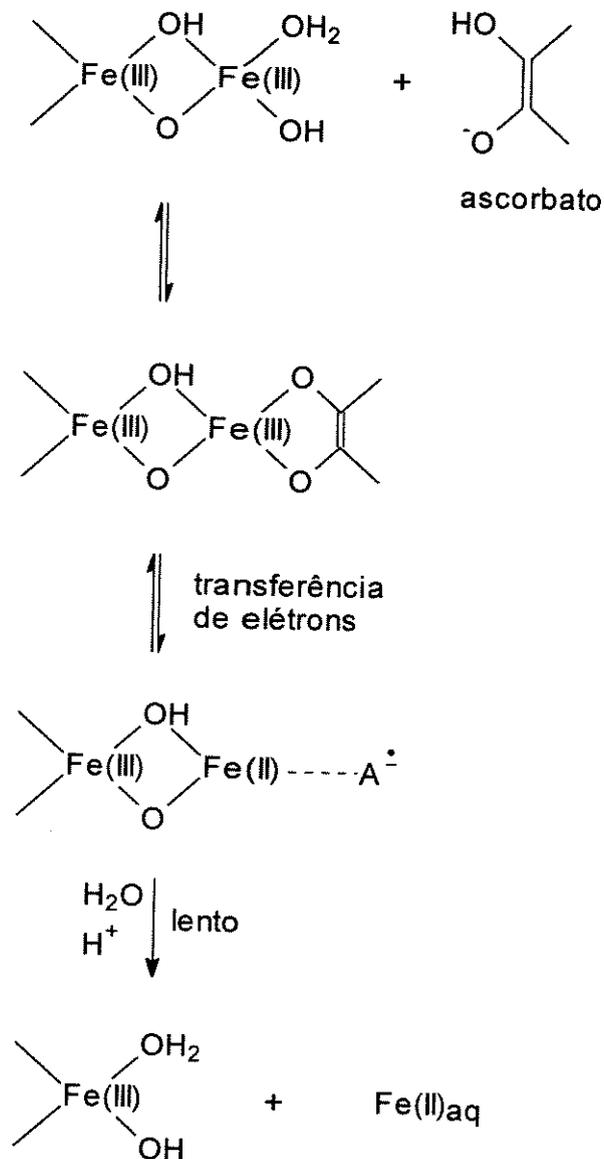


**Figura 2.** Modelo fotoquímico para a distribuição de ferro em águas marinhas.

De acordo com o esquema as três espécies principais do metal (Fe(III) e Fe(II) solúveis e Fe coloidal) participam de um total de 6 reações. Íons Fe(III) dissolvidos formam espécies coloidais (etapa A) e estas são fotorreduzidas para formar Fe(II) solúvel (etapa B). A formação de Fe(II) a partir do Fe(III) também pode ocorrer diretamente (etapa C). O Fe(II) fotogerado pode se reoxidar para Fe(III) pela reação com o oxigênio dissolvido (etapa D) ou pela reação com o peróxido de hidrogênio (etapa E). O esquema mostra ainda a incorporação biológica do Fe(III) (etapa F) e a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (etapa G).

Deve-se também levar em consideração que outros mecanismos, além da via fotoquímica, podem resultar na formação da espécie reduzida de ferro em águas naturais.

Sulzberger e colegas (1989), por exemplo, estudaram a dissolução de complexos do tipo Fe(III)-(hidr)óxidos em processos que resultam na geração de Fe(II). A figura 3 apresenta, de forma esquemática, uma das vias de geração desta espécie.



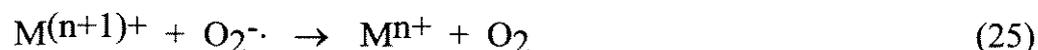
**Figura 3.** Esquema de mecanismo proposto para a geração de Fe(II) em águas naturais.

Reações de complexos metálicos com espécies geradas fotoquimicamente constituem-se em processos fotoquímicos secundários. Agentes como o  $O_2^{\cdot-}$ ,  $H_2O_2$  e radicais orgânicos são considerados muito importantes nestes processos, tanto em águas naturais como em águas atmosféricas (Faust e Zepp, 1993).

O peróxido de hidrogênio, por exemplo, pode atuar como oxidante ou redutor em reações com metais. Um mecanismo geral para a oxidação de metais pelo  $H_2O_2$  pode ser descrito da seguinte maneira:

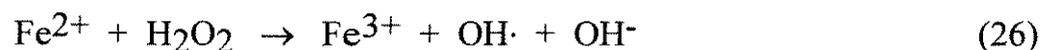


No caso da redução, o mecanismo proposto é o que segue:

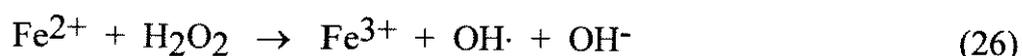
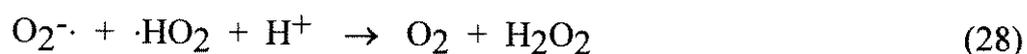


Para baixas concentrações de metais, acredita-se que as espécies  $OH\cdot$  e  $O_2^{\cdot-}$  formadas nas equações (20) e (24) possam reagir via outros mecanismos que não (21) e (25) (Moffett e Zika, 1987b).

Alguns destes mecanismos foram inicialmente propostos para processos que ocorrem em sistemas biológicos. Porém, são hoje relatados também para águas naturais. Talvez o mais citado destes processos seja a reação de Fenton (1894), estudada por diversos autores (Zepp et alii, 1992):



Um mecanismo similar ao proposto por Fenton é o da reação de Haber-Weiss (ver Aust et alii, 1985), onde é estabelecido o importante papel do radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) na redução de Fe(III):



Muitos autores têm lançado mão de tais mecanismos na fotodegradação de compostos orgânicos potencialmente tóxicos (COPT) presentes em água residuárias, como por exemplo o fenol, empregando  $TiO_2$ ,  $H_2O_2$  e Fe(III). Nestes casos o Fe(III) é reduzido pelo elétron fotogerado na superfície do catalisador ( $TiO_2$ ). Posteriormente o Fe(II) reage com o peróxido de hidrogênio como na reação de Fenton, para formar o radical hidroxila, espécie que apresenta elevada reatividade frente a compostos orgânicos (Okamoto et alii, 1985; Wei et alii, 1990; Sclafani et alii, 1991).

O processo descrito por Fenton também tem sido utilizado para aumentar o rendimento quântico em reações de hidroxilação de ácido benzóico por  $H_2O_2$ , onde compostos de Fe(III) atuam como catalisadores no processo (Sedlak et alii, 1989; Lunak et alii, 1989).

Embora a química aquática de alguns metais venha sendo bastante investigada nos últimos anos, em função de sua toxicidade frente a organismos aquáticos e possível papel limitante na produção primária sob determinadas condições, muitos aspectos relacionados à fotoquímica destes metais ainda permanecem desconhecidos.

#### I.4 - OBJETIVOS DA PESQUISA

A principal meta deste trabalho consiste em investigar certos processos fotoquímicos que ocorrem em águas naturais.

Dentre estes processos, são de maior interesse:

- a. Fotoprodução de peróxido de hidrogênio em águas naturais expostas à luz solar.
- b. Avaliação da produtividade primária do fitoplâncton sob estas condições.
- c. Estimativa do efeito do aumento na concentração do  $H_2O_2$  no balanço final do processo fotossintético.
- d. Estimativa da produção do peróxido de hidrogênio nas águas superficiais e profundas em função da intensidade de luz.
- e. Fotoprodução do peróxido de hidrogênio em águas naturais expostas à luz sob condições de laboratório.
- f. Influência do material particulado biótico e abiótico, matéria orgânica dissolvida e dos metais Cu(II), Fe(III) e Cd(II) na produção e consumo do  $H_2O_2$ .
- g. Estudar mecanismos envolvendo a redução/oxidação de metais em processos mediados pela luz e suas possíveis consequências frente a biota.

## **II - MATERIAIS E MÉTODOS**

### **II.1 - CONSTRUÇÃO DE UM FOTÔMETRO PORTÁTIL PARA DETERMINAÇÕES NO CAMPO**

#### **II.1.1 - INTRODUÇÃO**

Em função das características deste projeto, boa parte do trabalho de tese foi realizada no campo. Tal aspecto foi muito importante no sentido de nortear a escolha do método analítico a ser empregado na quantificação do peróxido de hidrogênio, tendo em vista, prioritariamente, a adequação do método às condições encontradas nas chamadas determinações "in situ". Estes fatores foram decisivos, motivando assim a construção do fotômetro portátil. Um equipamento simples, compacto, de baixo custo e relativa versatilidade, principalmente se levado em consideração o número de métodos fotométricos em que o mesmo pode ser utilizado.

Além destes aspectos, a crescente demanda por análises de interesse ambiental presenciada nos últimos anos, tem resultado num aumento da procura por equipamentos portáteis, que utilizem fontes de energia de baixa potência, para uso em determinações no campo.

Betteridge e colaboradores (1982) desenvolveram um instrumento onde empregaram um LED (diodo emissor de luz) como fonte de luz e um fototransistor como detector. Pasquini e Raimundo Jr (1984) empregaram, em lugar do fototransistor, um fotorresistor, uma vez que este último requer um tratamento menos complexo do sinal. Em ambos os casos, porém, os equipamentos construídos foram utilizados juntamente com a técnica de Análise por Injeção em Fluxo, onde o sinal de saída era posteriormente apresentado a um registrador potenciométrico.

Um equipamento compacto foi descrito por Matsuo e colaboradores (1989). O mesmo emprega um sistema de filtros acoplado à fonte de luz e um fotodiodo, em

conjunto com um amplificador como detector, sendo alimentado por quatro pilhas de 1,5 V.

A construção do fotômetro baseou-se no trabalho realizado por Pasquini e Raimundo Jr (1984). A principal modificação introduzida neste trabalho constituiu-se no emprego de um dispositivo analógico/digital (A/D) acoplado a um visor de cristal líquido de baixo consumo de energia, que é alimentado por uma bateria alcalina de 9 V, dispensando assim o uso do registrador. Outras modificações dizem respeito ao comprimento do caminho óptico da célula de detecção, neste caso de 5 cm, e da amostra ser introduzida na mesma pelo efeito gravitacional, tornando desnecessário, portanto, o uso da bomba peristáltica.

## **II.1.2 - PARTE EXPERIMENTAL**

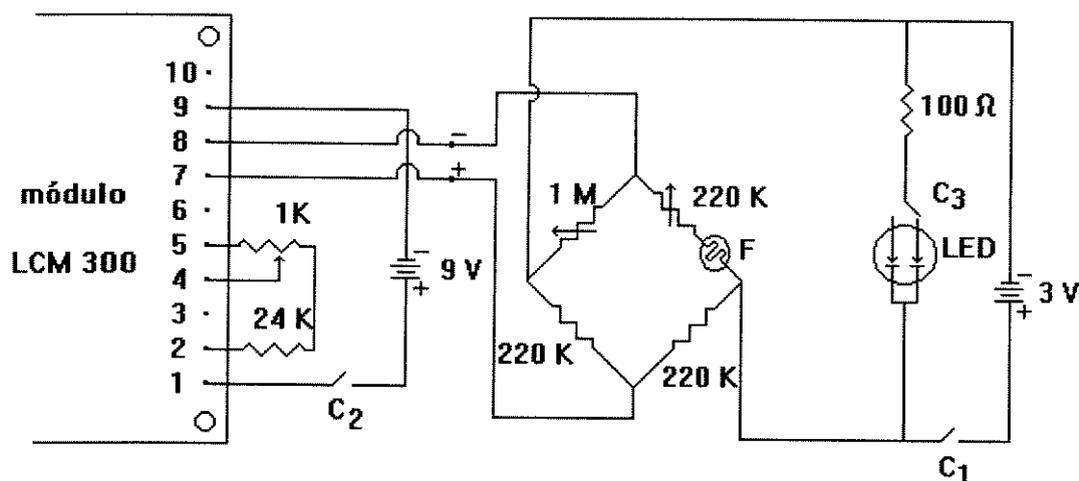
### **II.1.2.1 - MATERIAL**

- suporte para circuitos eletrônicos (1)
- suporte para duas pilhas grandes (1)
- bateria alcalina de 9 V (1)
- pilha alcalina grande (tamanho D) de 1,5 V (2)
- potenciômetro 220 K $\Omega$  (1)
- potenciômetro de fio 1 M $\Omega$  (1)
- potenciômetro de fio 1 K $\Omega$  (1)
- resistor 220 K $\Omega$  (2)
- resistor 100  $\Omega$  (1)
- resistor 24 K $\Omega$  (1)
- LED bicolor vermelho/verde ( $\lambda_{\text{max}} = 560$  ou 660 nm) (1)
- fotorresistor de sulfesseleneto de cádmio (1)

- módulo LCM 300 de visor de cristal líquido com conversor A/D baseado no circuito integrado NJU 7106 (1)
- chave liga/desliga com duas posições (3)
- placa de acrílico transparente
- tubo de Tygon de 0,25 cm de diâmetro interno (2)

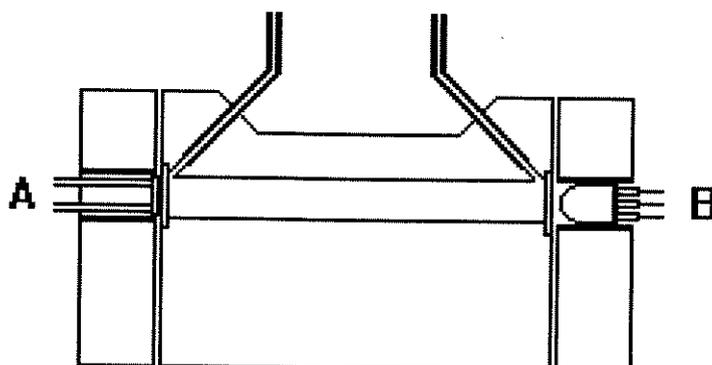
### II.1.2.2 - ESQUEMA DO EQUIPAMENTO

O fotômetro desenvolvido possui um sistema de detecção baseado em uma ponte de Wheatstone, sendo que um dos braços da mesma é um fotorresistor. O circuito é alimentado por duas pilhas de 1,5 V, responsáveis também pela alimentação do LED bicolor empregado como fonte de luz, conforme mostra a figura 4. As saídas da ponte encontram-se ligadas a um dispositivo A/D com visor de cristal líquido, alimentado por uma bateria de 9 V. O visor possui 3 1/2 dígitos indicando tensões de saída entre -199,9 e +199,9 V.



**Figura 4.** Esquema do circuito eletrônico da ponte de Wheatstone, da alimentação do LED e do módulo. F-fotorresistor. C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>-chaves liga/desliga.

A célula de detecção, mostrada na figura 5, com caminho óptico de 5 cm, foi construída em acrílico, utilizando-se janelas de quartzo.



**Figura 5.** Esquema da célula de detecção mostrando em detalhes o fotorresistor (A) e o LED (B).

### II.1.2.3 - SOLUÇÕES

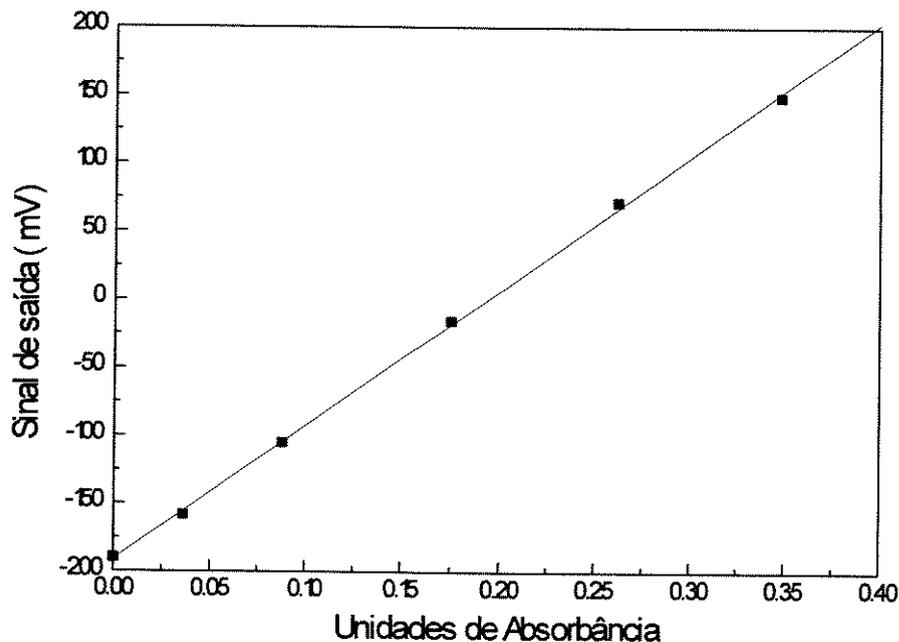
Foram utilizadas soluções do complexo de Cr(VI)-difenilcarbazida, com concentrações entre 10 e 100  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  de Cr(VI), para avaliação do equipamento. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico.

### II.1.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O equipamento construído teve sua performance comparada frente a um espectrofotômetro Micronal B-382-II utilizando cubeta de 5 cm de caminho óptico. Conforme pode ser verificado através da figura 6, o fotômetro apresentou resposta linear na faixa de concentração de Cr(VI) estudada. A reta de comparação apresentou uma equação do tipo  $y = (0,987 \pm 0,011)x - (0,191 \pm 0,002)$  com coeficiente de correlação igual a 0,9997.

A principal vantagem do equipamento apresentado é que o mesmo é bastante compacto e seu funcionamento dispensa o uso de energia elétrica, o que o torna bastante útil para trabalhos no campo, principalmente quando as análises necessitam ser realizadas "in situ", em virtude, por exemplo, da impossibilidade de preservação das amostras.

Deve-se salientar, também, que todos os componentes eletrônicos utilizados na construção do fotômetro foram facilmente adquiridos no mercado nacional a um custo bastante baixo.



**Figura 6.** Comparação do fotômetro contra o espectrofotômetro Micronal utilizando complexo Cr(VI)-difenilcarbazida para as soluções contendo 10, 25, 50, 75 e 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de Cr(VI).

## II.2 - FOTOPRODUÇÃO DE $\text{H}_2\text{O}_2$ NO LABORATÓRIO

As amostras foram irradiadas num reator de vidro de borossilicato construído de acordo com De Paoli e Rodrigues (1978) e apresentado na figura 7. Como fonte de

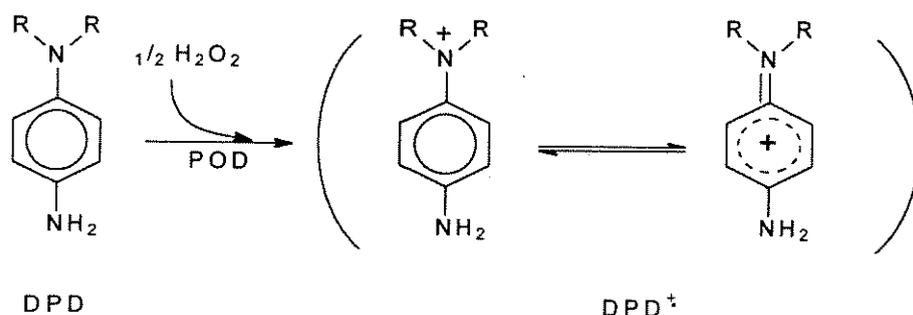
radiação artificial empregou-se uma lâmpada a vapor de mercúrio de média pressão, com o bulbo externo removido. A intensidade de luz que atinge a solução foi medida por um sensor, no comprimento de onda de 365 nm, oscilando entre 12 e 14 mW.cm<sup>-2</sup>.

Em intervalos de tempos pré-estabelecidos alíquotas eram retiradas com o auxílio de uma seringa para a determinação dos níveis de peróxido de hidrogênio.

As amostras irradiadas eram preparadas e deixadas sob agitação, no escuro, durante uma hora, antes do início de cada experimento. Para um estudo de intra-calibração laboratorial, os experimentos foram realizados três vezes para uma mesma amostra.

### II.3 - DETERMINAÇÃO FOTOMÉTRICA DO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

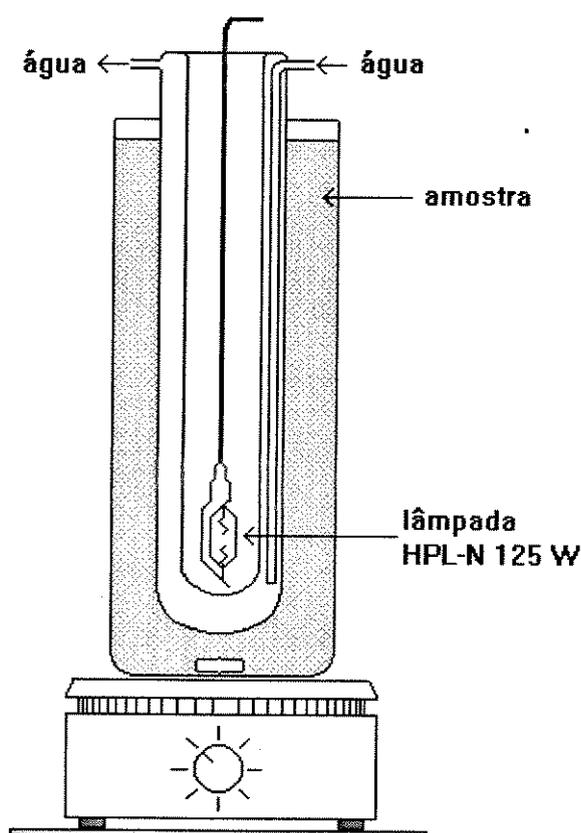
O método fotométrico baseia-se na oxidação do sulfato de N,N-dietil-*p*-feniletilenodiamônio (DPD), catalisada pelo peróxido de hidrogênio na presença da enzima peroxidase, conforme a equação abaixo:



O cátion radical é estabilizado por ressonância, formando uma espécie colorida estável (Traylor et alii, 1984; Bader et alii, 1988), que possui um máximo de absorção a 551 nm.

As determinações do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram realizadas de acordo com o seguinte procedimento: 20,0 mL da solução contendo o peróxido de hidrogênio (amostra e/ou padrões) eram colocados num bequer de 100 mL de capacidade, adicionando-se em

seguida 5,0 mL da solução de tampão fosfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Merck, na concentração  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), pH igual a 6,0. Em seguida eram adicionados 50  $\mu\text{L}$  da solução do reagente DPD (100 mg de DPD, Merck, dissolvidos em 10,0 mL de solução  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , estocados no escuro a  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) seguido imediatamente da adição de 50  $\mu\text{L}$  da solução de POD (3,22 mg da enzima peroxidase, Sigma,  $310 \text{ unidades.mg}^{-1}$  de sólido, dissolvidos em 10,0 mL de água destilada e estocada a  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A solução resultante era então transferida para uma cubeta de 5 cm de caminho óptico e sua absorbância registrada após 1 min da adição da enzima, num espectrofotômetro UV/Visível Micronal, modelo B 342-II.



**Figura 7.** Reator de fotólise utilizado no laboratório.

Para a quantificação do peróxido de hidrogênio foram construídas curvas de adição-padrão utilizando-se  $H_2O_2$ , 30% v/v, Merck, em soluções diluídas com água destilada até as concentrações requeridas, padronizadas permanganometricamente (Bassett, 1981). Quando utilizadas amostras de águas naturais, em alguns casos as mesmas foram filtradas em membranas Millipore de 0,45  $\mu m$  de porosidade.

#### **II.4 - DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO**

As determinações de carbono orgânico total foram feitas através do método da oxidação catalisada em altas temperaturas, empregando-se um Analisador de Carbono Total Shimadzu, modelo TOC 5000. Neste método a amostra é homogeneizada, diluída (se necessário) e uma microporção é injetada numa câmara de reação aquecida contendo um catalisador oxidativo, neste caso a platina adsorvida em óxido de alumínio. A água é vaporizada e o carbono orgânico é oxidado a  $CO_2$  e  $H_2O$ . O  $CO_2$  resultante da oxidação dos carbonos orgânico e inorgânico é transportado por um gás carregador e é quantificado por meio de um analisador no infravermelho não dispersivo. Como a medida refere-se a carbono total, o carbono inorgânico necessita ser medido separadamente. O carbono orgânico total é determinado por diferença.

O carbono inorgânico é medido injetando-se a amostra numa câmara de reação que contém pequenas esferas de quartzo recobertas com ácido fosfórico. Sob estas condições todo o carbono inorgânico é convertido a  $CO_2$  e quantificado de maneira semelhante a descrita anteriormente.

As medidas foram feitas empregando-se um padrão de carbono total de 10,0  $mgC.L^{-1}$  e de carbono inorgânico de 5,0  $mgC.L^{-1}$ . Todas as amostras contendo ácido húmico e material particulado (isolados e separadamente) foram centrifugadas por 10 minutos a uma rotação de 2000 rpm antes da realização das medidas.

## II.5 - DETERMINAÇÃO DE Cd(II) E Cu(II) POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

A voltametria de redissolução anódica (do inglês "anodic stripping voltametry" - ASV), tem como principal característica a quantificação de espécies eletroativas em solução. É fundamentalmente uma técnica de determinação de traços de metais.

A técnica consiste em aplicar um potencial suficientemente negativo para promover a eletrodeposição do metal no eletrodo de gota pendente de mercúrio. A fração eletrodepositada é composta principalmente pelo metal livre e pelos complexos eletroativos, orgânicos e inorgânicos, presentes na solução (aqui denominados  $Cd_e$  e  $Cu_e$ ).

A aplicação de uma varredura de potencial sobre o eletrodo, tornando-o mais positivo, promove a dissolução eletrolítica do metal depositado, ao atingir seu potencial de redução. A variação de corrente entre o eletrodo de trabalho e o de referência, devido à oxidação do metal eletrodepositado, é registrada em função da variação do potencial.

A corrente medida, quando o metal atinge seu potencial de redução, é proporcional à área do eletrodo, tempo de deposição e à concentração do metal em solução. Utilizando-se o mesmo tempo de deposição e o mesmo tamanho para as gotas de mercúrio, eliminam-se duas variáveis e os resultados obtidos tornam-se função exclusivamente da concentração.

As determinações foram realizadas empregando-se um equipamento composto por um Polarógrafo EG&G PAR, modelo 264-A, um eletrodo de gota estática de mercúrio EG&G PAR, modelo 303-A e um registrador do tipo X-Y EG&G PAR, modelo RE 0089.

As condições empregadas durante o procedimento de determinação dos metais por ASV baseou-se no trabalho de Gargioni (1991) e na investigação pessoal, visando adequar o equipamento às análises requeridas neste estudo. Os parâmetros utilizados na quantificação de  $Cd_e$  e  $Cu_e$  foram:

## VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

Modalidade	Pulso Diferencial (PD)
Eletrodo de trabalho	EGPM (gota pendente de Hg)
Eletrodo de referência	Ag/AgCl (saturado com KCl)
Eletrodo auxiliar	Pt
Área do eletrodo de Hg	$2,20 \pm 0,5 \text{ mm}^2$ (gota de tamanho médio)
Sensibilidade	500 nA a $10 \mu\text{A}$
Volume da célula	10 mL
Potencial de deposição	-0,90 V
Intervalo de varredura	-0,90 V a +0,20 V
Velocidade de varredura	$5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
Amplitude do pulso	50 mV
Tempo de deposição	90 s
Tempo de equilíbrio	30 s
Tempo de desaeração	480 s
Eletrólito de suporte	$\text{KNO}_3$ ou $\text{HNO}_3$ $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Soluções contendo  $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido húmico eram contaminadas com  $1,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dos metais Cd(II) e Cu(II). Estas soluções, após permanecerem uma hora sob agitação, no escuro, eram irradiadas durante 5 horas. Determinações simultâneas das espécies  $\text{Cd}_e$  e  $\text{Cu}_e$  foram realizadas em intervalos de tempo de uma hora. As espécies metálicas eletroativas também foram determinadas, em intervalos de 2,5 horas, numa solução denominada controle, que foi mantida no escuro.

As concentrações das espécies  $\text{Cd}_e$  e  $\text{Cu}_e$  foram calculadas a partir do voltamograma de uma solução que continha apenas os metais Cd(II) e Cu(II) na concentração de  $1,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , na ausência da matéria orgânica, ou seja, do ácido húmico.

## II.6 - DETERMINAÇÃO FOTOMÉTRICA DE Fe(II) E Fe<sub>TOTAL</sub> PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO DA FERROZINA

As determinações de Fe(II) e Fe<sub>total</sub> foram realizadas empregando-se o reagente colorimétrico Ferrozina (3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina, ácido  $\rho,\rho'$ -dissulfônico), Merck. O complexo Fe(II)-ferrozina apresenta um máximo de absorção a 562 nm (Stookey, 1970).

As determinações foram feitas de acordo com o seguinte procedimento: 20,0 mL da solução contendo Fe(II) eram colocados num béquer de 100 mL de capacidade, adicionando-se em seguida 5,0 mL da solução tampão acetato (HAc/Ac, na concentração de 1,0 mol.L<sup>-1</sup>), pH igual a 5,5. Em seguida, eram adicionados 0,5 mL de ferrozina (0,128 g dissolvidos em 25 mL de solução de HCl 6 mol.L<sup>-1</sup>). A solução resultante era então transferida para uma cubeta de 5 cm de caminho óptico e sua absorbância era registrada após 1 minuto da adição da ferrozina.

Soluções contaminadas com 1,0  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  de Fe(III), preparadas empregando-se uma solução estoque de Fe(III) eletrolítico à 100 mg.L<sup>-1</sup>, foram irradiadas por um período de 2 horas. As alíquotas da solução irradiada eram retiradas em intervalos de 15 minutos para as determinações das espécies de ferro.

Durante as determinações de Fe<sub>total</sub> todo o Fe(III) presente era reduzido a Fe(II) anteriormente à adição da ferrozina. Para tanto, adicionava-se à amostra 1,0 mL de uma solução de cloridrato de hidroxilamina (Aldrich) 5% (p/v). Em seguida a solução era aquecida em forno à microondas, Brastemp, modelo NE 7660B, por 1 minuto na potência média baixa (350 W).

Os resultados relativos à especiação do metal ferro são expressos, nesta etapa do trabalho, pela relação [Fe(II)/Fe<sub>total</sub>].

## II.7 - DETERMINAÇÃO DE Fe(II) POR PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM COLUNA SEP-PAK

Concentrações de Fe(II) fotogerado em água marinha foram determinadas através do método colorimétrico da ferrozina (FZ). Este reagente foi, no entanto, adsorvido em coluna cromatográfica do tipo Sep-Pak C<sub>18</sub> (Millipore) tratada inicialmente com 10 ml de metanol, 20 mL de água destilada, 5 mL de solução de NaCl 0,7 mol.L<sup>-1</sup>/NaHCO<sub>3</sub> 0,005 mol.L<sup>-1</sup> e finalmente com 2 mL da solução de FZ 4 mmol.L<sup>-1</sup>, conforme procedimento descrito por King et alii (1991). As amostras de água de mar coletadas em Itanhaém (SP) foram contaminadas com 1,0 µmol.L<sup>-1</sup> de Fe(III) e submetidas à irradiação por um período de 2 horas. Em intervalos de 20 minutos, alíquotas de 100 mL da amostra eram eluídas pela coluna Sep-Pak com o auxílio de uma bomba peristáltica Ismatec, modelo MS Reglo, com o Fe(II) sendo retido pela formação do complexo colorido Fe(II)-FZ. Posteriormente este complexo era extraído da coluna pela eluição de 25 mL de metanol e sua absorbância era registrada em 562 nm. De acordo com este procedimento o Fe(II) era pré-concentrado por um fator de 4 vezes em relação a amostra original.

As concentrações de Fe(II) foram determinadas via curvas de adição-padrão desta espécie construídas empregando-se uma solução padrão de Fe(II) a partir do sal Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (VETEC). Esta solução foi padronizada contra solução de dicromato de potássio (Bassett, 1981).

Deve-se salientar que as amostras de água marinha utilizadas nesta etapa do trabalho foram filtradas em membrana com 0,45 µm de porosidade, anteriormente à realização dos experimentos.

## II.8 - FOTOPRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E INCORPORAÇÃO DE CARBONO INORGÂNICO EM EXPERIMENTOS REALIZADOS "IN SITU"

As medidas foram realizadas em águas costeiras tropicais - Ubatuba - e águas estuarinas subtropicais - Cananéia - durante os meses de janeiro, fevereiro e julho de

1991. As amostras foram coletadas na superfície, em ambos os casos, com o auxílio de uma bomba peristáltica Flex-Flo, modelo A-1845-V-7H, para os experimentos de produção primária e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e em diferentes profundidades nas determinações dos perfis de concentração de peróxido de hidrogênio.

Para os experimentos de produção primária e produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, quatro frascos (quartzo, borossilicato, escuro e contaminado com Hg<sup>2+</sup>) foram incubados sob condições naturais (luz solar) durante 4 horas, em três níveis eufóticos diferentes (100%, 50% e 10% de penetração de luz para Cananéia e 100%, 75% e 50% para Ubatuba). Dois frascos foram inoculados com 10 µCi de Na<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>3</sub> para a determinação da produção primária, realizada no Instituto Oceanográfico da USP-SP.

Para os testes de toxicidade de peróxido de hidrogênio, os frascos foram inoculados com 20 µCi de Na<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>3</sub> sob condições simuladas de luz (350 µE.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) durante 4 horas. Estes frascos foram contaminados com 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 µmol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A radioatividade foi medida por espectrometria de cintilação líquida, de acordo com a técnica descrita por Aidar-Aragão et alii (1980). Clorofila-a foi determinada colorimetricamente de acordo com Strickland e Parsons (1968). O peróxido de hidrogênio foi determinado empregando-se o fotômetro portátil (Grassi et alii, 1991), baseado no método da oxidação catalítica do reagente (DPD), descrito anteriormente.

### III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### III.1 - FOTOPRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> SOB CONDIÇÕES DE LABORATÓRIO

Um dos objetivos deste trabalho é o de avaliar detalhadamente a influência de parâmetros tais como o material particulado em geral e matéria orgânica dissolvida na fotoprodução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para tanto, amostras de água destilada foram contaminadas com quantidades diferentes de um sedimento quimicamente caracterizado e de ácido húmico comercial. A proposta inicial era a de utilização de uma amostra de água natural, mas experimentos realizados com águas marinhas da região de Cananéia demonstraram que a preservação das mesmas em laboratório, necessária devido ao volume empregado em cada experimento (2 litros), não era possível.

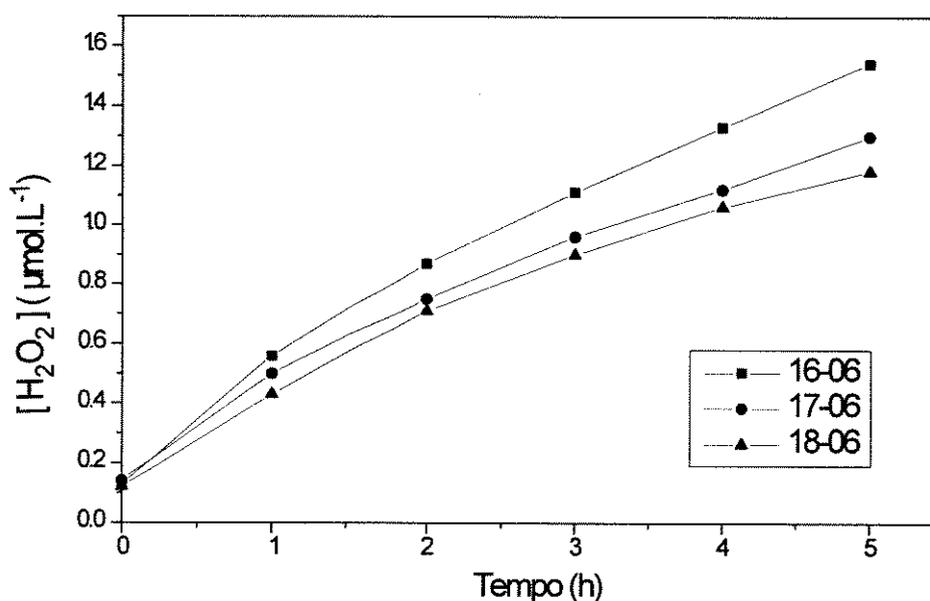
Amostras "in natura", mantidas sob refrigeração a 4 °C, submetidas à irradiação em experimentos realizados em três dias consecutivos (seguidos à coleta), apresentaram resultados sistematicamente menores para a produção de peróxido de hidrogênio, conforme mostra a figura 8.

Observou-se uma variação acentuada na produção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em virtude de alterações ocorridas na amostra. Enquanto a amostra preservada por 24 horas produziu 1,54 µmol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após 5 horas de exposição a luz, que corresponde normalmente ao período de maior intensidade de irradiação durante o dia naquela preservada por 72 horas a produção alcançou 1,18 µmol.L<sup>-1</sup>, durante o mesmo tempo de incubação, ou seja, uma diferença na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> da ordem de 24%.

Estes resultados apontam para a impossibilidade de preservação das mesmas. Tais fatores foram importantes no sentido de se escolher, nesta etapa do trabalho, a água destilada para o prosseguimento do mesmo, uma vez que problemas tais como estocagem e preservação de amostras foram eliminados.

Empregando água deionizada bidestilada, reddestilada na presença de KMnO<sub>4</sub> 0,05 mol.L<sup>-1</sup> e em pH maior que 12, Bader et alii (1988) quantificaram, após alguns dias de

estocagem,  $50 \pm 20 \text{ nmol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Kok e colaboradores (1986) referem-se a este processo como produção "intrínseca" de peróxido de hidrogênio.



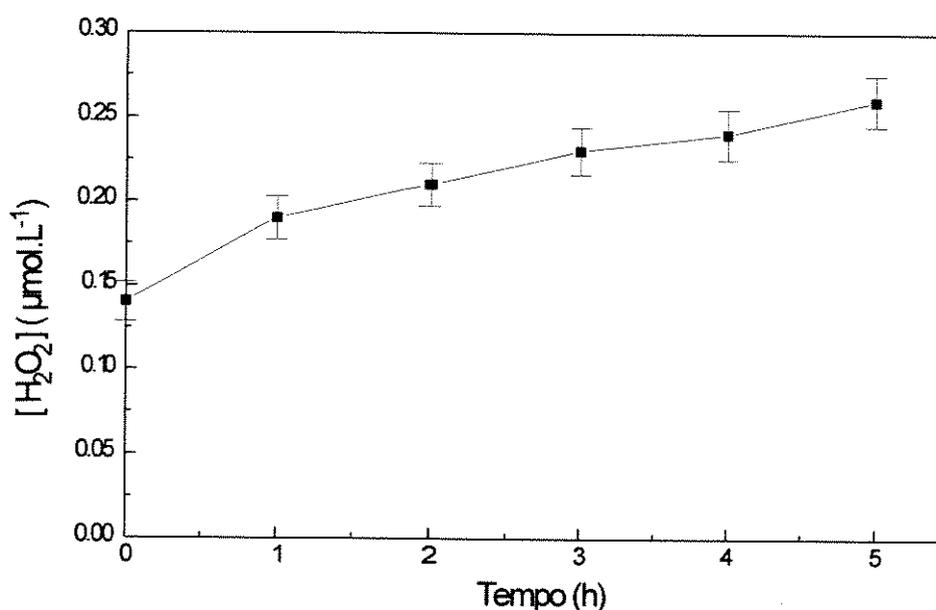
**Figura 8.** Amostra de água marinha da região de Cananéia submetida à fotólise em experimentos realizados em 3 dias consecutivos.

No início deste trabalho foram realizados testes empregando água destilada em sistema similar ao utilizado por Bader et alii (1988). No entanto, o mesmo apresentou-se inadequado uma vez que havia uma grande interferência no método de dosagem do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , provocada provavelmente pela presença de  $\text{MnO}_2$  na água destilada, o que inviabilizou seu uso.

Também realizaram-se ensaios com água desionizada mas esta sempre apresentou teores mais elevados de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quando comparados com aqueles obtidos utilizando-se água destilada, o que pode ser atribuído à contaminação pela matéria orgânica oriunda das resinas trocadoras.

Um purificador compacto (Water Progidy, da LABCONCO), disponível no laboratório, possui em seu sistema de purificação filtros para retenção da matéria orgânica. Após circular por resinas trocadoras e por este filtro, a água ainda passa por uma lâmpada UV para completa oxidação da matéria orgânica e eliminação de microorganismos. Devido a estas características a água produzida por este purificador apresenta teores residuais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais elevados que aqueles encontrados em água destilada de uso geral no laboratório. Baseado nestes aspectos é que foi feita a escolha da água destilada para o desenvolvimento do trabalho.

Portanto, o primeiro passo foi submeter a prova em branco (amostras de água destilada) à irradiação para que a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fosse avaliada. Este resultado é apresentado na figura 9. As barras representam os desvios padrão obtidos para as medidas.



**Figura 9.** Fotoprodução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água destilada.

Os resultados expressos nesta figura evidenciam que existe uma pequena produção de peróxido de hidrogênio,  $0,26 \mu\text{mol.L}^{-1}$  após 5 horas de fotólise, provavelmente em

função da presença de baixos teores de matéria orgânica dissolvida nesta água (Kok et alii, 1986).

Pode-se observar também que o grau de dispersão dos resultados, expressos pela média de três experimentos, é da ordem de 10%, atestando que a fotoprodução de  $H_2O_2$  nestes casos é reprodutível. É importante ressaltar que todas as determinações do  $H_2O_2$  foram feitas em triplicata.

Com relação ao sedimento empregado como material particulado, o mesmo é oriundo da lagoa do Taquaral (Campinas, SP). Foi coletado às margens do reservatório proveniente da dragagem da lagoa, em três pontos distintos, a uma profundidade de 20 cm, seco à temperatura ambiente e homogeneizado.

A tabela IV apresenta dados referentes às características do sedimento utilizado. A composição elementar do mesmo é mostrada na tabela V.

**Tabela IV** - Características físico-químicas do sedimento da lagoa do Taquaral.

pH	$6,48 \pm 1,10$
umidade (%)	$39,4 \pm 0,4$
matéria orgânica (%)	$18,2 \pm 0,3$

Inicialmente o material particulado foi empregado numa concentração de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  em água destilada. Sob estas condições não houve uma produção significativa de  $H_2O_2$  em relação aquela obtida para a água destilada.

Quando utilizado numa concentração de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$ , que se constitui num valor próximo a teores encontrados para as águas da região estuarina de Cananéia durante o

verão de 1991, o material particulado mostrou ter pouca influência na fotoprodução de  $H_2O_2$ , conforme mostra a figura 10.

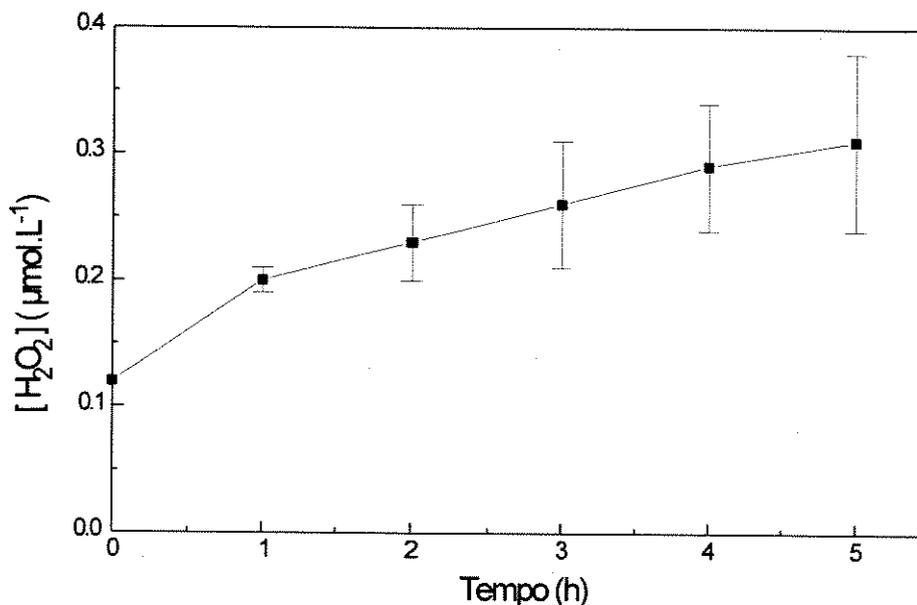
**Tabela V** - Composição elementar do sedimento da lagoa do Taquaral.

ELEMENTO	mg.kg <sup>-1</sup>
Cu	281 ± 15
Co	35,0 ± 1,2
Mn	347 ± 37
Pb	310 ± 25
Cd	5 ± 64
Al	90324 ± 16031
Fe	51564 ± 3183
Ca	1949 ± 265
Mg	1903 ± 193
Si	1489 ± 1818
Na	731 ± 187
K	3100 ± 305
P	1178 ± 103
N	218 ± 29
Ni	113 ± 83
Mo	ND (<0,1)
B	33,8 ± 7,6
Sn	367 ± 99
Sr	29,0 ± 6,5
Cr	224,5 ± 28,3
Ba	153,5 ± 24,3
Ti	12119 ± 166

ND = não detectado

É importante observar que o grau de dispersão obtido para as medidas referentes a 3 experimentos é relativamente grande, com estimativa de desvio-padrão máximo igual a 22,6%. Frente a contaminações da ordem de 10 e 60 mg.L<sup>-1</sup> de material particulado, os

resultados obtidos situam-se no mesmo intervalo de dispersão daqueles mostrados na figura 10, ou seja, após 5 horas de irradiação foram produzidos  $0,31 \pm 0,07 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



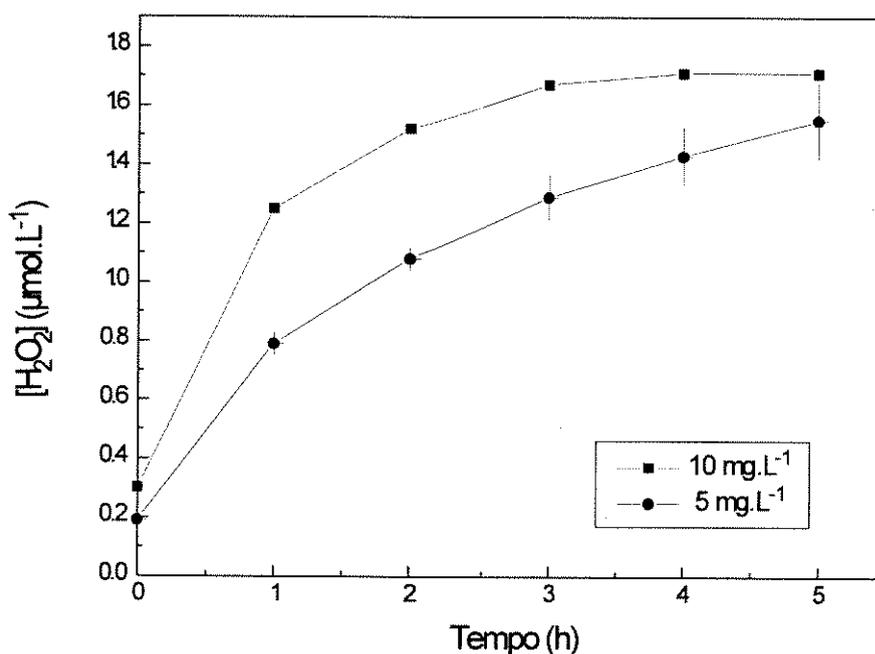
**Figura 10.** Influência do material particulado na fotoprodução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água destilada.

Tais resultados evidenciam a baixa influência do material particulado na fotogeração do peróxido de hidrogênio. Mais do que isto, demonstraram que os níveis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fotoproduzidos devem ser consequência da provável dissolução de substâncias tais como a matéria orgânica, presentes no sedimento.

Esta possibilidade foi testada realizando-se experimentos onde empregaram-se 5,0 e 10,0  $\text{mg.L}^{-1}$  de ácido húmico em água destilada. A figura 11 mostra resultados para experimentos de fotoprodução de peróxido de hidrogênio sob estas condições.

Para teores de ácido húmico de  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  os resultados obtidos efetivamente evidenciam a grande contribuição da fotooxidação da matéria orgânica no processo, pois  $1,55 \pm 0,13 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram gerados após 5 horas de irradiação.

Em soluções contendo  $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico observa-se que existe um aumento na produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em função do tempo de irradiação. Verifica-se, no entanto, uma estabilização nos níveis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fotogerados após a 3ª hora de fotólise. Como os fatores que limitam a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  neste meio, no caso a matéria orgânica dissolvida e o oxigênio dissolvido, estão presentes em grande excesso, acredita-se que este patamar seja resultado do sistema ter atingido um estado estacionário, onde as velocidades de produção e consumo do peróxido de hidrogênio se igualam.

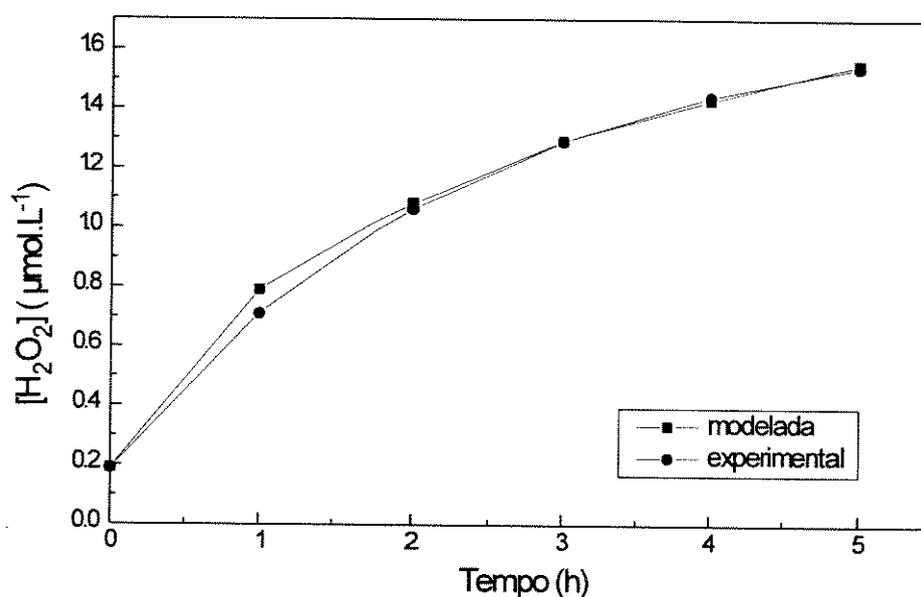


**Figura 11.** Influência da matéria orgânica dissolvida na fotoprodução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água destilada.

Isto demonstra que a geração do peróxido de hidrogênio em processos mediados pela luz deve ser encarada sob uma óptica predominantemente cinética, uma vez que tanto

a produção como o consumo desta espécie ocorrem de maneira concomitante em águas naturais. Os níveis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  quantificados resultam, portanto, de velocidades de acumulação desta espécie.

Dentro desta abordagem a figura 12 mostra o resultado de um tratamento matemático numa tentativa de se estabelecer a cinética da fotoprodução do peróxido de hidrogênio para uma solução contendo  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico.



**Figura 12.** Velocidade de acumulação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em solução de ácido húmico  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

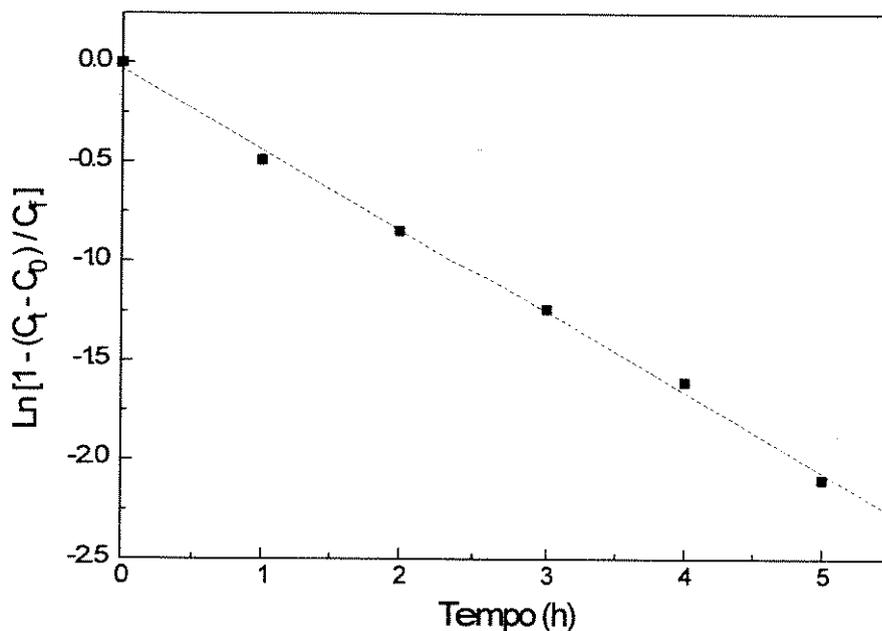
Este processo pode ser descrito por uma equação do tipo:

$$C_t = C_0 + C_f(1 - e^{-kt}) \quad (29)$$

onde  $C_t$  corresponde a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  num determinado tempo  $t$ ,  $C_0$  é igual a concentração basal desta espécie,  $C_f$  é a concentração máxima observada para o peróxido

de hidrogênio e  $k$  corresponde a constante de velocidade do processo, dentro das condições descritas acima. Conforme pode ser observado na figura 12, há uma concordância bastante grande entre as curvas experimental e a modelada, o que mostra que a equação acima descreve com precisão o processo em questão.

Construindo-se um gráfico de  $\ln[1-(C_t-C_0)/C_f]$  em função do tempo de exposição se obtém uma função do tipo  $Y = aX + b$ , onde o coeficiente angular da mesma representa o valor de  $k$  na equação (29), que descreve a cinética do processo, o que pode ser observado na figura 13. Através deste diagrama pode-se sugerir a ordem de velocidade para a fotoprodução do peróxido de hidrogênio, que neste caso mostrou ser de pseudo-primeira ordem.



**Figura 13.** Linearização da equação da velocidade de produção do  $H_2O_2$ .

Derivando-se a equação (29) em função do tempo, é possível obter a velocidade de acumulação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para as soluções contendo 5,0 e 10,0  $\text{mg.L}^{-1}$  de ácido húmico os valores são 10,59 e 15,11  $\text{nmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , respectivamente.

Empregando amostras de águas naturais de diferentes procedências, expostas à luz solar, Cooper et alii (1988) determinaram velocidades de acumulação para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , através da construção de gráficos de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em função do fluxo de energia solar ( $0,4 \text{ W.m}^{-2}$  para a região espectral entre 295 e 385 nm), determinado experimentalmente. As velocidades de acumulação foram obtidas a partir da inclinação da curva no tempo zero, sendo iguais a 4,5; 9,83 e 26,7  $\text{nmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , por exemplo, para três diferentes amostras que continham teores de carbono orgânico total (COT) de 0,53; 0,93 e 2,9  $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivamente.

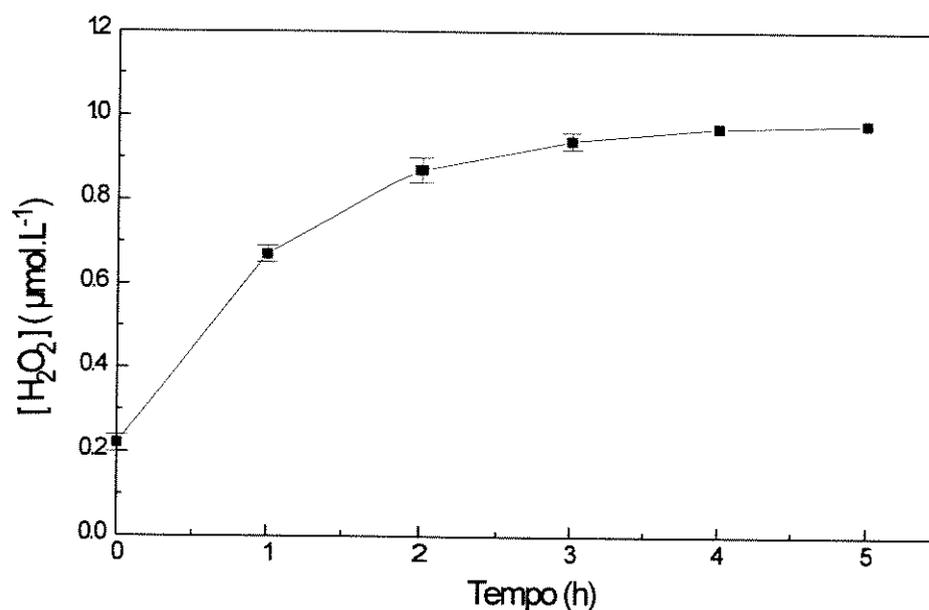
Uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com outros descritos na literatura permite concluir que embora as velocidades de acumulação tenham sido calculadas com base em diferentes parâmetros, os valores obtidos guardam em todos os casos uma relação direta para com a matéria orgânica dissolvida.

Esta relação também é observada no trabalho de Szymczak e Waite (1988). Trabalhando com águas estuarinas australianas, estes autores calcularam velocidades de acumulação para o peróxido de hidrogênio considerando parâmetros tais como a intensidade de radiação incidente, rendimento quântico, área, volume e comprimento do caminho óptico do sistema de fotólise empregado. Os valores obtidos, todavia, sempre estiveram relacionados aos níveis de matéria orgânica dissolvida presentes nas amostras estudadas. Amostras cujas absorvidades à 365 nm foram iguais a 0,0074; 0,014 e 0,039 forneceram velocidades de acumulação de 0,50; 0,80 e 1,85  $\text{nmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , respectivamente.

Deve-se deixar claro, no entanto, que a equação (29) tem validade apenas para o sistema contendo ácido húmico empregado como fonte de matéria orgânica, uma vez que mantendo-se constantes parâmetros relacionados às características do reator de fotólise

utilizado (intensidade de radiação, área e volume do reator), a única variável responsável por qualquer alteração nos níveis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  quantificados seria a concentração de ácido húmico.

Ficou demonstrado, até esta etapa do trabalho, que o material particulado de origem abiótica não apresentava influência na produção do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pelo menos de maneira isolada. Numa amostra complexa como a de águas naturais, entretanto, espera-se que esta espécie possa atuar de forma indireta, provavelmente através de sua interação com outras substâncias presentes. Por esta razão, a geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi avaliada num sistema contendo  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  de sedimento e  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico. Os resultados obtidos são mostrados na figura 14.



**Figura 14.** Influência do material particulado e matéria orgânica dissolvida na fotoprodução do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água destilada.

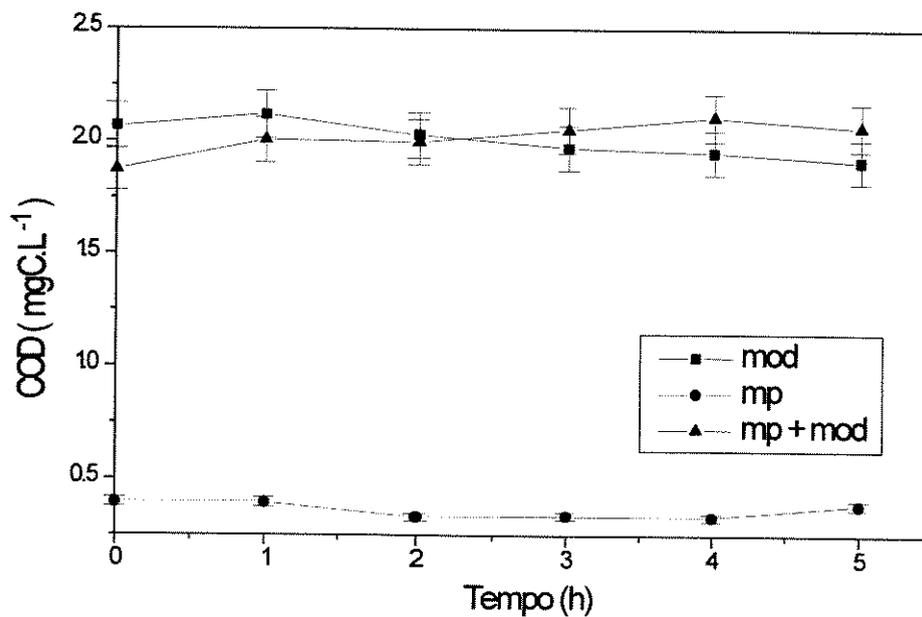
Através da figura 14 nota-se que a fotoprodução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  alcançou  $0,98 \mu\text{mol.L}^{-1}$  após 5 horas de fotólise. Embora esta produção tenha sido superior àquela observada

quando se empregou apenas o sedimento, verifica-se que foi inferior em aproximadamente 37% em relação àquela onde se utilizou apenas o ácido húmico, após o mesmo intervalo de tempo. Este fato pode ser explicado em função da adsorção da matéria orgânica pelo material particulado, o que implicaria numa diminuição nos níveis de matéria orgânica dissolvida na solução irradiada, ou ainda com base no provável aumento da velocidade de destruição de  $H_2O_2$  em virtude da presença do material particulado.

Estes resultados reforçam ainda mais a conclusão de que realmente o aspecto chave na fotoprodução do peróxido de hidrogênio em ambientes aquáticos é a fotooxidação da matéria orgânica dissolvida.

A possibilidade da ocorrência de interação entre a matéria orgânica dissolvida e o material particulado foi investigada através da realização de experimentos onde se avaliou o comportamento do carbono orgânico dissolvido (COD) durante o período de irradiação. Soluções contendo  $30,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de sedimento e  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico, isoladamente e em conjunto, foram submetidas à fotólise e os níveis de COD foram quantificados em intervalos de 1 hora. Deve-se salientar que todas as alíquotas retiradas do reator foram centrifugadas antes da determinação do COD.

Conforme pode ser observado na figura 15, a solução que continha apenas o sedimento apresentou níveis de COD da ordem de  $0,357 \text{ mgC.L}^{-1}$ , em média, enquanto que os níveis de COD na solução contendo apenas a matéria orgânica são de  $2,008 \text{ mgC.L}^{-1}$ . Finalmente, o teor médio de COD para a solução irradiada, que continha o sedimento e o ácido húmico, foi igual a  $2,017 \text{ mgC.L}^{-1}$ . Considerando-se que o valor esperado seria equivalente a soma das contribuições do ácido húmico e do sedimento, portanto de cerca de  $2,365 \text{ mgC.L}^{-1}$ , observa-se que existe uma diferença de 15% entre os níveis esperados e aqueles efetivamente observados quando a solução contém as duas espécies conjuntamente, o que confirma o fato de parte da matéria orgânica ser adsorvida pelo material particulado, justificando assim os níveis de concentração de  $H_2O_2$  observados na figura 14.



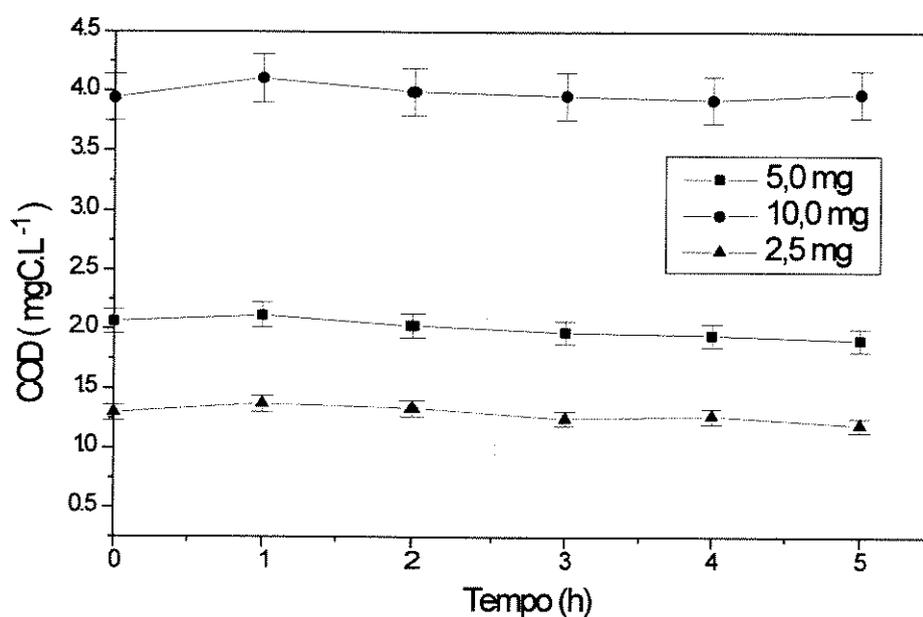
**Figura 15.** Comportamento do Carbono Orgânico Dissolvido frente a soluções contendo  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  de sedimento (MP) e  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico (MOD), isolados e conjuntamente, durante 5 h de fotólise.

Outra importante aplicação para a análise de carbono orgânico total diz respeito à possibilidade de monitorar a extensão do processo de fotooxidação da matéria orgânica dissolvida, durante o período de fotólise.

Vários autores têm estudado a fotodegradação de matéria orgânica dissolvida presente em águas naturais. Jardim e Campos (1988) mostram que compostos orgânicos de ocorrência natural, assim como o triptofano, podem ser facilmente degradados, tanto em condições naturais quanto sob condições simuladas, em laboratório. De Haan (1993) apresenta resultados relativos à fotodegradação de substâncias húmicas presentes em águas oligotróficas de um lago localizado na Holanda. Segundo este autor, as taxas diárias de fotodegradação, que variaram entre  $7,5$  e  $22 \text{ mgC.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$ , mostram-se muito similares em ordem de grandeza às taxas de incorporação de carbono pelas comunidades

de algas, evidenciando a importância do processo degradativo na geração de compostos orgânicos menos recalcitrantes.

Neste trabalho a extensão da fotooxidação da matéria orgânica foi estudada em soluções contendo 2,5; 5,0 e 10,0 mg.L<sup>-1</sup> de ácido húmico. Na figura 16 são apresentados os resultados relativos ao monitoramento dos níveis de carbono orgânico presentes nestas soluções, durante as 5 horas de realização dos experimentos.



**Figura 16.** Comportamento do Carbono Orgânico Dissolvido em soluções com diferentes concentrações de ácido húmico.

Inicialmente é possível verificar que cerca de 40% da massa do ácido húmico utilizado é composta por carbono. Nas soluções contendo 5,0 e 10,0 mg.L<sup>-1</sup> de ácido húmico não houve uma variação significativa nos níveis de carbono orgânico em função do tempo de irradiação. Apenas a solução contendo 2,5 mg.L<sup>-1</sup> de ácido húmico mostrou um comportamento distinto, onde após 5 horas de fotólise houve uma redução de cerca de 8% no teor de carbono orgânico, em relação ao tempo zero de irradiação.

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem, portanto, que o processo de fotooxidação não chega a provocar a mineralização da matéria orgânica, pelo menos nas condições em que os experimentos foram realizados. Talvez a fotodegradação ocorra apenas de tal maneira que compostos orgânicos de menor peso molecular sejam formados, conforme relata a literatura (Salonen e Vähätalo, 1994), o que não pode ser quantificado pelo método aqui utilizado.

Outra possibilidade indica que a fotoprodução do  $H_2O_2$  possa ocorrer sem que haja, necessariamente, a degradação da matéria orgânica, mostrando assim que esta atua muito possivelmente como um agente fotossensibilizante, apenas transferindo a energia luminosa absorvida, para outras espécies.

Além de fatores como o material particulado e a matéria orgânica dissolvida, avaliou-se a contribuição dos metais Fe(III), Cu(II) e Cd(II) na fotoprodução do peróxido de hidrogênio. Neste sentido foram realizados estudos preliminares sobre a possível influência dos mesmos no método fotométrico de determinação do  $H_2O_2$ .

Observou-se, por exemplo, que o Cd(II) não produz qualquer interferência no método de determinação de  $H_2O_2$  quando presente na faixa de concentração de 0,5 a 5,0  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ . Com relação ao Fe(III), este passa a exercer influência a partir da concentração de 1,0  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ . Quanto aos íons Cu(II), finalmente, estes se constituem em interferentes mesmo quando presentes em baixas concentrações, ou seja, 0,5  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ . Neste último caso, a interferência mostrou-se proporcional à concentração do metal.

Empregando-se edta numa relação estequiométrica 1:1 para com o metal, obteve-se uma redução da ordem de 50% na interferência produzida pelo Cu(II). Quando o mesmo complexante foi utilizado numa razão molar 2:1 em relação ao metal, além de aparentemente cessar a influência do cobre, produziu-se também uma inibição na atividade da enzima peroxidase.

Um segundo agente complexante, no caso o trietilenotetramina (trien), também foi empregado. O trien possui uma constante de formação de complexo com cobre ( $\text{Log } K_f = 20,40$ ) superior a do complexo deste metal com edta ( $\text{Log } K_f = 18,80$ ) (Gimenez, 1986).

Quando o trien foi utilizado numa razão molar 2:1 em relação ao metal, a interferência foi mascarada sem que houvesse inibição da atividade da enzima peroxidase. Portanto, este complexante foi empregado nos experimentos realizados na presença dos íons Cu(II).

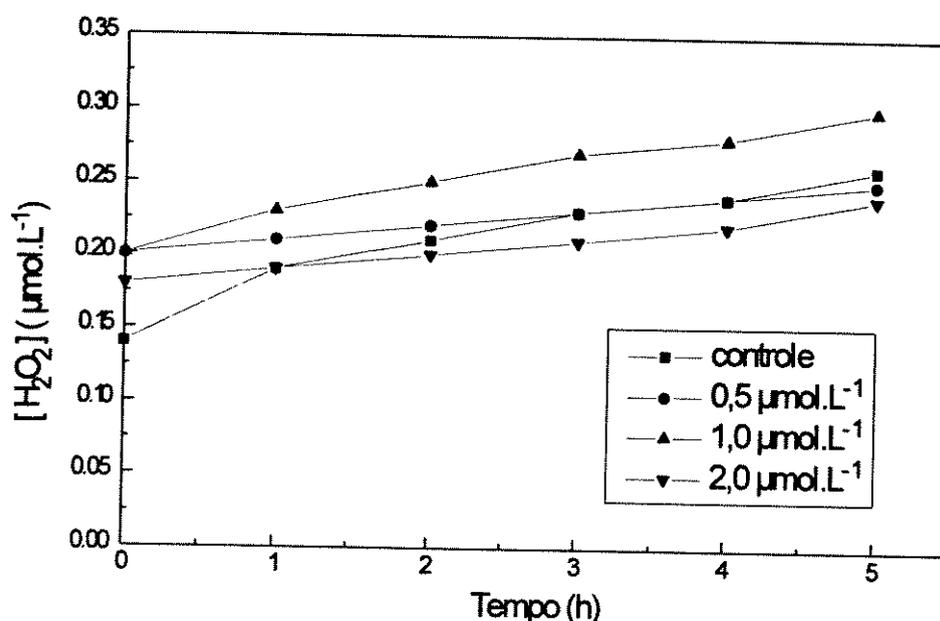
A influência dos metais Fe(III), Cu(II) e Cd(II) na fotoprodução de peróxido de hidrogênio foi inicialmente investigada irradiando-se soluções contendo estes metais (separadamente) nas concentrações 0,5; 1,0 e 2,0  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , durante um período de 5 horas. Os resultados obtidos são mostrados nas figuras 17, 18 e 19.

De maneira geral, as curvas de produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentaram-se bastante similares para os três metais estudados. Os metais Fe(III), Cu(II) e Cd(II) não parecem apresentar, por si só, alguma influência na fotoprodução de peróxido de hidrogênio.

Uma análise das figuras mostra que não houve, para os três metais estudados, um aumento na produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em relação à solução onde apenas a água destilada foi submetida à irradiação.

Para o caso das amostras contendo Fe(III), por exemplo, nota-se que as maiores concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram produzidas para a solução contendo 1,0  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  do metal, com um máximo igual a 0,30  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  após as 5 horas de fotólise, e não para aquela contaminada com 2,0  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  do metal.

Para as soluções contendo Cu(II), após as mesmas 5 horas de irradiação foram gerados entre 0,31 e 0,34  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , enquanto que para aquelas contendo Cd(II), o peróxido de hidrogênio fotogerado alcançou níveis entre 0,27 e 0,32  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  ao final do mesmo período de exposição a luz.

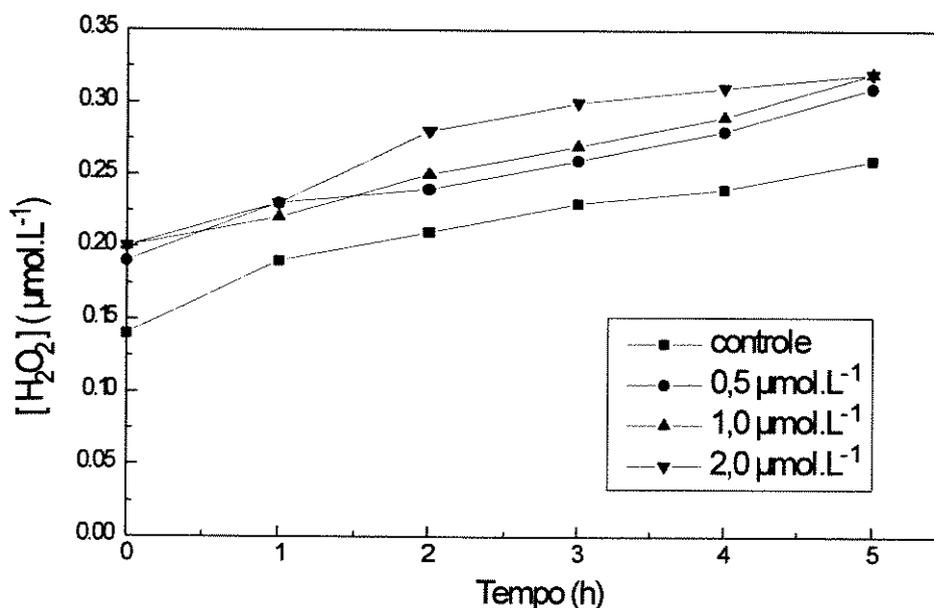


**Figura 17.** Influência da presença de íons  $\text{Fe(III)}$  na fotoprodução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água destilada.

Outro aspecto que merece atenção é que em todos os casos os experimentos foram realizados três vezes para cada concentração. Embora não apresentados nas figuras, os desvios-padrão que expressam as dispersões entre os resultados situaram-se sempre entre 10 e 15%, evidenciando que praticamente não há uma diferença estatisticamente significativa na produção de peróxido de hidrogênio entre as concentrações de metais estudadas.

Este conjunto de resultados indica que as variações observadas podem ser atribuídas aos diferentes teores de matéria orgânica dissolvida presentes na água destilada.

Uma vez que os metais não apresentaram, pelo menos de forma isolada, influência na fotoprodução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a etapa seguinte foi dedicada ao estudo da influência destes metais na presença da matéria orgânica dissolvida, ou seja, do ácido húmico.



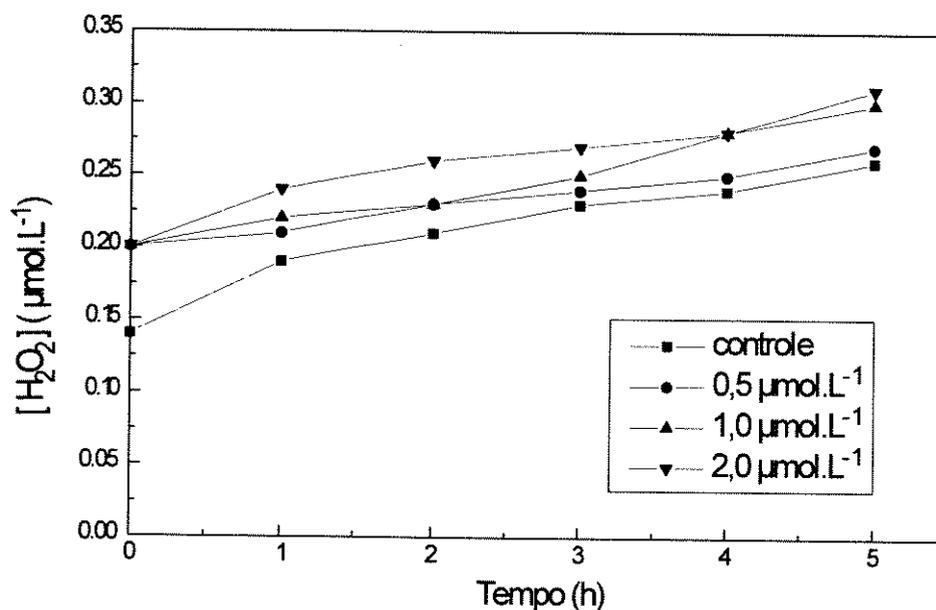
**Figura 18.** Influência da presença de íons Cu(II) na fotoprodução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em água destilada.

Desta forma, soluções contendo as mesmas concentrações dos metais Fe(III), Cu(II) e Cd(II) dos experimentos descritos anteriormente e 5,0 mg.L<sup>-1</sup> de ácido húmico, foram submetidas à irradiação.

Os resultados obtidos para a influência de Fe(III) na produção do peróxido de hidrogênio são apresentados na figura 20. Conforme mostra a figura, houve uma diminuição na produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função da presença de Fe(III), comparada com aquela observada para a solução que continha apenas a matéria orgânica dissolvida. Além disto, ocorreu um decréscimo na geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à medida que se aumentou a concentração do metal na solução.

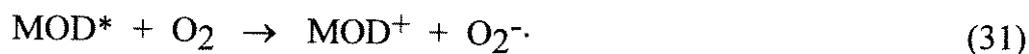
Para a solução contendo apenas 5,0 mg.L<sup>-1</sup> de ácido húmico, foram quantificados 1,55 µmol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao final de 5 horas de fotólise. Na presença de 0,5 µmol.L<sup>-1</sup> de Fe(III), foram produzidos 0,94 µmol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após o mesmo período. Para as

soluções contendo 1,0 e 2,0  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  do metal, quantificaram-se 0,76 e 0,57  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente, ao final das mesmas 5 horas de exposição à luz.

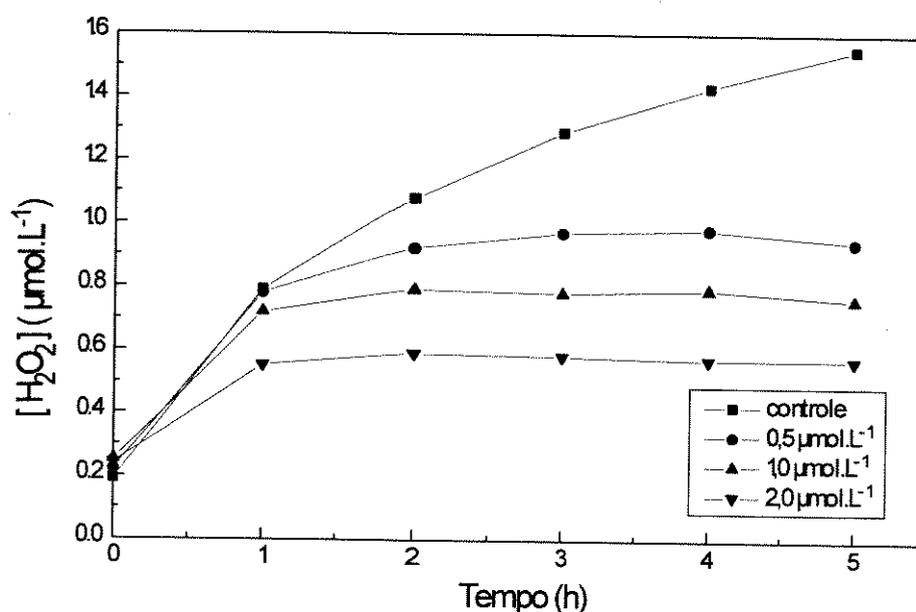


**Figura 19.** Influência da presença de íons  $\text{Cd(II)}$  na fotoprodução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água destilada.

Levando-se em consideração que o aspecto chave na fotoprodução do peróxido de hidrogênio é a fotooxidação da matéria orgânica dissolvida (Cooper e Zika, 1983; Draper e Crosby, 1983), de acordo com as equações:

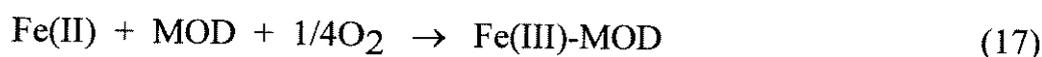


poder-se-ia supor que o ferro estaria sendo complexado pela matéria orgânica dissolvida, diminuindo assim a concentração disponível do substrato a ser fotooxidado.



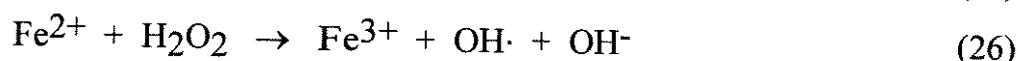
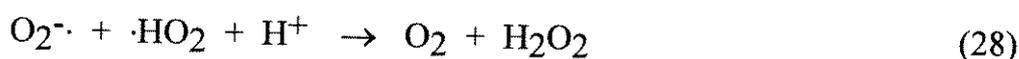
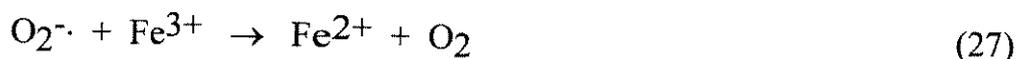
**Figura 20.** Influência de Fe(III) na fotoprodução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em solução contendo 5,0 mg.L<sup>-1</sup> de ácido húmico.

Miles e Brezonik (1981) observaram que a presença de Fe(III) em águas ricas em substâncias húmicas, ou seja, matéria orgânica dissolvida, provocava um "déficit" na concentração de oxigênio dissolvido. Estes autores comprovaram que este fato ocorria em função de um processo cíclico envolvendo a matéria orgânica e o ferro, conforme mostram as equações abaixo:



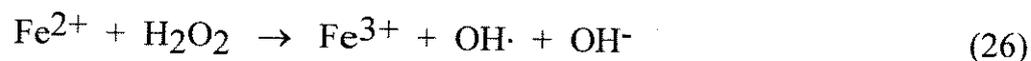
O processo acima é acelerado na presença de luz, evidenciando assim a participação dos complexos de ferro e matéria orgânica em reações fotoquímicas.

Há um segundo fator que também poderia contribuir para a redução na produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de Fe(III) em águas naturais. O mecanismo proposto por Haber-Weiss (Aust et alii, 1985), sugere que haja consumo do Fe(II) fotoproduzido, pelo radical superóxido, um precursor do peróxido de hidrogênio, conforme segue:



Descrito para sistemas biológicos, o mecanismo acima pode não ser favorecido em águas naturais principalmente tendo em vista a baixa solubilidade do Fe(III) nestas águas. Assim sendo, a contribuição deste processo não seria significativa, uma vez que se espera que a maior parte das espécies de Fe(III) em águas naturais esteja complexada pela matéria orgânica dissolvida ou ainda hidrolisada.

Um terceiro aspecto a ser considerado tem como base a reação de Fenton (1894), onde o peróxido de hidrogênio é consumido por íons Fe(II), de acordo com a equação abaixo:



Neste caso supõe-se que a presença de Fe(II) no meio ocorra em função de um processo fotoquímico primário similar ao proposto para o cobre nas equações (18) e (19) apresentadas na introdução desta tese, ou seja,



O processo de transferência de carga do ligante para o metal seria o responsável pela geração de íons Fe(II) na solução.

Moffett e Zika (1987b) estudaram a cinética de reação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com ferro e cobre em águas marinhas. Com base em dados relatados na literatura (Waite e Morel, 1984; Millero, 1985), calcularam constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para as reações de oxidação de Fe(II) e Cu(I) frente a O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nestas águas. As constantes de velocidade para estas reações estão na tabela VI.

**Tabela VI** - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a oxidação de Fe(II) e Cu(I) por O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em águas marinhas.

Equação	Constante de velocidade (s <sup>-1</sup> )
Fe(II) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → Fe(III) + OH <sup>-</sup> + OH·	k = 5,0 x 10 <sup>-3</sup>
Fe(II) + O <sub>2</sub> → Fe(III) + O <sub>2</sub> <sup>-·</sup>	k = 5,0 x 10 <sup>-3</sup> k = 2,2 x 10 <sup>-3</sup> k = 6,7 x 10 <sup>-4</sup> k = 5,8 x 10 <sup>-4</sup> k = 7,6 x 10 <sup>-4</sup>
Cu(I) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → Cu(II) + OH <sup>-</sup> + OH·	k = 1,0 x 10 <sup>-5</sup>
Cu(I) + O <sub>2</sub> → Cu(II) + O <sub>2</sub> <sup>-·</sup>	k = 7,8 x 10 <sup>-4</sup>

pH = 8,0; T = 25 °C; [O<sub>2</sub>] = 2,1 x 10<sup>-4</sup> M e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,0 x 10<sup>-7</sup> M

Segundo Stumm e Morgan (1981), a oxidação de Fe(II) pelo O<sub>2</sub> é proporcional a [OH<sup>-</sup>]<sup>2</sup> (eq. 35), decrescendo portanto, marcadamente com o pH.

$$-d[\text{Fe(II)}]/dt = k[\text{Fe(II)}][\text{OH}^-]^2 P_{\text{O}_2} \quad (35)$$

Por outro lado, com base na equação da reação de Fenton, observa-se que a oxidação de Fe(II) pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é proporcional a [OH<sup>-</sup>] e não [OH<sup>-</sup>]<sup>2</sup>. A comparação destes dados indica que a oxidação do Fe(II) pelo peróxido de hidrogênio é predominante sob as condições aqui descritas.

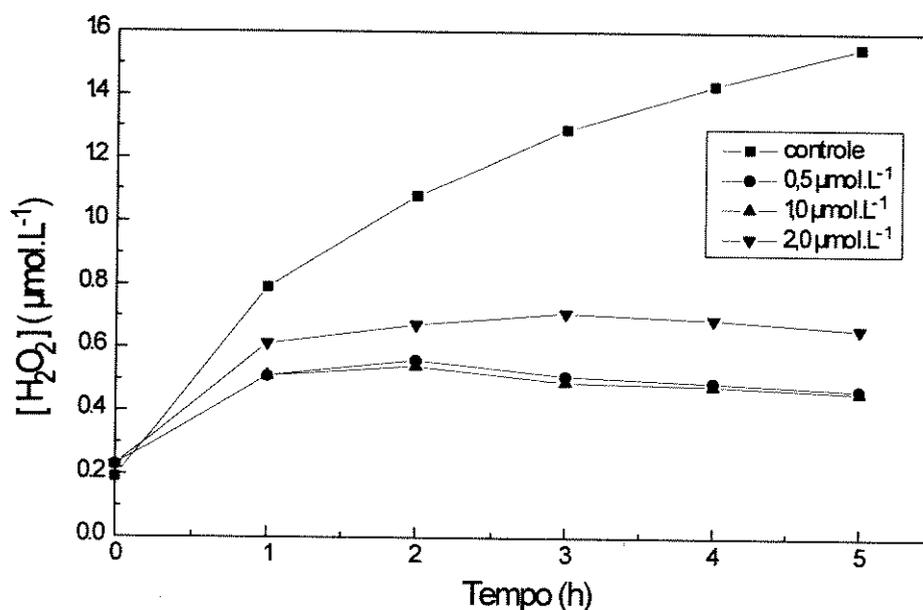
Com base nos aspectos que foram levantados, tudo indica portanto, que o Fe(III) complexado pela matéria orgânica dissolvida seria reduzido a Fe(II) por um processo fotoquímico. Esta espécie então poderia reagir com o peróxido de hidrogênio por um mecanismo semelhante ao proposto por Fenton, o que explicaria os resultados obtidos para a influência do Fe(III) na fotoprodução do peróxido de hidrogênio.

Com relação aos estudos realizados com o metal Cu(II), os resultados são apresentados na figura 21. De maneira similar aquela que ocorreu para o Fe(III), a presença de Cu(II) nas soluções contendo 5,0 mg.L<sup>-1</sup> de ácido húmico produziu uma diminuição nos níveis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotogerados para as concentrações de 0,5 e 1,0 μmol.L<sup>-1</sup> do metal. Ao contrário, no entanto, houve um pequeno acréscimo nos níveis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produzidos quando o Cu(II) foi empregado na concentração de 2,0 μmol.L<sup>-1</sup>.

Conforme mostra a figura 21, foram produzidos 0,48 e 0,46 μmol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para as soluções contendo respectivamente 0,5 e 1,0 μmol.L<sup>-1</sup> de Cu(II). Quanto a solução contendo 2,0 μmol.L<sup>-1</sup> do metal, foram gerados 0,66 μmol.L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio.

Os resultados aqui relatados demonstram que sob determinados aspectos existe uma provável semelhança no comportamento dos metais ferro e cobre.

De maneira semelhante aquela observada para os estudos realizados com o Fe(III), acredita-se que os complexos Cu(II)-MOD também sejam fotossensíveis, produzindo assim espécies reduzidas de cobre. No entanto, com base em dados constantes na literatura e apresentados nesta tese na tabela VI, a oxidação de Cu(I) pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é muito menos favorecida que aquela esperada para Fe(II).



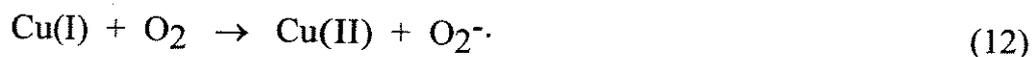
**Figura 21.** Influência de  $\text{Cu(II)}$  na fotoprodução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em solução contendo  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico.

Ainda de acordo com os dados da tabela VI, a oxidação pelo  $\text{O}_2$  parece predominante para o caso do cobre, uma vez que as constantes de velocidade para a oxidação de  $\text{Cu(I)}$  são  $7,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para o  $\text{O}_2$  e  $1,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  para  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o oxigênio dissolvido está presente em concentrações superiores ao peróxido de hidrogênio em pelo menos três ordens de magnitude em águas naturais.

Estes dados podem justificar, portanto, os resultados obtidos para o cobre, onde não haveria o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de maneira similar aquela descrita para o ferro, com base na reação de Fenton.

Além disto, o aumento nos níveis de peróxido de hidrogênio obtidos para a situação onde o cobre está presente na concentração mais elevada pode ser atribuído a um processo cíclico de redução do  $\text{Cu(II)}$  pela matéria orgânica, que é responsável pela

produção do radical superóxido, reconhecidamente um precursor do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Jardim et alii, 1986), de acordo com o seguinte mecanismo:



Este fato pode ser comprovado com base no que é descrito por Moffett e Zika (1987a), que observaram um aumento na razão  $[\text{Cu(II)}]_{\text{livre}}/[\text{Cu(II)}]_{\text{total}}$  em amostra de água marinha submetida à fotólise.

O aumento na concentração de Cu(II) pode ocorrer, neste caso, como consequência da fotodestruição do ligante e/ou complexo, envolvendo provavelmente um processo de transferência de carga do ligante para o metal. Estes fatores estariam contribuindo, finalmente, para a formação do peróxido de hidrogênio.

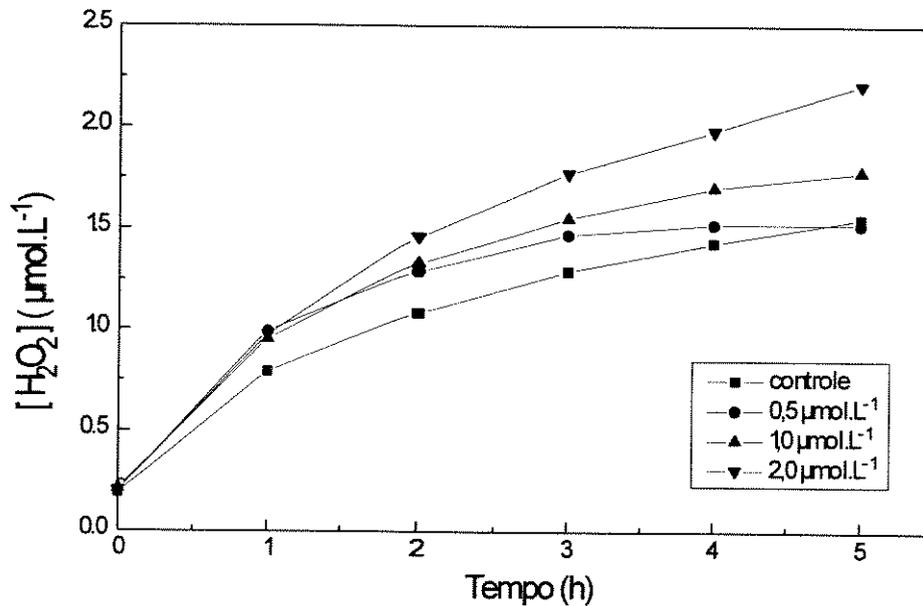
A figura 22 mostra os resultados obtidos na fotoprodução do peróxido de hidrogênio em presença de Cd(II).

Diferentemente daquilo que foi observado para os metais ferro e cobre, as soluções contendo Cd(II), que foram irradiadas, apresentaram, em pelo menos dois casos, níveis mais elevados de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em relação ao obtido para a que continha apenas 5,0 mg.L<sup>-1</sup> de ácido húmico.

Para as soluções contendo 0,5; 1,0 e 2,0 μmol.L<sup>-1</sup> de Cd(II), foram produzidos respectivamente 1,52; 1,78 e 2,12 μmol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O cádmio é, certamente, um perigoso poluente, constituindo-se num problema para a qualidade de águas devido às suas características de bioacumulação, persistência no meio ambiente, alta toxicidade e principalmente frente ao pouco conhecimento de seus mecanismos de reação (Jardim, 1983; Manahan, 1984).

Outro ponto a ser considerado é que a fotoquímica deste metal tem sido pouco explorada, sendo ainda bastante escassa a sua literatura. Os resultados aqui obtidos foram, no entanto, bastante distintos frente aqueles obtidos para os metais ferro e cobre.



**Figura 22.** Influência de  $\text{Cd(II)}$  na fotoprodução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em solução contendo  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico.

Estudando a fotodegradação de compostos orgânicos de ocorrência natural e de seus complexos com alguns metais, Jardim e Campos (1988) observaram que a presença de  $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $\text{Cd(II)}$  não produziu qualquer efeito no processo investigado. Este comportamento se deve principalmente a natureza fortemente redutora dos íons  $\text{Cd(II)}$ , cujo potencial de redução para o par  $\text{Cd(II)/Cd(0)}$  é igual  $-0,403 \text{ V}$ , bastante diferente daqueles observados para os pares  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  e  $\text{Cu(II)/Cu}^0$ , iguais a  $0,771 \text{ V}$  e  $0,337 \text{ V}$ , respectivamente (Christian, 1986).

Todos estes aspectos apontam para a necessidade de uma investigação posterior de maneira que a química aquática deste metal possa ser melhor compreendida, principalmente no que diz respeito a processos mediados pela luz.

### **III.2 - FOTOESPECIAÇÃO DOS METAIS COBRE, CÁDMIO E FERRO**

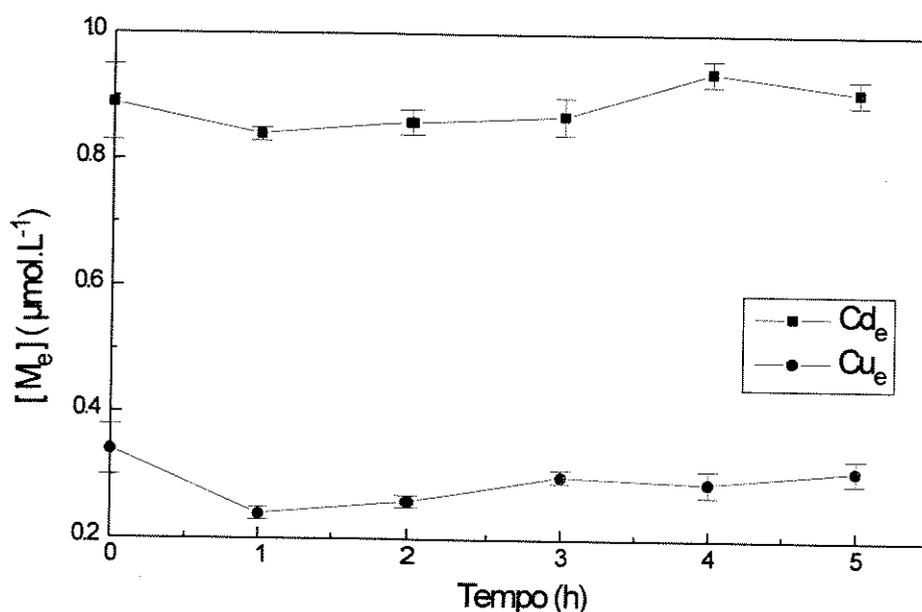
Uma importante aplicação da análise de especiação por voltametria de redissolução anódica é a determinação da "fração tóxica" de um metal numa amostra de água. A fração tóxica de um metal é definida como a fração da concentração total dissolvida de um metal que um organismo aquático reconhece como tóxica. A técnica de especiação ideal para a determinação da fração tóxica deve ser tal que envolva o uso de um ensaio no qual o metal a ser determinado possa reagir de maneira semelhante àquela que ele atua frente a uma membrana biológica. Esta situação exige o emprego de uma técnica analítica que seja adequada à análise de traços.

Em contraste com técnicas tais como a espectrometria de absorção atômica e de plasma induzido, que são capazes apenas de determinar a concentração total do metal em solução, a voltametria de redissolução anódica caracteriza-se como uma técnica que determina a porção lábil, ou eletroativa, do metal. Embora existam restrições quanto à sua aplicação, a voltametria de redissolução anódica se constitui na técnica cujos resultados mais se assemelham à fração tóxica de um metal e portanto ela tem sido bastante utilizada neste tipo de determinação (Florence, 1992).

Em virtude destas características, a voltametria de redissolução anódica foi empregada, neste trabalho, como o objetivo de monitorar as espécies eletroativas de cádmio e cobre, em solução, uma vez que de acordo com o que vem sendo postulado por diversos autores, o peróxido de hidrogênio fotogerado em águas naturais pode interagir com as espécies reduzidas de metais, produzidas a partir da absorção de luz pelos complexos metal-matéria orgânica dissolvida.

Como a técnica de ASV não se mostra adequada para estudos de especiação envolvendo o par Fe(II)/Fe(III), em virtude da insolubilidade deste metal na gota de mercúrio, empregou-se o método colorimétrico que faz uso da ferrozina na determinação das espécies Fe(II) e Fe<sub>total</sub> (Stookey, 1970).

A figura 23 apresenta os resultados obtidos quanto a fotogeração das espécies eletroativas Cd<sub>e</sub> e Cu<sub>e</sub>, para a solução que continha 5,0 mg.L<sup>-1</sup> de ácido húmico, contaminada com 1,0 μmol.L<sup>-1</sup> de cada um dos respectivos metais. As determinações realizadas por ASV foram feitas, nestes casos, empregando-se KNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte.



**Figura 23.** Fotogeração de Cu<sub>e</sub> e Cd<sub>e</sub> em solução contendo 1,0 μmol.L<sup>-1</sup> de Cu(II) e Cd(II) e 5,0 mg.L<sup>-1</sup> de ácido húmico. Determinação empregando ASV e KNO<sub>3</sub> como eletrólito de suporte.

Deve-se notar, inicialmente, que existe uma diferença bastante acentuada quanto à afinidade da matéria orgânica pelos metais estudados. Enquanto cerca de 70% do cobre

adicionado permanece complexado pelo ácido húmico, apenas 10% do cádmio permanece associado à matéria orgânica.

Conforme pode ser observado através da figura 23, tanto para os íons Cd(II) quanto para os íons Cu(II) houve um aumento nas concentrações das espécies eletroativas, em função do tempo de irradiação. Ao final de 5 horas ocorreu um aumento de cerca de 8% na concentração de  $Cd_e$  e 29% de  $Cu_e$ , em relação à concentração observada após uma hora de irradiação.

Nota-se, portanto, que a geração do cobre eletroativo foi muito superior àquela observada para o cádmio eletroativo, ao final do tempo de fotólise. Assim sendo, acredita-se que os mecanismos cíclicos propostos por Moffett e Zika (1987b) dificilmente seriam observados para este metal. Com relação ao cobre, no entanto, observa-se que o aumento na concentração da espécie eletroativa é bastante significativo.

É importante mencionar ainda que não houve uma variação significativa nas concentrações das espécies eletroativas dos metais na solução denominada controle, que permaneceu no escuro.

Os resultados obtidos neste experimento mostram-se concordantes com aqueles obtidos por Hayase e Zepp (1991). Estes autores estudaram a cinética de fotólise de vários complexos formados entre Cu(II)-amino ácidos ( $\beta$ -alanina, ácido L-aspártico, ácido L-glutâmico, glicina e histidina). Trabalhando em condições anóxicas, tanto sob luz solar quanto sob radiação monocromática (310 nm), observaram um aumento na produção de Cu(I), resultante da fotólise dos complexos  $CuL_2$ . Em condições óxicas, no entanto, obtiveram como resultado uma diminuição acentuada na produção de Cu(I), concomitante com um aumento na geração de Cu(II) livre, resultante provavelmente da oxidação da espécie reduzida tanto pelo  $O_2$  dissolvido, quanto pelo  $H_2O_2$  fotogerado. O Cu(I) foi determinado através da sua reação com batocuproína (Moffett et alii, 1985).

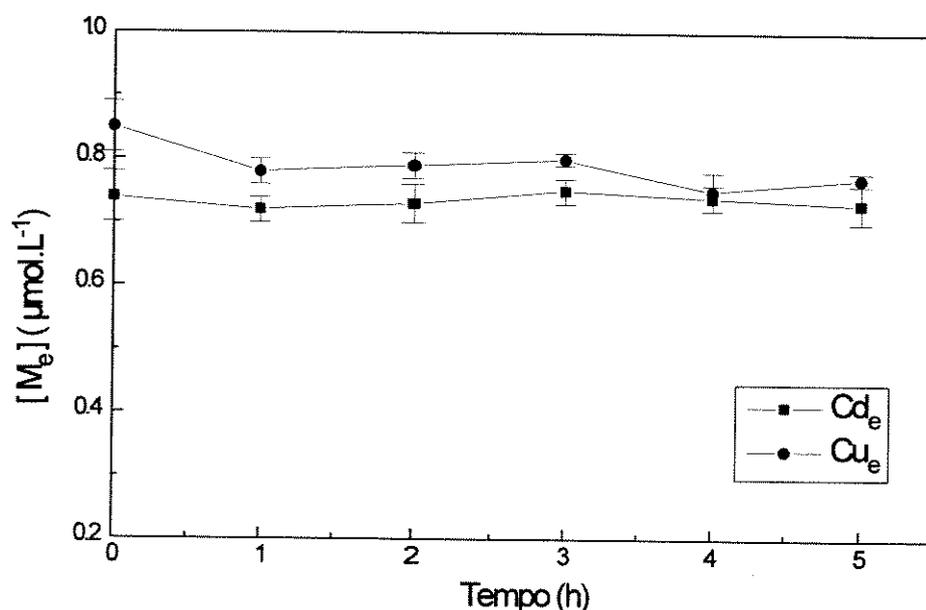
Embora os resultados obtidos nesta etapa do trabalho sejam satisfatórios, sob o ponto de vista analítico a determinação dos metais, principalmente do  $Cu_e$ , foi um tanto

prejudicada pela baixa resolução do pico polarográfico produzido por este metal. Quando se utiliza o  $\text{KNO}_3$  como eletrólito de suporte e em função da grande afinidade existente entre a matéria orgânica e o cobre, o pico referente a este metal apresenta-se com uma altura relativamente pequena, além de uma largura excessiva, o que pode prejudicar a confiabilidade do dado analítico.

Em virtude destas características decidiu-se realizar o mesmo experimento novamente, porém nas determinações por ASV o eletrólito  $\text{KNO}_3$  foi substituído por uma solução de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Os resultados obtidos nesta nova etapa são apresentados na figura 24. De acordo com o esperado, o pico produzido para o cobre eletroativo, principalmente, apresentou uma melhor resolução. No entanto, os resultados quanto a variação da fração eletroativa do metal mostraram-se bastante distintos em relação ao que havia sido obtido anteriormente.

Quando se emprega o  $\text{HNO}_3$  como eletrólito de suporte ocorre uma diminuição acentuada no pH da solução contida na célula polarográfica. Nestas condições de pH, o ácido húmico é protonado em quase sua totalidade, aumentando assim a fração do metal eletroativo na solução. Uma consequência deste fato é que as possíveis variações na fração eletroativa do metal, resultantes da interação da luz com o complexo  $\text{Cu(II)-MOD}$ , mostram-se praticamente negligíveis frente ao novo equilíbrio existente nas condições de pH em que a medida voltamétrica é realizada. Os valores referentes às concentrações dos metais eletroativos, principalmente do metal cobre, presentes nas soluções, ilustram claramente esta nova condição de equilíbrio. Se nas condições anteriores cerca de 70% do cobre permanecia complexado pela matéria orgânica, nesta nova situação apenas 20% do metal presente permanece associado a ela.



**Figura 24.** Fotogeração de  $Cu_e$  e  $Cd_e$  em solução contendo  $1,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $Cu(II)$  e  $Cd(II)$  e  $5,0 \text{mg.L}^{-1}$  de ácido húmico. Determinação empregando ASV e  $\text{HNO}_3$  como eletrólito de suporte.

O conhecimento do ciclo do ferro em ambientes aquáticos é de grande interesse, dada a sua influência nos ciclos biogeoquímicos de outras substâncias. Espécies contendo  $\text{Fe(III)}$  apresentam-se normalmente na forma de  $\text{Fe(III)}$ -(hidr)óxidos insolúveis enquanto que o  $\text{Fe(II)}$  possui uma maior solubilidade em águas naturais. Compostos do tipo  $\text{Fe(III)}$ -(hidr)óxidos caracterizam-se por sua elevada área superficial e também por interagirem com outros íons metálicos, prótons e ligantes tais como fosfatos, carboxilatos, ascorbato e silicatos.

A dissolução e posterior redução dos hidróxidos de  $\text{Fe(III)}$  pode ser responsável, portanto, pela liberação de várias substâncias na coluna d'água, aumentando assim sua biodisponibilidade (Sulsberger et alii, 1989).

A redução de Fe(III) para Fe(II) pode ocorrer, por exemplo, como consequência da absorção de energia luminosa pelos complexos Fe(III)-MOD, com a posterior transferência de carga do ligante para o metal. Águas óxidas ricas em matéria orgânica dissolvida podem estar sujeitas à formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma espécie que pode ser responsável pelo consumo de Fe(II), de acordo com a reação de Fenton, mostrada na equação (26).

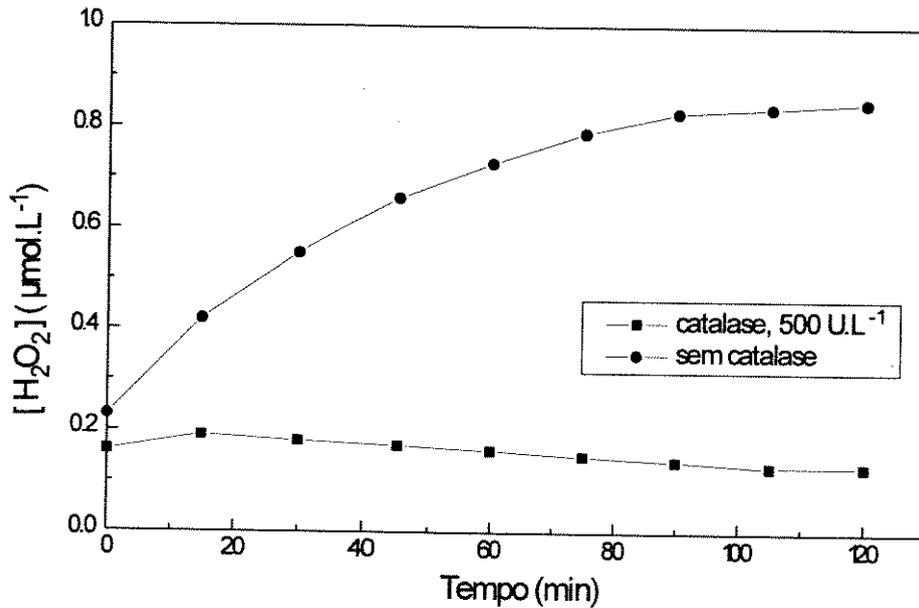
Neste sentido, além do monitoramento das espécies de ferro também foi realizado, nesta etapa, um acompanhamento do comportamento do peróxido de hidrogênio nestes ensaios. Para que se pudesse avaliar a influência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na especiação do ferro, algumas soluções a serem irradiadas foram contaminadas com a enzima catalase, na concentração de 500 Unidades.L<sup>-1</sup>.

Estudos preliminares evidenciaram, no entanto, que a eficiência da enzima catalase na destruição do peróxido de hidrogênio era baixa quando a solução contendo o ácido húmico e o metal ferro era irradiada sem um ajuste prévio do seu pH, originalmente em torno de 5,4. Assim, as soluções a serem irradiadas tiveram seu pH ajustado para 7,0 antes do início de cada experimento, uma vez que este é o valor de pH ótimo de atuação desta enzima na decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O comportamento do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em soluções submetidas à fotólise durante um período de 2 horas, na presença e ausência da enzima catalase, pode ser avaliado através da figura 25.

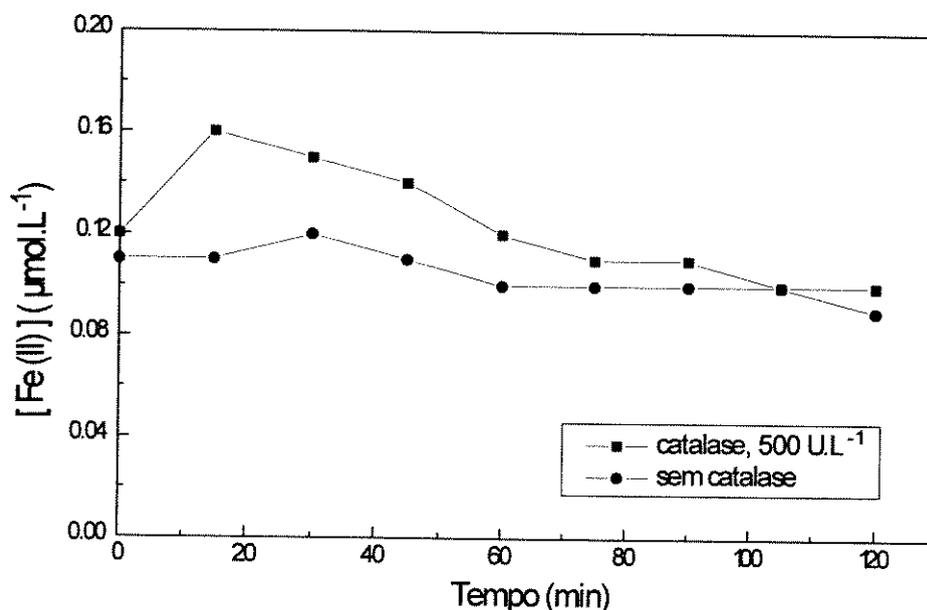
Conforme pode ser constatado, a produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na solução que não continha a enzima catalase alcançou 0,85 µmol.L<sup>-1</sup> após 2 horas de irradiação. Ao mesmo tempo, quando a solução irradiada possuía catalase em teores próximos a 500 U.L<sup>-1</sup>, os níveis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diminuíram de 0,16 µmol.L<sup>-1</sup>, registrados inicialmente, para 0,13 µmol.L<sup>-1</sup> ao final do mesmo período de fotólise, evidenciando assim a eficiência da catalase como agente de decomposição do peróxido de hidrogênio nas condições experimentais descritas anteriormente.

Na figura 26 são apresentados resultados relativos à fotoprodução de Fe(II) em experimentos conduzidos sob as mesmas condições daqueles descritos na figura 25.



**Figura 25.** Fotoprodução de  $H_2O_2$  em solução contendo  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico, contaminada com  $1,0 \text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$  de Fe(III), na presença e ausência de catalase.

Quando a solução irradiada não contém catalase, observa-se que os teores de Fe(II) na solução decrescem de 11%, em relação ao ferro total, no início do experimento, para 9% após as 2 horas de fotólise. De forma diferente, quando a solução irradiada está contaminada com catalase, a produção de Fe(II) atinge 16% da observada para ferro total, após 15 minutos de irradiação, o que significa um aumento de cerca de 45% em relação ao Fe(II) produzido na solução contendo catalase, durante o mesmo período. Após atingir este máximo, a concentração de Fe(II) começa a decrescer até atingir 10% ao término das 2 horas de duração do experimento.



**Figura 26.** Fotoprodução de Fe(II) em solução contendo  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico, contaminada com  $1,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de Fe(III), na presença e ausência de catalase.

Estes resultados mostram-se importantes uma vez que confirmam, inicialmente, a hipótese de que a existência de Fe(II) em águas naturais pode ocorrer como consequência de processos mediados pela luz. Além disto, ressaltam a influência que a reação de Fenton possui não apenas sobre o ciclo do ferro em ambientes aquáticos, mas também na geração de espécies transientes altamente reativas, como por exemplo o radical  $\text{OH}\cdot$ , que desempenha um papel importante nos processos redox cíclicos que ocorrem nestas águas.

King et alii (1993), por exemplo, investigaram a redução fotoquímica de Fe(III) em soluções de NaCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Empregando um sistema com uma lâmpada de xenônio de 1000 W de potência, os autores quantificaram níveis de até  $700 \text{ nmol.L}^{-1}$  de Fe(II), após aproximadamente 90 minutos de fotólise, em soluções com pH igual a 5, contaminadas com  $1000 \text{ nmol.L}^{-1}$  de Fe(III) e  $300 \text{ nmol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Concomitante com o aumento nos níveis de Fe(II), os autores observaram um aumento na concentração do radical OH· e um decréscimo nos teores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, evidenciando assim a importância da reação de Fenton na produção do radical hidroxila, monitorado através da técnica de fluorescência, empregando o ácido p-hidroxifenilacético como supressor do radical OH·. Ainda segundo os autores, algumas evidências sugerem que a espécie Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> se constitui no principal cromóforo responsável pela absorção de energia luminosa sendo que o processo de geração de Fe(II) decresce significativamente com o aumento do pH.

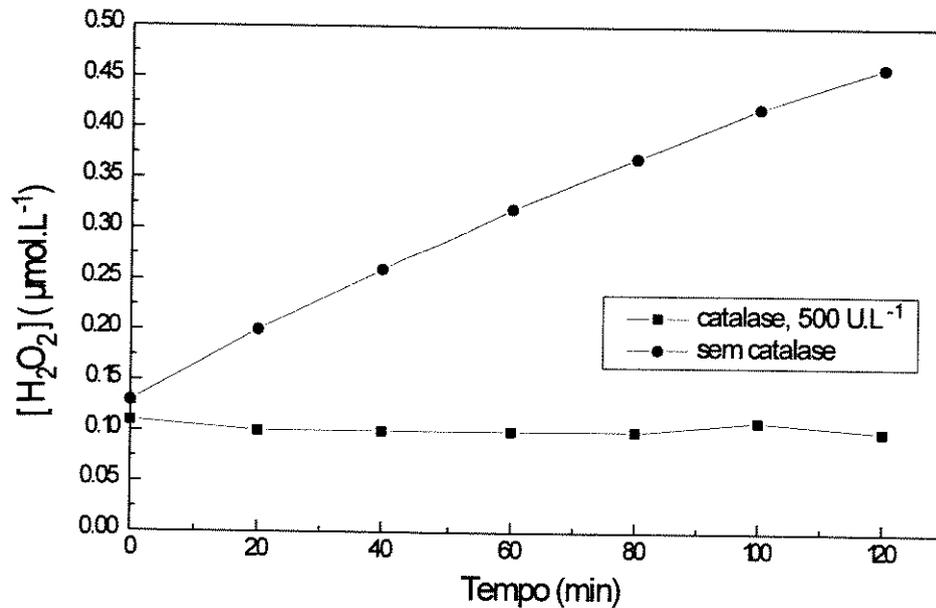
Em outro artigo recente, Eggleston e colegas (1992) apresentam resultados de um trabalho onde as fotoproduções de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe(II) são avaliadas em soluções contendo 10 mg.L<sup>-1</sup> de um ácido fúlvico natural e 30 mmol.L<sup>-1</sup> de hidróxido de ferro(III). Sob estas condições, a concentração de Fe(II) chega a atingir 1,0 μmol.L<sup>-1</sup> após 4 horas de irradiação, enquanto os níveis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcançam 0,8 μmol.L<sup>-1</sup> neste mesmo intervalo. Neste trabalho os autores também evidenciam a interdependência do ciclo do ferro com o ciclo do carbono em águas naturais.

Os autores também mencionam que estes processos compõem uma área denominada de "química de interface", de vital importância nos dias atuais para uma maior compreensão de processos químicos envolvidos em águas naturais e também na chamada tecnologia aquática.

A fotoprodução de Fe(II) também foi investigada empregando-se uma amostra de água marinha que foi coletada na região de Itanhaém, Estado de São Paulo. O principal objetivo deste estudo foi o de comparar os resultados obtidos para o sistema modelo, nas soluções que continham ácido húmico como fonte de matéria orgânica dissolvida, com os observados para uma amostra de água natural.

Na figura 27 são apresentados resultados referentes à fotoprodução de peróxido de hidrogênio na amostra de água marinha, na presença e ausência da enzima catalase. É

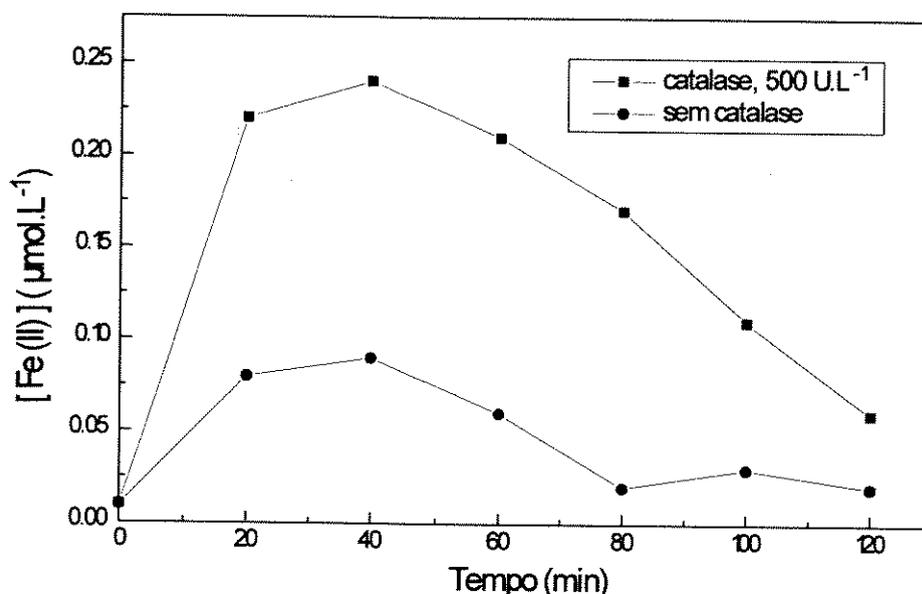
importante mencionar que o pH da água de mar, inicialmente igual a 8,17, foi previamente ajustado para 7,0, em virtude da maior eficiência da catalase sob estas condições.



**Figura 27.** Fotoprodução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em água marinha contaminada com 1,0 µmol.L<sup>-1</sup> de Fe(III), na presença e ausência de catalase.

De acordo com a figura 27, observa-se que na ausência da enzima a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> atinge um máximo de 0,46 µmol.L<sup>-1</sup> após 120 minutos de irradiação. Ao contrário, quando a solução irradiada contém 500 U.L<sup>-1</sup> de catalase, os níveis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permanecem ao redor de 0,10 µmol.L<sup>-1</sup> durante todo o transcorrer do experimento.

Com relação ao Fe(II), os resultados relativos à produção desta espécie são mostrados na figura 28. Observa-se através da figura que na presença da enzima catalase a concentração de Fe(II) alcançou 0,24 µmol.L<sup>-1</sup> após 40 minutos de fotólise, decaindo posteriormente até atingir 0,06 µmol.L<sup>-1</sup> ao final dos 120 minutos de duração do experimento.



**Figura 28.** Fotoprodução de Fe(II) em água marinha contaminada com  $1,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de Fe(III), na presença e ausência de catalase.

Quando a solução irradiada não contém a enzima catalase, os níveis de Fe(II) produzidos são significativamente inferiores. Concentrações mais elevadas, após 40 minutos de fotólise, atingem  $0,09 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Após este ponto de máximo, os teores de Fe(II) na amostra irradiada começam a decrescer até atingir  $0,02 \mu\text{mol.L}^{-1}$  após 120 minutos.

Estes resultados demonstram que o comportamento do ferro foi bastante semelhante nos dois sistemas estudados. Tanto na solução contendo ácido húmico como na amostra de água marinha, observou-se que a absorção de luz pelo complexo Fe(III)-MOD deve representar o início do processo de geração da espécie reduzida deste metal nestes sistemas. Ao mesmo tempo os resultados indicam que o Fe(II) fotogerado pode ser consumido, segundo a reação de Fenton, pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  formado a partir da fotooxidação da matéria orgânica dissolvida. É importante notar, todavia, que na ausência do peróxido de

hidrogênio o Fe(II) acaba sendo consumido provavelmente pelo O<sub>2</sub> dissolvido. Embora a cinética de oxidação do Fe(II) pelo O<sub>2</sub> seja muito mais lenta que a do Fe(II) pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, deve-se ter em mente que o oxigênio dissolvido está presente em águas naturais em concentrações mais elevadas que o peróxido de hidrogênio.

Os resultados aqui obtidos também estão de acordo com outros descritos recentemente na literatura. Kuma e colaboradores (1992), por exemplo, investigaram a fotorredução de Fe(III) por substâncias orgânicas dissolvidas presentes em águas da Baía Funka, no Japão. Níveis de concentração determinados "in situ" mostraram que o Fe(II) pode ser encontrado, em águas óxidas, na faixa entre 0,02 e 0,04  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , principalmente durante "blooms" de algas que ocorrem na primavera. Segundo os autores, durante estes fenômenos as comunidades fitoplanctônicas liberam maiores quantidades de ácidos hidroxicarboxílicos, como por exemplo os ácidos tartárico, glicólico e glucônico, entre outros, que participam do processo de redução fotoquímica de espécies de Fe(III).

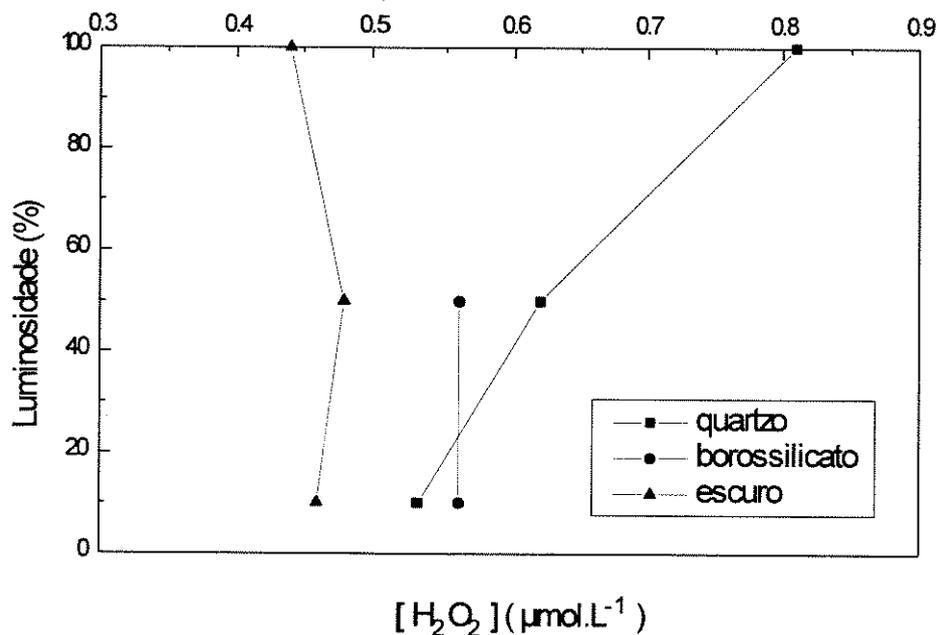
Outros artigos recentes dedicados à compreensão do ciclo do ferro em águas naturais, principalmente em águas marinhas, também poderiam ser citados, dada a importância que estes estudos desempenham no esclarecimento do papel que este metal desempenha nestas águas (Hudson et alii, 1992; Johnson et alii, 1994). Contudo, é importante mencionar também o crescente interesse em torno da utilização da reação de Fenton na destruição de compostos orgânicos potencialmente tóxicos presentes em águas residuárias.

Zepp e colegas (1992) estudaram a geração do radical OH· a partir da reação entre Fe(II) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estes autores concluíram que alguns complexos de Fe(II) (citrato, oxalato e fosfato) reagem com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para formar o radical hidroxila em processos acelerados na presença de luz. A formação deste radical foi avaliada através do monitoramento de compostos tais como nitrobenzeno e anisol, decompostos pelo mesmo, em soluções cuja faixa de pH variava entre 3 e 8, evidenciando assim a importância da reação de Fenton em processos oxidativos utilizados no tratamento de águas residuárias.

### III.3 - FOTOPRODUÇÃO DE $H_2O_2$ E INCORPORAÇÃO DE CARBONO INORGÂNICO EM ÁGUAS NATURAIS

Vários estudos têm sido realizados com o intuito de avaliar a produção primária de comunidades fitoplanctônicas presentes em águas marinhas brasileiras (Aidar-Aragão et alii, 1980). Até o momento, contudo, não existem dados disponíveis sobre a presença de peróxido de hidrogênio em águas costeiras brasileiras e, conseqüentemente, sobre o impacto desta espécie nestes ecossistemas

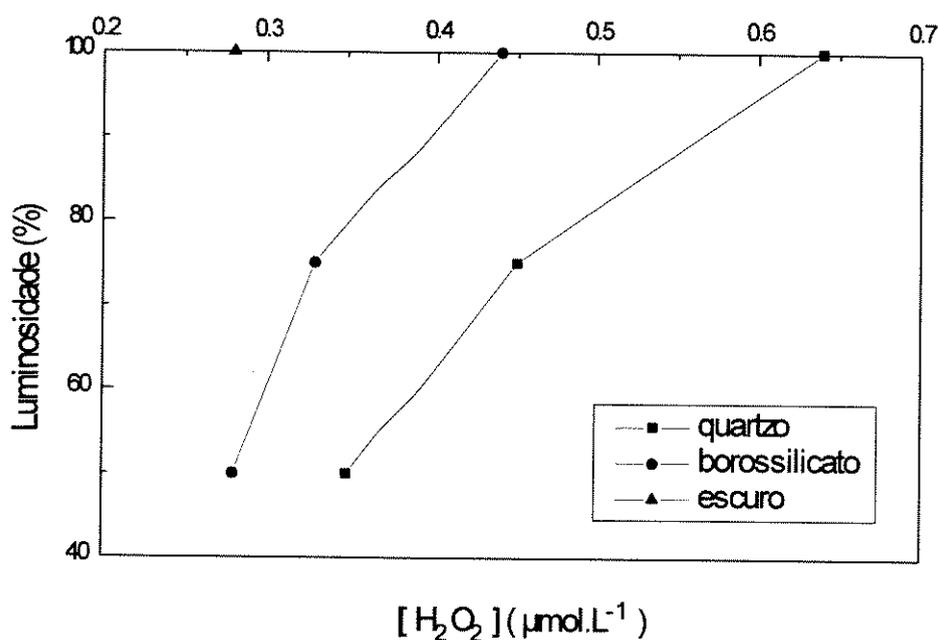
Níveis de peróxido de hidrogênio fotografados em experimentos realizados "in situ", em águas costeiras tropicais (Ubatuba) e estuarinas sub-tropicais (Cananéia), são apresentados nas figuras 29 e 30.



**Figura 29.** Fotoprodução de  $H_2O_2$  em águas do estuário de Cananéia, exposta à luz solar, em função da luminosidade.

Uma comparação entre os dados apresentados nas figuras 29 e 30 mostra que em ambas as regiões estudadas a produção de peróxido de hidrogênio registrada nos frascos

de quartzo foi superior aquelas obtidas nos frascos de borossilicato. Uma vez que os frascos de quartzo são transparentes à radiação ultra-violeta, ao contrário dos frascos de borossilicato, estes resultados confirmam a importância da radiação UV na geração do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 30.** Fotoprodução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água marinha de Ubatuba, exposta à luz solar, em função da luminosidade.

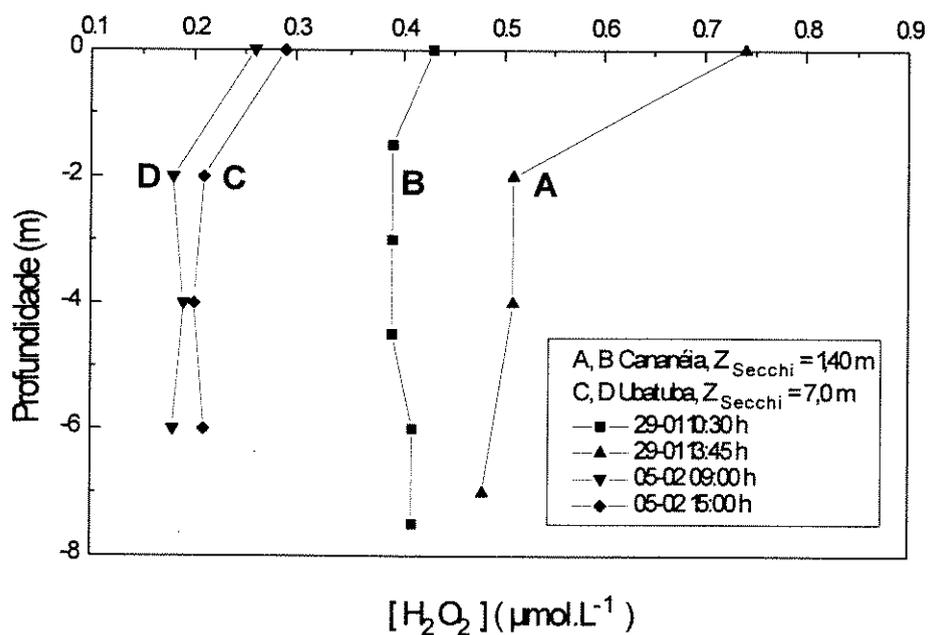
Uma tentativa de quantificar a contribuição de processos biológicos na produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi infrutífera, uma vez que o uso de íons  $\text{Hg}^{2+}$  como inibidores da atividade de microorganismos resultou na interferência deste metal no método analítico de determinação do peróxido de hidrogênio.

Ficou também demonstrado que a produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é muito superior na região estuarina de Cananéia. Enquanto os níveis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerados em frascos de quartzo, incubados por 5 horas na superfície, na região estuarina de Cananéia, atingiram 0,81  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , para as águas costeiras de Ubatuba, sob as mesmas condições, foram

registrados  $0,64 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Este comportamento pode ser explicado uma vez que a fotoprodução do peróxido de hidrogênio está fortemente associada à matéria orgânica dissolvida, presente em maiores quantidades na região mais produtiva de Cananéia (Vieira e Teixeira, 1981; Teixeira e Gaeta, 1991).

Um aspecto importante de ser ressaltado é que nas duas regiões os experimentos foram conduzidos sob condições de luminosidade bastante intensas e similares, conforme pode ser observado nos registros de radiação global para ambas as regiões, cedidos pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, apresentados na tabela VII.

Perfis de concentração do peróxido de hidrogênio em função da profundidade para as duas regiões são mostrados na figura 31.



**Figura 31.** Perfis de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em função da profundidade, em águas estuarinas de Cananéia e costeiras de Ubatuba.

Estes resultados evidenciam a importância dos processos fotoquímicos envolvidos na produção desta espécie, uma vez que em ambas as regiões os perfis são semelhantes

aqueles observados para a penetração de luz em ambientes aquáticos. Apresentam-se, igualmente, semelhantes a perfis de concentração de  $H_2O_2$ , em função da profundidade, registrados na literatura para outras regiões.

**Tabela VII - Radiação solar global ( $W.m^{-2}$ )**

hora do dia	Cananéia: 28/01/91	Ubatuba: 05/02/91
5 - 6	-	-
6 - 7	33,93	57,91
7 - 8	92,68	139,62
8 - 9	174,93	116,61
9 - 10	219,83	173,26
10 - 11	267,36	287,52
11 - 12	267,36	287,52
12 - 13	279,37	217,73
13 - 14	267,36	195,22
14 - 15	231,04	57,91
15 - 16	185,89	46,78
16 - 17	128,95	22,22
17 - 18	58,49	7,74
18 - 19	-	-

Investigando variações temporais e espaciais do  $H_2O_2$  em águas do Golfo do México, Zika e colaboradores (1985) encontraram níveis de concentração, para esta espécie, que variavam entre 0,05 e 0,25  $\mu mol.L^{-1}$ , em águas superficiais. Os perfis de concentração de  $H_2O_2$  guardavam estreita relação com os perfis de penetração de luz na grande maioria das estações estudadas, tanto que em águas oceânicas mais transparentes foram registrados níveis de  $H_2O_2$  em maiores profundidades, em função da maior extensão da zona eufótica. Ao contrário, em regiões costeiras onde os níveis de matéria orgânica dissolvida eram mais elevados, foram obtidas concentrações de  $H_2O_2$  superiores

em águas superficiais, porém o decréscimo da concentração ocorria mais rapidamente com a profundidade, provavelmente em função da baixa penetração de luz, assim como da presença de metais de transição e compostos orgânicos responsáveis pelo consumo do peróxido de hidrogênio.

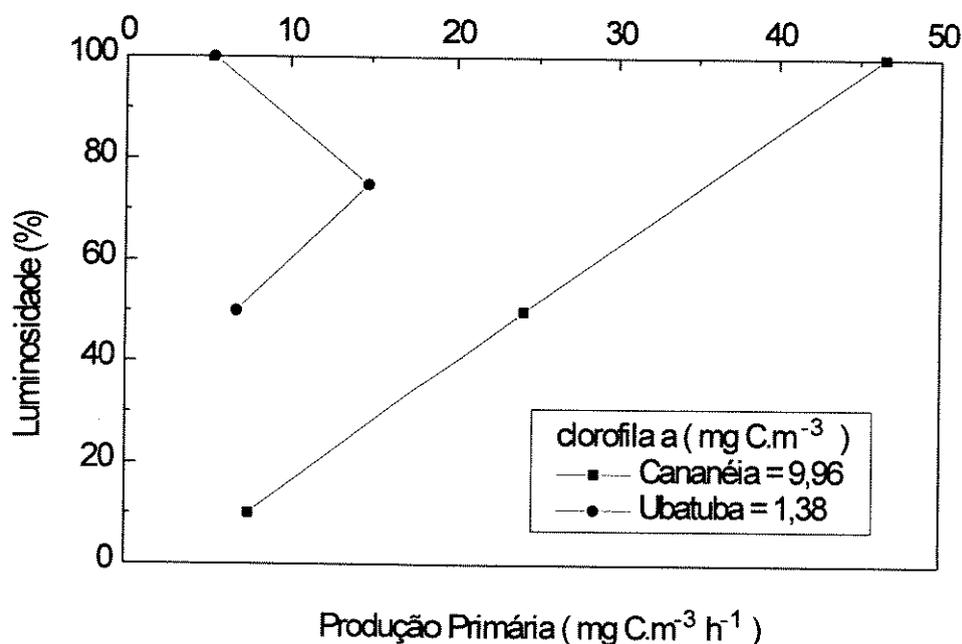
Além disto, uma confrontação com dados disponíveis na literatura demonstra que os níveis de concentração relatados neste trabalho para a região de Cananéia situam-se entre os mais elevados, conforme pode ser visto na tabela VIII, principalmente considerando-se águas marinhas.

**Tabela VIII** - Níveis de  $H_2O_2$  em águas naturais registrados na literatura.

Tipo de água/região	$[H_2O_2]$ ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Referência
Estuário		
Austrália	0,02-0,20	Szymczak e Waite, 1988
Baía Chesapeake	0,01-1,7	*
Cananéia	0,31-0,74	este trabalho
Mar		
México	0,10-0,20	Zika et alii, 1985
Texas	0,01-0,17	*
Flórida	0,08-0,21	*
Ubatuba	0,25-0,29	este trabalho
Continentais**		
Canadá	0,20-0,40	Cooper e Lean, 1989
Extinta URSS	1,30-3,20	*
Sul dos EUA	0,09-0,32	*

\* Ver Cooper et alii, 1988. \*\* Rios e lagos

Com relação aos experimentos de incorporação de carbono inorgânico, efetuados em frascos de quartzo e apresentados na figura 32, dois comportamentos bastante distintos foram observados.



**Figura 32.** Incorporação de carbono inorgânico em águas marinhas expostas à luz solar, em função da luminosidade.

Para a região do estuário de Cananéia, nota-se uma diminuição na incorporação de carbono em função do decréscimo da luminosidade. O mesmo comportamento, contudo, não é observado para a região de Ubatuba, onde parece haver uma inibição da incorporação de carbono em águas mais superficiais. Tal comportamento poderia ser explicado em função de uma possível inibição neste processo provocada pela maior incidência de radiação UV, absorvida quase que em sua totalidade nas águas mais próximas à superfície (Steemann Nielsen, 1964).

Tais resultados fazem crer que pode estar havendo, por parte de uma dada comunidade fitoplanctônica, uma maior resistência ao estresse causado pela radiação UV,

ou seja, as populações naturais de Cananéia seriam assim menos sensíveis que as de Ubatuba frente a este tipo de radiação.

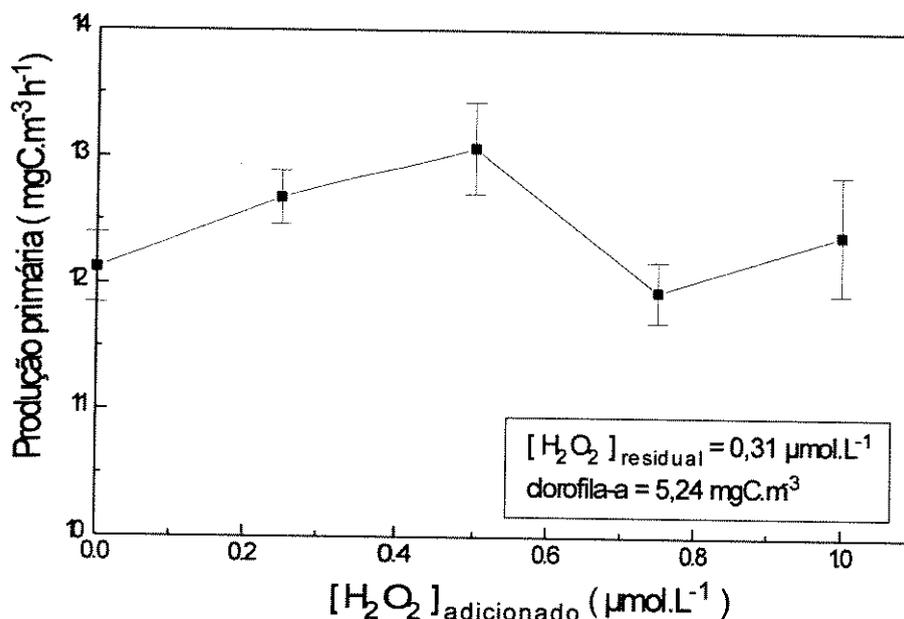
Além da toxicidade atribuída diretamente à radiação UV, uma outra hipótese que não tem sido explorada diz respeito à possibilidade deste tipo de radiação ter efeitos nocivos indiretos sobre organismos aquáticos (Holm-Hansen et alii, 1993). Sabe-se hoje que inúmeras transformações que ocorrem no meio aquático são induzidas fotoquimicamente. Portanto, uma maior incidência de raios UV, por exemplo, pode resultar em alterações nas características biogeoquímicas do meio, provocando assim efeitos deletérios ou até mesmo benéficos às populações naturais.

Uma das espécies sobre as quais a radiação UV possui influência nos ambientes aquáticos é o peróxido de hidrogênio, que poderia atuar como o agente estressante em muitos casos. Isto significa que as populações de Cananéia seriam mais resistentes que as de Ubatuba frente ao  $H_2O_2$  fotogerado, uma vez que os níveis basais de concentração desta espécie tendem a ser maiores na primeira região que aqueles encontrados em Ubatuba.

Para que esta hipótese pudesse ser testada foram realizados testes de toxicidade, frente ao peróxido de hidrogênio, empregando as populações naturais das duas regiões estudadas. Estes experimentos foram efetuados "in situ", durante o inverno de 1991, no transcorrer do mês de junho, e os resultados são mostrados nas figuras 33 e 34.

Estes resultados parecem indicar que as comunidades fitoplanctônicas da região estuarina de Cananéia mostraram-se menos sensíveis ao  $H_2O_2$  que aquelas de Ubatuba, uma vez que estariam mais ambientadas a presença de maiores concentrações de peróxido de hidrogênio.

Nota-se que enquanto a incorporação de carbono apresenta-se praticamente constante para as populações de Cananéia, ocorre uma diminuição da ordem de 11% para o mesmo parâmetro quando as populações de Ubatuba são contaminadas com  $1,00 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ .

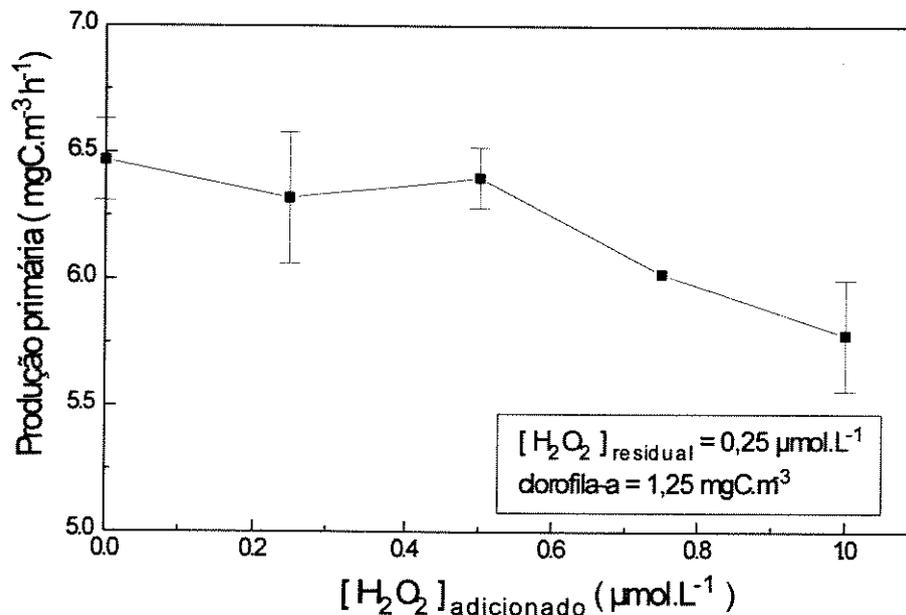


**Figura 33.** Teste de toxicidade frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empregando populações naturais de Cananéia.

Uma importante consequência destes resultados é que eles apontam para uma necessidade urgente de preservação de ambientes oligotróficos, tendo em vista que um aumento no aporte de matéria orgânica oriunda de esgotos domésticos, ou ainda de lançamentos crônicos de óleo, nestas águas, poderia levar a um aumento nos níveis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a um maior comprometimento da biota.

Os resultados relativos à toxicidade do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> frente a organismos aquáticos está, obviamente, sujeito à inúmeras críticas. Entre outros aspectos, considera-se apenas a produção primária do fitoplâncton marinho de forma global, ou seja, não são contabilizadas as contribuições individuais de determinadas colonias. Deve-se estar atento, igualmente, para o fato que embora alguns tipos de organismos possam se adaptar facilmente à concentrações mais elevadas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pode ser que um aumento demasiado

nos níveis desta espécie resulte no empobrecimento da diversidade resultando, conseqüentemente, em danos irreversíveis para o ecossistema.



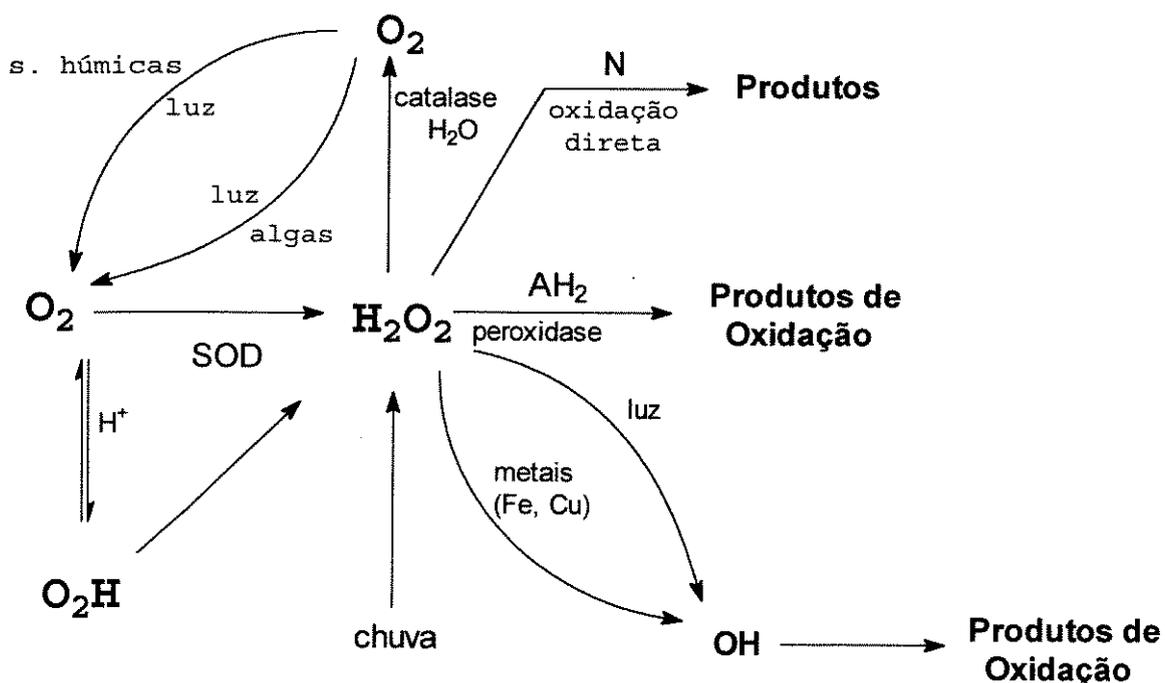
**Figura 34.** Teste de toxicidade frente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empregando populações naturais de Ubatuba.

Uma última ponderação diz respeito ao fato do estudo aqui apresentado não considerar, entre outros, os resultados referentes a interação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com outras substâncias presentes nos ambientes aquáticos, entre elas alguns metais de transição. No caso do ferro, por exemplo, é sabido que este é um elemento limitante no processo de incorporação de carbono por comunidades fitoplanctônicas. Há que se considerar, todavia, que um aumento na fração biodisponível deste metal, resultado por exemplo de processos mediados pela luz, pode resultar em efeitos nocivos aos organismos presentes nas águas naturais, semelhantes aqueles descritos para sistemas biológicos (Miller et alii, 1990; Ryan e Aust, 1993).

## IV - DISCUSSÃO GERAL

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser discutidos sob dois aspectos. O primeiro, de caráter físico-químico, relaciona-se com o que foi desenvolvido no laboratório. O segundo, de caráter ecotoxicológico, diz respeito à possíveis implicações ambientais.

De uma forma esquemática, a figura 35 apresenta os possíveis mecanismos envolvidos na produção e consumo do  $H_2O_2$  em águas naturais.



**Figura 35.** Processos que contribuem para a formação e consumo do  $H_2O_2$  em ambientes aquáticos. SOD: superóxido dismutase abiótica; N: nucleófilos que reagem com o  $H_2O_2$ ;  $AH_2$ : substratos capazes de se oxidarem pela peroxidase,  $H_2O_2$  (fenol, anilinas) e RH: substâncias orgânicas.

Os estudos conduzidos no laboratório confirmam a dependência do processo de fotoprodução do peróxido de hidrogênio para com a fotooxidação da matéria orgânica dissolvida, de acordo com o que vem sendo postulado na literatura (Cooper et alii, 1991).

Quanto à participação do material particulado, observa-se que sua contribuição isolada é pequena na fotoprodução do  $H_2O_2$ . Os resultados obtidos demonstram que sua maior participação ocorre na adsorção da matéria orgânica dissolvida, que tem como consequência uma diminuição nos níveis de  $H_2O_2$  fotogerados. Este aspecto, obscuro até o momento na literatura, evidencia que a participação do material particulado possa ser importante não apenas na contribuição biótica e abiótica no consumo do peróxido de hidrogênio, mas também como um agente indiretamente regulador da produção desta espécie, principalmente em regiões onde está presente em quantidades relativamente grandes, como por exemplo as regiões estuarinas.

Através da quantificação dos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) procurou-se avaliar a extensão do processo fotooxidativo da matéria orgânica dissolvida, durante o tempo de fotólise. Os resultados mostraram uma variação pouco significativa nos níveis de COD, durante o período de irradiação, quando se emprega uma solução de ácido húmico como fonte de matéria orgânica, permitindo concluir que a fotogeração do  $H_2O_2$  ocorre, nestes casos, sem que haja a mineralização da matéria orgânica. Acredita-se, desta maneira, que o processo fotooxidativo possa ser responsável pela formação de compostos orgânicos de menor peso molecular, os quais não foram quantificados de forma diferenciada em função da técnica aqui utilizada. Uma outra possibilidade seria a de que a matéria orgânica atue apenas como um agente transferidor da energia absorvida, atuando assim como um fotossensibilizante, e mantendo sua integridade.

Um estudo empregando os metais Fe(III), Cu(II) e Cd(II) demonstrou que os mesmos não apresentam influência, pelo menos isoladamente, na fotoprodução do peróxido de hidrogênio. Soluções contendo cada um dos metais descritos acima, em concentrações na faixa de 0,5 a 2,0  $\mu\text{mols.L}^{-1}$ , foram submetidas à irradiação e não

apresentaram um aumento significativo nos níveis de  $H_2O_2$ , se comparados a um controle empregando água destilada.

Na presença de  $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de ácido húmico observou-se um comportamento distinto, quanto à geração do peróxido de hidrogênio, para cada um dos metais estudados.

Empregando-se o Fe(III) observou-se uma diminuição nos níveis de  $H_2O_2$  quantificados, em função da presença do metal, em relação à obtida para a solução que continha apenas o ácido húmico. Mais do que isto, houve um decréscimo nos níveis de  $H_2O_2$  fotogerados com o aumento da concentração do metal.

Estes resultados devem ser, provavelmente, consequência de processos mediados pela luz, uma vez que a associação do ferro à matéria orgânica leva a formação de complexos fotossensíveis geradores de Fe(II), que seriam consumidos pelo  $H_2O_2$  segundo a reação de Fenton.

No caso do cobre, observou-se um comportamento similar aquele obtido para o ferro, ou seja, uma diminuição nos níveis de peróxido de hidrogênio em função da presença do metal.

Embora estes resultados sejam semelhantes, os mesmos argumentos não podem ser utilizados para justificar os comportamentos observados. Dados presentes na literatura fazem crer que o comportamento do par Cu(I)/Cu(II) é muito diferente daquele esperado para o par Fe(II)/Fe(III) nestes processos. Um exemplo disto são as diferenças nas reatividades das espécies reduzidas de ferro e de cobre frente ao peróxido de hidrogênio (Moffett e Zika, 1987b).

Ao contrário do obtido para o ferro e cobre, quando se empregou o Cd(II), ocorreu um aumento na produção de  $H_2O_2$  em relação ao observado para a solução que continha apenas o ácido húmico. Nestes casos o aumento na geração do peróxido de hidrogênio foi proporcional à concentração do metal.

Monitorando-se o comportamento dos metais cobre e cádmio por ASV, durante o tempo de fotólise, foi possível observar que ocorre a liberação das espécies livres de

Cu(II) e Cd(II) para a solução, o que pode contribuir para o aumento da fração tóxica dos metais em corpos aquáticos (Florence, 1992). Este é um indício de que pode haver a fotodestruição do complexo metal-MOD sem que haja, necessariamente, a mineralização do ligante.

Os metais apresentaram, no entanto, comportamentos distintos, uma vez que o aumento na concentração de cobre livre foi de 29%, enquanto que o de cádmio livre foi de apenas 8%, o que pode ser explicado com base na natureza fortemente redutora dos íons Cd(II). Também foi possível concluir que a matéria orgânica, na forma do ácido húmico, apresentou uma afinidade superior pelo cobre do que aquela observada para o cádmio. Enquanto cerca de apenas 10% dos íons Cd(II) adicionados eram complexados pela matéria orgânica, 70% dos íons Cu(II) presentes permaneciam associados ao ácido húmico. Estes resultados ressaltam a importância de reações envolvendo complexos do tipo metal-MOD, principalmente no caso do cobre, em processos mediados pela luz.

Quanto à especiação do ferro, tanto nos experimentos realizados com o sistema modelo, quando se empregou o ácido húmico como fonte de matéria orgânica, quanto nos experimentos onde se utilizou uma amostra de água marinha, ficou evidenciado que o ferro desempenha efetivamente um papel bastante importante em processos redox cíclicos em água naturais. Foram coletadas evidências indicando que a interação entre a luz e complexos Fe(III)-MOD é responsável pela geração da espécie Fe(II). Este, por sua vez, reage com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fotogerado, de acordo com a reação de Fenton, produzindo assim espécies transientes, como o OH·, que acredita-se, desempenha um relevante papel em águas naturais e mesmo residuárias, em função de sua elevada reatividade frente a compostos tanto endógenos quanto exógenos.

Pode-se afirmar, portanto, que a especiação química dos metais presentes na forma do par M(oxid.)/M(red.) é um dos principais fatores que controlam os níveis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no chamado estado estacionário em águas naturais. Isto porque a fração  $[M]_{\text{livre}}/[M]_{\text{total}}$  é

função da concentração total do metal, da concentração do ligante e da constante condicional de formação do complexo ML.

Embora a abordagem teórica deste problema seja razoavelmente simples, a parte experimental ainda sofre uma série de empecilhos para que a especiação de metais seja elucidada em corpos aquáticos. Primeiramente, porque as concentrações individuais das espécies M(red.) ou M(oxid.) são muito baixas (geralmente menores que  $10^{-7}$  mols.L<sup>-1</sup>), dificultando a sua determinação por métodos não perturbativos. Além disto, a grande maioria dos métodos específicos para as espécies Fe(II) e Cu(I), por exemplo, são colorimétricos, o que muitas vezes implica numa baixa sensibilidade.

Em segundo lugar, a determinação da concentração dos ligantes em águas naturais é problemática, pela inexistência de sensores específicos e por tratarem-se de macromoléculas de estrutura e pesos moleculares não definidos.

Finalmente, e mais importante, é o fato das constantes de formação dos complexos ML serem condicionais, ou seja, dependentes do pH, da força iônica, dos demais ânions e cátions presentes, além de serem função da própria concentração do metal em questão (Jardim e Allen, 1984). Assim, a fração  $[M]_{\text{livre}}$  pode variar em até uma ordem de magnitude para uma variação de 0,5 unidades de pH. Desta maneira, acredita-se que a contribuição individual das espécies Cu(II), Cu(I), Cu(II)-L e possivelmente Cu(I)-L (e análogos de ferro) na fotoprodução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em águas naturais, assim como sua participação em outros processos que ocorrem nestas águas ainda esteja longe de ser plenamente elucidada.

Outro aspecto que deve ser salientado é que sob o ponto de vista analítico torna-se bastante difícil a diferenciação dos processos abióticos, que envolvem a participação da matéria orgânica dissolvida e aqueles que ocorrem em função da produção biológica do peróxido de hidrogênio, pois inúmeros fatores têm contribuído no sentido de dificultar este tipo de investigação. Moffett e Zafiriou (1990), por exemplo, tentaram a utilização de inibidores de processos biológicos tais como o mercúrio (utilizado também neste trabalho)

e formaldeído, mas estas substâncias atuavam também em processos químicos. A pasteurização também foi utilizada mas os autores observaram que este processo produzia alterações térmicas nas amostras, contribuindo assim para um aumento na produção do  $H_2O_2$ . O mesmo resultado foi obtido quando se empregou a azida como inibidor biológico. Finalmente, utilizando sulfonato de diazobenzeno, os autores obtiveram uma redução de cerca de 50% na produção do  $H_2O_2$ , indicando que pelo menos metade do peróxido de hidrogênio produzido seria devido à atividades biológicas. Sabe-se, contudo, que este composto também pode atuar como um supressor de radicais, interferindo igualmente em processos químicos.

Quanto às implicações ambientais da presença do peróxido de hidrogênio em ambientes aquáticos naturais, os resultados aqui apresentados para os teores desta espécie em águas costeiras e estuarinas da costa sudeste do Brasil, primeiros produzidos neste país, indicam que os níveis de concentração de  $H_2O_2$  observados situam-se entre os mais elevados entre aqueles descritos até o momento, principalmente no que diz respeito aos valores obtidos para o estuário de Cananéia.

As diferenças entre os teores de  $H_2O_2$  observadas entre as regiões estudadas, não apenas confirmam os resultados obtidos no laboratório, condizentes com a literatura, mas trazem uma nova contribuição no tocante ao impacto ambiental da presença do peróxido de hidrogênio nos ecossistemas aquáticos, se avaliados em conjunto com os resultados encontrados para a incorporação de carbono pelas populações naturais das regiões estudadas.

Observou-se que em ambientes mais eutrofizadas, como a região estuarina de Cananéia, existe uma maior resistência das comunidades fitoplanctônicas ao peróxido de hidrogênio, o que não ocorre para a região de Ubatuba, menos eutrofizada, onde os organismos aquáticos mostraram-se mais sensíveis ao  $H_2O_2$ , apontando assim para uma necessidade urgente de preservação dos ambientes oligotróficos, uma vez que o aporte de poluentes oriundos das atividades antrópicas, como por exemplo os esgotos domésticos e

lançamentos crônicos de óleo, pode contribuir para o comprometimento da biota, não só pelo processo de eutrofização, mas também pelo próprio aumento na produção do peróxido de hidrogênio, assim como das frações tóxicas de alguns metais.

Outro ponto a ser levantado relaciona-se às dificuldades envolvidas em testes de toxicidade onde se empregam populações naturais de ambientes aquáticos, principalmente aqueles realizados com o intuito de se inferir os efeitos nocivos da radiação UV. Uma crítica que vem sendo feita é que a maior parte destes estudos tem sido realizada com organismos e culturas expostas a luz solar ou artificial, mantidas em incubadoras onde a temperatura é controlada. Além disto, a maneira mais comum de realizar estes testes é aquela onde se determina "in situ" a resposta de organismos aquáticos frente a agentes estressantes, como a radiação UV, em função da profundidade. Nestes experimentos as amostras são geralmente mantidas em profundidades fixas, quando na realidade as algas circulam na coluna d'água devido aos processos físicos de mistura, ficando assim expostas a regimes de irradiação que estão em constante mudança.

Um último aspecto a ser considerado relaciona-se com o fato de que a radiação UV também pode afetar a dinâmica biogeoquímica dos corpos aquáticos dada a influência que este tipo de radiação tem sobre uma série de processos fotoquímicos que ocorrem em águas naturais (Holm-Hansen, 1993). Finalmente, até mesmo os registros relacionados à intensidade de radiação UV que atinge a superfície de nosso planeta têm sido objeto de inúmeras controvérsias, principalmente quando se considera os efeitos da destruição da camada de ozônio (Zurer, 1993). Por todas estas razões, acredita-se que os estudos sobre o impacto ambiental ainda necessitam ser aprimorados para que se possa prever com segurança possíveis efeitos deletérios de inúmeras substâncias frente à biota.

## V - CONCLUSÕES

A realização deste trabalho permite concluir que a fotooxidação da matéria orgânica dissolvida se constitui no aspecto da chave da geração fotoquímica do peróxido de hidrogênio em águas naturais.

O material particulado não apresentou influência direta na fotoprodução de  $H_2O_2$ , mas o mesmo pode ser um agente indiretamente regulador na distribuição do  $H_2O_2$  em sistemas aquáticos, dada a sua capacidade de adsorção da matéria orgânica dissolvida.

O monitoramento dos níveis de carbono orgânico dissolvido, durante o processo de irradiação, permitiu concluir que o processo de fotooxidação não chegou a mineralizar a matéria orgânica dissolvida. Acredita-se que durante a fotooxidação sejam geradas espécies de menor massa molar, porém ainda com características orgânicas, o que não foi detectado neste trabalho, em função da técnica analítica utilizada.

Com relação aos metais ferro, cobre e cádmio, os mesmos não apresentaram, de maneira isolada, influência sobre a produção de  $H_2O_2$ . Em soluções que continham ácido húmico, no entanto, comportamentos distintos foram observados. A presença de íons Fe(III), por exemplo, provocou uma diminuição nos níveis de  $H_2O_2$  fotogerados. Estudos envolvendo a especiação deste metal mostraram que isto se deve a reação de Fenton, onde o peróxido de hidrogênio é consumido por íons Fe(II) gerados a partir da absorção de luz pelo complexo Fe(III)-MOD.

Um comportamento similar foi observado quando íons Cu(II) estavam presentes. O consumo do peróxido de hidrogênio não é atribuído, no entanto, à reação entre esta espécie e íons Cu(I), uma vez que a oxidação da espécie reduzida do metal deve ocorrer preferencialmente pelo  $O_2$  dissolvido presente.

Na presença de íons Cd(II) houve um aumento nos níveis de  $H_2O_2$  fotoproduzidos, em relação ao obtido para a solução que continha somente o ácido húmico. Os dados aqui obtidos, assim como os disponíveis na literatura, não permitem que este comportamento

seja esclarecido, mas em virtude das características deste metal, acredita-se que processos similares aqueles observados para os complexos de ferro e cobre dificilmente ocorreriam na presença do cádmio.

Processos fotoquímicos envolvendo os complexos metal-matéria orgânica dissolvida foram responsáveis por um aumento na presença de metais "livres" em solução, o que pode contribuir para um aumento da fração tóxica destes metais em corpos aquáticos.

Dentro do âmbito ecotoxicológico, os experimentos realizados "in situ" mostraram que os níveis de  $H_2O_2$  quantificados na região estuarina de Cananéia foram sempre superiores aqueles obtidos para a região de Ubatuba, para condições bastante similares de intensidade de radiação solar global. Uma vez que Cananéia se constitui num ambiente mais produtivo, estes resultados reforçam a dependência da geração fotoquímica do  $H_2O_2$  para com os níveis de matéria orgânica dissolvida.

A determinação dos níveis de produção primária mostrou que este processo sofre uma inibição em águas superficiais da região de Ubatuba e testes de toxicidade para o  $H_2O_2$  frente às populações naturais de ambas as regiões mostraram que as comunidades fitoplanctônicas de Cananéia são menos sensíveis que as de Ubatuba à presença do peróxido de hidrogênio. Um aumento nos níveis de concentração desta espécie no ambiente oligotrófico de Ubatuba pode resultar, portanto, num comprometimento deste ecossistema.

## VI - PERSPECTIVAS FUTURAS

Embora vários aspectos relacionados à dinâmica do  $H_2O_2$  tenham sido elucidados na realização deste trabalho e não obstante o esforço de pesquisadores no sentido de compreender cada vez mais seu papel nos ambientes aquáticos, inúmeras questões ligadas a este tema permanecem ainda sem respostas.

Considerando-se os três principais componentes deste sistema, que seriam o  $H_2O_2$ , alguns metais e a matéria orgânica dissolvida, nota-se que os mecanismos envolvidos na dinâmica destas espécies ainda estão longe de serem plenamente elucidados.

Um pré-requisito fundamental para que isto possa acontecer diz respeito ao aprimoramento dos métodos analíticos empregados na especiação de metais, uma vez que só através da determinação das diversas formas individuais destas substâncias será possível estimar, por exemplo, a participação das mesmas nos processos de geração e consumo do peróxido de hidrogênio. O aprimoramento destes métodos deve ocorrer de maneira que se possa determinar quantidades cada vez menores dos metais, para garantir que estes estudos possam reproduzir, em laboratório, as condições encontradas nos ambientes aquáticos com a máxima fidelidade.

A caracterização da matéria orgânica dissolvida, assim como o conhecimento dos mecanismos e a extensão dos processos fotooxidativos, também são importantes, uma vez que destes aspectos depende a compreensão das interações destas substâncias com os metais e com o  $H_2O_2$ .

Finalmente, questões como a diferenciação entre as contribuições bióticas e abióticas na produção e consumo do peróxido de hidrogênio, também permanecem obscuras e só após serem elucidadas será possível prever o verdadeiro impacto do  $H_2O_2$  frente aos sistemas aquáticos naturais.

## VII - REFERÊNCIAS

- AIDAR-ARAGÃO, E.C; TEIXEIRA, C. e VIEIRA, A.A.H. (1980) Produção primária e concentração de clorofila-a na costa brasileira (Lat. 22°31' S - Long. 41°52' W a Lat. 28°43' S - Long. 47°57' W). *Bol. Inst. Oceanogr.*, S. Paulo, 29: 9-41.
- ALLEN, H.E.; HALL, R.H. e BRISBIN, T.D. (1980) Metal speciation. Effects on aquatic toxicity. *Environ. Sci. Technol.*, 14: 441-443.
- ARAKI, K. e SHIRAISHI, S. (1986) Catalytic action of iron and manganese ions in the photochemically-induced oxidation of D-fructose with atmospheric oxygen. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59: 229-234.
- AUST, S.D.; MOREHOUSE, L.A. e THOMAS, C.E. (1985) Role of metal in oxygen radical reactions. *J. Free Rad. Biol. Med.*, 1: 3-25.
- BADER, H.; SIURZENEGGER, V. e HOIGNÉ, J. (1988) Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). *Wat. Res.*, 22: 1109-1115.
- BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H. e MENDHAM, J. Vogel - Análise inorgânica quantitativa, Ed. Guanabara, Rio de Janeiro: 265, 268-269. 1981.

- BETTERIDGE, D.; DAGLESS, E.L. FIELDS, B. e GRAVES, N.F. (1978) A highly sensitive flow-through phototransducer for unsegmented continuous-flow analysis demonstrating high-speed spectrophotometry at the parts per  $10^9$  level and a new method of refractometric determinations. *Analyst*, 103: 897-908.
- BOORS, W.; SARAN, M.; LENSFELDER, E.; SPOTTL, R. e MICHEL, C. (1974) The relevance of the superoxide anion radical in biological systems. *Cur. Top. Radat. Res. Quart.*, 9: 247-309.
- BRANDINI, F.P. (1990) Hydrography and characteristics of the phytoplankton in shelf and oceanic waters of southeastern Brazil during winter (July/August 1982) and summer (February/March 1984). *Hydrobiol.*, 196: 111-148.
- CADENAS, E. (1989) Biochemistry of oxygen toxicity. *Annu. Rev. Biochem.*, 58: 79-110.
- CHOUDHRY, G.G. Interactions of humic substances with environmental chemicals. In: "The handbook of environmental chemistry, Vol. 2, Part B, Reactions and Process"; Hutzinger, O. (ed.), Springer-Verlag, New York: 103-128. 1982.
- CHRISTIAN, G.D. Analytical chemistry. John Wiley and Sons (ed.), 4th ed., New York: 648-649. 1986.
- COOPER, W.J. e HERR, F.L. Introduction and overview. In: "Photochemistry of environmental aquatic systems"; Zika, R.G. e Cooper, W.I. (Eds.) ACS Symp. Series 327, Washington: 1-9. 1987.

- COOPER, W.J.; LEAN, D.R.S. e GORDON, A.S. (1991). Factors affecting the distribution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in surface waters. *ACS Symp.*, Am. Chem. Soc., Washington, 281-289.
- COOPER, W.J. e LEAN, D.R.S. (1989) Hydrogen peroxide concentration in a Northern lake: Photochemical formation and diel variability. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1425-1428.
- COOPER, W.J.; LEAN, D.R.S. e CAREY, J.H. (1989) Spatial and temporal patterns of hydrogen peroxide in lake waters. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 46: 1227-1231.
- COOPER, W.J. e ZEPP, R.G. (1990) Hydrogen peroxide decay in waters with suspended solids: evidence for biologically mediated processes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 47: 888-893.
- COOPER, W.J. e ZIKA, R.G. (1983) Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight. *Science*, 220: 711-712.
- COOPER, W.J.; ZIKA, R.G.; PETASNE, R.G. e PLANE, M.C. (1988) Photochemical formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in natural waters exposed to sunlight. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1156-1160.
- DE HAAN, H. (1993) Solar UV-light penetration and photodegradation of humic substances in peaty lake water. *Limnol. Oceanogr.*, 38: 1072-1076.
- De PAOLI, M.A. e RODRIGUES, C.F. (1978) Aparelhagem para fotólise de compostos sensíveis a oxigênio e umidade e lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão. *Quim. Nova*, 1: 16-17.

- 
- DRAPPER, W.N. e CROSY, D.G. (1983) The photochemical generation of hydrogen peroxide in natural waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 12: 121-126.
- EGGLESTON, C.M.; SIGG, L.; STUMM, W. SULZBERGER, B.; WEHRLI, B. e ZOBRIST, J. (1992) Interfacial chemistry. A key to the understanding of chemical processes in natural waters and in water technology, *J. EAWAG-News*, 32/33: 10-16.
- FAUST, B.C. (1994) Photochemistry of clouds, fogs, and aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 28: 217A-222A.
- FAUST, B.C. e ZEPP, R.G. (1993) Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2517-2522.
- FENTON, H.J.H. (1894) Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *J. Chem. Soc.*, 65: 899-910.
- FLORENCE, T.M. (1992) Trace element speciation by anodic stripping voltametry. *Analyst*, 117: 551-553.
- FRIMMEL, F.H. (1994) Photochemical aspects related to humic substances. *Environ. Int.*, 20: 373-385.
- FRIMMEL, F.H.; BAUER, H. PUTZIEN, J. MURASECCO, P. e BRAUM, A.M. (1987) Laser flash photolysis of dissolved aquatic humic material and the sensitized production of singlet oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 541-545.

- GARGIONI, V. Partição do cádmio entre a água intersticial e o sedimento. Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP. 1991.
- GIMENEZ, S.M.N. Estudos potenciométricos das interações do Cu(II) com ligantes de ocorrência natural. Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP. 1986
- GRASSI, M.T.; ROHWEDDER, J.J.R. e JARDIM, W.F. (1991) Um fotômetro portátil para determinações no campo. *Quim. Nova*, 14: 84.
- HAYASE, K. e ZEPP, R.G. (1991) Photolysis of copper(II)-amino acid complexes in water. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1273-1279.
- HOFFMANN, M.R. (1980) Trace metal catalysis in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.*, 14: 1061-1066.
- HOFFMANN, A.J.; CARRAWAY, E.R. e HOFFMANN, M.R. (1994) Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloids. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 776-785.
- HOLM-HANSEN, O.; LUBIN, D. e HELBLING, E.W. Ultraviolet radiation and its effects on organisms in aquatic environments. In: "Environmental UV photobiology". Young, A.R.; Björn, L.O.; Moan, J. e Nultsch, W. (eds.) Plenum Press, New York, 379-425. 1993.
- HUDSON, R.J.M.; COVAULT, D.T. e MOREL, F.M.M. (1992) Investigation of iron coordination and redox reactions in seawater using <sup>59</sup>Fe radiometry and ion-pair solvent extraction of amphiphilic iron complexes. *Mar. Chem.*, 38: 209-225.

- JARDIM, W.F. (1983) Metais pesados, um dano irreparável. *Rev. Bras. Tecnol.*, 75: 243-248.
- JARDIM, W.F. e ALLEN, H.E. Measurement of copper complexation by naturally occurring ligands. In: "Trace metal complexation in natural waters". Junk, b. (ed.), Amsterdam: 1-15. 1984.
- JARDIM, W.F. e CAMPOS, M.L.A.M. (1988) Photodegradation of some naturally occurring organic compounds and their metal complexes. *Sci. Total Environ.*, 75: 243-248.
- JARDIM, W.F.; KONIG, A. e PEARSON, H.W. (1984) Toxicidade de cobre em microorganismos: a necessidade da especiação química. *Quím. Nova*, 7: 138-140.
- JARDIM, W.F.; SOLDÁ, M.I. e GIMENEZ, S.M.N. (1986) The role of cupric ions in the generation of superoxide in natural waters. *Sci. Total Environ.*, 58: 47-54.
- JOHNSON, K.S.; COALE, K.H.; ELROD, V.A. e TINDALE, N.W. (1994) Iron photochemistry in seawater from the equatorial Pacific. *Mar. Chem.*, 46: 319-334.
- KACZYNSKI, S.E. e KLEBER, R.J. (1993) Aqueous trivalent chromium photoproduction in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 1572-1576.
- KING, W.; ALDRICH, R.A. e CHARNECKI, S.E. (1993) Photochemical redox cycling of iron in NaCl solutions. *Mar. Chem.*, 44: 105-120.

- KING, D.W.; LIN, J. e KESTER D.R. (1991) Spectrophotometric determination of iron(II) in seawater at nanomolar concentrations. *Anal. Chim. Acta*, 247: 125-132.
- KOK, G.L.; THOMPSON, K. e LAZRUS, A.L. (1986) Derivatization technique for the determination of peroxides in precipitation. *Anal. Chem.*, 58: 1192-1194.
- KORMANN, C.; BAHNEMANN, D.W. e HOFFMANN, M.R. (1988) Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO e desert sand. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 798-806.
- KUMA, K.; NAKABAYASHI, Y.S.; KUDO, I. e MATSUNAGA, K. (1992) Photo-reduction of Fe(III) by dissolved organic substances and existence of Fe(II) in seawater during spring blooms. *Mar. Chem.*, 37: 15-27.
- LARSON, R.A. e BIREMBAUN, M.R. (1988) Environmental phototoxicity. *Environ. Sci. Technol.*, 22:354-360.
- LEIFER, A. Some fundamentals principles of photochemistry. In: "The kinetics of environmental aquatic photochemistry". ACS Professional Reference Books. 3-12. 1988.
- LUNÁK, S.; SEDLÁK, P.; BRODILOVÁ, J. e LEDERER, P. (1989) Photocatalytic effects of Fe(III) compounds on the hydroxylation of benzoic acid by hydrogen peroxide initiated by 589 nm radiation and sensitized by methylene blue. *Tetrahedron Lett.*, 30: 2277-2280.

- MADSEN, E.L.; MORGAN, M.D. e GOOD, R.E. (1986) Simultaneous photoreduction and microbial oxidation of iron in a stream in New Jersey Pinelands. *Limnol. Oceanogr.*, 31: 832-838.
- MANAHAN, S.E. Environmental chemistry. Brooks/Cole Publ. Comp. (ed.), Monterey: 153-154. 1984.
- MATSUO, T.; MUROMATSU, A.; MORI, M. e KATAYAMA, K. (1989) Construction of a photoelectric colorimeter and application to students' experiments. *J. Chem. Soc.*, 66: 848-851.
- MILL, T. e MABEY, W. Photochemical transformations. In: "Environmental exposure from chemicals". Vol. I; Neely, W.B. e Blau, G.E., CRC Press, Inc., Boca Raton: 175-216. 1987.
- MILES, C.J. e BREZONIK, P.L. (1981) Oxygen consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle. *Environ. Sci. Technol.*, 15: 1089-1095.
- MILLER, D.M.; BUETTNER, G.R. e AUST, S.D. (1990) Transition metals as catalyst of "autoxidation" reactions. *Free Rad. Biol. Med.*, 8: 95-108
- MILLERO, F.J. (1985). The effect of ionic interactions on the oxidation of metals in natural waters. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 49:547-553.

- MOFFETT, J.W. e ZAFIRIOU, O.C. (1990) An investigation of hydrogen peroxide chemistry in surface waters of Vineyard Sound with  $H_2^{18}O_2$  and  $^{18}O_2$ . *Limnol. Oceanogr.*, 35: 1221-1229.
- MOFFETT, J.W. e ZIKA, R.G. Photochemistry of copper complexes in seawater. In: "Photochemistry of environmental aquatic systems"; Zika, R.G. e Cooper, W.I. (eds.) ACS Symp. Series 327, Washington: 116-131. 1987a.
- MOFFETT, J.W. e ZIKA, R.G. (1987b) Reactions kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron seawater. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 804-810.
- MOFFETT, J.W.; ZIKA, R.G. e PETASNE, R.G. (1985) Evaluation of bathocuproine for the spectrophotometric determination of copper(I) in copper redox studies with applications in studies of natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 175: 171-179.
- MOTTOLA, H.; SIMPSON, B. e GORIN, G. (1970) Absorptiometric determination of hydrogen peroxide in submicrogram amounts with leuco crystal violet and peroxidase as catalyst. *Anal. Chem.*, 42: 410-411.
- OKAMOTO, K.I.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H. e TANAKA, M. (1985) Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over  $TiO_2$  powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58: 2015-2022.
- O'SULLIVAN, D.W.; HANSON, A.K.; MILLER, W.L. e KESTER, D.R. (1991) Measurement of Fe(II) in surface water of the equatorial Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, 36: 1727-1741.

- PALENIK, B. e MOREL, F.M.M. (1988) Dark production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the Sargasso Sea. *Limnol. Oceanogr.*, 33: 1606-1611.
- PALENIK, B.; ZAFIRIOU, O.C. e MOREL, F.M.M. (1987) Hydrogen peroxide production by a marine phytoplankter. *Limnol. Oceanogr.*, 32: 1365-1369.
- PASQUINI, C. e RAIMUNDO Jr., I.M. (1984) Um fotômetro simples para análise por injeção em fluxo. *Quim. Nova*, 7: 24-28.
- RONCEL, M.; NAVARRO, J.A. e DE la ROSA, M. (1989) Coupling of solar energy to hydrogen peroxide production in the cyanobacterium *Anacystis nidulans*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55: 483-487.
- RYAN, T.P. e AUST, S.D. (1992) The role of iron in oxygen-mediated toxicities. *Crit. Rev. Toxicol.*, 22: 119-141.
- SAKUGAWA, H.; KAPLAN, I.R.; TSAI, W. e COHEN, Y. (1990) Atmospheric hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1452-1461.
- SALONEN, K. e VÄHÄTALO, A. (1994) Photochemical mineralization of dissolved organic matter in lake Skjervatjern. *Environ. Int.*, 20: 307-312.
- SCLAFANI, A; PALMISANO, L. e DAVI, E. (1991) Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO<sub>2</sub> dispersions: Influence of Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup> on the reaction rate. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 56: 113-123.

- SEDLÁK, P.; LUNÁK, S.; BRODILOVÁ, J. e LEDERER, P. (1989) Photocatalytic effects of Fe(III) compounds on the hydroxilation of benzoic acid by hydrogen peroxide initiated by UV-radiation. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 39: 249-253.
- SIES, H. (1986) Biochemistry of oxidative stress. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25: 1058-1071.
- SIMMONS, M.S. e ZEPP, R.G. (1986) Influence of humic substances on photolysis of nitroaromatic compounds in aqueous systems. *Wat. Res.*, 20: 899-904.
- SINGER, P.C. Influence of dissolved organics on the distribution, transport and fate of heavy metals in aquatic systems. In: "Fate of pollutants in the air and water environment. Part I"; Suffet, I.H. (ed.), John Wiley, New York: 155-182. 1977.
- STEEMAN NIELSEN, E. (1964) On a complication in marine productivity work due to influence of ultraviolet light. *J. Com. Int. Explor. Mar.*, 29: 130-135.
- STEVENS Jr., S.E.; PAT-PATTERSON, C.O. e MYERS, J. (1973) The production of hydrogen peroxide by blue-green algae: a survey. *J. Phycol.*, 9: 427-430.
- STOOKEY, L.L. (1970). Ferrozine - A new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.*, 42:779-781.
- STRICKLAND, J.D.H. e PARSONS, T.R. (1968) A handbook of seawater analysis. *Bull. Fish. Res. Bd. Can.*, 167: 1-310.

- STUMM, W. e MORGAN, J.J. Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. John Wiley and Sons, Inc. (ed.), 2nd Ed., New York: 465-469. 1981.
- SULZBERGER, B.; SUTER, D.; SIFFERT, C. BANWART, S. e STUMM, W. (1989) Dissolution of Fe(III)-(hydr)oxides in natural waters; laboratory assessment on the kinetics controlled by surface coordination, *Mar. Chem.*, 28: 127-144.
- SUNDA, W.G. e HUNTSMAN, S.A. (1988) Effect of sunlight on redox cycles of manganese in the southwestern Sargasso Sea. *Deep-Sea Res.*, 35: 1297-1317.
- SZYMCZAK, R. e WAITE, T.D. (1988) Generation and decay of hydrogen peroxide in estuarine waters. *Aust. L. Mar. Freshwater Res.*, 39: 289-299.
- TEIXEIRA, C. e GAETA, S.A. (1991). Contribution of picoplankton to primary production in estuarine, coastal and equatorial waters of Brazil. *Hydrobiol.*, 209:117-122.
- TRAYLOR, T.G.; LEE, W.A. e STYNES, D.V. (1984) Model compounds studies related peroxidases. Mechanisms of reactions of hemins with peracids. *J. Am. Chem. Soc.*, 106: 755-764.
- VIEIRA, A.A.H. e TEIXEIRA, C. (1981) Excreção de matéria orgânica dissolvida por populações fitoplanctônicas da costa leste e sudeste do Brasil. *Bol. Inst. Oceanogr.*, S. Paulo, 30: 9-25.

- VUCETA, J. e MORGAN, J.J. (1978) Chemical modeling of trace metals in fresh waters: role of complexation and adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, 12: 1302-1308.
- WAITE, T.D. e MOREL, F.M.M. (1984) Photoreductive dissolution of colloidal iron oxides in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 860-868.
- WEI, T.Y.; WANG, Y.Y. e WAN, C.C. (1990) Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 55: 115-126.
- ZAFIRIOU, O.C. Natural water photochemistry. In: "Chemical Oceanography". Vol. 8 Riley, J.P. e Chester, R. (eds.), Academic Press, London: 339-379. 1983.
- ZAFIRIOU, O.C.; JOUSSOT-DUBIEN, J. ZEPP, R.G. e ZIKA, R.G. (1984) Photochemistry of natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 358A-371A.
- ZEPP, R.G. e CLINE, D.M. (1977) Rates of direct photolysis in aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.*, 11: 359-366.
- ZEPP, R.G.; FAUST, B.C. e HOIGNÉ, J. (1992). Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (ph 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 313-319.
- ZEPP, R.G.; SCHLOTZHAUER, P.F. e SINK, R.M. (1985) Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: Role of humic substance. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 74-81.

- ZEPP, R.G.; SKURLATOV, Y.I. e PIERCE, J.T. Algal-induced decay and formation of hydrogen peroxide in waters: Its possible role in oxidation of anilines by algal. In: "Photochemistry of environmental aquatic systems". Zika, R.G. e Cooper, W.J. (eds.), ACS Symp. Series 327, Whashington: 215-224. 1987.
- ZIKA, R.G. Marine organic photochemistry. In: "Marine organic chemistry". Elsevier Scientific Publishing Co. New York: 299-326. 1981.
- ZIKA, R.G.; MOFFETT, J.W.; PETASNE, R.G. COOPER, W.J. e SALTZMAN, E.S. (1985) Spatial and temporal variations of hydrogen peroxide in Gulf of Mexico waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1173-1184.
- ZIKA, R.G. e SALTZMAN, E.C. (1982) Interaction of ozone and hydrogen peroxide in water: implication for analysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in air. *Geophys. Res. Lett.*, 9: 231-234.
- ZUO, Y. e HOIGNÉ, J. (1992) Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1014-1022.
- ZURER, P.S. (1993) Researchers lack data on trends in UV radiation at Earth's surface. *Chem. Eng. News*, 26: 35-37.