

**ANDRÉ LUÍS DE CASTRO PEIXOTO**

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA AMICARBAZONA POR  
FOTÓLISE DIRETA E H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV EM REATOR FOTOQUÍMICO  
ANULAR COAXIAL**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de Doutor em Ciências

São Paulo  
2013

**ANDRÉ LUÍS DE CASTRO PEIXOTO**

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA AMICARBAZONA POR  
FOTÓLISE DIRETA E H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV EM REATOR FOTOQUÍMICO  
ANULAR COAXIAL**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração:  
Engenharia Química

Orientador:  
Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa  
Teixeira

São Paulo  
2013

**Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo,     de outubro de 2013.**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_

#### **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Peixoto, André Luís de Castro**  
**Degradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV em reator fotoquímico anular coaxial / A.L.C. Peixoto. -- versão corr. -- São Paulo, 2013.**  
**148 p.**

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1. Herbicidas 2. Oxidação 3. Fotoquímica I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.**

*Dedico este trabalho aos meus pais. Em  
Especial à minha vó Lada que me educou  
com amor e exemplo de vida.  
Serei eternamente grato.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por seu amor e compaixão. Por ter me proporcionado saúde para a execução e defesa da Tese.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira por ter proporcionado a oportunidade de realizar o doutoramento, além de enriquecer esse trabalho com valiosas discussões.

Ao Povo Brasileiro que, com seu trabalho e pagamento de elevados impostos, sustentam a pesquisa científica brasileira.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processo #2008/56430-5) e à Coordenadoria de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e institucional.

À minha Família, amigos e afilhados que, com seu amor, me deram forças para superar dificuldades e alcançar os objetivos traçados. À Vanilda Aparecida Soares de Arruda, minha noiva, pelo companheirismo no dia a dia, inclusive me fazendo companhia no laboratório aos finais de semana.

Aos membros da Banca que, doando seu tempo, enriqueceram a discussão dos resultados e conclusões obtidos com esse projeto. Foram membros da banca: Prof. Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira (PQI-EPUSP), Prof. Dr. Roberto Guardani (PQI-EPUSP), Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho (EEL-USP), Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Raquel Fernandes Pupo Nogueira (UNESP) e Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carla Sirtori (UFRGS)

Aos amigos Dr. Paulo Firmino Moreira e Rodrigo Ricardo Ramos por terem contribuído com a execução da tese ao longo desses anos. Ao Prof. Dr. Frank Quina (IQ-USP) por contribuir com discussões relacionadas à fotoquímica.

Ao Prof. Waldo Luis de Lucca, então diretor do *campus* avançado Capivari (IFSP), por todo apoio concedido. Aos colegas professores Aderbal, Ana Carla,

Ana Paula, André Garcia, Carlos, Daniara, Francisco, Luís Eduardo, Silvânia que, em diversos momentos, me substituíram em classe, ajudando-me, desse modo, com a conclusão de mais esta etapa de minha vida.

À Dr. Maria Anita Mendes pela ajuda com técnicas analíticas no primeiro ano de doutoramento.

## Soluções

Normalmente, muita energia e tempo são desperdiçados para encontrar a causa de alguma coisa que vai mal. Mas pensar sobre isso esgota os recursos que poderiam ser usados para encontrar soluções. Portanto, não é necessário entender as causas, mas buscar soluções. Quando foco na solução e, não no problema, sou capaz de usar todos os meus recursos internos no caminho certo. Fico livre de queixas e me esforço para fazer o melhor em todas as situações. Permaneço feliz e contente porque sei que para cada problema há uma solução.

**Brahma Kumaris**

## RESUMO

PEIXOTO, A. L. C. **Degradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV em reator fotoquímico anular coaxial.** 2013. 148 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

A amicarbazona constitui-se em um herbicida do grupo das triazolinonas, desenvolvida para substituir a atrazina no mercado mundial. Diversas tecnologias têm sido estudadas objetivando a remoção de pesticidas de efluentes aquosos, procurando estudar os mecanismos de degradação envolvidos e o grau de toxicidade dos fotoprodutos gerados. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo principal o estudo de degradação do princípio ativo amicarbazona, em solução aquosa, por fotólise direta, propondo estruturas químicas de produtos de transformação em um estudo teórico-fundamental. Foram avaliados parâmetros como concentração de herbicida, pH do meio reacional, concentração de oxigênio dissolvido, concentração de nitrato e de isopropanol como supressor de radicais livres. Dentre os parâmetros avaliados no processo de fotólise, o valor do pH do meio reacional influencia consideravelmente o mecanismo de fotodegradação do herbicida amicarbazona, favorecendo ou desfavorecendo a formação de determinado intermediário. Verificou-se que a molécula de amicarbazona gera como produto de degradação primário a molécula de amicarbazole, principalmente em meio ácido, como resultado de mecanismo de deaminação. Por sua vez, a utilização de processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi capaz de proporcionar degradação completa da amicarbazona em tempo reacional máximo de 60 minutos. Contudo, mesmo com a utilização de agente oxidante auxiliar, não houve mineralização completa da amicarbazona, havendo 58% de redução de carbono orgânico dissolvido na melhor condição experimental estudada.

**Palavras-chave:** Herbicidas. Oxidação. Fotoquímica. Amicarbazona.



## ABSTRACT

PEIXOTO, A. L. C. **Degradation of amicarbazone herbicide by direct photolysis and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV in an annular coaxial photochemical reactor.** 2013. 148 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

Amicarbazone is a triazolinone herbicide developed to substitute atrazine in the world market. Several technologies have been studied aiming at the removal of pesticides from wastewater, seeking to study the degradation mechanisms involved and the degree of toxicity of the photoproducts formed. In this context, the main goal of this work is to study the degradation of amicarbazone in aqueous solution by direct photolysis, suggesting possible chemical structures for the transformation products according to a theoretical and fundamental approach. Parameters such as herbicide concentration, pH, dissolved oxygen concentration, nitrate concentration, and propan-2-ol as a free radical scavenger were considered. Among the parameters studied in the photolysis process, the pH showed influence on the photochemical mechanism of amicarbazone degradation, favoring or not the formation of particular intermediates. It was found that the photolysis generates amicarbazole as the primary degradation product in acidic medium as a result of the deamination mechanism. The use of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process enabled the complete degradation of amicarbazone in a reaction time of 60 minutes at most. However, even with the use of the auxiliary oxidant reactant, the complete mineralization of amicarbazone was not achieved, with 58% reduction of dissolved organic carbon in the best experimental condition studied.

**Keywords:** Herbicides. Oxidation. Photochemistry. Amicarbazone.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do herbicida amicarbazona.....	33
Figura 2 - Estruturas do herbicida metribuzim e dos produtos de degradação desamino metribuzim (DA), diceto metribuzim (DK) e desamino diceto metribuzim (DADK).....	37
Figura 3 - Mecanismo de degradação do pesticida prometryn (Adaptado de KISS; RAPI; CSUTORÁS, 2007).....	38
Figura 4 - Mecanismo de degradação do pesticida terbutryn (Adaptado de KISS; RAPI; CSUTORÁS, 2007).....	39
Figura 5 - Estrutura química do herbicida metamitrol e dos produtos de fotodegradação formados em meio aquoso.....	40
Figura 6 - Reação de fenol com radicais hidroperoxila ( $HO_2^*$ ) em solução aquosa aerada produzindo produto com abertura do anel aromático (adaptado de Oppenländer, 2003).....	40
Figura 7 - Tipos de fontes de radiação UV/VUV utilizadas em Processos Avançados de tratamento de efluentes (Adaptado de Oppenländer, 2003).....	43
Figura 8 – Espectro de absorção UV-Vis de $NO_2^-$ , $NO_3^-$ e $H_2O_2$ . As linhas sólidas referem-se ao eixo das ordenadas à esquerda e as linhas descontínuas referem-se ao eixo das ordenadas à direita (Adaptado de MACK; BOLTON, 1999).....	49
Figura 9 – Esquema simplificado do aparato utilizado nos experimentos de degradação de moléculas de amicarbazona por fotólise direta e indireta.....	58
Figura 10 – Reator fotoquímico de imersão com lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio Philips HPLN.....	60
Figura 11 – Espectro de absorção no UV-Vis da amicarbazona a $4,6 \times 10^{-5}$ mol $L^{-1}$ . Varredura de 190 a 820 nm.....	72
Figura 12 – Curva analítica por determinação espectrofotométrica UV da amicarbazona em pH neutro. Comprimento de onda a 254 nm.....	72

Figura 13 - Espectro de excitação com emissão em 277 nm. Parâmetros de análise: total de 5 varreduras, fenda de excitação de 5 mm, fenda de emissão de 1,5 mm.....	75
Figura 14 – Espectro de emissão de fluorescência com excitação à 254 nm. Parâmetros de análise: total de 5 varreduras, fenda de excitação de 5 mm, fenda de emissão de 1,5 mm.....	75
Figura 15 – Decaimento de fluorescência com excitação em 254 nm e emissão em 277 nm. Hidrogênio como fonte de excitação. Frequência de pulsação da lâmpada de 35 kHz. Linha preta: decaimento de fluorescência da amicarbazona. Linha vermelha: função de resposta do instrumento (IRF – <i>instrumental response function</i> ). Linha azul: função de decaimento ajustada.....	76
Figura 16 - Análises de DBO do padrão glucose (955 mg L <sup>-1</sup> )-ácido glutâmico (955 mg L <sup>-1</sup> ), na faixa 0-400 mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> , e da amicarbazona a 50 mg L <sup>-1</sup> em duas faixas de análise de DBO (0-40 e 0-80 mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> ).....	77
Figura 17 - Análise de DBO do padrão glucose (960 mg L <sup>-1</sup> )-ácido glutâmico (960 g L <sup>-1</sup> ) e da amicarbazona a 50 mg L <sup>-1</sup> em duas faixas de análise de DBO (0-400 e 0-800 mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> ). Análises feitas em triplicata.....	78
Figura 18 - Análise de DBO do padrão glucose (480 mg L <sup>-1</sup> )-ácido glutâmico (480 g L <sup>-1</sup> ) e da amicarbazona a 50 mg L <sup>-1</sup> em duas faixas de análise de DBO (0-400 e 0-800 mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> ).....	79
Figura 19 - Método cromatográfico de separação da amicarbazona e de subprodutos por gradiente (15-40% acetonitrila). Temperatura = 30°C. Vazão = 1,0 mL min <sup>-1</sup> . λ = 230 nm.....	81
Figura 20 - Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF da molécula de amicarbazona. Tempo de retenção de 15,7 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....	82
Figura 21 – Interpretação originada a partir do espectro de massas (MS e MS <sup>1</sup> ) da molécula amicarbazona por meio da espectrometria LC/ESI(+)-IT-TOF.....	83
Figura 22 - Experimento de estabilidade química da amicarbazona em meio aquoso em pH=11. C <sub>0</sub> = 50 mg L <sup>-1</sup> ( —●— ). C <sub>0</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> ( -●- ). Resultados obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência.....	85

Figura 23 - Avaliação actinométrica do ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ no reator fotoquímico anular coaxial irradiado com lâmpada LP Hg de 36 W.....	88
Figura 24 - Avaliação actinométrica do ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ no reator fotoquímico anular coaxial irradiado com lâmpada LP Hg de 75 W.....	89
Figura 25 - Espectro de emissão das lâmpadas de vapor de mercúrio utilizadas nos experimentos de fotodegradação da amicarbazona.....	90
Figura 26 - Possíveis eventos químicos em fotólise direta.....	93
Figura 27 – Perfis cinéticos de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 36 W. Concentração inicial de amicarbazona igual a $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Símbolos: pH=3 (◆), pH=5 (□), pH=7 (△), pH=9 (×).....	94
Figura 28 – Perfis cinéticos de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 36 W. Concentração inicial de amicarbazona igual a $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Símbolos: pH=3 (◆), pH=5 (□), pH=7 (△), pH=9 (×).....	95
Figura 29 - Perfis cinéticos de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 75 W. Concentração inicial de amicarbazona igual a $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Símbolos: pH=3 (◆), pH=5 (□), pH=7 (△), pH=9 (×).....	96
Figura 30 - Perfis cinéticos de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 75 W. Concentração inicial de amicarbazona igual a $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Símbolos: pH=3 (◆), pH=5 (□), pH=7 (△), pH=9 (×).....	97
Figura 31 - Perfil cinético de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 75 W. Concentração inicial de amicarbazona igual a $100 \text{ mg L}^{-1}$ em meio ácido pH=3.....	98

- Figura 32 – Verificação do grau de mineralização da amicarbazona por meio de experimento de fotólise. Condições experimentais: lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 75 W; concentração inicial de amicarbazona igual a 100 mg L<sup>-1</sup>; pH=3. Símbolos: carbono orgânico dissolvido medido (◆); carbono orgânico dissolvido teórico considerando unicamente moléculas de amicarbazona em solução (□); carbono orgânico dissolvido proveniente de produtos de transformação do herbicida, ou seja, valor calculado pela diferença entre carbono orgânico dissolvido medido e carbono orgânico dissolvido teórico (Δ).....99
- Figura 33 - Perfis cinéticos obtidos na avaliação do efeito do isopropanol grau HPLC na degradação da molécula de amicarbazona por fotólise. Condições experimentais: C<sub>0</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>; pH=3; lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio de 75 W. Símbolos: sem adição de isopropanol (◆); adição de 5 mmol L<sup>-1</sup> isopropanol no início da reação (+).....100
- Figura 34 - Perfis cinéticos obtidos na avaliação do efeito do oxigênio dissolvido na degradação da molécula de amicarbazona por fotólise. Condições experimentais: C<sub>0</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>; pH=3; lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio de 75 W. Símbolos: fotólise com oxigênio dissolvido a 6,60 mg L<sup>-1</sup> (◆); fotólise com concentração de oxigênio dissolvido reduzida a 0,29 mg L<sup>-1</sup> por meio de borbulhamento de N<sub>2</sub> ultrapuro (X)..... 101
- Figura 35 – Cromatograma de íons totais (*Total Ion Current chromatogram - TIC*) da amostra de amicarbazona após processo de fotólise. Experimento de fotólise em meio ácido (pH=3), lâmpada de 75 W e 100 mg L<sup>-1</sup> de concentração inicial do herbicida amicarbazona. Amostra obtida após 240 min de reação fotoquímica. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....103
- Figura 36 – Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 14,9 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....104

- Figura 37 – Proposta de elucidação estrutural originada a partir do espectro de massas (MS e MS<sup>1</sup>) do produto de fotodegradação da amicarbazona por meio da espectrometria LC/ESI(+)-IT-TOF. Tempo de retenção de 14,9 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....105
- Figura 38 – Proposta de mecanismo de fotodegradação da amicarbazona por abstração de hidrogênio do grupo amino por radicais livres.....106
- Figura 39 – Perfil de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão de 125 W. Condições experimentais: meio reacional aquoso na ausência de oxigênio dissolvido; concentração inicial de amicarbazona igual a 100 mg L<sup>-1</sup>; pH=3.....107
- Figura 40 – Proposta de mecanismo de fotodegradação da amicarbazona por cisão homolítica entre o nitrogênio posição 4 e o grupo amino.....108
- Figura 41 – Perfil cinético do produto de degradação nitrato para experimento de fotólise. Condições experimentais: meio ácido (pH=3), lâmpada de 36 W e C<sub>0</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup> .....108
- Figura 42 - Avaliação do efeito do nitrato na degradação da molécula de amicarbazona por fotólise. Condições experimentais: C<sub>0</sub>=100 mg L<sup>-1</sup>; pH=3; lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio de 75 W. Símbolos: sem adição de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (◆); adição de frações de 3,5 mmol NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em 0, 60, 120, 180, 240 e 300 min de reação (✱); adição de 21,1 mmol NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no início da reação (●).....110
- Figura 43 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) amicarbazol gerado por fotólise em meio ácido (pH=3, lâmpada de 75 W, C<sub>0</sub>=50 mg L<sup>-1</sup>). Utilização da técnica analítica de cromatografia líquida (λ=230 nm).....112
- Figura 44 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) amicarbazol gerado por fotólise em meio ácido (pH=5, lâmpada de 75 W, C<sub>0</sub>=100 mg L<sup>-1</sup>). Utilização da técnica analítica de cromatografia líquida (λ=230 nm). Detector UV a 230 nm.....112

- Figura 45 – Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 3,6 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....114
- Figura 46 – Interpretação originada a partir do espectro de massas (MS e MS<sup>1</sup>) do produto de fotodegradação da amicarbazona por meio da espectrometria LC/ESI(+)-IT-TOF. Tempo de retenção de 3,6 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....115
- Figura 47 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida gerado por fotólise em meio ácido (pH=3, lâmpada de 75 W, C<sub>0</sub>=50 mg L<sup>-1</sup>). Detector UV a 230 nm.....116
- Figura 48 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida gerado por fotólise em meio ácido (pH=5, lâmpada de 75 W, C<sub>0</sub>=100 mg L<sup>-1</sup>). Detector UV a 230 nm.....116
- Figura 49 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida gerado por fotólise em meio básico (pH=9, lâmpada de 75 W, C<sub>0</sub>=100 mg L<sup>-1</sup>). Detector UV a 230 nm.....117
- Figura 50 – Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 8,2 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....118
- Figura 51 – Interpretação originada a partir do espectro de massas (MS e MS<sup>1</sup>) do produto de fotodegradação da amicarbazona por meio da espectrometria LC/ESI(+)-IT-TOF. Tempo de retenção de 8,2 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....119
- Figura 52 – Proposta de mecanismo de fotodegradação da amicarbazona por abstração de hidrogênio pelo radical hidroperoxila com subsequente hidroxilação do carborrádical isopropila pelo radical hidroxila.....120
- Figura 53 – Proposta de mecanismo de fotodegradação da amicarbazona por abstração de hidrogênio pelo radical hidroperoxila com subsequente hidroxilação do carborrádical isopropila por meio do radical hidroperoxila.....120

Figura 54 – Proposta de mecanismo de fotodegradação da amicarbazona. Amicarbazona foto-excitada como doadora de elétrons para o oxigênio dissolvido gerando carbocátion radicalar e ânion radicalar $O_2^{\bullet-}$ .....	120
Figura 55 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) 4-amino-N-terc-butil-3-(1-hidroxi-1-metil-etil)-5-oxo-1,2,4-triazole-1-carboxamida gerado por fotólise em meio ácido (pH=3, lâmpada de 75 W, $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....	121
Figura 56 – Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 10,7 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....	122
Figura 57 – Interpretação originada a partir do espectro de massas (MS e $MS^1$ ) do produto de fotodegradação da amicarbazona por meio da espectrometria LC/ESI(+)-IT-TOF. Tempo de retenção de 10,7 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....	123
Figura 58 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) 4-amino-5-(2-hidroxiopropano-2-il)-2,4-diidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona gerado por fotólise em meio ácido (pH=3, lâmpada de 75 W, $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm).....	123
Figura 59 – Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 12,0 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....	124
Figura 60 – Interpretação originada a partir do espectro de massas (MS e $MS^1$ ) do produto de fotodegradação da amicarbazona por meio da espectrometria LC/ESI(+)-IT-TOF. Tempo de retenção de 12 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....	125
Figura 61 – Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF de composto químico separado por LC com tempo de retenção de 23,7 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....	126
Figura 62 – Disponibilidade e persistência de substância química desconhecida presente na amostra de amicarbazona grau técnico. Experimento de	



fotólise em meio ácido (pH=3, lâmpada de 75 W, $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm.....	127
Figura 63 – Disponibilidade relativa e persistência de substância química desconhecida (SQD) presente na formulação grau técnico Dinamic®. Experimento de fotólise em meio ácido (pH=5, lâmpada de 75 W, $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm.....	127
Figura 64 - Degradação do herbicida amicarbazona por meio do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em pH=3.....	129
Figura 65 - Degradação do herbicida amicarbazona por meio do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em pH=6.....	130
Figura 66 - Degradação do herbicida amicarbazona por meio do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em pH=9.....	131
Figura 67 - Taxa relativa de degradação da amicarbazona para o conjunto experimental da matriz Doehlert com três variáveis (Tabela3).....	132
Figura 68 - Resultado de mineralização da amicarbazona ao longo do tempo para o conjunto experimental da matriz Doehlert com três variáveis.....	133

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Herbicidas autorizados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para culturas de cana-de-açúcar, com os respectivos grupos químicos funcionais (BRASIL, 2013).....	30
Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas da amicarbazona (Adaptado de PHILBROOK et al., 1999).....	33
Tabela 3 - Delineamento experimental (Doehlert de 3 variáveis) para o estudo da degradação da amicarbazona por meio do processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV. Variáveis: concentração inicial da amicarbazona, taxa de adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e pH do meio reacional.....	62
Tabela 4 – Interpretação do espectro de massas (MS) da molécula de amicarbazona obtido por LC/ESI(+)-IT-TOF. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....	83
Tabela 5 – Medidas de massas obtidas por ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 14,9 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....	104
Tabela 6 – Medidas de massas obtidas por ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 3,6 min.....	115
Tabela 7 – Medidas de massas obtidas por ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 8,2 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....	118
Tabela 8 – Medidas de massas obtidas por ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 10,7 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....	122
Tabela 9 – Medidas de massas obtidas por ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 12,0 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.....	125

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C$	Velocidade da luz ( $2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ )
$H$	Constante de Planck ( $6,6256 \times 10^{-34} \text{ J s fóton}^{-1}$ )
$k$	Constante cinética ( $\text{min}^{-1}$ ; $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
$K_a$	Constante de dissociação ácida
$K_{OC}$	Coefficiente de partição de carbono orgânico solo-água
$L$	Caminho ótico na solução (cm)
$m/z$	Razão massa/carga
$N$	Número de Avogrado ( $6,02 \times 10^{23}$ )
$P_{el}^{in}$	Potência elétrica de entrada para a lâmpada (W)
$P_{OW}$	Coefficiente de Partição Octanol/Água
$-r_{P,máx}$	Taxa máxima de degradação do poluente orgânico ( $\text{mmol min}^{-1}$ )
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida (min)
$\Phi_r(\lambda)$	Rendimento quântico do composto químico
$I_{a,p}(\lambda)$	Taxa de absorção da luz ( $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
$\varepsilon$	Absortividade molar ( $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
$\alpha$	Coefficiente de absorção da solução ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\lambda$	Comprimento de onda (m)
$\eta$	Eficiência radiante da lâmpada

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>
API	<i>atmospheric pressure ionization</i>
APPI	<i>atmospheric pressure photo-ionization</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CDL	<i>Curved dissolution line</i>
CESQ	Centro de estudos de sistemas químicos
CFP	<i>Compact FieldPoint Programmable Automation Controller</i> (controlador lógico programável)
CID	<i>Collision-induced dissociation</i> (dissociação por colisão induzida)
COD	Carbono orgânico dissolvido
DBE	<i>Rings plus double bonds equivalent</i> (equivalente de ligações duplas e anéis)
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
ESI	<i>Electrospray ionization</i> (ionização por eletrospray)
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i> (cromatografia líquida de alta eficiência)
IC	<i>Inorganic carbon</i> (carbono inorgânico)
IR	<i>Infrared spectroscopy</i> (espectroscopia no infravermelho)
IT	<i>Ion trap mass spectrometer</i> (armadilha de íons de Paul)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LP Hg	<i>Low-pressure mercury lamp</i> (lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão)
LSCP	Laboratório de Simulação e Controle de Processos
MS	<i>Mass spectrometer; mass spectrometry</i> (espectrômetro de massas; espectrometria de massas)

NDIR	<i>Nondispersive infrared sensor</i> (detector infravermelho não dispersivo)
PDMS	Polidimetilssiloxano
POA	Processos oxidativos avançados
QTOF	<i>Quadrupole time-of-flight mass spectrometer</i> (espectrômetro de massas híbrido quadrupolo/tempo de voo)
RMN	Ressonância magnética nuclear
TC	Total carbono (carbono total)
TIC	<i>Total ion current chromatogram</i> (cromatograma de íons totais)
TOC	<i>Total organic carbono</i> (carbono orgânico total)
TOF	<i>Time-of-flight mass spectrometer</i> (espectrômetro de massas por tempo de voo)
TTA	<i>Triplet-Triplet Annihilation</i> (aniquilação triplete-triplete)
UV	<i>Ultraviolet light</i> (luz ultravioleta)
VIS	<i>Visible light</i> (luz visível)
DA	<i>Deaminometribuzin</i> (desamino metribuzim)
DK	<i>Diketometribuzin</i> (diceto metribuzim)
DADK	<i>Deaminodiketometribuzin</i> (desamino diceto metribuzim)

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	26
<b>1 Revisão da bibliografia: estado da arte</b> .....	27
1.1 Pesticidas: abordagem geral.....	27
1.2 Mercado de pesticidas no Brasil.....	28
1.3 Importância ambiental de pesticidas.....	29
1.4 Formulações comerciais de pesticidas.....	31
1.5 Fontes de contaminação por herbicidas.....	32
1.6 Herbicida amicarbazona.....	32
1.7 Degradação fotoquímica de poluentes orgânicos nitrogenados: mecanismos de reação.....	34
1.8 Cinética de reações fotoquímicas.....	40
1.9 Tipos de lâmpadas aplicadas em fotoquímica.....	42
1.10 Processos avançados de oxidação: abordagem geral .....	44
1.11 Fotoquímica de íons nitrito e nitrato em solução aquosa: mecanismos de reação.....	48
1.12 Identificação de herbicidas e de produtos de degradação por métodos de análise química instrumental.....	51
<b>2 Objetivos</b> .....	56
<b>3 Materiais e Métodos</b> .....	57
3.1 Reagentes.....	57
3.2 Equipamentos.....	57
3.2.1 Fotorreator tubular anular de bancada com campo de radiação coaxial.....	57
3.2.2 Fotorreator com poço de imersão de bancada.....	59
3.3 Procedimentos experimentais do estudo de degradação fotoquímica do herbicida amicarbazona.....	60
3.3.1 Experimentos de degradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta.....	60

3.3.2 Experimentos de degradação do herbicida amicarbazona por foto-oxidação: processo $H_2O_2/UV$ .....	62
3.3.3 Experimentos de degradação do herbicida amicarbazona por fotólise indireta: processo $UV/NO_3^-$ .....	63
3.3.4 Experimentos de degradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta em meio anóxico.....	64
3.3.5 Experimento de degradação do herbicida amicarbazona com geração <i>in situ</i> de oxigênio singlete a partir da irradiação de rosa de bengala.....	64
3.4 Métodos analíticos utilizados na caracterização química do efluente aquoso.....	65
3.4.1 Espectrometria de absorção molecular na região Ultravioleta/Visível.....	65
3.4.2 Espectroscopia de fluorescência em estado estacionário e resolvida no tempo.....	65
3.4.3 Demanda bioquímica de oxigênio: método respirométrico.....	66
3.4.4 Determinação de carbono orgânico total.....	66
3.4.5 Cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado ao espectrômetro de massas híbrido ESI-IT-TOF.....	67
3.4.6 Determinação de nitrato por cromatografia de íons.....	68
3.5 Metodologias utilizadas na caracterização do campo de radiação das lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão.....	69
3.5.1 Caracterização actinométrica do campo de radiação do reator tubular anular coaxial.....	69
3.5.2 Caracterização do espectro de emissão das lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão com utilização de fluorímetro.....	70

## **4 Resultados e Discussão.....71**

4.1 Metodologias analíticas utilizadas na caracterização química do efluente aquoso.....	71
4.1.1 Caracterização do herbicida amicarbazona em meio aquoso por espectrometria de absorção molecular na região ultravioleta/visível.....	71
4.1.2 Espectroscopia de fluorescência em estado estacionário e resolvida no tempo.....	74

4.1.3 Avaliação da biodegradabilidade de moléculas de amicarbazona por meio de análises de demanda bioquímica de oxigênio.....	76
4.1.4 Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de amicarbazona por cromatografia líquida de alta eficiência.....	80
4.1.5 Caracterização da amicarbazona por meio de espectrômetro de massas híbrido IT-TOF.....	82
4.2 Estudo da estabilidade de moléculas de amicarbazona em meio aquoso por meio de cromatografia líquida de alta eficiência.....	85
4.3 Caracterização das lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão.....	86
4.3.1 Caracterização actinométrica do campo de radiação das lâmpadas LP Hg no reator tubular anular coaxial.....	87
4.3.2 Caracterização do campo de radiação das lâmpadas de vapor de mercúrio por meio de fluorímetro.....	90
4.4 Estudo de degradação fotoquímica de moléculas do herbicida amicarbazona via fotólise direta e indireta.....	91
4.4.1 Degradação de moléculas de amicarbazona por fotólise direta.....	92
4.4.1.1 Propostas de elucidação estrutural de produtos de fotodegradação do herbicida amicarbazona por meio de espectrômetro de massas híbrido <i>ion trap – time-of-flight</i> .....	102
4.4.1.1.1 Produto de transformação amicarbazol.....	103
4.4.1.1.2 Produto de transformação 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida.....	114
4.4.1.1.3 Produto de transformação 4-amino-N-terc-butil-3-(1-hidroxi-1-metil-etil)-5-oxo-1,2,4-triazole-1-carboxamida.....	117
4.4.1.1.4 Produto de transformação 4-amino-5-(2-hidroxiopropano-2-il)-2,4-diidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona.....	121
4.4.1.1.5 Produto de transformação obtido por desalquilação da molécula de amicarbazona.....	124
4.4.1.1.6 Contaminante desconhecido da amostra de amicarbazona grau técnico.....	126
4.4.2 Degradação do herbicida amicarbazona pelo processo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	128



**5 Conclusões.....134**

**REFERÊNCIAS.....138**