MARCELA PRADO SILVA

**FOTODEGRADAÇÃO DOS HERBICIDAS ATRAZINA E AMICARBAZONA EM
MEIO AQUOSO: DESTINO AMBIENTAL E TRATAMENTO**

**São Paulo
2016**

MARCELA PRADO SILVA

FOTODEGRADAÇÃO DOS HERBICIDAS ATRAZINA E AMICARBAZONA EM MEIO
AQUOSO: DESTINO AMBIENTAL E TRATAMENTO

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

São Paulo
2016

MARCELA PRADO SILVA

FOTODEGRADAÇÃO DOS HERBICIDAS ATRAZINA E AMICARBAZONA EM MEIO
AQUOSO: DESTINO AMBIENTAL E TRATAMENTO

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

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Professor Doutor Antonio Carlos Silva Costa
Teixeira

São Paulo
2016

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Silva, Marcela Prado

FOTODEGRADAÇÃO DOS HERBICIDAS ATRAZINA E AMICARBAZONA
EM MEIO AQUOSO: DESTINO AMBIENTAL E TRATAMENTO / M. P. Silva --
versão corr. -- São Paulo, 2016.
123 p.

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

1.Herbicidas 2.Atrazina 3.Amicarbazona 4.Destino ambiental fotoquímico
5.Fotólise UV I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento
de Engenharia Química II.t.

Dedico esse trabalho a Deus que me deu o dom da vida,
aos meus pais Aurélio e Nair pelo amor, incentivo e
carinho e ao meu namorado João pela paciência,
compreensão e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente e principalmente a Deus que sempre esteve comigo, me ajudando, em todas as etapas da vida e assim também em meu doutoramento.

Aos meus pais Aurélio e Nair e a meus irmãos, pelo incentivo e carinho de sempre. Amo muito vocês.

A meu namorado, João Parizi, por acompanhar cada detalhe do meu trabalho mesmo não sendo da área e sempre me apoiar todas as vezes que precisei.

A meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira por sua dedicação e paciência durante a execução deste trabalho. Agradeço também pelo apoio e amizade, que tornou tudo mais fácil, sem você esse trabalho não seria o mesmo.

A meu orientador no exterior Prof. Dr. Fernando Rosário Ortiz por ter proporcionado a oportunidade de realizar o doutorado sanduíche na Universidade do Colorado em Boulder, EUA, além de enriquecer esse trabalho com valiosas discussões.

A Caroline Pereira, grande amiga que conheci ao ingressar no doutorado, amizade que levarei para o resto da vida, Deus sabe o que faz.

A Arlen Lastre-Acosta, minha amiga cubana, que também conheci ao longo do doutoramento, com a qual pude partilhar dúvidas, aprendizados e risadas.

A Christiane Fonseca, amiga e companheira desde o início deste trabalho, obrigada pelas conversas e amizade.

A Simón Mostafa, um presente de Deus nos EUA, além de contribuir muito em minha pesquisa, me ajudou também na adaptação ao novo país.

A Cátia Graça, minha amiga portuguesa, pelo alto astral contagiante.

A Paulo Firmino, por toda sua contribuição, disposição e ajuda na montagem e manutenção dos reatores.

A Maria Elisete Monteiro, secretária do Departamento de Engenharia Química, que sempre me ajudou com as compras de produtos, passagens e inscrições em encontros científicos.

A todos os amigos e familiares que torceram por mim.

À Coordenadoria de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e institucional e ao Programa Ciências sem Fronteiras, processo número 12354/13-9, pelo suporte financeiro durante o doutorado sanduíche no exterior.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

RESUMO

É grande a preocupação quanto à presença de poluentes persistentes (POP) no ambiente aquático, devido ao potencial destes micropoluentes em afetar organismos aquáticos e a saúde humana. Dentre os POP estão os herbicidas atrazina (ATZ) e amicarbazona (AMZ), empregados no controle de ervas daninhas no cultivo de cana-de-açúcar, responsável por grande parte do consumo de herbicidas no país. O conhecimento do destino desses compostos no meio ambiente é essencial para avaliar seus potenciais impactos, embora não haja na literatura estudos detalhados relacionados a esse tema. No presente trabalho, através da combinação de resultados de experimentos realizados em simulador solar empregando matéria orgânica natural isolada, dados da literatura e simulações matemáticas, foi investigado o destino ambiental fotoquímico da AMZ, considerando as características de corpos d'água brasileiros. Analogamente e para fins de comparação, simulou-se o destino ambiental fotoquímico da ATZ com base em informações da literatura. Os resultados das simulações indicaram que a matéria orgânica dissolvida e a profundidade da coluna d'água são as variáveis que mais influenciam na persistência dos dois herbicidas. O tempo de meia-vida pode chegar a aproximadamente 2 meses e 1 ano, para AMZ e ATZ, respectivamente. Assim como é importante o entendimento do destino ambiental dos POP, também é essencial a investigação de processos avançados de oxidação desses poluentes, muitos dos quais são fotoirradiados. Procurando contribuir nesse sentido, neste trabalho estudou-se a fotólise da ATZ sob radiação UV em 254 nm, considerando os efeitos da taxa específica de emissão de fótons e da concentração inicial do herbicida. Procurou-se investigar detalhadamente o papel de espécies reativas de oxigênio (ROS) neste processo, resultados até então não discutidos na literatura. Além disso, os resultados obtidos para ATZ foram comparados aos disponíveis na literatura para AMZ. A degradação dos dois herbicidas diminui com o aumento da concentração inicial dos herbicidas, seguindo decaimento de pseudo primeira-ordem e aumentando com a taxa de emissão de fótons. Os resultados sugerem a formação de produtos persistentes e as ROS foram apontadas como atores importantes durante a degradação fotolítica dos herbicidas.

Palavras-chave: Herbicidas. Atrazina. Amicarbazona. Destino ambiental fotoquímico. Fotólise UV. Degradação fotoiniciada. Degradação fotoinduzida. Espécies reativas de oxigênio.

ABSTRACT

The presence of Persistent Organic Pollutants (POP) in aquatic environment is a subject of great concern, especially due to their capacity to affect not only aquatic organisms but also the human health. Herbicides as atrazine (ATZ) and amicarbazone (AMZ) are also classified as POP and are widely applied to control weeds on sugarcane cultivations, which are responsible for the increased consumption of herbicides in Brazil. The knowledge regarding the fate of these compounds once released into the environment represents an important issue and is also a type of information usually lacking in the available literature. Through the use of results obtained in experiments performed with a solar simulator, literature data, and mathematical simulations, the photochemical destination of AMZ in the environment was studied considering the characteristics of Brazilian surface water bodies. For purposes of comparison, the environmental destination of ATZ was also simulated. The results indicate that the dissolved organic matter and the depth of the water column are the most influential variables in the environmental persistence of these pesticides. Their half-life may extend up to 2 months to a year, for AMZ and ATZ, respectively. Besides the environmental fate, this investigation also aims to shine a light on the degradation of these contaminants in irradiated advanced oxidation processes. Accordingly, ATZ photolysis through the use of UV radiation (254 nm) was studied, whilst taking into consideration both the herbicide initial concentration and the specific photon emission rate. Another important contribution of this study is the investigation of the role of reactive oxygen species (ROS) in photolytic processes, a subject not usually discussed in the literature. In addition, a crossed-reference analysis between the results obtained for ATZ and those available in the literature for AMZ is presented. The degradation of both herbicides diminishes with the increase in their initial concentration and follows a pseudo first-order decay, increasing with the photon emission rate. Moreover, the results indicate that the formation of persistent degradation products does occur and that ROS play a crucial role in photolytic herbicide degradation.

Keywords: Herbicides. Atrazine. Amicarbazone. Photochemical fate. UV photolysis. Photoinduced degradation. Photoinitiated degradation. Reactive oxygen species.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Fórmula estrutural da atrazina	24
Figura 2-	Fórmula estrutural da amicarbazona.....	26
Figura 3-	Foto (a) e diagrama simplificado (b) do simulador solar usado nos experimentos de degradação da AMZ.....	43
Figura 4-	— Espectro de absorção da AMZ em solução aquosa em pH 7,2. Espectro de emissão normalizado da luz emitida pelo simulador solar. (a) 200 a 400 nm. (b) 240 a 400 nm..	48
Figura 5-	Concentração de Fenol em função do tempo de irradiação sob luz solar simulada.....	50
Figura 6-	Gráfico de $\ln([FFA]/[FFA]_0)$ em função do tempo de irradiação sob luz solar simulada.....	51
Figura 7-	Degradação da AMZ sob luz solar simulada em uma matriz aquosa contendo 10 mg L^{-1} de SRNOM.	53
Figura 8-	Efeito das concentrações de nitrito e COD no valor do tempo de meia-vida da AMZ predito pelo modelo APEX para pH 6,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_3^-]=50,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-]=1,1 \times 10^3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e profundidade 2,75 m. (a) Aumento de 300 vezes na concentração de nitrito para os níveis mínimo e máximo de COD e (b) Aumento de 20 vezes na concentração de COD para os níveis mínimo e máximo de nitrito.....	57
Figura 9-	Efeito da profundidade da coluna d'água e da concentração de nitrito no valor do tempo de meia-vida da AMZ predito pelo modelo APEX para pH 6,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_3^-]=50,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-]=1,1 \times 10^3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[\text{COD}]=5,25 \text{ mg L}^{-1}$. (a) Aumento de 300 vezes na concentração de nitrito para os níveis mínimo e máximo de profundidade e (b) Aumento de 10 vezes na profundidade para os níveis mínimo e máximo de nitrito.....	58

- Figura 10- Efeito da profundidade da coluna d'água e da concentração de COD no valor do tempo de meia-vida da AMZ predito pelo modelo APEX para pH 6,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_3^-]=50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-]=1,1 \times 10^3 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[\text{NO}_2^-]=7,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. (a) Aumento de 10 vezes na profundidade para os níveis mínimo e máximo de COD. (b) Aumento de 20 vezes na concentração de COD para os níveis mínimo e máximo de profundidade..... 60
- Figura 11- Efeito das concentrações de bicarbonato e COD no valor do tempo de meia-vida da AMZ predito pelo modelo APEX para pH 8,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_3^-]=50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_2^-]=7,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e profundidade 2,75 m. (a) Aumento de 10 vezes na concentração de bicarbonato para os níveis mínimo e máximo de COD. (b) Aumento de 20 vezes na concentração de COD para os níveis mínimo e máximo de bicarbonato..... 61
- Figura 12- Efeito da profundidade da coluna d'água e da concentração de bicarbonato no valor do tempo de meia vida da AMZ predito pelo modelo APEX para pH 8,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_3^-]=50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_2^-]=7,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[\text{COD}]=5,25 \text{ mg L}^{-1}$. (a) Aumento de 10 vezes na concentração de bicarbonato para os níveis mínimo e máximo de profundidade. (b) Aumento de 10 vezes na profundidade para os níveis mínimo e máximo de bicarbonato..... 62
- Figura 13- Efeito da profundidade da coluna d'água e da concentração de COD no valor do tempo de meia-vida da AMZ predito pelo modelo APEX para pH 8,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_3^-]=50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_2^-]=7,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[\text{HCO}_3^-]=1,1 \times 10^3 \mu\text{mol L}^{-1}$. (a) Aumento de 10 vezes na profundidade para os níveis mínimo e máximo de COD. (b) Aumento de 20 vezes na concentração de COD para os níveis mínimo e máximo de profundidade..... 64

Figura 14-	Efeito das concentrações de nitrito e COD no valor do de meia-vida da ATZ predito pelo modelo APEX para pH 7,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_3^-]=50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-]=1,1 \times 10^2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e profundidade 2,75 m. A (a) Aumento de 20 vezes na concentração de COD para os níveis mínimo e máximo de nitrito e (b) Aumento de 300 vezes na concentração de nitrato para os níveis mínimo e máximo de COD.....	66
Figura 15-	Efeito da concentração de nitrito e da profundidade no valor do tempo de meia-vida da ATZ predito pelo modelo APEX para pH 7,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_3^-]=50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-]=1,1 \times 10^2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[\text{COD}]=5,25 \text{ mg L}^{-1}$. (a) Aumento de 10 vezes na profundidade para os níveis mínimo e máximo de nitrito e (b) Aumento de 300 vezes na concentração de nitrito para os níveis mínimo e máximo de COD.....	68
Figura 16-	Efeito da concentração de COD e da profundidade no valor do tempo de meia-vida da ATZ predito pelo modelo APEX para pH 7,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_2^-]=7,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-]=1,1 \times 10^2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[\text{NO}_3^-]=50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. (a) Aumento de 10 vezes na profundidade para os níveis mínimo e máximo de COD e (b) Aumento de 20 vezes na concentração de COD para os níveis mínimo e máximo de profundidade.....	69
Figura 17-	Diagrama simplificado e foto do equipamento usado nos experimentos de fotólise da ATZ.....	74
Figura 18-	Diagrama simplificado do equipamento usado nos experimentos de investigação do efeito do oxigênio dissolvido na fotólise da ATZ.....	77

Figura 19-	Resultados dos experimentos de degradação da atrazina (ATZ) durante a fotólise para diferentes concentrações iniciais e sob diferentes taxas específicas de emissão de fótons ($\times 3,6 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$; $\blacksquare 1,9 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$; $\blacklozenge 1,1 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$ e $\bullet 8,7 \times 10^{17}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$). (a) e (c) $[ATZ]_0 = 5 \text{ mg } L^{-1}$. (b) e (d) $[ATZ]_0 = 20 \text{ mg } L^{-1}$	80
Figura 20-	Espectro de absorção do herbicida ATZ.....	82
Figura 21-	Relação entre as constantes de pseudo primeira-ordem e a taxa específica de emissão de fótons para diferentes concentrações iniciais nos experimentos de degradação de ATZ por fotólise direta. $\blacklozenge [ATZ]_0 = 5 \text{ mg } L^{-1}$. $\times [ATZ]_0 = 20 \text{ mg } L^{-1}$	82
Figura 22-	Comparação entre concentrações de cloreto medidas e calculadas durante a fotólise da ATZ $[ATZ]_0 = 5 \text{ mg } L^{-1}$ e $E_{P,0} = 3,6 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$. $\bullet [Cl^-]$ medida ; $\blacksquare [Cl^-]$ calculada.....	84
Figura 23-	Mecanismo de degradação fotolítica da atrazina sob radiação UV, proposto por Bianchi <i>et al.</i> (2006).....	85
Figura 24-	Degradação da atrazina (ATZ) durante a fotólise UV, pH 6, $[ATZ]_0 = 5 \text{ mg } L^{-1}$ e $E_{P,0} = 3,6 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$. $\times$ UVC; $\blacklozenge$ UVC + 2-propanol; $\blacksquare$ UVC + NaN_3	87
Figura 25-	Degradação da atrazina (ATZ) durante a fotólise UV, pH 6, $[ATZ]_0 = 5 \text{ mg } L^{-1}$ $\times$ UVC; $\blacksquare$ UVC + solução purgada com nitrogênio; $\bullet$ UVC + solução saturada com oxigênio.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Ocorrência de pesticidas em diferentes ambientes aquáticos.....	22
Tabela 2-	Propriedades físicas e químicas da atrazina.....	24
Tabela 3-	Efeitos observados causados pela exposição à atrazina.....	25
Tabela 4-	Propriedades físicas e químicas da amicarbazona.....	27
Tabela 5-	Método de análise HPLC dos compostos, amicarbazona (AMZ), álcool furfurílico (FFA), ácido para-clorobenzóico (pCBA) e fenol.....	47
Tabela 6-	Características de formação das espécies reativas de oxigênio a partir de SRNOM a 10 mg L^{-1} : concentração em estado estacionário, taxa de formação e rendimento quântico.....	51
Tabela 7-	Intervalo de concentrações das espécies usadas no modelo, baseado em dados reportados nos rios brasileiros (Rio Paraíba do Sul, Rio Paracatu, Rio do Acre, Rio das Antas, Rio Cachoeira).....	55
Tabela 8-	Valores do rendimento quântico da degradação fotoinduzida da ATZ e das constantes cinéticas de segunda ordem da reação entre ATZ e radicais $\cdot\text{OH}$ ($k_{\text{ATZ},\text{HO}\cdot}$) e $^1\text{O}_2$ ($k_{\text{ATZ},^1\text{O}_2}$).....	65
Tabela 9-	Resultados dos experimentos de fotólise da ATZ: k , constante cinética de degradação de pseudo primeira-ordem; $t_{1/2}$, tempo de meia-vida; e porcentagem de remoção de ATZ após 30 minutos de irradiação.....	81
Tabela 10-	Resultados dos ensaios de toxicidade aguda realizados com <i>Daphnia similis</i> . Valores de EC_{50} entre parênteses e intervalo de confiança entre colchetes.....	85

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMZ	Amicarbazona
APEX	<i>Aqueous Photochemistry of Environmentally-Occurring Xenobiotics</i>
ATZ	Atrazina
CEC	<i>Compounds of environmental concern</i>
CEO	Concentração de efeito observado
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
DDT	Dedicloro-difenil-tricloroetano
ETA	Estações de Tratamento de Água
ETE	Estações de Tratamento de Esgoto
FFA	Álcool furfurílico
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	Interval de confiança
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
³ MOD*	Estado Triplete da Matéria Orgânica Dissolvida
MON	Matéria Orgânica Natural
OAA	2-hidroxi-4,6-diamino-1,3,5triazina
OEAT	2-hidroxi-4-etilamino-6-amino-1,3,5triazina
OIAT	2-hidroxi-4-isopropilamino-6-amino-1,3,5triazina
OIET	2-hidroxi-4-acetamido-6-etilamino-1,3,5triazina
pCBA	Ácido para-clorobenzoico
POA	Processos Oxidativos Avançados
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio
SRNOM	Matéria Orgânica Natural Isolada do Rio Suwannee
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

LISTA DE SÍMBOLOS

I_l^0	Radiação espectral incidente
l	Comprimento de onda
$I_{\lambda,i}^a$	Energia radiante absorvida pela espécie i no comprimento de onda l
C_i	Concentração da espécie i na solução irradiada
l	Caminho óptico
α_λ	Coefficiente de atenuação do meio aquoso
$\varepsilon_{\lambda,i}$	Absorção molar da espécie i no comprimento de onda l
$P_{\lambda,P}^a$	Absorção de fótons por P
$\Phi(l)$	Rendimento quântico de formação de P
$-r_P$	Taxa de degradação do poluente P
$k_{P,ROS}$	Constante de segunda ordem de reação entre P e ROS
$E_{P,0}$	Taxa de emissão de fótons
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida
EC_{50}	Concentração efetiva média
$R_{\cdot OH}^f$	Taxa de formação de radicais $\cdot OH$
k_a	Absorção específica da matriz aquosa
F_{OH}	Rendimento quântico de formação de $\cdot OH$
k_X	Constante de reação entre radicais $\cdot OH$ e qualquer espécies X presentes na matriz aquosa
k_d	Constante da taxa de decaimento do ROS para o estado fundamental sem sofrer reação
R_{1O2}^f	Taxa de geração de oxigênio singlete
Φ_{1O2}	Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete
$k_{AMZ,OH}$	Constantes de segunda ordem da reação entre AMZ e o radical $\cdot OH$
$k_{AMZ,1O2}$	Constantes de segunda ordem da reação entre AMZ e oxigênio singlete
$k_{ATZ,OH}$	Constantes de segunda ordem da reação entre ATZ e o radical $\cdot OH$
$k_{ATZ,1O2}$	Constantes de segunda ordem da reação entre ATZ e oxigênio singlete
$\Phi_{deg. fotoind}$	Rendimento quântico da degradação fotoinduzida da ATZ

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	18
OBJETIVOS.....	20
Objetivos Específicos.....	20
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
1. Os Pesticidas como Poluentes.....	21
2 Pesticidas em Estudo.....	24
2.1 <i>Atrazina.....</i>	24
2.2 <i>Amicarbazona.....</i>	26
3. Degradação Fotoquímica de Poluentes.....	28
3.1 <i>Degradação fotoquímica de poluentes em águas superficiais.....</i>	30
3.1.1 <i>Degradação fotoquímica de pesticidas em condições ambientalmente relevantes.....</i>	33
3.2 <i>Degradação fotoquímica de poluentes em processos avançados de tratamento.....</i>	37
 <u>Parte 1: Destino ambiental fotoquímico dos herbicidas amicarbazona e atrazina em águas superficiais</u>	
1.1 INTRODUÇÃO.....	41
1.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
1.2.1 Reagentes.....	42
1.2.2 Equipamentos e Procedimentos.....	42
1.2.2.1 <i>Simulador solar.....</i>	42

1.2.2.2	<i>Determinação do coeficiente de absorção molar da AMZ em solução aquosa.....</i>	43
1.2.2.3	<i>Quantificação da taxa de geração de radicais $\cdot\text{OH}$.....</i>	43
1.2.2.4	<i>Quantificação da taxa de geração de oxigênio singlete.....</i>	44
1.2.2.5	<i>Estudo cinético: radicais hidroxila e oxigênio singlete.....</i>	45
1.2.2.6	<i>Degradação da AMZ na presença de SRNOM.....</i>	46
1.2.2.7	<i>Teste de toxicidade.....</i>	46
1.2.3	Modelo Fotoquímico.....	46
1.2.4	Análises Químicas.....	47
1.2.4.1	<i>Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....</i>	47
1.2.4.2	<i>Carbono orgânico total (COT).....</i>	47
1.2.4.3	<i>Espectrofotometria UV-visível.....</i>	48
1.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
1.3.1	Propriedades de Absorção de Radiação UV-vis pela AMZ.....	49
1.3.2	Geração e ação das espécies reativas de oxigênio (ROS) na degradação da AMZ.....	50
1.3.3	Degradação Fotoquímica da AMZ.....	53
1.3.4	Simulação do Destino Ambiental Fotoquímico dos Herbicidas.....	54
1.3.4.1	<i>Amicarbazona.....</i>	55
1.3.4.2	<i>Atrazina.....</i>	65
1.3.4.3	<i>Comparação dos resultados obtidos nas simulações para amicarbazona e atrazina.....</i>	70

**Parte 2 : Estudo da fotólise-UVC dos herbicidas atrazina e
amicarbazona**

2.1	INTRODUÇÃO	72
2.2	MATERIAIS E MÉTODOS	73
2.2.1	Reagentes	73
2.2.2	Equipamentos e Procedimentos	73
2.2.2.1	<i>Determinação do coeficiente de absorção molar da ATZ em solução aquosa.</i>	73
2.2.2.2	<i>Experimentos de hidrólise</i>	73
2.2.2.3	<i>Experimentos de fotólise</i>	74
2.2.2.4	<i>Caracterização actinométrica da incidência de fótons no reator fotoquímico</i>	75
2.2.2.5	<i>Experimentos de investigação da fotólise</i>	76
2.2.3	Análises Químicas	77
2.2.3.1	<i>Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)</i>	77
2.2.3.2	<i>Cromatografia de íons</i>	78
2.2.3.3	<i>Carbono orgânico total (COT)</i>	78
2.2.3.4	<i>Espectrometria UV-visível</i>	78
2.2.3.5	<i>Bioensaios de toxicidade</i>	78
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
2.3.1	Experimentos de Hidrólise	79
2.3.2	Experimentos de Fotólise	79
2.3.3	Papel das Espécies Reativas de Oxigênio (ROS) na Fotólise da ATZ	86
2.3.4	Comparação com os Resultados Obtidos para a Fotólise da Amicarbazona	88
	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS	92

INTRODUÇÃO

Os poluentes orgânicos persistentes (POP) são identificados como um problema emergente com relação à qualidade de recursos hídricos. Muitos pesticidas têm sido incluídos entre os POP devido a sua resistência aos processos naturais de degradação e, conseqüentemente, à capacidade de permanecer no ambiente por longos períodos de tempo (MCMURRAY *et al.*, 2006).

A busca por alta produtividade estimula a aplicação cada vez maior de pesticidas na agricultura, o que têm preocupado a sociedade, as autoridades e a comunidade científica devido a questões associadas aos riscos à saúde decorrentes da ingestão gradual desses produtos que contaminam a água, o solo e os alimentos (REMUCAL, 2014). Desde 2008, o Brasil ocupa o primeiro lugar no *ranking* mundial de consumo de agrotóxicos; de fato, enquanto nos últimos dez anos o mercado mundial desse setor cresceu 93%, no Brasil esse crescimento foi de 190%, de acordo com dados divulgados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (ROSSI, 2015). O setor sucroalcooleiro é responsável por grande parte do consumo de herbicidas, já que o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo seguido por Estados Unidos, Índia, Tailândia e China (USDA, 2014). O cultivo da cana-de-açúcar no Brasil ocupa aproximadamente 9,7 milhões de hectares (UNICA, 2014); segundo relatório do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), aproximadamente 31% dos herbicidas comercializados no Brasil são empregados no cultivo de cana-de-açúcar (IBGE, 2011).

Neste contexto, herbicidas utilizados no cultivo de cana-de açúcar, como a atrazina (ATZ), o terceiro herbicida mais consumido no Brasil em 2013 (IBAMA, 2014), e o seu substituinte, o herbicida amicarbazona (AMZ), recentemente desenvolvido e introduzido no mercado brasileiro em 2004 (KRÄMER *et al.*, 2012), são alvo de estudo no presente trabalho.

O conhecimento do destino de micropoluentes no meio ambiente é essencial para avaliar seus impactos potenciais. A persistência de compostos orgânicos em águas superficiais depende, entre outros fatores, de sua cinética de transformação devido a processos abióticos e biológicos. A transformação abiótica, como processos fotoinduzidos e/ou fotoiniciados, pode representar as principais vias de remoção de poluentes em águas superficiais, particularmente para compostos que são refratários à degradação biológica (VIONE, 2010). A degradação fotoquímica mediada por radiação solar apresenta um papel importante no destino de compostos emergentes (*compounds of environmental concern*, CEC) em águas naturais

(BOREEN *et al.*, 2004). Por outro lado, não há na literatura estudos detalhados relacionados à investigação do destino ambiental fotoquímico do herbicida AMZ.

Diferentes estudos científicos têm relatado a resistência dos POP aos tratamentos convencionais de água e esgoto (ROSENFELDT e LINDEN, 2004). Tais estudos mostram que as estações de tratamento de água (ETA) e de esgoto (ETE) apenas reduzem parcialmente a concentração dos POP, o que não garante a degradação completa dos mesmos, uma vez que o lodo pode conter concentrações desses poluentes até 1000 vezes superiores às encontradas no efluente que chega às estações (RODRIGUES-SILVA *et al.*, 2014). Sendo assim, os processos oxidativos avançados (POA), que se caracterizam por provocar mudanças na estrutura química dos poluentes, podendo levá-los à completa mineralização (OPPENLÄNDER, 2003), têm sido apontados como uma solução alternativa para a remoção de poluentes persistentes, como os pesticidas.

Neste contexto e em linhas gerais, neste trabalho procurou-se compreender o destino da AMZ e da ATZ em águas superficiais, como resultado de processos fotoinduzidos e fotoiniciados. Foi também estudada a degradação da ATZ por fotólise empregando radiação UV em 254nm. Essas duas linhas-mestras são reportadas neste trabalho em duas partes, como detalhado a seguir.

A Parte 1 apresenta o estudo do destino ambiental fotoquímico da amicarbazona através da combinação de resultados experimentais usando matéria orgânica natural isolada, dados da literatura e simulações matemáticas; é importante ressaltar que não há na literatura trabalhos neste sentido. Nessa parte apresenta-se também o estudo do destino ambiental fotoquímico da atrazina baseado apenas em dados da literatura e simulações matemáticas, considerando as características dos corpos d'águas brasileiros, configurando assim um trabalho igualmente inédito.

Na Parte 2 são discutidos os efeitos da taxa de emissão de fótons e da concentração inicial da ATZ ou AMZ durante a fotólise, além de investigar o papel das espécies reativas de oxigênio (ROS) neste processo. É importante observar que a discussão da fotólise da ATZ será baseada em resultados experimentais obtidos no presente trabalho, enquanto em relação à AMZ a discussão será baseada em dados da literatura. Estes estudos combinados não são encontrados na literatura e, portanto, configuram uma contribuição original.

OBJETIVOS

O presente trabalho tem como proposta o estudo da degradação fotoquímica dos herbicidas amicarbazona (AMZ) e atrazina (ATZ) em solução aquosa, sob luz solar simulada e radiação UV em 254 nm.

Objetivos Específicos

- Investigar a degradação fotoinduzida e fotoiniciada da AMZ sob radiação solar simulada na presença de matéria orgânica isolada, com a finalidade de se compreender o comportamento fotoquímico deste herbicida em sistemas aquosos;
- Discutir as condições que favorecem ou dificultam a fotodegradação da AMZ em corpos d'água naturais, com base em resultados experimentais e simulações matemáticas;
- Discutir as condições que favorecem ou dificultam a fotodegradação da ATZ em corpos d'água naturais, com base em dados da literatura e simulações matemáticas;
- Estudar os efeitos da taxa de emissão de fótons e da concentração inicial da ATZ, durante sua fotodegradação empregando radiação UV em 254 nm;
- Investigar o papel das espécies reativas de oxigênio (ROS) na fotólise da ATZ;
- Discutir os efeitos da taxa de emissão de fótons e da concentração inicial dos herbicidas AMZ e ATZ durante a fotodegradação empregando radiação UV em 254 nm, assim como o papel das ROS neste processo, por meio de dados da literatura e resultados experimentais, respectivamente.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Os Pesticidas como Poluentes

Pesticidas são definidos como qualquer substância ou mistura de substâncias com capacidade de prevenir, destruir ou atenuar qualquer infestação. Os pesticidas podem ser divididos em diferentes classes, de acordo com o organismo a ser combatido: herbicidas, inseticidas, fungicidas, rodenticidas, nematocidas e microbicidas, constituindo os seis grupos majoritários. O uso de pesticidas visa à melhoria da produtividade agrícola e, conseqüentemente, ao aumento do retorno econômico da atividade. Segundo a ANVISA, o Brasil figura, no cenário mundial, como um dos maiores consumidores de pesticidas, com consumo anual médio de aproximadamente um milhão de toneladas (IBAMA, 2014). Uma investigação realizada pelo IBGE concluiu que os pesticidas são a segunda principal fonte de contaminação de água no Brasil, precedida por esgotos domésticos (IBGE, 2012).

Os pesticidas podem chegar a ambientes aquáticos através de águas residuais provenientes do processo de fabricação e formulação industrial de produtos, da agroindústria, que inclui a água resultante da lavagem de equipamentos empregados na aplicação desses produtos e de produtos agrícolas, lavagem de embalagens de agrotóxicos, derramamento devido ao manuseio e disposição inadequados, escoamento superficial etc. A Tabela 1 apresenta concentrações de pesticidas encontrados em diferentes matrizes aquosas.

Tabela 1 - Ocorrência de pesticidas em diferentes ambientes aquáticos.

Matriz	Localização	Monitoramento	Referência
Água superficial	Iracemópolis-SP (Brasil)	ATZ na represa Morro Azul (0,0956 ng L ⁻¹)	OCHI <i>et al.</i> , 2006
	Analândia-SP (Brasil)	ATZ no Rio Corumbataí (2,7 µg L ⁻¹)	ARMAS <i>et al.</i> , 2007
	Ribeirão Preto-SP (Brasil)	Concentração de ATZ até 0,09 µg L ⁻¹ em áreas de recarga do aquífero Guarani	CERDEIRA <i>et al.</i> , 2005
	Campo Verde-MT (Brasil)	ATZ detectada até 9,3 µg L ⁻¹ em áreas rurais e urbanas	NOGUEIRA <i>et al.</i> , 2012
	Lucas do Rio Verde-MT (Brasil)	ATZ detectada até 4,9 µg L ⁻¹ em áreas rurais e urbanas	NOGUEIRA <i>et al.</i> , 2012
Água subterrânea	Ribeirão Preto-SP (Brasil)	ATZ detectada (0,03 µg L ⁻¹)	CERDEIRA <i>et al.</i> , 2005
	Tianguá-CE (Brasil)	ATZ à concentração de até 9,9 µg L ⁻¹	ARRAES <i>et al.</i> , 2008
	Campo Verde-MT (Brasil)	ATZ detectada (18,9 µg L ⁻¹)	NOGUEIRA <i>et al.</i> , 2012
	Jaboticabal-SP (Brasil)	AMZ detectada em 12,5% das amostras coletadas no Aquífero Guarani	SANTOS <i>et al.</i> , 2015
Estação de tratamento de água	Diferentes estados dos EUA	Amostras de água potável coletadas entre 2003 e 2004. ATZ encontrada em concentração média mais elevada (77 ng L ⁻¹)	HLADIK <i>et al.</i> , 2008
Água de lavagem de equipamentos pulverizadores	Áreas diversas	Concentração total de pesticidas estimada em até 100 mg L ⁻¹	BLANCO e MALATO, 2003
Efluente de usinas de reciclagem de embalagens plásticas de pesticidas	Áreas diversas	Concentração total de pesticidas estimada em até 100 mg L ⁻¹	BLANCO e MALATO, 2003
Efluente das indústrias de pesticidas e formuladores	Sudeste do Mediterrâneo	Detectada concentração total de pesticidas em torno de 200 mg L ⁻¹	WEINBERG e TEODOSIU, 2012

Os pesticidas são reconhecidos como poluentes prioritários devido ao seu fácil transporte no meio ambiente, bem como ao seu potencial de ameaçar seriamente o ambiente aquático e a saúde humana, podendo causar efeitos adversos ao sistema nervoso central e periférico, apresentar ação imunodepressora ou ação cancerígena (HINCAPIÉ *et al.*, 2005; CALDAS e SOUZA, 2000). Vários estudos avaliaram os potenciais impactos destes compostos sobre a saúde humana (GILDEN *et al.*, 2010). Alguns pesticidas podem sofrer

bioacumulação em diferentes níveis tróficos, acumulando-se na gordura de peixes ou ainda em aves e outros animais terrestres, bem como no leite de vacas que utilizam a água de córregos contaminados e, principalmente, em organismos do topo da cadeia trófica, onde o ser humano está inserido (CORBI *et al.*, 2006). De fato, pesquisa realizada pelo Centro de Controle e Prevenção de Doenças (CDC) dos EUA indicou que 50 pesticidas foram detectados no organismo de uma amostra representativa da população norte-americana, entre os quais a atrazina, detectada na urina de fazendeiros em sua forma metabolizada em concentrações de até $14,2 \mu\text{g L}^{-1}$. Também foi detectada a presença de dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) em seus organismos em 2005, apesar deste pesticida ter sido banido nos EUA em 1972 (GILDEN *et al.*, 2010).

Devido à persistência no meio ambiente e à periculosidade à saúde humana, agências de proteção ambiental da Europa, EUA e o Ministério da Saúde e o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) no Brasil têm estabelecido valores máximos permitidos para os pesticidas em água para o consumo humano.

2. Pesticidas em Estudo

2.1 Atrazina

A atrazina (ATZ), 1-cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazina (Figura 1), é um dos herbicidas mais comumente empregados no mundo (HLELI *et al.*, 2006). Por exemplo, aproximadamente 28 mil toneladas deste herbicida foram consumidos no Brasil em 2013 (IBGE, 2014). Este pesticida é utilizado no controle pré- e pós-emergente de ervas de folhas largas, principalmente nas culturas de milho, cana-de-açúcar e soja (GONZÁLES-BARREIRO *et al.*, 2006).

Figura 1 -Fórmula estrutural da atrazina.

Devido à solubilidade relativamente alta em água (33 mg L⁻¹ a 20 °C) (LIN e CHU, 2011), a atrazina pode facilmente alcançar o ambiente aquático e ser transportada para águas subterrâneas ou superficiais (CHEN *et al.*, 2009). Este herbicida é mais frequentemente detectado em águas subterrâneas e superficiais do que qualquer outro herbicida, em diferentes países (TA *et al.*, 2006). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físicas e químicas da atrazina.

Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas da atrazina (PEREIRA, 2011).

Massa molar	215,7 g mol⁻¹
Massa específica	1,23 g mL ⁻¹
Aspecto físico	cristais brancos
Ponto de fusão	176 °C
Pressão de vapor	2,9×10 ⁻⁷ mmHg (25 °C)
Solubilidade em água (20 °C)	33 mg L ⁻¹ (pH 7)
Coefficiente de partição octanol-água (20 °C)	log K _{ow} 2,7

A atrazina é classificada como um possível carcinogênico pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). A Tabela 3 apresenta efeitos observados pela ação da ATZ em diferentes organismos.

Tabela 3- Efeitos observados causados pela exposição à atrazina.	
Efeitos observados	Autores
Mudanças comportamentais (preferência por habitat escuro) em peixes expostos a 5 µg L ⁻¹ de ATZ	STEINBERG <i>et al.</i> , 1995
Efeitos neuroendócrinos em mexilhões	ZUPAN e KALAFATIC, 2003
Efeitos neuroendócrinos em peixes	TILLIT <i>et al.</i> , 2010
Exposição à ATZ causou degeneração de células do cérebro e prejudicou a atividade renal em peixes	XING <i>et al.</i> , 2012
Peixes machos da espécie <i>Poecilia reticulada</i> apresentaram alterações em sinais de acasalamento como, menores áreas de manchas ornamentais e menor agressividade	SHENOY <i>et al.</i> , 2012
Estresse das brânquias de peixes da espécie <i>Prochilodus lineatus</i>	PAULINO <i>et al.</i> , 2012
Altas taxas de nascimentos prematuros, no estado de Iowa (EUA), associadas ao consumo de água contaminada com ATZ por mulheres de uma comunidade	MUNGER <i>et al.</i> , 1997
Efeitos neurológicos e reprodutivos em humanos	GILDEN <i>et al.</i> , 2010
Desregulação no ciclo menstrual	CRAGIN <i>et al.</i> , 2011
Redução na qualidade do sêmen	HASE <i>et al.</i> , 2008

É, portanto, preocupante que a ATZ seja detectada em muitos rios e reservatórios d'água no Brasil e no mundo (CURINI *et al.*, 2000; CARABIAS-MARTÍNEZ, 2006). Alguns países estabeleceram limites máximos de atrazina na água para consumo humano, como por

exemplo, $2 \mu\text{g L}^{-1}$ no Brasil (Portaria 518 do Ministério da Saúde, 2004), $3 \mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA (USEPA, 2003) e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ em países da União Europeia (Diretriz 98/83/CE).

2.2 Amicarbazona

O herbicida amicarbazona, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2$ (Figura 2), foi desenvolvido para substituir um largo espectro de controladores de ervas daninhas, incluindo a atrazina, sendo produzido e comercializado exclusivamente pela *Arysta Life Science* (KRÄMER *et al.*, 2012).

Figura 2 - Fórmula estrutural da amicarbazona.

A AMZ pertence ao grupo químico de triazolinonas, apresenta elevada solubilidade em água ($4,6 \text{ g L}^{-1}$ em pH 4,9) e é considerado recalcitrante. Dessa forma, pode apresentar risco para animais e seres humanos, bem como para o meio ambiente (PEIXOTO e TEIXEIRA, 2014). POSSAMAI *et al.* (2013) identificaram efeitos inibitórios da AMZ no crescimento de pepinos (*Cucumis sativus*, empregado como bioindicador) em solos argilosos e arenosos, após 100 e 51 dias de aplicação do herbicida, respectivamente, o que sugere a persistência da AMZ nos solos. Esses autores mostraram que a lixiviação do herbicida é favorecida em solos arenosos, devido à elevada solubilidade da AMZ em água. A Tabela 4 apresenta algumas propriedades físicas e químicas da amicarbazona.

Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas da amicarbazona (PEIXOTO, 2013).

Massa molar	241,3 g mol⁻¹		
Massa específica	1,12 g mL ⁻¹		
Aspecto físico	cristais brancos		
Ponto de fusão	137,5 °C		
Pressão de vapor	9,7×10 ⁻⁹ mmHg (20 °C)		
	2,2×10 ⁻⁸ mmHg (25 °C)		
Solubilidade em água (20 °C)	4,6 g L ⁻¹ (pH4-9)		
Coefficiente de partição octanol-água(20 °C)	pH=	4	7
	Log K _{ow}	1,18	1,23

SANTOS *et al.* (2015) detectaram a presença da amicarbazona em água subterrânea da região de Jaboticabal (SP) (Tabela 1). Devido ao desenvolvimento recente da AMZ, ainda não são estabelecidos limites máximos permitidos desse herbicida em água para consumo humano e não existem na literatura estudos relacionados a seus efeitos tóxicos.

3. Degradação Fotoquímica de Poluentes

A fotoquímica estuda as reações que ocorrem a partir de estados eletrônicos excitados de moléculas, como resultado da interação com a radiação UV-visível. Envolve a interpretação mecanística da formação de fotoprodutos, bem como sua caracterização e identificação (ROHATGI-MUKHERJEE, 2006). Para que uma reação fotoquímica ocorra é necessário que uma molécula absorva radiação em um comprimento de onda adequado. Uma importante questão nos processos fotoquímicos é a competição entre diferentes espécies absorvedoras pelos fótons incidentes. Quando um meio reacional é irradiado, uma porção da radiação espectral incidente (I_{λ}^0) é absorvida. A absorção da radiação por um constituinte particular em um meio reacional constituído por i espécies absorvedoras é regida pela Lei de Beer-Lambert (OPPENLÄNDER, 2003), como mostra a equação (1).

$$I_{\lambda,i}^a = \frac{\varepsilon_{\lambda,i}}{(\alpha_{\lambda} + \varepsilon_{\lambda,i}C_i)} I_{\lambda}^0 (1 - 10^{-(\alpha_{\lambda} + \varepsilon_{\lambda,i}C_i)l}) \quad (1)$$

Em que $I_{\lambda,i}^a$ é a energia radiante absorvida pela espécie i no comprimento de onda λ ; C_i é a concentração da espécie i na solução irradiada; l é o caminho óptico; α_{λ} é o coeficiente de atenuação do meio aquoso e $\varepsilon_{\lambda,i}$ é a absorção molar da espécie i .

Uma vez absorvida radiação UV ou UV-visível, é gerado o estado excitado da molécula, que posteriormente poderá sofrer uma transformação química até formar um produto estável ou se tornar um reagente químico intermediário capaz de iniciar reações térmicas (BRAUN *et al.*, 1991). Alternativamente, a molécula no estado excitado pode simplesmente dissipar a energia absorvida por processos fotofísicos de desativação, sem sofrer reações. Dois tipos de processos fotofísicos permitem a dissipação de energia do estado excitado da molécula, são eles os processos não radiativos (perda de energia por acoplamento vibracional, conversão interna entre sistemas de mesma multiplicidade e cruzamento entre sistemas de multiplicidade diferente) e os processos radiativos (fluorescência e fosforescência) (BRAUN *et al.*, 1991).

As etapas mais comuns nas reações químicas iniciadas a partir de uma molécula no estado excitado correspondem às reações dadas pelas equações (2) a (7) (PARSONS, 2005).

O estado eletronicamente excitado AB^* gerado a partir de absorção de radiação UV ou UV-visível. A clivagem homolítica de ligações químicas (equação 3) corresponde ao passo predominante da reação. Quando os radicais escapam do invólucro de solvente (*solvent cage*), podem envolver-se em reações de oxidação/redução, enquanto a recombinação dos radicais primários (equação 4) tem alta probabilidade de ocorrer. Cisões heterolíticas (equação 5) também são observadas. A transferência de elétrons ou de energia para moléculas de oxigênio (3O_2) dissolvido é possível. A transferência de energia para 3O_2 pode ocorrer a partir do estado tripleto, estado excitado de duração mais longa, se a energia do estado tripleto da molécula AB^* for maior ou igual à energia necessária para a excitação do estado fundamental (3O_2) para o estado excitado (1O_2) ($94,2 \text{ KJ mol}^{-1}$) (BRAUN *et al.*, 1991). Muitas espécies reativas de oxigênio (ROS), tais como o ânion radical superóxido (equação 6) e oxigênio singleto (equação 7) são geradas (PARSONS, 2005).

Portanto, a degradação fotoquímica de poluentes em matrizes aquosas pode se dar pela fotólise direta, em que os poluentes orgânicos podem ser degradados a partir da absorção de radiação UV-visível (degradação fotoinduzida); neste caso, a taxa de degradação de um poluente P dependerá da absorção de fótons ($P_{\lambda,P}^a$) e do rendimento quântico ($\Phi(\lambda)$), como apresentado pela equação (8) (PARSONS, 2005).

$$-r_P = \Phi(\lambda)P_{\lambda,P}^a \quad (8)$$

Outra via fotoquímica de degradação de poluentes é a fotólise indireta, em que espécies oxidantes, como por exemplo espécies reativas de oxigênio (ROS) presentes no meio reacional, são responsáveis pela degradação dos contaminantes (degradação fotoiniciada).

Neste caso, a taxa de degradação de um poluente P depende da reatividade de P com as ROS, da concentração das espécies reativas de oxigênio no meio [ROS] e da concentração do poluente [P], como indicado pela equação (9).

$$-r_P = \Sigma (k_{P,ROS}[P][ROS]) \quad (9)$$

A taxa total de fotodegradação de P é dada pela soma da degradação fotoinduzida e degradação fotoiniciada:

$$-r_P = \Phi(\lambda)P_{\lambda,P}^a + \Sigma (k_{P,ROS}[P][ROS]) \quad (10)$$

A degradação fotoquímica de poluentes pode ser observada em águas superficiais irradiadas pela luz solar e também é utilizada em processos de tratamento, a exemplo dos POA fotoirradiados.

3.1 Degradação fotoquímica de poluentes em águas superficiais

Os processos fotoquímicos representam um caminho importante na transformação de contaminantes pouco biodegradáveis em águas superficiais, tais como pesticidas, alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, fármacos e seus intermediários de degradação (VIONE *et al.*, 2010). Em águas naturais, poluentes químicos podem ser degradados pela absorção direta de luz solar, que só é eficaz quando o espectro de absorção do contaminante se sobrepõe ao espectro de emissão solar e quando o rendimento quântico do processo fotolítico é razoavelmente elevado (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003).

Outra via de degradação fotoquímica de poluentes em águas superficiais são as reações entre os poluentes e as espécies reativas de oxigênio (ROS), formadas a partir da absorção de luz por espécies químicas presentes, como as que compõem a matéria orgânica dissolvida (MOD), nitrato, nitrito, entre outras. Espécies reativas intermediárias, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e o estado tripleto da matéria orgânica ($^3\text{MOD}^*$) estão envolvidas em reações de transformação de contaminantes, em maior ou menor extensão, dependendo da composição química da água e da reatividade do poluente frente a tais espécies (VIONE *et al.*, 2010).

Radical $\cdot\text{OH}$

O radical $\cdot\text{OH}$ é a espécie reativa com maior capacidade oxidante (2,8 V EPH) presente em águas superficiais e é formado principalmente a partir da fotólise de nitrito, nitrato e pela irradiação da MOD (VIONE *et al.*, 2010).

A fotólise do nitrato pode levar à formação de nitrito e oxigênio (equação 11) e também resulta em uma série de reações que levam à formação do radical hidroxila (equações 13 e 14). A fotólise do nitrito resulta na formação dos ânions monóxido de nitrogênio e radical óxido (equação 12) e, conseqüentemente, também irá formar radicais hidroxila (equação 14). A recombinação do radical $\cdot\text{NO}_2$ levará à formação de nitrato e nitrito (equação 15).

O rendimento quântico de formação de radicais hidroxila a partir da irradiação de íons nitrato está entre $(9,2-17) \times 10^{-3}$ para $\lambda > 290$ nm, enquanto o rendimento quântico de formação de $\cdot\text{OH}$ pela irradiação de nitrito diminui com aumento de λ , estando tipicamente no intervalo 0,07-0,025 entre 292 e 430 nm (HELZ *et al.*, 2000).

Outra via de formação de radicais $\cdot\text{OH}$ é a irradiação da MOD; o mecanismo exato de fotoprodução de $\cdot\text{OH}$ pela MOD é, porém, ainda pouco conhecido, mas poderia envolver a oxidação da água pelo estado tripleto da matéria orgânica (equação 17) (Vione *et al.*, 2010).

A concentração de radicais $\cdot\text{OH}$ em águas naturais depende do balanço entre as taxas de formação e de consumo desta espécie por sequestradores naturais. Os principais sequestradores de radicais $\cdot\text{OH}$ em águas naturais são a MOD e os íons nitrito (equação 18), carbonato (equação 19) e bicarbonato (equação 20) (HOIGNÉ, 1990).

A concentração de radicais hidroxila encontrada em águas naturais é geralmente descrita em torno de 10^{-17} a 10^{-15} (LARSON e ZEPP, 1988; VIONE *et al.*, 2006; PASSANANTI *et al.*, 2014).

Oxigênio singlete

O oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) pode ser gerado por transferência de energia entre o estado triplete da matéria orgânica $^3\text{MOD}^*$ e o oxigênio ($^3\text{O}_2$) (equação 21). Apenas uma fração do oxigênio singlete gerado reagirá com os poluentes; a maior parte desta espécie reativa voltará para o estado fundamental $^3\text{O}_2$ devido ao *quenching* por moléculas de água, reação dada pela equação 22, com constante cinética de reação de pseudo primeira-ordem igual a $k_{1\text{O}_2}=2,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (STUMM e MORGAN, 1995).

O oxigênio singlete é normalmente encontrado em águas superficiais em concentrações da ordem de 10^{-14} a $10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ (CAWLEY *et al.*, 2015).

Estado triplete da matéria orgânica

O estado triplete da matéria orgânica ($^3\text{MOD}^*$) é formado pela absorção direta de fótons pela matéria orgânica dissolvida (reação dada pela equação 23), enquanto a principal

fonte de desativação é a reação com O₂ dissolvido (equação 21), que ocorre com constante cinética de pseudo primeira-ordem igual $k_{3\text{MOD}^*}=5\times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (DE LAURENTIIS *et al.*, 2013).

Analogamente às outras espécies reativas, sua concentração no meio resulta do balanço entre a taxa de formação, neste caso absorção de radiação pela MOD, e pelo consumo por processos naturais. Esta espécie reativa é encontrada em águas superficiais em concentrações da ordem de $10^{-16} \text{ mol L}^{-1}$ (ZENG e ARNOLD, 2012).

3.1.1 Degradação fotoquímica de pesticidas em condições ambientalmente relevantes

Muitos autores têm se dedicado ao estudo da degradação fotoquímica de pesticidas em solução aquosa em condições ambientalmente relevantes. Encontram-se na literatura estudos que se dedicam a investigar a fotólise de poluentes em comprimentos de onda superiores a 290 nm.

LIN e CHU (2011) mostraram, por meio de experimentos realizados sob luz solar natural, que a fotólise direta da ATZ é influenciada pelo pH e pela concentração inicial do pesticida. Os autores mostraram que experimentos realizados em pH 2 e concentração inicial de ATZ igual a $6,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ apresentaram taxa de degradação deste herbicida em média 1,75 vezes maior que a observada em pH 2 e concentração inicial de ATZ $13,9 \mu\text{mol L}^{-1}$, revelando que a taxa de degradação de ATZ por fotólise sob luz solar é inversamente proporcional à concentração inicial deste herbicida. Os autores observaram também que esta diferença na taxa de degradação por fotólise com a concentração inicial do herbicida diminui com o aumento do pH. Experimentos realizados por LIN e CHU (2011) em um reator fotoquímico com radiação UV em 300 nm revelaram que a constante específica de velocidade de reação da fotólise da ATZ aumenta com o aumento do pH do meio, apresentado valores iguais a 0,8; 1,14; 1,21 e $1,29 \text{ h}^{-1}$ para os valores de pH 2; 3; 4 e 12, respectivamente.

Outros estudos se dedicam a investigar a fotólise da ATZ na presença de MOD. GARBIN *et al.* (2007) relataram, após investigarem a influência das substâncias húmicas na fotólise dos pesticidas atrazina, imazaquim e iprodione, sob luz visível (280-480 nm), que a presença destas substâncias apresenta efeito positivo na fotodegradação destes pesticidas até um limite de concentração; no caso da ATZ, o limite de substâncias húmicas é 30 mg L^{-1} . Os

autores afirmam que a presença de substâncias húmicas pode surtir efeito fotocatalítico e também efeito competitivo com a fotólise direta dos pesticidas; neste caso, torna-se predominante em concentrações elevadas de substâncias húmicas.

LIN e CHU (2011) concluíram que o efeito de ácidos húmicos na fotólise da ATZ sob radiação UV em 300 nm é positivo até o limite de 10 mg L⁻¹ destes ácidos, mostrando que o valor da constante de velocidade da reação de pseudo primeira-ordem aumenta de 0,8 para 0,9 h⁻¹ com a adição de ácidos húmicos no meio reacional a uma concentração igual a 10 mg L⁻¹, porém o valor diminui para 0,6; 0,35 e 0,2 h⁻¹, com adição de ácidos húmicos em concentrações iguais a 20, 50 e 100 mg L⁻¹, respectivamente. Os autores sugerem que em baixa concentração os ácidos húmicos podem atuar como precursores de radicais em sistemas irradiados, porém em altas concentrações estes ácidos podem apresentar efeito de sequestradores de radicais, além de atenuarem a radiação, diminuindo a taxa de degradação fotoinduzida da ATZ.

ZENG *et al.* (2002) investigaram a influência de ácidos húmicos na fotodegradação da ATZ sob radiação solar natural. Os autores mostraram que a fotodegradação da ATZ aumenta com o aumento da concentração de ácidos húmicos, apresentando porcentagens de remoção de 15, 20 e 30% com adição de 60, 120 e 240 mg L⁻¹ desses compostos.

Também são encontrados na literatura trabalhos que utilizam águas naturais de rios, de lagos e do mar para avaliar a fotodegradação de pesticidas no ambiente. EVGENIDOU e FYTIANOS (2002) estudaram a degradação de três triazinas (atrazina, simazina e prometrina), em águas naturais provenientes do Rio Axios e do Lago Volvi (norte da Grécia), sob radiação UV acima de 290 nm, em um reator UV equipado com lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio (Philips HPK 125 W). Os autores mostraram que, nestas condições, a degradação destes contaminantes segue cinética de primeira ordem (k) e também observaram aumento da velocidade de degradação da ATZ em água lacustre ($k=9,6 \times 10^2$ h⁻¹) e fluvial ($k=10,5 \times 10^2$ h⁻¹), se comparada à observada em água destilada ($k=8,4 \times 10^2$ h⁻¹), evidenciando a importância da degradação fotoinduzida. Segundo os autores, maiores velocidades de degradação de ATZ foram obtidas em experimentos realizados com água fluvial devido ao fato desta possuir menor concentração de COT (4,5 mg L⁻¹) se comparada à água lacustre (13,6 mg L⁻¹), sendo assim submetida a menor efeito de filtro promovido pelo material orgânico em suspensão.

São observadas grandes diferenças entre os valores das constantes de pseudo primeira-ordem de reação obtidos por LIN e CHU (2011) e os valores obtidos por EVGENIDOU e FYTIANOS (2002), que podem ser atribuídas à diferença entre as condições experimentais.

Por exemplo, enquanto LIN e CHU (2011) utilizaram radiação UV em 300 nm, EVGENIDOU e FYTIANOS (2002) utilizaram um reator equipado com lâmpada de média pressão emitindo acima de 290 nm; além disso, provavelmente tenham existido diferenças nos valores das potências e das irradiâncias (valores não relatados por LIN e CHU, 2011).

LIN *et al.* (1999) mostraram, através de análises de toxicidade utilizando a bactéria marinha luminescente *Vibrio fischeri*, que após irradiação solar simulada a toxicidade de amostras de água do mar contendo o herbicida ATZ foi menor do que a toxicidade de amostras em água destilada e águas de rios submetidas à radiação UV nas mesmas condições. Os autores sugerem que isto se deve às amostras de água do mar apresentarem maior concentração de MOD ($1,65 \text{ mg L}^{-1}$) se comparadas à água fluvial ($0,03 \text{ mg L}^{-1}$), uma vez que a MOD pode apresentar ação fotossensibilizadora, aumentando a taxa de degradação da ATZ.

NAVARRO *et al.* (2004) estudaram a fotodegradação da ATZ e de outras triazinas (terbutilazina, simazina e prometrina) sob luz solar natural em água de rio, mar e subterrânea coletadas em Murcia (Espanha); os autores mostraram que a fotodegradação da ATZ é favorecida em água do mar com tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de 79 dias, enquanto a persistência deste herbicida é maior em água de rio e subterrânea, apresentando $t_{1/2}$ iguais a 105 e 102 dias, respectivamente. Os autores afirmam que isto se deve provavelmente à altas concentrações de substâncias húmicas contidas em água do mar contribuírem para o processo de degradação devido à fotossensibilização.

Existem também alguns estudos que utilizam diferentes compostos como fontes de espécies reativas intermediárias para avaliar a degradação fotoinduzida de atrazina. Por exemplo, SHARPLESS *et al.* (2003) mostraram, através de experimentos realizados com lâmpada de vapor mercúrio de média pressão com emissão entre 200 e 300 nm, que a presença de íons nitrato ($0,7\text{-}7 \text{ mg L}^{-1}$) aumenta a taxa de fotólise inicial da ATZ, devido à formação de radicais hidroxila. Após certo tempo de irradiação, a taxa de degradação da ATZ diminuiu o que, segundo os autores, se deve ao sequestro dos radicais $\cdot\text{OH}$ pelo nitrito formado a partir da fotólise do nitrato.

Finalmente, são também encontrados na literatura estudos mais completos que investigaram a degradação fotoinduzida e fotoinduzida de atrazina em soluções irradiadas em comprimentos de onda superiores a 290 nm. LAM *et al.* (2003) desenvolveram uma abordagem para levar em conta a fotólise do fármaco ciprofloxacina e dos pesticidas atrazina, bensulfuron metilo, ácido clofibrico, fluometuron e hexazinona. Usando simulador solar e variando as concentrações de bicarbonato ($0,8$ ou 5 mmol L^{-1}), MOD ($0,7$; 7 ou 67 mg L^{-1}) e

nitrito (8; 81 ou 806 $\mu\text{mol L}^{-1}$), além do pH (5,5; 7,9; 8; 8,2; 9,9 ou 10), totalizando 17 diferentes composições do meio reacional, os autores concluíram que a taxa de fotodegradação da ATZ foi proporcional à concentração de nitrito e inversamente proporcional à concentração de bicarbonato. Os autores também mostraram que o efeito da concentração da MOD na persistência da ATZ foi dependente da concentração de nitrito presente na matriz aquosa; em experimentos com baixas concentrações de nitrito (8 $\mu\text{mol L}^{-1}$) o aumento da concentração de MOD de 0,7 para 67 mg L^{-1} resultou em diminuição no tempo de meia-vida da ATZ de 180 para 106 dias, enquanto em experimentos realizados em soluções contendo altas concentrações de nitrito (806 $\mu\text{mol L}^{-1}$), o aumento da concentração de MOD de 0,7 para 67 mg L^{-1} resultou em aumento no tempo de meia-vida da ATZ de 40 para 97 dias. Finalmente, quando a concentração de nitrito estava no nível médio estudado (81 $\mu\text{mol L}^{-1}$), o aumento na concentração de MOD não resultou em mudanças significativas na persistência da ATZ (125 e 113 dias).

ZENG e ARNOLD (2012) estudaram a fotodegradação de 16 pesticidas, incluindo a ATZ, em águas de lagos da Dakota do Norte (EUA) sob radiação solar simulada, por meio de medidas de concentração de espécies reativas ($^1\text{O}_2$, $^{\bullet}\text{OH}$, $^3\text{DOM}^*$) e determinação das constantes cinéticas de segunda ordem entre os pesticidas e essas espécies. Os autores relataram que a degradação da atrazina é favorecida ou não pela presença de matéria orgânica dependendo de sua concentração e que a reação dominante de degradação deste herbicida é sua interação com os estados triplete da matéria orgânica, representando 60% da degradação fotoquímica deste herbicida.

MARCHETTI *et al.* (2013) utilizaram um modelo matemático para determinar a persistência da ATZ em águas superficiais em função de características do corpo d'água, como concentração de espécies químicas, profundidade e características de reatividade da ATZ com as espécies reativas intermediárias. Mostraram como o tempo de meia-vida da ATZ varia com as concentrações de MOD e nitrito, e concluíram que o aumento da concentração de nitrito (0,2 para 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$) resulta em aumento na taxa de fotodegradação da ATZ apenas no nível máximo de MOD estudado (5 mg L^{-1}) e também concluíram que a fotodegradação se torna mais lenta com o aumento da concentração de MOD.

No presente trabalho serão apresentadas e comentadas simulações do destino ambiental da ATZ considerando a degradação fotoinduzida e fotoiniciada, por meio de dados da literatura a respeito das constantes de segunda ordem de reação entre este herbicida e as espécies reativas $^{\bullet}\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$ e o rendimento quântico da fotólise. São levadas em

consideração, nestas simulações, características de corpos d'água brasileiros, abordagem não encontrada na literatura, configurando assim uma contribuição inédita deste trabalho.

Por sua vez, não se verificam na literatura estudos sobre o destino ambiental da AMZ uma vez lançada em águas superficiais. Estudos dessa natureza, como o conduzido no presente trabalho, são de fundamental importância, já que se trata de um substituinte da ATZ, cuja persistência em ambientes aquáticos naturais ainda não foi estudada.

3.2 Degradação fotoquímica de poluentes em processos avançados de tratamento

Processos de tratamento são aplicados a fontes pontuais, como estações de tratamento de água, de esgoto ou de efluentes industriais. Diferentes pesquisas científicas têm relatado que os processos existentes em estações de tratamento de efluentes (ETE) apresentam capacidade de reduzir apenas parcialmente a concentração de POP, entre os quais pesticidas. Entretanto, isso não garante a degradação dos mesmos, uma vez que o lodo pode conter elevada concentração desses poluentes adsorvidos (RODRIGUES-SILVA *et al.*, 2014). Sendo assim, os processos oxidativos avançados (POA) têm sido propostos como tecnologias eficientes para o tratamento de sistemas aquosos contaminados por POP. A inclusão de etapas de polimento de efluentes pré-tratados em ETE, através da implementação de tecnologias avançadas adicionais, antes da descarga no meio ambiente, tem surgido como uma prática para remoção de micropoluentes ou ao menos para sua transformação em compostos menos tóxicos (RIBEIRO *et al.*, 2015).

Os POA envolvem reações de degradação fotoquímica similares às que ocorrem em águas superficiais, sendo baseados na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécies altamente reativas, pouco seletivas e com elevada capacidade de oxidação (OPPENLÄNDER, 2003). Estes radicais podem ser obtidos a partir do uso de diferentes sistemas, com ou sem o uso da radiação UV-visível. Exemplos de POA fotoirradiados são $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV e foto-Fenton. Alguns desses processos são especialmente úteis como pré-tratamento a tratamentos biológicos para contaminantes resistentes à biodegradação ou como processo de pós-tratamento. Por outro lado, a fotólise promovida por radiação UV é um importante processo presente em POA fotoirradiados e que eventualmente pode ser utilizada isoladamente como processo de tratamento ou esterilização de efluentes tratados. No entanto, na maioria das vezes o desempenho da fotólise UV isoladamente, em processos de tratamento de água e efluentes, é limitado pela baixa absorção de fótons e/ou pelo baixo rendimento quântico. Entretanto, existem casos em que o contaminante absorve significativamente radiação UV,

tornando eficiente o processo de fotólise (PARSONS, 2005). Nesse contexto, são encontrados na literatura diferentes trabalhos dedicados a estudar a fotólise UV da ATZ em 254nm.

AZENHA *et al.* (2003) estudaram a fotodegradação dos pesticidas atrazina, atraton e ametrin, além do principal produto de degradação da ATZ (2-hidroxiatrazina) em solução aquosa sob irradiação UV em 254 nm. A degradação da ATZ seguiu decaimento de pseudo primeira-ordem, com constante cinética igual a $8,3 \text{ h}^{-1}$. Os autores observaram diminuição do pH com o tempo de irradiação. A taxa de formação da 2-hidroxiatrazina durante a degradação da ATZ foi menor que a taxa inicial de decaimento da ATZ, sugerindo uma possível rota de degradação paralela à rota de formação deste intermediário. Os autores concluíram também que entre os pesticidas estudados a ATZ apresenta maior foto-reatividade.

BIANCHI *et al.* (2006) compararam diferentes processos oxidativos, sonólise, ozonização, fotólise UV em 254 nm e fotocatalise na presença de TiO_2 , para degradação da ATZ. Os autores mostraram que a fotólise UV em 254 nm induz a decomposição bastante rápida da ATZ, com rápida descloração seguida por lenta dealquilação. Os autores atribuíram o processo de descloração à absorção direta da radiação UV em 254nm e a dealquilação à reação com radicais $\cdot\text{OH}$; de fato, durante a ozonização (na ausência de radiação UV) e durante a fotocatalise a 315-400 nm, o principal caminho de degradação da ATZ é a dealquilação. Finalmente, os autores concluíram que a associação entre a fotólise UV em 254 nm e a ozonização resultou em maiores taxas de remoção de COT.

Por meio de espectrometria de massas, CHEN *et al.* (2009) investigaram os intermediários de degradação da ATZ formados durante a fotólise UV em 254 nm e propuseram rotas de degradação deste herbicida. Utilizando um reator fotoquímico equipado com lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio de 8 W e irradiância $0,96 \text{ mW cm}^{-2}$, os autores obtiveram remoção de ATZ de 70% após 30 minutos de tratamento, seguindo decaimento de primeira ordem, com constante cinética de degradação igual a $2,4 \text{ h}^{-1}$. Os autores concluíram que a degradação da ATZ ocorre principalmente pela perda do cloro e pela perda do grupo amino da molécula do herbicida.

PROSEN e ZUPANCIC-KRALJ (2005) estudaram a fotólise UV da ATZ em 254 nm na presença de ácidos húmicos (300 mg L^{-1}). Os autores mostraram que esses ácidos tornaram mais lenta a degradação da ATZ e podem alterar o mecanismo de degradação, pois ao ser submetido à radiação a 254 nm são capazes de gerar oxigênio singlete e radicais hidroxila que favorecem a dealquilação da ATZ.

HISKIA *et al.* (2001) compararam a fotólise UV em 254 nm e a sonólise (850 kHz) da ATZ, revelando que a degradação da ATZ por estes processos geram os mesmos intermediários: deisopropilatrazina, desetilatrazina, hidroxiatrazina, amelina e amelida.

KHAN *et al.* (2014) investigaram a degradação da atrazina sob radiação UV em 254 nm ou combinada com peróxido de hidrogênio, persulfato (PS) ou peroximonosulfato (PMS). O processo mais eficiente entre os estudados foi UV/PS. Os autores mostraram também que o pH não influenciou a velocidade de degradação da ATZ durante a fotólise UV em pH na faixa de 3 a 11, apresentando valores de constantes de pseudo primeira-ordem iguais a $7,59 \times 10^{-4}$; $7,73 \times 10^{-4}$ e $6,72 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ em pH 3; 5,7 e 11, respectivamente.

SANCHES *et al.* (2010) reportaram a eficiência da fotólise e de outros POA (UV/H₂O₂ e UV/ TiO₂) na degradação da ATZ e de outros pesticidas, em água ultra pura, água superficial e água subterrânea. Os autores concluíram que a degradação da ATZ em todos os processos estudados segue decaimento de pseudo primeira-ordem, sendo que as constantes cinéticas de degradação observadas nos experimentos em água superficial ($8,51 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$) e subterrânea ($8,21 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$) são ligeiramente maiores que as encontradas em água ultra-pura ($7,56 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$), possivelmente devido à ação de espécies reativas intermediárias ($\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ e $^3\text{MOD}^*$) formadas a partir da fotossensitização dos compostos presentes nas matrizes naturais.

XU *et al.* (2014) investigaram a eficiência dos processos de sonólise (400 Hz), fotólise UV em 254nm e sono-fotólise na degradação da ATZ. Os autores relataram 97% de remoção de ATZ após 60 minutos de irradiação UV, porém as maiores remoções de COT (ca. 60%) foram obtidas através da sono-fotólise.

Apesar de existirem diversos trabalhos dedicados a investigar a fotodegradação da ATZ sob radiação UV em 254 nm, estudos voltados a explorar este processo considerando os efeitos da potência radiante e da concentração inicial do herbicida e, principalmente, voltados a investigar o papel das espécies reativas de oxigênio durante a fotólise UV (254 nm) são inexistentes na literatura, sendo uma das contribuições do presente trabalho. Da mesma forma, a caracterização de tratamentos fotolíticos e foto-oxidativos por meio de ensaios de toxicidade é uma ferramenta importante, visto que tais processos podem resultar na formação de produtos de degradação mais tóxicos que os contaminantes primários (RIZZO, 2011). Por este motivo, no presente trabalho é caracterizada a toxicidade das soluções aquosas contendo o pesticida ATZ antes, durante e após a fotólise UV.

Em relação ao herbicida amicarbazona, devido ao seu desenvolvimento recente, apenas um estudo dedicado a investigar sua degradação fotoquímica é encontrado na

literatura. PEIXOTO e TEIXEIRA (2014) discutiram a fotólise UV da amicarbazona, avaliaram os parâmetros que influenciam este processo e identificaram produtos de degradação, propondo mecanismos reacionais. Os resultados obtidos por estes autores são discutidos na Parte 2 deste trabalho.

Parte 1: Destino ambiental fotoquímico dos herbicidas amicarbazona e atrazina em águas superficiais

1.1 INTRODUÇÃO

Uma das principais áreas de interesse das ciências ambientais é entender os processos que impactam o destino e o transporte de contaminantes no ambiente. Grande ênfase tem sido dada à ocorrência de poluentes orgânicos persistentes (POP) em águas superficiais, como por exemplo, produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais e especialmente os pesticidas (ORLANDO, 2013; RICHARDSON e TERNES, 2014). Estes compostos têm recebido atenção significativa devido aos seus efeitos ao meio ambiente (VAJDA *et al.*, 2008) e à saúde humana (STANFORD *et al.*, 2010).

Os mecanismos dos processos de degradação fotoinduzida envolvem fotólise direta, enquanto os mecanismos fotoiniciados referem-se à degradação de um composto com a ajuda de espécies transientes geradas fotoquimicamente, como $^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$ e $^3\text{MOD}^*$ (DE LAURENTIIS *et al.*, 2012).

Dados experimentais a respeito da fotodegradação da AMZ são escassos na literatura e não são encontradas informações publicadas na base de dados *ISI Web of Science* a respeito do seu destino ambiental em águas naturais. Neste trabalho, as constantes cinéticas de reação entre AMZ e as espécies reativas de oxigênio ($\cdot\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$) são apresentadas pela primeira vez. Além disso, a fotodegradação da AMZ sob luz solar simulada na presença de matéria orgânica dissolvida (MOD) foi investigada, com o propósito de entender o comportamento fotoquímico da AMZ em sistemas aquosos. Para o herbicida atrazina foram utilizadas informações existentes na literatura a respeito de sua degradação fotoinduzida e interação com espécies reativas de oxigênio, para modelar seu destino ambiental fotoquímico. Em ambos os casos, o uso de dados de características dos rios brasileiros na modelagem configura uma abordagem inédita. São discutidas condições que favorecem ou desfavorecem a fotodegradação destes herbicidas em corpos d'água naturais baseados em simulações utilizando um modelo matemático disponível na literatura.

1.2 MATERIAIS E MÉTODOS

1.2.1 Reagentes

O herbicida amicarbazona (AMZ, 4-amino-N-terc-butil-4,5-di-hidro-3-isopropil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida, CAS 129909-90-6, pureza mínima 95,4%) foi fornecido pela *Arysta LifeScience Corp.* Estas amostras foram utilizadas nos experimentos fotoquímicos, enquanto amostras de padrão analítico de 99,9% de pureza foram utilizadas para as análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Todas as soluções foram preparadas utilizando água purificada por osmose inversa.

Azul de metileno (Sigma-Aldrich); benzeno (Sigma-Aldrich); solução de peróxido de hidrogênio 30% (Sigma-Aldrich); catalase bovina (Sigma Aldrich); álcool furfurílico (FFA) (TCI America); ácido para-corobenzóico (pCBA) (ICN Biomedicals Inc.); nitrato de sódio (Fisher Scientific) e fosfato de sódio (Fisher Scientific) foram utilizados em grau de pureza analítico.

Matéria orgânica natural isolada do rio Suwannee (SRNOM), padrão de material orgânico utilizado internacionalmente que permite comparação com resultados de diferentes trabalhos, foi adquirida da Sociedade Internacional de Substancias Húmicas (número 1R101N no catálogo). Depois de dissolver o material orgânico, foi preparada uma solução estoque de concentração 10 mg L⁻¹ em tampão fosfato (Na₂HPO₄ e NaH₂PO₄) (10 mmol L⁻¹, pH 7,2).

Para as análises HPLC, acetonitrila (grau HPLC), ácido acético glacial (100%), ácido fosfórico (100%) e metanol (grau HPLC) foram adquiridos da Merck.

1.2.2 Equipamentos e Procedimentos

1.2.2.1 Simulador solar

Os experimentos para o estudo da fotodegradação do herbicida AMZ foram realizados utilizando um simulador solar modelo 94041 Oriel, equipado com uma lâmpada de xenônio de 1000 W (Figura 3). A irradiância total do simulador solar, medida por um espectrorradiômetro USB2000 (Ocean Optics Inc., FL), foi igual a 68 W m⁻² para comprimentos de onda de 290 a 800 nm. As amostras foram colocadas em *vials* de vidro

borosilicato de 2 mL completamente cheios e expostos à radiação à temperatura de 20 °C, mantida por um banho termostático.

Figura 3 - Foto (a) e diagrama simplificado (b) do simulador solar usado nos experimentos de degradação da AMZ.

1.2.2.2 Determinação do coeficiente de absorção molar da AMZ em solução aquosa

Para determinar os coeficientes de absorção molar da AMZ em diferentes comprimentos de onda (ϵ_λ), obtiveram-se os espectros de absorção de soluções do herbicida com concentrações iguais a 0,5; 1; 2; 3 e 5 mg L⁻¹, em um espectrofotômetro UV-vis Varian Cary 50, empregando cubeta de quartzo com caminho óptico igual a 1 cm. Os valores de ϵ_λ foram determinados a partir dos coeficientes angulares das curvas de absorbância em função da concentração para cada comprimento de onda λ , conforme a Lei de Beer-Lambert.

1.2.2.3 Quantificação da taxa de geração de radicais $\cdot\text{OH}$

A taxa de formação de radicais $\cdot\text{OH}$ ($R^f_{\cdot\text{OH}}$) a partir da irradiação de SRNOM sob luz solar simulada foi determinada usando benzeno para sondar a formação desta espécie reativa através da formação de fenol.

A uma solução contendo 10 mg L⁻¹ de SRNOM, ordem de grandeza da MOD normalmente encontrada em águas fluviais, foram adicionado 3 mmol L⁻¹ de benzeno; DONG e ROSARIO-ORTIZ (2012) mostraram que o potencial de sequestro de radicais $\cdot\text{OH}$ por MOD é duas ordens de grandeza menor se comparado ao potencial de sequestro por benzeno, concluindo que nestas concentrações o principal sequestrador de radicais $\cdot\text{OH}$ é o benzeno.

Essa solução foi irradiada por quatro horas no simulador solar, com amostras coletadas a cada hora. Para minimizar a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ a partir da contribuição indesejada do H_2O_2 que pode ser formado como subproduto da hidroxilação do benzeno, adicionou-se catalase bovina às amostras, 30 minutos antes da irradiação, a fim de decompor o peróxido de hidrogênio (LARSON e ZEPP, 1988).

Os valores de $R^f_{\cdot\text{OH}}$ foram calculados com base na taxa de geração de fenol a partir da relação pré-estabelecida, isto é $R^f_{\text{OH}} = 0,63 R_{\text{fenol}}$, em que R_{fenol} é a taxa de formação de fenol (MCKAY e ROSARIO-ORTIZ, 2015). A concentração de $\cdot\text{OH}$ em estado estacionário $[\cdot\text{OH}]_{ss}$ é calculada pela taxa formação destes radicais, neste caso a partir da irradiação da MOD, dividida pela contribuições da desativação física (volta para o estado fundamental sem sofrer reações) e por reações com outras espécies (por exemplo, sequestro de radicais pela MOD presente na matriz aquosa), de acordo com a equação 24 (MOSTAFA e ROSARIO-ORTIZ, 2013).

$$[\cdot\text{OH}]_{ss} = \frac{k_a \Phi_{\text{OH}} [S]}{\sum k_x [X] + k_d} \quad (24)$$

Em que k_a é a constante de absorção específica da matriz aquosa (assumindo ser dominada pela MOD); S representa as moléculas fotossensibilizadoras; Φ_{OH} é rendimento quântico de formação de radicais $\cdot\text{OH}$; k_x representa a constante de reação entre radicais $\cdot\text{OH}$ e quaisquer espécies X presentes na matriz aquosa (incluindo, mas não se limitando à matéria orgânica), k_d é a constante da taxa de decaimento do radical $\cdot\text{OH}$ por *quenching* físico, sem sofrer reação. Como os radicais $\cdot\text{OH}$ reagem rapidamente com os constituintes da matriz aquosa, k_d pode ser desprezado.

1.2.2.4 Quantificação da taxa de geração de oxigênio singlete

Álcool furfurílico (FFA) foi utilizado para medir a taxa de geração de oxigênio singlete ($R^f_{1\text{O}_2}$), conforme método detalhado na literatura (MOSTAFA e ROSARIO-ORTIZ, 2013). FFA foi adicionado a soluções contendo 10 mg L^{-1} de SRNOM, à concentração inicial de $22,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; como descrito anteriormente (MOSTAFA e ROSARIO-ORTIZ, 2013), esta concentração é suficiente para reagir com oxigênio singlete formado em matrizes contendo COT superiores a 10 mg L^{-1} . A concentração de FFA foi monitorada por HPLC após exposição à irradiação no simulador solar por quatro horas, com amostras sendo coletadas a

cada hora. Metanol em excesso ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado às amostras para sequestrar radicais $\cdot\text{OH}$.

A inclinação da reta obtida em um gráfico de $\ln[\text{FFA}]/[\text{FFA}]_0$ vs. tempo de irradiação é dividida pela constante cinética de segunda ordem da reação entre $^1\text{O}_2$ e FFA ($1,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, conforme MOSTAFA e ROSARIO-ORTIZ, 2013), para obter a concentração de oxigênio singlete em estado-estacionário, $[^1\text{O}_2]_{ss}$, que é usada para determinar o rendimento quântico de formação dessa espécie ($\Phi_{1\text{O}_2}$), de acordo com a equação 25:

$$[^1\text{O}_2]_{ss} = \frac{k_a \Phi_{1\text{O}_2} [\text{S}]}{\sum k_x [\text{X}] + k_d} \quad (25)$$

Em que k_a é a absorção específica da matriz aquosa (assumindo ser dominada pela MO); S representa as moléculas fotossensibilizadoras; $\Phi_{1\text{O}_2}$ é o rendimento quântico para formação de $^1\text{O}_2$; k_x representa a constante cinética da reação entre $^1\text{O}_2$ e qualquer espécie X presente na matriz aquosa (incluindo, mas não se limitando a MO); k_d é constante da taxa de decaimento do $^1\text{O}_2$ para o estado fundamental sem sofrer reação, por exemplo por colisões com moléculas da água ($k_d = 2,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, conforme MOSTAFA e ROSARIO-ORTIZ, 2013).

1.2.2.5 Estudo cinético: radicais hidroxila e oxigênio singlete

As constantes de segunda ordem da reação entre: i) AMZ e radical hidroxila ($k_{\text{AMZ},\text{OH}}$) e ii) AMZ e oxigênio singlete ($k_{\text{AMZ},1\text{O}_2}$) foram determinadas usando o método de cinética competitiva descrita por SHEMER *et al.* (2006). De acordo com este método, o poluente compete pelas ROS com um composto de referência em uma mistura contendo o poluente, uma fonte do ROS em questão e um composto de referência de reatividade conhecida com o ROS. A fim de determinar o valor de $k_{\text{AMZ},\text{OH}}$, peróxido de hidrogênio foi utilizado como fonte de radicais $\cdot\text{OH}$ e as concentrações de AMZ e do composto de referência (pCBA) foram medidas por HPLC. Analogamente, o valor de $k_{\text{AMZ},1\text{O}_2}$ foi determinado utilizando azul de metileno como fonte de $^1\text{O}_2$ e as concentrações da AMZ e do composto de referência (FFA) foram monitoradas por HPLC. As concentrações iniciais utilizadas foram $20,7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (AMZ); $22,3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (pCBA) ou $22,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (FFA); $0,88 \text{ mmol L}^{-1}$ (H_2O_2) ou $31,3 \text{ mmol L}^{-1}$ (azul de metileno). Estas concentrações foram determinadas a fim de se obter geração de espécies reativas ($\cdot\text{OH}$ ou $^1\text{O}_2$) em quantidade suficiente considerando a competição entre os compostos. Catalase bovina foi adicionada às amostras a fim de decompor o H_2O_2 residual,

quando necessário.

1.2.2.6 Degradação da AMZ na presença de SRNOM

Uma série de experimentos de fotodegradação foi realizada sob luz solar simulada para determinar a contribuição da degradação fotoinduzida e fotoiniciada (via $\cdot\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$) da AMZ ($20,7 \mu\text{mol L}^{-1}$), na presença de SRNOM (10 mg L^{-1} , mesma ordem de grandeza da MOD normalmente encontrada em águas fluviais. Nestes experimentos, o pH foi inicialmente ajustado para 7,2 e a exposição à radiação solar simulada deu-se por 28 horas, período estabelecido por permitir a observação da degradação do herbicida.

1.2.2.7 Teste de toxicidade

Soluções contendo o herbicida amicarbazona foram examinadas para os efeitos de toxicidade crônica para *Ceriodaphnia dubia* de acordo com a norma ABNT13373 (2010).

Foram preparadas soluções contendo AMZ nas seguintes concentrações 2,5; 5; 10 e 15 mg L^{-1} . Foram preparadas 10 repetições de cada diluição e de água de cultivo para controle, colocando-se 20 mL de solução-teste em cada recipiente com nutrientes e um organismo teste (*Ceriodaphnia dubia*). O ensaio foi mantido à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. As soluções-teste foram renovadas por duas vezes durante o ensaio e com intervalo de dois dias.

A cada dois dias foram registrados os números de organismos adultos sobreviventes e os números de neonatos vivos em cada recipiente-teste. Os ensaios só terminavam quando 60% ou mais das fêmeas adultas sobreviventes no controle haviam produzido no mínimo 15 organismos jovens, não ultrapassando o oitavo dia. Ao final, pela diferença entre o número de neonatos e o número de adultos sobreviventes nos ensaios realizados para controle e os realizados com diluição de AMZ, determinou-se a concentração de efeito observado.

1.2.3 Modelo Fotoquímico

O modelo utilizado neste estudo para descrever o destino ambiental fotoquímico da AMZ e da ATZ foi previamente validado para diferentes poluentes (MADDIGAPU *et al.*, 2010; MADDIGAPU *et al.*, 2011; VIONE *et al.*, 2011; SUR *et al.*, 2012; LAURENTIIS *et al.*, 2012; LAURENTIIS *et al.*, 2013; MARCHETTI *et al.*, 2013). O *software* APEX

(*Aqueous Photochemistry of Environmentally-Occurring Xenobiotics*) deriva de um modelo desenvolvido pelo Departamento de Química da Universidade de Torino e pode ser obtido gratuitamente (LAURENTIIS *et al.*, 2013; BODRATO e VIONE, 2014). Sucintamente, este modelo é usado para calcular a constante de pseudo primeira-ordem de degradação e o tempo de meia-vida de poluentes em águas superficiais, com base na composição da água, profundidade do corpo d'água e na irradiância solar. Os dados que o usuário deve informar são o rendimento quântico da fotólise sob luz solar e as constantes de pseudo primeira-ordem da reação entre o poluente e os ROS. O modelo considera a energia chegando à Terra em um dia ensolarado no verão, correspondendo a 10 horas contínuas de irradiação a 22 W m^{-2} de irradiância. O modelo detalhado é apresentado no Apêndice D; mais informações sobre o modelo são encontrados em http://chimica.campusnet.unito.it/do/didattica.pl/Show?_id=4pyh.

1.2.4 Análises Químicas

1.2.4.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

O sistema HPLC-UV (Agilent 1200) equipado com coluna Agilent Eclipse XDB-C18 (250 mm × 4,6 mm; 5 µm) foi utilizado para monitorar AMZ, FFA, pCBA e fenol. Os métodos de análise de cada composto são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Método de análise HPLC dos compostos, amicarbazona (AMZ), álcool furfurílico (FFA), ácido para-clorobenzóico (pCBA) e fenol.

Composto	Fase Móvel	Porcentagem dos eluentes	Vazão (mL min ⁻¹)	Comprimento de onda (nm)	Referências
AMZ	(A) acetonitrila (B) H ₂ O + ácido fosfórico (pH 2,8)	0-3 min: 15% de A 20 min: 40% de A 22 min: 40% de A 23 min: 15% de A 25 min: 15% de A	1,0	224	(PEIXOTO e TEIXEIRA, 2014)
FFA	(A) metanol (B) H ₂ O + ácido fosfórico (pH 2,8)	0-8 min: 30% de A	1,0	219	(MOSTAFA e ROSÁRIO-ORTIZ, 2013)
pCBA	(A) metanol (B) H ₂ O + ácido fosfórico (pH 2,8)	0-20 min: 55% de A	1,0	234	(LESTER <i>et al.</i> , 2013)
Fenol	(A) metanol (B) H ₂ O	0-6,5 min: 90% de A 10 min: 10% de A	1,0	210	(DONG <i>et al.</i> , 2012)

1.2.4.2 Carbono orgânico total (TOC)

O carbono orgânico total (TOC) das amostras foi medido utilizando o equipamento Shimadzu TOC-VSCH. O TOC foi determinado indiretamente pela diferença entre o carbono total (TC) e o carbono inorgânico (IC) contidos na amostra.

1.2.4.3 Espectrofotometria UV-visível

Os espectros de absorção UV-visível foram obtidos empregando um espectrofotômetro UV-vis Varian Cary 50 usando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

1.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.3.1 Absorção de Radiação UV-vis pela AMZ

O espectro de absorção UV-vis da AMZ em solução aquosa é apresentado na Figura 4. A AMZ apresenta valores de coeficiente de absorção molar baixos acima de 300 nm ($\epsilon < 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), enquanto que o espectro da luz solar sobre a superfície da Terra abrange comprimentos de onda superiores a 300 nm (KOVER *et al.*, 2014). De fato, não foi observada degradação da AMZ quando o herbicida foi misturado em água ultrapura e irradiado durante 8 horas em simulador solar. Isso sugere baixo rendimento quântico da degradação fotoinduzida da AMZ acima de 300 nm. Como resultado, é esperado que em águas superficiais a degradação do pesticida AMZ seja apenas resultado da foto transformação indireta associada à matéria orgânica natural (MON) e espécies de nitrogênio inorgânico e, em menor grau, à ação biótica devido a recalcitrância do herbicida, como observado por PEIXOTO e TEIXEIRA (2014).

Figura 4 - — Espectro de absorção da AMZ em solução aquosa em pH 7,2. Espectro de emissão normalizado da luz emitida pelo simulador solar. (a) 200 a 400 nm. (b) 240 a 400 nm.

Figura 4 (Cont.) - — Espectro de absorção da AMZ em solução aquosa em pH 7,2. Espectro de emissão normalizado da luz emitida pelo simulador solar. (a) 200 a 400 nm. (b) 240 a 400 nm.

1.3.2 Geração e Ação de Espécies Reativas de Oxigênio (ROS) na Degradação da AMZ

A taxa de formação de espécies reativas de oxigênio ($^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$) é controlada pela quantidade de fótons absorvida pela matéria orgânica e os rendimentos quânticos associados ($\Phi_{^1\text{O}_2}$ e $\Phi_{\cdot\text{OH}}$, respectivamente).

As Figuras 5 e 6 apresentam a formação de fenol (resultado da reação entre benzeno e radical $\cdot\text{OH}$ formado durante a irradiação) e o valor de $\ln([\text{FFA}]/[\text{FFA}]_0)$ em função do tempo de irradiação sob luz solar simulada, respectivamente. A partir destas medidas, os valores de $R^f_{\cdot\text{OH}}$ (taxa de formação de radicais $\cdot\text{OH}$) e $R^f_{^1\text{O}_2}$ (taxa de formação de $^1\text{O}_2$) foram determinados como descrito anteriormente nas seções 1.2.2.3 e 1.2.2.4.

Figura 5 - Concentração de fenol em função do tempo de irradiação sob luz solar simulada.

Figura 6 - Gráfico de $\ln([FFA]/[FFA]_0)$ em função do tempo de irradiação sob luz solar simulada.

A Tabela 6 apresenta a concentração em estado estacionário, a taxa de formação e o rendimento quântico de formação do oxigênio singlete e do radical hidroxila determinados para uma solução contendo 10 mg L^{-1} de SRNOM sob radiação no simulador solar.

Tabela 6 - Características de formação das espécies reativas de oxigênio a partir de SRNOM a 10 mg L^{-1} : concentração em estado estacionário, taxa de formação e rendimento quântico.

Espécie reativa	Concentração em estado estacionário [mol L ⁻¹]	Taxa de formação [mol L ⁻¹ s ⁻¹]	Rendimento quântico de formação [mol de ROS formados/ mol de fótons]
$\bullet\text{OH}$	$1,0 \times 10^{-16}$	$2,6 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-5}$
$^1\text{O}_2$	$5,5 \times 10^{-14}$	$1,4 \times 10^{-8}$	$9,0 \times 10^{-3}$

Os valores dos rendimentos quânticos de formação de $\bullet\text{OH}$ e de $^1\text{O}_2$ apresentados na Tabela 6 estão de acordo com valores encontrados por outros autores a partir de matéria orgânica isolada, mencionados na literatura na ordem de grandeza de 10^{-5} e 10^{-3} , respectivamente (CAWLEY *et al.*, 2014).

Para compreender como se dá a fotodegradação da AMZ, as constantes cinéticas de segunda ordem entre AMZ e os espécies reativas de oxigênio ($^1\text{O}_2$ e $\bullet\text{OH}$) foram determinadas usando azul de metileno e peróxido de hidrogênio como fontes de $^1\text{O}_2$ e $\bullet\text{OH}$, respectivamente. O método de competição cinética foi empregado, entre AMZ e pCBA no caso da determinação da constante cinética entre AMZ e $\bullet\text{OH}$ (reações 26 e 27, respectivamente); e entre AMZ e FFA para determinação da constante cinética entre AMZ e

$^1\text{O}_2$ (reações dadas pelas equações 28 e 29, respectivamente), em que P representam os produtos formados em cada reação.

Os valores de $k_{\text{AMZ},\text{HO}\cdot}$ e $k_{\text{AMZ},^1\text{O}_2}$ foram determinados através da equação 30:

$$k_{\text{AMZ},\text{ROS}} = \frac{k_{\text{AMZ}(\text{obs})}}{k_{\text{ref}(\text{obs})}} \times k_{\text{ref},\text{ROS}} \quad (30)$$

Em que $k_{\text{AMZ},\text{ROS}}$ é a constante cinética de segunda ordem da reação entre AMZ e as espécies reativas de oxigênio $^1\text{O}_2$ ou $\cdot\text{OH}$; $k_{\text{AMZ}(\text{obs})}$ é a constante da taxa de remoção da AMZ observada durante o experimento; $k_{\text{ref}(\text{obs})}$ é a constante da taxa de remoção do composto de referência (FFA ou pCBA) durante o experimento; $k_{\text{ref},\text{ROS}}$ é a constante cinética de segunda ordem da reação entre o composto de referência e o ROS, $k_{\text{FFA},^1\text{O}_2} = 1,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (MOSTAFA e ROSARIO-ORTIZ, 2013) e $k_{\text{pCBA},\text{HO}\cdot} = 5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ELOVITZ e VON GUTEN, 1999). O valor calculado de $k_{\text{AMZ},\text{HO}\cdot}$ foi $2,05 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, superior ao obtido para outros pesticidas, em média $5,9 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ZENG e ARNOLD, 2012); por sua vez, o valor de $k_{\text{AMZ},^1\text{O}_2}$ encontrado foi menor ($\sim 5 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), assim como encontrado para outros outros pesticidas, em média $3,2 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ZENG e ARNOLD, 2012), indicando que o oxigênio singlete desempenha papel menos importante na degradação da AMZ, comparado ao desempenhado pelos radicais hidroxila. Por outro lado, a comparação entre o valor encontrado de $k_{\text{AMZ},\text{HO}\cdot}$ e a constante de reação entre radicais $\cdot\text{OH}$ e MON (por volta de 10^8 a $10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sugere que a reação entre AMZ e o radical $\cdot\text{OH}$ seja o mecanismo de degradação mais importante, já que a reação entre AMZ e radicais hidroxila é favorecida em relação a reações de sequestro destes radicais pela MON (BUXTON *et al.*, 1988; WESTERHOFF *et al.*, 2007; MCKAY *et al.*, 2013).

1.3.3 Degradação Fotoquímica da AMZ

Experimentos realizados com $[AMZ]_0 = 20,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ em matriz aquosa contendo 10 mg L^{-1} de SRNOM indicaram que apenas $7,0\% (\pm 0,6)$ de remoção de AMZ após 28 horas de exposição à luz solar simulada (Figura 7). Portanto, na ausência de quaisquer outras espécies (CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- etc.) o tempo de meia-vida da AMZ em águas superficiais pode ser estimado em cerca de 10 dias.

Figura 7 - Degradação da AMZ sob luz solar simulada em uma matriz aquosa contendo 10 mg L^{-1} de SRNOM.

Possamai *et al.* (2013) identificaram efeitos inibitórios da AMZ no crescimento do bioindicador *Cucumis sativus* (pepino) em solos argilosos e arenosos, após 100 e 51 dias de aplicação do herbicida, respectivamente, indicando a persistência da AMZ nos solos. Além disso, os autores mostraram que a lixiviação do herbicida é favorecida em solos arenosos, devido à elevada solubilidade da AMZ em água. Este fato, aliado ao valor de $t_{1/2}$ da AMZ encontrado, sugere que o herbicida uma vez lançado em solos pode permanecer nos corpos d'água por longos períodos, após processos como lixiviação e percolação.

Os resultados dos ensaios de toxicidade crônica realizados com *Ceriodaphnia dubia* para AMZ mostraram que a concentração de efeito observado (CEO) foi de 10 mg L^{-1} , em condições de laboratório. Esse resultado sugere que, apesar do relativamente longo tempo de meia vida da AMZ em águas superficiais, espera-se que seu efeito na reprodução de crustáceos da base da cadeia alimentar seja negligenciável, já que em ambientes aquáticos naturais baixas concentrações de pesticidas são normalmente encontradas. No entanto, o descarte deste tipo de poluente em reservatórios de água deve ser controlado, visto que os

efluentes industriais podem apresentar concentrações mais altas de pesticidas, como mostrado na Tabela 1.

1.3.4 Simulação do Destino Ambiental Fotoquímico dos Herbicidas

Os intervalos de valores das variáveis do modelo (concentrações de nitrito, nitrato, bicarbonato, carbono orgânico dissolvido-COD), usados nas simulações da degradação da AMZ no presente trabalho, foram selecionados com base em uma extensa revisão de dados publicados sobre águas fluviais brasileiras (Tabela 7). A profundidade da coluna d'água foi variada entre 0,5 e 5 metros, variação suficiente para observar a influência desta variável; além disso, em profundidades superiores a degradação fotolítica se torna uma via de remoção de poluentes menos importante. É importante lembrar que as concentrações de carbonato e bicarbonato não variam independentemente devido ao equilíbrio ácido-base envolvido. Como consequência, a composição do sistema $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ é dependente do pH (OPPENLÄNDER, 2003). O modelo APEX original, que não considera este equilíbrio, foi modificado para que as simulações pudessem ser desenvolvidas em diferentes valores de pH (6,5; 7,5; 8,5 e 9,5) para o intervalo de concentrações de bicarbonato encontrados na literatura. O pKa a 25 °C, para o sistema $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, foi calculado de acordo com a equação 31, desenvolvida por CLARCK e FRITZ (1997). A concentração de carbonato correspondente foi calculada a partir da equação 32:

$$\text{pKa} = 9 \times 10^{-5} T^2 - 0,0137 T + 10,62 \quad (31)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{10^{\text{pKa}} [\text{HCO}_3^-]}{10^{\text{pH}}} \quad (32)$$

Tabela 7 - Intervalo de concentrações das espécies usadas no modelo, baseado em dados reportados nos rios brasileiros (Rio Paraíba do Sul, Rio Paracatu, Rio do Acre, Rio das Antas, Rio Cachoeira).

Espécies	Mínimo	Máximo	Referências
Nitrito ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$5,0 \times 10^{-2}$	15	OVALLE <i>et al.</i> , 2013 PIMENTA <i>et al.</i> , 2012 Resolução CONAMA 357/2005
Nitrato ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	1,0	$1,0 \times 10^2$	RIBEIRO <i>et al.</i> , 2014 OVALLE <i>et al.</i> , 2013 PIMENTA <i>et al.</i> , 2012 MULHOLLAND <i>et al.</i> , 2012 Resolução CONAMA 357/2005
Bicarbonato ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$2,0 \times 10^2$	$2,0 \times 10^3$	OVALLE <i>et al.</i> , 2013 MULHOLLAND <i>et al.</i> , 2012 LUCIO <i>et al.</i> , 2012 SOUSA <i>et al.</i> , 2011
COD (mg L^{-1})	0,5	10	RIBEIRO <i>et al.</i> , 2014 OVALLE <i>et al.</i> , 2013

1.3.4.1 Amicarbazona

O modelo APEX considera degradação fotoinduzida e fotoiniciada. Como a degradação do herbicida amicarbazona (AMZ), em água destilada, não foi observada após 8 horas de exposição à luz solar simulada, a degradação fotoinduzida da AMZ pode ser desprezada, o que é devido ao valor muito baixo do coeficiente de absorção molar envolvido. Considerando que a reação entre AMZ e $^1\text{O}_2$ também é menos importante, como sugerido pelo baixo valor obtido para $k_{\text{AMZ},1\text{O}_2}$, o principal mecanismo de degradação da AMZ é sua oxidação fotoiniciada, considerando sua reação com radicais hidroxila. É importante observar que a fotodegradação deve ser mais rápida se processos adicionais estiverem envolvidos. Baseado nas informações experimentais e na constante cinética de segunda ordem de reação entre a AMZ e os radicais $^{\bullet}\text{OH}$, o tempo de meia-vida da AMZ foi estimado para diferentes cenários das variáveis ambientais em águas superficiais, como concentração de espécies químicas e profundidade da coluna d'água, usando o *software* APEX. Utilizando o modelo APEX nas mesmas condições dos ensaios de degradação da AMZ na presença de MOD, obteve-se o valor do tempo de meia-vida da AMZ igual a 12 dias, valor próximo do calculado a partir dos experimentos em simulador solar (10 dias).

Para avaliar a importância relativa dos efeitos das variáveis do modelo quanto ao tempo de meia-vida da AMZ ($t_{1/2}$, em dias), as simulações foram organizadas conforme um projeto fatorial em dois níveis de valores para cada variável (2^5) (BOX *et al.*, 1978) (Tabela A1).

De acordo com as simulações, as variáveis que apresentaram maior importância relativa na degradação da AMZ para pH 6,5 e 7,5, foram a concentração de COD (50,3%), profundidade da coluna d'água (43,4%) e a concentração de nitrito (2,8%); os números entre

parênteses correspondem ao impacto relativo de cada variável no valor do $t_{1/2}$ da AMZ. De fato, para os valores de concentração de bicarbonato apresentados na Tabela 7, nesta faixa de pH, a $[\text{CO}_3^{2-}]$ é $\sim 0,1-1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$; além disso, a constante cinética de segunda ordem da reação entre os radicais hidroxila e os íons bicarbonato e o carbonato são $k_{\text{HCO}_3^-, \text{HO}} = 8,5 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{CO}_3^{2-}, \text{HO}} = 3,9 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (OPPENLÄNDER, 2003), respectivamente. Como consequência, o sequestro das espécies $\cdot\text{OH}$ por CO_3^{2-} e HCO_3^- é menos importante nesta faixa de pH. Por outro lado, para pH 8,5 e 9,5 os ânions carbonato ganham importância, de tal forma que as simulações indicam a concentração de COD (50,5%), profundidade da coluna d'água (43,8%) e a concentração de bicarbonato/carbonato (2,7%) como as variáveis mais influentes no valor do $t_{1/2}$ da AMZ para pH 8,5; para pH 9,5, os maiores efeitos no valor do tempo de meia-vida da AMZ são devidos à concentração de COD (43,8%), à profundidade da coluna d'água (43,8%) e à concentração bicarbonato/carbonato (10,5%).

O comportamento predito do tempo de meia-vida da AMZ em função das concentrações de nitrito e COD para pH 6,5 é apresentado na Figura 8 com a profundidade da água mantida no seu valor médio (2,75 m); comportamento similar é observado para valores de pH no intervalo de 6,5-7,5. Como esperado, a degradação da AMZ se torna mais lenta com o aumento da concentração de COD, que significa consequentemente maior concentração de MOD e maior concentração de cromóforos da matéria orgânica dissolvida (CMOD). Enquanto, CMOD são uma fonte fotoquímica de radicais hidroxila, MOD muitas vezes atua como um importante sequestrador de radicais $\cdot\text{OH}$ (PASSANANTI *et al.*, 2014). A Figura 8 também mostra que um aumento de 300 vezes na concentração de nitrito, para o nível mínimo de COD, contribui para um aumento de três vezes no valor de $t_{1/2}$. Por outro lado, para o mesmo aumento na $[\text{NO}_2^-]$, um ligeiro decréscimo é esperado no valor do tempo de meia-vida da AMZ para o nível máximo de COD. Essas tendências mostram que o impacto dos ânions nitrito na degradação da AMZ, como uma fonte adicional de radical hidroxila, é muito dependente da composição de espécies de papel mais relevante (COD, HCO_3^- e CO_3^{2-}) em sistemas aquosos naturais.

Figura 8 - Efeito das concentrações de nitrito e COD no valor do tempo de meia-vida da AMZ predito pelo modelo APEX para pH 6,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[NO_3^-] = 50,5\ \mu mol\ L^{-1}$, $[HCO_3^-] = 1,1 \times 10^3\ \mu mol\ L^{-1}$ e profundidade 2,75 m. (a) Aumento de 300 vezes na concentração de nitrito para os níveis mínimo e máximo de COD e (b) Aumento de 20 vezes na concentração de COD para os níveis mínimo e máximo de nitrito.

Em comparação com os efeitos do nitrito, a Figura 9 mostra que o modelo prevê maior influência da profundidade da coluna d'água na persistência da AMZ em sistemas naturais. Na verdade, o modelo prevê um aumento médio de aproximadamente 6 dias para mais de um mês na meia-vida da AMZ, para um aumento de 10 vezes na profundidade da coluna d'água.

Figura 9 - Efeito da profundidade da coluna d'água e da concentração de nitrito no valor do tempo de meia-vida da AMZ predito pelo modelo APEX para pH 6,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[NO_3^-]=50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[HCO_3^-]=1,1 \times 10^3 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[COD]=5,25 \text{ mg L}^{-1}$. (a) Aumento de 300 vezes na concentração de nitrito para os níveis mínimo e máximo de profundidade e (b) Aumento de 10 vezes na profundidade para os níveis mínimo e máximo de nitrito.

É importante notar que o efeito combinado da concentração de nitrito e da profundidade da coluna d'água no valor do $t_{1/2}$ não depende dos níveis de nitrato e bicarbonato (ver APÊNDICE B-Figuras B3 e B4), com aumentos médios no valor do $t_{1/2}$ seguindo a mesma tendência observada na Figura 8.

Os efeitos da profundidade da coluna d'água e da concentração de COD no valor do tempo de meia-vida da AMZ, previstos pelo modelo APEX, são apresentados na Figura 10. Como esperado, a fotodegradação da AMZ será mais rápida em corpos d'água rasos e pobres em COD. O aumento no valor do $t_{1/2}$ com a profundidade é devido ao fato de que corpos d'água mais profundos são menos iluminados pela luz solar, consequentemente apresentam menor taxa de formação de $\cdot\text{OH}$. A Figura 10 mostra que o efeito do aumento de COD no valor de $t_{1/2}$ é menor que o efeito do aumento da profundidade: o modelo APEX prevê um aumento médio de 4 e 6 vezes no valor do tempo de meia-vida com a profundidade, para os níveis mínimo e máximo de COD, respectivamente. As Figuras B5 e B6 do APÊNDICE B revelam que os efeitos de profundidade e COD na persistência da AMZ, quando examinados em conjunto, não são influenciados pela concentração de nitrito e nitrato. De fato, considerando todos os níveis destas variáveis, os aumentos preditos no valor do $t_{1/2}$ com a profundidade e o COD são iguais a $5,7 \pm 1,5$ vezes e $3,1 \pm 0,8$ vezes, respectivamente.

Figura 10 - Efeito da profundidade da coluna d'água e da concentração de COD no valor do tempo de meia-vida da AMZ predito pelo modelo APEX para pH 6,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_3^-]=50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-]=1,1 \times 10^3 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[\text{NO}_2^-]=7,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. (a) Aumento de 10 vezes na profundidade para os níveis mínimo e máximo de COD. (b) Aumento de 20 vezes na concentração de COD para os níveis mínimo e máximo de profundidade.

A Figura 11 apresenta os valores calculados do tempo de meia-vida da AMZ em função das concentrações de bicarbonato e COD para pH 8,5; comportamento similar é observado para a faixa de pH 8,5-9,5.

Figura 11 - Efeito das concentrações de bicarbonato e COD no valor do tempo de meia-vida da AMZ predito pelo modelo APEX para pH 8,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_3^-] = 50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_2^-] = 7,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e profundidade 2,75 m. (a) Aumento de 10 vezes na concentração de bicarbonato para os níveis mínimo e máximo de COD. (b) Aumento de 20 vezes na concentração de COD para os níveis mínimo e máximo de bicarbonato.

Para um aumento de 10 vezes na concentração de HCO_3^- , o valor de $t_{1/2}$ aumenta somente 14% e 7% para os níveis mínimo e máximo de COD, respectivamente. Por outro lado, aumentos médios de 3,5 e 3 vezes no valor do $t_{1/2}$ são esperados para um aumento de 20 vezes na concentração de COD.

Figura 12 - Efeito da profundidade da coluna d'água e da concentração de bicarbonato no valor do tempo de meia vida da AMZ predito pelo modelo APEX para pH 8,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_3^-] = 50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{NO}_2^-] = 7,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[\text{COD}] = 5,25 \text{ mg L}^{-1}$. (a) Aumento de 10 vezes na concentração de bicarbonato para os níveis mínimo e máximo de profundidade. (b) Aumento de 10 vezes na profundidade para os níveis mínimo e máximo de bicarbonato.

Estas tendências revelam sequestro de radicais hidroxila muito maior pela matéria orgânica dissolvida em comparação com os ânions bicarbonato/carbonato em sistemas aquosos naturais. Além disso, para as concentrações de bicarbonato/carbonato usualmente encontrados em águas superficiais com altos valores de pH, o efeito da profundidade da coluna d'água na persistência da AMZ é evidente (Figura 12).

Finalmente, a Figura 13 mostra que o efeito predito da profundidade da coluna d'água e da concentração de COD na persistência da AMZ em pH 8,5 é muito similar ao efeito apresentado na Figura 9 (pH 6,5): o modelo prevê um aumento médio no valor do tempo de meia-vida da AMZ de 4 a 9 dias (0,5 m) e de 17 dias para mais de dois meses (5 m) quando a concentração de COD aumenta de 0,5 a 10 mg L⁻¹. Considerando todas os possíveis níveis das variáveis estudadas, a média de aumento prevista no valor do $t_{1/2}$ com a profundidade e a concentração de COD são iguais a $5,4 \pm 1,4$ vezes e $3,6 \pm 1,4$ vezes, respectivamente (ver APÊNDICE B, Figuras B11 e B12), seguindo o mesmo comportamento apresentado na Figura 13. Isto indica que o efeito combinado da profundidade e da concentração de COD na persistência da AMZ em águas superficiais expostas a luz solar é apenas ligeiramente influenciada pelas concentrações de nitrato/nitrito e bicarbonato/carbonato.

Figura 13 - Efeito da profundidade da coluna d'água e da concentração de COD no valor do tempo de meia-vida da AMZ predito pelo modelo APEX para pH 8,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[NO_3^-]=50,5\ \mu mol\ L^{-1}$, $[NO_2^-]=7,5\ \mu mol\ L^{-1}$ e $[HCO_3^-]=1,1\times 10^3\ \mu mol\ L^{-1}$. (a) Aumento de 10 vezes na profundidade para os níveis mínimo e máximo de COD. (b) Aumento de 20 vezes na concentração de COD para os níveis mínimo e máximo de profundidade.

1.3.4.2 Atrazina

O tempo de meia-vida da atrazina (ATZ) foi modelado a partir do rendimento quântico de sua degradação fotoinduzida e dos valores das constantes de segunda ordem de reação entre a ATZ e os ROS encontrados na literatura (Tabela 8), em função de variáveis ambientais, como concentração de espécies químicas (Tabela 7) e profundidade da coluna d'água (variando de 0,5 a 5 metros), usando o *software* APEX. A modelagem do valor do tempo de meia-vida da atrazina foi previamente reportado por MARCHETTI *et al.* (2013) em função das concentrações de MOD e de nitrito, usando o modelo implementado no *software*, porém em diferentes faixas de concentrações das utilizadas no presente trabalho.

Tabela 8 - Valores do rendimento quântico da degradação fotoinduzida da ATZ e das constantes cinéticas de segunda ordem da reação entre ATZ e radicais $\cdot\text{OH}$ ($k_{\text{ATZ},\cdot\text{OH}}$) e $^1\text{O}_2$ ($k_{\text{ATZ},^1\text{O}_2}$).

	Valores	Referências
$k_{\text{ATZ},\cdot\text{OH}}$	$2,7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ACERO <i>et al.</i> , 2000 BALCI <i>et al.</i> , 2009 ZENG e ARNOLD, 2012
$k_{\text{ATZ},^1\text{O}_2}$	$< 4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	MARCHETTI <i>et al.</i> , 2013
$\Phi_{\text{deg. fotoinduzida}}$	$1,58 \times 10^{-2}$	MARCHETTI <i>et al.</i> , 2013

Assim como para o herbicida AMZ, para avaliar a importância relativa dos efeitos das variáveis do modelo quanto ao tempo de meia-vida ($t_{1/2}$, em dias), valeu-se de um projeto fatorial em dois níveis de valores para cada variável (2^5) (BOX *et al.*, 1978), usado para executar as simulações por meio do modelo APEX (Tabela A1-APÊNDICE A).

De acordo com as simulações, as variáveis que apresentaram maior importância relativa na degradação da ATZ, tanto na faixa de pH 6,5 e 7,5 como em pH 8,5 e 9,5, foram a concentração de COD (47,8%), a profundidade da coluna d'água (40,9%) e a concentração de nitrito (6,8%); os números entre parênteses correspondem ao impacto relativo de cada variável no valor do $t_{1/2}$ da ATZ.

Em pH 8,5-9,5 a concentração de carbonato aumenta, porém seu efeito como sequestrador de radicais $\cdot\text{OH}$ não se sobrepõe ao efeito do nitrito, que atua como fonte e sequestrador de radicais $\cdot\text{OH}$ e neste caso também apresenta efeito de “filtro”, competindo pela absorção de fótons com ATZ.

O comportamento predito do tempo de meia-vida da ATZ em função das concentrações de nitrito e COD é apresentado na Figura 14, para pH 7,5, para profundidade da coluna d'água mantida em seu valor médio (2,75 m) (comportamento similar é observado para valores de pH no intervalo 6,5-9,5).

Figura 14 - Efeito das concentrações de nitrito e COD no valor do de meia-vida da ATZ predito pelo modelo APEX para pH 7,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_3^-] = 50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-] = 1,1 \times 10^2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e profundidade 2,75 m. A (a) Aumento de 20 vezes na concentração de COD para os níveis mínimo e máximo de nitrito e (b) Aumento de 300 vezes na concentração de nitrato para os níveis mínimo e máximo de COD.

Como a MOD é o principal sequestrador de radicais $\cdot\text{OH}$, um aumento de 20 vezes na concentração de COD resulta em aumentos médios de 15,6 vezes no valor do tempo de meia-vida da ATZ, independente da $[\text{NO}_2^-]$. Por outro lado, um aumento de 300 vezes na concentração de nitrito, fonte de radicais $\cdot\text{OH}$, resulta em decréscimo na persistência da ATZ, para os níveis mínimo e máximo de [COD].

O modelo APEX prevê um efeito muito maior da profundidade da coluna d'água na persistência da ATZ comparado ao efeito da concentração de nitrito (Figura 15). De fato, um aumento de 10 vezes na profundidade resulta em aumentos médios de 6,4 vezes no valor do tempo de meia-vida da ATZ. Por outro lado, um aumento de 300 vezes na concentração de nitrito resulta em decréscimo médio de 1,6 no valor do $t_{1/2}$ da ATZ. O aumento do tempo de meia-vida da ATZ com a profundidade deve-se ao fato de que corpos d'água profundos são menos iluminados pela luz solar e, conseqüentemente, menor será a taxa de formação das espécies reativas intermediárias e menor será a degradação fotoinduzida da ATZ.

Figura 15 - Efeito da concentração de nitrito e da profundidade no valor do tempo de meia-vida da ATZ predito pelo modelo APEX para pH 7,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[NO_3^-]=50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[HCO_3^-]=1,1 \times 10^2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[COD]=5,25 \text{ mg L}^{-1}$. (a) Aumento de 10 vezes na profundidade para os níveis mínimo e máximo de nitrito e (b) Aumento de 300 vezes na concentração de nitrito para os níveis mínimo e máximo de COD.

É esperado que a fotodegradação da ATZ seja mais rápida em corpos d'água rasos e pobres de COD, em toda a faixa de pH estudado (6,5 a 9,5), como mostra a Figura 16.

Figura 16 - Efeito da concentração de COD e da profundidade no valor do tempo de meia-vida da ATZ predito pelo modelo APEX para pH 7,5. Todas as outras variáveis foram fixadas em seus valores médios: $[\text{NO}_2^-]=7,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{HCO}_3^-]=1,1 \times 10^2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $[\text{NO}_3^-]=50,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. (a) Aumento de 10 vezes na profundidade para os níveis mínimo e máximo de COD e (b) Aumento de 20 vezes na concentração de COD para os níveis mínimo e máximo de profundidade.

Um aumento de 10 vezes na profundidade resulta em aumentos médios de 4,7 e 7,1 vezes no valor do $t_{1/2}$ da ATZ, para os níveis mínimo e máximo de COD, respectivamente. O efeito do aumento na concentração de COD na persistência da ATZ é maior em corpos d'água de maior profundidade, possivelmente devido à absorção da radiação pela CDOM que pode inibir a degradação fotoinduzida do herbicida, como descrito para diferentes poluentes (LAURENTIIS *et al.*, 2012).

1.3.4.3 Comparação dos resultados obtidos nas simulações para amicarbazona e atrazina

A degradação fotolítica do herbicida AMZ modelada neste trabalho, como detalhado anteriormente, deve-se principalmente às reações com radicais $\cdot\text{OH}$ ($k_{\text{AMZ},\text{HO}\cdot}=2,05\times10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e em menor grau às reações com $^1\text{O}_2$ ($k_{\text{AMZ},^1\text{O}_2}=5\times10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), já que a degradação fotoinduzida é improvável devido à baixa absorção da radiação solar do herbicida aliada ao baixo rendimento quântico deste processo. Por sua vez, a fotodegradação da ATZ deve-se às reações com radicais $\cdot\text{OH}$ ($k_{\text{ATZ},\text{HO}\cdot}=2,7\times10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), às reações com o oxigênio singlete em menor grau ($k_{\text{ATZ},^1\text{O}_2}=4\times10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e também à degradação fotoinduzida ($\Phi_{\text{deg. fotoinduzida}}=1,58\times10^{-2}$). Sendo assim, foi possível observar diferenças na importância dos efeitos das espécies químicas presentes em corpos d'água na degradação destes herbicidas. Na faixa de pH 6,5-7,5 as variáveis mais influentes no valor do $t_{1/2}$ da AMZ e da ATZ foram COD, profundidade e nitrito, já na faixa de pH 8,5-9,5 a concentração de bicarbonato/carbonato ganham mais importância na degradação dos dois herbicidas, mas é mais evidente no caso da AMZ (tornando-se a terceira variável mais influente na fotodegradação desse herbicida), enquanto praticamente não altera o comportamento da degradação da ATZ.

Também são observadas grandes diferenças na persistência dos dois herbicidas. De fato, o valor do tempo de meia-vida da ATZ é até 6 vezes maior comparado ao da AMZ, em um cenário de altas concentração de COD (10 mg L^{-1}) e profundidade igual a 5 m. Tal diferença torna-se menor em corpos d'água rasos (0,5 m) e pobres de COD ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$), em que o valor do $t_{1/2}$ da ATZ é apenas 2,6 vezes superior ao da AMZ. A maior persistência ATZ em relação à AMZ pode ser atribuída aos valores das constantes de segunda ordem de reação entre a ATZ e o radical $\cdot\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$ serem aproximadamente 7,6 e 125 vezes menores comparadas aos valores dessas constantes no caso da AMZ.

É importante notar que reações entre os herbicidas e o estado tripleto da matéria

orgânica ($^3\text{MOD}^*$) não foram consideradas no modelo; uma vez consideradas, espera-se que o valor do tempo de meia-vida destes herbicidas seja menor. É sabido que $^3\text{MOD}^*$ pode reagir diretamente com contaminantes por transferência de elétrons ou energia, ou por abstração de hidrogênio (ZENG e ARNOLD, 2012). Embora o valor da constante de segunda ordem da reação entre a ATZ e $^3\text{MOD}^*$ seja conhecido ($k_{\text{ATZ},^3\text{MOD}^*}=1,2\times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, conforme ZENG e ARNOLD, 2012), não foi considerado nas simulações para possibilitar a comparação com a persistência da AMZ, para a qual não foi determinado o valor de $k_{\text{AMZ},^3\text{MOD}^*}$.

Parte 2: Estudo da fotólise-UVC dos herbicidas atrazina e amicarbazona

2.1 INTRODUÇÃO

Pesticidas têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas em todo o mundo (CURINI *et al.*, 2000; CARABIAS-MARTÍNEZ *et al.*, 2006).

Como apresentado na Parte 1, os pesticidas amicarbazona (AMZ) e atrazina (ATZ) podem permanecer em águas superficiais por períodos superiores a dois meses ou um ano, respectivamente. Este tempo é suficiente para estes poluentes se disseminarem, podendo contaminar áreas de recreação, áreas de captação de água e habitats naturais. Dessa forma, é imprescindível o tratamento de descargas de águas que contenham tais herbicidas.

Tecnologias fotoquímicas têm se tornado mais atrativas que os tratamentos convencionais (tais como adsorção em carvão ativado e biodegradação) aplicados na remoção de poluentes em meios contaminados. As tecnologias fotoquímicas, em geral, são simples e possuem relação custo-benefício satisfatória para muitas aplicações, além de, frequentemente, proporcionarem o benefício duplo da descontaminação e da desinfecção (PARSONS, 2005).

Nesta parte do presente trabalho, são discutidos os efeitos da taxa de emissão de fótons e da concentração inicial da ATZ ou AMZ sobre a taxa de degradação destes herbicidas, durante a fotólise sob radiação UV em 254 nm. Além disso, o papel de espécies reativas de oxigênio (ROS) foi investigado. Enquanto para a ATZ a discussão é realizada a partir de resultados obtidos no presente trabalho, para o herbicida AMZ a discussão é feita a partir de trabalhos prévios. Estes estudos combinados não são encontrados na literatura e, portanto, configuram uma contribuição original. De fato, em um contexto em que se tem levantado a preocupação com a valorização de recursos hídricos e múltiplas destinações de água de reúso, inclusive para complementação de abastecimento público, ganham importância estudos voltados a processos de tratamento capazes de remover poluentes emergentes, como os herbicidas.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Reagentes

O herbicida atrazina grau técnico (ATZ, $215,68 \text{ g mol}^{-1}$, pureza mínima 92%, 6-cloro-N2-etil-N4-propan-2-il-1,3,5-triazina-2,4-diamina, CAS 1912-24-9) foi fornecido pela Syngenta Brasil e utilizado nos experimentos fotoquímicos; atrazina grau HPLC foi adquirida da Sigma-Aldrich (pureza 99%) e utilizada como padrão para cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Todas as soluções foram preparadas utilizando água purificada por osmose inversa produzida no equipamento PURELAB Prima (ELGA).

2.2.2 Equipamentos e Procedimentos

2.2.2.1 Determinação do coeficiente de absorção molar da ATZ em solução aquosa

Para determinar os coeficientes de absorção molar da ATZ em diferentes comprimentos de onda (ϵ_λ), obtiveram-se os espectros de absorção de soluções do herbicida com concentrações iguais a 0,5; 1; 2; 3 e 5 mg L^{-1} , em um espectrofotômetro UV-vis Varian Cary 50, empregando cubeta de quartzo com caminho óptico igual a 1 cm. Os valores de ϵ_λ foram determinados a partir dos coeficientes angulares das curvas de absorbância em função da concentração para cada comprimento de onda λ , conforme a Lei de Beer-Lambert.

2.2.2.2 Experimentos de hidrólise

Os experimentos de hidrólise da ATZ foram realizados em ambiente escuro, à concentração inicial de 10 mg L^{-1} ; essa concentração é da mesma ordem de grandeza à encontrada em estações de tratamento de efluentes de indústrias de pesticida e formuladores (WEINBERG e TEODOSIU, 2012) e em estações de tratamento de efluentes de usinas de reciclagem de embalagens plásticas de pesticidas (BLANCO e MALATO, 2003). As amostras foram dispostas em frascos de vidro de 20 mL e os valores de pH foram ajustados para 3, 5, 7 e 9; os frascos foram em seguida colocados em incubadora sob agitação a 25 °C.

Amostras foram retiradas nos tempos 0 h, 6 h e 24 h e analisadas por cromatografia líquida. Os experimentos foram realizados em triplicata.

2.2.2.3 Experimentos de fotólise

Os experimentos de fotólise da ATZ foram realizados em batelada em um reator fotoquímico tubular (Figura 17), que consiste em um tubo de vidro borossilicato equipado com uma lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio (TUV Philips, 36 W), emitindo radiação UV em 254 nm e disposta concentricamente no reator. O reator é conectado a um tanque de circulação, a partir do qual as amostras foram retiradas. O volume total e o volume irradiado foram iguais a 5,0 L e 3,9 L, respectivamente.

Figura 17 - Diagrama simplificado do equipamento usado nos experimentos de fotólise da ATZ.

Nos experimentos de fotólise foram utilizadas duas concentrações iniciais de ATZ, 5 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹. Tais concentrações permitiram o estudo cinético da degradação da ATZ sem auxílio de etapas analíticas de concentração de amostras (por exemplo, extração em fase sólida) e, além disso, são da mesma ordem de grandeza às encontradas em estações de tratamento de efluentes de indústrias de pesticida e formuladores (WEINBERG e TEODOSIU, 2012) e em estações de tratamento de efluentes de usinas de reciclagem de embalagens plásticas de pesticidas (BLANCO e MALATO, 2003). Todos os experimentos foram executados à temperatura de 25 °C e pH 6, ajustado no início mas não corrigido ao longo do tempo. Neste valor de pH, a forma neutra da molécula de ATZ domina (pK_a = 1,7, SALVESTRINI *et al.*, 2010). A solução foi recirculada à vazão de 0,4 L min⁻¹ entre o reator e

o tanque por meio de uma bomba centrífuga. A vazão da bomba foi ajustada usando uma válvula agulha e lida em um rotâmetro. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Para obter diferentes taxas específicas de emissão de fótons, a superfície da lâmpada foi coberta uniformemente em diferentes frações (25, 50 e 75%) com material opaco, resultando nas seguintes taxas de emissão de fótons ($E_{P,0}$) $3,6 \times 10^{18}$, $1,9 \times 10^{18}$, $1,1 \times 10^{18}$ e $8,7 \times 10^{17}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$. Estes valores foram medidos por actinometria de ferrioxalato de potássio de acordo com o procedimento detalhados no item 2.2.2.4. O campo de radiação no interior do reator fotoquímico foi admitido uniforme.

2.2.2.4 Caracterização actinométrica da incidência de fótons no reator fotoquímico

Por meio do uso do actinômetro ferrioxalato de potássio, $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, considerado adequado para uso na região do UV, foi possível determinar a taxa específica de emissão de fótons ($E_{P,0}$), para a lâmpada monocromática, conforme método descrito por BRAUN *et al.* (1991). Em sala escura, prepararam-se 5 L de solução contendo $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico di-hidratado ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) e $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato férrico penta-hidratado ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$). Esta solução foi adicionada ao reator fotoquímico totalmente coberto com papel alumínio. Para evitar a oxidação do Fe^{2+} pelo O_2 dissolvido, borbulhou-se continuamente N_2 (pureza 99,5%) no conteúdo do tanque de mistura durante o experimento, que teve duração de 30 minutos. A cada 2 minutos coletaram-se amostras de 0,25 mL, as quais eram transferidas para frascos âmbar encapados com papel alumínio, contendo 24,75 mL de solução complexante composta de ácido acético $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; acetato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e 1,10-fenantrolina $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os frascos foram vigorosamente agitados e deixados em repouso por 90 minutos, após o que se fez a determinação espectrofotométrica da absorbância de cada amostra em 510 nm, valendo-se de um espectrofotômetro Varian Cary 50, para determinação da $[Fe^{2+}]$ a partir de curva de calibração previamente obtida.

2.2.2.5 Experimentos de investigação da fotólise

Experimentos adicionais de fotólise foram realizados em meio com oxigênio em excesso, em meio com concentração reduzida de oxigênio dissolvido, na presença de supressor de oxigênio singlete (azida de sódio) e na presença de supressor de radicais hidroxila (2-propanol), a fim de investigar os mecanismos de degradação que ocorrem durante

a fotólise da ATZ à concentração inicial de 5 mg L⁻¹. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Investigação da participação do oxigênio singlete na fotólise

Para avaliar a possibilidade de participação de oxigênio singlete durante a fotólise, foram realizados experimentos com azida de sódio (NaN₃, supressor de oxigênio singlete) (RIBEIRO *et al.*, 2007). O oxigênio singlete pode ser formado por transferência de energia para o oxigênio molecular dissolvido a partir do possível estado triplete da ATZ gerado a partir da absorção de fótons em 254 nm (PARSONS, 2005). A concentração inicial da ATZ foi igual a 5 mg L⁻¹. A escolha da concentração de azida de sódio é importante, uma vez que esta substância também absorve radiação UV em 254 nm ($\epsilon_{AZ,254} = 510 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (PEIXOTO, 2013), podendo competir com a ATZ ($\epsilon_{ATZ} = 3270 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (valor calculado no presente trabalho como detalhado na seção 2.2.2.1) e inibir sua fotólise. Dessa forma, empregou-se concentração de azida de sódio igual a 7,7 mg L⁻¹, de modo que 99% da radiação incidente fossem absorvidos pela atrazina.

Investigação da participação do radical hidroxila na fotólise

A fim de se investigar o efeito dos radicais hidroxila (•OH) na fotólise da ATZ à concentração inicial de 5 mg L⁻¹, foram realizados experimentos na presença de 2-propanol (supressor do radical hidroxila) (RAZAVI *et al.*, 2011). Foi empregada concentração de isopropanol igual a 14 mg L⁻¹, cerca de 10 vezes maior que a concentração molar da ATZ, para obter excesso do supressor de radicais na solução.

Investigação do efeito do oxigênio dissolvido na fotólise

Para avaliar o efeito do oxigênio dissolvido na solução aquosa durante a fotólise da ATZ à concentração inicial de 5 mg L⁻¹, foram realizados experimentos borbulhando nitrogênio (99,5%) por 60 minutos antes e durante a irradiação para garantir baixa concentração de O₂ no meio, aproximadamente 0,29 mg L⁻¹ (PEIXOTO, 2013); outro experimento foi efetuado em meio saturado de oxigênio, borbulhando oxigênio (99,5%). Estes experimentos foram realizados em frasco de 500 mL equipado com lâmpada emitindo radiação UV em 254 nm e potência 11W (Figura 18).

Figura 18 - Diagrama simplificado do equipamento usado nos experimentos de investigação do efeito do oxigênio dissolvido na fotólise da ATZ.

2.2.3 Análises Químicas

2.2.3.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A detecção e quantificação da concentração da ATZ foram realizadas por meio de um sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) (Shimadzu, modelo LC20) equipado com uma coluna C18 (Phenomenex, 250 mm × 4,6 mm; 5 μ m) e um detector UV/visível (SPD20A). O comprimento de onda de detecção da ATZ foi de 220 nm, em que a ATZ apresenta maior absorção. O volume de injeção de amostra e a temperatura do forno foram 50,0 μ L e 40 °C, respectivamente. As análises foram realizadas no modo isocrático. Os eluentes foram: (a) 0,2% ácido acético + H₂O e (b) acetonitrila, à proporção de 50:50 (v/v) e vazão de 1,0 mL min⁻¹. Nestas condições, o tempo de retenção de atrazina foi de 8 minutos, e os limites de detecção e quantificação foram iguais a 0,025 e 0,075 mg L⁻¹, respectivamente. O método descrito acima foi otimizado a partir da literatura (LIN e CHU, 2011).

2.2.3.2 Cromatografia de íons

Amostras selecionadas foram analisadas por cromatografia de íons para determinar a concentração do íon cloreto em solução. Empregou-se um equipamento Metrohm 881 Compact IC Pro, com um detector de condutividade, e coluna Metrosep A Supp 5 (150 mm ×

4 mm; 5 μ m). Soluções de Na_2CO_3 (3,2 mmol L^{-1}) e NaHCO_3 (1,0 mmol L^{-1}) foram utilizadas como eluente à vazão de 0,7 mL min^{-1} .

2.2.3.3 *Carbono orgânico total (COT)*

O carbono orgânico total (COT) das amostras foi medido utilizando um equipamento Shimadzu TOC-5000A. O COT foi determinado indiretamente pela diferença entre o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI) contidos na amostra.

2.2.3.4 *Espectrofotometria UV-visível*

Os espectros de absorção UV-visível de amostras foram obtidos empregando um espectrofotômetro UV-vis Varian Cary 50, empregando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

2.2.3.5 *Bioensaios de toxicidade*

Os bioensaios de toxicidade foram realizados com o microcrustáceo *Daphnia similis*. Os dafinídeos foram obtidos de cultivo próprio do Laboratório de Ensaios Biológicos e Ambientais do IPEN-USP (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), que utiliza água natural com dureza corrigida para 43 ± 2 mg L^{-1} CaCO_3 . Os bioensaios foram realizados de acordo com a norma ABNT 12713 (2009) para amostras retiradas nos tempos 0, 8 e 60 minutos, durante o experimento de fotólise da atrazina que apresentou o melhor desempenho na remoção do herbicida.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Experimentos de Hidrólise

Experimentos realizados na ausência de radiação UV, a 25 °C em pH 3, 5, 7 e 9 revelaram que a hidrólise de ATZ durante 24 horas pode ser considerada insignificante, independentemente do pH. A estabilidade da ATZ em solução aquosa em sistemas não irradiados foi previamente relatada (YE *et al.*, 2007). Portanto, nos experimentos de fotólise da ATZ descritas no presente estudo, a degradação do herbicida ocorreu apenas devido à interação com a radiação UV.

2.3.2 Experimentos de Fotólise

As figuras 19a e 19b apresentam os perfis de concentração versus tempo de exposição à radiação, para concentrações iniciais de atrazina iguais a 5 e 20 mg L⁻¹, para diferentes taxas específicas de emissão de fótons. A Tabela 9 resume os resultados obtidos nos experimentos de fotólise. Obtiveram-se remoções de ATZ superiores a 80% e 65% após 30 minutos de irradiação, para [ATZ]₀ = 5 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹, respectivamente. O decaimento da concentração da ATZ com o tempo foi tratado simplificadaamente segundo comportamento de pseudo primeira-ordem, para um sistema batelada em que a incidência de fótons no meio é uniforme e ocorre com taxa constante. Exceto para $E_{p,0} = 8,7 \times 10^{17}$ fótons L⁻¹ s⁻¹, em todos os experimentos foram obtidas concentrações de ATZ abaixo do limite de detecção (0,025 mg L⁻¹) após 60 minutos de irradiação.

a-)

b-)

c-)

Figura 19 - Resultados dos experimentos de degradação da atrazina (ATZ) durante a fotólise para diferentes concentrações iniciais e sob diferentes taxas específicas de emissão de fótons ($\times 3,6 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$; $\blacksquare 1,9 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$; $\blacklozenge 1,1 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$ e $\bullet 8,7 \times 10^{17}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$). (a) e (c) $[ATZ]_0 = 5$ mg L^{-1} . (b) e (d) $[ATZ]_0 = 20$ mg L^{-1} .

Figura 19 (Cont.) - Resultados dos experimentos de degradação da atrazina (ATZ) durante a fotólise para diferentes concentrações iniciais e sob diferentes taxas específicas de emissão de fótons ($\times$ $3,6 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$; $\blacksquare$ $1,9 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$; $\blacklozenge$ $1,1 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$ e $\bullet$ $8,7 \times 10^{17}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$). (a) e (c) $[ATZ]_0 = 5 \text{ mg } L^{-1}$. (b) e (d) $[ATZ]_0 = 20 \text{ mg } L^{-1}$.

Tabela 9 - Resultados dos experimentos de fotólise da ATZ: k , constante cinética de degradação de pseudo primeira-ordem; $t_{1/2}$, tempo de meia-vida; e porcentagem de remoção de ATZ após 30 minutos de irradiação.

Taxa específica de emissão de fótons, $E_{P,0}$ (fótons $L^{-1} s^{-1}$)	5 mg L^{-1}			20 mg L^{-1}		
	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	% de remoção após 30 min	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	% de remoção após 30 min
$0,87 \times 10^{18}$	0,054	13,0	82,0	0,034	20,0	66,7
$1,1 \times 10^{18}$	0,088	8,0	95,3	0,068	10,0	86,4
$1,9 \times 10^{18}$	0,160	4,0	99,1	0,103	7,0	97,1
$3,6 \times 10^{18}$	0,225	3,0	99,8	0,120	6,0	99,5

Em processos fotoquímicos o principal evento é a absorção de fótons em um comprimento de onda específico. O espectro de absorção UV-vis da atrazina (Figura 20) exibe uma banda intensa em torno de 220 nm e uma banda menor em torno de 265 nm, atribuídas às transições de elétrons ligantes π e não ligantes n para orbitais antiligantes π^* , transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente (CHEN *et al.*, 2009). De fato, foi medido alto valor do coeficiente de absorção molar ϵ para a ATZ em 254 nm, $3270 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, similar ao valor relatado por outros autores, $3306 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (PROSEN e ZUPANCIC-KRALJ, 2005). A partir das taxas de degradação iniciais para os experimentos realizados com $[ATZ]_0 = 20 \text{ mg } L^{-1}$, o rendimento quântico da fotólise da ATZ foi estimado em $\Phi(-ATZ, 254 \text{ nm}) = 0,035 \pm 0,009$, que está de acordo com valor relatado anteriormente 0,031 para a mesma faixa de concentração (PARSONS, 2005).

Figura 20 - Espectro de absorção do herbicida ATZ.

A Figura 21 mostra que os valores das constantes cinéticas de pseudo primeira-ordem aumentam linearmente com o aumento de $E_{p,0}$. As constantes de proporcionalidade calculadas são de 0,085 e 0,056 para 5 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} , respectivamente, indicando relação direta entre a degradação da ATZ e a taxa de emissão de fótons. Deve-se considerar que o aumento da intensidade de radiação não acarreta aumento da energia disponível para cada uma das espécies químicas envolvidas na fotorreação e sim promove unicamente um aumento da quantidade de espécies excitadas (WAYNE e WAYNE, 1996).

Figura 21 - Relação entre as constantes de pseudo primeira-ordem e a taxa específica de emissão de fótons para diferentes concentrações iniciais nos experimentos de degradação de ATZ por fotólise direta. ♦ $[\text{ATZ}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$. × $[\text{ATZ}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$.

Os resultados da Tabela 9 mostram que a taxa de fotólise da ATZ é influenciada pela concentração inicial do pesticida: quanto maior a concentração inicial de ATZ, menor é a constante de pseudo primeira-ordem de degradação fotolítica, maior a meia-vida do pesticida

e menor a porcentagem de remoção após 30 minutos de irradiação. Quanto maior a concentração inicial do herbicida, maior será a quantidade de produtos de degradação formados, maior a competição por fótons incidentes e, logo, menor a degradação do pesticida.

Apesar da remoção de ATZ ter sido eficiente para todas as condições estudadas, os resultados de COT com o tempo (não apresentados neste trabalho) mostraram que essencialmente não ocorreu remoção de carbono, o que se associa à formação de produtos de degradação persistentes. A completa mineralização da ATZ pela fotólise direta não ocorre devido à estabilidade do anel *s*-triazina (CHEN *et al.*, 2009).

Por sua vez, os resultados apresentados na Figura 22, que compara os resultados da análise da cromatografia de íons com as concentrações de Cl⁻ calculadas com base na quantidade conhecida de atrazina em solução, indicam a existência de produtos de degradação clorados, como relatado anteriormente por outros autores (CHEN *et al.*, 2009 ; HEQUET *et al.*, 2001). De fato, a concentração de cloreto alcançou valor praticamente constante após cerca de 30 minutos, para concentração de ATZ inferior ao limite de detecção. De acordo com os resultados obtidos e com base na literatura, é razoável concluir que a ligação C-Cl da molécula da ATZ é mais facilmente quebrada durante fotólise sob irradiação 254 nm que outras ligações presentes na molécula (YE *et al.*, 2007). De acordo com CHEN *et al.* (2009), o tamanho da ligação C-Cl é maior que o de outras ligações presentes na molécula da ATZ e essa ligação apresenta polaridade relativamente baixa (0,293), sendo mais fácil de ser rompida que outras. De fato, alguns autores reportam que o primeiro passo na degradação da ATZ é a rápida perda de cloro seguida pela perda de grupos alquila, que ocorre mais lentamente (BIANCHI *et al.*, 2006; HEQUET *et al.*, 2001). Segundo AZENHA *et al.* (2003), o principal produto de degradação da ATZ formado pela fotólise UV é a 2-hidroxiatrazina. Finalmente, variação de pH de 6,5 para 4,5, em média, foi observada nos experimentos realizadas no presente estudo, devido à provável formação de produtos de degradação de caráter ácido, a exemplo do ácido cianúrico (C₃H₃N₃O₃); a diminuição no valor do pH também foi observada por outros autores (AZENHA *et al.*, 2003; CHEN *et al.*, 2009).

Figura 22 - Comparação entre concentrações de cloreto medidas e calculadas durante a fotólise da ATZ $[ATZ]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e $E_{p,0} = 3,6 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. • [Cl⁻] medida ; ■ [Cl⁻] calculada.

BIANCHI *et al.* (2006) propuseram um mecanismo de degradação da ATZ (Figura 23) sob radiação UV em 254 nm, a partir da identificação de intermediários gerados em experimentos realizados em um reator fotoquímico equipado com lâmpada de vapor de mercúrio de 15 W emitindo em 254 nm. Assim como observado no presente trabalho, os autores observaram transformação quase completa de ATZ em OIET (2-hidróxi-4-acetamido-6-etilamino-1,3,5 triazina) em cerca de 90 minutos de irradiação e sugeriram que a descloração é o primeiro mecanismo de degradação da ATZ. O intermediário OIET, por sua vez, parece ser bastante estável à degradação fotoinduzida, segundo os autores, uma vez que a desalquilação é muito lenta, demonstrado pela baixa concentração dos intermediários OEAT (2-hidróxi-4-etilamino-6-amino-1,3,5 triazina) e OIAT (2-hidróxi-4-isopropilamino-6-amino-1,3,5 triazina) presentes nas soluções ao final dos experimentos. Como durante a fotólise moléculas no estado excitado podem transferir elétron e energia para o oxigênio, consequentemente reações subsequentes darão origem a espécies reativas como, por exemplo, o radical $\cdot\text{OH}$. Quando a desalquilação estiver completa e só permanecer o grupo amino nas cadeias laterais do heterocíclico (OAAT, 2-hidróxi-4,6-diamino-1,3,5 triazina), estas poderão ser atacadas pelo radical hidroxila e então pode ocorrer a substituição dos grupos amino pelo grupo hidroxil originando AAT (6-amino, 2,4-dihidróxi-1,3,5 triazina) e o ácido cianúrico (CHEN *et al.*, 2009).

Figura 23 - Mecanismo de degradação fotolítica da atrazina sob radiação UV, proposto por Bianchi *et al.* (2006).

A Tabela 10 apresenta os resultados dos ensaios de toxicidade aguda realizados com *Daphnia similis* para a condição estudada em que se observou maior remoção porcentual de ATZ ($E_{p,0} = 3,6 \times 10^{18}$ fótons $L^{-1} s^{-1}$). De acordo com a classificação de BULICH (1992), para $[ATZ]_0 = 5 \text{ mg } L^{-1}$ as amostras não tratadas e tratadas são considerados não tóxicos. Por sua vez, uma amostra contendo $20 \text{ mg } L^{-1}$ de ATZ é classificada como tóxica ($EC_{50} = 47,6\%$) e após 60 minutos de irradiação é classificada como levemente tóxica ($EC_{50} = 76,7\%$). Apesar da presença de produtos de degradação persistentes, como sugerido pela evolução do TOC com o tempo, a fotólise da ATZ permitiu reduzir a toxicidade após 60 minutos de exposição à radiação UV.

Tabela 10 - Resultados dos ensaios de toxicidade aguda realizados com *Daphnia similis*. Valores de EC_{50} entre parênteses e intervalo de confiança entre colchetes.

Experimentos	Tempo de irradiação (minutos)		
	0	8	60
5 $\text{mg } L^{-1}$	Levemente tóxica (100%) ^a	Levemente tóxica (89,1%) [IC:85,1-93,1]	Levemente tóxica (75,7%) [IC:67,2-85,3]
20 $\text{mg } L^{-1}$	Tóxico (47,6%) [IC:39,9-56,7]	Tóxico (39,5%) [IC:35,7-43,5]	Levemente tóxica (76,7%) [IC:68,6-85,8]

^a Classificação da toxicidade segundo BULICH (1992): $EC_{50} < 25\%$, muito tóxica; $25\% < EC_{50} < 50\%$, tóxica; $51\% < EC_{50} < 75\%$, moderadamente tóxica; $EC_{50} > 75\%$, levemente tóxica.

2.3.3 Papel das Espécies Reativas de Oxigênio (ROS) na Fotólise da ATZ

Para investigar qualitativamente o papel das ROS, soluções contendo ATZ foram irradiadas na presença de azida de sódio, um supressor seletivo para $^1\text{O}_2$, de acordo com RAZAVI *et al.* (2011); ou 2-propanol, sequestrador de radicais hidroxila (XU *et al.*, 2014). Os resultados são mostrados na Figura 24.

A adição do ânion azida (N_3^-) resultou em diminuição na taxa de degradação da ATZ ($k = 1,09 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 7$ minutos), sugerindo assim que a transferência de energia de moléculas excitadas de ATZ para moléculas de $^3\text{O}_2$ parece ser um mecanismo eficaz para gerar oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) de acordo com a reação dada pela equação (6). Em um estudo anterior, OLIVA *et al.* (2005) obtiveram o espectro de fosforescência da ATZ e o tempo de vida de seu estado excitado em água (12,6 ms), valor obtido por meio de um medidor de fosforescência acoplado a um espectrômetro Jobin-Ivon SPEX, com amostras estudadas como vidros em tubos de quartzo de aproximadamente 1 mm de diâmetro a 77 K. A existência de tal estado é uma condição necessária para a fotossensitização do oxigênio, mas além disso também é necessário que a energia do estado tripleto da molécula seja maior ou igual à energia necessária para a excitação do estado fundamental ($^3\text{O}_2$) para o estado excitado ($^1\text{O}_2$) (94,2 KJ mol $^{-1}$) e o tempo de vida do estado tripleto deve ser longo o suficiente para garantir alta probabilidade da transferência de energia (BRAUN *et al.*, 1991). A transferência de energia neste caso ocorre de uma molécula no estado tripleto para outra molécula no estado tripleto ($^3\text{O}_2$) pelo mecanismo de substituição eletrônica, em que ocorre substituição simultânea de dois elétrons entre a molécula doadora e a molécula aceptora resultante da sobreposição de suas nuvens eletrônicas, provocada pela colisão das espécies em difusão no meio (BRAUN *et al.*, 1991).

Embora se espere que o estado excitado seja de curta duração à temperatura ambiente, a degradação da ATZ promovida pelo $^1\text{O}_2$ não pode ser descartada, sendo a constante de segunda ordem de reação entre ATZ e $^1\text{O}_2$ inferior a $4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, segundo MARCHETTI *et al.* (2014).

Como apresentado na Figura 24, a adição de 2-propanol também resultou em decréscimo da velocidade de degradação da ATZ ($k = 1,1 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 8$ minutos), sugerindo que o estado excitado da molécula de ATZ pode transferir elétrons para o oxigênio dissolvido (reação dada pela equação 7) e induzir a formação de espécies reativas, como radicais hidroxila e hidroperoxila, que podem oxidar o poluente-alvo (OPPENLÄNDER, 2003; SCHWARZENBACH *et al.*, 2003).

Figura 24 - Degradação da atrazina (ATZ) durante a fotólise UV, pH 6, $[ATZ]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e $E_{p,0} = 3,6 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. $\times$ UVC; $\diamond$ UVC + 2-propanol; $\blacksquare$ UVC + NaN_3 .

Os resultados apresentados na Figura 25 mostram que a concentração de oxigênio dissolvido exerce influência na taxa de degradação, pois em meio de concentração reduzida de oxigênio ($\sim 0,29 \text{ mg L}^{-1}$) a degradação da ATZ foi inferior ($k = 5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 15$ minutos), devido à reduzida possibilidade de formação de ROS, sugerindo que estas espécies têm um papel importante na fotodegradação da ATZ. Deve-se ainda considerar que o oxigênio no estado fundamental participa de reações térmicas de propagação (*dark reactions*) após iniciada a etapa fotoquímica de degradação do herbicida, por meio das chamadas Reações de Russell (OPPENLÄNDER, 2003).

O fato da fotodegradação UV da ATZ não ter sido completamente inibida por remoção de oxigênio reforça a importância da fotólise (degradação fotoinduzida) na degradação em 254 nm. Por outro lado, quando o meio reacional foi saturado com oxigênio, a degradação da ATZ também diminuiu ($k = 4,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 19$ minutos). Uma possível explicação é que o oxigênio em excesso inibe o estado excitado da atrazina, de tal forma que as reações dadas pelas equações (6) e (7) prevaleçam em relação às reações dadas pelas equações (3) e (5). Resultados similares foram obtidos por NICK *et al.* (1992), que observaram diminuição de 30% na taxa de degradação da ATZ quando estudada em meio saturado com oxigênio.

Figura 25 - Degradação da atrazina (ATZ) durante a fotólise UV, pH 6, $[ATZ]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$
 × UVC; ■ UVC + solução purgada com nitrogênio;
 • UVC + solução saturada com oxigênio.

2.3.4 Comparação com os Resultados Obtidos para a Fotólise da Amicarbazona

PEIXOTO e TEIXEIRA (2014) estudaram a fotólise UV da amicarbazona (AMZ) a partir de concentrações iniciais do herbicida iguais a 50 e 100 mg L^{-1} , utilizando o mesmo reator fotoquímico tubular descrito neste trabalho e avaliaram os parâmetros que influenciam este processo. Nesta seção apresenta-se uma breve comparação dos resultados obtidos para os herbicidas ATZ e AMZ.

Assim como a fotólise da ATZ, a fotólise da AMZ em 254 nm segue decaimento de pseudo primeira-ordem, porém a degradação é muito mais lenta se comparada à observada para a ATZ. De fato, em experimentos realizados com taxa específica de emissão de fótons igual a $3,6 \times 10^{18} \text{ fótons L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, obtiveram-se porcentagens de remoção de AMZ de 42% e 40%, após 6 horas de irradiação, para $[AMZ]_0 = 50$ e 100 mg L^{-1} , respectivamente, enquanto nas mesmas condições foram obtidas porcentagens de remoção de ATZ iguais a 82% e 66,7%, após 30 minutos de irradiação, para $[ATZ]_0 = 5$ e 20 mg L^{-1} , respectivamente. O fato da degradação da amicarbazona por fotólise UV em 254 nm ter se mostrado mais lenta que a observada para a ATZ pode ser explicado pelo valor do coeficiente de absorção molar da AMZ neste comprimento de onda ($\epsilon_{254,AMZ} = 52 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, PEIXOTO e TEIXEIRA, 2014) ser cerca de 60 vezes menor que o da ATZ.

Outra relação comum observada para os dois herbicidas é que as porcentagens de remoção por fotólise aumentaram com o aumento da taxa específica de emissão de fótons e diminuiu com a concentração inicial do herbicida. Segundo OPPENLÄNDER (2003), durante a degradação de compostos que contenham nitrogênio podem se formar íons nitrito e nitrato,

causando diminuição na taxa de absorção de fótons no UV (254 nm) pelo contaminante-alvo, devido ao efeito de filtro exercido por estes íons. Portanto, quanto maior a concentração inicial de compostos que contenham nitrogênio, maior será a formação destes íons e, conseqüentemente, menor será a velocidade de degradação, o que pode explicar a diminuição da taxa de degradação da ATZ e da AMZ por fotólise observadas com o aumento da concentração inicial dos herbicidas.

A completa degradação do herbicida AMZ só foi obtida após 24 horas de irradiação e apenas 26% de remoção de carbono foram observados (PEIXOTO e TEIXEIRA, 2014). Por outro lado, no presente trabalho não foi obtida nenhuma remoção perceptível de carbono após a completa degradação da ATZ.

Como observado no caso da ATZ, a presença de 2-propanol (sequestrador de radicais $\cdot\text{OH}$) também inibiu a degradação do herbicida AMZ, confirmando assim a contribuição dessas espécies reativas durante a degradação foto-iniciada da AMZ (PEIXOTO e TEIXEIRA, 2014). No caso da ATZ, a presença de 2-propanol gerou aumento de 2,3 vezes no valor do tempo de meia-vida do herbicida, enquanto no caso da AMZ o aumento observado em $t_{1/2}$ foi de 1,5 vezes. De modo similar, aumento do tempo de meia-vida foi observado para os dois herbicidas em experimentos realizados com remoção de oxigênio dissolvido, sugerindo a participação do oxigênio singlete na degradação dos herbicidas durante irradiação UV. A atenuação causada pela remoção de oxigênio dissolvido também foi superior no caso da ATZ (aumento de 2,8 vezes em $t_{1/2}$) se comparado ao da AMZ (aumento de 1,2 vezes em $t_{1/2}$).

Como as constantes cinéticas de segunda ordem da reação entre a ATZ e os radicais $\cdot\text{OH}$ e o $^1\text{O}_2$ são superiores às constantes entre a AMZ e essas espécies, uma possível explicação para o fato da inibição da fotodegradação da ATZ ter sido mais acentuada na presença de sequestradores de radicais hidroxila e em baixas concentrações de oxigênio dissolvido é que a fotólise da ATZ favoreça a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$ nas condições estudadas. Devido aos experimentos de degradação da AMZ terem sido realizados com altas concentrações iniciais do herbicida (100 mg L^{-1}) podem ter sido favorecidas as reações de cisões homolíticas (equação 3) e heterolíticas (equação 5) em relação às equações de transferência de elétrons e energia para o oxigênio dissolvido (equações 6 e 7).

CONCLUSÕES

Através deste estudo foi possível investigar o destino ambiental fotoquímico dos herbicidas atrazina (ATZ) e amicarbazona (AMZ), bem como discutir o efeito de parâmetros como concentração inicial e taxa de emissão de fótons na fotólise UV destes herbicidas, amplamente empregados na agricultura de exportação.

Este estudo confirma que a degradação fotoinduzida da AMZ sob luz solar é pouco importante e mostrou que o ataque das moléculas de AMZ pelos radicais $\cdot\text{OH}$ é o mecanismo dominante envolvido na degradação da AMZ em águas superficiais expostas à luz solar, com constante de segunda ordem de reação igual a $2,05 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor apresentado pela primeira vez para este herbicida.

Por meio da combinação dos dados experimentais obtidos e de dados da literatura, considerando valores típicos das concentrações de espécies químicas em solução aquosa (matéria orgânica dissolvida-MOD, carbonato, bicarbonato, nitrato e nitrito) foi simulado o destino ambiental fotoquímico da AMZ utilizando o modelo matemático APEX; no caso da atrazina, as simulações foram baseadas apenas em dados da literatura. Os resultados das simulações indicaram que a MOD e a profundidade da coluna d'água são as variáveis que mais influenciam na persistência dos dois herbicidas estudados. O efeito de filtro da MOD e a sua ação como um sequestrador de radicais $\cdot\text{OH}$ contribuem para a maior persistência dos herbicidas. As simulações do modelo sugerem que os herbicidas são degradados mais rapidamente em corpos d'água rasos, contendo baixa concentração de COD e a diferença entre a persistência destes herbicidas se torna menor neste cenário.

Os resultados das simulações indicaram que o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) da AMZ pode variar de menos de três dias até aproximadamente 2 meses e o da ATZ de 9 até aproximadamente 380 dias, dependendo das condições ambientais consideradas. Ressalta-se que os valores de $t_{1/2}$ dos herbicidas são maiores que os esperados, uma vez que as reações com o estado triplete da matéria orgânica não foram consideradas.

Estes resultados sugerem que processos de tratamento são necessários para remediação de efluentes industriais e/ou água residual originária da agroindústria contendo AMZ e/ou ATZ a fim de prevenir a contaminação de sistemas aquosos naturais e/ou para tratar águas contaminadas por estes herbicidas, para fins de abastecimento de água potável. Devido aos valores elevados de $k_{\text{AMZ},\text{HO}\cdot}$ e $k_{\text{ATZ},\text{HO}\cdot}$, os processos oxidativos avançados (POA) podem ser uma opção viável para tratamento.

A fotólise promovida por radiação UV é um importante processo presente em POA

fotoirradiados e eventualmente pode ser utilizada isoladamente como processo de tratamento ou esterilização de efluentes tratados. Através deste estudo, foi possível detalhar a fotólise da ATZ sob radiação UV em 254 nm em solução aquosa, usando um reator fotoquímico. Os experimentos foram focados em estudar os efeitos da taxa de emissão de fótons e da concentração inicial da ATZ na taxa de degradação fotolítica, até então não discutidos na literatura.

A degradação de ATZ por fotólise UV diminui com o aumento da sua concentração inicial, apresentando altas porcentagens de remoção após 30 minutos de irradiação (mais de 80% e 65% para concentrações iniciais de 5 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹, respectivamente). A remoção de ATZ seguiu decaimento de pseudo primeira-ordem, com taxas iniciais aumentando linearmente em cinco vezes com o aumento da taxa específica de emissão de fótons, em um intervalo de $0,87 \times 10^{18}$ - $3,6 \times 10^{18}$ fótons L⁻¹ s⁻¹. Os resultados também mostraram que não houve mineralização apreciável durante a fotólise UV, o que está associado à formação de subprodutos persistentes. Apesar da presença destes compostos, a toxicidade foi eficientemente removida após 60 minutos de exposição à radiação UV.

Experimentos adicionais realizados na presença de supressor de oxigênio singlete, usando um sequestrador de radicais e variando a quantidade de oxigênio dissolvido no meio reacional, apontaram qualitativamente as espécies reativas de oxigênio (ROS) como atores importantes durante a degradação fotolítica da ATZ sob radiação a 254 nm.

A comparação dos resultados da fotólise da ATZ com resultados obtidos no estudo da fotólise da AMZ realizado por PEIXOTO e TEIXEIRA (2014) indicou que o efeito da taxa de emissão de fótons e da concentração inicial dos herbicidas durante a fotólise seguiram a mesma tendência. A degradação da AMZ também seguiu decaimento de pseudo primeira-ordem, porém foi bem mais lenta que degradação da ATZ para mesma taxa de emissão de fótons e resultou também na formação de produtos persistentes. O papel importante de ROS na fotólise da AMZ foi também sugerido pelos autores.

Estes resultados ajudam a compreender o comportamento da ATZ e da AMZ em diferentes processos de degradação fotoirradiados, nos quais a fotólise e a oxidação pelas ROS ocorrem simultaneamente.

Sugere-se que futuros trabalhos determinem a constante de segunda ordem de reação entre o estado triplete da matéria orgânica e a AMZ, valor até o momento desconhecido, que contribuirá para melhorar a estimativa do $t_{1/2}$ deste herbicida em águas superficiais.

REFERÊNCIAS

- ARMAS, E. D. *et al.* Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio corumbataí e principais afluentes, *Química Nova*, v. 30, n. 5, 1119-1127, 2007.
- ARRAES, A.; MAUR, F. Use of Atrazine and groundwater availability in Brazil: case study Tianguá. In Water availability, use and management, Proceedings in **13th IWRA Conference**, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro: ABNT, 2009. (NBR 12713).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade crônica - Método de Ensaio com *Ceriodaphnia spp* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro: ABNT, 2010. (NBR 13373).
- ACERO, J.; STEMMLER, K.; VON GUNTEN, U. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 4, p. 591-597, 2000.
- AZENHA, M. E. D. G. *et al.* Kinetic and mechanistic aspects of the direct photodegradation of atrazine, atraton, ametryn and 2-hydroxyatrazine by 254nm light in aqueous solution. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 498-503, 2003.
- BALCI, B. *et al.* Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. **Water Research**, v. 43, n. 7, p. 1924-1934, 2009.
- BIANCHI, C. *et al.* Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 64, n. 1-2, p. 131-138, 2006.
- BLANCO, J. G. e MALATO, S. R. Solar Detoxification. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2003.
- BODRATO, M.; VIONE, D. APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally occurring Xenobiotics): a free software tool to predict the kinetics of photochemical processes in surface waters. **Environmental Science-Processes & Impacts**, v. 16, n. 4, p. 732-740, 2014.
- BOREEN, A.; ARNOLD, W.; MCNEILL, K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review. **Aquatic Sciences**, v. 65, n. 4, p. 320-341, 2003.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building. New York, Wiley, 1978.
- BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEROS, E. Photochemical Technology. Chichester, John Wiley, 1991.

BULICH, A. The microtox test. Abstracts of Papers of the Americal Chemical Society 203: 58, 1992.

BUXTON, G. *et al.* Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals (.oh/.o-) in aqueous-solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. *Revista de Saúde Pública*, v. 34, p. 529-537, 2000.

CARABIAS-MARTÍNEZ, R.; RODRÍGUEZ-GONZALO, E.; REVILLA-RUIZ, P. Determination of endocrine-disrupting compounds in cereals by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. Study of background contamination. **Journal of Chromatography A**, v. 1137, n. 2, p. 207-215, 2006.

CAWLEY, K.; KORAK, J.; ROSARIO-ORTIZ, F. Quantum Yields for the Formation of Reactive Intermediates from Dissolved Organic Matter Samples from the Suwannee River. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 1, p. 31-37, 2015.

CERDEIRA, A. L. *et al.* Lixiviação de atrazina em solo em área de recarga do aquífero guarani. *Revista Brasileira de Herbicidas*, v. 10, n. 2, 2005.

CHEN, C. *et al.* Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2-3, p. 675-684, 2009.

CLARK, I.D.; FRITZ, P. *Environmental Isotopes in Hydrology*, 1ª edição. Boca Raton, Lewis Publishers, 1997.

CORBI, J. J. *et al.* 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.

CRAGIN, L. *et al.* Menstrual cycle characteristics and reproductive hormone levels in women exposed to atrazine in drinking water. **Environmental Research**, v. 111, n. 8, p. 1293-1301, 2011.

CURINI, R. *et al.* Solid phase extraction followed by high-performance liquid chromatography-ion spray interface-mass spectrometry for monitoring of herbicides in environmental water. **Journal Chromatography A**, v. 874, n. 2 p. 187-198, 2000.

DE LAURENTIIS, E. *et al.* Modelling the photochemical generation kinetics of 2-methyl-4-chlorophenol, an intermediate of the herbicide MCPA (2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid) in surface waters. **Aquatic Ecosystem Health & Management**, v. 16, n. 2, p. 216-221, 2013.

DE LAURENTIIS, E. *et al.* Photochemical Fate of Carbamazepine in Surface Freshwaters: Laboratory Measures and Modeling. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 15, p. 8164-8173, 2012.

Diretriz 98/83/CE Relative to the Quality of Waters for Human Use, Official Bulletin of the EC, European Union (Brussels) 99: 32-54.

DONG, M.; ROSARIO-ORTIZ, F. Photochemical Formation of Hydroxyl Radical from Effluent Organic Matter. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 7, p. 3788-3794, 2012.

ELOVITZ, M.; VON GUNTEN, U. Hydroxyl radical ozone ratios during ozonation processes. I-The R-ct concept. **Ozone-Science & Engineering**, v. 21, n. 3, p. 239-260, 1999.

EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K. Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 22, p. 6423-6427, 2002.

GARBIN, J. *et al.* Influence of humic substances on the photolysis of aqueous pesticide residues. **Chemosphere**, v. 66, n. 9, p. 1692-1698, 2007.

GILDEN, R.; HUFFLING, K.; SATTLER, B. Pesticides and Health Risks. **Jognn-Journal of Obstetric Gynecologic and Neonatal Nursing**, v. 39, n. 1, p. 103-110, 2010.

GONZÁLEZ-BARREIRO, O. *et al.* Removal of triazine herbicides from freshwater systems using photosynthetic microorganisms. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 1, p. 266-271, 2006.

HASE, Y. *et al.* Atrazine binds to F1F0-ATP synthase and inhibits mitochondrial function in sperm. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 366, n. 01, 72, 2008.

HELZ, G. R.; ZEPP, R. G.; CROSBY, D. G. Aquatic and surface photochemistry. 2^a edição. Lewis publishers, Boca Raton, 2000.

HEQUET, V.; GONZALEZ, C.; CLOIREC, P. L. Photochemical processes for atrazine degradation: Methodological approach. **Water Research**, v. 35, n. 18, p. 4253-4260, 2001.

HINCAPIÉ, M. *et al.* Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4, p. 203-210, 2005.

HISKIA, A. *et al.* Sonolytic, photolytic, and photocatalytic decomposition of atrazine in the presence of polyoxometalates. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 11, p. 2358-2364, 2001.

HLADIK, M.; BOUWER, E.; ROBERTS, A. Neutral degradates of chloroacetamide herbicides: Occurrence in drinking water and removal during conventional water treatment. **Water Research**, v. 42, n. 20, p. 4905-4914, 2008.

HLELI, S. *et al.* Atrazine analysis using an impedimetric immunosensor based on mixed biotinylated self-assembled monolayer. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 113, n. 2, p. 711-717, 2006.

HOIGNÉ, J. Formulation and calibration of environmental reaction kinetics; oxidation by aqueous photooxidants as an example. *Aquatic Chemical Kinetics*, 3^a edição, Wiley-Interscience, Nova York, 1990.

IBAMA- Relatórios de Comercialização de Agrotóxicos - Boletim Anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos no Brasil 2014, Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>. Acesso em: 25 jun 2015.

IBGE, Anuários Estatísticos 2011, Volume 71, São Paulo. Disponível em : <http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/monografias/GEBIS%20%20RJ/AEB/AEB2011.pdf> . Acesso em: 20 de jun. 2015.

IBGE, Atlas de Saneamento, 2012. Disponível em http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/default_zip.shtm. Acesso em: 20 de junho 2015.

JAIN, S.; YAMGAR, R.; JAYARAMA, R. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2-3, p. 342-347, 2009.

KHAN, J. *et al.* Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H₂O₂, S₂O₈²⁻ and HSO₅⁻. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 393-403, 2014.

KOVER, S.; ROSARIO-ORTIZ, F.; LINDEN, K. Photochemical fate of solvent constituents of Corexit oil dispersants. **Water Research**, v. 52, p. 101-111, 2014.

KRÄMER, W. *et al.* Modern crop protection compounds: herbicides, Vol 1, 2^a edição, Weinheim : Chichester: Wiley-VCH ; John Wiley, 2012.

LAM, M.; TANTUCO, K.; MABURY, S. PhotoFate: A new approach in accounting for the contribution of indirect photolysis of pesticides and pharmaceuticals in surface waters. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 5, p. 899-907, 2003.

LARSON, R.; ZEPP, R. REACTIVITY OF THE CARBONATE RADICAL WITH ANILINE DERIVATIVES. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 265-274, 1988.

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

LESTER, Y. *et al.* Production of Photo-oxidants by Dissolved Organic Matter During UV Water Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 20, p. 11726-11733, 2013.

LIN, K.; CHU, W. Simulation and quantification of the natural decay of a typical endocrine disrupting chemical Atrazine in an aquatic system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1260-1266, 2011.

LIN, Y. *et al.* Effect of simulated sunlight on atrazine and metolachlor toxicity of surface waters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 43, n. 1, p. 35-37, 1999.

LUCIO, M. Z. T. P. Q. L.; SANTOS, S. S.; SILVA, D. M. L. Hydrochemistry of Cachoeira River (Bahia State, Brazil). *Acta Limnologica Brasiliensia*, v. 24, n. 2, p. 181-192, 2012.

MADDIGAPU, P. R. *et al.* Modeling phototransformation reactions in surface water bodies: 2,4-dichloro-6-nitrophenol as a case study. **Environ Sci Technol**, v. 45, n. 1, p. 209-214, 2011.

MADDIGAPU, P. R. *et al.* Laboratory and field evidence of the photonitration of 4-chlorophenol to 2-nitro-4-chlorophenol and of the associated bicarbonate effect. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 17, n. 5, p. 1063-1069, 2010.

MARCHETTI, G. *et al.* Photochemical transformation of atrazine and formation of photointermediates under conditions relevant to sunlit surface waters: Laboratory measures and modelling. **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 6211-6222, 2013.

MCKAY, G. *et al.* Kinetics of the reaction between the hydroxyl radical and organic matter standards from the International Humic Substance Society. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 2, p. 298-304, 2014.

MCKAY, G.; ROSARIO-ORTIZ, F. Temperature Dependence of the Photochemical Formation of Hydroxyl Radical from Dissolved Organic Matter. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 7, p. 4147-4154, 2015.

MCMARTIN, D. *et al.* Photolysis of atrazine and ametryne herbicides in Barbados sugar cane plantation soils and water. **Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, v. 38, n. 3, p. 293-303, 2003.

MCMURRAY, T.; DUNLOP, P.; BYRNE, J. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 182, n. 1, p. 43-51, 2006.

MOSTAFA, S.; ROSARIO-ORTIZ, F. Singlet Oxygen Formation from Wastewater Organic Matter. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 15, p. 8179-8186, 2013.

MUNGER, R. *et al.* Intrauterine growth retardation in Iowa communities with herbicide-contaminated drinking water supplies. **Environmental Health Perspectives**, v. 105, n. 6, p. 570-570, 1997.

MULHOLLAND, D.; BOAVENTURA, G.; ARAUJO, D. Geological and anthropogenic influences on sediment metal composition in the upper Paracatu River Basin, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 67, n. 5, p. 1307-1317, 2012.

NAVARRO, S. *et al.* Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. **Science of the Total Environment**, v. 329, n. 1-3, p. 87-97, 2004.

NICK, K. *et al.* Degradation of some triazine herbicides by UV radiation such as used in the UV disinfection of drinking water. *Journal of Water SRT-Aqua*, v. 41, p. 82-87, 1992.

NOGUEIRA, E. *et al.* Currently Used Pesticides in Water Matrices in Central-Western Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 8, p. 1476-1487, 2012.

OCHI, B. C.; BRITO, V. F.; MEDEIROS, M. A. C. Avaliação da contaminação de águas superficiais por herbicidas e nutrientes e em áreas com o cultivo de cana-de-açúcar no município de Iracemópolis, UNICAMP/CESET, Campinas. 2006.

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

OLIVA, J. *et al.* On the low-lying excited states of sym-triazine-based herbicides. **Chemphyschem**, v. 6, n. 2, p. 306-314, 2005.

OVALLE, A. *et al.* Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul River, southeastern Brazil. **Journal of Hydrology**, v. 481, p. 191-203, 2013.

ORLANDO, J. L. A compilation of U.S. Geological Survey pesticide concentration for water and sediment in the Sacramento-São Joaquim Delta region: 1990–2010. **U.S. Geological Data Series**, p. 1-46, 2013.

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

PASSANANTI, M. *et al.* Photoenhanced transformation of nicotine in aquatic environments: Involvement of naturally occurring radical sources. **Water Research**, v. 55, p. 106-114, 2014.

PAULINO, M.; SOUZA, N.; FERNANDES, M. Subchronic exposure to atrazine induces biochemical and histopathological changes in the gills of a Neotropical freshwater fish, *Prochilodus lineatus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 80, p. 6-13, 2012.

PEIXOTO, A. L. C. Degradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta e H₂O₂/UV em reator fotoquímico anular coaxial. 2013. p.147. Tese (doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

PEIXOTO, A.; TEIXEIRA, A. Degradation of amicarbazone herbicide by photochemical processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, v. 275, p. 54-64, 2014.

PEREIRA, S. V. Degradação da atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica. 2011. p. 168. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

PIMENTA, A. M. *et al.* Water quality in the lotic area of the Antas River before and after the construction of the Monte Claro hydroelectric plant, south Brazil. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 24, p. 314-325, 2012.

PORTARIA 518 do Ministério da Saúde, Qualidade da água para consumo humano, Brasil, 2004

POSSAMAI, A. *et al.* Leaching potential and residual effect of amicarbazone in soils of contrasting texture. **Semina-Ciencias Agrarias**, v. 34, n. 5, p. 2203-2210, 2013.

PROSEN, H.; ZUPANCIC-KRAJL, L. Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. **Environmental Pollution**, v. 133, n. 3, p. 517-529, 2005.

RAZAVI, B. *et al.* Photochemical fate of atorvastatin (lipitor) in simulated natural waters. **Water Research**, v. 45, n. 2, p. 625-631, 2011.

REMUCAL, C. The role of indirect photochemical degradation in the environmental fate of pesticides: a review. **Environmental Science-Processes & Impacts**, v. 16, n. 4, p. 628-653, 2014.

RESOLUÇÃO 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, Brasil, 2005.

RIBEIRO, A. *et al.* An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015.

RIBEIRO, J. N. *et al.* Avaliação da atividade fotodinâmica de porfirinas para uso em terapia fotodinâmica através da fotoxidação de triptofano. **Eclética Química**, v. 32, n.1, p. 7-14, 2007.

RICHARDSON, S.; TERNES, T. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 6, p. 2813-2848, 2014.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 17, p. 5805-5805, 2011.

RODRIGUES-SILVA, C. *et al.* Occurrence and degradation of quinolones by advanced oxidation processes. **Quimica Nova**, v. 37, n. 5, p. 868-885, 2014.

ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. Fundamentals of fotochemistry. New Age International Limited, Publishers, New Delhi, 2006.

ROSENFELDT, E.; LINDEN, K. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 20, p. 5476-5483, 2004.

ROSSI, M. O “alarmante” uso de agrotóxicos no Brasil atinge 70% dos alimentos. El País. 30 de abril, 2015. Disponível em: <http://brasil.elpais.com/brasil/2015/04/29/politica/1430321822_851653.html>. Acesso em: 15 jun. 2015.

SALVESTRINI, S. *et al.* Atrazine adsorption by acid-activated zeolite-rich tuffs. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 330-335, 2010.

SANCHES, S.; CRESPO, M.; PEREIRA, V. 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.

SANTOS, E. *et al.* HERBICIDE DETECTION IN GROUNDWATER IN CORREGO RICO-SP WATERSHED. **Planta Daninha**, v. 33, n. 1, p. 147-155, 2015.

SCHWARZENBACH, R. P. Environmental Organic Chemistry. Segunda edição. hn Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.

SHARPLESS, C.; SEIBOLD, D.; LINDEN, K. Nitrate photosensitized degradation of atrazine during UV water treatment. **Aquatic Sciences**, v. 65, n. 4, p. 359-366, 2003.

SHEMER, H. *et al.* Relative rate constants of contaminant candidate list pesticides with hydroxyl radicals. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 14, p. 4460-4466, 2006.

SHENOY, K. Environmentally Realistic Exposure to the Herbicide Atrazine Alters Some Sexually Selected Traits in Male Guppies. **Plos One**, v. 7, p. 1-15, n. 2, 2012.

SOUSA, E. *et al.* Dissolved carbon in an urban area of a river in the Brazilian Amazon. **Biogeochemistry**, v. 105, n. 1-3, p. 159-170, 2011.

STANFORD, B. *et al.* Estrogenic activity of US drinking waters: A relative exposure comparison. **Journal American Water Works Association**, v. 102, n. 11, p. 55-65, 2010.

STEINBERG, C.; LORENZ, R.; SPIESER, O. Effects of atrazine on swimming behavior of zebrafish, brachydanio-rerio. **Water Research**, v. 29, n. 3, p. 981-985, 1995.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry, 3ª edição. Wiley Interscience, Nova Yorque, 1995.

SUR, B. *et al.* Photochemical transformation of anionic 2-nitro-4-chlorophenol in surface waters: laboratory and model assessment of the degradation kinetics, and comparison with field data. **Sci Total Environ**, v. 426, p. 296-303, 2012.

TA, N. *et al.* Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 1, p. 187-194, 2006.

TILLIT, D. E. *et al.* Atrazine reduces reproduction in fathead minnow (*Pimephales promelas*). **Aquatic Toxicology**, v. 99, n. 02, 159, 2010.

UNICA, UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica>>. Acesso em: 18 jun. 2015.

USDA. USDA reallocates unused 2007 crop year cane sugar marketing allotments. Disponível em <http://www.fsa.usda.gov/FSA/newsReleases?area=newsroom&subject=landing&topic=ner&newstype=newsrel&type=detail&item=nr_20080623_rel_0162.html>. Acesso em: 17 jun. 2015.

VAJDA, A. *et al.* Reproductive disruption in fish downstream from an Estrogenic wastewater effluent. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 9, p. 3407-3414, 2008.

VIONE, D. *et al.* Modelling the occurrence and reactivity of hydroxyl radicals in surface waters: implications for the fate of selected pesticides. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 90, n. 3-6, p. 260-275, 2010.

VIONE, D. *et al.* Sources and sinks of hydroxyl radicals upon irradiation of natural water samples. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 12, p. 3775-3781, 2006.

VIONE, D. *et al.* Modelling the photochemical fate of ibuprofen in surface waters. **Water Research**, v. 45, n. 20, p. 6725-6736, 2011.

WEINBERG, B.; TEODOSIU, C. Monitoring and assessment of herbicides removal by industrial wastewater treatment. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 11, n. 1, p. 215-224, 2012.

WESTERHOFF, P. *et al.* Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River fulvic acid and other dissolved organic matter isolates. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 13, p. 4640-6, 2007.

XING, H. *et al.* Histopathological changes and antioxidant response in brain and kidney of common carp exposed to atrazine and chlorpyrifos. **Chemosphere**, v. 88, n. 4, p. 377-383, 2012.

XU, L.; CHU, W.; GRAHAM, N. Atrazine degradation using chemical-free process of USUV: Analysis of the micro-heterogeneous environments and the degradation mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 166-174, 2014.

YE, X. *et al.* Photolytic treatment of atrazine-contaminated water: Products, kinetics, and reactor design. **Water Environment Research**, v. 79, n. 8, p. 851-857, 2007.

ZENG, K.; HWANG, H.; YU, H. Effect of Dissolved Humic Substances on the Photochemical Degradation Rate of 1-Aminopyrene and Atrazine. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 3, n. 10, p. 1048-1057, 2002.

ZENG, T.; ARNOLD, W. Pesticide Photolysis in Prairie Potholes: Probing Photosensitized Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 13, p. 6735-6745, 2013.

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

ZUPAN, I.; KALAFATIC, M. Histological effects of low atrazine concentration on zebra mussel (*Dreissena polymorpha* Pallas). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 70, n. 4, p. 688-695, 2003.

APÊNDICE A – Matriz codificada de planejamento fatorial 2⁵ utilizada para determinar as variáveis mais influentes nos tempos de meia-vida da AMZ e ATZ.

Tabela A1 – Matriz fatorial 2⁵ usada para desenvolver as simulações usando modelo APEX.

Matriz fatorial codificada					
	Nitrito	Nitrato	Bicarbonato	COD	Profundidade
1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1
8	1	1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	-1	1	-1
11	-1	1	-1	1	-1
12	1	1	-1	1	-1
13	-1	-1	1	1	-1
14	1	-1	1	1	-1
15	-1	1	1	1	-1
16	1	1	1	1	-1
17	-1	-1	-1	-1	1
18	1	-1	-1	-1	1
19	-1	1	-1	-1	1
20	1	1	-1	-1	1
21	-1	-1	1	-1	1
22	1	-1	1	-1	1
23	-1	1	1	-1	1
24	1	1	1	-1	1
25	-1	-1	-1	1	1
26	1	-1	-1	1	1
27	-1	1	-1	1	1
28	1	1	-1	1	1
29	-1	-1	1	1	1
30	1	-1	1	1	1
31	-1	1	1	1	1
32	1	1	1	1	1

APÊNDICE B – Figuras complementares das simulações do tempo de meia-vida da AMZ.

As Figuras B1 a B12 apresentam os resultados das simulações do tempo de meia-vida da AMZ, em que todas as variáveis foram utilizadas nos valores máximos e mínimos nos dois intervalos de pH (6,5-7,5 e 8,5-9,5).

Figura B1: Efeito das concentrações de nitrito e COD no tempo de meia-vida da AMZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 6,5-7,5 para a-) nível mínimo de nitrato, b-) nível máximo de nitrato, as outras variáveis foram mantidas nos seus valores médios.

a-)

b-)

Figura B2: Efeito das concentrações de nitrito e COD no tempo de meia-vida da AMZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 6,5-7,5 para a-) nível mínimo de bicarbonato, b-) nível máximo de bicarbonato, as outras variáveis foram mantidas nos seus valores médios.

Figura B3: Efeito da concentração de nitrito e da profundidade no tempo de meia-vida da AMZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 6,5-7,5 para a-) nível mínimo de nitrato, b-) nível máximo de nitrato, as outras variáveis foram mantidas nos seus valores médios.

Figura B4: Efeito da concentração de nitrito e da profundidade no tempo de meia-vida da AMZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 6,5-7,5 para a-) nível mínimo de bicarbonato, b-) nível máximo de bicarbonato, as outras variáveis foram mantidas nos seus valores médios.

Figura B5: Efeito da concentração de DOC e da profundidade no tempo de meia-vida da AMZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 6,5-7,5 para a-) nível mínimo de nitrato, b-) nível máximo de nitrato, as outras variáveis foram mantidas nos seus valores médios.

a-)

b-)

Figura B6: Efeito da concentração de DOC e da profundidade no tempo de meia-vida da AMZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 6,5-7,5 para a-) nível mínimo de bicarbonato, b-) nível máximo de bicarbonato, as outras variáveis foram mantidas nos seus valores médios.

a-)

b-)

Figura B7: Efeito das concentrações de DOC e da bicarbonato no tempo de meia-vida da AMZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 9,5-8,5 para a-) nível mínimo de nitrito, b-) nível máximo de nitrito, as outras variáveis foram mantidas em seus valores médios.

a-)

b-)

Figura B8: Efeito das concentrações de DOC e da bicarbonato no tempo de meia-vida da AMZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 9,5-8,5 para a-) nível mínimo de nitrato, b-) nível máximo de nitrato, as outras variáveis foram mantidas em seus valores médios.

Figura B9: Efeito da concentração de bicarbonato e da profundidade no tempo de meia-vida da AMZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 9,5-8,5 para a-) nível mínimo de nitrito, b-) nível máximo de nitrito, as outras variáveis foram mantidas em seus valores médios.

a-)

b-)

Figura B10: Efeito da concentração de bicarbonato e da profundidade no tempo de meia-vida da AMZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 9,5-8,5 para a-) nível mínimo de nitrato, b-) nível máximo de nitrato, as outras variáveis foram mantidas em seus valores médios.

a-)

b-)

Figura B11: Efeito da concentração de COD e da profundidade no tempo de meia-vida da AMZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 9,5-8,5 para a-) nível mínimo de nitrito, b-) nível máximo de nitrito, as outras variáveis foram mantidas em seus valores médios.

a-)

b-)

Figura B12: Efeito da concentração de COD e da profundidade no tempo de meia-vida da AMZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 9,5-8,5 para a-) nível mínimo de nitrato, b-) nível máximo de nitrato, as outras variáveis foram mantidas em seus valores médios.

APÊNDICE C – Figuras complementares das simulações do tempo de meia-vida da ATZ.

As Figuras C1 a C6 apresentam os resultados das simulações do tempo de meia-vida da AMZ, em que todas as variáveis foram utilizadas nos valores máximos e mínimos nos dois intervalos de pH (6,5-9,5).

Figura C1: Efeito da concentração de COD e da profundidade no tempo de meia-vida da ATZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 6,5-9,5 para a-) nível mínimo de bicarbonato, b-) nível máximo de bicarbonato, as outras variáveis foram mantidas em seus valores médios.

Figura C2: Efeito da concentração de COD e da profundidade no tempo de meia-vida da ATZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 6,5-9,5 para a-) nível mínimo de nitrato, b-) nível máximo de nitrato, as outras variáveis foram mantidas em seus valores médios.

Figura C3: Efeito da concentração de nitrito e da profundidade no tempo de meia-vida da ATZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 6,5-9,5 para a-) nível mínimo de bicarbonato, b-) nível máximo de bicarbonato, as outras variáveis foram mantidas em seus valores médios.

Figura C4: Efeito da concentração de nitrito e da profundidade no tempo de meia-vida da ATZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 6,5-9,5 para a-) nível mínimo de nitrato, b-) nível máximo de nitrato, as outras variáveis foram mantidas em seus valores médios.

Figura C5: Efeito da concentrações de nitrito e COD no tempo de meia-vida da ATZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 6,5-9,5 para a-) nível mínimo de nitrato, b-) nível máximo de nitrato, as outras variáveis foram mantidas em seus valores médios.

Figura C6: Efeito da concentrações de nitrito e COD no tempo de meia-vida da ATZ como predito pelo modelo APEX, para o intervalos de pH 6,5-9,5 para a-) nível mínimo de bicarbonato, b-) nível máximo de bicarbonato, as outras variáveis foram mantidas em seus valores médios.

APÊNDICE D – Considerações do modelo APEX (*Aqueous Photochemistry of Environmentally Occurring Xenobiotics*) utilizado para simular o tempo de meia-vida dos herbicidas atrazina e amicarbazona

O modelo considera:

- (i) Geração de radicais $\cdot\text{OH}$ a partir da irradiação de nitrato, nitrito e cromóforos da matéria orgânica dissolvida (CDOM);
- (ii) Formação de tripletes da matéria orgânica dissolvida ($^3\text{DOM}^*$) pela irradiação de CDOM;
- (iii) Formação de $^1\text{O}_2$ como consequência da irradiação de CDOM.

As principais reações consideradas no modelo são representadas pelas equações 1D a 5D.

Para o cálculo da taxa de formação das espécies reativas as reações envolvendo espécies sequestradoras também são consideradas:

O modelo considera o sequestro de $\cdot\text{OH}$ pela matéria orgânica dissolvida (DOM), bicarbonato, carbonato e nitrito e a desativação térmica do $^1\text{O}_2$ pelas colisões com moléculas do solvente. No caso de $^3\text{DOM}^*$ o modelo considera decaimento de pseudo primeira-ordem previamente determinado para sistemas aquosos aerados.

Uma importante questão na modelagem de processos fotoquímicos em águas superficiais é a competição pelos fótons entre diferentes espécies absorvedoras de luz solar.

No modelo, isso é considerado usando a Lei de Lambert-Beer. Existe uma relação exponencial entre a absorbância de uma solução ($A_{tot}(\lambda)$) e a energia radiante absorvida ($p_a^{tot}(\lambda)$) por esta solução:

$$A_{tot}(\lambda) = 100A_1(\lambda)d \quad (9D)$$

$$p_a^{tot}(\lambda) = p^0(\lambda)(1 - 10^{-A_{tot}(\lambda)}) \quad (10D)$$

Em que $A_1(\lambda)$ representa a absorbância específica da solução aquosa (cm^{-1}) em um caminho óptico de 1 cm; $p^0(\lambda)$ refere-se à irradiância fotônica solar por unidade de tempo ($\text{Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Para qualquer soluto i , a razão entre a energia radiante absorvida por i , $p_a^i(\lambda)$, e $p_a^{tot}(\lambda)$ é igual à razão das absorbâncias $A_i(\lambda)$ e $A_{tot}(\lambda)$. Assim, $p_a^i(\lambda)$ pode ser expresso como mostra a equação 11D:

$$p_a^i = \frac{A_i(\lambda)}{A_{tot}(\lambda)} p^0(\lambda)(1 - 10^{-A_{tot}(\lambda)}) \quad (11D)$$

A integração de $p_a^i(\lambda)$ no comprimento de onda do espectro solar resulta na energia radiante absorvida por i em todo comprimento de onda, P_a^i . Se o soluto i é fotoquimicamente ativo (por exemplo, íons nitrato/nitrito ou CDOM), o cálculo da taxa de formação das espécies reativas j a partir da absorção de fótons pela espécie i requer o conhecimento do rendimento quântico $\Phi_{j,i}(\lambda)$. Em alguns casos, a exemplo do nitrito, o comportamento do rendimento quântico com o comprimento de onda λ é conhecido e a taxa de formação de j por i pode ser calculada pela equação 12D:

$$r_{i,j} = \int \Phi_{j,i}(\lambda)p_a^i(\lambda)d(\lambda) \quad (12D)$$

Se o rendimento quântico não varia com o comprimento de onda ou se o comportamento do $\Phi_{j,i}$ com o comprimento de onda não é conhecido, o modelo utiliza então um único valor numérico; neste caso, a taxa de formação de j por i é expressa como mostra a equação 13D:

$$r_{j,i} = \Phi_{j,i}P_a^i \quad (13D)$$

Esta aproximação é usada para os compostos fotoativos nitrato, nitrito e CDOM na geração das espécies reativas $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ e $^3\text{CDOM}^*$.

A partir da taxa de formação das espécies j é possível calcular o valor de sua concentração em estado-estacionário. Neste cálculo o modelo considera uma média de todo o volume, com as contribuições das camadas de água superiores e inferiores. Por exemplo, no caso de radicais $\cdot\text{OH}$ a concentração em estado estacionário é expressa pela equação 14D:

$$[\cdot\text{OH}] = \frac{[r_{\text{OH},\text{NO}_3^-} + r_{\text{OH},\text{NO}_2^-} + r_{\text{OH},\text{CDOM}}]}{\sum k_{\text{Si}}[S_i]} \quad (14\text{D})$$

Em que a contribuição dos fotossensibilizadores NO_3^- , NO_2^- e CDOM é considerada na geração de $\cdot\text{OH}$, $r_{\text{OH},\text{NO}_3^-}$, $r_{\text{OH},\text{NO}_2^-}$ e $r_{\text{OH},\text{CDOM}}$ e k_{Si} é a constante de segunda ordem de reação entre $\cdot\text{OH}$ e as espécies sequestradoras de radicais $\cdot\text{OH}$, DOM, HCO_3^- , CO_3^{2-} e NO_2^- .

A cinética de degradação de um poluente P pelas espécies reativas j ($\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ e $^3\text{CDOM}^*$) é expressa no modelo pela somatória das constantes de segunda ordem de reação ($k_{P,j}$) multiplicada pela concentração da espécie reativa j :

$$k'_{P,j} = \sum k_{P,j} [j] \quad (15\text{D})$$

A taxa de degradação fotoinduzida (fotólise) do poluente P é dada pela equação 16D:

$$r_P = \int \Phi_{\text{fotoind.}}(\lambda) p_P^a(\lambda) d(\lambda) \quad (16\text{D})$$

Em que $\Phi_{\text{fotoind.}}(\lambda)$ é o rendimento quântico da degradação fotoinduzida de P e $p_P^a(\lambda)$ é a absorção de energia pelo poluente P . A constante cinética de pseudo primeira-ordem da degradação fotoinduzida do poluente P é dada pela equação (17D):

$$k_{P,\text{fotoind.}} = \frac{r_P}{[P]} \quad (17\text{D})$$

Finalmente, o modelo APEX considera a constante de pseudo primeira-ordem de degradação de P como a soma das constantes de pseudo primeira-ordem da degradação fotoinduzida (fotólise) e fotoiniciada (promovida por espécies reativas) (equação 18D). A partir dessa constante, calcula-se o tempo de meia-vida do poluente como mostra a equação 19D:

$$k_p = k'_{p,j} + k_{p,fo} \quad (18D)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_p} \quad (19D)$$