

## INTRODUÇÃO

O transporte do herbicida amicarbazona no meio ambiente é facilitado devido à sua grande solubilidade em meio aquoso, podendo atingir facilmente corpos de água superficiais, lençóis freáticos e, conseqüentemente, os diversos níveis da cadeia trófica, o que inclui o ser humano. Além da contaminação de animais pelo princípio ativo, produtos de degradação da amicarbazona podem ser gerados por mecanismos bióticos e abióticos na natureza, os quais podem apresentar maior toxicidade em relação ao herbicida; o mesmo ocorre em processos de tratamento a que efluentes aquosos contendo tais poluentes são submetidos. Torna-se, assim, essencial o estudo de degradação fotoquímica do herbicida amicarbazona, aliado ao estudo analítico, para identificação de seus produtos de transformação.

Até o presente, não se verifica na literatura o estudo de degradação foto-assistida (fotólise direta ou degradação foto-oxidativa) do herbicida amicarbazona (*amicarbazone*,  $C_{10}H_{19}N_5O_2$ , CAS 129909-90-6), pertencente ao grupo das triazolinonas. Não foi possível obter dados sobre degradação fotoquímica de triazolinonas devido à falta de informação em *sites* de literatura científica especializada. Além disso, não há reportado informações analíticas específicas como a espectrometria de massas para a amicarbazona.

A avaliação do processo de degradação fotoquímica da amicarbazona por fotólise direta e degradação foto-assistida, buscando correlacionar técnicas de caracterização (carbono orgânico total, cromatografia líquida de alta eficiência, demanda bioquímica de oxigênio e espectrometria de massas com analisador híbrido *ion trap – time-of-flight*), constituem as principais contribuições deste trabalho para o desenvolvimento de processos fotoquímicos aplicados ao tratamento de efluentes contendo o herbicida amicarbazona. No estudo de degradação da amicarbazona por fotólise, foi possível avaliar o efeito do potencial hidrogeniônico na formação de produtos de transformação, além da participação de espécies reativas como oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) e radicais livres, como o radical hidroxila ( $\cdot OH$ ).

## 1 Revisão da bibliografia: estado da arte

### 1.1 Pesticidas: abordagem geral

De acordo com o Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei nº 7802/1989, os herbicidas são definidos como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias de produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento. Ambientalmente são classificados como micropoluentes (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999). Os pesticidas podem ser divididos em várias classes dependendo do organismo a ser combatido. As categorias dos pesticidas incluem os herbicidas, os inseticidas, os fungicidas, os rodenticidas, os nematocidas e os microbicidas, constituindo os seis grupos majoritários. Dentre as substâncias químicas responsáveis pela ação biológica (princípios ativos), mais de 1000 são referenciados pela USEPA (IKEHATA; EL-DIN, 2006; KRALJ; TREBŠE; FRANKO, 2007). Por outro lado, além dos princípios ativos, as formulações comerciais de pesticidas contêm diversos aditivos químicos e, por essa razão, freqüentemente recebem diferentes denominações comerciais. Além disso, os próprios princípios ativos possuem denominações variadas, além das recomendadas pela IUPAC (IKEHATA; EL-DIN, 2006; KRALJ; TREBŠE; FRANKO, 2007).

## 1.2 Mercado de pesticidas no Brasil

Atualmente, os herbicidas correspondem ao principal grupo do mercado de pesticidas, incluindo aproximadamente 267 princípios ativos formulados em mais de 3000 produtos comerciais. O mercado de herbicidas, no ano de 2001, de acordo com o tipo de plantação, pode ser dividido da seguinte forma: 20% para a soja e outras sementes oleaginosas, 19% para o milho, 17% para cereais, 8% para o arroz, 6% para frutas e nozes, e 5% para algodão. Do ponto de vista geográfico, 40% do mercado de herbicidas concentram-se na América do Norte, 25% na Europa, Oriente Médio e África, 18% na Ásia-Pacífico, e 17% na América Latina (VASILESCU; MEDVEDOVICI, 2005).

No Brasil, a soja é a principal consumidora de herbicidas, tendo sido responsável, em 2006, por 38,5% do valor total das vendas. Em segundo lugar, aparece a cana-de-açúcar (12,6%), seguida de algodão herbáceo (10,3%), milho (7,5%), café (4,9%) e cítricos (4,2%), o que perfaz, somente considerando essas seis culturas, 78% do valor comercializado nesse ano. Em 2006, o mercado de herbicidas apresentou desempenho diferenciado para os diversos cultivos. O consumo de herbicidas aumentou para o caso da cana-de-açúcar, com acréscimo de 36,3% no valor das vendas. No estado de São Paulo, a classe de herbicidas é a que tem respondido pelo maior valor das vendas de herbicidas. Do total de 104.233 toneladas de herbicidas vendidas para a agricultura paulista em 2006, em quantidade de produto comercial, os herbicidas representaram 46,4% ou 48.370 toneladas, representando 43,1% do faturamento total paulista, ou seja, US\$ 348,1 milhões. As vendas de herbicidas estão voltadas, principalmente, para cana-de-açúcar, soja e milho (FERREIRA; CAMARGO; VEGRO, 2007).

Em 2011, as quantidades totais vendidas de herbicidas no Brasil aumentaram quando comparadas com as do ano anterior. Observou-se que, em termos de produto comercial, foram transacionadas 826.683 toneladas (acrécimo de 4,9% em relação a 2010), correspondendo a 352.048 toneladas de princípio ativo (incremento de 2,8%). Comparativamente com o ano anterior (2010), esse acréscimo na comercialização em 2011 resultou de melhores vendas para as diversas culturas como a soja, com aumento de 11,3% em quantidade de produto comercial. Outros produtos que também tiveram aumento da demanda de herbicidas foram:

reflorestamento (40,9%), cana-de-açúcar (12,8%), culturas de inverno (10,0%), algodão (7,0%) e cítricos (2,5%). Em contrapartida, registraram retração: arroz sequeiro (25,1%), uva (18,8%), pastagem (17,4%) e cebola (15,0%). As vendas brasileiras em dólar americano perfizeram o total de US\$ 8,488 bilhões em 2011 contra U\$ 7,304 bilhões em 2010, com aumento de 16,2%. Em 2011, os herbicidas movimentaram US\$ 2,74 bilhões, ou seja, 32,3% do faturamento total do setor, e responderam por 48,8% da quantidade total vendida em produto comercial, totalizando 40.3620 toneladas, que se destinaram principalmente para a soja, milho safra e safrinha, algodão, cana-de-açúcar, café, arroz de sequeiro e culturas de inverno (FERREIRA; CAMARGO; VEGRO, 2012).

A Tabela 1 apresenta os pesticidas, com os respectivos grupos químicos e classes, autorizados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para utilização na cultura de cana-de-açúcar (BRASIL, 2013).

### **1.3 Importância ambiental de pesticidas**

Apesar do benefício decorrente da utilização de herbicidas para o aumento da produtividade agrícola, questões de riscos à saúde têm preocupado a comunidade científica e as autoridades, como decorrência da ingestão gradual desses produtos que contaminam a água, o solo e os alimentos. Diversos compostos podem sofrer processos de bioacumulação em diferentes níveis tróficos, acumulando-se na gordura de peixes e crustáceos ou ainda em aves e outros animais terrestres, bem como no leite das vacas que utilizam a água de córregos e rios contaminados e, principalmente, em organismos do topo da cadeia trófica, na qual o homem está inserido (CORBI *et al.*, 2006). Os problemas ambientais associados aos pesticidas não se devem exclusivamente aos princípios ativos, mas também podem estar associados aos subprodutos gerados a partir de sua degradação no meio ambiente (SHEMER *et al.*, 2006). Os produtos de degradação podem exibir maiores, menores ou nenhuma atividade herbicida se comparado ao composto ativo inicialmente aplicado na plantação, e também podem exibir maiores, menores ou nenhum risco sobre o meio ambiente e à saúde humana (VASILESCU; MEDVEDOVICI, 2005).

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).

Nome comum	Número CAS	Número ANVISA	Grupo Químico
acetocloro	34256-82-1	A24	cloroacetanilida
alacloro	15972-60-8	A06	cloroacetanilida
ametrina	834-12-8	A11	triazina
amicarbazona	129909-90	A41	triazolinona
asulam	3337-71-1	A12	sulfanililcarbamato
atrazina	1912-24-9	A14	triazina
Bispiribaque-sódico	125401-92-5	B33.1	ácido pirimidiniloxibenzóico
carfentrozona-etílica	128639-02-1	C49	triazolona
cianazina	21725-46-2	C08	triazina
clomazona	81777-89-1	C35	isoxazolidinona
dicloreto de paraquate	1910-42-5	P01.1	bipiridílio
diclosulam	145701-21-9	D43	sulfonanilida triazolopirimidina
diurom	330-54-1	D25	ureia
etoxissulfurom	126801-58-9	E23	sulfonilureia
flazassulfurom	104040-78-0	F48	sulfonilureia
fluazifope-P-butílico	79241-46-6	F23.1	ácido ariloxifenoxipropiônico
flumioxazina	103361-09-7	F46	ciclohexenodicarboximida
glifosato	1071-83-6	G01	glicina substituída
glifosato-sal de isopropilamina	38641-94-0	G01-1	glicina substituída
halossulfurom-metílico	100784-20-1	H08.1	sulfonilureia
hexazinona	51235-04-2	H02	triazinona
imazapique	104098-48-8	I20	imidazolinona
imazapir	81334-34-1	I12	imidazolinona
iodossulfurom-metílico	144550-06-1	I22	sulfonilureia
isoxaflutol	141112-29-0	I18	isoxazol
MCPA	94-74-6	M04	ácido ariloxialcanoico
mesotriona	104206-82-8	M40	tricetona
metolacloro	51218-45-2	M16	cloroacetanilida
metribuzim	21087-64-9	M19	triazinona
metsulfurom-metílico	74223-64-6	M26.1	sulfonilureia
MSMA	2163-80-6	M24	organoarsênico
oxadiazona	19666-30-9	O06	oxadiazolona
oxifluorfem	42874-03-3	O10	éter difenílico
paraquate	4685-14-7	P01	bipiridílio
pendimetalina	40487-42-1	P05	dinitroanilina
picloram	1918-02-1	P07	ácido piridinocarboxílico
simazina	122-34-9	S03	triazina
S-metolacloro	87392-12-9	S13	cloroacetanilida
sulfentrazona	122836-35-5	S09	triazolona
sulfometurom-metílico	74222-97-2	S11	sulfonilureia
sulfosato	81591-81-3	S08	glicina substituída
tebutiurom	34014-18-1	T05	ureia
tiazopir	117718-60-2	T45	ácido piridinocarboxílico
trifloxissulfurom-sódico	199119-58-9	T55.1	sulfonilureia
trifluralina	1582-09-8	T24	dinitroanilina
2,4-D	94-75-7	D27	ácido ariloxialcanoico

Problemas ambientais devem ser discutidos de acordo com a toxicidade do herbicida sobre mamíferos, pássaros, peixes, plantas aquáticas e do solo, e

microrganismos. A ação dos herbicidas sobre a saúde humana deve ser discutida em termos de irritações, efeitos no metabolismo (desacoplamento da fosforilação oxidativa, fosforilação, geração de metemoglobina, inibição de colinesterase), assim como efeitos carcinogênicos/mutagênicos. Um índice grosseiro do potencial letal tóxico de um dado herbicida é fornecido pela dose oral aguda LD<sub>50</sub> em ratos (VASILESCU; MEDVEDOVICI, 2005).

Órgãos internacionais têm proposto limites em relação às concentrações de pesticidas encontrados em água. Os níveis permitidos pela Comunidade Européia são determinados pela *Drinking Water Directive 80/778/EEC* que estabeleceu a concentração máxima tolerável de pesticidas em 0,1 µg L<sup>-1</sup> em água potável. No Brasil, a Portaria do Ministério da Saúde nº 518, de 25 de março de 2004, estabelece os padrões de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde, entre elas os pesticidas (COSTA *et al.*, 2008).

#### **1.4 Formulações comerciais de pesticidas**

Pesticidas são geralmente vendidos e aplicados na agricultura como formulações. A liberação de uma dose eficiente de ingrediente ativo depende de uma complexa interação de fatores incluindo a eficiência da aplicação, absorção, translocação e desintoxicação. Formulações de pesticidas devem ser tão efetivas quanto possíveis e geralmente contêm uma mistura de surfactantes, mineral e óleos vegetais, emulsificantes, e sais, que são considerados com referência particular para a penetração da cutícula por herbicidas aplicados sobre a folhagem. Há alguns requisitos exigidos pela Comunidade Europeia para co-ingredientes sem caráter herbicida e adjuvantes. Por exemplo, informações devem ser fornecidas como: i) dados sobre toxicidade aguda por vias oral e dérmica; ii) dados sobre irritação aos olhos e pele e sensibilização da pele; iii) formulação de dados de toxicidade em peixes e; iv) dados sobre resíduos em culturas apropriadas (BARCELÓ; HENNION, 1997).

Os adjuvantes são substâncias específicas, que não seja a água, que não possuam propriedades relativas aos pesticidas, mas que potencializem ou tenham a intenção de potencializar a efetividade de um ingrediente ativo específico ao qual

são adicionadas. Estas substâncias podem ser utilizadas com pesticidas somente em condições de aprovação para o pesticida específico. Entre os adjuvantes, muitos surfactantes são utilizados como compatibilizantes, agentes espessantes, anti-espumantes, umectantes. Também possuem a função de dispersar agentes presentes em grânulos dispersíveis em água, a exemplo da formulação do herbicida amicarbazona (formulação Dinamic, Arysta LifeScience). Óleos vegetais e minerais estão entre as substâncias utilizadas como adjuvantes. Os adjuvantes à base de óleos reduzem a perda dos herbicidas em fase vapor, aumentando a eficiência sobre espécies daninhas recalcitrantes (BARCELÓ; HENNION, 1997).

### 1.5 Fontes de contaminação por herbicidas

As fontes de contaminação do meio ambiente por herbicidas são classificadas como pontuais e não pontuais. As fontes não pontuais são representadas por i) lançamento acidental durante a armazenagem; ii) deriva acidental durante a aplicação; iii) escoamento superficial em pontos de aplicação; e iv) por lixiviação através do solo. As fontes pontuais são representadas por i) pontos de aplicação direta; ii) efluentes de locais de manufatura e manipulação; iii) derramamento acidental durante etapas de mistura, carregamento e transporte (VASILESCU; MEDVEDOVICI, 2005); e iv) operações de lavagem envolvidas na pós-aplicação.

### 1.6 Herbicida amicarbazona

Dentre os herbicidas mencionados na Tabela 1, destaca-se o ingrediente ativo amicarbazona, que tem se mostrado eficiente no controle de amplo espectro de plantas daninhas do grupo das dicotiledôneas como, por exemplo, *Abutilon theophrasti*, *Chenopodium album* e *Amaranthus* spp.

O composto amicarbazona ( $C_{10}H_{19}N_5O_2$ , CAS nº 129909-90-6) foi desenvolvido pela *Bayer Plant Protection Division* em 1988 (PHILBROOK *et al.*, 1999), obtendo-se registro no Diário Oficial da União de 30/11/2001 sob número

10601. A amicarbazona foi desenvolvida para substituir o herbicida atrazina. Atualmente é produzida e comercializada exclusivamente pela *Arysta LifeScience*, sob denominação Dinamic<sup>®</sup>, na forma de grânulos dispersíveis em concentração de 700 g kg<sup>-1</sup> do ingrediente ativo.

A amicarbazona constitui-se em um herbicida pertencente ao grupo químico das triazolinonas, sendo recomendada para aplicações em pré- e pós-emergência inicial para controle de amplo espectro de plantas daninhas que competem com as lavouras de cana-de-açúcar e de milho (PHILBROOK *et al.*, 1999). Quando aplicada em pré-emergência, é absorvida pelas raízes e se desloca via xilema, pelo fluxo de transpiração. No entanto, quando aplicada em pós-emergência, predomina a absorção foliar (CAVENAGHI *et al.*, 2007). A Figura 1 apresenta a estrutura química do herbicida amicarbazona. A Tabela 2 mostra as principais propriedades físicas e químicas desse composto.

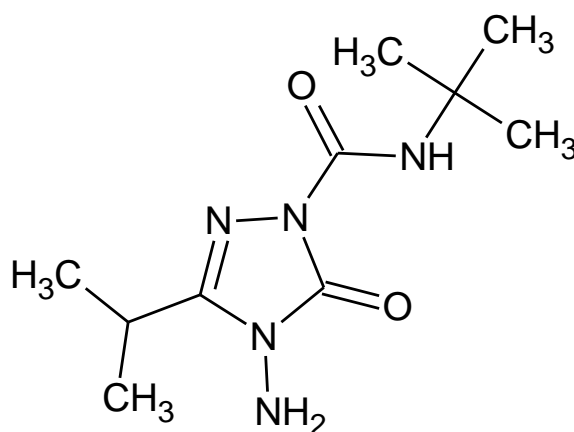


Figura 1 - Estrutura química do herbicida amicarbazona.

Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas da amicarbazona (Adaptado de PHILBROOK *et al.*, 1999).

Massa molar	241,3 g mol <sup>-1</sup>			
Densidade	1,12 g mL <sup>-1</sup>			
Aspecto físico	Cristais brancos			
Ponto de fusão	137,5°C			
Pressão de vapor	1,3x10 <sup>-6</sup> Pa (20°C)			
	3,0x10 <sup>-6</sup> Pa (25°C)			
Solubilidade em água (20°C)	4,6 g L <sup>-1</sup> (pH 4-9)			
Coeficiente de partição octanol-água (20°C)	pH =	4	7	9
	log K <sub>ow</sub>	1,18	1,23	1,23

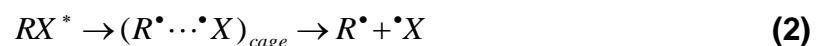


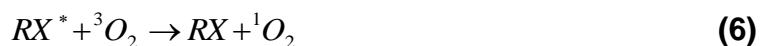
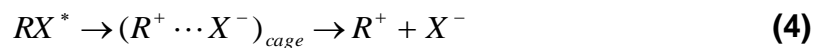
## 1.7 Degradação fotoquímica de poluentes orgânicos nitrogenados: mecanismos de reação

Ao longo das últimas décadas, as tecnologias fotoquímicas têm se tornado mais atrativas do que os tratamentos convencionais (tais como dessorção, adsorção em carvão ativado e biodegradação) aplicados na remoção de poluentes em meios contaminados. As tecnologias fotoquímicas, em geral, são simples e com adequada relação custo-benefício em muitas aplicações, além de, frequentemente, proporcionar ao usuário final o benefício duplo da descontaminação e da desinfecção (PARSONS, 2005).

Na fotólise direta, para ser destruído, o contaminante deve absorver a radiação incidente, resultando na sua degradação a partir do seu estado excitado. Em geral, a baixa eficiência da foto-dissociação resultante do fenômeno de absorção da luz, limita a aplicação industrial de processos de fotólise UV, se comparada às tecnologias que implicam no uso do agente oxidante  $\cdot OH$ , as quais não requerem que o poluente-alvo absorva a radiação incidente. Contudo, há casos em que os poluentes absorvem significativamente a radiação UV, e, conseqüentemente, a fotólise UV destes compostos torna-se eficiente e atrativa. Há situações em que o poluente pode ser eliminado por ambas as vias: por fotólise e por radicais  $\cdot OH$  (PARSONS, 2005).

O estado eletronicamente excitado  $RX^*$ , gerado a partir do processo de absorção da luz (eq. 1), é altamente energético e pode desativar-se para o estado fundamental ou por processos físicos (tais como fluorescência, fosforescência, ou desativação não-radiativa), ou por reações químicas térmicas (*dark chemical reaction*) (PARSONS, 2005; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). As etapas mais comuns em reações químicas iniciadas por estados excitados são resumidas nas eq. (1) a (6):





A cisão homolítica de ligação química (eq. 2) corresponde à etapa de reação predominante, e ocorre no aprisionamento por solvente (*solvent cage*). Ao escapar do aprisionamento por solvente, os radicais seguem as reações de oxidação/redução, de acordo com a estrutura da molécula em questão. Os poluentes orgânicos podem seguir diferentes mecanismos de reação na presença e na ausência de oxigênio dissolvido, resultando em diferentes produtos de degradação. A recombinação dos radicais primários no aprisionamento por solvente (eq. 3) ocorre com alta probabilidade, o que explica o baixo rendimento quântico observado com moléculas orgânicas em meio condensado, se comparado quando em fase gasosa. Processos de transferência de elétron e de energia para o oxigênio (eq. 5 e 6, respectivamente) também são passíveis de ocorrer, mas requerem tempo de vida relativamente longo para o estado excitado, tal como o estado tripleto. O oxigênio dissolvido é um dos reagentes químicos que mais participam de reações fotoquímicas, principalmente se a concentração em fase aquosa dos demais constituintes (substratos orgânicos) é baixa. Espécies altamente reativas, como o ânion-radical superóxido (eq. 5) e o oxigênio singleto (eq. 6), são geradas em conjunto com o cátion-radical do poluente orgânico (eq. 5) e com a recombinação molecular no estado fundamental (eq. 3) (PARSONS, 2005).

Transferência de prótons e átomos de hidrogênio de moléculas que circundam a molécula-alvo (poluente) também pode ocorrer, porém com probabilidade muito menor do que nas etapas vistas pelas eq. (1) a (6) (PARSONS, 2005).

A transformação de poluentes orgânicos no meio ambiente é um processo altamente complexo, sendo afetado por diferentes fatores. Tanto processos biológicos como físico-químicos podem desempenhar papel importante na degradação, cuja razão depende de condições diversas (temperatura, grau de irradiação, composição química da água etc.). Há diversos trabalhos que focam a degradação UV de substâncias orgânicas no que concerne o tratamento de efluentes aquosos por fotocatalise (SANCHES; CRESPO; PEREIRA, 2010; JING *et*

*al.*, 2011; PAREJA *et al.*, 2012) e fotodegradação UV (KISS; RAPI; CSUTORÁS, 2007; SEVILLA-MORÁN *et al.*, 2008; PINA; PUSINO, 2012).

A fotodegradação de compostos orgânicos contendo nitrogênio como heteroátomo tem atraído maior atenção de grupos de pesquisa. Heteroátomos de fósforo (MALDONADO *et al.*, 2007), cloro (LÁNYI; DINYA, 2005) e enxofre (RASCHKE *et al.*, 1998; KISS; RAPI; CSUTORÁS, 2007) presentes em compostos heterocíclicos podem ser facilmente foto-mineralizados nas espécies inorgânicas  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$  e  $SO_4^{2-}$ , respectivamente. Por outro lado, a fotodegradação de compostos orgânicos contendo nitrogênio como heteroátomo é relativamente difícil de ocorrer, e sua mineralização em  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  e  $N_2$  é lenta (JING *et al.*, 2011).

Substâncias orgânicas de cadeia alifática, tais como butilamida ( $CH_3CH_2CH_2CONH_2$ ), formaldoxima ( $CH_2 = N - OH$ ), formamida ( $HCONH_2$ ), formamidoxima ( $HO - N = CH - NH_2$ ), hidroxilamina ( $HO - NH_2$ ) e ureia ( $NH_2CONH_2$ ), tendem a formar os íons  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$ . Compostos alifáticos contendo nitrogênio hidroxilado formam, quase que exclusivamente,  $NH_4^+$ . Átomos de nitrogênio presentes em derivados de hidrazina são convertidos, principalmente, em nitrogênio molecular ( $N_2$ ) devido à foto-clivagem das ligações ( $-N = N -$ ). Átomos de carbono são mineralizados em  $CO_2$  a partir de produtos de transformação presentes em solução na forma de ácidos carboxílicos diversos (JING *et al.*, 2011).

O estado de oxidação inicial do nitrogênio pode afetar os produtos finais da fotodegradação de compostos orgânicos heterocíclicos. De acordo com Low; Mcevoy e Matthews (1991),  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$  correspondem às espécies fotomineralizadas finais, sendo que a proporção final entre ambos depende do estado de oxidação da molécula. Quando o estado de oxidação do nitrogênio é alto, como no nitrobenzeno, o heteroátomo segue caminho de redução, liberando  $NH_4^+$  a partir de intermediários instáveis. No entanto, para nitrogênio presente em compostos altamente reduzidos, como é o caso da anilina, o nitrogênio segue processo de oxidação.

De acordo com JING *et al.* (2011), a fotodegradação de compostos orgânicos nitrogenados segue, basicamente, três cenários: i) grupos amino são predominantemente convertidos em  $NH_4^+$  ( $NH_4^+ \gg NO_3^-$ ); ii) grupos nitro em

diversos compostos orgânicos são mineralizados em  $NH_4^+$  e/ou  $NO_3^-$ ; sugere-se que os radicais  $\cdot OH$  ataquem o carbono-alfa da parte nitrogenada da molécula orgânica gerando  $NH_4^+$  a partir de intermediários amida com subsequente hidrólise, enquanto  $\cdot OH$  ataca diretamente o átomo de nitrogênio gerando  $NO_3^-$ ; iii)  $N_2$  é formado principalmente por meio da fotodegradação de grupos azo.

RASCHKE *et al.* (1998) estudaram a degradação do herbicida metribuzim (25 mg L<sup>-1</sup>) por fotólise em meio aquoso oxigenado, com a identificação de produtos de degradação (Figura 2). Os autores constataram cinética de degradação fotolítica de primeira ordem em todos os valores de pH estudados (2,0; 5,6; e 11,0). No estudo do mecanismo de fotólise do herbicida, constatou-se que o processo de desaminação é dependente da concentração de íons hidrônio no meio reacional, sendo favorecido em meios mais ácidos. A ligação química N(4)-NH<sub>2</sub> é rapidamente fotolisada, pois possui baixa energia de ligação (135 kJ mol<sup>-1</sup>), sendo que o grupo amino é oxidado a nitrito e nitrato. A formação de desaminometribuzim ocorre no primeiro período de fotólise, sendo o produto de degradação majoritário, com concentração superior a dos demais produtos de degradação.

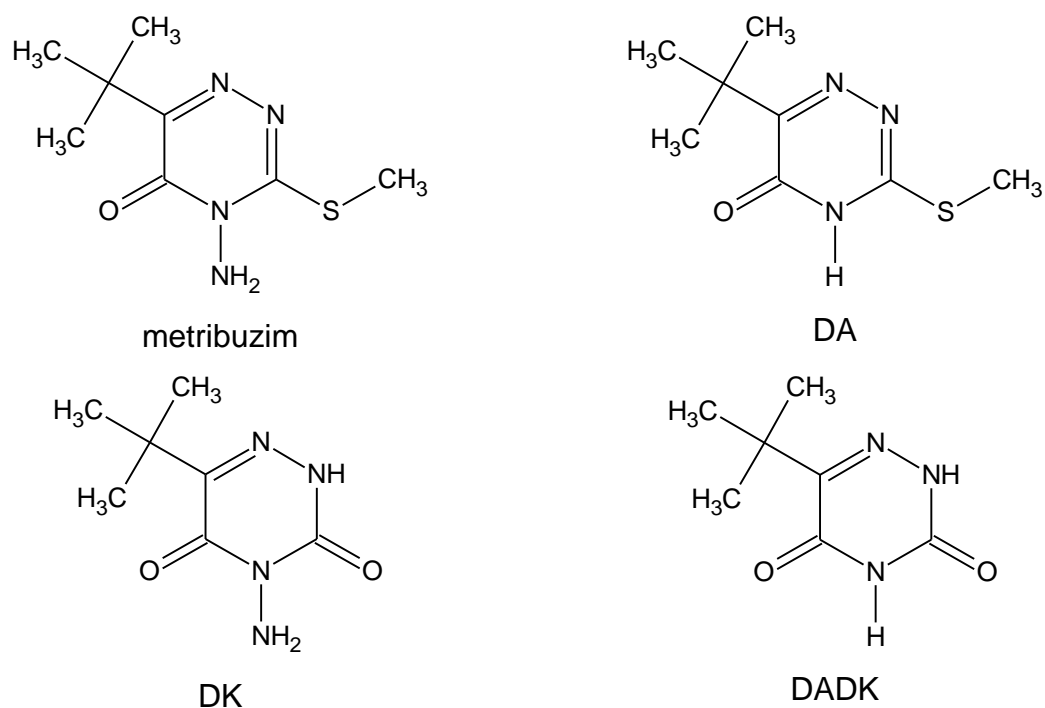


Figura 2 - Estruturas do herbicida metribuzim e dos produtos de degradação desamino metribuzim (DA), diceto metribuzim (DK) e desamino diceto metribuzim (DADK).

O mecanismo de clivagem do anel não é tão significativo quanto a fotoclivagem das cadeias laterais do herbicida metribuzim. As ligações do anel são extremamente polares, com a estabilização das mesmas por interações eletrostáticas. Além disso, equilíbrio tautomérico ocorre no anel, protegendo-o. Ao contrário, as cadeias laterais são apolares, não havendo a formação de estruturas tautoméricas para a estabilização da molécula (RASCHKE *et al.*, 1998).

Em princípio, há duas possibilidades de degradação dos grupos ligados ao anel da triazinona. Primeiramente pode ocorrer a homólise direta das ligações  $C - C$  (desalquilação) como resultado da excitação da molécula do herbicida. Em uma segunda situação, os radicais ligados ao anel do metribuzim podem reagir com espécies reativas tais como oxigênio singlete ( $^1O_2$ ), e radicais livres peroxil ( $RO_2^*$ ) ou hidroperoxil ( $HO_2^*$ ), formando cetonas (RASCHKE *et al.*, 1998).

Kiss; Rapi e Csutorás (2007) estudaram o mecanismo de degradação dos pesticidas prometrin e terbutrin com a identificação dos produtos de degradação por GC-MS. A degradação dos pesticidas foi avaliada com imersão de lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio em volume de 100 mL. Constatou-se que ambos os pesticidas sofreram perda do grupo *tio*. A perda dos grupos alquílicos (isopropil e terbutil) deu-se lentamente ao longo dos experimentos de fotólise. A Figura 3 apresenta o mecanismo de degradação do prometrin, e a Figura 4 mostra o mecanismo de degradação do terbutrin. Os autores não observaram produtos com o rompimento dos grupos amino formados após a quebra dos grupos alquílicos.

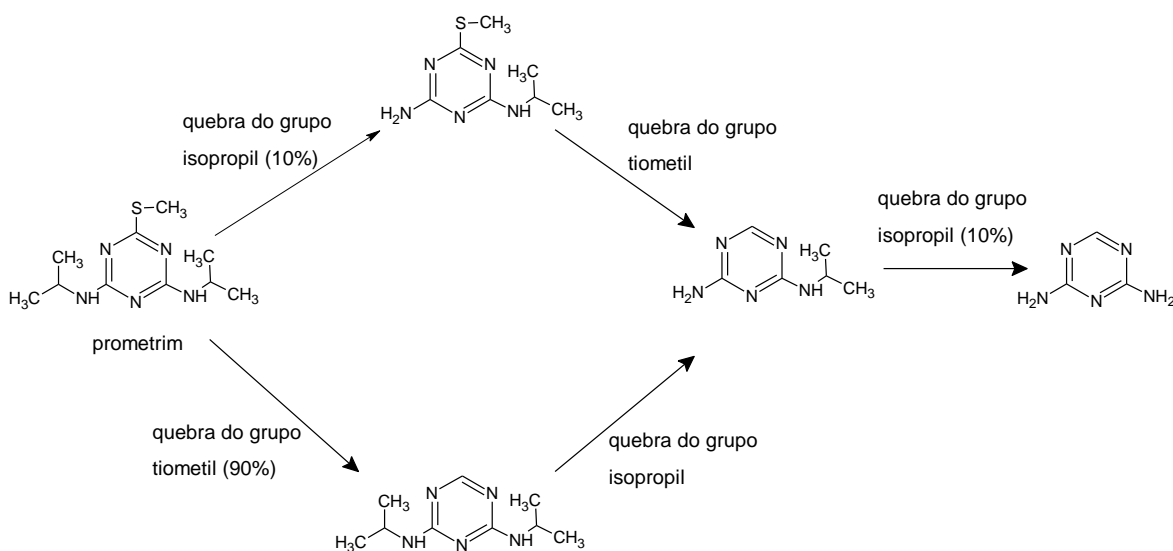


Figura 3 - Mecanismo de degradação do pesticida prometrin (Adaptado de KISS; RAPI; CSUTORÁS, 2007).

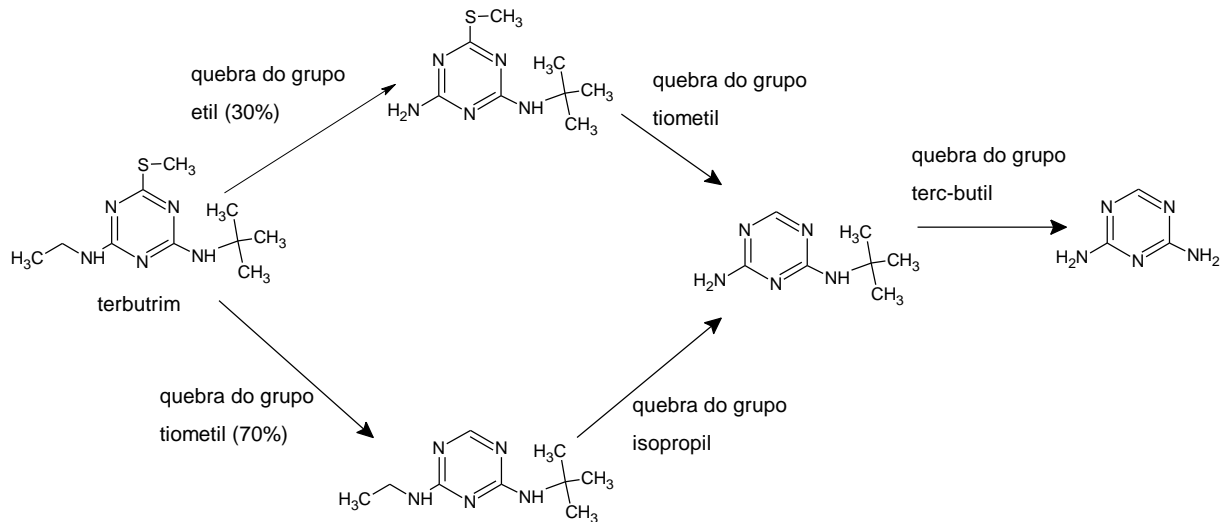


Figura 4 - Mecanismo de degradação do pesticida terbutrim (Adaptado de KISS; RAPI; CSUTORÁS, 2007).

Palm; Millet e Zetzsch (1997) estudaram foto-transformações, com auxílio de lâmpada de xenônio, do herbicida metamitrom (Figura 5) dissolvido nos solventes água, metanol, acetonitrila e hexano. Em meio aquoso, os autores ainda avaliaram o efeito do pH (4, 7 e 9). Concluiu-se que a fotodegradação é dependente de meio aquoso, na presença de oxigênio dissolvido, postulando-se que a reação de desaminação ocorre com o ataque da molécula por radicais hidroperoxil ( $HO_2^*$ ). Um segundo mecanismo de desaminação foi proposto, correspondendo à abstração intramolecular de  $\gamma$ -hidrogênio (pertencente ao grupo  $-NH_2$ ) pelo oxigênio da carbonila. Tal reação é conhecida por Reação de Norrish – Tipo II. Além do foto-produto desamino metamitrom, verificou-se um produto formado pela abertura do anel nitrogenado (Figura 5). Outra proposta de abertura de anel com subsequente formação de carbonilas a partir de radicais hidropoxila é apresentada por OPPENLÄNDER (2003), conforme a Figura 6.

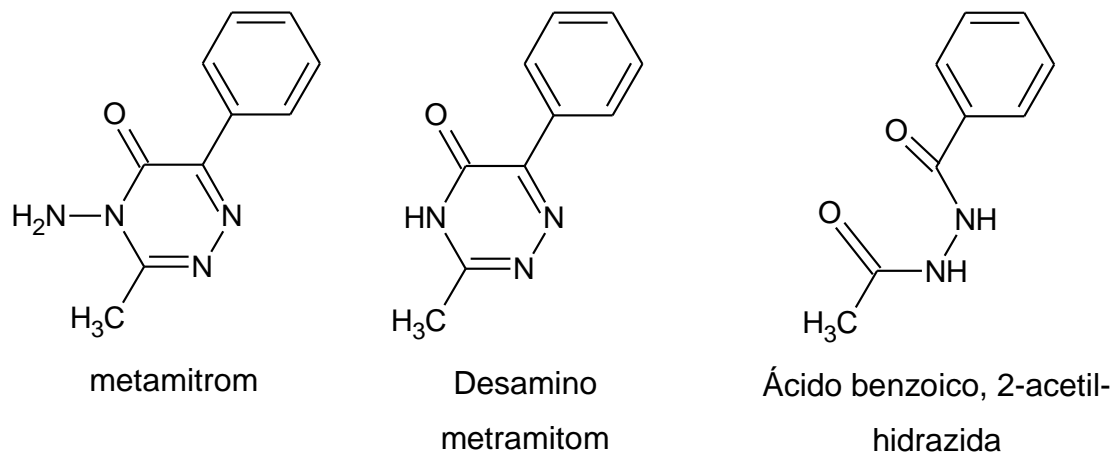


Figura 5 - Estrutura química do herbicida metamitrom e dos produtos de fotodegradação formados em meio aquoso.

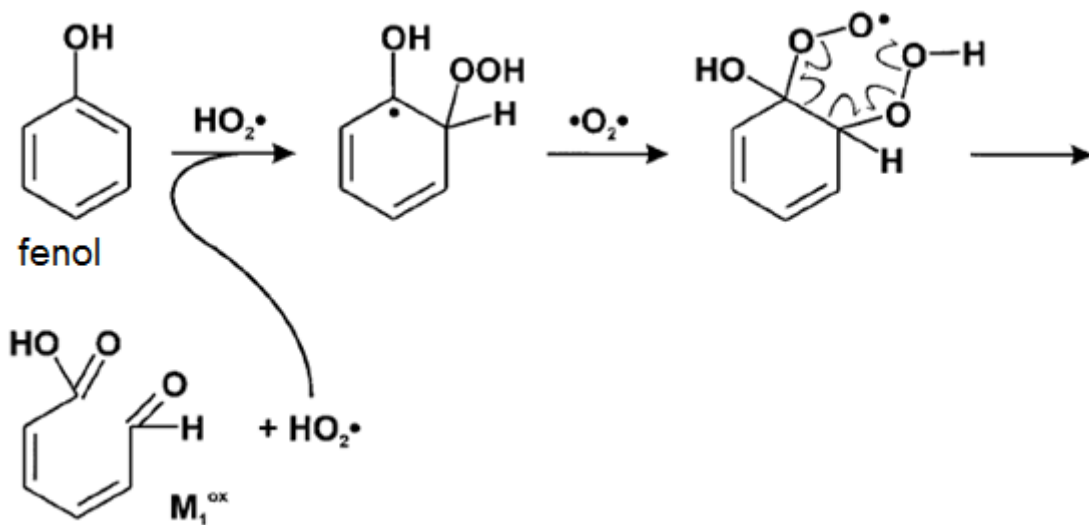


Figura 6 - Reação de fenol com radicais hidropoxila ( $HO_2^\bullet$ ) em solução aquosa aerada produzindo produto com abertura do anel aromático (Adaptado de Oppenländer, 2003).

## 1.8 Cinética de reações fotoquímicas

O conhecimento de parâmetros cinéticos de reações fotoquímicas de poluentes orgânicos é importante para a correta seleção e otimização da tecnologia apropriada de tratamento UV. Os parâmetros cinéticos são necessários na predição do decaimento da concentração do poluente, em um reator de uma dada geometria,

contendo uma fonte de radiação específica, fluxo e qualidade da água, visando obter os níveis adequados de tratamento e descarte do poluente-alvo em corpos d'água.

A expressão geral da degradação de um composto P por fotólise direta em sistema batelada, sujeito a uma radiação monocromática  $\lambda$ , é dada pela eq. (7):

$$-\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{\lambda} = \Phi_r(\lambda) I_{a,P}(\lambda) \quad (7)$$

sendo  $\Phi_r(\lambda)$  e  $I_{a,P}(\lambda)$  ( $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) o rendimento quântico da reação e a taxa de absorção da luz por P, respectivamente.  $I_{a,P}(\lambda)$  é função da fração da luz que é absorvida por P. Assim, a eq. (7) torna-se:

$$-\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{\lambda} = \Phi_r(\lambda) \frac{N_0(\lambda)}{V} \frac{\varepsilon_p(\lambda) [P]}{\alpha(\lambda) + \varepsilon_p(\lambda) [P]} \left(1 - 10^{-[\alpha(\lambda) + \varepsilon_p(\lambda) [P]] l}\right) \quad (8)$$

sendo  $\alpha(\lambda)$  o coeficiente de absorção da solução,  $\varepsilon(\lambda)$  o coeficiente de absorção molar do poluente,  $N_0$  corresponde à constante de Avogadro e  $V$  ao volume da solução que contém o poluente P.

De uma perspectiva geral, a eq. (8) descreve a interação entre o poluente orgânico e a luz. Caso a absorção da luz pelo poluente P seja muito forte, devido a uma grande concentração do poluente P e/ou um grande valor do coeficiente de absorção molar a um dado comprimento de onda  $\lambda$ , tal que  $\varepsilon_p(\lambda) [P] \gg \alpha(\lambda)$ , tem-se que a luz é a variável limitante, e o processo de degradação segue cinética de ordem zero (eq. 9). Porém, tais situações não são encontradas em fotoquímica de águas naturais, e geralmente são aplicáveis somente em sistemas actinométricos.

$$[P_0] - [P_t] = \Phi_r(\lambda) \frac{N_0(\lambda)}{V} t \quad (9)$$

Quando a absorção é muito baixa  $[\alpha(\lambda) + \varepsilon_p(\lambda) [P]] l \leq 0,02$ , pode-se simplificar a eq. (8), conforme eq. (10), a qual representa uma expressão de cinética de primeira ordem, com constante cinética  $k_1^{\lambda} (\text{s}^{-1})$  de primeira ordem dependente das características fotoquímicas do poluente e do fluxo de fótons incidentes (eq. 11).



$$\ln \frac{[P]_0}{[P]_t} \Big|_{\lambda} = 2,303 \Phi_r(\lambda) \frac{N_0(\lambda)}{V} \varepsilon_p(\lambda) l t \quad (10)$$

$$k_1^{\lambda} = 2,303 \Phi_r(\lambda) \frac{N_0(\lambda)}{V} \varepsilon_p(\lambda) l \quad (11)$$

Quando quase toda a luz é absorvida na matriz aquosa  $[\alpha(\lambda) + \varepsilon_p(\lambda)[P]]l \geq 2$  pode-se simplificar a eq. (8), conforme eq. (12):

$$\ln \frac{[P]_0}{[P]_t} \Big|_{\lambda} = \Phi_r(\lambda) \frac{N_0(\lambda)}{V} \frac{\varepsilon_p(\lambda)}{\alpha(\lambda)} t \quad (12)$$

Caso a absorção da luz esteja numa situação intermediária às discutidas anteriormente, uma expressão cinética de primeira ordem deve ser utilizada na atenuação do fluxo de fótons que passa através da matriz aquosa (eq. 13):

$$\ln \frac{[P]_0}{[P]_t} \Big|_{\lambda} = \Phi_r(\lambda) \frac{N_0(\lambda)}{V} \frac{\varepsilon_p(\lambda)}{\alpha(\lambda)} [1 - 10^{-\alpha(\lambda)l}] t \quad (13)$$

## 1.9 Tipos de lâmpadas aplicadas em fotoquímica

Em fotoquímica e, especialmente em processos oxidativos foto-iniciados, é óbvio que a adequada seleção do tipo de lâmpada determina a eficiência do processo escolhido. A avaliação deve levar em consideração questões técnicas e econômicas. Primeiramente, a fonte de radiação deve emitir radiação que possa ser absorvida pelo reagente, ou seja, o espectro de emissão da lâmpada deve ser compatível com o espectro de absorção do reagente no máximo de extensão possível (OPPENLÄNDER, 2003).

Em um segundo momento, deve-se avaliar a potência da lâmpada a ser utilizada no foto-processo. A potência elétrica de entrada  $P_{el}^{in}$  (Watt) da fonte de radiação determina a potência radiante P (Watt) da lâmpada dentro de uma faixa

específica de comprimento de onda  $\Delta\lambda$ , sendo a eficiência da potência radiante  $\eta = P / P_{el}^{in}$  um importante critério de avaliação da qualidade da lâmpada. A potência radiante  $P$  difere consideravelmente da potência elétrica de entrada  $P_{el}^{in}$ , uma vez que a maior parte da  $P_{el}^{in}$  é dissipada como calor ou em comprimentos de onda indesejáveis durante o uso da fonte de radiação (OPPENLÄNDER, 2003).

Em um terceiro momento, deve-se levar em consideração a geometria específica da lâmpada. A geometria fixa (usualmente nas formas de tubos retos e espirais) da maioria das lâmpadas disponíveis limita a liberdade de projeto do reator fotoquímico, uma vez que a geometria do reator deve adaptar-se ao formato da lâmpada (OPPENLÄNDER, 2003). A Figura 7 mostra os principais tipos de fontes radiantes aplicadas na pesquisa e desenvolvimento de processos avançados de tratamento de efluentes.

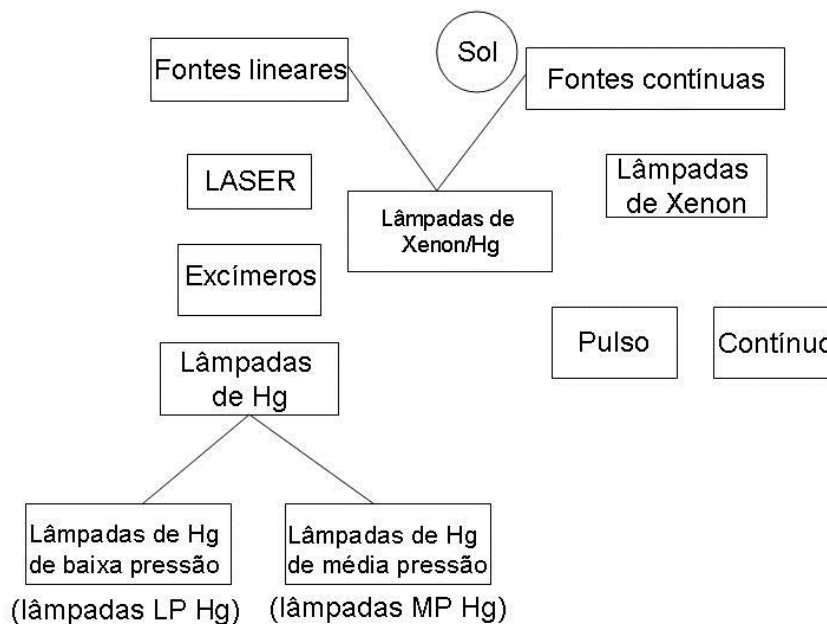


Figura 7 - Tipos de fontes de radiação UV/VUV utilizadas em Processos Avançados de tratamento de efluentes (Adaptado de Oppenländer, 2003).

Dentre as fontes radiantes assinaladas na Figura 7, as lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio são intensamente utilizadas no campo da desinfecção. Este tipo de lâmpada apresenta uma excelente conversão da energia elétrica de alimentação em energia radiante ( $\eta \sim 40-60\%$ ), geralmente com emissão no UV-C de 30 a 50 W. As lâmpadas LP Hg proporcionam emissão praticamente

monocromática em 253,7 nm utilizando-se de invólucro de quartzo comum. Fazendo uso de invólucros de quartzo de alta pureza (quartzo Suprasil), consegue-se aproveitar a linha de emissão de 184,9 nm que corresponde a 10% da energia radiante da linha espectral 253,7 nm. No entanto, a despeito das vantagens apresentadas, a potência máxima de entrada  $P_{el}^{in}$  das lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão é usualmente inferior a 300 W (OPPENLÄNDER, 2003). Por outro lado, as lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão (MP Hg) podem ser operadas com potência elétrica de alimentação de até 30 kW, porém com reduzida eficiência da potência radiante UV de 30 a 40%. As dimensões das lâmpadas MP Hg são mais compactas que as das lâmpadas LP Hg, mas apresentam emissão policromática do espectro eletromagnético desde o UV (UV-C ~ 15-23%, UV-B ~ 6-7%, UV-A ~ 8%), passando pelo VIS (~15%) até o infravermelho (~47-55%).

### 1.10 Processos avançados de oxidação: abordagem geral

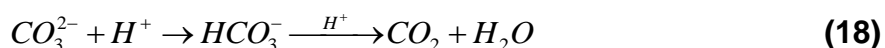
Diversas tecnologias têm sido estudadas objetivando a remoção de pesticidas de efluentes aquosos incluindo a cloração, a filtração e os processos oxidativos avançados (POA) (SHEMER *et al.*, 2006). Os POA geram espécies ativas de oxigênio, como os radicais hidroxila, capazes de oxidar, parcial e totalmente, a maioria das substâncias químicas encontradas em efluentes aquosos. Estes processos incluem a cavitação (ARROJO; NERÍN; BENITO, 2007; TORRES *et al.*, 2007), oxidação fotocatalítica usando radiação ultravioleta próxima ou radiação solar na presença de catalisadores semicondutores (BHATKHANDÉ; PANGARKAR; BEENACKERS, 2002; YAWALKAR *et al.*, 2001) e o reagente de Fenton, baseado na reação entre íons ferro e peróxido de hidrogênio (GOGATE; PANDIT, 2004). Os radicais hidroxila são poderosos agentes oxidantes com potencial padrão de 2,8 V EPH, exibindo elevadas taxas de reação de oxidação (constantes cinéticas da ordem de  $10^6$ - $10^9$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (OPPENLÄNDER, 2003), reagindo quimicamente com a maioria dos compostos orgânicos, além de diversas espécies inorgânicas (PEIXOTO, 2008; WILL *et al.*, 2004; NASCIMENTO *et al.*, 2007).

Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é um agente oxidante forte, com potencial padrão de 1,80 e 0,87 V EPH em pH 0 e 14, respectivamente (IKEHATA; EL-DIN, 2006). No entanto, o peróxido de hidrogênio não permite oxidar *per se* a maioria dos pesticidas, sendo necessário combiná-lo com outros agentes químicos e físicos para geração de radicais hidroxila. Esses agentes incluem o íon ferroso, o ozônio e a radiação UV (IKEHATA; EL-DIN, 2006). O uso do peróxido de hidrogênio como oxidante possui inúmeras vantagens sobre outros tratamentos químicos como aqueles que se utilizam de cloro e de ozônio: é comercialmente disponível, possui estabilidade térmica, pode ser estocado *on-site*, apresenta solubilidade infinita em água e não gera subprodutos em processos de desinfecção, como organoclorados, por exemplo (IKEHATA; EL-DIN, 2006).

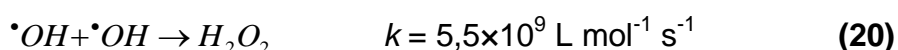
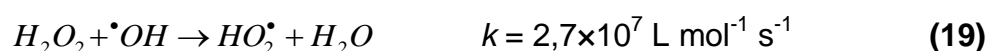
A aplicação do processo  $H_2O_2/UV$  para o tratamento de efluentes aquosos foi inicialmente proposta em meados da década de 1970 (IKEHATA; EL-DIN, 2006), e desde então seu uso tem sido investigado para degradação de diversos poluentes orgânicos. No processo  $H_2O_2/UV$ , as moléculas de peróxido de hidrogênio são clivadas em radicais hidroxila (eq. 14) por fotólise UV (comprimento de onda inferior a 300 nm) com rendimento quântico  $\Phi=0,98$  em 253,7 nm (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; IKEHATA; EL-DIN, 2006). A taxa de fotólise de soluções aquosas de peróxido de hidrogênio é intimamente dependente do pH e seu rendimento aumenta com o aumento da alcalinidade do meio reacional (IKEHATA; EL-DIN, 2006). Tem sido sugerido que a formação do ânion peróxido ( $HO_2^-$ ) pode contribuir para o aumento da geração de radicais hidroxila sob tais condições ( $pK_a$  do  $H_2O_2=11,6$ ), uma vez que esta espécie possui coeficiente de absorção molar ( $\epsilon=240 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) a 253,7 nm maior que o do peróxido de hidrogênio ( $19,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (IKEHATA; EL-DIN, 2006). Ainda no caso do  $H_2O_2$ , é importante mencionar os seguintes valores do coeficiente de absorção molar:  $\epsilon =179,2$  (200-204 nm);  $\epsilon =19$  (250-254 nm); e  $\epsilon =0,88 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (295-299 nm) (OPPENLÄNDER, 2003). Ao mesmo tempo, a reação com peróxido de hidrogênio, dada pela eq. (15), também ocorre em meio alcalino (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; IKEHATA; EL-DIN, 2006; KUSIC; KOPRIVANAC; BOZIC, 2006).



Uma das principais desvantagens de todos os processos avançados de oxidação encontra-se na reatividade do radical hidroxila com íons como o carbonato e o bicarbonato, abstraindo, assim, o agente oxidante do meio reacional, conforme mostram as eq. (16) e (17). Contudo, o meio reacional em pH ácido pode ser cineticamente favorável ao processo oxidativo, conforme é mostrado pela eq. (18).



No sistema  $H_2O_2/UV$  a escolha da concentração de  $H_2O_2$  tem papel fundamental. Em altas concentrações, o peróxido de hidrogênio atua como seqüestrante de radicais hidroxila (eq. 19) competindo, assim, com os poluentes orgânicos e resultando, como consequência, em menores taxas de degradação. Em baixas concentrações, a absorção da radiação UV torna-se insignificante (KOWALSKA *et al.*, 2004). Também se deve considerar que os radicais hidroxila recombinam-se em peróxido de hidrogênio, conforme eq. (20), terminando as reações (DANESHVAR; BEHNAJADY; ASGHAR, 2007).



Izídio *et al.* (2007) estudaram a degradação do herbicida glifosato, comercializado com o nome Roundup<sup>®</sup>, pelo processo oxidativo  $H_2O_2/UV$ , utilizando um reator PFR adaptado a uma lâmpada germicida de vapor de mercúrio de 21 W. Os autores verificaram a redução de 15 a 35% da DQO e avaliaram a influência da temperatura (25 e 35 °C), volume de  $H_2O_2$  35% (2 e 5 mL) e pH (2 e 5) conforme uma matriz fatorial completa.

Em trabalho prévio do grupo, Teixeira *et al.* (2005) estudaram a degradação dos agroquímicos Folicur<sup>®</sup> PM, contendo o fungicida tebuconazole, e Tamaron<sup>®</sup> BR, contendo o inseticida/acaricida methamidofós. Foram utilizados os processos  $H_2O_2/UV$ ,  $TiO_2/UV$ , Fenton e foto-Fenton, com diferentes concentrações de  $H_2O_2$  e

$\text{Fe}^{2+}$ , a 30 °C e com a utilização de lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, a 450 W. Dentre os diferentes processos utilizados, os melhores resultados foram alcançados pelo processo foto-Fenton, indiferente da concentração de reagentes utilizada.

Kowalska *et al.* (2004) estudaram a eficiência do sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{ar}$  quanto aos efeitos da concentração do oxidante (0,008, 0,08 e 0,8% v/v) e do tempo de reação (10 e 40 minutos) na degradação de efluentes industriais contendo pesticidas, dentre eles, clorfenvinfós, fenintrotion, tetradifon etc. Em uma primeira etapa do trabalho, utilizaram-se 800 mL de efluente, com e sem pré-tratamento (coagulação e sedimentação com  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), em reator de bancada com imersão da lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (150 W) e adição de ar ( $15 \text{ L h}^{-1}$ ). Nesse caso, a fotólise direta do efluente, por 40 min, resultou na redução da DQO em 95% para as amostras *in natura* e pré-tratada. Para o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  obteve-se remoção de DQO igual a 99,9% após 40 minutos com concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a 0,008% v/v. Maiores concentrações do peróxido de hidrogênio reduziram a eficiência da degradação como resultado do seqüestro de radicais hidroxila (eq. 19). Na segunda etapa, utilizou-se um reator hidrociclone com dispersão de ar, com recirculação de 100 L do efluente, cuja configuração permitia maior exposição da amostra devido à irradiação de uma lâmina de 3 a 5 mm de líquido. Nesse caso, obteve-se eficiência de 82,6% em apenas 5 minutos com a amostra pré-tratada e concentração de peróxido de hidrogênio igual a 0,008%.

Shemer; Sharpless e Linden (2005) estudaram a fotodegradação (fotólise UV e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) do agroquímico (inseticida) 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP) em solução aquosa, utilizando-se lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (exposição UV máxima de  $310 \text{ mJ cm}^{-2}$ ). A taxa de fotodegradação do TCP mostrou-se dependente do pH, em meio tamponado com fosfato, somente no intervalo de 3 a 6. A fotodegradação aumentou de 30% em pH 2,5 a 85% em pH 5 em meio não tamponado. Esses resultados indicaram maior eficiência de absorção da radiação UV pelas espécies desprotonadas de TCP. Os autores obtiveram, também, rendimento quântico da espécie TCP desprotonada igual a 0,178, em soluções tamponadas ou não, valor muito maior que o obtido para a forma TCP original ( $\Phi=0,032$ ). Com a utilização de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em pH 8 tamponado e sistema foto-irradiado, os autores observaram aumento da constante cinética de degradação

de pseudo-primeira ordem de  $6,48 \times 10^{-3}$  para  $8,77 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ , evidenciando a forte ação radicalar da espécie  $\cdot\text{OH}$ .

Shemer e Linden (2006) estudaram a cinética e os produtos de transformação do inseticida *diazinon* resultantes da aplicação dos processos de fotólise (UV) e de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , ambos em sistema batelada. Os experimentos foram conduzidos com lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e média pressão, na ausência e na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (concentração até  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Verificou-se que o pesticida absorve entre 200 e 280 nm. Os autores obtiveram cinética de pseudo-primeira ordem para fotólise do inseticida. Verificou-se também que o rendimento quântico com uso da LP ( $\Phi=0,086$ ) é substancialmente superior ao rendimento quântico com uso da MP ( $\Phi=0,058$ ). No caso do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , verificaram que a degradação radicalar se sobressai sobre a fotólise, com constantes cinéticas de degradação similares para ambos as lâmpadas ( $9,19 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$  e  $8,96 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$  para as lâmpadas de baixa e de média pressão, respectivamente). A concentração ótima de peróxido de hidrogênio foi igual a  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , em meio neutro.

Há que se destacar a falta de informação sobre processos fotoquímicos (e.g. fotólise,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{UV}/\text{O}_3$ ,  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  etc.) de degradação de herbicidas da classe química das triazolinonas. Martinez *et al.* (2008) estudaram a *biodegradação* do herbicida sulfentrazona (*sulfentrazone*), pertencente às triazolinonas. O estudo de biodegradação ocorreu em solo do tipo Arenic Hapludult a  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ , à concentração de  $0,7 \text{ } \mu\text{g sulfentrazona g}^{-1}$  solo. Solo enriquecido com actinobactérias e fungos, após período de adaptação frente à presença do herbicida sulfentrazona, produziram, principalmente, os metabólitos 3-hidroximetil sulfentrazona, ácido carboxílico sulfentrazona e 3-desmetil sulfentrazona.

### 1.11 Fotoquímica de íons nitrito e nitrato em solução aquosa: mecanismos de reação

O espectro de absorção de  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  contém bandas fracas  $n \rightarrow \pi^*$  em 360 nm ( $\varepsilon = 22,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e 310 nm ( $\varepsilon = 7,4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente, podendo absorver radiação solar ( $\lambda > 295 \text{ nm}$ ) (SHANKAR *et al.*, 2008). Contudo, o

espectro de absorção de  $NO_2^-$  e  $NO_3^-$  contém bandas intensas  $\pi \rightarrow \pi^*$  em 205 nm ( $\epsilon = 5500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e 200 nm ( $\epsilon = 9900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente (Figura 8) (MACK; BOLTON, 1999; MARK *et al.*, 1996; BREKKEN; BREZONIK, 1998).

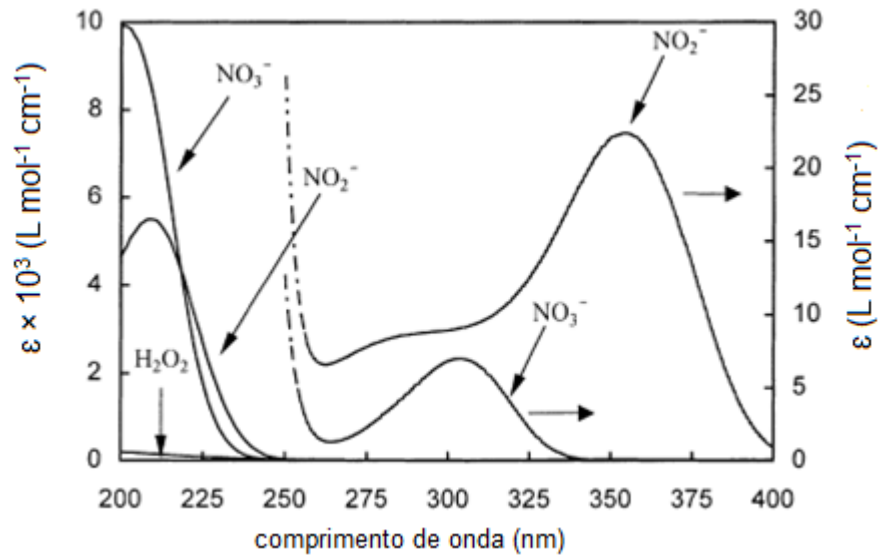
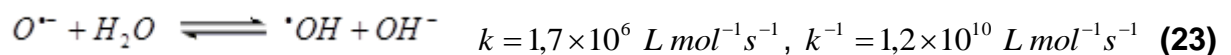


Figura 8 – Espectro de absorção UV-Vis de  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  e  $H_2O_2$ . As linhas sólidas referem-se ao eixo das ordenadas à esquerda e as linhas descontínuas referem-se ao eixo das ordenadas à direita (Adaptado de MACK; BOLTON, 1999).

A fotólise de nitrito na região 200-400 nm resulta na formação de  $NO^\bullet$  e  $O^{\bullet-}$  (eq. 21-22):



Em  $pH < 12$ ,  $O^{\bullet-}$  é protonado formando o radical  $^{\bullet}OH$  (eq. 23)

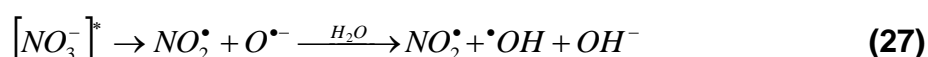


A recombinação dos radicais  $NO^\bullet$  com  $^{\bullet}OH$  e a reação  $^{\bullet}OH$  com  $NO_2^-$  limitam a concentração em estado estacionário de radicais hidroxila disponíveis em reações de oxidação com poluentes orgânicos. A reação global resultante da fotólise de  $NO_3^-$  é mostrada na eq. (24):

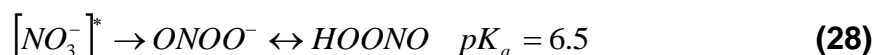




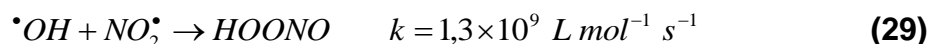
Na ausência de supressores de radicais hidroxila, a relação estequiométrica é mantida ao longo de toda a faixa de pH durante a irradiação com  $\lambda > 200 \text{ nm}$  (eq. 25-27).



Uma terceira rota de reação resulta na formação do ânion  $ONOO^-$  por meio da isomerização do  $[NO_3^-]^*$  durante irradiação a  $\lambda < 280 \text{ nm}$  (eq. 28) (MACK; BOLTON, 1999):



A formação de ácido peroxinitroso segue uma segunda rota com a recombinação de espécies radicalares (eq. 29):



A reação de combinação entre dois radicais  $\bullet OH$  é altamente improvável de ocorrer devido à baixa concentração e ao tempo de vida curto de  $\bullet OH$  (MACK; BOLTON, 1999).

## 1.12 Identificação de herbicidas e de produtos de degradação por métodos de análise química instrumental

A espectrometria de massas (MS) difere de outros métodos comuns de análise espectral de compostos orgânicos. A amostra não absorve radiação do espectro eletromagnético, tal como ocorre com infravermelho (IR), ultravioleta (UV), ou ondas de rádio. Ambas as técnicas identificam compostos orgânicos com especificidade quando comparadas com a espectrometria de massas. No entanto, MS é uma técnica sensível, sendo capaz de detectar baixas quantidades de analito, necessitando-se de menor quantidade de amostra que IR e RMN para prover informação estrutural da substância em análise (SMITH, 2004).

Espectrômetros de massas são equipamentos que podem ser operados isoladamente ou conectados a um cromatógrafo (líquido ou gasoso). Neste último caso, o cromatógrafo separa a mistura e introduz o analito no espectrômetro de massas. O espectrômetro de massas ioniza as moléculas do analito, separando e detectando os íons resultantes (SMITH, 2004).

Os componentes do espectrômetro de massas que causam a formação, separação e detecção dos íons são contidos em um ambiente extremamente limpo mantido em vácuo moderado ( $10^{-3}$ - $10^{-6}$  mmHg). Alto vácuo garante que os íons formados na fonte de íons não colidam com outras moléculas durante o seu percurso até o detector, o que causaria fragmentação adicional, desviando-se da fragmentação desejada. Alto vácuo ainda protege superfícies metálicas da fonte de íons, do analisador e do detector da corrosão ocasionada pelo ar e vapor de água, o que comprometeria a capacidade do espectrômetro de massas de gerar, separar e detectar íons (SMITH, 2004).

Em geral, os produtos de degradação são mais polares e menos voláteis que o precursor, além de serem termolábeis. Neste sentido, a cromatografia líquida é adequada para a determinação e identificação de produtos de transformação polares, já que a cromatografia gasosa pode requerer etapa de derivatização (VIDAL *et al.*, 2009).

Em cromatografia gasosa, boa parte dos estudos utiliza coluna apolar com fase estacionária equivalente a 5% fenil-95% polidimetilssiloxano (PDMS). Este tipo de coluna de cromatográfica utilizada em cromatografia gasosa é frequentemente

empregado na identificação de produtos de degradação de herbicidas. Contudo, fases estacionárias do tipo 50% PDMS são mais bem empregadas na separação de produtos de degradação com característica polar. (VIDAL *et al.*, 2009).

Cromatógrafos líquidos associados a espectrômetros de massas podem ser equipados com diferentes tipos de analisadores de massa, cada qual com características únicas capazes de identificar, quantificar, e resolver ambiguidades a partir da seleção adequada de parâmetros de ionização e aquisição (ROSEN, 2007). Apesar de haver grande variabilidade de características químicas de poluentes em fase aquosa, a maioria pode ser ionizada por métodos de ionização à pressão atmosférica (*atmospheric pressure ionization* – API). O método mais comum de ionização para análise de resíduos por LC-MS/MS é a ionização *electrospray* (ESI), inicialmente desenvolvida para ionização branda de biomoléculas grandes (ROSEN, 2007; SIRTORI, 2010). Moléculas menos polares requerem o uso de ionização mais energética. Para essas moléculas, o método usualmente escolhido é a ionização química à pressão atmosférica (*atmospheric pressure chemical ionization* – APCI), salientando-se que APCI não se trata de sinônimo para API. Um terceiro método API é a fotoionização à pressão atmosférica (*atmospheric pressure photo-ionization* – APPI). Trata-se do método de análise menos comum para poluentes em meio aquoso, por tratar-se de ionização de moléculas apolares. Em meio aquoso, as substâncias são ao menos pouco polares, caso contrário, não se solubilizariam (ROSEN, 2007).

O espectrômetro de massas deve ser capaz de detectar tanto íons positivos quanto negativos. Deste modo, quando o analito apresenta grande afinidade por prótons, íons carregados positivamente são produzidos requerendo modo de detecção positiva. Ao contrário, quando espécies negativas são mais estáveis, tais como íons sulfonato, carboxilatos e fenolatos, a detecção em modo negativo é preferida. Em alguns casos, ambos os modos de detecção podem ser plausíveis, contudo, um modo se sobrepõe sobre o outro (HENION; WACHS; MORDEHAI, 1993). Em meio ácido, moléculas protonadas (em alguns casos com múltiplas protonações) irão predominar.

A utilização de HPLC com ativação colisional (CID) tem ampliado o campo de análise de misturas complexas. CID refere-se ao processo no qual a energia translacional de um íon acelerado em direção a espécies-alvo neutras (ou gás de

colisão, como o argônio) é convertida em energia interna. Esse aumento da energia interna pode resultar em sua fragmentação (STREGÉ, 1999).

Cox *et al.* (1996) estudaram a degradação do herbicida metamitrom por fotólise tanto na presença de solo (com matéria húmica) quanto em solução aquosa com uso de lâmpada de xenônio e aproveitamento de radiação com comprimento de onda maior que 290 nm. O herbicida e o fotoproducto desaminometamitrom foram identificados por HPLC, com coluna ODS Hypersil 5  $\mu\text{m}$ , método isocrático empregando fase móvel água (80%) – acetonitrila (20%) e vazão de  $1\text{ mL min}^{-1}$ .

Palm; Millet e Zetzsch (1997) estudaram a degradação do herbicida metamitrom por fotólise em reator carrossel equipado com lâmpada de xenônio. A degradação do herbicida nitrogenado foi acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência – com auxílio de coluna de fase reversa C18 - e os produtos de degradação foram identificados por GC-MS. Identificou-se o desaminometamitrom como o principal fotoproducto.

Macounová *et al.* (2001) avaliaram a fotodegradação do herbicida metamitrom por processos de fotólise direta e de fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  imobilizado. O herbicida e os produtos de transformação foram identificados por HPLC, por espectrometria de massas e por ressonância magnética nuclear de prótons e de carbono-13. A fase móvel consistiu em uma mistura acetonitrila/água (18:82 v/v) a  $1,0\text{ mL min}^{-1}$ . A fase estacionária consistiu de RP-C18 (5  $\mu\text{m}$  e 12,5 cm de comprimento). Os autores não reportaram o tipo de analisador e de fonte de ionização utilizados nas análises de espectrometria de massas. Os autores obtiveram como principais produtos de degradação desaminometamitrom, desaminohidroximetamitrom e hidroximetamitrom.

Raschke *et al.* (1998) estudaram a degradação do herbicida nitrogenado metribuzim empregando uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão. O herbicida e os produtos de transformação foram separados por coluna de fase reversa C18 com auxílio de gradiente metanol/água em comprimentos de onda de 300 nm para o metribuzim e 254 nm para os metabólitos. Os produtos de transformação foram confirmados por adição interna de padrões para cada um dos produtos de transformação. Foram identificados produtos formados por mecanismos de desaminação, desmetilação e dessulfuração.

Sevilla-Morán *et al.* (2008) estudaram a fotodegradação do herbicida aloxidim ( $80\text{ mg L}^{-1}$ ) sob radiação solar simulada. Foram utilizadas lâmpadas de xenônio de diferentes intensidades. A cinética de fotodegradação foi obtida por meio de

metodologia HPLC em coluna de fase reversa C18 (diâmetro de partículas de 4  $\mu\text{m}$ , dimensões de 150 mm x 3,9 mm). A fase móvel foi constituída por água acidificada com ácido fórmico a 0,1% e acetonitrila, sendo utilizado método gradiente atingindo concentração máxima de 70% de acetonitrila. Os produtos de transformação foram identificados com utilização de espectrômetro de massas híbrido QTOF com ionização ESI em modo positivo. Espectrometria de massas sequencial foi realizada com energia de colisão de 22 eV.

Konstantinou e Albanis (2003) revisaram a literatura pertinente a produtos de transformação de pesticidas obtidos a partir da fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  em suspensão, além de propostas de mecanismos de fotodegradação. Foram considerados os pesticidas das classes: s-triazinas, sulfonilureia, anilidas, amidas, tiocarbamatos, fenilureia, fenóxi-ácidos, inseticidas organofosforados, carbamatos, organoclorados e clorofenois. De acordo com os autores, quatro procedimentos analíticos são utilizados após os experimentos de foto-oxidação: injeção direta em fase aquosa, extração líquido-líquido, extração em fase sólida e micro-extração em fase sólida combinados com cromatografia líquida ou gasosa. Destaque foi apontado para o método de extração líquido-líquido devido ao baixo custo, rapidez e alta confiabilidade na quantificação de pesticidas em geral.

Lambropoulou *et al.* (2011) identificaram produtos de transformação gerados pela fotodegradação do fungicida fenhexamid com  $\text{TiO}_2$  em suspensão. O princípio ativo a  $10 \text{ mg L}^{-1}$  foi irradiado com lâmpada de arco de xenônio (1500 W). Neste estudo, foram identificados, principalmente, intermediários hidroxilados e ceto derivados, por meio de cromatógrafo líquido interfaceado com espectrômetro de massas por tempo de voo e ionização por *electrospray*. A separação dos produtos de degradação foi feita com coluna C8 com dimensões 150 mm x 4,6 mm e partículas de 5  $\mu\text{m}$ . A fase móvel adotada foi acetonitrila com água acidificada com ácido fórmico a 0,1%.

Mei *et al.* (2012) avaliaram a fotocatalise do herbicida hexazinona em água com a utilização de cromatógrafo líquido de ultra-alta pressão (UPLC, coluna com partículas de diâmetro 1,7  $\mu\text{m}$ ) acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo em modo sequencial e interface ESI(+). Nano partículas de  $\text{TiO}_2$  e lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W foram utilizadas nos experimentos de

fotodegradação. Foram identificados como produtos primários compostos obtidos por hidroxilação e cetonização do anel hexatômico.

Ohmes; Hayes e Mueller (2000) estudaram a dissipação do herbicida sulfentrazona (*sulfentrazone*) em solo, avaliando a degradação microbiana do herbicida em solo que não tinha tido contato com a sulfentrazona. As análises de sulfentrazona foram realizadas em cromatografia HPLC, coluna C18, fase móvel 1:1 (v/v) acetonitrila:água (acidificada com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1%), identificação em 220 nm. A dissipação da triazolinona seguiu modelo cinético de primeira ordem, com degradação de metade do herbicida aplicado em tempo da ordem de 100 dias. Os autores não identificaram os produtos de degradação da sulfentrazona.

Martinez *et al.* (2008) estudaram a biodegradação do herbicida sulfentrazona em solo, na presença de culturas de actinobactérias e fungos. A concentração adotada para o herbicida foi de 0,7 µg sulfentrazona g<sup>-1</sup> solo. O herbicida e os metabólitos gerados pela biodegradação foram extraídos do solo em sistema de refluxo, por 1 hora, utilizando 150 mL de uma solução (3:1 v/v) acetona:solução HCl 0,25 mol L<sup>-1</sup>. A solução foi então evaporada para cerca de 25 mL. Essa solução foi ajustada para volume final de 100 mL com água destilada, e o extrato aquoso foi concentrado em diferentes absorventes C8 e sílica gel. As amostras concentradas foram analisadas principalmente por cromatografia gasosa em coluna DB608 megabore. O metabólito 3-hidroximetil sulfentrazona foi identificado por cromatografia líquida HPLC em coluna C18 fase reversa, método gradiente com fase móvel constituída por água e acetonitrila. Os autores reportaram a falta de padrões disponíveis comercialmente para a quantificação dos produtos de transformação identificados.

## 2 Objetivos

O presente trabalho tem como proposta o estudo fotoquímico de degradação da molécula de amicarbazona, em meio aquoso, por meio de lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio, avaliando-se, concomitantemente, a diminuição da concentração do poluente alvo e da formação de produtos de fotodegradação por meio de técnicas analíticas avançadas.

Parâmetros físico-químicos tais como pH, concentração inicial de amicarbazona, concentração de oxigênio dissolvido, concentração de ânion nitrato e peróxido de hidrogênio no meio reacional foram considerados nesse estudo buscando, deste modo, melhor entendimento dos mecanismos de reação envolvidos.

Trata-se, portanto, de um projeto com abordagem teórico-fundamental no que se refere ao estudo de fotólise e, abordagem tecnológica em relação ao estudo pelo processo avançado de oxidação baseado na peroxidação assistida por radiação UV ( $H_2O_2/UV$ ).

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Reagentes

Utilizou-se amicarbazona grau técnico com pureza nominal de 95,42% (lote de fabricação número 04AMZ129). Para as determinações analíticas do herbicida, fez-se uso de padrão analítico de amicarbazona com grau de pureza de 99,9% (lote de fabricação número WO-AMZ-66-11). Ambos os lotes do pesticida foram obtidos junto à *Arysta LifeScience* do Brasil. Soluções aquosas do agroquímico amicarbazona são preparadas com dissolução das amostras em sonicador Fisher Scientific, modelo FS110, pelo período de 60 min.

Foram utilizados os reagentes químicos acetato de sódio, ácido glutâmico, ácido oxálico, ácido sulfúrico concentrado, cloreto de amônio, cloreto de cálcio, cloreto férrico, D(+) glicose, hidróxido de sódio em pérolas, 1,10-fenantrolina, fosfato monobásico de sódio, nitrato de sódio, rosa de bengala, sulfato de magnésio e sulfato férrico pentaidratado grau P.A., da Merck. Acetonitrila grau HPLC, marca Mallinckrodt-Baker, e água purificada em equipamento Milli-Q Gradient contendo filtro Quantum EX, marca Millipore foram utilizadas para composição da fase móvel nas análises de cromatografia líquida de alta eficiência. A fase móvel orgânica e aquosa foi acidificada a 0,2% com ácido acético glacial da Merck.

Para os experimentos que necessitaram de borbulhamento de gás inerte, foi utilizado gás nitrogênio com pureza mínima de 99,999%, marca *Air Products*.

### 3.2 Equipamentos

#### 3.2.1 Fotorreator tubular anular de bancada com campo de radiação coaxial

Os experimentos de fotólise direta e degradação foto-oxidativa foram realizados em um reator fotoquímico de bancada tubular, com campo de radiação



coaxial, constituído por um tubo externo em vidro borossilicato (diâmetro interno do tubo externo, 113,6 mm; comprimento irradiado, 1120 mm), no interior do qual se adaptou concentricamente uma lâmpada tubular de vapor de mercúrio de baixa pressão (TUV Philips), com potência elétrica de entrada de 36 ou de 75 W (diâmetros externos de 28 e 27 mm, respectivamente). O fluido escoava pela região anular entre a lâmpada e a parede interna do tubo externo. A temperatura da solução foi controlada por meio de um tanque de recirculação com auxílio de um banho termostático marca Julabo, modelo F 34. O reator fotoquímico foi alimentado a partir do tanque de recirculação construído em vidro borossilicato, encamisado e agitado, com volume de 3,0 L, ao qual se incorpora um agitador mecânico com controle automático de velocidade de rotação. A Figura 9 apresenta um esquema simplificado utilizado nos experimentos fotoquímicos de degradação do herbicida amicarbazona.

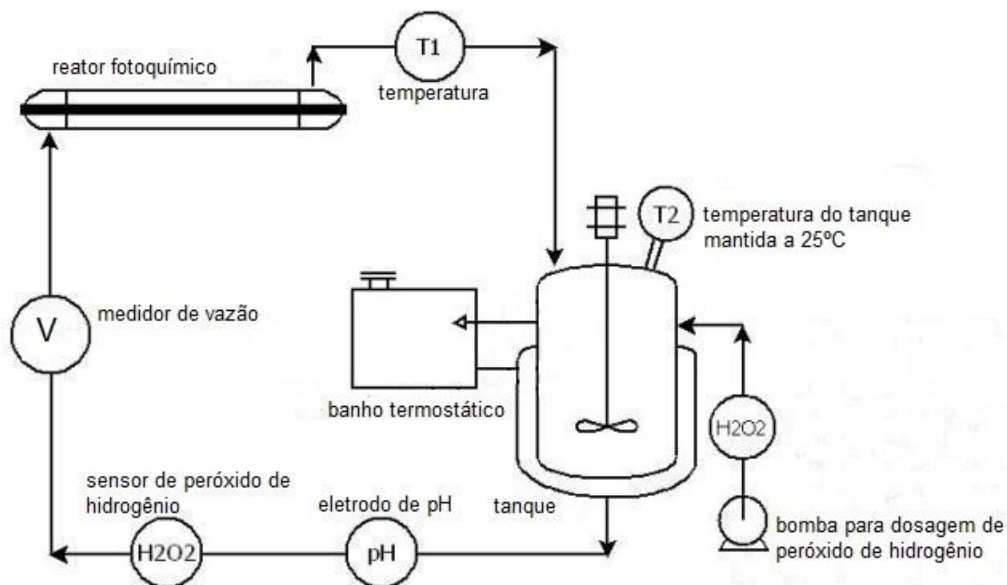


Figura 9 – Esquema simplificado do aparato utilizado nos experimentos de degradação de moléculas de amicarbazona por fotólise direta e indireta.

Os experimentos foram executados com auxílio de controlador compacto programável (*Compact FieldPoint Programmable Automation Controller*), modelo cFP-2020, marca National Instruments. A interação gráfica CFP-usuário foi realizada por meio do software LabView 8.21 instalado em computador pessoal. Os parâmetros vazão de recirculação, pH do meio reacional, concentração de  $H_2O_2$  e temperaturas na saída do reator e no interior do tanque de equalização foram

monitorados, e os dados armazenados (data logging) em intervalos ~1-2 s com o uso do CFP. A concentração de  $H_2O_2$  foi monitorada por meio de sensor constituído por membrana seletiva (modelo PEROX  $H_2O_2$ , marca ProMinent), acoplada a um controlador (modelo DulcoMeter D1C, marca ProMinent). O volume total do sistema foi de aproximadamente 10 L. O controlador lógico programável foi utilizado principalmente para controle fino da temperatura dos experimentos, mantendo este parâmetro constante a 25 °C ao longo de todo tempo reacional.

### 3.2.2 Fotorreator com poço de imersão de bancada

Para verificar a geração *in situ* de oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) e a fotodegradação do herbicida amicarbazona em meio anóxico, utilizou-se um reator fotoquímico de imersão de bancada feito em vidro borossilicato (Figura 10), com volume útil de 1,0 L. Dispôs-se, axialmente, um poço encamisado no qual se inseriu uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão com 125 W de potência (Philips HPLN). A temperatura no interior do reator foi controlada com recirculação de água pela camisa do poço de vidro (borossilicato e quartzo). Para o experimento com geração de  $^1O_2$ , foi utilizado poço de vidro borossilicato para filtrar radiação UV. Para o experimento de fotólise com ausência completa de oxigênio dissolvido, foi utilizado poço de quartzo. Optou-se por utilizar reator com poço de imersão de bancada para reduzir a quantidade consumida do sensibilizador rosa de bengala, e devido à restrição de temperatura das tubulações e conexões de PVC do sistema ligado ao fotorreator anular coaxial. Devido à restrição das dimensões do poço de imersão, optou-se por utilizar lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão.



Figura 10 – Reator fotoquímico de imersão com lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio Philips HPLN.

### **3.3 Procedimentos experimentais do estudo de degradação fotoquímica do herbicida amicarbazona**

#### **3.3.1 Experimentos de degradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta**

Foram realizados experimentos com o herbicida amicarbazona em matrizes aquosas sintéticas, preparadas a partir da dissolução do princípio ativo (>95% pureza) em água destilada. A dissolução do herbicida, em todas as condições experimentais, foi feita em banho de ultrassom.

Foram utilizadas soluções do herbicida com concentração de até  $\sim 100 \text{ mg L}^{-1}$  (MALATO *et al.*, 2000a; MALATO *et al.*, 2000b). Os experimentos foram executados com alta concentração de herbicida com o intuito de obter produtos de

transformação em concentração suficiente para ser detectado por cromatografia HPLC e espectrometria de massas sem auxílio de etapas analíticas de concentração de amostras (e.g. extração em fase sólida, extração líquido-líquido e micro extração em fase sólida). Além disso, altas concentrações de herbicidas também podem ser encontradas em situações como lavagem de frascos utilizados no armazenamento de herbicidas (adquiridos por produtores rurais e que deve receber a tríplice lavagem) ou lavagem de equipamentos em indústrias fabricantes de herbicidas. Tanto a lavagem de frascos quanto de equipamentos geram efluentes líquidos passíveis de serem tratados por processos fotoquímicos.

Além da concentração inicial do herbicida, foram avaliados os parâmetros pH (valores de 3, 5, 7 e 9) do meio reacional e potência da lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão (36 e 75 W), possibilitando, assim, a avaliação de fontes de radiação com taxas distintas de emissão de fótons. O ajuste de pH foi feito com soluções aquosas  $10 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico e  $10 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH. A avaliação do valor de pH do meio reacional teve como objetivo estudar sua influência na cinética e na rota de degradação do herbicida.

Para avaliar a possibilidade de participação de radicais livres gerados *in situ* com a fotodegradação do herbicida, realizou-se experimento com adição de álcool isopropílico grau HPLC, adicionado-o no início da reação, com concentração 10 vezes maior que a concentração molar do herbicida no tempo inicial ( $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$  de amicarbazona). Para esse experimento, escolheu-se valor de pH=3 e lâmpada de vapor de mercúrio de 75 W.

Para avaliar o efeito da concentração de oxigênio dissolvido no processo de fotólise, borbulhou-se nitrogênio ultrapuro na solução aquosa do herbicida. A lâmpada de 75 W foi acionada após estabilizar a concentração de oxigênio dissolvido na solução, ou seja, após não ser mais possível reduzir a concentração de oxigênio com o borbulhamento de  $\text{N}_2$ . Para esse experimento, escolheu-se valor de pH=3.

Todas as análises químicas e de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), descritas posteriormente, foram realizadas sem qualquer pré-tratamento das amostras como, por exemplo, pré-concentração (extração em fase sólida, extração líquido-líquido ou micro extração em fase sólida, por exemplo) e filtração (filtro com porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$ , por exemplo).

### 3.3.2 Experimentos de degradação do herbicida amicarbazona por foto-oxidação: processo $H_2O_2/UV$

Foram realizados experimentos com o pesticida amicarbazona em matrizes aquosas sintéticas, preparadas a partir da dissolução do princípio ativo (>95% pureza) em água destilada. A dissolução do herbicida, em todas as condições experimentais, foi feita em banho de ultrassom.

As soluções de peróxido de hidrogênio foram preparadas a partir da diluição da solução de  $H_2O_2$  concentrada (~30% m/m) em água destilada.

O delineamento experimental utilizado no estudo de degradação do herbicida amicarbazona por processo  $H_2O_2/UV$  foi realizado segundo uma matriz Doehlert de 3 variáveis (concentração inicial de amicarbazona, taxa de adição de peróxido de hidrogênio e pH do meio reacional), resultando em um total de 13 experimentos (Tabela 3). Foi utilizada, para tal finalidade, lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de mercúrio de 36 W.

Tabela 3 - Delineamento experimental (Doehlert de 3 variáveis) para o estudo da degradação da amicarbazona por meio do processo  $H_2O_2/UV$ . Variáveis: concentração inicial da amicarbazona, taxa de adição de  $H_2O_2$  e pH do meio reacional.

Exp. nº	Variáveis		
	amicarbazona (mg L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg min <sup>-1</sup> )	pH
1	60 <sup>A</sup> (0) <sup>B</sup>	800 (0)	6 (0)
2	100 (1)	800 (0)	6 (0)
3	80 (0,5)	1500 (0,866)	6 (0)
4	80 (0,5)	1033,6 (0,289)	9 (0,817)
5	20 (-1)	800 (0)	6 (0)
6	40 (-0,5)	100 (-0,866)	6 (0)
7	40 (-0,5)	566,4 (-0,289)	3 (-0,817)
8	80 (0,5)	100 (-0,866)	6 (0)
9	80 (0,5)	566,4 (-0,289)	3 (-0,817)
10	40 (-0,5)	1500 (0,866)	6 (0)
11	60 (0)	1266,4 (0,577)	3 (-0,817)
12	40 (-0,5)	1033,6 (0,289)	9 (0,817)
13	60 (0)	333,6 (-0,577)	9 (0,817)

<sup>(A)</sup> valores reais dos níveis das variáveis de entrada

<sup>(B)</sup> valores codificados dos níveis das variáveis de entrada

Os valores da concentração inicial de herbicida adotados para os experimentos de  $H_2O_2/UV$  são da mesma ordem de grandeza dos experimentos de fotólise direta. Os valores de pH adotados para os experimentos de  $H_2O_2/UV$  são da mesma faixa adotada para os experimentos de fotólise direta. Taxa de adição de peróxido de hidrogênio de até  $\sim 1200 \text{ mg min}^{-1}$  foi utilizada para que o processo de fotólise fosse minimizado frente ao processo oxidativo avançado, mesmo havendo auto supressão de radicais  $\cdot OH$  devido à alta concentração de  $H_2O_2$  no meio reacional.

Todas as análises químicas descritas posteriormente foram realizadas sem qualquer pré-tratamento das amostras como, por exemplo, pré-concentração (extração em fase sólida, extração líquido-líquido ou micro extração em fase sólida, por exemplo) e filtração (filtro com porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$ , por exemplo).

### **3.3.3 Experimentos de degradação do herbicida amicarbazona por fotólise indireta: processo $UV/NO_3^-$**

Para comprovar a influência de ânions nitrato na degradação do herbicida amicarbazona, foram realizados experimentos em duas situações: 1) com adição de  $\sim 2,1 \text{ mmol } NaNO_3$  no início da reação; 2) com adição de  $\sim 2,1 \text{ mmol } NaNO_3$  fracionados em 6 alíquotas iguais, as quais foram adicionadas no tanque de equalização em 0, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos de reação. A quantidade de  $NO_3^-$  adicionada no meio reacional foi baseada na proporção estequiométrica  $1 \text{ mol } C_{10}H_{19}N_5O_2 : 5 \text{ mols } NO_3^-$ , ou seja, considerou-se a situação em que todo nitrogênio orgânico pudesse ser mineralizado no processo fotoquímico.

Foram realizados experimentos com o pesticida amicarbazona em matrizes aquosas sintéticas, preparadas a partir da dissolução do princípio ativo ( $>95\%$  pureza) em água destilada. A dissolução do herbicida foi feita em banho de ultrassom.

Para esses experimentos, escolheu-se valor de  $pH=3$  e lâmpada de vapor de mercúrio de  $75 \text{ W}$ .

Todas as análises químicas foram realizadas sem qualquer pré-tratamento das amostras.

### **3.3.4 Experimentos de degradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta em meio anóxico**

O experimento de fotólise direta com ausência de oxigênio dissolvido foi realizado com reator fotoquímico com poço de imersão de bancada. Solução de amicarbazona a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  foi fervida durante 20 minutos para completa remoção de oxigênio dissolvido. A solução fervida foi transferida para o reator de bancada. O resfriamento da solução se deu com troca térmica entre a solução e a água de recirculação da camisa do poço de imersão. Durante todo o resfriamento e ao longo do experimento de fotólise, foi mantido borbulhamento de nitrogênio gasoso na solução de amicarbazona, criando-se, assim, atmosfera com gás inerte acima da superfície da solução aquosa. Homogeneização da solução, ao longo do experimento, foi possível com o próprio borbulamento de nitrogênio gasoso. Alíquotas foram tiradas da solução com auxílio de seringa com volume útil de 5 mL.

Todas as análises químicas foram realizadas sem qualquer pré-tratamento das amostras.

### **3.3.5 Experimento de degradação do herbicida amicarbazona com geração *in situ* de oxigênio singlete a partir da irradiação de rosa de bengala**

O experimento de degradação do herbicida amicarbazona a partir da espécie ativa de oxigênio (oxigênio singlete,  $^1O_2$ ) foi realizado com reator fotoquímico com poço de imersão de bancada feito de vidro borossilicato. Foi utilizada uma solução de 1 L de amicarbazona a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e corante rosa de bengala com absorvância de 1,7 a 549 nm (comprimento de onda com máximo de absorvância), em pH=3. Foram retiradas alíquotas do meio reacional em 30, 60, 120, 180 e 720 minutos com auxílio

de seringa com volume útil de 5 mL para verificar a formação de produtos de degradação. As alíquotas amostras foram injetadas em equipamento LC-ESI(+)-IT-TOF sem qualquer tratamento prévio.

### **3.4 Métodos analíticos utilizados na caracterização química do efluente aquoso**

#### **3.4.1 Espectrometria de absorção molecular na região Ultravioleta/Visível**

Todas as medidas de absorbância em modos simples e de varredura foram realizadas em espectrofotômetro marca Varian, modelo Cary 50, com capacidade de medidas na faixa de comprimentos de onda de 190 a 820 nm e resolução de 1 nm. Foram utilizadas células de quartzo de 1 cm de caminho ótico nas determinações espectrofotométricas.

#### **3.4.2 Espectroscopia de fluorescência em estado estacionário e resolvida no tempo**

As medidas de fluorescência no estado estacionário foram realizadas em um fluorímetro Edinburgh Instruments modelo FS-920 com uso de lâmpada de xenônio. A amicarbazona foi excitada em comprimento de onda de 254 nm, por ser característico de lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão aplicadas no processo de degradação fotoquímica do herbicida.

As análises de espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo foram executadas em um fluorímetro Edinburgh Instruments modelo FS-920, com uso de *nanosecond flashlamp* modelo nF900, operado com hidrogênio como gás de enchimento à pressão de 0,40 bar. Utilizou-se distância de 1,0 mm entre os eletrodos, tensão de 6,8 kV e frequência pulsada de 35 kHz.



### 3.4.3 Demanda bioquímica de oxigênio: método respirométrico

O procedimento analítico foi executado em acordo com a metodologia *Standard Methods 5210 D* (ESTADOS UNIDOS, 2005a), o qual corresponde ao método respirométrico. Os métodos respirométricos proveem de medida direta do oxigênio consumido pelos microrganismos, em um ambiente fechado e enriquecido em oxigênio a temperatura e agitação constantes. As medidas manométricas deram-se em respirômetros OxiTop, modelo IS 12, sendo o oxigênio consumido avaliado diariamente. Incubaram-se as amostras contendo o herbicida em uma incubadora de DBO marca Tecnal, modelo TE-391, por um período de 5 dias, à temperatura constante de  $20 \pm 1$  °C. Foram utilizados como nutrientes soluções aquosas de cloreto de amônio ( $1,15 \text{ g L}^{-1}$ ), cloreto de cálcio ( $27,5 \text{ g L}^{-1}$ ), cloreto férrico hexaidratado ( $0,25 \text{ g L}^{-1}$ ), sulfato de magnésio heptaidratado ( $22,5 \text{ g L}^{-1}$ ) e fosfato monobásico de sódio heptaidratado ( $33,4 \text{ g L}^{-1}$ ). Também foram feitos ensaios com padrões contendo uma mistura de D(+) glicose ( $150 \text{ mg L}^{-1}$ ) e ácido glutâmico ( $150 \text{ mg L}^{-1}$ ). A metodologia aplicada envolve a determinação da demanda carbonácea, havendo a inibição da oxidação de formas reduzidas de nitrogênio.

Conforme descrição da metodologia respirométrica de análise de DBO fornecida pelo fabricante dos respirômetros OxiTop, pode-se trabalhar em sete faixas de medidas de DBO, estando cada faixa associada a um volume específico de amostra a ser incubada e um fator de multiplicação da resposta do visor. Desta forma, obtém-se uma resposta direta da DBO da amostra bem como a faixa mais adequada para a determinação da demanda de oxigênio.

### 3.4.4 Determinação de carbono orgânico total

As análises de carbono orgânico total foram executadas em analisador TOC Shimadzu, modelo 5000A, com injeção automática, e queima da amostra em forno de alta temperatura ( $680$  °C) com catalisador de platina, sob atmosfera enriquecida em  $\text{O}_2$ . A matéria orgânica oxidada a gás carbônico é determinada por um sensor de infravermelho não dispersível (NDIR). O resultado de carbono orgânico é alcançado

pela diferença entre a concentração de carbono total (TC) e a concentração de carbono inorgânico (IC). A quantificação do IC é obtida pela acidificação da amostra com ácido fosfórico. Todo procedimento analítico da análise de carbono orgânico total foi realizado em conformidade com metodologia *Standard Methods* 5310 B (ESTADOS UNIDOS, 2005b).

### **3.4.5 Cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado ao espectrômetro de massas híbrido ESI-IT-TOF**

Para a quantificação do princípio ativo amicarbazona e para a identificação de produtos de fotodegradação, buscou-se desenvolvimento de metodologia analítica em equipamento cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) acoplado a um espectrômetro de massas híbrido *ion-trap time-of-flight*. O equipamento de marca Shimadzu é constituído por bomba de alto desempenho com mecanismo de pistão duplo modelo LC-20AD, degaseificador *on-line* tipo membrana modelo DGU-20A3, autoinjeter SIL-20A, detector UV SPD-20A e controlador de sistema interface PC CBM-20A. Utilizou-se analisador de massa do tipo quadrupolo e ionização por ESI. Todas as análises foram realizadas em ambiente com temperatura controlada e constante a 20 °C. Utilizou-se coluna cromatográfica C8 em fase reversa, marca ACE, dimensões 150 mm de comprimento por 4,6 mm de diâmetro interno e diâmetro médio de partículas de 5 µm. A coluna foi mantida à temperatura constante de 30°C em forno de coluna modelo CTO-20AC. A coluna foi utilizada em conjunto com pré-coluna contendo mesmo recheio C8 com as mesmas características da coluna. Utilizou-se como fase móvel acetonitrila ultrapura, marca Mallinckrodt-Baker, e água purificada em equipamento Milli-Q Gradient contendo filtro Quantum EX, marca Millipore. As soluções que constituíram a fase móvel foram acidificadas com ácido acético glacial a uma concentração de 0,2% em volume, garantindo maior durabilidade da fase estacionária.

As análises de razão massa/carga ( $m/z$ ) de amicarbazona e de produtos de fotodegradação foram realizadas em equipamento marca Shimadzu. A separação de íons foi realizada com espectrômetro híbrido *ion trap* (IT) *time-of-flight* (TOF) em configuração *tandem*. As amostras são nebulizadas e ionizadas à pressão

atmosférica em sonda do tipo *electrospray* (ESI) em modo positivo. A secagem da amostra foi executada com gás nitrogênio com pureza mínima de 99%. A nebulização da amostra foi realizada com gás nitrogênio a  $1,5 \text{ L min}^{-1}$ .  $\text{N}_2$  também foi utilizado como gás secante, a uma pressão de 180 kPa ( $11 \text{ L min}^{-1}$ ). A ponta de prova do *electrospray* (ESI) foi operada a 4,5 kV e temperatura da interface (*CDL - curved dissolution line*) igual a  $200^\circ\text{C}$ . A fragmentação das moléculas por espectrometria de massas sequencial ( $\text{MS}^n$ ) foi realizada por meio de dissociação por colisão induzida (*collision-induced dissociation - CID*) com gás argônio de pureza mínima de 99,99%. O equipamento possui energia de dissociação por colisão induzida padrão de 50%, podendo haver colisão com energia de até 400%. Os dados obtidos foram processados em *Composition Prediction Software* (Shimadzu Corp.).

#### **3.4.6 Determinação de nitrato por cromatografia de íons**

Amostras provenientes do processo de degradação da amicarbazona por fotólise direta foram submetidas a análises de cromatografia de íons para determinar a concentração de íons nitrato em solução. Para essa finalidade, utilizou-se equipamento Metrohm 881 Compact IC Pro com detector de condutividade. Foi utilizada coluna Metrosep A Supp 5, com dimensões de  $150 \text{ mm} \times 4 \times 5 \mu\text{m}$ . Soluções de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$  e de  $\text{NaHCO}_3$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  foram utilizadas como eluente, a uma vazão de  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ . Foram empregadas as seguintes condições: pressão de 8,42 mPa e temperatura ambiente de  $26^\circ\text{C}$ .

### 3.5 Metodologias utilizadas na caracterização do campo de radiação das lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão

#### 3.5.1 Caracterização actinométrica do campo de radiação do reator tubular anular coaxial

A taxa de incidência de fótons no reator fotoquímico, para domínio espectral da radiação conhecido, foi avaliada por actinometria de ferrioxalato (BRAUN; MAURETTE; OLIVEROS, 1991). A solução do actinômetro consistiu de  $0,75 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato férrico pentaidratado, em um volume total de 5,4 L, tendo a solução sido preparada em sala escura. O actinômetro foi adicionado ao reator fotoquímico tubular anular, previamente encoberto por papel alumínio, protegendo-o, assim, da incidência externa de fótons. A solução actinométrica foi recirculada por 10 minutos antes do início da caracterização da taxa de emissão de fótons para homogeneização do meio reacional. Durante todo o experimento, borbulhou-se  $\text{N}_2$  no interior do tanque de equalização, evitando-se a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  pelo  $\text{O}_2$  dissolvido. O experimento teve início com o acionamento da lâmpada UV. Amostras do meio reacional (0,25 mL) foram coletadas a cada 2 min. Estas amostras foram transferidas para frascos do tipo âmbar previamente encapados com papel alumínio, contendo 24,75 mL da solução complexante (ácido acético  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , acetato de sódio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e 1,10-fenantrolina  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). Para garantir a complexação da amostra, os frascos foram vigorosamente agitados e deixados em repouso por 90 minutos. O experimento de caracterização actinométrica deu-se em tempo total de 30 minutos. Ao final, fez-se a determinação espectrofotométrica, a 510 nm, da absorbância de cada amostra complexada.

### **3.5.2 Caracterização do espectro de emissão das lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão com utilização de fluorímetro**

O espectro de emissão das lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão foi caracterizado com auxílio de um fluorímetro Edinburgh Instruments modelo FS-920. Primeiramente, a lâmpada foi encapada com folha de alumínio para proteção do analista. Foi feito um pequeno orifício na folha de alumínio por meio da ponta de uma agulha. A cerca de 1 mm de distância da lâmpada, de frente para o orifício no papel alumínio, posiciou-se um cabo de fibras óticas do tipo bundle cable, com 1,5 m de comprimento. A lâmpada foi previamente aquecida por 10 minutos. Por fim, abriu-se a fenda do fluorímetro em cerca de 0,03 mm para que os fótons encaminhados pela fibra ótica pudessem chegar ao detector. Foi feito o espectro de emissão das lâmpadas de vapor de mercúrio de 200 a 700 nm.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Metodologias analíticas utilizadas na caracterização química do efluente aquoso**

#### **4.1.1 Caracterização do herbicida amicarbazona em meio aquoso por espectrometria de absorção molecular na região ultravioleta/visível**

É essencial o conhecimento do espectro de absorção do composto químico em estudo, não somente para adequar e avaliar a eficiência do tipo de lâmpada a ser empregada na avaliação da fotólise direta, mas também para a escolha correta do comprimento de onda a ser utilizado em cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV. Portanto, foram obtidos os espectros de varredura do herbicida amicarbazona, em diferentes pH (Figura 11) e concentrações do analito (Figura 12), para posterior avaliação de tratamento por fotólise direta e indireta. Com base nos espectros de absorção UV, foi determinado o valor de absorvidade molar da amicarbazona a 254 nm (comprimento de onda característico de lâmpadas de vapor de mercúrio), de acordo com a Figura 12.

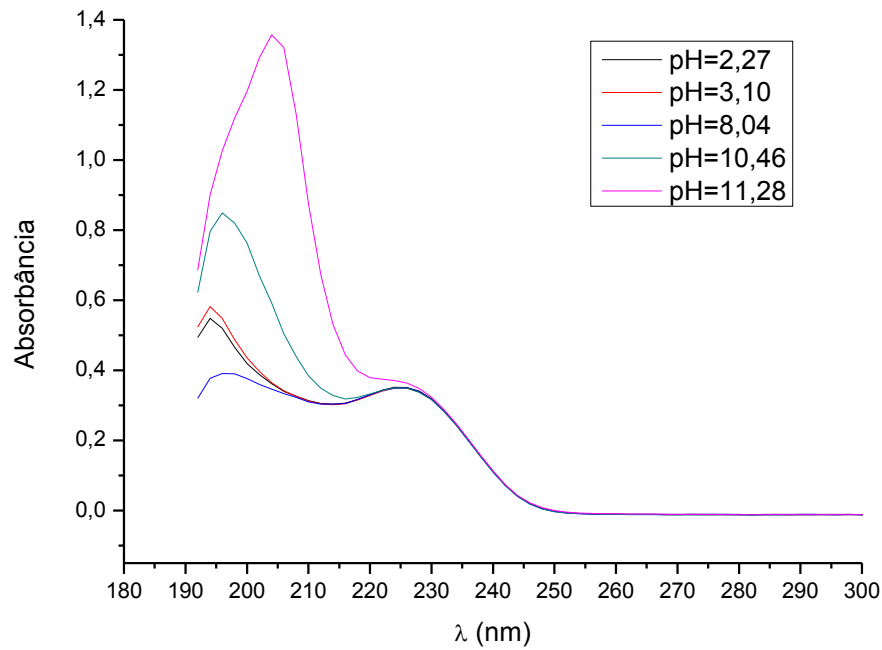


Figura 11 – Espectro de absorção no UV-Vis da amicarbazona a  $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Varredura de 190 a 820 nm.

Conforme a Figura 4, a molécula de amicarbazona absorve principalmente na região do ultravioleta, com absorção máxima entre 190 e 210 nm.

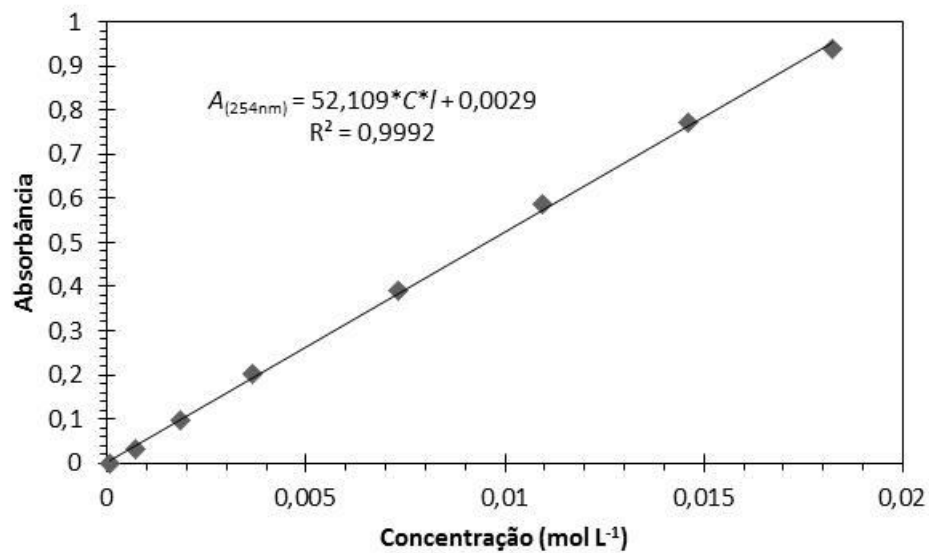


Figura 12 – Curva analítica por determinação espectrofotométrica UV da amicarbazona em pH neutro. Comprimento de onda a 254 nm.

A caracterização da amicarbazona foi complementada com a definição do valor da absorvidade molar do analito em comprimento de onda de 254 nm.

Correlacionando-se a lei de *Beer-Lambert* com a Figura 12, tem-se que  $\varepsilon = 52 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Muitos heteroátomos carregam consigo pares de elétrons não compartilhados. Em alguns casos estes elétrons possuem simetria  $\pi$  e formam parte de sistema conjugado, mas em outros casos a simetria é  $\sigma$ . Além das transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , moléculas contendo heteroátomos com pares de elétrons isolados também podem exibir transições  $n \rightarrow \pi^*$  de um orbital  $n$  duplamente ocupado a um orbital  $\pi^*$ . As classes de compostos mais importantes que exibem transições  $n \rightarrow \pi^*$  são aquelas com grupos carbonila, azo, e nitrogênios heterocíclicos (KLESSINGER; MICHL, 1995), como é o caso da molécula do herbicida amicarbazona, a qual possui dois grupos carbonílicos e três nitrogênios heterocíclicos em sua estrutura. O baixo coeficiente de absorvidade molar do herbicida é típica para a maioria das transições  $n \rightarrow \pi^*$ . Em outras palavras, a transição de sobreposição espacial é proibida (*spatial-overlap forbidden*). A divisão singlete-triplete para estados excitados  $n \rightarrow \pi^*$  é pequena quando comparada com estados excitados  $\pi \rightarrow \pi^*$ , e um aumento de polaridade do solvente produz um deslocamento para menores comprimentos de onda (deslocamento para o azul – *blue shift*), uma vez que nessa situação o estado excitado é menos polar que no estado fundamental (transferência de um elétron formalmente localizado sobre o átomo de oxigênio negativamente polarizado para a região entre o carbono e o oxigênio). Uma vez que a energia que separa os estados singlete e triplete é pequena, a constante de velocidade de cruzamento inter-sistemas (*intersystem crossing*) é usualmente grande (COWAN; DRISKO, 1976).

O agente oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresenta  $\varepsilon = 19,6 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  a 254 nm, valor esse equivalente a 38% da absorvidade molar da amicarbazona. Por consequência, espera-se haver, no processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , competição dos fótons entre cisão homolítica do agente oxidante e a fotólise do herbicida, sendo essa competição menos evidenciada com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio no meio reacional – processo batelada alimentada.

De acordo com Sainsbury (1964) moléculas 1,2,4-triazole (característico de herbicidas do grupo triazolinonas) possuem absorção característica em aproximadamente 205 nm, sendo que a absorbância máxima pode ser alterada de



acordo com os substituintes ligados ao anel 1,2,4-triazole. A amicarbazona, conforme Figura 11, apresenta absorvância máxima entre 190 e 210 nm, dependendo do valor de pH da solução aquosa, demonstrando estar em acordo com Sainsbury (1964).

Albro *et al.* (1984) determinaram os valores de pKa do herbicida metribuzim e dos produtos de degradação desamino metribuzim (DA), diceto metribuzim (DK) e desamino diceto metribuzim (DADK) por métodos espectrofotométricos e potenciométricos, comparando os resultados alcançados por ambos os métodos analíticos. Albro *et al.* (1984) obtiveram banda de absorção com  $\lambda=292$  nm. Os produtos de degradação DA, DK, DADK obtidos também apresentaram absorção em região próxima a 300 nm. Contudo, com o presente trabalho, a amicarbazona demonstra bandas de absorção em comprimentos de onda inferiores a 240 nm, conforme Figura 11.

#### **4.1.2 Espectroscopia de fluorescência em estado estacionário e resolvida no tempo**

Buscou-se caracterizar os estados excitados da molécula do herbicida amicarbazona por meio de espectroscopia de fluorescência em estado estacionário (Figuras 13 e 14) e por decaimento de fluorescência (Figura 15). A excitação da amicarbazona foi realizada em 254 nm, correspondendo ao comprimento de onda característico de lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão.

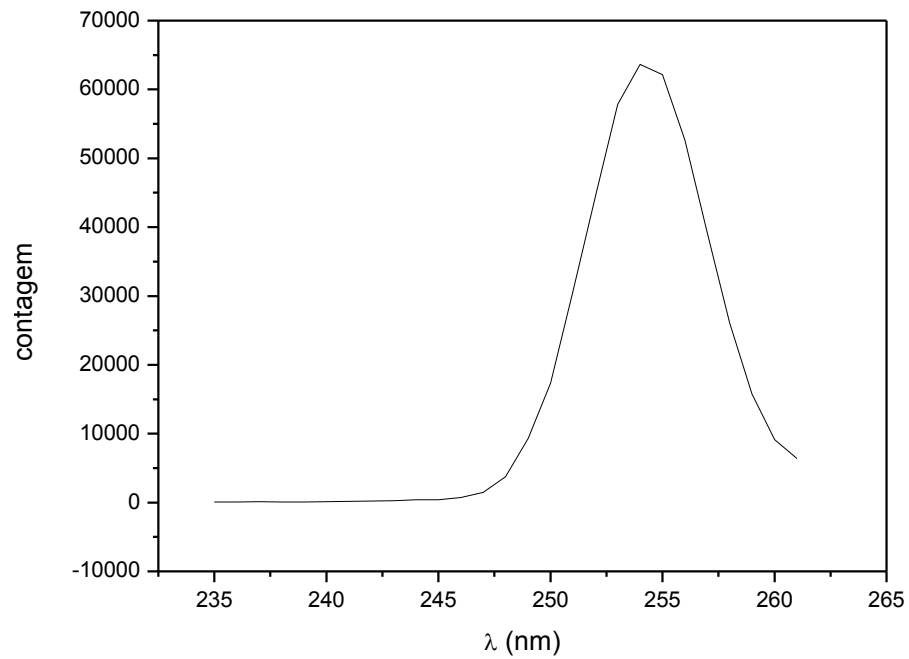


Figura 13 - Espectro de excitação com emissão em 277 nm. Parâmetros de análise: total de 5 varreduras, fenda de excitação de 5 mm, fenda de emissão de 1,5 mm.

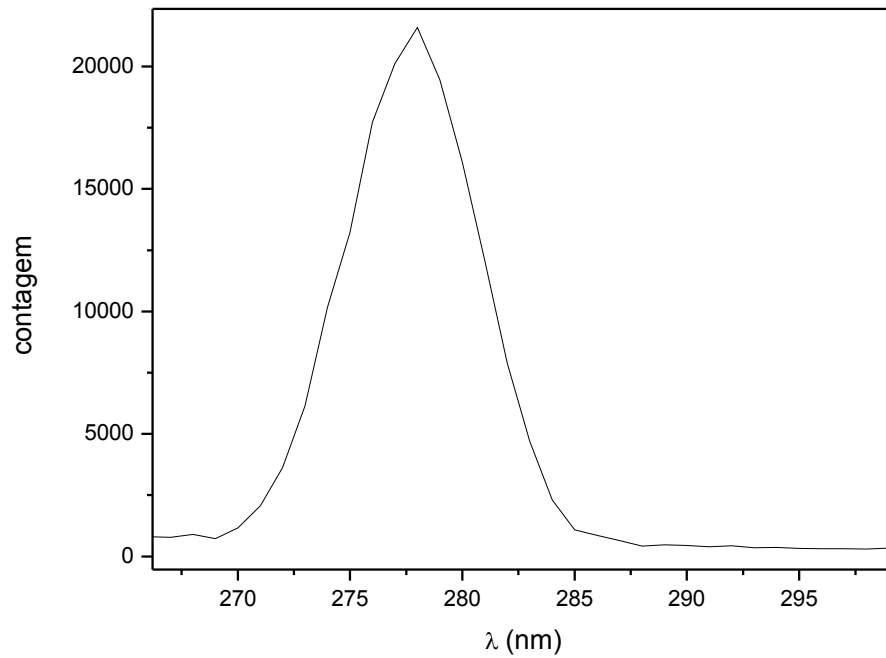


Figura 14 – Espectro de emissão de fluorescência com excitação em 254 nm. Parâmetros de análise: total de 5 varreduras, fenda de excitação de 5 mm, fenda de emissão de 1,5 mm.

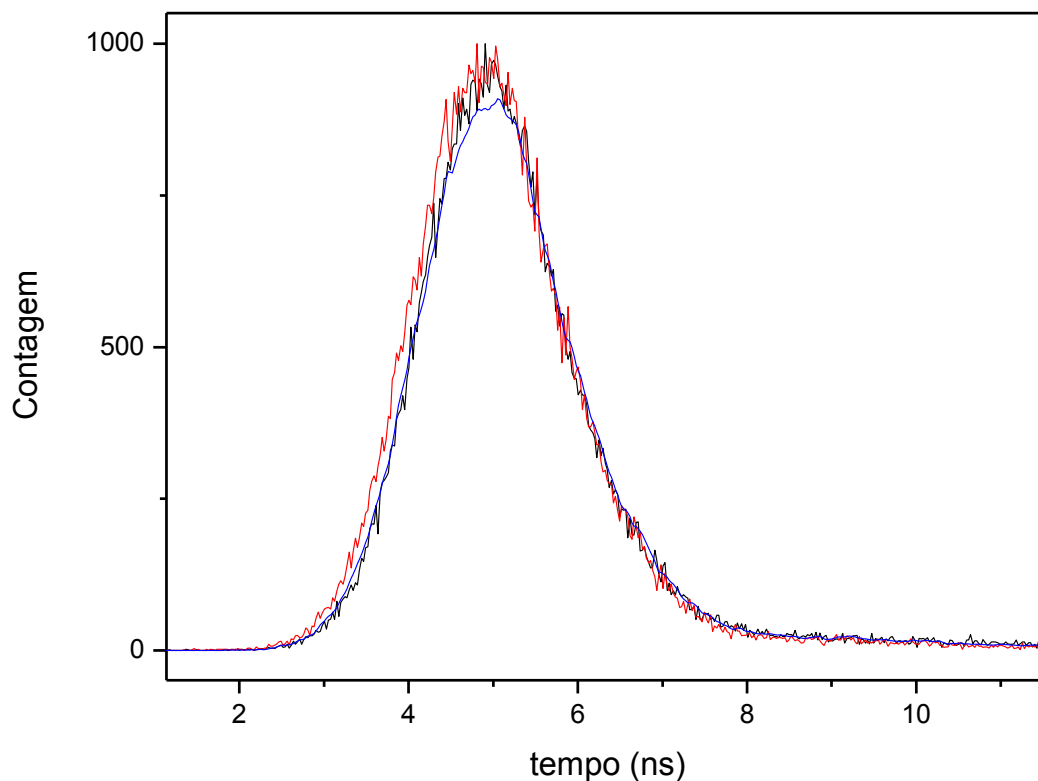


Figura 15 – Decaimento de fluorescência com excitação em 254 nm e emissão em 277 nm. Hidrogênio como fonte de excitação. Frequência de pulsação da lâmpada de 35 kHz. Linha preta: decaimento de fluorescência da amicarbazona. Linha vermelha: função de resposta do instrumento (IRF – *instrumental response function*). Linha azul: função de decaimento ajustada.

À temperatura ambiente, nas condições de excitação e emissão propostas (Figuras 13, 14 e 15), não foi possível determinar os estados excitados da molécula de amicarbazona. Os resultados apresentados nas Figuras 13, 14 e 15 representam o espalhamento Raman da água. Palm; Millet; Zetzsch (1997) obtiveram espectro de fosforescência do herbicida metamitrom à temperatura de 77 K, obtendo como resposta a energia do estado singlete de  $325 \text{ kJ mol}^{-1}$  e a energia do estado tripleto de  $245 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Com as condições operacionais disponíveis no laboratório CESQ-LSCP, não é possível realizar em condições extremas de temperatura ( $\sim 77$  Kelvin), inviabilizando análises de fluorimetria de moléculas com configuração  $n \rightarrow \pi^*$ .

#### 4.1.3 Avaliação da biodegradabilidade de moléculas de amicarbazona por meio de análises de demanda bioquímica de oxigênio

A determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) corresponde a um teste empírico no qual um procedimento laboratorial padronizado é utilizado para

determinar a exigência relativa de oxigênio para águas residuárias e efluentes. O teste apresenta sua maior aplicação no monitoramento de carregamento de resíduos em plantas de tratamento de efluentes e na avaliação da eficiência de remoção da DBO em tais sistemas de tratamento. O teste mede o oxigênio utilizado durante um período de incubação específico para a degradação bioquímica do material orgânico (demanda carbonácea) e o oxigênio consumido para oxidar material inorgânico tal como sulfetos ou ferro solúvel. Além disso, a metodologia mede a quantidade de oxigênio utilizado para oxidar formas reduzidas de nitrogênio (demanda de nitrogênio) a menos que sua oxidação seja prevenida por um inibidor. A inibição química da demanda de nitrogênio provê uma medida mais direta e confiável da demanda carbonácea. Portanto, aplicou-se a metodologia de avaliação da demanda de carbono, inibindo a ação de bactérias nitrificantes.

Inicialmente, conforme Figura 16, incubou-se solução do padrão glucose-ácido glutâmico e a solução contendo amicarbazona grau técnico a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , o que corresponde à concentração do herbicida testado na fotólise direta.

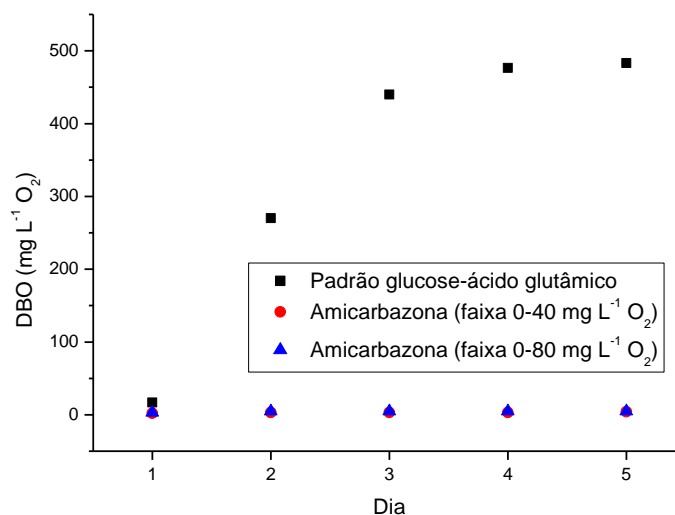


Figura 16 - Análises de DBO do padrão glucose ( $955 \text{ mg L}^{-1}$ )-ácido glutâmico ( $955 \text{ mg L}^{-1}$ ), na faixa  $0-400 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ , e da amicarbazona a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em duas faixas de análise de DBO ( $0-40$  e  $0-80 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ ).

Em um primeiro momento, buscou-se a verificação da atividade microbiana dos microorganismos-semente estocados, incubando-se, portanto, solução do padrão de glucose ( $955 \text{ mg L}^{-1}$ ) - ácido glutâmico ( $955 \text{ mg L}^{-1}$ ), conforme Figura 16. Pôde-se constatar que os microorganismos armazenados no laboratório CESQ-

LSCP possuem atividade para uso em análises de DBO. Contudo, a partir do 3º dia, a resposta do respirômetro manométrico aproximou-se do limite superior de detecção para a faixa de análise escolhida. Buscou-se, também, a determinação da DBO da solução de amicarbazona, a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , em duas faixas distintas de análise ( $0-40$  e  $0-80 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ ). Para a concentração  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de amicarbazona, tem-se demanda teórica de oxigênio de aproximadamente  $66 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ , o que justifica a escolha das faixas de análise de DBO ( $0-40$  e  $0-80 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ ). Nesse cálculo, foi desconsiderada a demanda de nitrogênio devido ao inibidor de nitrificação existente na semente. Verifica-se que, ao longo dos cinco dias, não houve biodegradação do herbicida, sendo, esta resposta, indício de recalcitrância e/ou de toxicidade do meio.

Para poder distinguir possível efeito de recalcitrância/toxicidade do herbicida sobre os microorganismos-semente, fez-se novamente análise da amostra do padrão glucose-ácido glutâmico em paralelo com amostra padrão + amicarbazona, conforme a Figura 17.

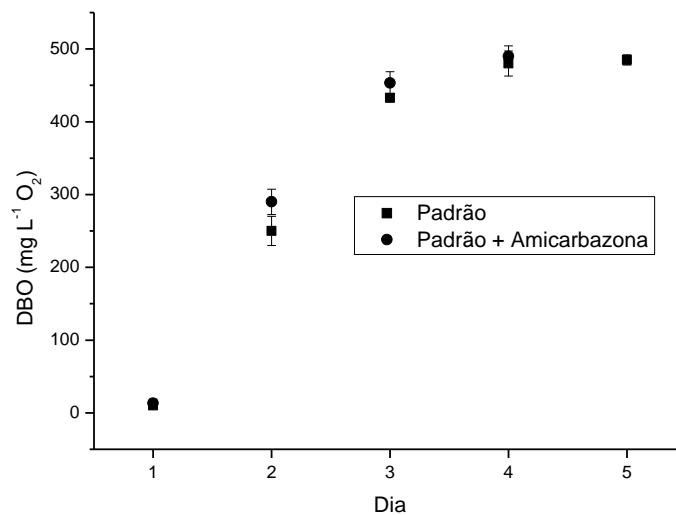


Figura 17 - Análise de DBO do padrão glucose ( $960 \text{ mg L}^{-1}$ ) - ácido glutâmico ( $960 \text{ g L}^{-1}$ ) e da amicarbazona a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em duas faixas de análise de DBO ( $0-400$  e  $0-800 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ ). Análises feitas em triplicata.

Ao longo dos cinco dias de análise de DBO (Figura 17), percebe-se que não há diferença de resposta entre amostras contendo padrão glucose-ácido glutâmico e amostras contendo mistura de padrão glucose-ácido glutâmico com amicarbazona  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Assim sendo, verifica-se que o herbicida é recalcitrante, não havendo inibição da biodegradação do padrão. Novamente foi verificada resposta próxima do limite superior de detecção dos respirômetros manométricos, a partir do 3º dia de

análise, dentro das faixas de medidas escolhidas, para todo o conjunto experimental apresentado (Figura 17).

Buscando melhor adequação da metodologia analítica para análises do padrão e do padrão misturado ao herbicida amicarbazona, incubou-se padrão glucose-ácido glutâmico a uma concentração de aproximadamente  $480 \text{ mg L}^{-1}$  cada. A mesma concentração de padrão foi utilizada quando em conjunto com amicarbazona a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em faixas de  $0\text{-}400 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$  e de  $0\text{-}800 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$  (Figura 18).

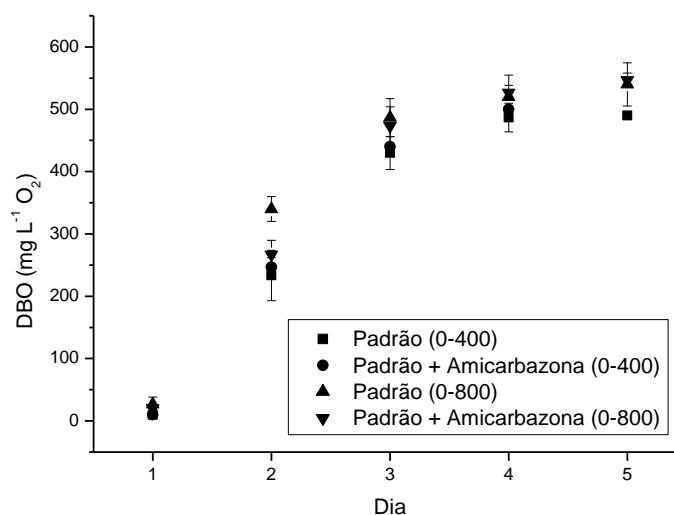


Figura 18 - Análise de DBO do padrão glucose ( $480 \text{ mg L}^{-1}$ )-ácido glutâmico ( $480 \text{ mg L}^{-1}$ ) e da amicarbazona a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em duas faixas de análise de DBO ( $0\text{-}400$  e  $0\text{-}800 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ ).

Por meio do conjunto de resultados apresentados pela Figura 18, verifica-se, novamente, que o herbicida amicarbazona se apresenta como um composto recalcitrante e não tóxico aos microorganismos-semente empregados nas análises de DBO, tanto na faixa de  $0\text{-}400$  como na faixa de  $0\text{-}800 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ . Para análise de DBO com amostra contendo padrão glucose ( $480 \text{ mg L}^{-1}$ ) - ácido glutâmico ( $480 \text{ mg L}^{-1}$ ), melhores respostas nos respirômetros são encontradas na faixa  $0\text{-}800 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ , uma vez que os valores obtidos não se encontram próximos ao limite superior de detecção.

Por fim, foi feita tentativa de análise da demanda de oxigênio para solução saturada de amicarbazona grau técnico, ou seja, a uma concentração de  $4,6 \text{ g L}^{-1}$  (limite de solubilidade da amicarbazona em água), em três faixas distintas de análise ( $0\text{-}400$ ,  $0\text{-}800$  e  $0\text{-}2000 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ ). Para esta concentração de amicarbazona, tem-se demanda teórica de oxigênio de aproximadamente  $6,1 \text{ g L}^{-1} \text{ O}_2$ , o que justifica a

escolha das faixas de análise de DBO (0-400, 0-800 e 0-2000 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>). Nesse cálculo, também foi desconsiderada a demanda de nitrogênio. Novamente, nenhuma resposta de consumo da matéria orgânica foi obtida, reforçando o conceito de recalcitrância do herbicida em estudo. Pelo conjunto de resultados de DBO apresentados, conclui-se também que a metodologia de análise de DBO empregada apresenta boa reprodutibilidade, com desvio-padrão absoluto da ordem de 3 mg L<sup>-1</sup>.

#### **4.1.4 Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de amicarbazona por cromatografia líquida de alta eficiência**

CAVENAGHI *et al.* (2007) analisaram soluções contendo amicarbazona por HPLC equipado com detector UV e coluna C18. Em trabalho desenvolvido por Cavenaghi *et al.* (2007), as amostras contendo amicarbazona foram diluídas na proporção 1:1 com etanol, filtradas e posteriormente analisadas pela cromatografia líquida de alta eficiência. Com o presente trabalho, contudo, as amostras de amicarbazona não foram filtradas e nem diluídas com etanol.

Inicialmente, buscou-se desenvolver metodologia de análise da amicarbazona por métodos isocrático e gradiente em coluna C18 (CAVENAGHI *et al.*, 2007), fazendo injeções do padrão analítico (pureza mínima de 99,8% m/m) com concentrações de até 500 mg L<sup>-1</sup> em fase móvel composta por água/acetonitrila em diferentes proporções. Contudo, ficou evidenciado que tal coluna era inadequada à análise da amicarbazona, por haver forte interação entre moléculas do herbicida e a fase estacionária. A partir desta constatação, optou-se pela utilização de coluna C8. Dentre o conjunto de parâmetros analíticos avaliados, optou-se pelo método de separação por gradiente, variando-se a concentração de acetonitrila de 15% a 40% (Figura 19). Os eluentes água e acetonitrila foram acidificados com ácido acético glacial a uma concentração de 0,2%. A temperatura da coluna C8 foi mantida constante a 30 °C e a vazão em 1,0 mL min<sup>-1</sup>. As análises HPLC foram realizadas com detector UV.

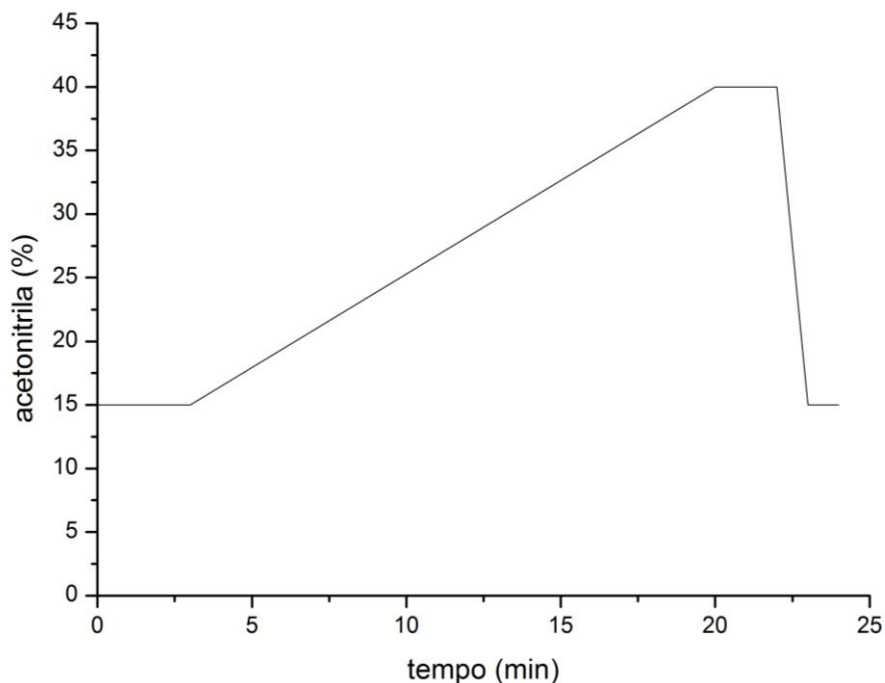


Figura 19 – Método cromatográfico de separação da amicarbazona e de subprodutos por gradiente (15-40% acetoneitrila). Temperatura = 30°C. Vazão = 1,0 mL min<sup>-1</sup>.  $\lambda$  = 230 nm.

Por meio do método apresentado na Figura 19, foi obtida a curva de calibração com padrões analíticos (pureza mínima de 99,8% m/m) de amicarbazona em solução aquosa, variando-se sua concentração até valor aproximado de 140 mg L<sup>-1</sup>. Todo material volumétrico utilizado foi previamente aferido com o intuito de garantir maior confiabilidade aos resultados analíticos da curva analítica. O desenvolvimento da curva analítica seguiu alguns delineamentos da Resolução nº 475 de 19 de março de 2002 (ANVISA, 2002).

A curva analítica obtida com o método gradiente apresentou como características principais coeficiente de correlação  $R^2 = 0,99994$ , desvio padrão (s) igual a  $3,4 \times 10^{-8}$ , limite de detecção (LD) igual a 8  $\mu\text{g L}^{-1}$  e limite de quantificação (LQ) igual a 24  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A precisão da curva analítica foi avaliada pela repetibilidade do método através de nove determinações, as quais contemplaram as regiões de baixa, média e de alta concentração, cada qual em triplicata. Para uma concentração teórica de 8,73 mg L<sup>-1</sup>, foi obtido desvio padrão relativo (DPR) de apenas 0,62%. Para concentração de 43,58 mg L<sup>-1</sup>, obteve-se DPR = 1,7%. Finalmente, para concentração de 130,73 mg L<sup>-1</sup>, o valor de DPR foi de 1%. Verifica-se, assim, que a metodologia proposta é adequada à análise do herbicida amicarbazona.



#### 4.1.5 Caracterização da amicarbazona por meio de espectrômetro de massas híbrido IT-TOF

A Figura 20 apresenta o espectro de massas ESI-MS de padrão analítico do herbicida amicarbazona.

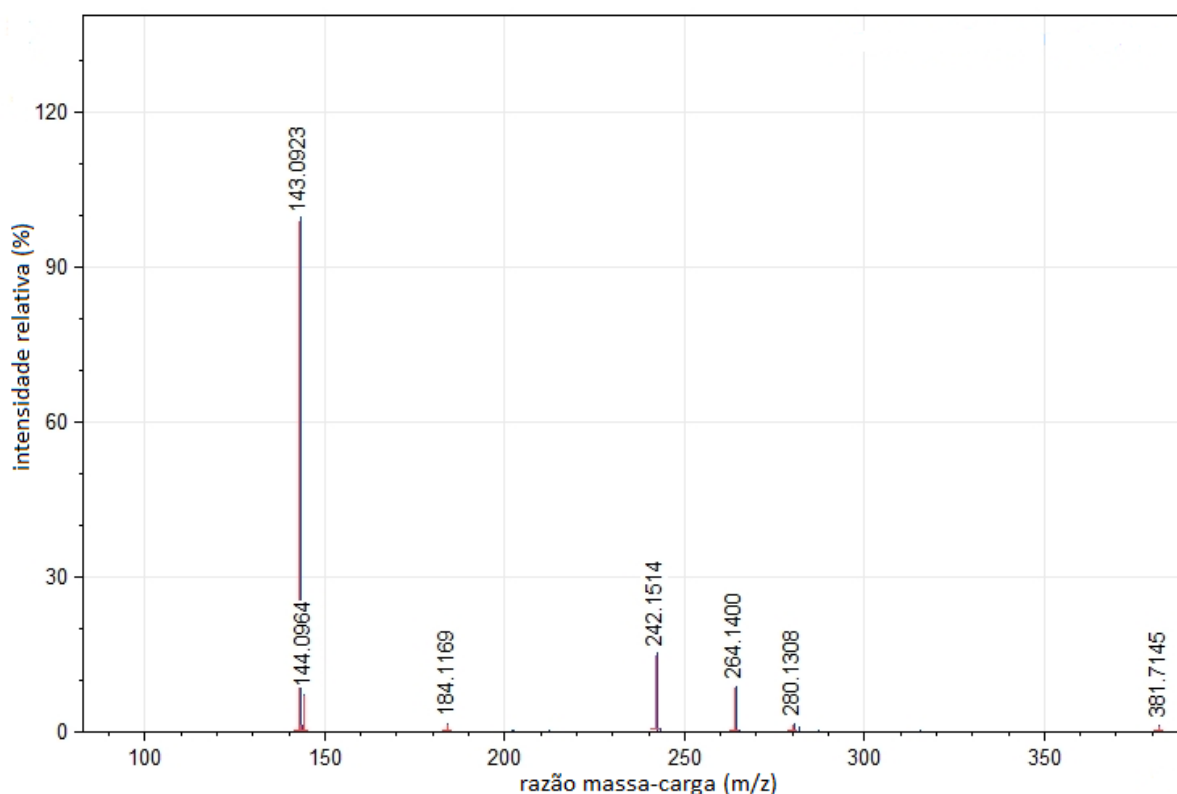


Figura 20 - Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF da molécula de amicarbazona. Tempo de retenção de 15,7 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

Por meio dos espectros de massa obtidos com ionização por *electrospray* (Figura 20), esperava-se, inicialmente, obter maior intensidade para o íon molecular  $m/z$  242, por se tratar de método de ionização branda. Contudo, em todas as replicatas das análises do herbicida amicarbazona, o fragmento  $m/z$  143 apresentou-se como pico base. O aumento da energia de dissociação por colisão induzida em até 400% suprimiu o sinal  $m/z$  242, diminuindo o valor de intensidade relativa do íon molecular em comparação com o pico base.

A Tabela 4 mostra as massas medidas em analisador híbrido IT-TOF, para as moléculas de amicarbazona e seus fragmentos e as massas calculadas pelo *software*, para moléculas protonadas e com adutos de sódio e potássio. As análises

de espectrometria de massas foram realizadas em modo positivo devido à característica ácida da fase móvel (acidificação da água e da acetonitrila com ácido acético glacial).

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%.

Fórmula	Íon	Massa medida ( <i>m/z</i> )	Massa predita ( <i>m/z</i> )	Erro relativo (mDa)	Erro relativo (ppm)	DBE
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	143,0947	143,0927	2,0	13,98	3,0
C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	242,1549	242,1612	-6,3	-26,02	4,0
C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	[M+Na] <sup>+</sup>	264,1362	264,1431	-6,9	-26,12	4,0
C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	[M+K] <sup>+</sup>	280,1251	280,1170	8,1	28,92	4,0

Propostas de estruturas químicas dos fragmentos medidos pelo espectrômetro de massas híbrido foram feitas conforme Figura 21.

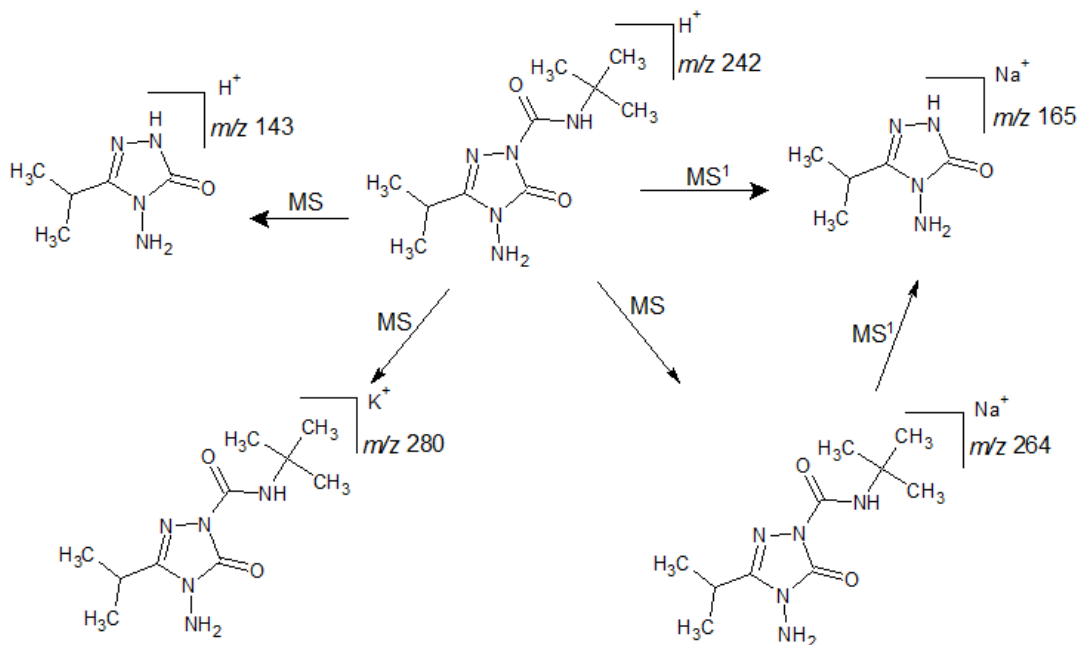


Figura 21 – Interpretação originada a partir do espectro de massas (MS e MS<sup>1</sup>) da molécula amicarbazona por meio da espectrometria LC/ESI(+)-IT-TOF.

O espectro de massas da molécula de amicarbazona (Figura 20) apresenta  $m/z$  143 como pico base ao invés do íon molecular protonado ( $m/z$  242, intensidade relativa = 23). A carbonila ligada ao anel nitrogenado da posição 1 constitui-se em

um ponto de clivagem (WEISSBERG; DAGAN, 2011; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000), gerando o pico base 143. O íon molecular com aduto de sódio ( $m/z$  264) apresentou intensidade relativa igual a 15. O aduto de potássio apresentou-se com intensidade relativa  $< 1$  devido à menor disponibilidade de  $K^+$ . Em amostras de amicarbazona com concentrações  $> 100 \text{ mg L}^{-1}$ , há inclusive a formação de dímeros com aduto de sódio ( $m/z$  505).

De acordo com Sainsbury (1964) análises de espectrometria de massas por impacto de elétrons de moléculas 1,2,4-triazole contendo cadeias laterais di- e tri-feniladas eliminam nitrogênio ( $N_2$ ) a partir do íon  $CH_2N_2^+$ , o qual é formado pela fragmentação de HCN. O fragmento HCN, no entanto, é gerado pela fragmentação do íon molecular. Moléculas 1,2,4-triazole contendo cadeias laterais alquiladas e halogenadas podem gerar fragmentos sem perda significativa de  $N_2$ . O autor (SAINSBURY, 1964) não reporta padrão de fragmentação de 1,2,4-triazoles por ionização branda.

Patil *et al.* (2010) sintetizaram e caracterizaram 2-(4-metoxi-fenil)-5-metil-4-(2-arylssulfanil-etil)-2,4-diidro-[1,2,4] triazolo-3-onas, os quais apresentam propriedades antimicrobianas. As moléculas sintetizadas foram caracterizadas por infravermelho, ressonância magnética nuclear de prótons e de carbono-13 e cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas. Contudo, Patil *et al.* (2010) não informaram as condições das análises por espectrometria de massas (equipamento LC-MS-Agilent 1200 series). Apesar de não mostrarem os espectros de massas gerados nas análises químicas, Patil *et al.* (2010) reportaram principalmente a presença de íons moleculares.

Apesar do íon molecular da amicarbazona estar presente nas análises por LC-ESI(+)-IT-TOF, o fragmento  $m/z$  143 constitui-se como o pico base, estando tanto mais pronunciado frente ao íon molecular quanto maior a energia de ionização aplicada.

## 4.2 Estudo da estabilidade de moléculas de amicarbazona em meio aquoso por meio de cromatografia líquida de alta eficiência

Os pesticidas podem ser degradados, não somente pela fotólise ou por reações de oxirredução, mas também por mecanismos de hidrólise (MÜLLER; MAGESAN; BOLAN, 2007). Assim sendo, experimentos preliminares foram realizados para verificar possível ocorrência de reação de hidrólise da amicarbazona em meio ácido (pH 3 e 5), neutro e básico (pH 9 e 11). Como as reações de hidrólise são dependentes da temperatura (MÜLLER; MAGESAN; BOLAN, 2007), as soluções aquosas contendo o herbicida foram mantidas em temperatura constante de 30°C.

Verificou-se que a molécula de amicarbazona não apresenta indícios de reação de hidrólise em meio ácido e neutro, em intervalo de tempo de 24 h, em solução aquosa preparada com água ultrapura. O estudo foi realizado a partir de amicarbazona a 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>. Em meio básico (pH=9), houve degradação da amicarbazona em aproximadamente 6% por meio de hidrólise, em intervalo de 24 h, com erro experimental máximo de 1%.

A Figura 22 mostra os resultados de hidrólise básica em pH 11 com concentração inicial de amicarbazona de 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

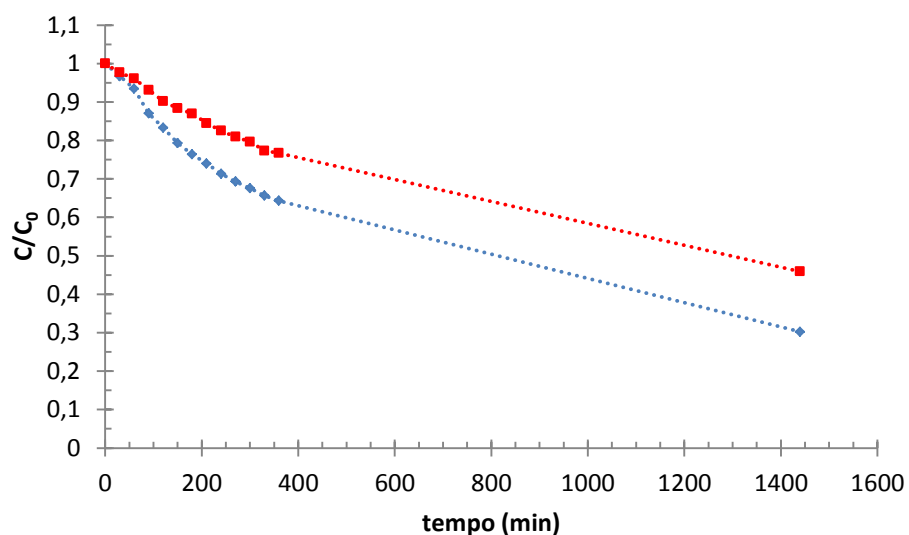


Figura 22 - Experimento de estabilidade química da amicarbazona em meio aquoso em pH=11. C<sub>0</sub> = 50 mg L<sup>-1</sup> ( .....♦.....). C<sub>0</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup> ( .....■.....). Resultados obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência.

Quando em pH 11, verifica-se hidrólise da amicarbazona da ordem de 70% para  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$  e 50% para  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ . Maior porcentagem de reação de hidrólise da amicarbazona foi alcançada com menor concentração do herbicida devido à razão molar  $C_0 / [OH^-]$ . Em pH=11, a concentração molar hidroxiliônica é da ordem de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Para concentração inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , a concentração molar de hidroxila é 4,8 vezes maior que a de herbicida. Considerando  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , a concentração molar de hidroxila é 2,4 vezes maior que a de amicarbazona.

Os resultados obtidos com o estudo de estabilidade química da amicarbazona são concordantes com dados reportados por Philbrook *et al.* (1999), que relatam estabilidade da amicarbazona em valores de pH 5 e 7, a  $25^\circ\text{C}$ , e hidrólise de 50% da amicarbazona em 64 dias, em meio básico (pH=9). Os autores, contudo, não informaram as condições experimentais no estudo da estabilidade/hidrólise do composto químico.

Por meio de medidas de carbono orgânico total da fração dissolvida, foi possível verificar degradação de aproximadamente 8% do carbono orgânico inicial por meio de reação de hidrólise em 4 h de experimento ( $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ , pH=11,  $30^\circ\text{C}$ ). Provavelmente, a redução da concentração de carbono orgânico não acontece devido ao processo de mineralização (formação de  $\text{CO}_2$ ), mas devido à eliminação de grupo alquílicos durante a reação de hidrólise básica. Estados Unidos (2005c) atribuem o composto *decarboxamide amicarbazone* como o principal produto de reação de hidrólise básica da amicarbazona (ESTADOS UNIDOS, 2005c).

### 4.3 Caracterização das lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão

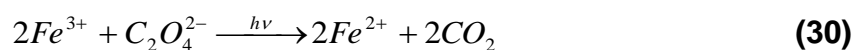
De acordo com a primeira lei da fotoquímica, conhecida como lei de Grotthus-Draper, somente luz que é absorvida por um sistema pode causar mudanças químicas. No entanto, é necessário “qualificar” e “quantificar” a fonte de emissão de fótons para correta compreensão das possíveis rotas fotoquímicas envolvidas nesse

sistema. Assim, foi feita a caracterização da taxa de emissão de fótons por actinometria de ferrioxalato e por fluorimetria.

Com a actinometria foi possível conhecer a taxa de emissão de fótons, considerando-se a lâmpada como monocromática. Em fluorímetro, foi possível determinar o espectro de emissão de tais lâmpadas.

#### **4.3.1 Caracterização actinométrica do campo de radiação das lâmpadas LP Hg no reator tubular anular coaxial**

A actinometria permite a determinação da taxa absorvida de fótons para um sistema de geometria específica e dentro de um domínio espectral bem definido. O actinômetro ferrioxalato de potássio  $\{K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O\}$  é considerado o mais prático para uso na região ultravioleta. Além disso, seu uso pode ser estendido até o domínio do visível a 500 nm. A reação fotoquímica global de uma solução de ferrioxalato consiste na redução de íons férricos em ferrosos (eq. 30). A Figura 23 apresenta os resultados obtidos com a 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.



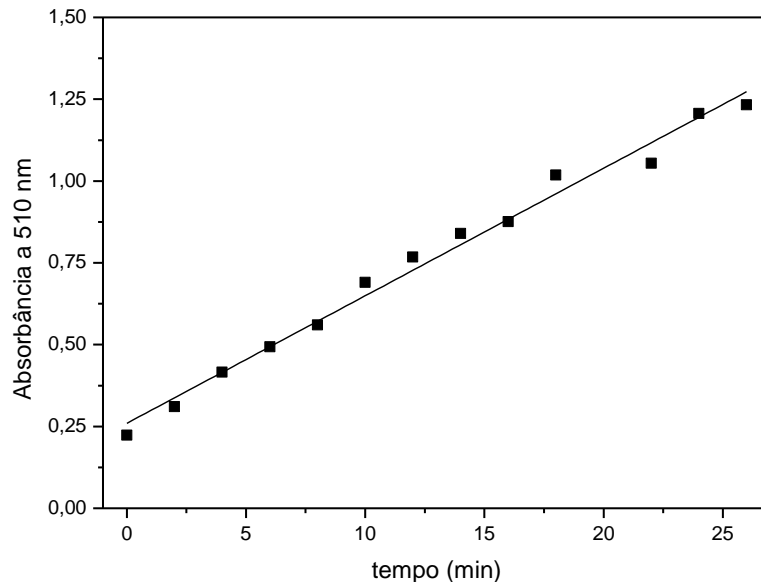


Figura 23 - Avaliação actinométrica do ferrioxalato de potássio  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  no reator fotoquímico anular coaxial irradiado com lâmpada LP Hg de 36 W.

Considerando-se a lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão como sendo monocromática no comprimento de onda de 253,7 nm e, aplicando a Equação de Planck (eq. 31), tem-se que o *quantum de radiação* é igual a  $7,829 \times 10^{-19} \text{ J fóton}^{-1}$ .

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (31)$$

Sendo  $h$  = constante de Planck ( $6,6256 \times 10^{-34} \text{ J s fóton}^{-1}$ ),  $c$  = velocidade da luz ( $2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ),  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação (m).

Braun; Maurette e Oliveros (1991) destacam a importância da escolha do intervalo de tempo de irradiação a ser considerada para o cálculo da taxa de incidência de fótons na solução de ferrioxalato de potássio ( $\Phi=1,231$  a 254 nm). O tempo de irradiação escolhido deve ser tal que a absorvância medida do actinômetro deve estar no intervalo de 0,4 a 1,0. Portanto, para o cálculo da taxa de incidência de fótons, considerou-se o intervalo de 4 a 18 min de reação actinométrica (Figura 23). Dentro desse intervalo, tem-se geração fotoquímica de aproximadamente  $3,07 \times 10^{-5} \text{ mol Fe}^{2+} \text{ s}^{-1}$ , o que equivale a  $1,85 \times 10^{19} \text{ fótons s}^{-1}$ . Como a energia do fóton a 253,7 nm é de  $7,829 \times 10^{-19} \text{ J}$ , a lâmpada LP Hg 36 W apresenta potência na região UV-C de aproximadamente 14,5 W, que equivale a 95% da potência UV-C

informada pelo fabricante. Assim, a actinometria demonstrou eficiência da lâmpada de 40%. Em trabalho prévio do grupo de pesquisa, Tambani (2011) obteve potência na região UV-C de aproximadamente 11 W para a lâmpada de vapor de mercúrio de 36 W em reator tubular anular coaxial, valor esse inferior ao obtido no presente trabalho.

A Figura 18 apresenta os resultados obtidos com a avaliação actinométrica com ferrioxalato de potássio  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  no reator fotoquímico anular coaxial irradiado com lâmpada LP Hg de 75 W.

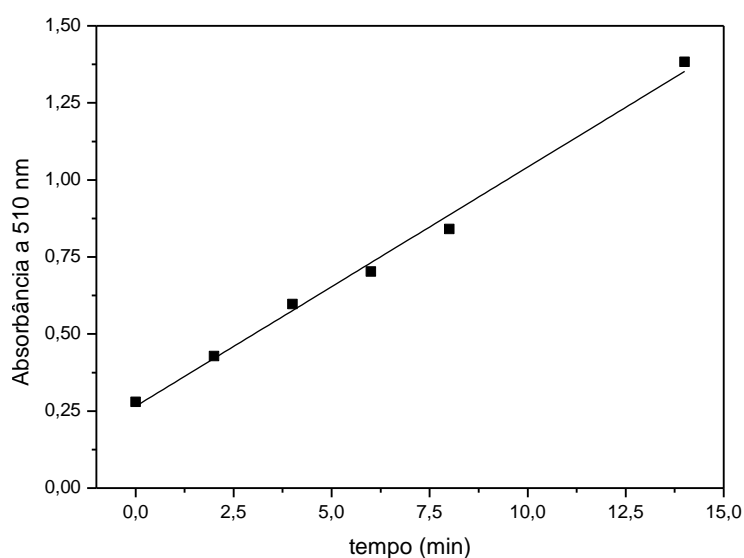


Figura 24 - Avaliação actinométrica do ferrioxalato de potássio  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  no reator fotoquímico anular coaxial irradiado com lâmpada LP Hg de 75 W.

Dentro do intervalo apresentado pela Figura 24, tem-se geração fotoquímica de aproximadamente  $5,6 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ , o que equivale a  $2,75 \times 10^{19}$  fótons  $\text{s}^{-1}$ . Como a energia do fóton a 253,7 nm é de  $7,829 \times 10^{-19} \text{ J}$ , a lâmpada LP Hg 75 W apresenta potência irradiada na região UV-C de aproximadamente 21,5 W, que equivale a 83% da potência UV-C informada pelo fabricante. Assim, a actinometria indicou eficiência da lâmpada de 29%. Em trabalho prévio do grupo de pesquisa, Tambani (2011) obteve potência na região UV-C de aproximadamente 15 W para a lâmpada de vapor de mercúrio de 75 W em reator tubular anular coaxial, valor esse inferior ao obtido no presente trabalho.

Comparando a taxa de emissão de fótons de ambas as lâmpadas de baixa pressão, tem-se que a taxa de fótons da lâmpada de 75 W é 1,5 vezes maior que a



lâmpada de 36 W. No entanto, a lâmpada LP Hg de 75 W tem maior desperdício da potência elétrica, com eficiência de apenas 29% contra 40% da lâmpada de 36 W.

#### 4.3.2 Caracterização do campo de radiação das lâmpadas de vapor de mercúrio por meio de fluorímetro

A fonte “ideal” de luz em um experimento fotoquímico é a monocromática, permitindo, desse modo, medida precisa do efeito de comprimento de onda específico sobre a natureza e a taxa da reação em estudo (WAYNE e WAYNE, 1996). A lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio é uma lâmpada de ressonância que contém vapor de mercúrio a pressões de aproximadamente 0,1 Pa ( $0,75 \times 10^{-3}$  mmHg). A 25°C, tal lâmpada emite principalmente em 253,7 e 184,9 nm. Elas também são chamadas lâmpadas germicidas. A Figura 25 mostra o espectro de emissão, medido em fluorímetro, das lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão utilizadas nos experimentos de fotólise direta e indireta da amicarbazona.

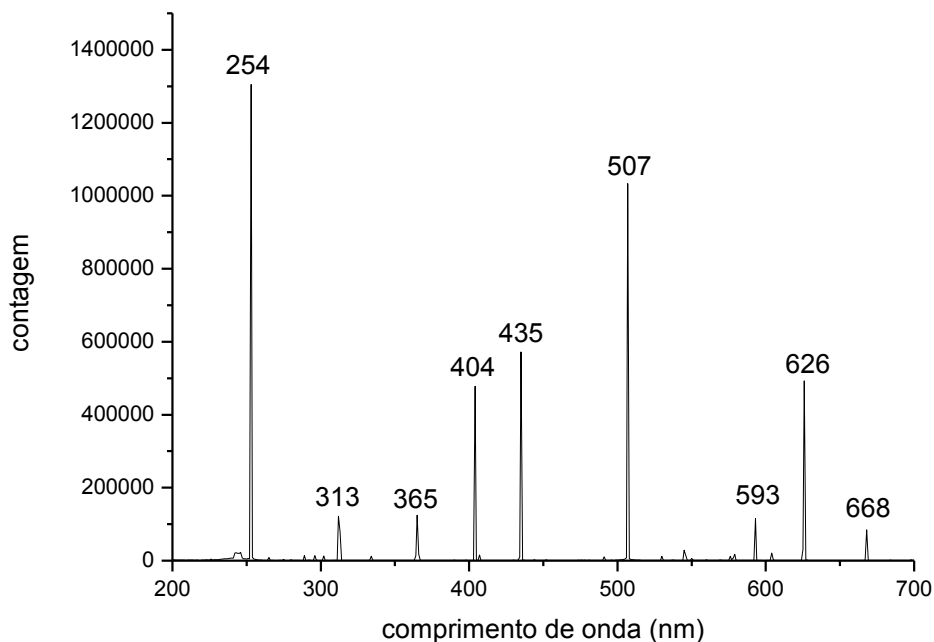


Figura 25 - Espectro de emissão das lâmpadas de vapor de mercúrio utilizadas nos experimentos de fotodegradação da amicarbazona.

Verifica-se que a lâmpada emite em linhas espectrais específicas, destacando-se: 254 nm (UV-C, característico de lâmpadas de baixa pressão), 313

nm (UV-B, típico de lâmpadas de média pressão), 365 nm (UV-A, típico de lâmpadas de média pressão), 404 e 435 nm (VIS, típicos de lâmpadas de média pressão).

De acordo com Parsons (2005), aproximadamente 7-10% da radiação emitida é correspondente a 184,9 nm. No entanto, o vidro de quartzo que compõe as lâmpadas de vapor de mercúrio utilizadas neste trabalho não é de alta pureza (Suprasil<sup>®</sup>), o que inviabiliza o aproveitamento de fótons mais energéticos na degradação do herbicida.

De acordo com Oppenländer (2003), a potência radiante difere consideravelmente da potência elétrica de entrada  $P_{el}^{in}$ , uma vez que a maior parte da  $P_{el}^{in}$  é dissipada na forma de calor e de comprimentos de onda indesejáveis (Figura 25) durante o uso da fonte de radiação.

#### **4.4 Estudo de degradação fotoquímica de moléculas do herbicida amicarbazona via fotólise direta e indireta**

Com a caracterização do herbicida amicarbazona por análises de demanda bioquímica de oxigênio fica demonstrada a inviabilidade técnica de degradação da amicarbazona em efluente líquido aquoso por meio de processos biológicos convencionais (lodo ativado, por exemplo). Dessa forma, no presente trabalho estudou-se a fotodegradação do herbicida pertencente ao grupo químico das triazolinonas. Mesmo havendo baixa absorvidade molar da amicarbazona em 254 nm, os fótons emitidos por lâmpadas de vapor de mercúrio possuem energia suficiente para fotolisar ligações químicas da amicarbazona. Segundo Rohatgi-Mukherjee (1997), a energia de dissociação de ligações químicas da maioria das moléculas orgânicas encontra-se na faixa de 150 a 600 kJ, que corresponde a fótons com comprimento de onda de 800 a 200 nm, respectivamente.

Em um primeiro momento, estudou-se o processo de degradação da amicarbazona por fotólise direta. Devido à complexidade inerente a processos fotoquímicos, diversos parâmetros foram avaliados tais como pH, taxa de emissão de fótons (potência da lâmpada), concentração inicial do herbicida, concentração de oxigênio dissolvido. Foram feitas, em um segundo momento, inferências de rotas do

processo de fotólise por meio de experimentos com geração *in situ* de oxigênio singlete (experimento com rosa de bengala) e por meio de geração *in situ* de radicais hidroxila (adição de ânions nitrato no meio reacional), além de propostas de elucidação estrutural de alguns produtos de degradação.

Por fim, fez-se um estudo com abordagem tecnológica, buscando-se a máxima degradação do herbicida amicarbazona em processo  $H_2O_2/UV$  em reduzido tempo de reação. Foi escolhido o oxidante auxiliar peróxido de hidrogênio por ser uma substância química solúvel em água em qualquer proporção, ser de fácil armazenagem e transporte e gerar água e oxigênio como subprodutos.

#### **4.4.1 Degradação de moléculas de amicarbazona por fotólise direta**

A dissociação direta de uma molécula que absorve um quantum de energia torna-se muito provável de ocorrer quando a energia absorvida é igual ou maior que a energia de dissociação da ligação química. Quando a molécula dissocia-se a partir do estado excitado, dá-se o nome desse processo de fotólise. Em tal situação basta que um dos átomos que compõe a molécula esteja no estado excitado (ROHATGI-MUKHERJEE, 1997).

A maioria dos pesticidas apresenta bandas de absorção UV-Vis em comprimentos de onda UV relativamente curtos. Uma vez que a luz solar que atinge a superfície terrestre (principalmente UV-A, com quantidades variáveis de UV-B) contém apenas uma pequena fração de radiação com curto comprimento de onda, a fotodegradação direta de pesticidas por luz solar é esperada em ser, em geral, de importância limitada (BURROWS *et al.*, 2002).

A irradiação direta promove os pesticidas aos seus respectivos estados excitados singlete, podendo gerar estados triplete por processos físicos do tipo cruzamento entre sistemas de multiplicidade diferentes (*intersystem crossing*). Tais estados excitados podem, então, seguir outros processos: (i) homólise, (ii) heterólise, ou (iii) fotoionização, como descrito na Figura 26.

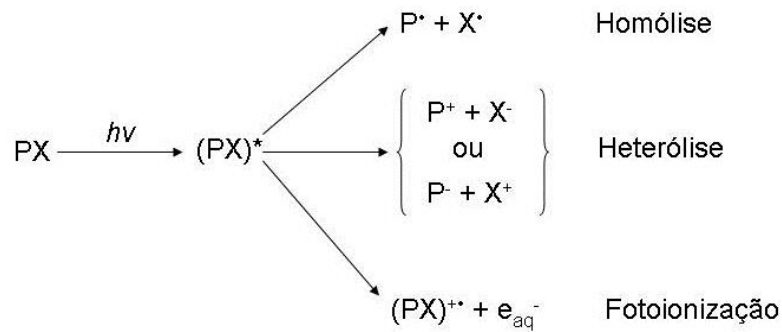


Figura 26 - Possíveis eventos químicos em fotólise direta.

Fotorreações não podem acontecer a partir do estado excitado inicial. Em geral, a fotoquímica ocorre a partir dos estados excitados singlete de menor energia e tripleto. O estado excitado singlete possui mais energia, mas menor tempo de vida ( $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  s), enquanto que o estado tripleto possui menos energia, mas maior tempo de vida ( $10^{-6}$  a 1 s) para a reação, além de apresentar maior reatividade devido ao spin desemparelhado (ROHATGI-MUKHERJEE, 1997). Dentro desse contexto, estudou-se a fotodegradação da amicarbazona com três fontes de energia radiante (lâmpadas de vapor de mercúrio), na presença e ausência de supressores de espécies oxidantes possíveis de serem geradas no processo fotoquímico de degradação do herbicida amicarbazona.

A Figura 27 mostra os resultados experimentais da degradação fotoquímica da amicarbazona a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  com lâmpada de vapor de mercúrio de 36 W, em termos da variável normalizada  $C/C_0$ , em que  $C_0$  corresponde à concentração inicial da amicarbazona em solução aquosa.

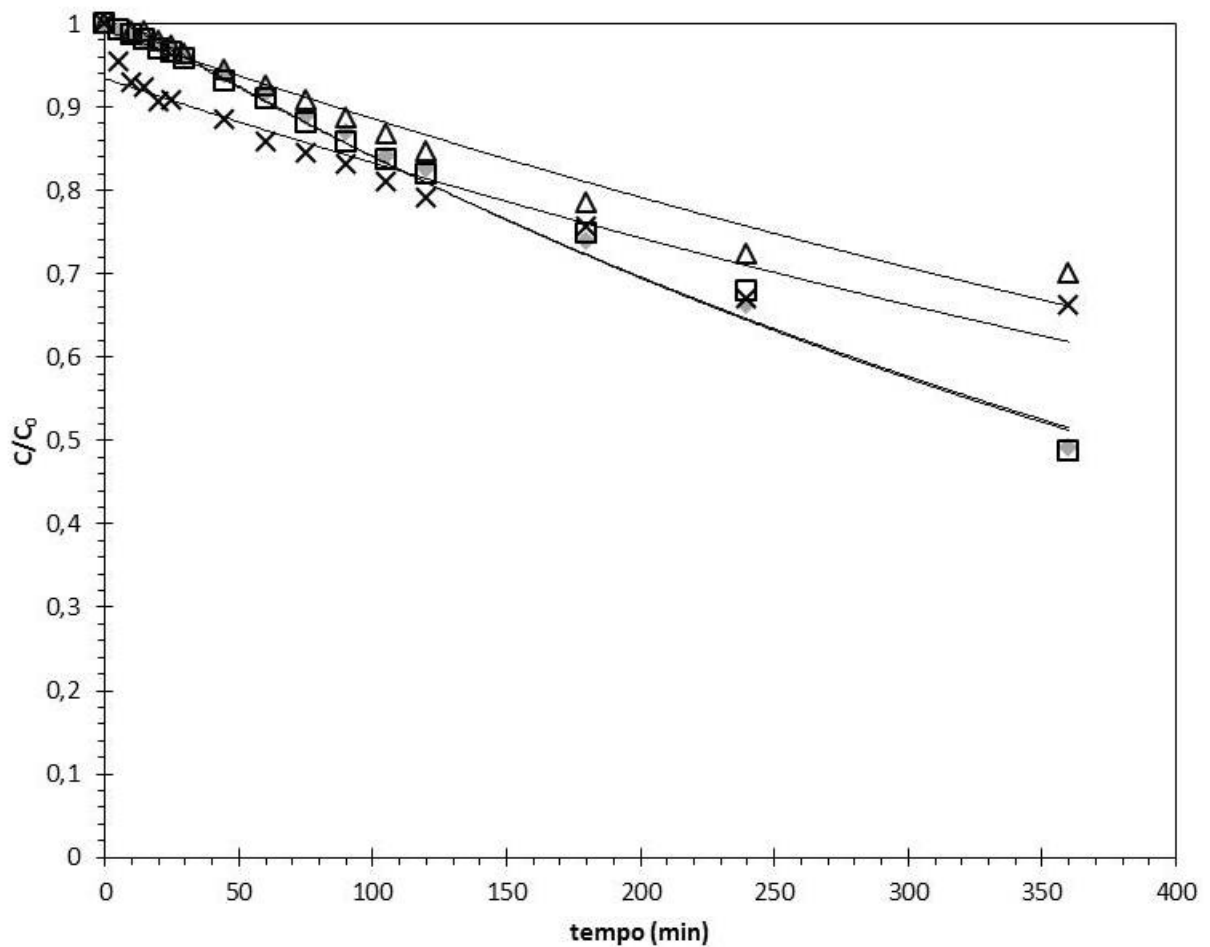


Figura 27 – Perfis cinéticos de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 36 W. Concentração inicial de amicarbazona igual a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Símbolos: pH=3 ( $\blacklozenge$ ), pH=5 ( $\square$ ), pH=7 ( $\triangle$ ), pH=9 ( $\times$ ).

De acordo com a Figura 27, a fotodegradação de moléculas de amicarbazona é favorecida em meio ácido, com mesmo perfil de degradação em pH 3 e 5 e tempo de meia-vida de aproximadamente 355 minutos. Em meio neutro, porém, o tempo de meia-vida é de aproximadamente 685 minutos, valor esse 2 vezes maior se comparado com experimentos em meio ácido.

A Figura 28 mostra os resultados experimentais da degradação fotoquímica da amicarbazona a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  com lâmpada de vapor de mercúrio de 36 W.

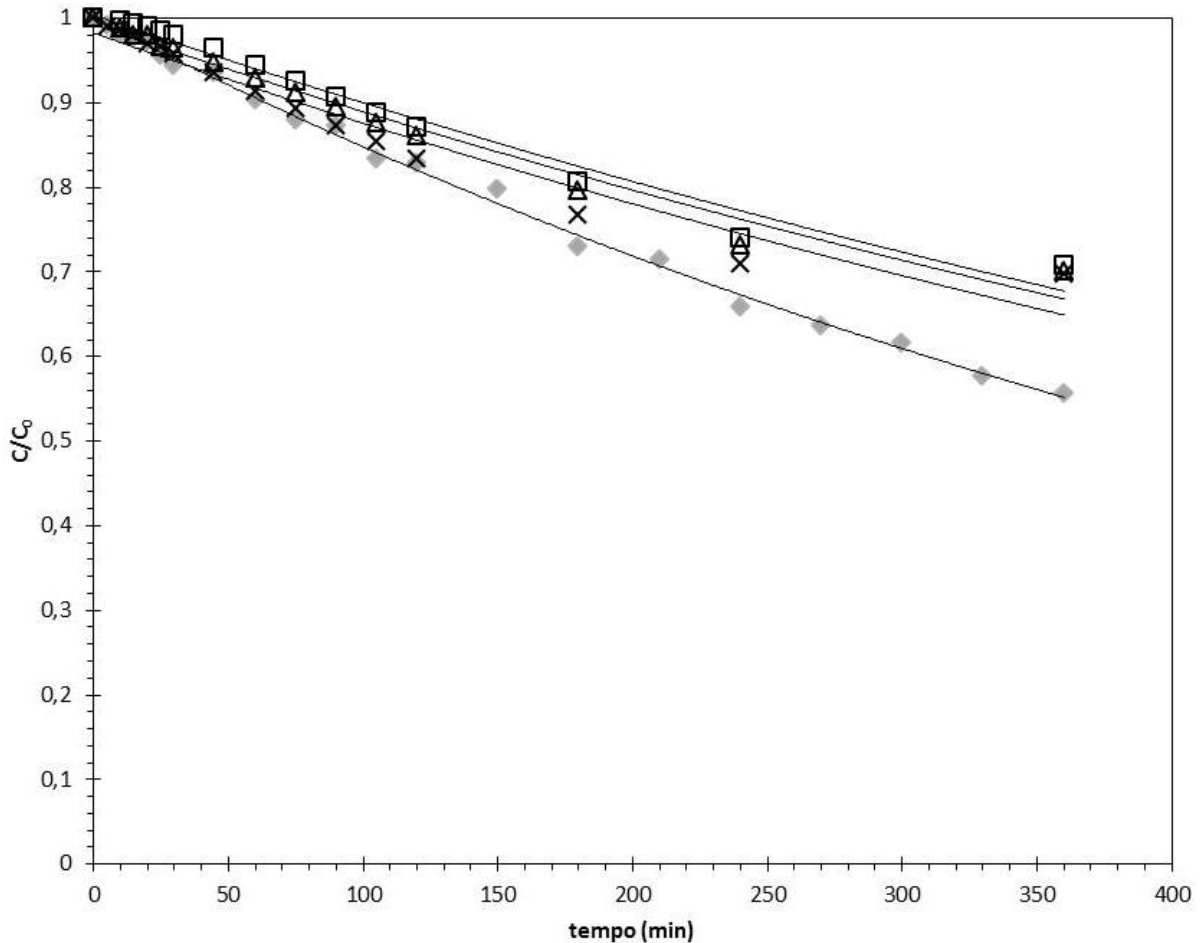


Figura 28 – Perfis cinéticos de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 36 W. Concentração inicial de amicarbazona igual a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Símbolos: pH=3 ( $\blacklozenge$ ), pH=5 ( $\square$ ), pH=7 ( $\blacktriangle$ ), pH=9 ( $\times$ ).

Para concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e lâmpada de 36 W (Figura 28), a degradação de moléculas de amicarbazona apresenta tempo de meia-vida de aproximadamente 420 minutos em meio ácido (pH=3). Quando em meio neutro, o tempo de meia-vida aumenta para cerca de 685 minutos. Os valores para tempo de meia-vida foram preditos com base no modelo cinético de primeira ordem para cada condição experimental.

A Figura 29 mostra os resultados experimentais da degradação fotoquímica da amicarbazona a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  com lâmpada de vapor de mercúrio de 75 W.

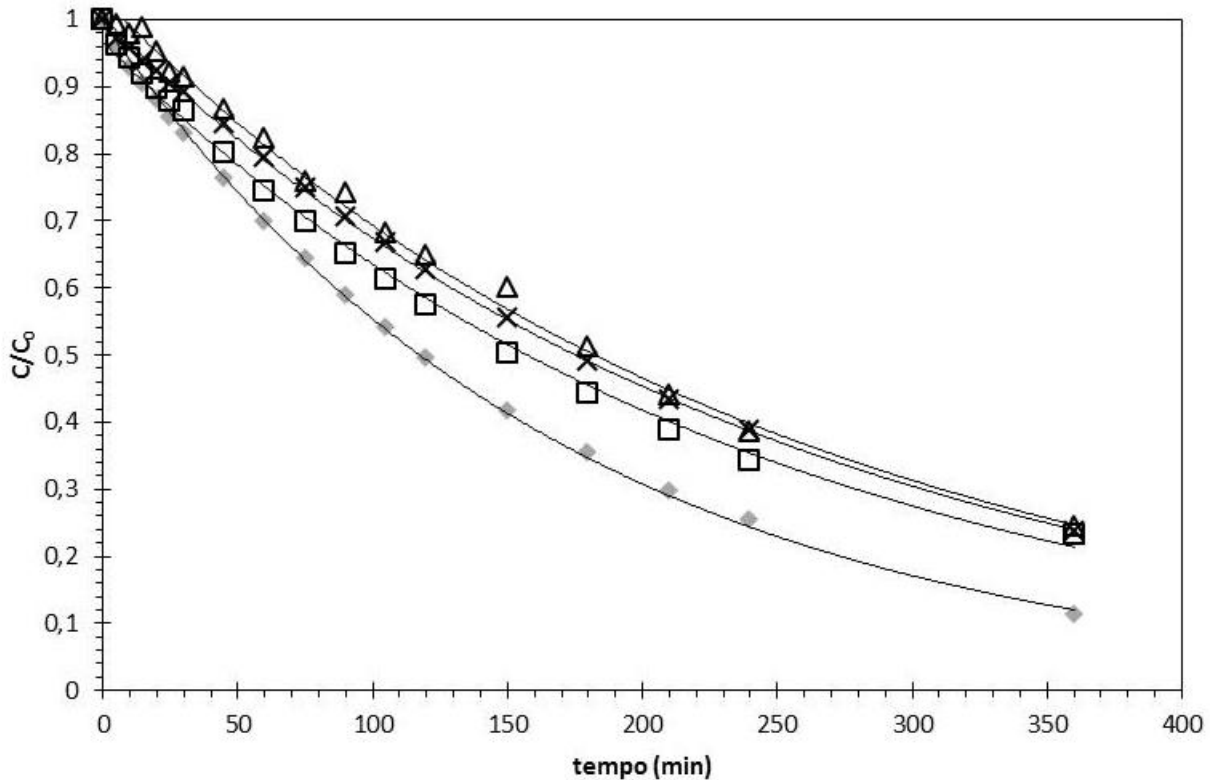


Figura 29 – Perfis cinéticos de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 75 W. Concentração inicial de amicarbazona igual a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Símbolos: pH=3 (◆), pH=5 (□), pH=7 (△), pH=9 (X).

Melhora significativa da fotodegradação da amicarbazona é alcançada com lâmpada de vapor de mercúrio de 75 W, quando comparada com experimentos realizados com lâmpadas de 36 W. Para concentração inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e lâmpada de 75 W (Figura 29), a degradação de moléculas de amicarbazona apresenta tempo de meia-vida de aproximadamente 120 minutos em solução com pH=3, valor esse 3 vezes menor que o tempo de meia-vida apresentado pelo experimento com lâmpada de 36 W e mesmo potencial hidrogeniônico (Figura 27). Quando em pH=5, a degradação de moléculas de amicarbazona apresenta tempo de meia-vida de aproximadamente 150 minutos. Em meio neutro, a fotólise promove 50% de degradação do herbicida em aproximadamente 180 minutos. Deve-se considerar que o aumento da intensidade de radiação promove unicamente um aumento da quantidade de espécies excitadas, não acarretando aumento da energia disponível para cada uma das espécies químicas envolvidas na fotorreação (WAYNE e WAYNE, 1996).

A Figura 30 mostra os resultados experimentais da degradação fotoquímica da amicarbazona a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  com lâmpada de vapor de mercúrio de 75 W.

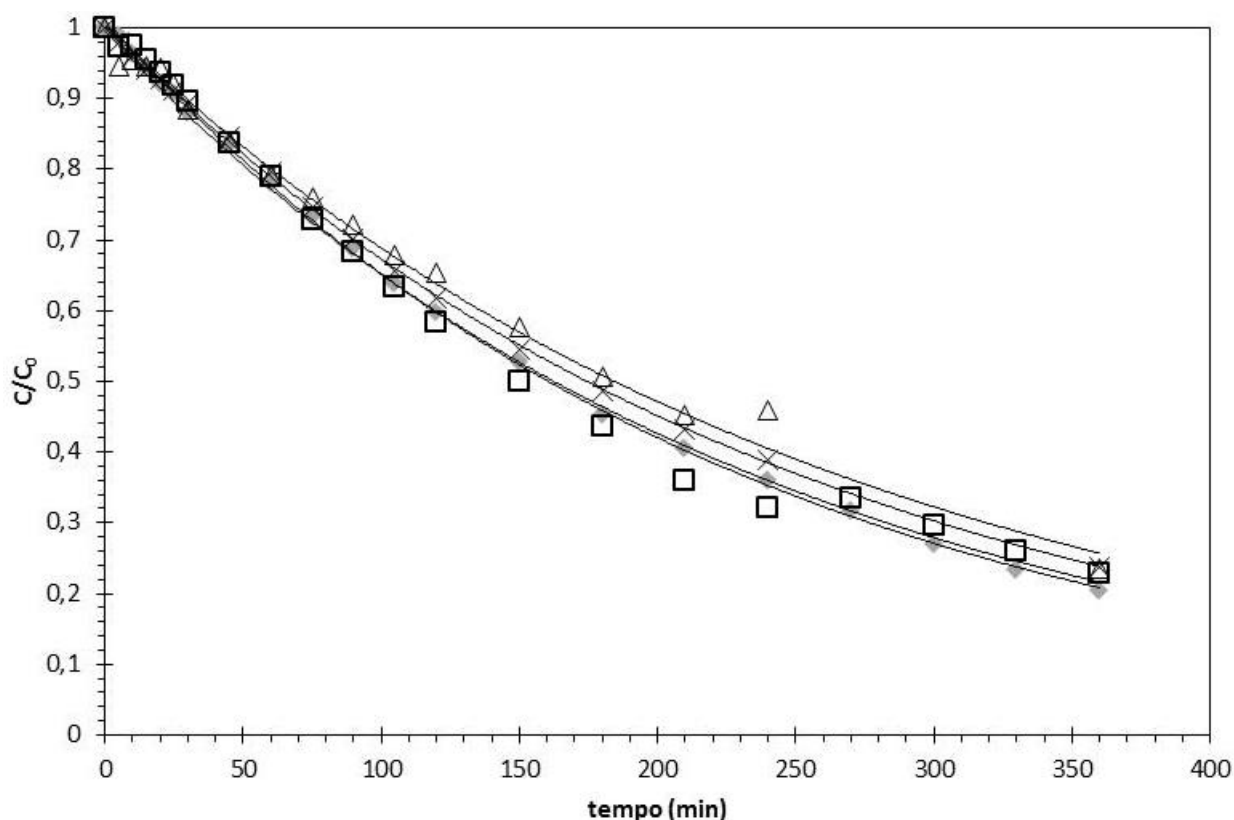


Figura 30 – Perfis cinéticos de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 75 W. Concentração inicial de amicarbazona igual a 100 mg L<sup>-1</sup>. Símbolos: pH=3 (◆), pH=5 (□), pH=7 (△), pH=9 (×).

Para concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup> e lâmpada de 75 W (Figura 30), a degradação de moléculas de amicarbazona apresenta tempo de meia-vida de aproximadamente 180 min, independentemente do valor de pH do meio reacional. Constatou-se que, independentemente da potência de lâmpada utilizada (36 ou 75 W) no estudo fotoquímico, há um aumento do tempo de meia-vida do composto químico quando se aumenta a concentração inicial do herbicida. Em meio fortemente ácido (pH=3), por exemplo, o  $t_{1/2}$  aumentou de 355 minutos ( $C_0=50$  mg L<sup>-1</sup>) para 420 minutos ( $C_0=100$  mg L<sup>-1</sup>) utilizando lâmpada de 36 W. Com uso de lâmpada de 75 W e pH=3, o  $t_{1/2}$  aumentou de 120 minutos ( $C_0=50$  mg L<sup>-1</sup>) para 180 minutos ( $C_0=100$  mg L<sup>-1</sup>). Esses resultados indicam que os fótons provenientes das lâmpadas de vapor de mercúrio de 36 e 75 W correspondem à variável limitante dos experimentos fotoquímicos executados.

De acordo com Sainsbury (1964), a molécula 1,2,4-Triazole apresenta-se como base fraca,  $pK_a$  2,2-3,0 (dependendo do método de avaliação do  $pK_a$ ) e



também como um ácido fraco, com  $pK_a$  10,04-10,26. Assim, dentro da faixa de pH estudada (pH=3-9), espera-se que a molécula encontre-se em sua forma eletricamente neutra. Deve-se considerar, contudo, que o comportamento ácido-base de uma determinada substância química pode ser influenciado por excitação eletrônica. Em algumas moléculas (fenol, por exemplo) há caráter ácido mais pronunciado na forma excitada do que no estado fundamental (WAYNE e WAYNE, 1996).

Adicionalmente, realizou-se experimento de fotólise (Figura 31) em intervalo de tempo suficiente para completa degradação das moléculas de amicarbazona. Para esse experimento, também se acompanhou a concentração de carbono orgânico total para verificar o grau de mineralização do herbicida durante o intervalo de tempo (Figura 32).

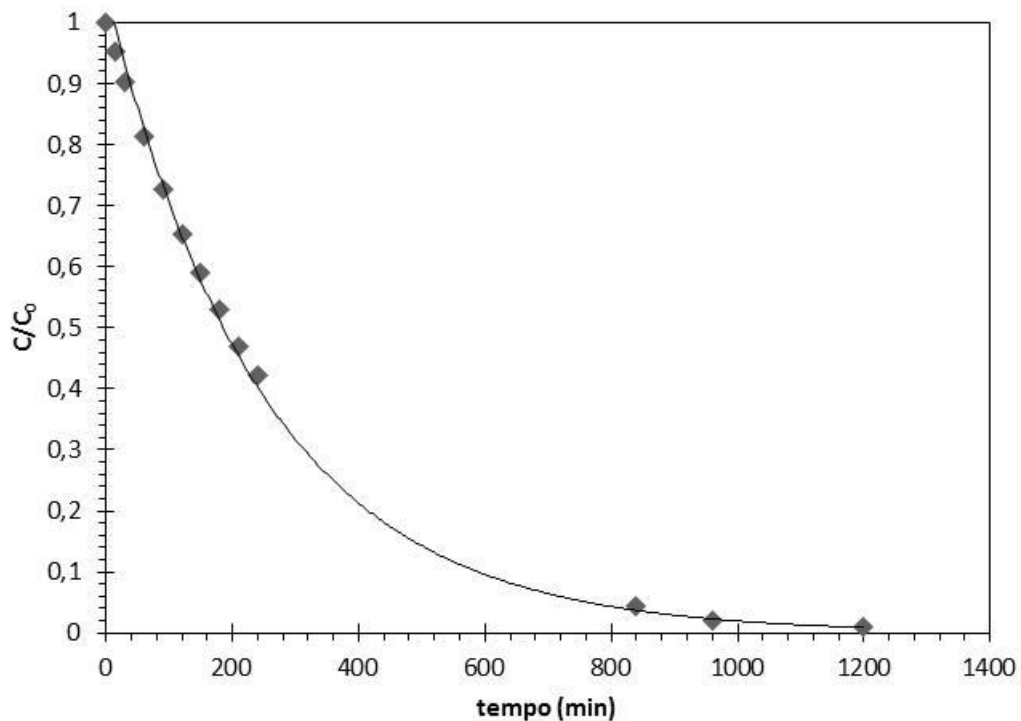


Figura 31 – Perfil cinético de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 75 W. Concentração inicial de amicarbazona igual a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em meio ácido pH=3.

Por meio da Figura 31, observa-se que completa degradação do herbicida é alcançada em intervalo de tempo de 24 h para  $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ , em meio ácido (pH=3) e lâmpada de 75 W, seguindo modelo cinético de pseudo-primeira ordem durante todo o intervalo de tempo necessário à degradação das moléculas da triazolinona.

Apesar de haver completa degradação do herbicida em intervalo de 24 horas, apenas 26% do carbono orgânico foi mineralizado (Figura 32), permanecendo 74% de carbono orgânico como fotoproductos. À partir de 960 min de fotodegradação, a taxa de consumo dos fotoproductos passa a ser superior à taxa de geração dos produtos de transformação.

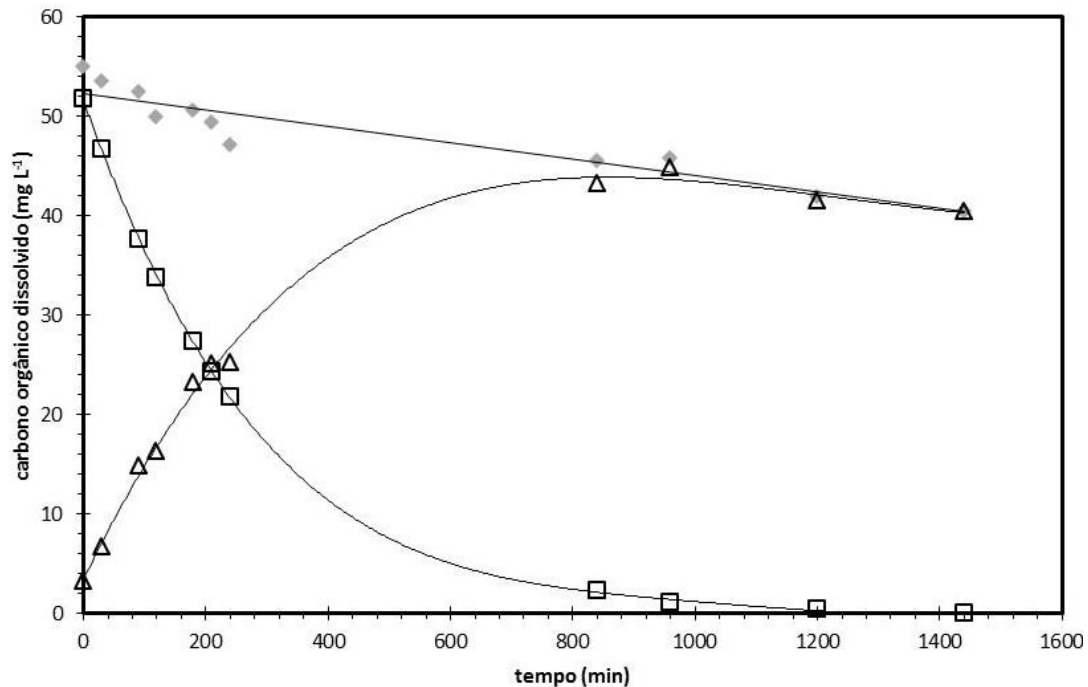


Figura 32 – Verificação do grau de mineralização da amicarbazona por meio de experimento de fotólise. Condições experimentais: lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 75 W; concentração inicial de amicarbazona igual a 100 mg L<sup>-1</sup>; pH=3. Símbolos: carbono orgânico dissolvido medido (◆); 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 (△).

Em um primeiro momento, não se espera obter mineralização da amicarbazona por processo de fotólise direta, uma vez que nenhum oxidante auxiliar (e.g. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, etc.) foi adicionado ao meio reacional. Contudo, espécies químicas reativas podem ser geradas *in situ* a partir de produtos de degradação de compostos químicos nitrogenados, tais como NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ou a partir da presença de oxigênio molecular dissolvido, que pode ser levado ao estado excitado singlete (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), corroborando com a mineralização parcial do herbicida, conforme mostrado pela Figura 32.

Diversas substâncias, tais como metanol, propan-2-ol, trietilamina, polietilenoimina podem ser utilizados no estudo de supressão de radicais livres (BURROWS *et al.*, 2002; WARNECK e WURZINGER, 1988), tendo como objetivo verificar a influência de radicais livres em processos de fotodegradação. Portanto, executou-se um experimento de fotodegradação da amicarbazona na presença do álcool isopropílico (Figura 33), em concentração molar ~10 vezes maior que a do herbicida, restringindo, dessa forma, a possibilidade de degradação do poluente por meio de possíveis radicais livres ( $\cdot OH$ , por exemplo).

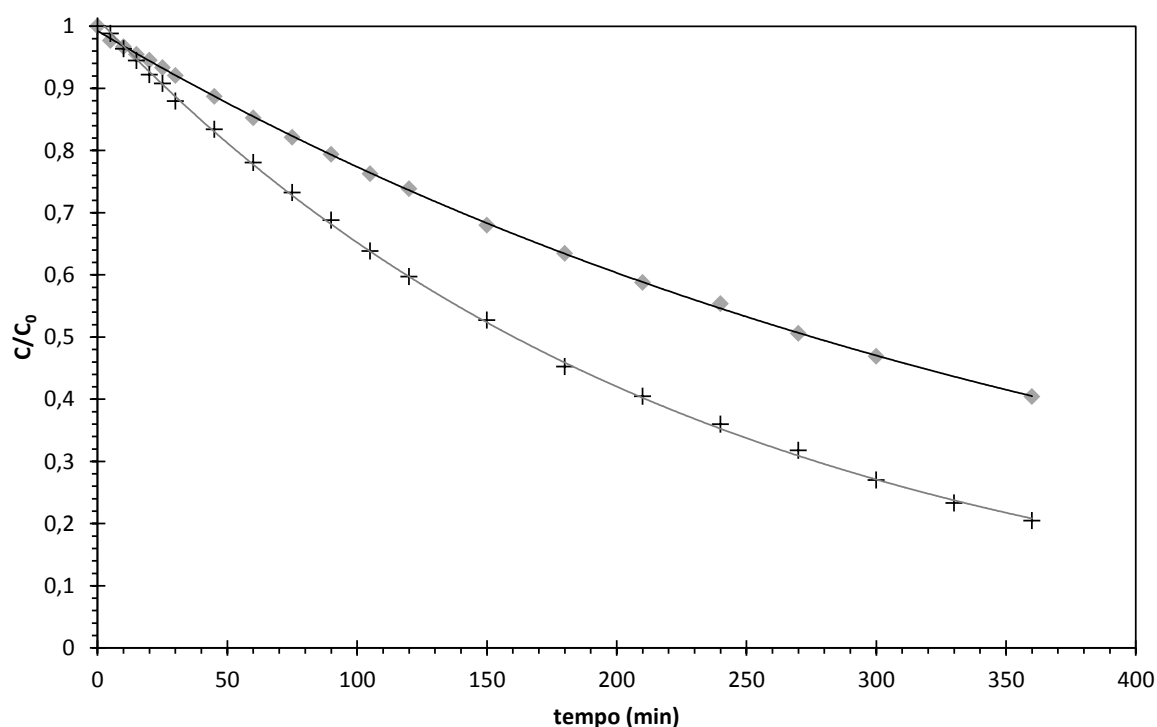


Figura 33 – Perfis cinéticos obtidos na avaliação do efeito do isopropanol grau HPLC na degradação da molécula de amicarbazona por fotólise. Condições experimentais:  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=3$ ; lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio de 75 W. Símbolos: sem adição de isopropanol (♦); adição de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  isopropanol no início da reação (+).

Com a adição de isopropanol (Figura 33), em meio ácido ( $\text{pH}=3$ ), tem-se a redução na cinética de degradação do composto-alvo, o que é comprovado com o aumento do tempo de meia-vida de aproximadamente 180 minutos para 270 minutos. Esse resultado indica o envolvimento de radicais livres na degradação e mineralização parcial do herbicida. Mazellier e Bolte (2000) estudaram a fototransformação do composto 2,6-dimetilfenol com  $\alpha$ -goetita ( $\text{FeOOH}$ ) com uso de luz monocromática a 365, 436 e 546 nm. Os autores descartaram o envolvimento de radicais livres devido à falta de influência do isopropanol no meio reacional, ou seja,

a presença do supressor de radicais livres isopropanol não diminui a capacidade de degradação do 2,6-dimetilfenol com a  $\alpha$ -goetita (FeOOH) fotoirradiada. Mazellier e Bolte (2000) sugerem reação do 2,6-dimetilfenol com as vacâncias positivas (*positive holes*) da goetita. Coelho *et al.* (2011) estudaram a taxa de produção de radicais hidroxila e oxigênio singlete em processos de fotodegradação catalítica solar de micropoluentes, com auxílio de matéria húmica. Os autores puderam avaliar quantitativamente a participação do  $^1O_2$  e do radical  $\cdot OH$  comparando-se o efeito de inibição do 2-propanol  $10 \text{ mol L}^{-1}$  e do ácido furfurílico na produção de  $\cdot OH$ . A quantificação de radicais hidroxila foi realizada com ácido tereftálico como sonda química (*chemical probe*). A reação entre o radical livre e a sonda química ocorre com constante cinética de  $4,4 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , sendo o produto avaliado analiticamente com alta sensibilidade por fluorescência. O oxigênio singlete pode ser medido com ácido furfurílico com constante cinética de  $1,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Como o ácido furfurílico também reage com radicais hidroxila, Coelho *et al.* (2011) fizeram uso do supressor de radicais livres 2-propanol, conseguindo, assim, avaliar a parcela de reação correspondente ao oxigênio singlete.

A Figura 34 mostra a avaliação do efeito da concentração de oxigênio dissolvido no processo fotoquímico de degradação da amicarbazona.

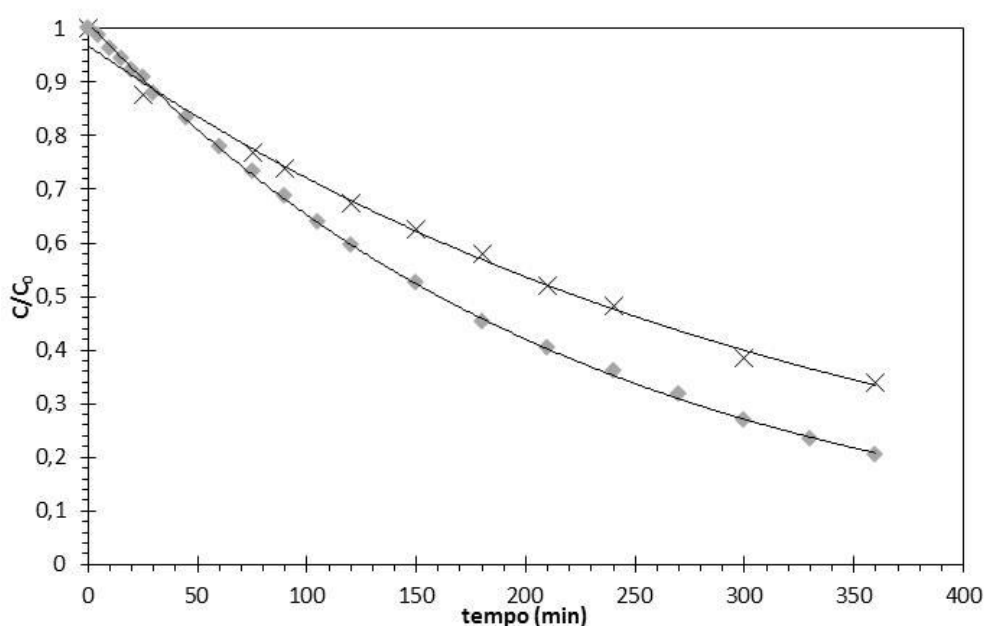


Figura 34 - Perfis cinéticos obtidos na avaliação do efeito do oxigênio dissolvido na degradação da molécula de amicarbazona por fotólise. Condições experimentais:  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=3$ ; lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio de 75 W. Símbolos: fotólise com oxigênio dissolvido a  $6,60 \text{ mg L}^{-1}$  (♦); fotólise com concentração de oxigênio dissolvido reduzida a  $0,29 \text{ mg L}^{-1}$  por meio de borbulhamento de  $\text{N}_2$  ultrapuro (X).

Com o borbulhamento de nitrogênio gasoso no meio reacional, foi possível reduzir a concentração de oxigênio dissolvido de 6,60 mg L<sup>-1</sup> para 0,29 mg L<sup>-1</sup>. A concentração de oxigênio dissolvido exerce influência na cinética de degradação do herbicida, de acordo com a Figura 34. Com a redução da concentração de O<sub>2</sub>, O tempo de meia-vida aumentou de ~180 minutos para 220 minutos. O oxigênio gasoso no estado fundamental (triplete) pode ser excitado ao estado singlete por mecanismos de transferência de energia a partir de uma molécula excitada por fótons. Quanto maior a concentração de oxigênio dissolvido, maior a probabilidade de obtenção de <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, com a subsequente oxidação da matéria orgânica presente no meio reacional. Deve-se ainda considerar que o oxigênio no estado fundamental pode participar de reações térmicas de propagação (*dark reaction*) após iniciada a etapa fotoquímica de degradação do herbicida.

#### **4.4.1.1 Propostas de elucidação estrutural de produtos de fotodegradação do herbicida amicarbazona**

As amostras contendo amicarbazona degradada por processo de fotólise foram analisadas em equipamento híbrido IT-TOF com interface ESI em modo positivo. Optou-se por analisar as amostras em modo positivo uma vez que se trabalhou com fase móvel (água-acetonitrila) em meio acidificado com ácido acético. Não se empregou qualquer método de extração dos produtos de transformação para evitar a perda dos mesmos. Justifica-se, assim, a opção de se estudar mecanismos de fotólise da amicarbazona em concentrações de até 100 mg L<sup>-1</sup>. A Figura 35 mostra exemplo de cromatograma de íons totais gerados pela análise de amostra de amicarbazona fotolisada com auxílio de lâmpada de 75 W, em pH=3.

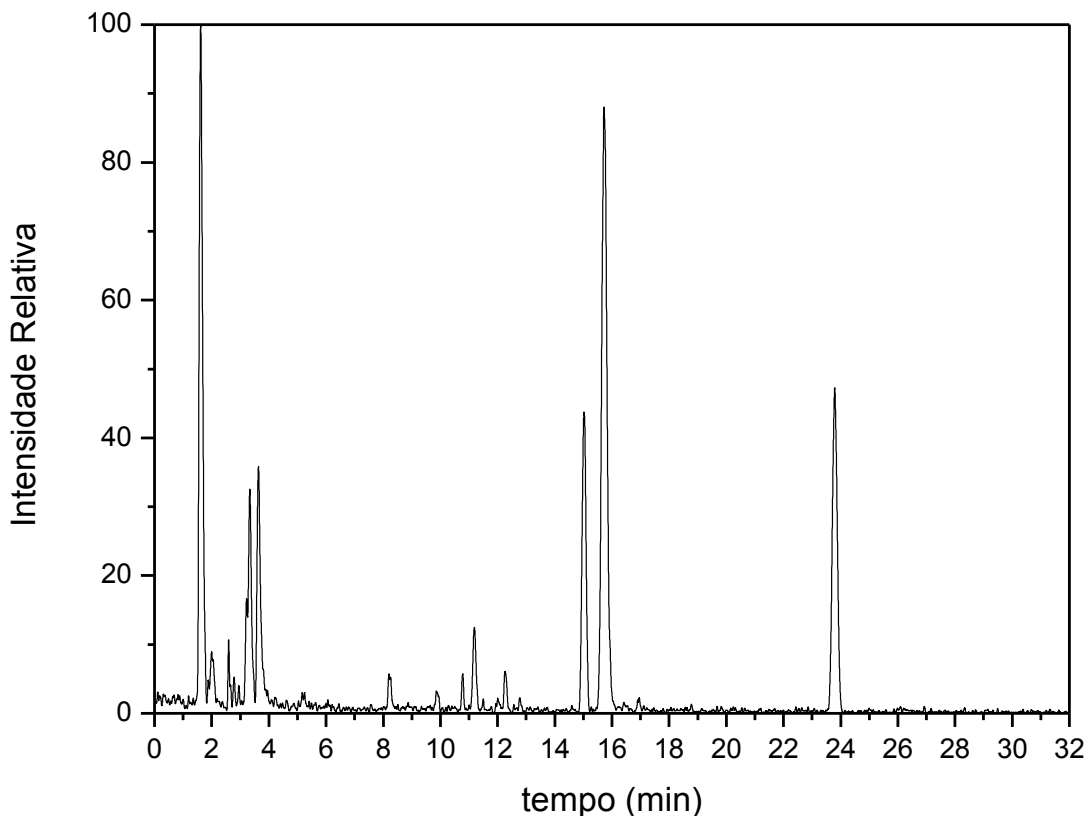


Figura 35 – Cromatograma de íons totais (*Total Ion Current chromatogram* - TIC) da amostra de amicarbazona após processo de fotólise. Experimento de fotólise em meio ácido (pH=3), lâmpada de 75 W e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de concentração inicial do herbicida amicarbazona. Amostra obtida após 240 min de reação fotoquímica. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

A identificação de espécies intermediárias reativas e de produtos de degradação envolvidas em transformações fotoquímicas, além da medida dessas espécies, é de vital importância em aprimorar o entendimento de processos fotoquímicos. Nesta etapa do projeto foram feitas inferências teórico-experimentais de espécies químicas reativas e de produtos de degradação, buscando melhor compreensão dos mecanismos de degradação fotoquímica da amicarbazona.

#### 4.4.1.1.1 Produto de transformação amicarbazol

Foi possível verificar a presença de produto de degradação amicarbazol em reações fotoquímicas, principalmente em meio ácido. O espectro de massas (Figura 36) apresentou íon molecular protonado  $m/z$  227 como pico base. O íon molecular com aduto de sódio ( $m/z$  249) apresentou intensidade relativa igual a 47. Os íons

$m/z$  128 e  $m/z$  169 apresentaram intensidades relativas iguais a 71 e 25, respectivamente.

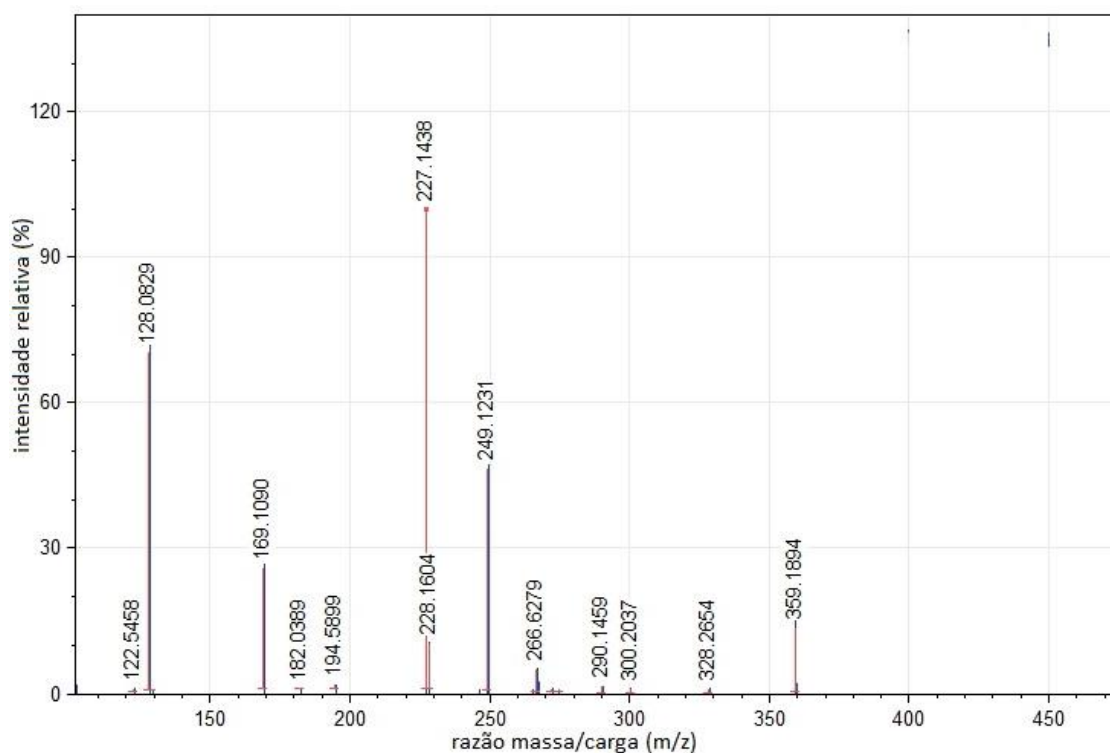


Figura 36 – Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 14,9 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

A Tabela 5 mostra os resultados de medidas de massa/carga obtidos por espectrômetro de massas híbrido IT-TOF do foto produto separado por cromatografia líquida em tempo de retenção de 14,9 minutos.

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%.

Fórmula	Íon	Massa medida ( $m/z$ )	Massa predita ( $m/z$ )	Erro relativo (mDa)	Erro relativo (ppm)	DBE
$C_{10}H_{18}N_4O_2$	$[M+H]^+$	227,1437	227,1503	-6,6	-29,06	4,0
$C_5H_9N_3O$	$[M+H]^+$	128,0828	128,0818	1,0	7,81	3,0
$C_7H_{12}N_4O$	$[M+H]^+$	169,1145	169,1084	6,1	36,07	4,0
$C_{10}H_{18}N_4O_2$	$[M+Na]^+$	249,1243	249,1322	-7,9	31,71	4,0

A Figura 37 mostra o produto de transformação obtido pela desaminação da amicarbazona, conforme interpretação do espectro de massas (Tabela 5).

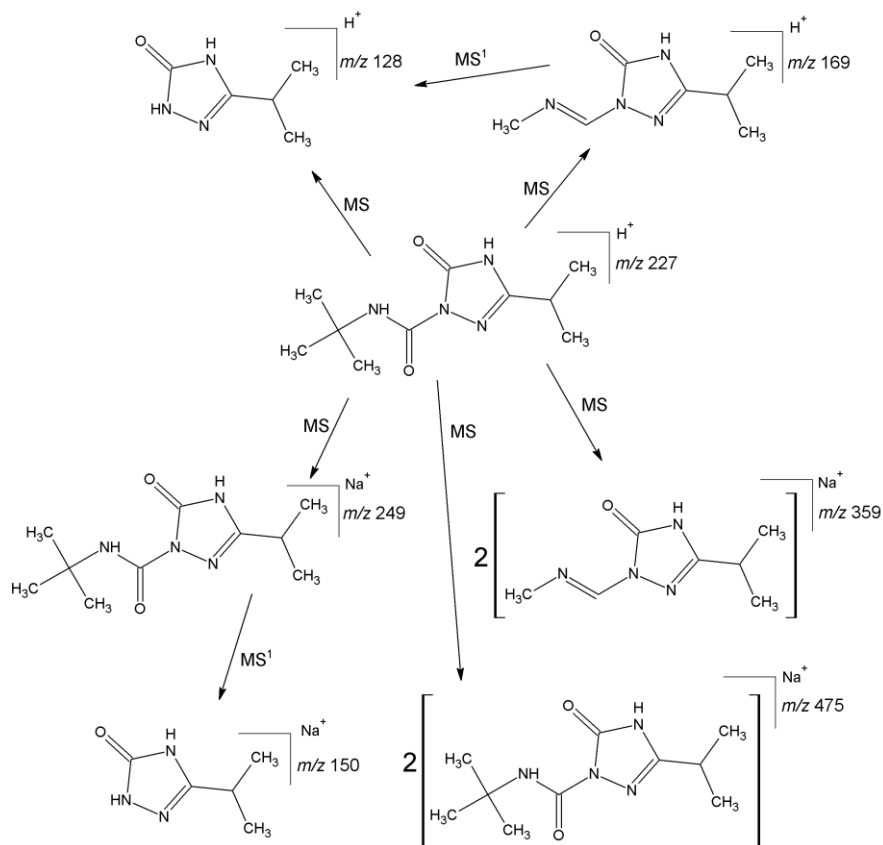


Figura 37 – Proposta de elucidação estrutural originada a partir do espectro de massas (MS e MS<sup>1</sup>) do produto de fotodegradação da amicarbazona por meio da espectrometria LC/ESI(+)-IT-TOF. Tempo de retenção de 14,9 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

Por meio da Figura 37, verifica-se produto de degradação originado a partir da desaminação da molécula de amicarbazona. As Figuras 38 e 40 mostram propostas de mecanismos de desaminação para a molécula de amicarbazona por meio de processos fotoquímicos. Foi ainda possível identificar fragmento com  $m/z$  128 obtido da quebra simples entre nitrogênio da posição 1 e a carbonila, com a eliminação do grupo –CONH-tBu. O aduto de sódio correspondente à eliminação do grupo –CONH-tBu foi encontrado ( $m/z$  150), além de dímero  $[2M+Na]^+$  ( $m/z$  475) (Figura 37).

Os rearranjos levam frequentemente a picos intensos característicos (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000) e são, por isto, muito úteis na identificação de estruturas ( $m/z$  169, intensidade relativa igual a 20). Eles são usualmente interpretados como transições de baixa energia que estabilizam os produtos. Como



o fragmento  $m/z$  169 (ímpar) provém de um íon molecular ímpar, deduz-se que se trata de um rearranjo, conforme mostrado na Figura 37. Também foi possível identificar o dímero do fragmento derivado de rearranjo com aduto de sódio ( $m/z$  359).

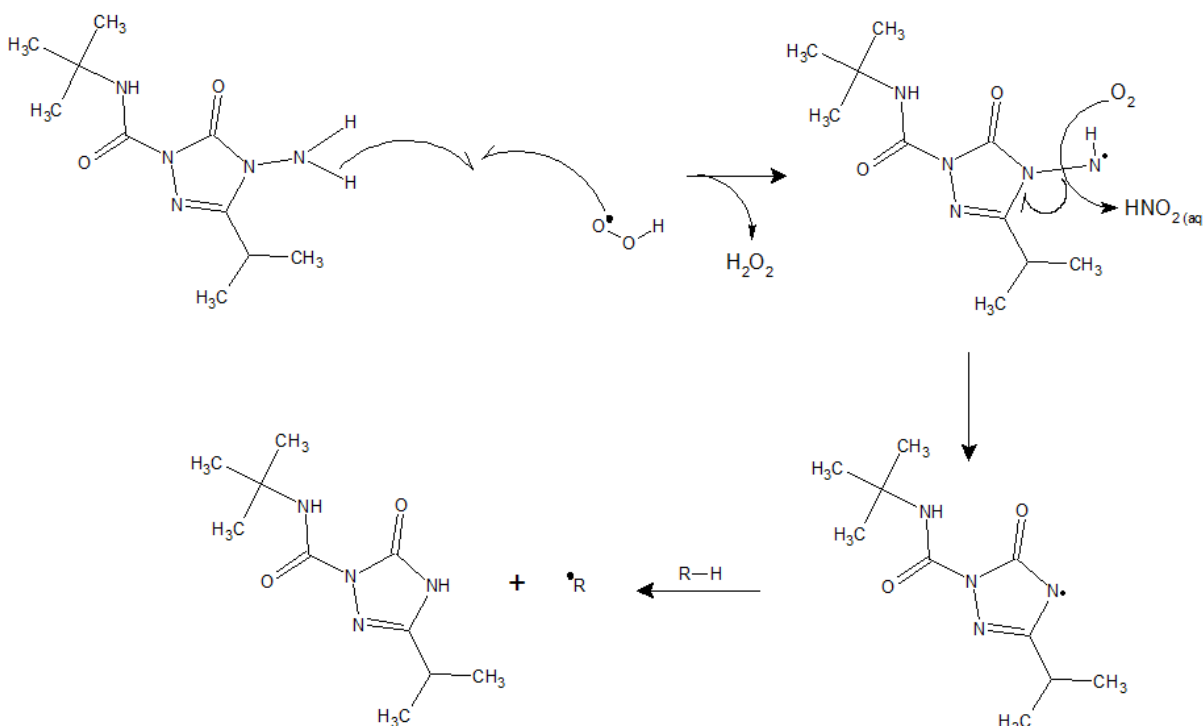


Figura 38 – Proposta de mecanismo de fotodegradação da amicarbazona por abstração de hidrogênio do grupo amino por radicais livres.

Palm; Millet e Zetzsch (1997) verificaram que a fotodegradação do herbicida metamitrom é dependente de meio aquoso, na presença de oxigênio dissolvido, postulando-se que a reação de desaminação ocorre com o ataque da molécula por radicais hidropoxila (Figura 38). No entanto, experimentos de fotodegradação da amicarbazona, em meio ácido ( $\text{pH}=3$ ), foram realizados na ausência de oxigênio dissolvido (Figura 39), demonstrando que a desaminação da amicarbazona não depende da presença de oxigênio dissolvido, podendo a ligação  $\text{N-NH}_2$  ser rompida por homólise em meio anóxico.

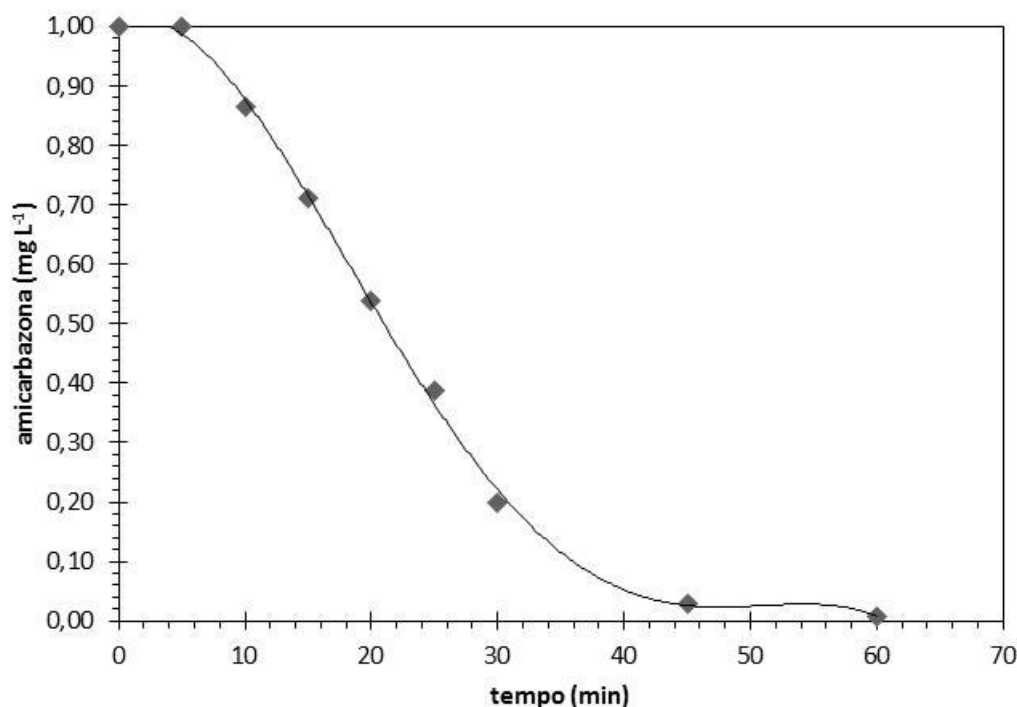


Figura 39 – Perfil de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise por meio de lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão de 125 W. Condições experimentais: meio reacional aquoso na ausência de oxigênio dissolvido; concentração inicial de amicarbazona igual a 100 mg L<sup>-1</sup>; pH=3.

Por meio da Equação de Planck (eq. 30), foi calculada a energia de fótons com comprimento de onda de 253,7 nm, obtendo-se valor de  $E_{253,7nm} = 7,829 \times 10^{-19} \text{ J foton}^{-1}$ . Esse valor de energia emitido pela lâmpada de vapor de mercúrio independe da potência utilizada (36 ou 75 W). A potência corresponde à quantidade de energia ( $7,829 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) que é emitida pela lâmpada LP Hg por unidade de tempo. A quantidade de energia absorvida para promover um mol de moléculas de amicarbazona para o primeiro estado eletrônico excitado é de  $E = 7,829 \times 10^{-19} \text{ J foton}^{-1} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ fóton mol}^{-1} \cong 426 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Considerando que a ligação  $N(4) - NH_2$  possui energia da ordem de  $135 \text{ kJ mol}^{-1}$ , fica evidenciado que a energia emitida pela lâmpada é suficiente para romper as ligações entre  $N(4) - NH_2$ .

Um segundo mecanismo de desaminação foi proposto por Palm; Millet e Zetzsch (1997), correspondendo à abstração intramolecular de  $\gamma$ -hidrogênio pelo oxigênio da carbonila. Tal reação fotoquímica é conhecida por Reação de Norrish Tipo II. Contudo, tal mecanismo por si não é capaz de explicar o processo de desaminação da amicarbazona, uma vez que os substituintes 4-NR<sub>2</sub>, independentemente da natureza de R, são necessários para a formação de

desaminotriazin-5(2H)-onas, o que exclui reações de Norrish Tipo II, conforme discussão apresentada por Palm; Millet e Zetzsch (1997).

A Figura 40 mostra mecanismo de homólise da molécula de amicarbazona excitada com energia de  $426 \text{ kJ mol}^{-1}$  (254 nm).

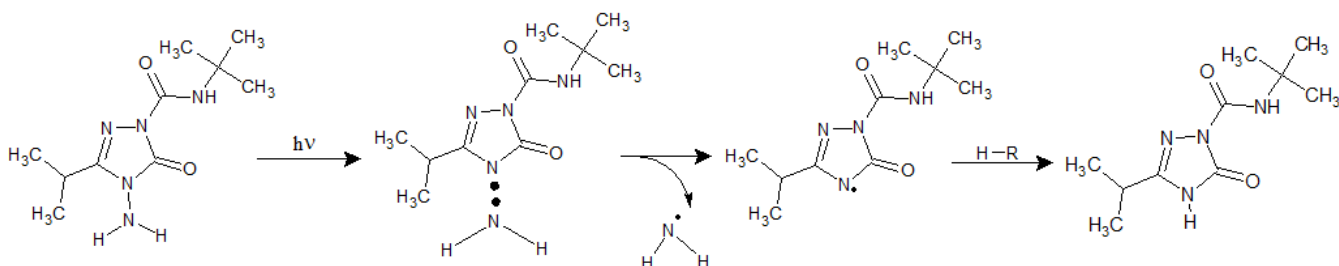


Figura 40 – Proposta de mecanismo de fotodegradação da amicarbazona por cisão homolítica entre o nitrogênio posição 4 e o grupo amino.

Conforme a Figura 40, a desaminação por abstração de hidrogênio gera o radical  $\cdot NH_2$ , sendo esta espécie instável, podendo gerar amônia, nitrito e nitrato (LEGRINI *et al.*, 1993). A presença de nitrato no meio reacional, com a fotólise da amicarbazona em meio ácido, foi demonstrada por cromatografia de íons, sendo que a sua produção é obtida a uma constante cinética de  $7,0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  (Figura 41) em  $\text{pH}=3$ , lâmpada LP Hg de 36 W,  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .

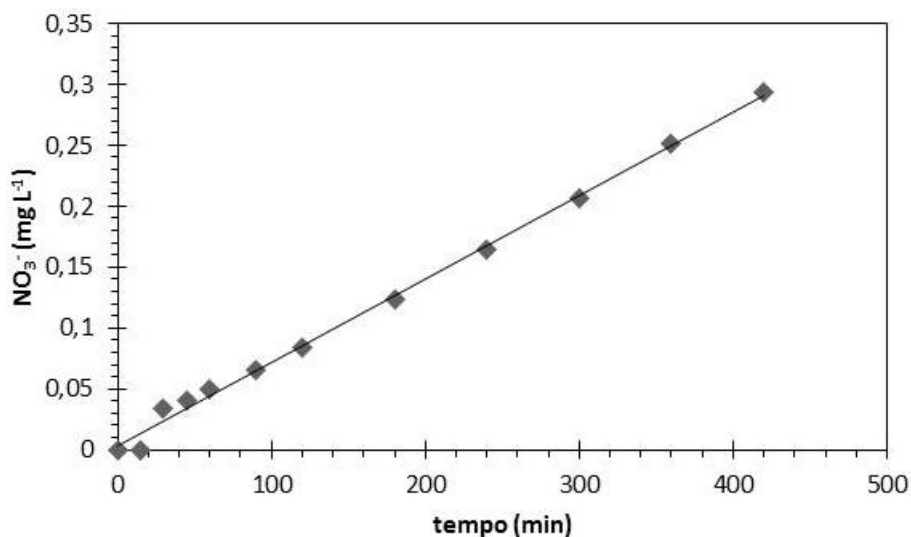


Figura 41 – Perfil cinético do produto de degradação nitrato para o experimento de fotólise. Condições experimentais: meio ácido ( $\text{pH}=3$ ), lâmpada de 36 W e  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

Considerando-se o espectro de emissão das lâmpadas de vapor de mercúrio (Figura 25) utilizadas nos estudos fotoquímicos e o valor de pH do meio reacional (pH<12), verifica-se ser possível gerar espécies as radicalares  $NO^*$ ,  $O^{\bullet-}$  e, conseqüentemente,  $^{\bullet}OH$  à partir de nitrito em meio aquoso (eq. 20-22 e eq. 24-26).

A recombinação entre espécies radicalares geradas a partir da excitação de nitrito em nitrato é pouco provável de ocorrer uma vez que a concentração dessas espécies no meio reacional é pequena e as concentrações de herbicida e de produtos de degradação são altas (MACK; BOLTON, 1999). Deve-se considerar, ainda, o herbicida amicarbazona como o principal supressor de radicais livres, sendo a molécula do herbicida objeto de oxidação química.

Para comprovar a influência de ânions nitrato na degradação do herbicida amicarbazona, foram realizados experimentos com adição de  $NaNO_3$  tanto no início como ao longo da reação, conforme Figura 42. A quantidade de  $NO_3^-$  adicionada no meio reacional foi baseada na proporção estequiométrica 1 mol  $C_{10}H_{19}N_5O_2$  : 5 mols  $NO_3^-$ , ou seja, considerou-se a situação hipotética de que todo nitrogênio orgânico pudesse ser mineralizado no processo fotoquímico. Tal situação simula a máxima concentração possível de nitrato no meio reacional após completa mineralização do nitrogênio orgânico em nitrato.

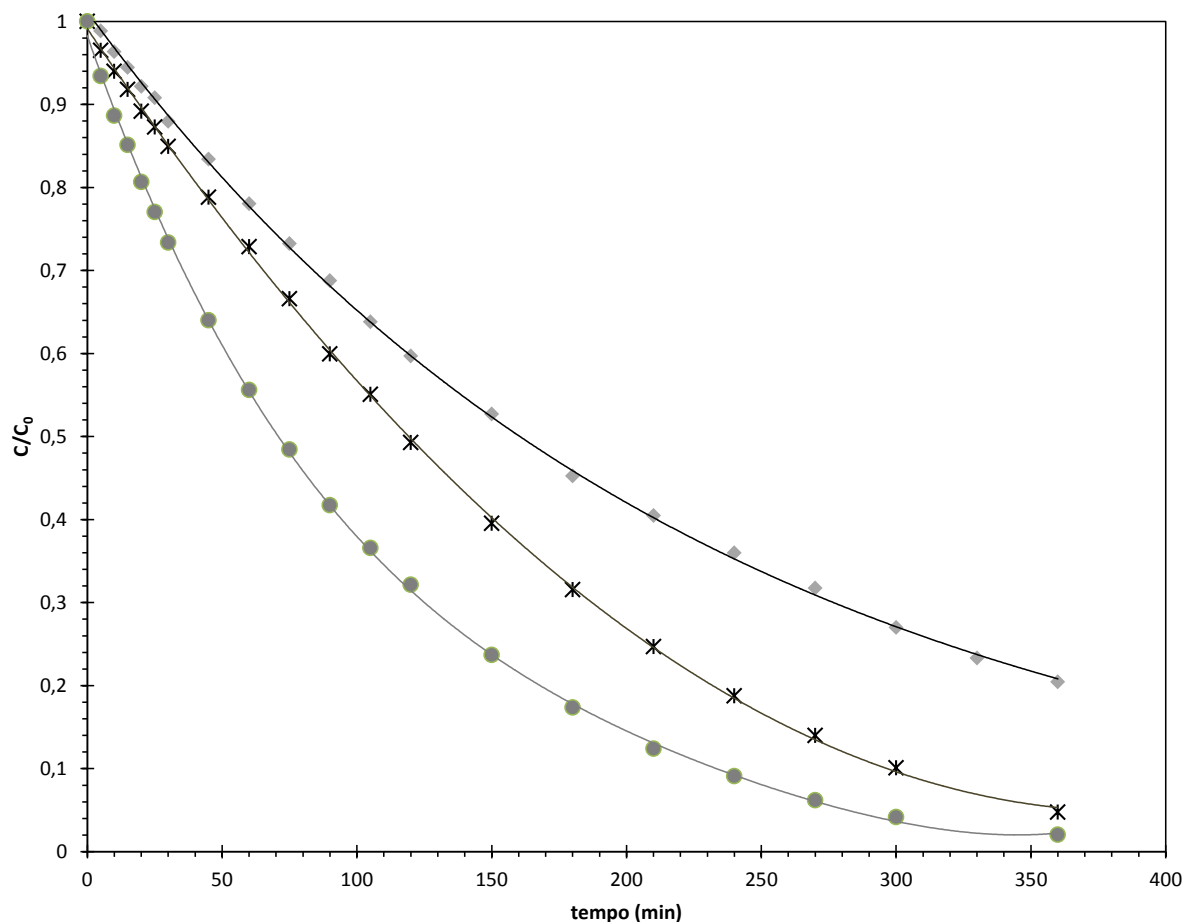


Figura 42 - Avaliação do efeito do nitrato na degradação da molécula de amicarbazona por fotólise. Condições experimentais:  $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=3$ ; lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio de 75 W. Símbolos: sem adição de  $\text{NO}_3^-$  ( $\blacklozenge$ ); adição de frações de 3,5 mmol  $\text{NO}_3^-$  em 0, 60, 120, 180, 240 e 300 min de reação ( $\times$ ); adição de 21,1 mmol  $\text{NO}_3^-$  no início da reação ( $\bullet$ ).

De acordo com a Figura 42, fica evidente a influência de ânions nitrato na cinética de degradação do composto amicarbazona. Com a adição de 0,021 mol de  $\text{NO}_3^-$  no início da reação, foi possível reduzir o tempo de meia-vida de 180 minutos (fotólise) para 73 minutos (fotólise indireta). Porém, com a adição de 0,021 mol de  $\text{NO}_3^-$  fracionada em alíquotas em intervalos de 60 minutos, a redução do tempo de meia-vida passou de 180 minutos (fotólise) para 120 minutos (fotólise indireta). Assim como no processo de fotólise direta, a fotólise indireta segue modelo cinético de primeira ordem.

Portanto, como a degradação da amicarbazona é influenciada pela presença de nitrato (Figura 42), acelerando a degradação do herbicida com o aumento da concentração de  $\text{NO}_3^-$ , e como demonstrou-se, por meio da Figura 41 que há geração de nitrato ao longo do processo fotoquímico, fica evidente a possibilidade

de obtenção *in situ* de radicais  $\cdot OH$ , mesmo que em pequenas concentrações, corroborando, desse modo, com a mineralização de 26% do poluente-alvo (Figura 32) a  $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ .

Raschke *et al.* (1998) estudaram a degradação do herbicida metribuzim ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) por fotólise em meio aquoso oxigenado com a identificação de produtos de degradação. Os autores constataram cinética de degradação fotolítica de primeira ordem para todos os valores de pH estudados (2,0; 5,6; e 11,0). No estudo do mecanismo de fotolítico do herbicida, constatou-se que o processo de desaminação é dependente da concentração de íons hidrônio no meio reacional, sendo favorecido em meios mais ácidos. A ligação química  $N(4)-NH_2$  é rapidamente fotolisada, pois possui baixa energia de ligação ( $135 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), sendo que o grupo amino é oxidada a nitrito/nitrato. A formação de desaminometribuzim ocorre no primeiro período de fotólise, sendo o produto de degradação majoritário, com concentração superior aos demais produtos de degradação.

No estudo de degradação da amicarbazona por fotólise foi possível verificar a influência do pH na formação do produto de transformação amicarbazol. O composto amicarbazol constitui-se no principal produto de degradação em meio ácido, sendo gerado nos primeiros instantes do processo de fotólise (Figuras 43 e 44). Em meio neutro ou básico, contudo, não se constitui em produto de transformação majoritário, sendo de difícil identificação por cromatografia líquida mesmo em longo período de exposição à radiação UV. As Figuras 43 e 44 ilustram a formação e a persistência do produto de transformação amicarbazol em meio ácido ao longo do tempo.

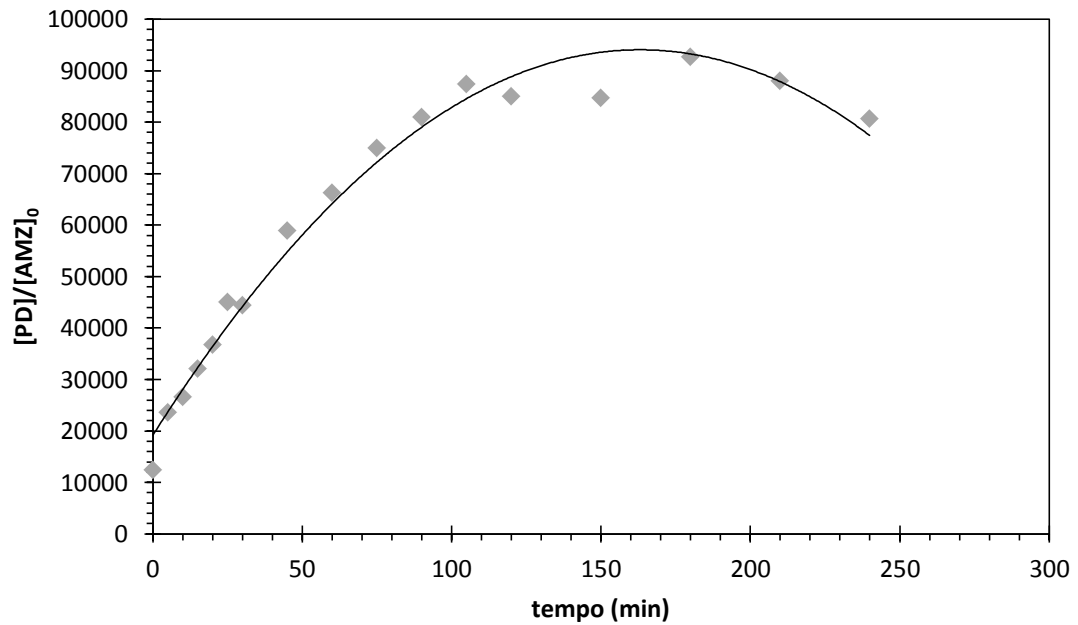


Figura 43 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) amicarbazol gerado por fotólise em meio ácido (pH=3, lâmpada de 75 W,  $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm.

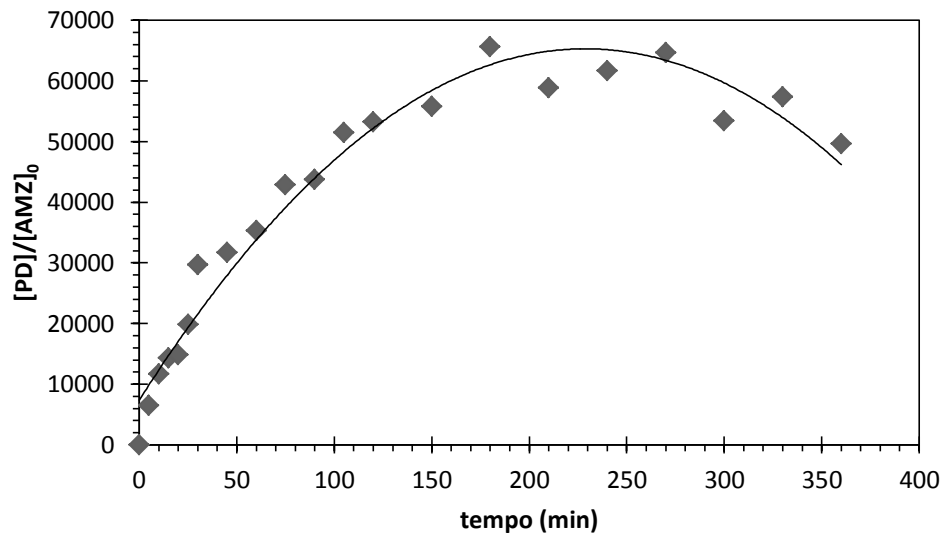
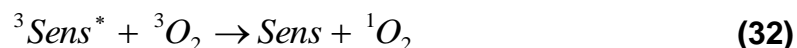


Figura 44 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) amicarbazol gerado por fotólise em meio ácido (pH=5, lâmpada de 75 W,  $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm.

A Aniquilação Triplete-Triplete (TTA – *Triplet-Triplet Annihilation*) entre diferentes moléculas pode produzir o estado excitado singlete de uma entre duas moléculas. Este tipo de reação é geralmente utilizado para produzir oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) (KLESSINGER; MICHL, 1995). O método de fotossensitização por meio de um

corante (*Sens*) com alta absorvidade molar como rosa de bengala e azul de metileno constitui-se no método mais usual de obtenção do oxidante  $^1O_2$ . As eq. (31) e (32) mostram a geração de oxigênio singlete a partir do estado excitado do sensibilizador:



De acordo com Legrini *et al.* (1993), o oxidante oxigênio singlete é conhecido por reagir especificamente com sistemas- $\pi$  de alta densidade eletrônica, sulfetos e aminas. Para verificar a possibilidade de formação do fotoproduto amicarbazol via  $^1O_2$ , foi preparado, em meio aquoso, 1 L de amicarbazona a 50 mg L<sup>-1</sup> com o sensibilizador rosa de bengala. Por meio da técnica analítica LC-ESI(+)-IT-TOF foi possível identificar o composto amicarbazol como produto de degradação em sistema com geração *in situ* de oxigênio singlete, irradiando-se a solução de herbicida mais sensibilizador com lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, filtrando-se a radiação UV com vidro borossilicato.

A formação do produto de degradação amicarbazol é favorecida em alta concentração hidrogeniônica, sendo produzido logo nos primeiros instantes do processo de fotólise (Figuras 43 e 44). Constitui-se em um produto primário (em meio ácido) de fotodegradação, podendo ser gerado tanto na ausência quanto na presença de oxigênio dissolvido por simples quebra da ligação N(4)-NH<sub>2</sub> por homólise, por ação de radicais livres (reação auto catalítica) e por influência de  $^1O_2$ . Nas condições de fotólise estudadas, máxima concentração do fotoproduto amicarbazol é alcançada entre 3 e 4 horas de irradiação UV. Contudo, não se deve superestimar a ação de radicais livres e de oxigênio singlete devido à baixa concentração de nitrato gerado como produto de degradação da amicarbazona e ao aprisionamento por moléculas de água (*solvent cage*) que podem desativar o  $^1O_2$ . Desse modo, fica evidente que a degradação do herbicida por fotólise segue diferentes rotas de fotodegradação da amicarbazona em amicarbazol.



#### 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

O espectro de massas do fotoproduto separado por cromatografia líquida em tempo de retenção de 3,6 minutos apresenta como pico base  $m/z$  143 (Figura 45). Os picos 186 e 203 têm intensidades relativas iguais a 28 e 7%, respectivamente, conforme Figura 45. Contudo, o pico  $m/z$  203 encontra-se presente em todo o cromatograma de íons totais (TIC), sendo, deste modo, decorrente da presença de contaminante de fundo (KELLER *et al.*, 2008) da análise de LC-MS.

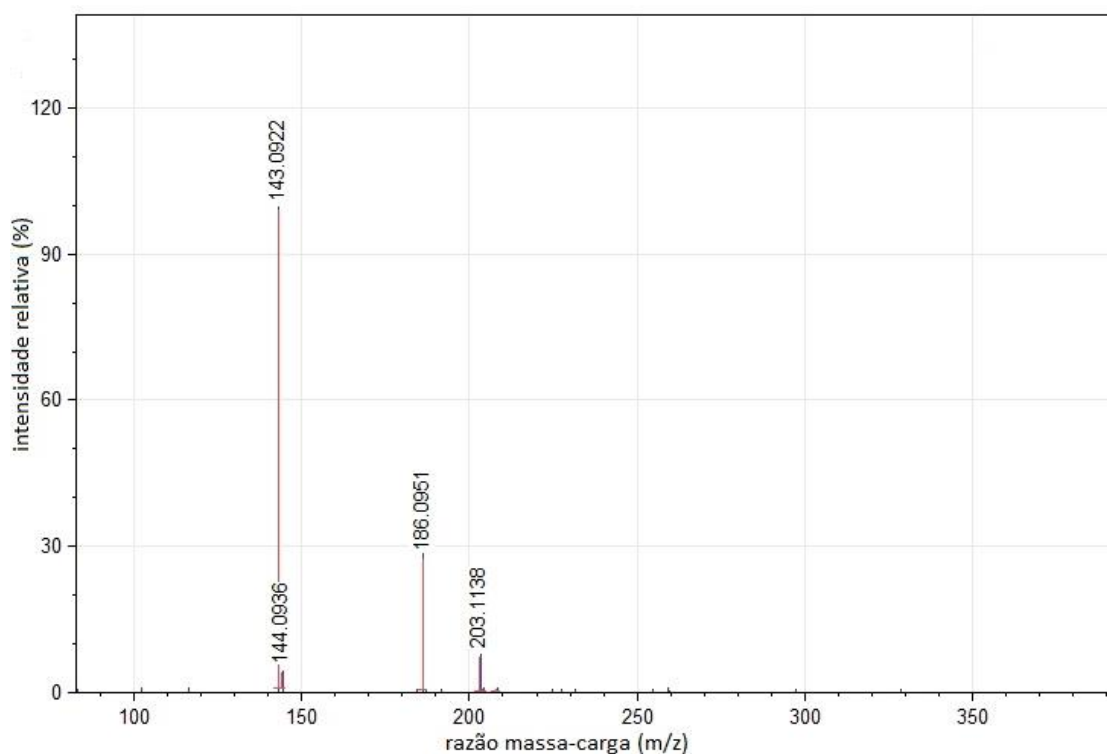


Figura 45 – Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 3,6 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

A Tabela 6 mostra os resultados de medidas de massas obtidos por espectrômetro de massas híbrido IT-TOF do fotoproduto separado por cromatografia líquida em tempo de retenção de 3,6 minutos.

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.

Fórmula	Íon	Massa medida ( <i>m/z</i> )	Massa predita ( <i>m/z</i> )	Erro relativo (mDa)	Erro relativo (ppm)	DBE
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	143,0921	143,0927	-0,6	-4,19	3,0
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	186,0957	186,0986	-2,9	-15,58	4,0

O fragmento *m/z* 143 apresenta-se como pico base devido à sua maior estabilidade química na fonte de íons. Esse fragmento é obtido por quebra simples do íon molecular (*m/z* 186). O espectro de massas sequencial (MS<sup>1</sup>) mostra o espectro com o pico *m/z* 143 do íon precursor *m/z* 186. O aumento da energia de dissociação por colisão induzida em até 400% suprimiu o sinal *m/z* 186, diminuindo o valor de intensidade relativa do íon molecular em comparação com o pico base. A análise de espectrometria de massas sequencial, com aumento da energia de dissociação por colisão induzida em até 400%, não foi capaz de provocar a fragmentação do íon com *m/z* 143, podendo atribuir esse comportamento a sua estabilidade química. A Figura 46 mostra interpretação do espectro de massas do fotoproduto separado por LC em tempo de retenção de 3,6 minutos.

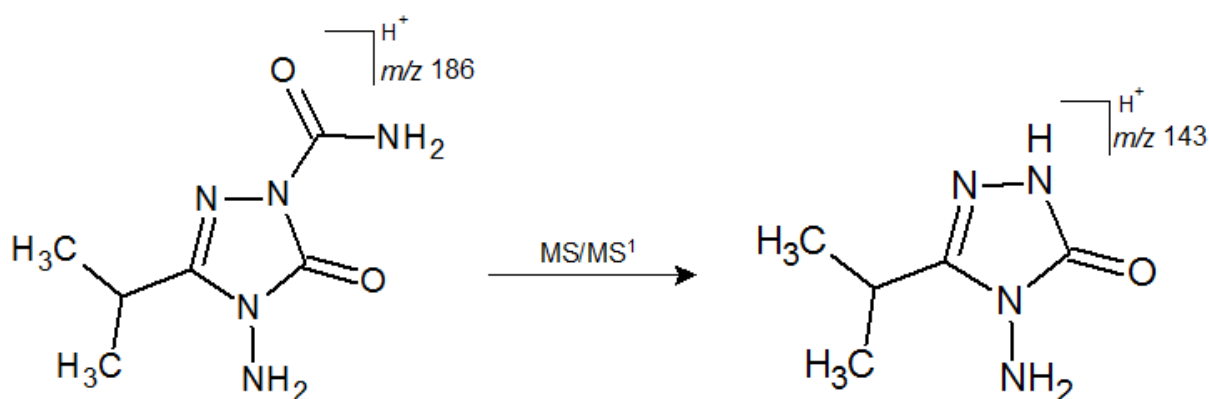


Figura 46 – Interpretação originada a partir do espectro de massas (MS e MS<sup>1</sup>) do produto de fotodegradação da amicarbazona por meio da espectrometria LC/ESI(+)-IT-TOF. Tempo de retenção de 3,6 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

A estrutura proposta para o íon molecular protonado (Figura 46) corresponde ao composto químico 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida. O fragmento *m/z* 143 corresponde ao composto 4-amino-5-(propano-

2-il)-2,4-diidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona, número CAS 96240-10-7, conhecido como aminotriazolinona.

Ao contrário do fotoproduto amicarbazol, o produto de transformação 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida é gerado tanto em meio ácido como em meio básico (Figuras 47-49). O pico do cromatograma UV é facilmente identificável após os primeiros 15 minutos do processo de fotólise sendo também um produto de degradação primário.

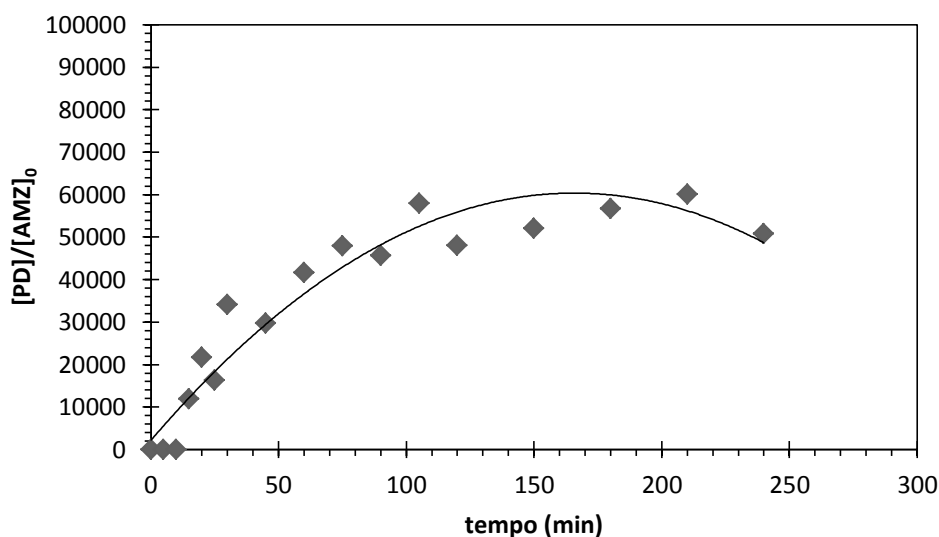


Figura 47 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida gerado por fotólise em meio ácido (pH=3, lâmpada de 75 W,  $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm.

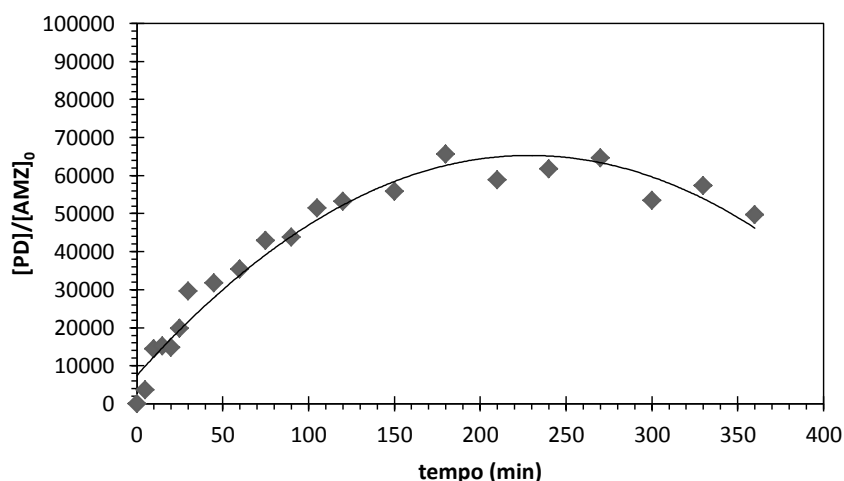


Figura 48 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida gerado por fotólise em meio ácido (pH=5, lâmpada de 75 W,  $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm.

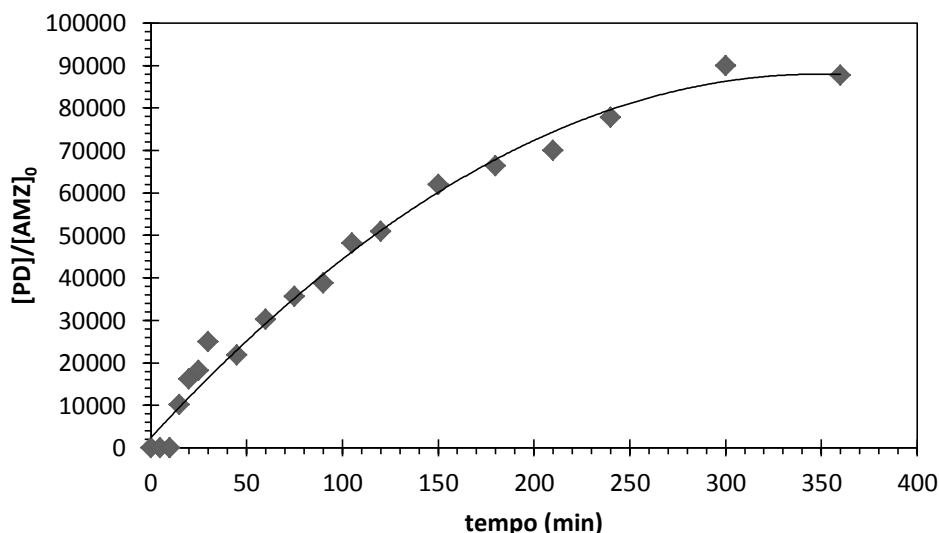


Figura 49 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida gerado por fotólise em meio básico (pH=9, lâmpada de 75 W,  $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm.

Para verificar a possibilidade de formação do fotoproduto 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida via  $^1O_2$ , foi preparado, em meio aquoso, 1 L de amicarbazona a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  com o sensibilizador rosa de bengala. Por meio da técnica analítica LC-ESI(+)-IT-TOF foi possível identificar o composto 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida como produto de degradação em sistema com geração *in situ* de oxigênio singlete, na ausência de fótons na região UV. Verifica-se, desse modo, a possibilidade de rompimento da ligação entre o nitrogênio do grupo amida (região de alta densidade eletrônica) e o grupo alifático terc-butil via oxigênio singlete.

#### 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

O espectro de massas do fotoproduto separado por cromatografia líquida em tempo de retenção de 8,2 minutos apresenta como pico base  $m/z$  143 (Figura 50). Os picos  $m/z$  258 e 280 têm intensidades relativas iguais a 43% e 20%, respectivamente, conforme Figura 50.

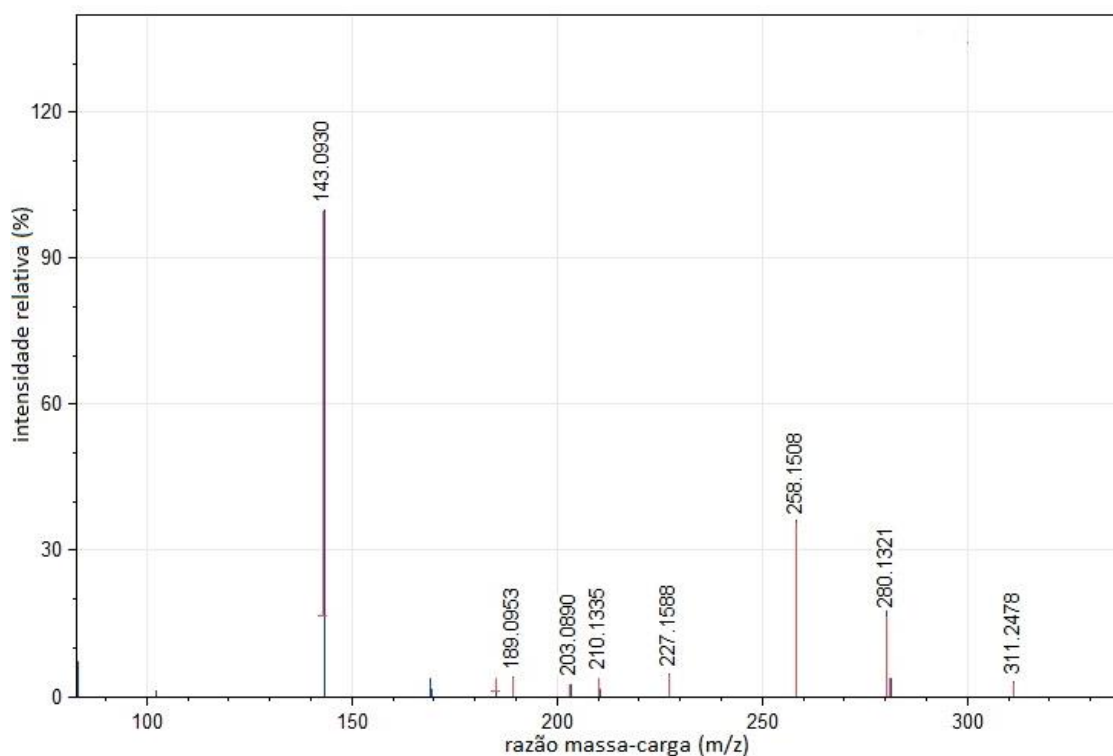


Figura 50 – Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 8,2 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

A Tabela 7 mostra os resultados de medidas de massas obtidos por espectrômetro de massas híbrido IT-TOF do fotoproduto separado por cromatografia líquida em tempo de retenção de 8,2 minutos.

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%.

Fórmula	Íon	Massa medida (m/z)	Massa predita (m/z)	Erro relativo (mDa)	Erro relativo (ppm)	DBE
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	143,0933	143,0927	0,6	4,19	3,0
C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	258,1506	258,1561	-5,5	-21,31	4,0
C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	[M+Na] <sup>+</sup>	280,1355	280,1380	-2,5	-8,92	4,0

O espectro de massas apresenta  $m/z$  143 como pico base em vez do íon com  $m/z$  258. O fragmento com  $m/z$  143 é obtido por quebra simples do íon molecular. Segundo Silverstein e Webster (2000) a quebra simples de um íon molecular de massa par (258) dá origem a um íon de massa ímpar (143). Foi possível identificar o

aduto de sódio tanto do íon molecular ( $m/z$  280) quanto do fragmento ( $m/z$  165). A partir dos dados da espectrometria de massas da Tabela 7, foi feita proposta de elucidação estrutural do produto de transformação obtido por hidroxilação da molécula de amicarbazona (Figura 51).

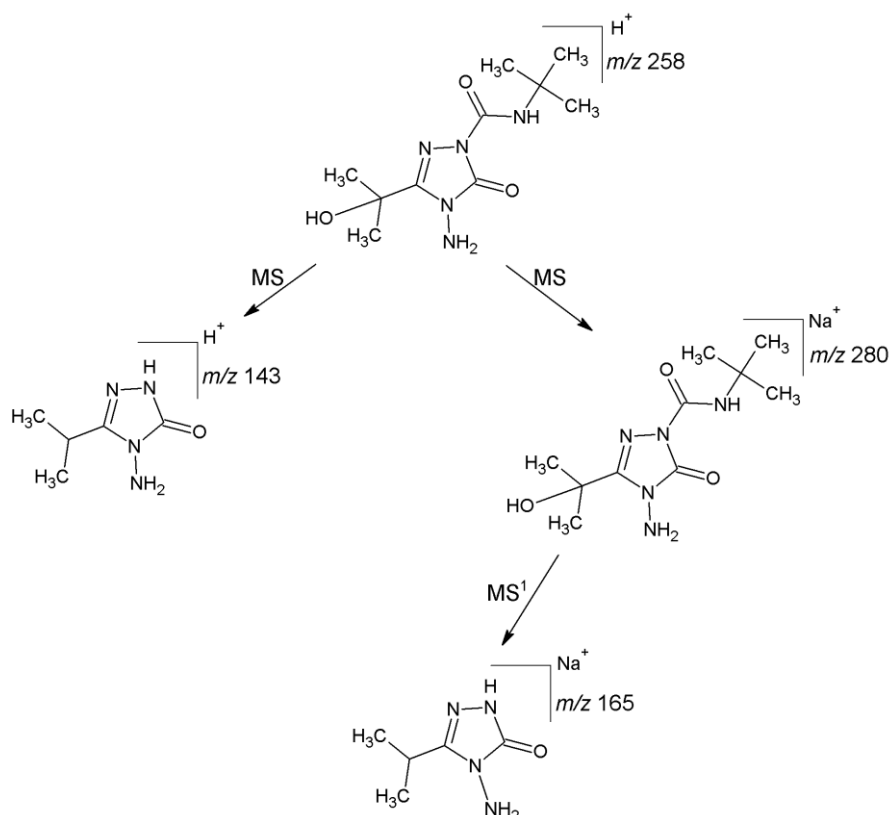


Figura 51 – Interpretação originada a partir do espectro de massas (MS e MS<sup>1</sup>) do produto de fotodegradação da amicarbazona por meio da espectrometria LC/ESI(+)-IT-TOF. Tempo de retenção de 8,2 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

A estrutura proposta para o íon molecular protonado corresponde ao composto químico 4-amino-N-terc-butil-3-(1-hidroxi-1-metil-etil)-5-oxo-1,2,4-triazole-1-carboxamida, número CAS 1359706-42-5. O produto de transformação apresenta solubilidade de 8,2 g L<sup>-1</sup> a 25°C e K<sub>oc</sub>=9,42 (3<pH<10, 25°C). Tendo por base a proposta de elucidação estrutural da molécula de amicarbazona hidroxilada, foram feitas propostas de mecanismos de foto reação da amicarbazona com espécies radiculares HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, <sup>•</sup>OH (Figuras 52 e 53), além da transferência de elétron da amicarbazona excitada para o oxigênio dissolvido (Figura 54).

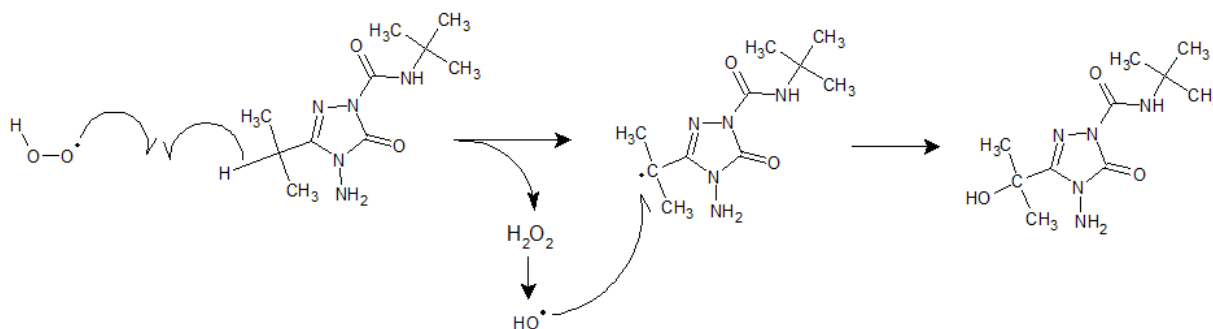


Figura 52 – Proposta de mecanismo de fotodegradação da amicarbazona por abstração de hidrogênio pelo radical hidroperoxila com subsequente hidroxilação do carborradical isopropila pelo radical hidroxila.

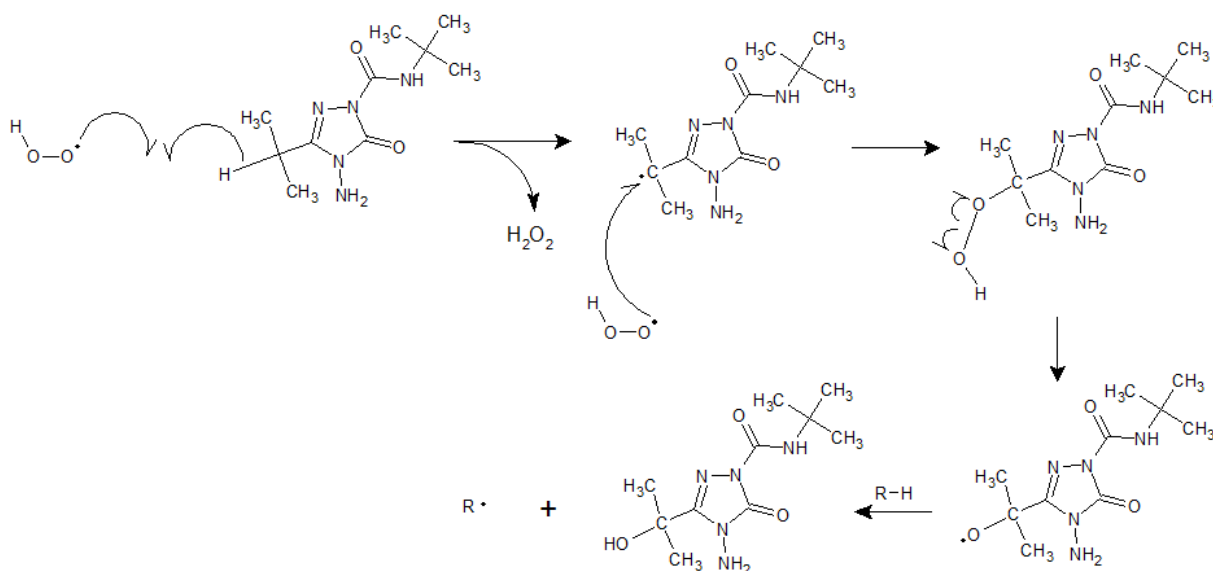


Figura 53 – Proposta de mecanismo de fotodegradação da amicarbazona por abstração de hidrogênio pelo radical hidroperoxila com subsequente hidroxilação do carborradical isopropila por meio do radical hidroperoxila.

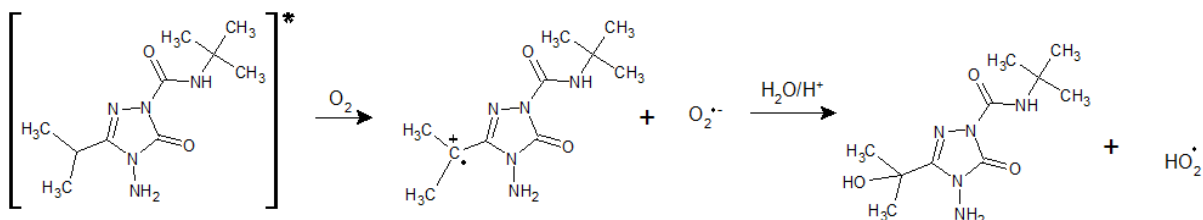


Figura 54 – Proposta de mecanismo de fotodegradação da amicarbazona. Amicarbazona fotoexcitada como doadora de elétrons para o oxigênio dissolvido gerando carbocátion radicalar e ânion radicalar  $O_2^{\bullet-}$ .

De acordo com Legrini *et al.* (1993), reações de foto-oxidação em substratos orgânicos excitados implicam na maioria dos casos transferência de elétrons da molécula excitada ( $R^*$ ) para o oxigênio no estado fundamental, gerando carbocátion

radicalar e o ânion  $O_2^{\bullet-}$  (Figura 54). Ambas as espécies radicalares podem recombinar-se ou ainda ocorrer hidrólise do cátion radicalar, ou a homólise do substrato orgânico cujo produto pode reagir com o oxigênio dissolvido.

O produto de degradação 4-amino-N-terc-butil-3-(1-hidroxi-1-metil-etil)-5-oxo-1,2,4-triazole-1-carboxamida foi identificado por meio de análise cromatográfica com detector UV e por espectrometria de massas ESI(+)-IT-TOF somente com o experimento de fotólise em pH=3 (Figura 55).

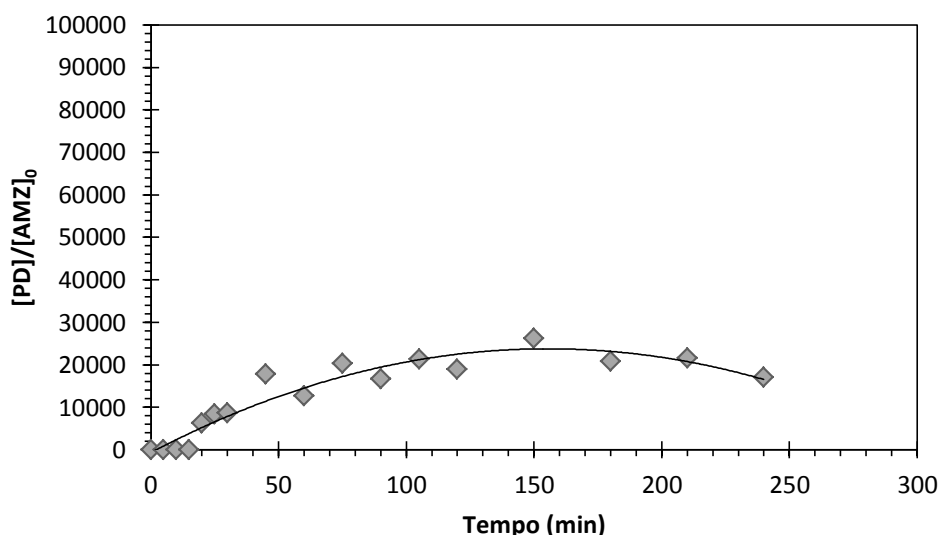


Figura 55 – Disponibilidade relativa e persistência do produto de degradação (PD) 4-amino-N-terc-butil-3-(1-hidroxi-1-metil-etil)-5-oxo-1,2,4-triazole-1-carboxamida gerado por fotólise em meio ácido (pH=3, lâmpada de 75 W,  $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

#### 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

O espectro de massas do fotoproduto separado por cromatografia líquida em tempo de retenção de 10,7 min apresenta como pico base  $m/z$  159 (Figura 56). Os picos  $m/z$  141 e 280 têm intensidades relativas iguais a 19% e 23%, respectivamente, conforme Figura 56. No entanto, o pico  $m/z$  280 não demonstrou ser reproduzível entre amostras obtidas de duplicatas experimentais.



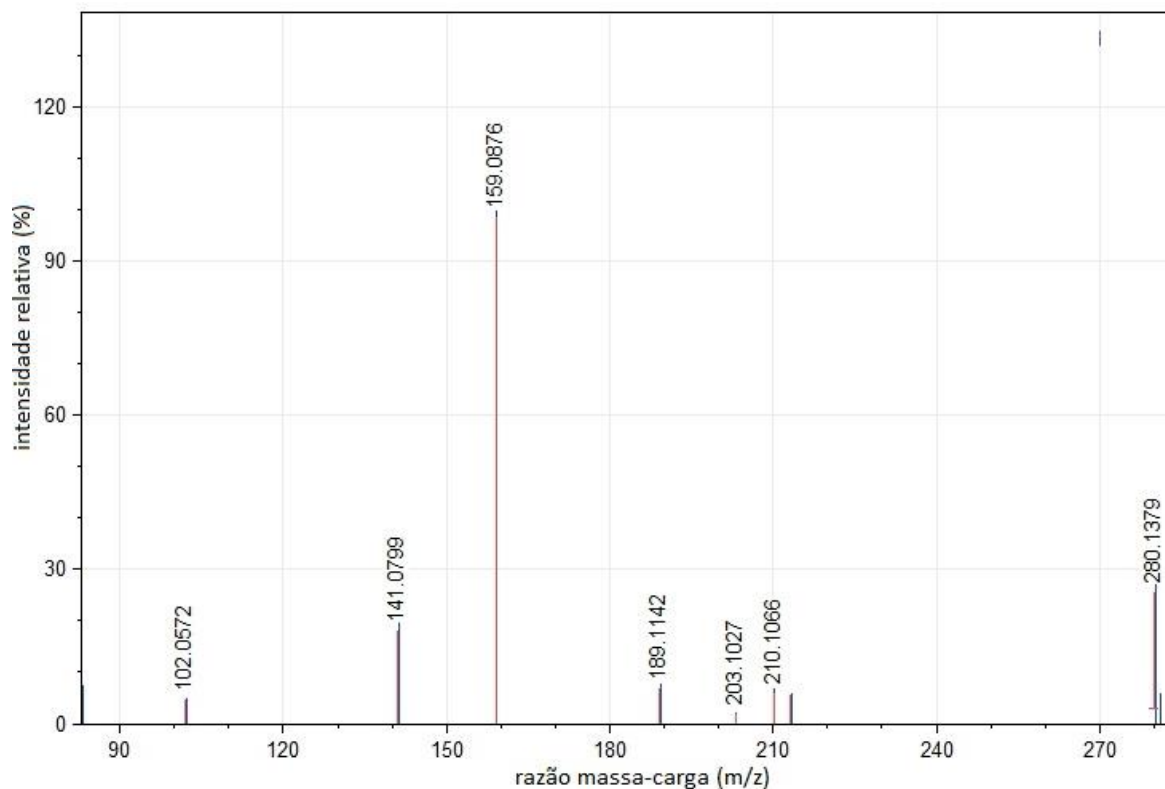


Figura 56 – Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 10,7 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

A Tabela 8 mostra os resultados de medidas de massas obtidos por espectrômetro de massas híbrido IT-TOF do fotoproduto separado por cromatografia líquida em tempo de retenção de 10,7 minutos (Figura 56).

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%.

Fórmula	Íon	Massa medida ( <i>m/z</i> )	Massa predita ( <i>m/z</i> )	Erro relativo (mDa)	Erro relativo (ppm)	DBE
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	159,0891	159,0877	1,4	8,80	3,0
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	141,0795	141,0771	2,4	17,01	4,0

O espectro de massas apresenta *m/z* 159 como pico base. O fragmento com *m/z* 141 é obtido por rearranjo envolvendo o nitrogênio do grupo amino e o γ-hidrogênio, conforme mostrado pela Figura 57.

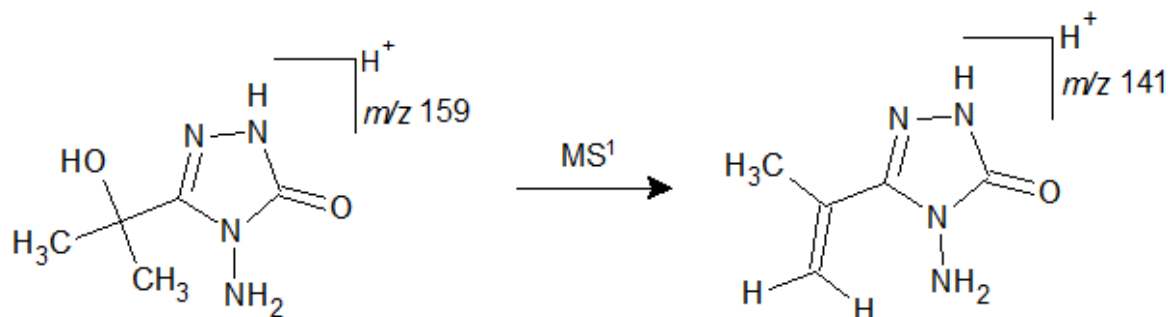


Figura 57 – Interpretação originada a partir do espectro de massas (MS e MS<sup>1</sup>) do produto de fotodegradação da amicarbazona por meio da espectrometria LC/ESI(+)-IT-TOF. Tempo de retenção de 10,7 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

A estrutura proposta para o íon molecular protonado de  $m/z$  159 corresponde ao composto químico 4-amino-5-(2-hidroxiopropano-2-il)-2,4-diidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona. Estima-se baixa concentração (Figura 58) para o referido produto de degradação, sendo que o pico cromatográfico a 230 nm apresentou altura próxima à do ruído.

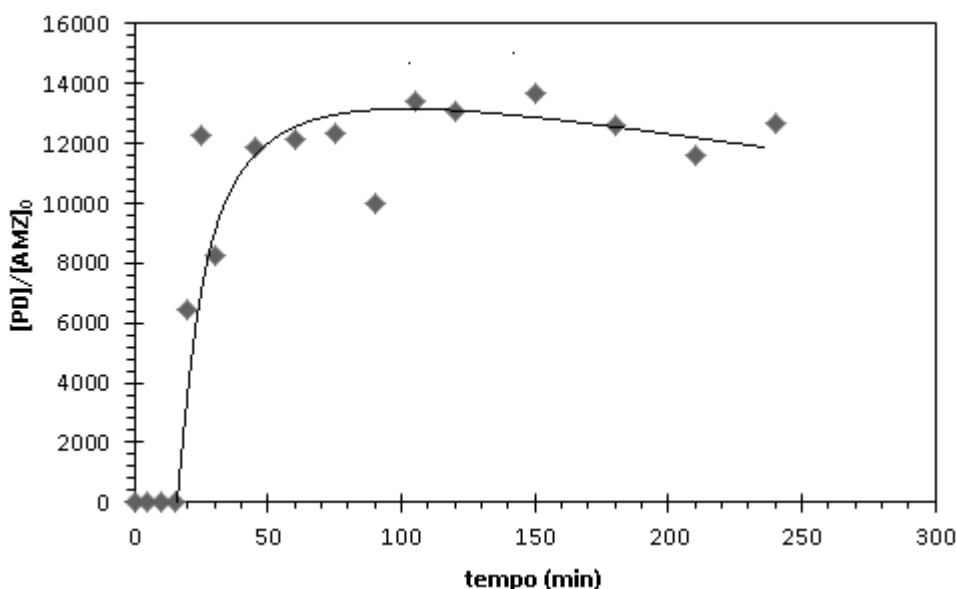


Figura 58 – Disponibilidade e persistência do produto de degradação 4-amino-5-(2-hidroxiopropano-2-il)-2,4-diidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona gerado por fotólise em meio ácido (pH=3, lâmpada de 75 W,  $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm.

Apesar da dificuldade em se medir a área cromatográfica UV ( $\lambda=230 \text{ nm}$ ) do produto de degradação 4-amino-5-(2-hidroxiopropano-2-il)-2,4-diidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona, devido à sua baixa concentração no meio reacional, sua identificação foi possível em espectrômetro de massas IT-TOF devido à alta sensibilidade da técnica analítica (CREASER; STYGALL, 1998). Segundo Creaser e Stygall (1998), a

Armadilha de Íons de Paul possui como atributos alta sensibilidade ( $10^{-15}$  mol- $10^{-18}$  mol) para uma ampla variedade de compostos, de apolares a iônicos, e com peso molecular de 100 a 100000 Da.

#### 4.4.1.1.5 Produto de transformação obtido por desalquilação da molécula de amicarbazona

O espectro de massas do fotoproduto separado por cromatografia líquida em tempo de retenção de 12 min apresenta como pico base  $m/z$  186 (Figura 59). O pico  $m/z$  102 corresponde ao *cluster*  $[\text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}]^+$  (KELLER *et al.*, 2008). A análise de espectrometria de massas sequencial ( $\text{MS}^1$ ) para o precursor  $m/z$  186 apresentou espectro com  $m/z$  143.

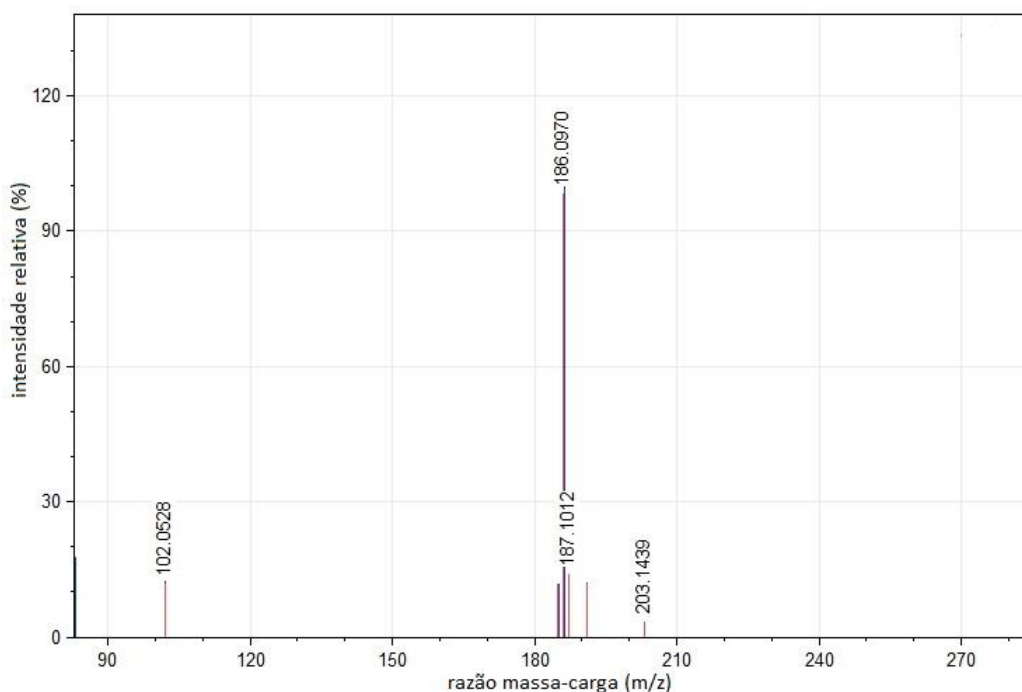


Figura 59 – Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF do produto de transformação separado por LC com tempo de retenção de 12,0 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

A Tabela 9 mostra o resultado de medida de massas do íon precursor  $m/z$  186 obtido por espectrômetro de massas híbrido IT-TOF do fotoproduto separado por cromatografia líquida em tempo de retenção de 12,0 min. A Tabela 9 também

mostra o resultado de medida de massas do íon-filho  $m/z$  143 obtido por análise sequencial.

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%.

Fórmula	Íon	Massa medida ( $m/z$ )	Massa predita ( $m/z$ )	Erro relativo (mDa)	Erro relativo (ppm)	DBE
$C_6H_{11}N_5O_2$	$[M+H]^+$	186,0958	186,0986	-2,8	-15,05	4,0
$C_5H_{10}N_4O$	$[M+H]^+$	143,0888	143,0927	-3,9	-27,26	3,0

O espectro de massas apresenta  $m/z$  186 como pico base, correspondendo ao íon molecular protonado. O íon  $m/z$  186 é precursor do íon com  $m/z$  143.

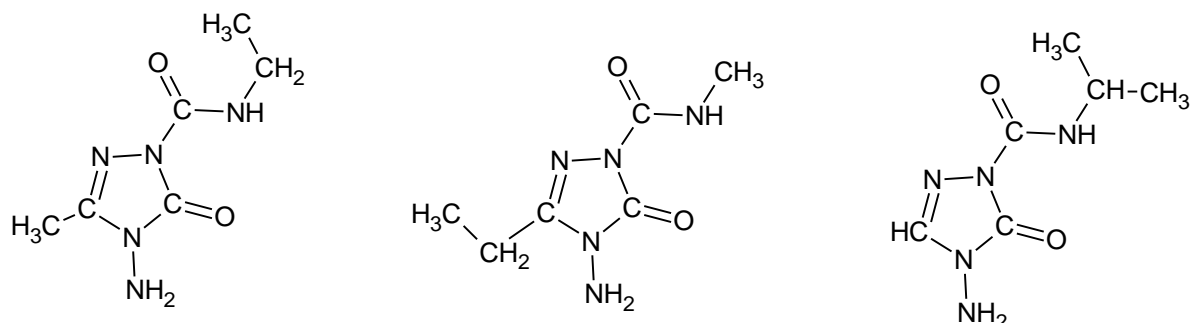


Figura 60 – Interpretação originada a partir do espectro de massas (MS e MS<sup>1</sup>) do produto de fotodegradação da amicarbazona por meio da espectrometria LC/ESI(+)-IT-TOF. Tempo de retenção de 12 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

Fótons com comprimento de onda de 254 nm possuem energia suficiente para romper ligações entre carbonos (ROHATGI-MUKHERJEE, 1997), provocando a desalquilação das moléculas de amicarbazona. Esse processo de desalquilação também corrobora com os resultados de análises de carbono orgânico total (Figura 32), podendo haver degradação de aproximadamente 25% do carbono orgânico dissolvido, em 24 horas, por fotólise direta.

#### 4.4.1.1.6 Contaminante desconhecido da amostra de amicarbazona grau técnico

A amostra utilizada nos processos fotoquímicos de fotólise direta e indireta apresenta-se com pureza superior a 95% em massa, havendo, portanto, uma fração de impureza presente na amostra grau técnico. Sobre esse fato, verificou-se que em todas as análises cromatográficas HPLC realizadas, houve a presença de pico em tempo de retenção em torno de 24 minutos, em coluna C8, método gradiente. O espectro de massas de composto químico referente à impureza da amostra, separado por cromatografia líquida em tempo de retenção de 23,7 min, apresentou como pico base  $m/z$  242 (Figura 61). Picos  $m/z$  186 e  $m/z$  363 também foram identificados, conforme a Figura 61.

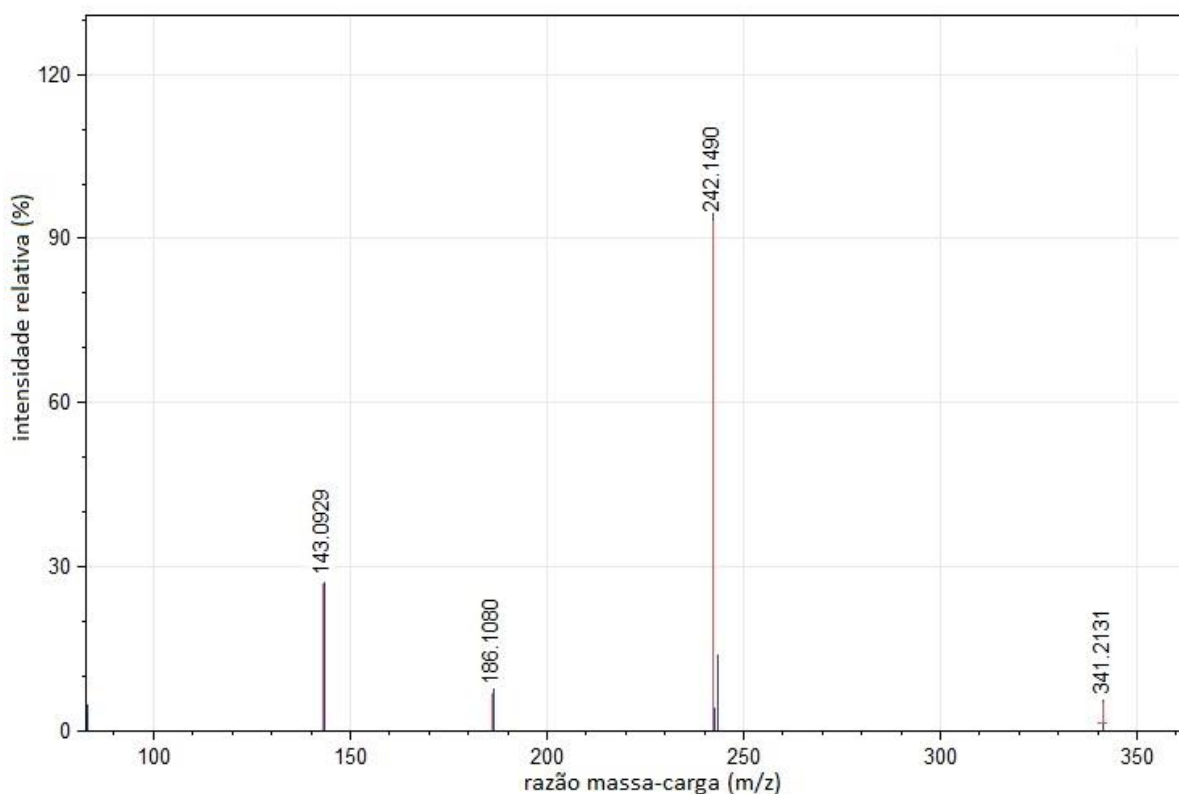


Figura 61 – Espectro de massas ESI(+)-IT-TOF de composto químico separado por LC com tempo de retenção de 23,7 min. Energia de dissociação por colisão induzida (CID) de 50%.

Alguns picos presentes no cromatograma de massas provenientes de processos de fotólise em meio aquoso (Figura 35) podem vir a ser produtos de degradação desse composto desconhecido em vez de serem produtos de

degradação da amicarbazona. Para identificar a impureza na amostra de amicarbazona grau técnico, seria necessário fazer uso de técnica analítica complementar como ressonância magnética nuclear de prótons e de carbono-13.

As Figuras 62 e 63 mostram a persistência do composto químico referente à impureza na amostra de amicarbazona grau técnico.

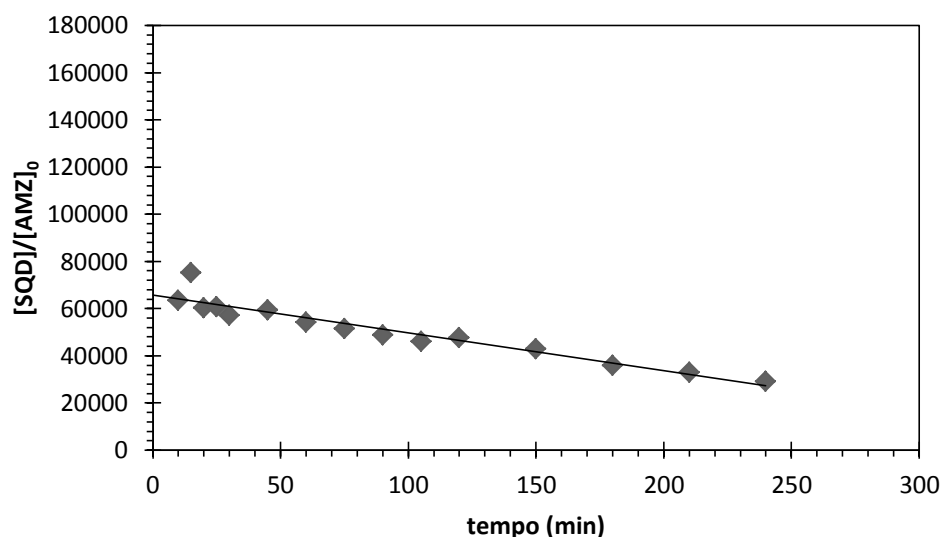


Figura 62 – Disponibilidade relativa e persistência de substância química desconhecida (SQD) presente na amostra de amicarbazona grau técnico. Experimento de fotólise em meio ácido (pH=3, lâmpada de 75 W,  $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm.

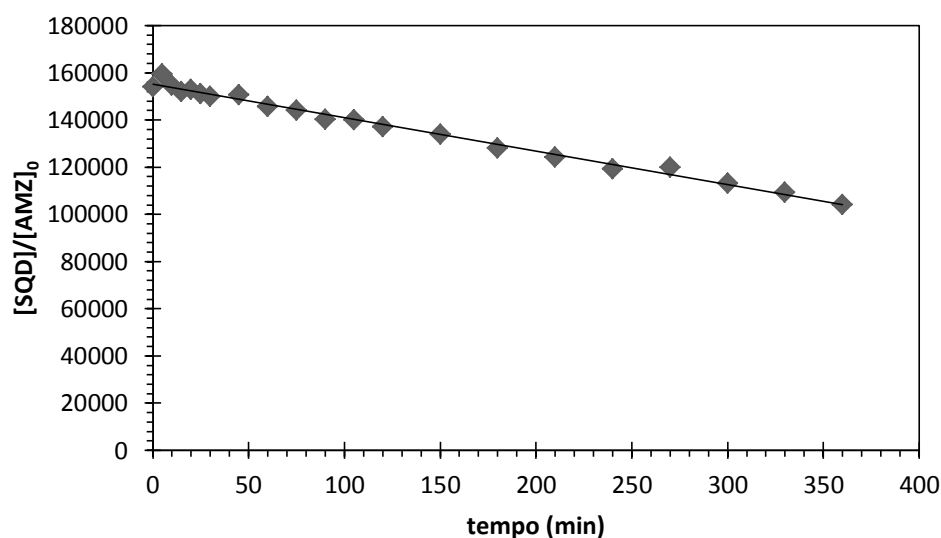


Figura 63 – Disponibilidade relativa e persistência de substância química desconhecida (SQD) presente na formulação grau técnico Dinamic®. Experimento de fotólise em meio ácido (pH=5, lâmpada de 75 W,  $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Detector UV a 230 nm.

Conforme as Figuras 62 e 63, o composto químico separado por cromatografia líquida em tempo de retenção de ~24 min é referente a alguma impureza presente na formulação grau técnico do herbicida. Sua máxima concentração é encontrada antes do início do processo de fotólise.

A molécula de amicarbazona, do grupo químico das triazolinonas, apresenta baixa absorvidade molar ( $\epsilon=52 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) em  $\lambda=254 \text{ nm}$  e transição  $n \rightarrow \pi^*$ . Apesar dessa característica, o processo de fotólise direta da amicarbazona é relativamente eficiente, com degradação completa em 24 horas (lâmpada de 75 W). Outra característica a ser ressaltada pela amicarbazona é a sua estabilidade química em meio ácido e neutro, sendo hidrolisada somente em meio básico, além de não ser passível de sofrer biodegradação por processos convencionais.

O sistema de fotólise da amicarbazona estudado no presente trabalho acontece via diferentes mecanismos fotoquímicos como homólise, transferência de energia para o oxigênio dissolvido (formação *in situ* de oxigênio singlete), além da geração *in situ* de radicais hidroxila e hidroperoxila. A presença de espécies oxidantes geradas fotoquimicamente, além da desalquilação da amicarbazona, é responsável pela redução de carbono orgânico no meio reacional. Contudo, para se alcançar completa mineralização da amicarbazona em tempo de reação relativamente curto, é necessária a utilização de agente oxidante auxiliar como o peróxido de hidrogênio.

#### 4.4.2 Degradação do herbicida amicarbazona pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

A avaliação teórico-fundamental do processo de degradação da molécula de amicarbazona por fotólise, com a identificação de produtos de transformação por técnicas analíticas avançadas, constitui-se no principal estudo do presente trabalho. No entanto, deve-se considerar que o processo de fotólise é inviável do ponto de vista econômico, uma vez que requer longo tempo de exposição à irradiação altamente energética (radiação UV) para a completa degradação de moléculas do herbicida amicarbazona. Mesmo alcançando completa degradação da amicarbazona por fotólise, permanece quantidade significativa de produtos de degradação persistentes, conforme medidas de carbono orgânico (Figura 32). Deste modo, foi

realizado um conjunto experimental de degradação da amicarbazona por processo oxidativo avançado. Neste estudo tecnológico, fez-se uso da homólise ( $\lambda=253,7$  nm) do peróxido de hidrogênio com a consequente redução do tempo de reação e da carga orgânica proveniente do poluente-alvo.

Para os experimentos de degradação da amicarbazona por processo  $H_2O_2/UV$ , privilegiou-se a absorção de fótons pelo oxidante auxiliar, buscando, desse modo, reduzir a possibilidade de fotólise direta do herbicida. Para o experimento 5 (Tabela 3) com a menor concentração de amicarbazona ( $20\text{ mg L}^{-1}$ ) e adição de  $800\text{ mg min}^{-1} H_2O_2$  (nível médio), a fração de fótons absorvida pelo peróxido de hidrogênio, em 5 minutos de reação, foi de 98,9%. Para o experimento 2 (Tabela 3) com a maior concentração de amicarbazona ( $100\text{ mg L}^{-1}$ ) e adição de  $800\text{ mg min}^{-1} H_2O_2$  (nível médio), a fração de fótons absorvida pelo peróxido de hidrogênio, em 5 minutos de reação, foi de 92,5%.

O processo de degradação do herbicida do grupo triazolinona foi avaliado ao longo de 2 horas, havendo retirada de alíquotas de 15 mL do meio reacional em intervalos de 5 minutos para análise das amostras por cromatografia líquida (HPLC) e por carbono orgânico dissolvido (TOC). As Figuras 64-66 mostram o decaimento da concentração do herbicida amicarbazona, ao longo do tempo, referente aos experimentos da matriz Doehlert com três variáveis.

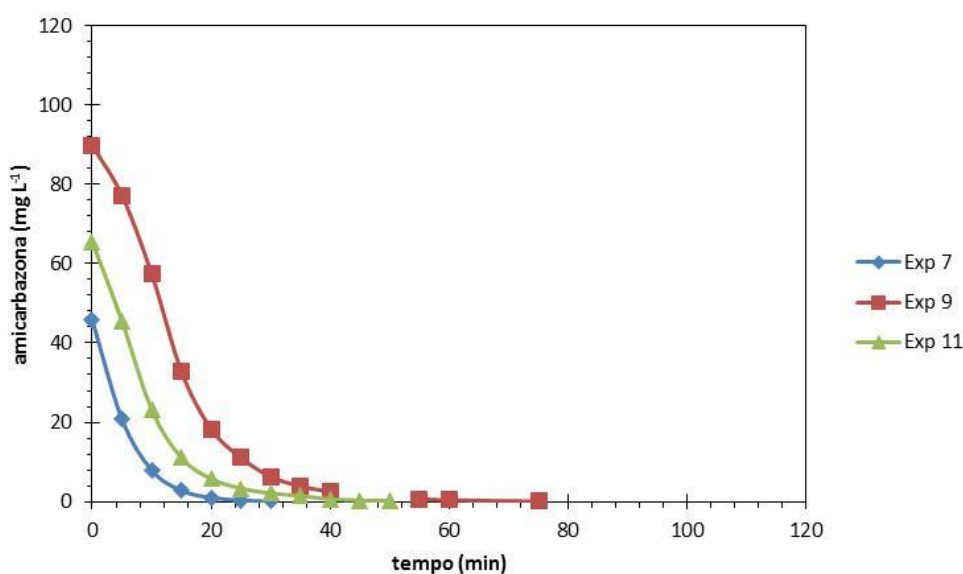


Figura 64 - Degradação do herbicida amicarbazona por meio do processo  $H_2O_2/UV$  em pH=3.



De acordo com a Figura 64, para os experimentos realizados em pH 3, há perfis semelhantes de degradação da amicarbazona. A taxa de consumo da amicarbazona,  $-r_{P,máx}$ , é da mesma ordem de grandeza para os experimentos 7 ( $2,6 \text{ mmol min}^{-1}$ ), 9 ( $2,2 \text{ mmol min}^{-1}$ ) e 11 ( $2,4 \text{ mmol min}^{-1}$ ).

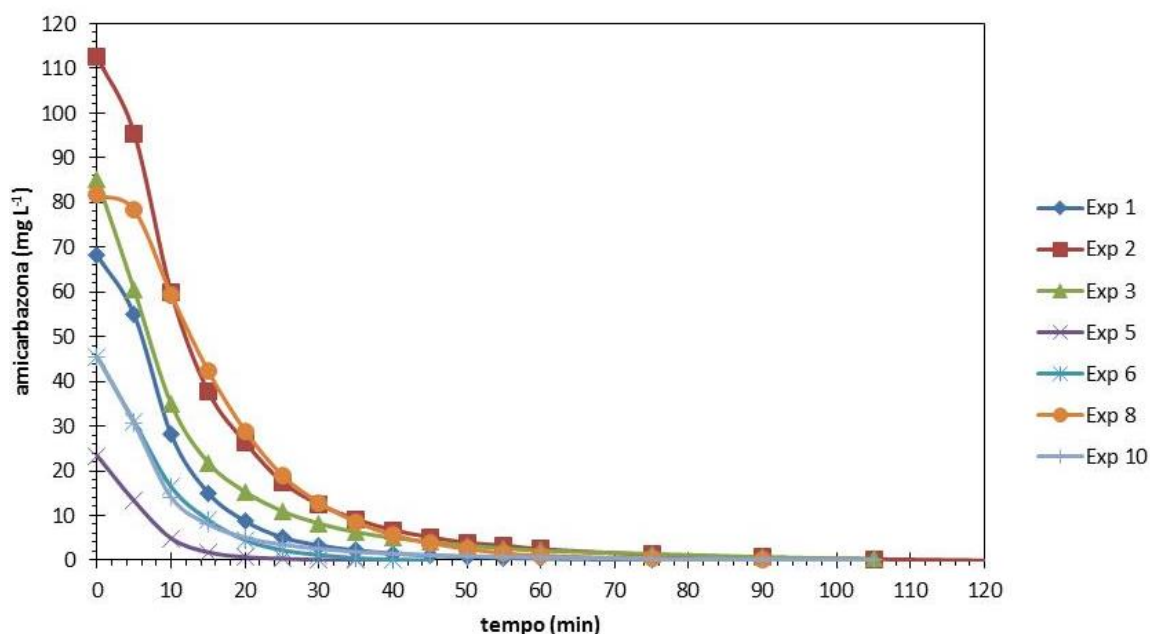


Figura 65 - Degradação do herbicida amicarbazona por meio do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  em pH=6.

Comparando os resultados entre os experimentos 6 e 10 (Figura 65), ambos em pH 6 e concentração inicial de amicarbazona próxima a  $40 \text{ mg L}^{-1}$ , constata-se que o aumento na taxa de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $100 \text{ mg min}^{-1}$  (experimento 6) para  $1500 \text{ mg min}^{-1}$  (experimento 10) não causou diferença na taxa de degradação do poluente entre ambos experimentos, uma vez que o excesso de oxidante age como sequestrante de radicais  $\cdot\text{OH}$ . Provavelmente, com taxa de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a  $100 \text{ mg min}^{-1}$  e  $40 \text{ mg L}^{-1}$  de amicarbazona, tem-se meio reacional com excesso de peróxido de hidrogênio. Contudo, a comparação entre os perfis de resultados dos experimentos 3 e 8 (ambos em pH 6 e concentração inicial de amicarbazona próxima a  $80 \text{ mg L}^{-1}$ ) mostra que o aumento na taxa de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $100 \text{ mg min}^{-1}$  (experimento 8) para  $1500 \text{ mg min}^{-1}$  (experimento 3) gera diferença na taxa de degradação do poluente, sendo  $-r_{P,máx} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ mmol min}^{-1}$  para o experimento 3 e  $-r_{P,máx} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mmol min}^{-1}$  para o experimento 8. É evidente, na comparação dos experimentos 3 e 8, que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio

no meio reacional aumenta a taxa de degradação do poluente. Isto porque, com maior disponibilidade de matéria orgânica no meio reacional diminui-se tanto a probabilidade de recombinação entre radicais hidroxila quanto a ação sequestrante de  $\cdot OH$  por moléculas de  $H_2O_2$ .

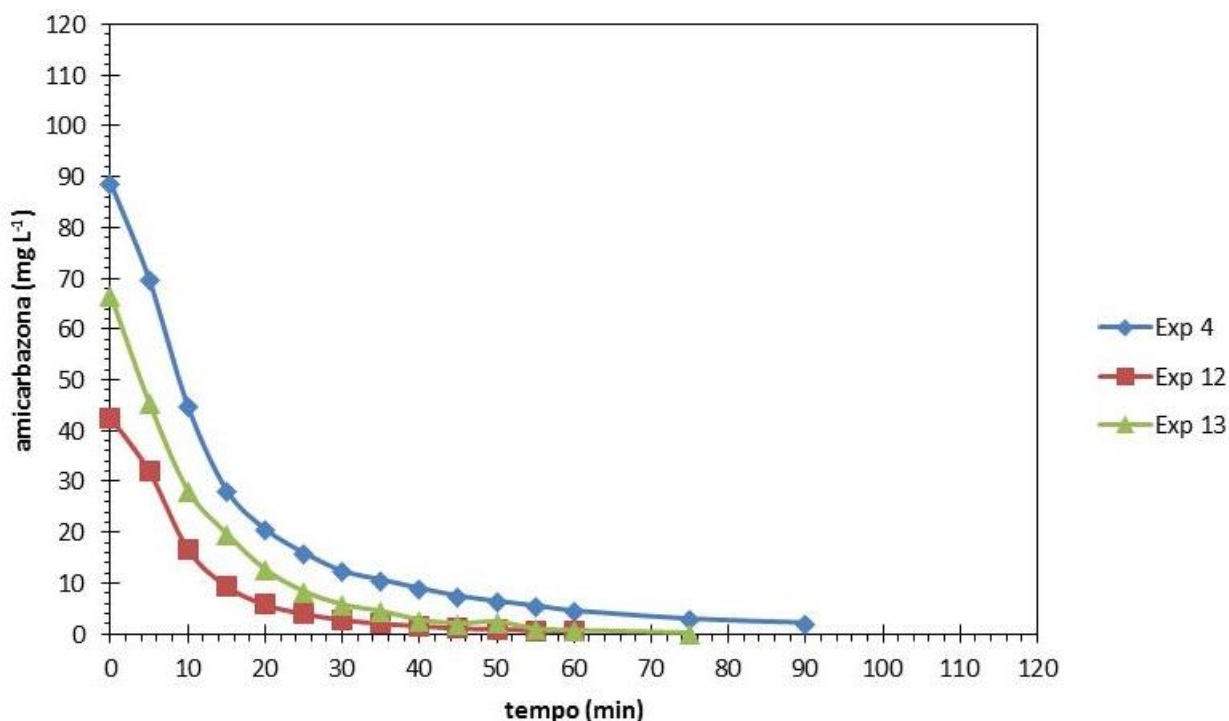


Figura 66 - Degradação do herbicida amicarbazona por meio do processo  $H_2O_2/UV$  em  $pH=9$ .

Comparando os experimentos realizados 4 e 12 (Figura 66), ambos em meio básico ( $pH=9$ ) e com a mesma taxa de adição de peróxido ( $1034 \text{ mg min}^{-1} H_2O_2$ ), tem-se que a taxa máxima de degradação do poluente é 1,6 vezes maior para o experimento 4 ( $-r_{P,máx} = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mmol min}^{-1}$ ). Tal resposta pode ser justificada como anteriormente, sendo que maior disponibilidade de matéria orgânica no meio reacional diminui tanto a probabilidade de recombinação entre radicais hidroxila quanto a ação sequestrante de  $\cdot OH$  por moléculas de  $H_2O_2$ .

A Figura 67 mostra a taxa de degradação do poluente amicarbazona,  $-r_{P,máx}$ , para o conjunto de 13 experimentos da matriz Doehlert.

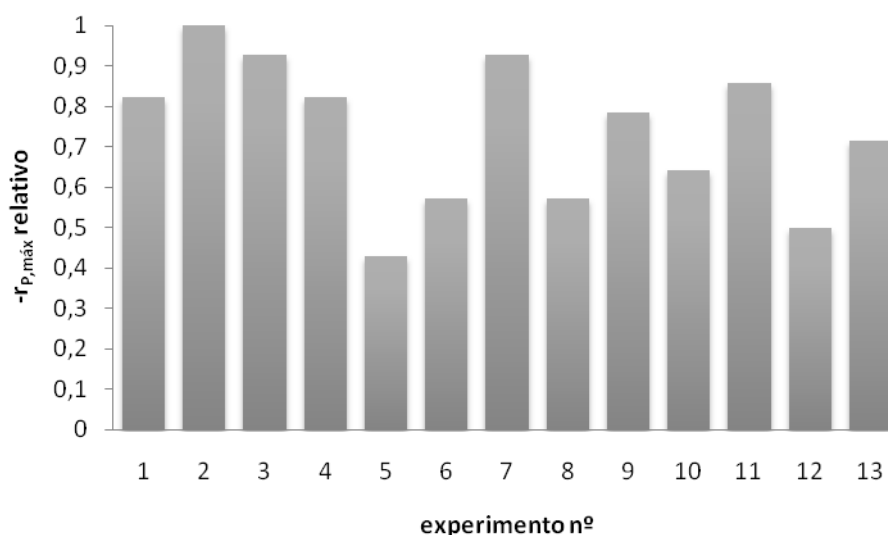


Figura 67 - Taxa relativa de degradação da amicarbazona para o conjunto experimental da matriz Doehlert com três variáveis (Tabela3).

Dentre o conjunto de experimentos da matriz Doehlert com três variáveis (Figuras 67-68), o experimento 5 apresenta menor taxa máxima relativa de degradação do poluente, sendo esta a condição de menor concentração inicial do herbicida ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) e nível médio de taxa de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $800 \text{ mg min}^{-1}$ ). De uma maneira geral, há menores valores relativos de taxa máxima de degradação do herbicida para experimentos com menores concentrações de amicarbazona, independentemente da concentração de agente oxidante no meio reacional, o que indica que o menor nível de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  encontra-se em excesso para os experimentos com menores concentrações de amicarbazona, reduzindo, por consequência, a eficiência do processo oxidativo. Esta constatação fica mais evidente, quando são comparados os experimentos 6 e 8, sendo que, para níveis iguais de adição de peróxido de hidrogênio ( $-0,866$ ) e de pH ( $0$ ) do meio reacional, têm-se taxas similares de degradação do poluente, aumentado-se a concentração inicial de amicarbazona do nível  $-0,5$  ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ) para  $0,5$  ( $80 \text{ mg L}^{-1}$ ). O experimento 2 indica a maior taxa máxima relativa de degradação da amicarbazona, sendo este experimento aquele realizado com maior nível de concentração inicial de matéria orgânica (aproximadamente  $113 \text{ mg L}^{-1}$  amicarbazona) e adição de oxidante em seu nível médio ( $800 \text{ mg min}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ) e meio reacional em pH 6.

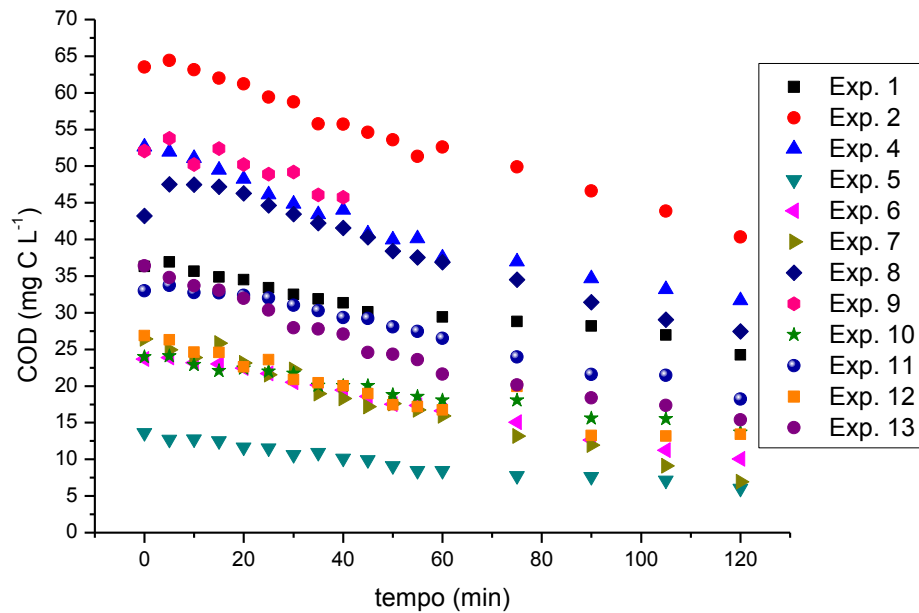


Figura 68 - Resultado de mineralização da amicarbazona ao longo do tempo para o conjunto experimental da matriz Doehlert com três variáveis.

Verifica-se que os intermediários gerados a partir da oxidação do herbicida amicarbazona constituem-se em compostos de difícil mineralização. Praticamente todo o herbicida é degradado dentro do intervalo de 60 minutos de foto-oxidação (Figuras 64-66). No entanto, dentro do período de 120 minutos, não houve mineralização completa da matéria orgânica constituinte do efluente em nenhum experimento da matriz Doehlert, conforme a Figura 68. Assim como os produtos de degradação da amicarbazona por fotólise direta, sua degradação por processo oxidativo avançado também gera fotoprodutos de difícil mineralização.

## 5 Conclusões

A amicarbazona corresponde a um herbicida de anel nitrogenado pertencente ao grupo das triazolinonas não biodegradável e não tóxico a um amplo espectro de bactérias comumente utilizadas na caracterização de efluentes municipais e industriais, conforme respostas obtidas com análises de demanda bioquímica de oxigênio. Soluções contendo o herbicida parcialmente degradado apresentaram mesmo comportamento que soluções contendo unicamente o herbicida, conforme análises de demanda bioquímica de oxigênio. O composto químico também apresenta como características máxima absorção de fótons entre 190 e 220 nm, com absorvidade molar  $\varepsilon(254nm) = 52 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . O baixo valor de absorvidade molar em  $\lambda=254 \text{ nm}$  é característico de carbonila e de nitrogênios heterocíclicos, configurando transições  $n \rightarrow \pi^*$ . Estudo de estabilidade química da amicarbazona, em diferentes valores de pH, indicam que há degradação do herbicida em meio básico (pH>9), com redução de 70% da concentração inicial ( $C_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH=11; 75 W) do pesticida, além de redução de carbono orgânico total de aproximadamente 8%. Porém, nas condições estudadas de degradação do herbicida por fotólise direta e indireta, o mecanismo de hidrólise é desprezível frente a espécies oxidantes e fótons com energia  $>400 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Desenvolveu-se metodologia para a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência por gradiente de fase móvel composta por água e acetonitrila acidificada com ácido acético a 0,2%, correspondendo ao método de separação da amicarbazona e de seus produtos de transformação. Com o adequado desenvolvimento de metodologia de cromatografia líquida, foi possível acompanhar a concentração de amicarbazona ao longo do tempo de reação fotoquímica, além de possibilitar a adequada separação de produtos de transformação para proposta de elucidção estrutural em espectrômetro de massas ESI(+)-IT-TOF, com resolução mínima de 10.000. A molécula de amicarbazona apresenta menor estabilidade do íon molecular protonado ( $m/z$  242) em relação ao fragmento  $m/z$  143. O pico  $m/z$  143 representa fragmento com perda do grupo  $\text{O}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  por quebra simples. Análises de espectrometria de massas em modo sequencial, e aumento da energia de colisão (CID) em até 400%, não resultaram em fragmentação do íon  $m/z$  143, indicando que esse íon é estável nas condições de análises aplicadas.

Também foi possível identificar adutos de sódio e de potássio para a amicarbazona. Em algumas análises de padrão da amicarbazona, há a presença de dímeros com aduto de sódio.

No estudo de processos de fotólise e  $H_2O_2/UV$ , maior ênfase foi dada na proposta de elucidação estrutural de produtos de degradação formados por fotólise direta, tendo sido possível identificar alguns produtos de transformação da molécula de amicarbazona por espectrometria de massas. 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. Dentre esses compostos, o amicarbazol (tempo de retenção de ~15 minutos em coluna C8) corresponde ao principal produto de degradação em meio ácido, sendo formado no início (amostragem em 5 minutos de reação) do processo de fotólise. Em meio básico (pH=9), contudo, o produto de degradação amicarbazol não se constitui em produto de transformação primário, sendo identificado após longo tempo de exposição à irradiação UV. Nas condições de fotólise estudadas, a máxima concentração do fotoproduto amicarbazol é alcançada entre 3 e 4 horas de irradiação UV. Em tempo de retenção de 3,6 minutos em coluna C8, identificou-se o composto químico 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida logo nos primeiros instantes do processo de fotólise. Ao contrário do fotoproduto amicarbazol, o produto de transformação 4-amino-5-oxo-3-(propano-2-il)-4,5-diidro-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamida é gerado tanto em meio ácido como em meio básico. Em tempo de retenção de ~8,2 min em coluna C8, propôs-se a estrutura do composto químico 4-amino-N-terc-butil-3-(1-hidroxi-1-metil-ethyl)-5-oxo-1,2,4-triazole-1-carboxamida, o qual foi identificado somente em reação de fotólise com pH=3. Em tempo de retenção de ~10,7 minutos em coluna C8, propôs-se a estrutura do composto químico 4-amino-5-(2-hidroxiopropano-2-il)-2,4-diidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona. Estima-se baixa concentração para o referido produto de degradação, sendo que o pico cromatográfico a 230 nm apresentou altura próxima à do ruído. Em tempo de retenção de ~12 minutos, há provavelmente produto de degradação gerado pela desalquilação da amicarbazona, o que contribui com a redução de carbono orgânico. Por sua vez, o composto químico separado por cromatografia líquida em tempo de retenção de 23 minutos é referente a alguma impureza presente na formulação grau técnico do produto comercial Dinamic<sup>®</sup>. Sua máxima concentração é encontrada

antes do início do processo de fotólise, decaindo linearmente ao longo do tempo de exposição à radiação UV. Por fim, pode concluir que há competição por fótons entre moléculas do herbicida amicarbazona e os seus produtos de transformação, uma vez que os fotoprodutos também são consumidos com a exposição à radiação ultravioleta.

Diversos mecanismos fotoquímicos estão envolvidos na fotodegradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta. Vale destacar que a mineralização do nitrogênio na forma de nitrato é passível de gerar radicais livres hidroxila, mesmo em pequena quantidade, corroborando, dessa forma, com a mineralização da amicarbazona. Também estão envolvidos mecanismos de homólise e de transferência de energia da molécula orgânica para o oxigênio no estado fundamental, gerando a espécie oxidante oxigênio singlete.

No estudo de degradação da amicarbazona por  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , com delineamento experimental pela matriz Doehlert com três variáveis (concentração inicial da amicarbazona, taxa de adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH), houve excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para os experimentos buscando reduzir a participação de mecanismos de fotólise direta do herbicida. Com a adição de oxidante auxiliar, foi possível obter completa degradação de moléculas de amicarbazona em até 60 minutos (com lâmpada de 36 W; menor consumo energético), valor esse muito inferior às 24 horas necessárias para a completa degradação do herbicida por fotólise direta (com lâmpada de 75 W; maior consumo energético). Contudo, mesmo com degradação do poluente por processo oxidativo avançado, têm-se produtos intermediários estáveis, de difícil mineralização. Para as condições experimentais com maiores níveis de amicarbazona, pôde-se perceber o efeito da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tendo sido estes experimentos aqueles que apresentaram maiores taxas de consumo do poluente por oxidação. O experimento executado com concentração inicial de  $113 \text{ mg L}^{-1}$  do poluente, apresentou taxa máxima de consumo de amicarbazona de  $2,8 \times 10^{-2} \text{ mmol min}^{-1}$ . O experimento com  $C_0 = 23 \text{ mg L}^{-1}$  amicarbazona, essa taxa máxima foi de  $1,2 \times 10^{-2} \text{ mmol min}^{-1}$ .

Os mecanismos de fotodegradação e foto-oxidação apresentados por meio do presente trabalho podem estar presentes na degradação de amicarbazona em corpos d'água e em plantas fotoquímicas de tratamento de efluentes gerados por indústrias agroquímicas. A degradação de amicarbazona em corpos d'água pode ocorrer por mecanismos abióticos com a presença de nitrito e nitrato, além da

presença de sensibilizadores, como ácidos húmicos, sob irradiação solar ( $\lambda > 290$  nm). Devido à falta de padrões disponíveis comercialmente, foram feitas propostas de produtos de degradação por meio de espectrometria de massas em equipamento híbrido *ion trap – time-of-flight*. Com a síntese dos produtos de degradação propostos será possível confirmá-los de modo inequívoco.

De forma inédita, desenvolveu-se procedimento de análise química de amicarbazona, e de seus produtos de fotodegradação, por meio de espectrômetro de massas com configuração ESI(+)-IT-TOF.



## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RE nº 475, de 19 de março de 2002**. Guia para validação de métodos analíticos. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/hotsite/genericos/legis/resolucoes/2002/475\\_02re.htm](http://www.anvisa.gov.br/hotsite/genericos/legis/resolucoes/2002/475_02re.htm)>. Acesso em: 19 mai. 2013.

ALBRO, P. W.; PARKER, C. E.; ABUSTEIT, E. O.; MESTER, T. C.; HASS, J. R.; SHELDON, Y. S.; CORBIN, F. T. Determination of the  $pK_a$  values of metribuzin and three of its metabolites: a comparison of spectrophotometric and potentiometric methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 32, p. 212-217, 1984.

ARROJO, S.; NERÍN, C.; BENITO, Y. Application of salicylic acid dosimetry to evaluate hydrodynamic cavitation as an advanced oxidation process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 4, p. 343-349, 2007.

BARCELÓ, D.; HENNION, M. (Ed.) Pesticides and their degradation products: characteristics, usage and environmental behavior. In: **Trace determinants of pesticides and their degradation products in water**. Amsterdam: Elsevier, 1997. Cap. 1, p. 1-94.

BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. C. M. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 1, 102-116, 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Brasília: MAPA/AGROFIT. Disponível em: <[http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)>. Acesso em: 06 mai. 2013.

BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEROS, E. Photochemical Technology. Chichester, John Wiley, 1991.

BREKKE, J. F.; BREZONIK, P. L. Indirect photolysis of acetochlor: rate constant of a nitrate-mediated hydroxyl radical reaction. **Chemosphere**, v. 36, n. 12, p. 2699-2704, 1998.

BURROWS, H. D.; CANLE L, M.; SANTABALLA, J. A. ; STEENKEN, S. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 67, n. 2, p. 71-108, 2002.

CAVENAGHI, A. L.; ROSSI, C. V. S. O.; NEGRISOLI, E. O.; COSTA, E. A. D. O.; VELINI, E. D. O.; TOLEDO, R. E. B. Dinâmica do herbicida amicarbazone (Dinamic) aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Planta Daninha**, v. 25, n. 4, p. 831-837, 2007.

COELHO, C.; CAVANI, L.; HALLE, A.; GUYOT, G.; CIAVATTA, C.; RICHARD, C. **Chemosphere**, v. 85, p. 630-636, 2011.

CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A.; GRANDE, M. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (Estado de São Paulo, Brasil). **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.

COSTA, L. L. F.; SANT'ANA, E. S.; SUCHARA, E. A.; BENATO, V. S.; CARASEK, E. Determinação de herbicidas usados no cultivo de arroz irrigado na região sul do Estado de Santa Catarina através da SPME-GC-ECD. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 79-83, 2008.

COWAN, D. O.; DRISKO, R. L. **Elements of organic photochemistry**. New York: Plenum Press, 1976. 300 p.

COX, L.; HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J.; MANSOUR, M. Photolysis of metamitron in water in the presence of soils and soil components. **Chemosphere**, v. 33, n. 10, p. 2057-2064, 1996.

CREASER, C. S.; STYGALL, J. W. Recent developments in analytical ion trap mass spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 17, n. 10, p. 583-593, 1998.

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; ASGHAR, Y. Z. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. B139, n. 2, p. 275-279, 2007.

ESTADOS UNIDOS. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, DC, 2005. (5210 D Biochemical Oxygen Demand: Respirometric Method).

ESTADOS UNIDOS. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, DC, 2005b. (5310 B Total Organic Carbon: High-Temperature Combustion Method).

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. **Memorandum Amicarbazone: HED Human Health Risk Assessment for New Food Use Herbicide on Field Corn**. Washington, 2005c, 86 p.

FERREIRA, C. R. R. P. T.; CAMARGO, M. L. B.; VEGRO, C. L. R. Defensivos agrícolas: expectativa de aumento da demanda em 2007, **Análise e Indicadores do Agronegócio**, São Paulo, v. 2, n. 7, 2007.

FERREIRA, C. R. R. P. T.; CAMARGO, M. L. B.; VEGRO, C. L. R. Defensivos agrícolas: comercialização recorde em 2011 e expectativas de acréscimo nas vendas em 2012. **Análise e Indicadores do Agronegócio**, São Paulo, v. 7, n. 7, p. 1-5, 2012.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.

HENION, J.; WACHS, T.; MORDEHAI, A. Recent developments in electrospray mass spectrometry including implementation on an ion trap. **Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis**, v. 11, n. 11/12, p. 1049-1061, 1993.

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 5, n. 2, p. 81-135, 2006.

IZÍDIO, M.; CORRÊA, R. B.; HOLANDA, M. R.; IZÁRIO FILHO, H. J.; PEIXOTO, A. L. C.; GUIMARÃES, O. L. C. Redução da Demanda Química de Oxigênio de soluções aquosas do herbicida Roundup através da utilização de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In: 11º Encontro Latino Americano de Iniciação Científica (INIC), 18 e 19 de outubro, São José dos Campos, Brasil, 2007.

JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58-64, 1999.

JING, J.; LIU, M.; COLVIN, V. L.; LI, W.; YU, W. W. Photocatalytic degradation of nitrogen-containing organic compounds over TiO<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 351, p. 17-28, 2011.

KELLER, B. O.; SUI, J.; YOUNG, A. B.; WHITTAL, R. M. Interferences and contaminants encountered in modern mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 627, n. 1, p. 71-81, 2008.

KISS, A.; RAPI, S.; CSUTORÁS, Cs. GC/MS studies on revealing products and reaction mechanism of photodegradation of pesticides. **Microchemical Journal**, v. 85, n. 1, p. 13-20, 2007.

KLESSINGER, M.; MICHL, J. **Excited states and photochemistry of organic molecules**. New York: VCH Publishers, 1995. 281 p.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, p. 319-335, 2003.

KOWALSKA, E.; JANCZAREK, M.; HUPKA, J.; GRYNKIEWICZ, M. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV enhanced degradation of pesticides in wastewater. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 261-266, 2004.

KRALJ, M. B.; TREBŠE, P.; FRANKO, M. Applications of bioanalytical techniques in evaluating advanced oxidation processes in pesticide degradation. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1020-1031, 2007.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 3, p. 127-137, 2006.

LAMBROPOULOU, D. A.; KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photocatalytic degradation of the fungicide Fenhexamid in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: identification of intermediates products and reaction pathways. **Chemosphere**, v. 83, p. 367-378, 2011.

LÁNYI, K.; DINYA, Z. Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea-, and thiolcarbamate-type herbicides. **Microchemical Journal**, v. 80, p. 79-87, 2005.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LOW, G. K. C.; MCEVOY, S. R.; MATTHEWS, R. W. Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 3, p. 460-467, 1991.

MACK, J.; BOLTON, J. R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 128, p. 1-13, 1999.

MACOUNOVÁ, K.; URBAN, J.; KRÝSOVÁ, H.; KRÝSA, J.; JIRKOVSKÝ, J.; LUDVÍK, J. Photodegradation of metamitron (4-amino-6-phenyl-3-methyl-1,2,4-triazin-5(4H)-one) on TiO<sub>2</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 140, p. 93-98, 2001.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; MALDONADO, M. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Oxamyl. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 64, n. 1, p. 1-14, 2000a.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; MALDONADO, M. Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Application to pesticide container recycling. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 25, n. 1, p. 31-38, 2000b.

MALDONADO, M. I.; PASSARINHO, P. C.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; FERNÁNDEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S. Photocatalytic degradation of EU priority substances: a comparison between TiO<sub>2</sub> and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, p. 354-363, 2007.

MARK, G.; KORTH, H.; SCHUCHMANN, H.; VON SONNTAG, C. The photochemistry of aqueous nitrate ion revisited. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 101, p. 89-103, 1996.

MARTINEZ, C. O.; SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F.; ABAKERLI, R. B.; MAIA, A. H. N.; DURRANT, L. R. The effects of moisture and temperature on the degradation of sulfentrazone. **Geoderma**, v. 147, p. 56-62, 2008.

MAZELLIER, P.; BOLTE, M. Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 132, n. 1-2, p. 129-135, 2000.

MEI, M.; DU, Z.; XU, R.; CHEN, Y.; ZHANG, H.; QU, S. Photocatalytic degradation of hexazinone and its determination in water via UPLC-MS/MS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 221-222, p. 100-108, 2012.

MÜLLER, K.; MAGESAN, G. N.; BOLAN, N. S. A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 120, n. 2-4, p. 93-116, 2007.

NASCIMENTO, C. A. O.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; QUINA, F. H., CHIAVONE FILHO, O.; BRAUN, A. M. Industrial wastewater treatment by photochemical processes based on solar energy. **Journal of Solar Energy Engineering**, v. 129, n. 1, p. 45-52, 2007.

OHMES, G. A.; HAYES, R. M.; MUELLER, T.C. Sulfentrazone dissipation in a Tennessee soil. **Weed Technology**, v. 14, n. 1, p. 100-105, 2000.

OPPENLÄNDER, T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts, Wiley-VCH, 2003.

PALM, W.-U.; MILLET, M.; ZETZSCH, C. Photochemical reactions of metamitron. **Chemosphere**, v. 35, n. 5, p. 1117-1130, 1997.

PAREJA, L.; PÉREZ-PARADA, A.; AGÜERA, A.; CESIO, V. HEINZEN, H.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. Photolytic and photocatalytic degradation of quinclorac in ultrapure and paddy field water: identification of transformation products and pathways. **Chemosphere**, v. 87, n. 8, p. 838-844, 2012.

PARSONS, S.; **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. London: IWA Publishing, 2005.

PATIL, B. S.; KRISHNAMURTHY, G.; NAIK, H. S. B.; LATTHE, P. R.; GHATE, M. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of 2-(4-methoxy-phenyl)-5-methyl-4-(2-arylsulfanyl-ethyl)-2,4-dihydro-[1,2,4] triazolo-3-ones and their corresponding sulfones. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 45, p. 3329-3334, 2010.

PEIXOTO, A. L. C. Ozonização catalítica homogênea do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá – SP utilizando os íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . 2008. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

PHILBROOK, B. D.; KREMER, M.; MUELLER, K. H.; DEEGE, R. BAY MKH 3586 – a new herbicide for broad spectrum weed control in corn (maize) and sugar cane. In: Brighton Conference: Weeds, 1, 1999, Brighton. **Proceedings...** p. 29-34.

PINNA, M. V.; PUSINO, A. Direct and indirect photolysis of two quinolinecarboxylic herbicides in aqueous systems. **Chemosphere**, v. 86, n. 6, p. 655-658, 2012.

RASCHKE, U.; WERNER, G.; WILDE, H.; STOTTMEISTER, U. Photolysis of metribuzin in oxygenated aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 36, n. 8, p. 1745-1758, 1998.

ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. **Fundamentals of Photochemistry**. Edição Revisada. New Delhi: New Age International Publishers, 1997. 371 p.

ROSEN, R. Mass spectrometry for monitoring micropollutants in water. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 18, p. 246-251, 2007.

SAINSBURY, M. Five-Membered Heterocyclic Compounds with Three Hetero-Atoms in the Ring. In: COFFEY, S. **Rodd's Chemistry of Carbon Compounds: A Modern Comprehensive Treatise**. 2<sup>nd</sup> Ed. Amsterdam: Elsevier, 1964, v. 4, Cap. 18, p. 1-209.

SANCHES, S.; CRESPO, M. T. B.; PEREIRA, V. J. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 44, n. 6, p. 1809-1818, 2010.

SEVILLA-MORÁN, B.; SANDÍN-ESPAÑA, P.; VICENTE-ARANA, M. J.; ALONSO-PRADOS, J. L.; GARCÍA-BAUDÍN, J. M. Study of alloxidim photodegradation in the presence of natural substances: elucidation of transformation products. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 198, n. 2-3, p. 162-168, 2008.

SHANKAR, M. V.; NÉLIEU, S.; KERHOAS, L.; EINHORN, J. Natural sunlight  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$ - induced photo-degradation of phenylurea herbicides in water. **Chemosphere**, v. 71, p. 1461-1468, 2008.

SHEMER, H.; LINDEN, K. G. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 553-559, 2006.

SHEMER, H.; SHARPLESS, C. M.; ELOVITZ, M. S.; LINDEN, K. G. Relative rate constants of contaminant candidate list pesticides with hydroxyl radicals. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 14, p. 4460-4466, 2006.

SHEMER, H.; SHARPLESS, C. M.; LINDEN, K. G. Photodegradation of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in aqueous solution. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 168, n. 1-4, p. 145-155, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6ª Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 460 p.

SIRTORI, C. Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos em agua. 2010. 304 f. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) – Departamento de Hidrogeología y Química Analítica, Universidad de Almería, Almería, 2010.

SMITH, R. M. **Understanding Mass Spectra: A Basic Approach**. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 372 p.

STREGE, M. A. High-performance liquid chromatographic–electrospray ionization mass spectrometric analyses for the integration of natural products with modern high-throughput screening. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 725, n. 1, p. 67-78, 1999.

TAMBANI, P. C. **Estudo da degradação de fenol e seus intermediários pelo processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. 2011. 115 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; MENDES, L.; STOLLAR, G.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C, A. O. Photo-Fenton Remediation of Wastewaters Containing Agrochemicals. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, p. 207-218, 2005. Supplement 1.

TORRES, R. A.; ABDELMALEK, F.; COMBET, E.; P'ETRIER, C.; PULGARIN, C.; A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionized and natural waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 546-551, 2007.



VASILESCU, M. N.; MEDVEDOVICI, A. V.; Herbicides. In: WORSFOLD, P.; TOWNSHEND, A.; POOLE, C. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Science**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2005, p. 243-260.

VIDAL, J. L. M.; PLAZA-BOLAÑOS, P.; ROMERO-GONZÁLEZ, R.; FRENICH, A. G. Determination of pesticide transformation products: a review of extraction and detection methods. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 6767-6788, 2009.

WARNECK, P.; WURZINGER, C. Product Quantum Yields for the 305-nm photodecomposition of  $\text{NO}_3^-$  in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 22, p. 6278-6283, 1988.

WAYNE, C. E.; WAYNE, R. P. **Photochemistry**. Oxford: Oxford University Press, 1996. 92 p. (Série Oxford Chemistry Primers).

WEISSBERG, A.; DAGAN, S. Interpretation of ESI(+)-MS-MS spectra – Towards the identification of “unknowns”. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 299, n. 2-3, p. 158-168, 2011.

WILL, I. B. S.; MORAES, J. E. F.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. **Separation and Purification Technology**, v. 34, n. 1-3, p. 51-57, 2004.

YAWALKAR, A.A.; BHATKHANDI, D.S.; PANGARKAR, V.G.; BEENACKERS, A.A.C.M. Solar assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 76, n.4, p. 363-370, 2001.