

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CAROLINA MENDES ROCHA

**Persistência Ambiental Fotoquímica de Pesticidas em Águas Superficiais**

São Paulo

2021



CAROLINA MENDES ROCHA

**Persistência Ambiental Fotoquímica de Pesticidas em Águas Superficiais**

**Versão Corrigida**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa  
Teixeira

Co-Orientadora: Profa. Dra. Marcela Prado Silva  
Parizi

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

São Paulo, 02 de dezembro de 2021

Assinatura do autor *Carolina Mendes Rocha*

Assinatura do orientador *Antonio C. Teixeira*

#### Catálogo-na-publicação

Mendes Rocha, Carolina  
Persistência Ambiental Fotoquímica de Pesticidas em Águas Superficiais  
/ C. Mendes Rocha -- versão corr. -- São Paulo, 2021.  
130 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Pesticidas 2.Persistência ambiental fotoquímica 3.Modelo cinético  
4.Simulações matemáticas 5.Fotodegradação I.Universidade de São Paulo.  
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

## AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa termina e o que antes era um sonho, hoje se concretiza. Foi uma jornada de inúmeros desafios, aprendizados, crescimento e realizações. E ao longo desse caminho tive a felicidade de ter ao meu lado pessoas com quem pude compartilhar os momentos bons e ruins, sucessos e fracassos, mas acima de tudo, ter o apoio dessas pessoas foi essencial para que eu conseguisse fazer a minha pesquisa, porque sozinha eu até poderia ter ido mais rápido, mas acompanhada eu pude ir bem mais longe. Por isso venho por meio de algumas simples palavras demonstrar minha gratidão, por quem sempre esteve aqui comigo.

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelo dom da vida, pois foi Nele e em minhas orações que encontrei a força necessária para seguir em frente, mesmo nos dias mais difíceis. A Ele toda honra e toda glória.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, pela oportunidade de realização desta pesquisa e por poder fazer parte do AdOx. Agradeço ainda pela confiança, apoio, paciência e por todo conhecimento compartilhado.

Aos meus pais, Jesuíta e Nadinho, por sempre acreditarem em mim. Obrigada por estarem comigo em todos os momentos da vida, pelo cuidado e amor incondicional.

À Isadora, amiga que tenho a felicidade de ter em minha vida desde os tempos de graduação e esteve comigo tornando os dias mais leves e divertidos durante toda a jornada. À Arlen, que me acolheu desde o primeiro dia, muito obrigada por todos os ensinamentos, parceria, paciência e acima de tudo por ter me ajudado em absolutamente tudo que eu precisei, o caminho teria sido certamente mais difícil sem você me dando suporte e vibrando com cada experimento que dava certo. À Priscila, pelas conversas, risadas, incentivo e, acima de tudo, por não ter tido um só problema ou perrengue que eu passei que ela não estivesse lá para me ajudar a resolver. À Juliana, pela amizade, disponibilidade e suporte durante todos os dias no laboratório. E aos demais amigos e colegas do AdOx e do PQI, Bruno, Carol Gusmão, Matheus, Kaccnny, Larissa, Leonardo e Natalia. Obrigada por toda troca, ajuda e pelos cafés na copa, a companhia de vocês tornou os dias mais alegres e ricos.



A minha co-orientadora Profa. Dra. Marcela Parizi, pela oportunidade de fazer parte deste projeto que considero de tamanha relevância e por todo apoio. Aproveito para agradecer às alunas de iniciação científica, Gabriela e Natalia, pela ajuda com as coletas e análises das amostras d'água do rio Paranapanema.

Ao Flavio (IPEN), pela disponibilidade e suporte para realização dos ensaios de toxicidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

E a todos familiares e amigos que participaram e contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!



*“You cannot get through a single day without  
having an impact on the world around you.  
What you do makes a difference and you have to  
decide what kind of a difference you want to  
make.”*

(Jane Goodall)



## RESUMO

Conhecer a persistência fotoquímica de pesticidas no meio ambiente se faz necessário para avaliação dos impactos que podem ser causados, uma vez que têm sido utilizadas quantidades expressivas desses compostos, sendo preciso garantir a preservação dos recursos hídricos por meio do entendimento dos processos que podem impactar a permanência no meio natural. Neste trabalho, foi investigado o comportamento fotoquímico de dois pesticidas, imidacloprido (IMD) e ametrina (AMT). Além de estudos da fotólise direta, também foram obtidas as constantes de taxa de reação de segunda ordem dos pesticidas com espécies reativas foto-induzidas-RPS (radicais hidroxila, HO•; oxigênio singlete,  $^1\text{O}_2$ ; e estados excitados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida,  $^3\text{CDOM}^*$ ) por meio do método de competição cinética, em pH 7. Os resultados mostraram que o rendimento quântico da fotólise direta sob luz solar dos pesticidas foram  $\Phi_{\text{IMD}} = 1,23 \times 10^{-2} \text{ mol Einstein}^{-1}$  e  $\Phi_{\text{AMT}} = 7,99 \times 10^{-3} \text{ mol Einstein}^{-1}$ , valores baixos, justificando a degradação lenta dos pesticidas na ausência das RPS. As constantes de taxa de reação de segunda ordem entre IMD com radicais HO•,  $^1\text{O}_2$  e  $^3\text{CDOM}^*$  foram  $k_{\text{IMD,HO}\bullet}$ ,  $k_{\text{IMD,}^1\text{O}_2}$  e  $k_{\text{IMD,}^3\text{CDOM}^*}$  foram  $(3,51 \pm 0,06) \times 10^9$ ,  $(2,86 \pm 0,65) \times 10^5$  e  $(3,17 \pm 0,14) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Já para AMT,  $k_{\text{AMT,HO}\bullet}$ ,  $k_{\text{AMT,}^1\text{O}_2}$  e  $k_{\text{AMT,}^3\text{CDOM}^*}$  foram  $(4,97 \pm 0,37) \times 10^9$ ,  $(3,43 \pm 0,58) \times 10^4$  e  $(7,75 \pm 0,80) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Simulações matemáticas realizadas utilizando o modelo cinético APEX, com base em concentrações típicas dos constituintes da água ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , TOC) do rio Paranapanema (São Paulo, Brasil), indicaram que os tempos de meia-vida dos pesticidas devem variar entre 24,1 e 19,2 dias. Estudos da toxicidade com *Daphnia similis* mostraram a capacidade do poluente de atingir organismos não-alvo quando em água no rio. Já os testes de genotoxicidade com *Allium cepa* revelaram anomalias e aberrações cromossômicas causadas pelos pesticidas aos bulbos de cebola.

**Palavras-chave:** Pesticidas, Persistência ambiental fotoquímica, Modelo cinético, Simulações matemáticas, Fotodegradação.



## ABSTRACT

Knowing the photochemical persistence of pesticides in the environment is necessary to assess the impacts that may be caused, since significant quantities of these compounds have been used, and it is necessary to ensure the preservation of water resources by understanding the processes that can impact environmental persistence as well as the transport of contaminants in the aquatic environment. In this work, the photochemical behavior of two pesticides, imidacloprid (IMD) and ametryn (AMT) was investigated. In addition to direct photolysis studies, the second-order rate constants of the reactions between the pesticides and hydroxyl radicals ( $\text{HO}^\bullet$ ), singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ), and triplet excited states of chromophoric dissolved organic matter ( $^3\text{CDOM}^*$ ) were obtained by the kinetic competition method at pH 7. The results showed that the quantum yields of direct photolysis of IMD and AMT under sunlight were  $\Phi_{\text{IMD}} = 1.23 \times 10^{-2} \text{ mol Einstein}^{-1}$  and  $\Phi_{\text{AMT}} = 7.99 \times 10^{-3} \text{ mol Einstein}^{-1}$ , respectively; these low values justify the slow degradation of the pesticides in the absence of the reactive photo-induced species (RPS). The second order reaction rate constants of IMD with the RPS,  $k_{\text{IMD},\text{HO}^\bullet}$ ,  $k_{\text{IMD},1\text{O}_2}$  and  $k_{\text{IMD},3\text{CDOM}^*}$  were  $(3.51 \pm 0.06) \times 10^9$ ,  $(2.86 \pm 0.65) \times 10^5$  and  $(3.17 \pm 0.14) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectively. For AMT, the values  $k_{\text{AMT},\text{HO}^\bullet}$ ,  $k_{\text{AMT},1\text{O}_2}$  and  $k_{\text{AMT},3\text{CDOM}^*}$  were  $(4.97 \pm 0.37) \times 10^9$ ,  $(3.43 \pm 0.58) \times 10^4$  and  $(7.75 \pm 0.80) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectively. Mathematical simulations carried out using the APEX kinetic model, based on the typical concentrations of water constituents ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , TOC) of the Paranapanema River (São Paulo, Brazil), indicated that the half-lives of these pesticides range between 24.1 and 19.2 days. Finally, toxicity studies with *Daphnia similis* demonstrated the ability of the pollutant to reach non-target organisms when in river water. In addition, genotoxicity tests with *Allium cepa* confirmed chromosomal abnormalities and aberrations caused by pesticides in onion bulbs.

**Keywords:** Pesticides, Photochemical environmental persistence, Kinetic model, Mathematical simulations, Photodegradation.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pesticidas - uso médio por área de cultivo no Brasil. ....	43
Figura 2 - Fórmulas estruturais da (A) ametrina (AMT) e do (B) imidacloprido (IMD). ....	44
Figura 3 - Vias de entrada de pesticidas no meio ambiente. ....	46
Figura 4 - Simulador solar empregado nos experimentos. ....	61
Figura 5 - Esquema simplificado do equipamento empregado nos experimentos de fotodegradação em luz solar simulada. ....	62
Figura 6 - Mapa da URGHI-22. ....	65
Figura 7 - Pontos de coleta de água do rio Paranapanema. ....	67
Figura 8 - Esquema das variáveis de entrada e saída do modelo APEX. ....	69
Figura 9 - Exemplar de <i>Daphnia similis</i> com 7 a 14 dias de idade. ....	70
Figura 10 - Resultados dos experimentos de hidrólise dos pesticidas imidacloprido (IMD) ( $10,09 \pm 0,008$ ) mg L <sup>-1</sup> e ametrina (AMT) ( $10,43 \pm 0,04$ ) mg L <sup>-1</sup> em água Milli-Q® durante 72 horas, a 24 °C e pH 7. ....	74
Figura 11 - Espectros de absorção UV-vis dos pesticidas imidacloprido (IMD) e ametrina (AMT) e irradiância espectral da luz emitida pelo simulador solar. ....	75
Figura 12 - (a) Fotólise direta do pesticida imidacloprido (IMD) sob luz solar simulada. $[IMD]_0 = (10,2 \pm 0,1)$ mg L <sup>-1</sup> . (b) Linearização das concentrações relativas de IMD conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9735$ ). ....	76



Figura 13 - (a) Fotólise direta do pesticida ametrina (AMT) sob luz solar simulada.  $[AMT]_0 = (10,43 \pm 0,04) \text{ mg L}^{-1}$ . (b) Linearização das concentrações relativas de AMT conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9299$ ). ..... 77

Figura 14 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida imidacloprido (IMD) em meio aquoso contendo  $H_2O_2$  e pCBA como composto de referência (b) Linearização das concentrações relativas de IMD conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9953$ ) .  $[IMD]_0 = (8,60 \pm 0,03) \text{ mg L}^{-1}$ ..... 79

Figura 15 - (a) Concentrações relativas de pCBA ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida imidacloprido (IMD). (b) Linearização das concentrações relativas de pCBA conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9983$ ).  $[pCBA]_0 = (6,12 \pm 0,002) \text{ mg L}^{-1}$ ..... 79

Figura 16 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida ametrina (AMT) em meio aquoso contendo  $H_2O_2$  e pCBA como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de AMT conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9918$ ).  $[AMT]_0 = (9,30 \pm 0,66) \text{ mg L}^{-1}$ . ..... 80

Figura 17 - (a) Concentrações relativas de pCBA ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida ametrina (AMT). (b) Linearização das concentrações relativas de pCBA conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9951$ ).  $[pCBA]_0 = (6,76 \pm 0,03) \text{ mg L}^{-1}$ ..... 80

Figura 18 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida imidacloprido (IMD) em meio aquoso contendo azul de metileno e FFA como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de IMD conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9882$ ).  $[IMD]_0 = (9,80 \pm 0,04) \text{ mg L}^{-1}$ ..... 82

Figura 19 - Concentrações relativas de FFA ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida imidacloprido (IMD). (b) Linearização das concentrações relativas de FFA conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9150$ ).  $[FFA]_0 = (3,3 \pm 0,3) \text{ mg L}^{-1}$ ..... 82



Figura 20 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida ametrina (AMT) em meio aquoso contendo azul de metileno e FFA como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de AMT conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,8805$ ).  $[AMT]_0 = (9,73 \pm 0,04) \text{ mg L}^{-1}$  ..... 83

Figura 21 - (a) Concentrações relativas de FFA ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida ametrina (AMT). (b) Linearização das concentrações relativas de FFA conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9882$ ).  $[FFA]_0 = (3,6 \pm 0,006) \text{ mg L}^{-1}$  ..... 83

Figura 22 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida imidacloprido (IMD) em meio aquoso contendo AQ2S e TMP como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de IMD conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9988$ ).  $[IMD]_0 = (9,30 \pm 0,01) \text{ mg L}^{-1}$  ..... 84

Figura 23 - (a) Concentrações relativas de TMP ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida imidacloprido (IMD) na presença de AQ2S. (b) Linearização das concentrações relativas de TMP conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9951$ ).  $[TMP]_0 = (5,50 \pm 0,06) \text{ mg L}^{-1}$  ..... 85

Figura 24 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida imidacloprido (IMD) em meio aquoso contendo CBBP e TMP como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de IMD conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9661$ ).  $[IMD]_0 = (9,82 \pm 0,02) \text{ mg L}^{-1}$  ..... 85

Figura 25 - (a) Concentrações relativas de TMP ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida imidacloprido (IMD) na presença de CBBP. (b) Linearização das concentrações relativas de TMP conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9370$ ).  $[TMP]_0 = (5,28 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$  ..... 86

Figura 26 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida ametrina (AMT) em meio aquoso contendo AQ2S e TMP como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de AMT conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9987$ ).  $[AMT]_0 = (9,54 \pm 0,19) \text{ mg L}^{-1}$  ..... 87



Figura 27 - (a) Concentrações relativas de TMP ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida ametrina (AMT) na presença de AQ2S. (b) Linearização das concentrações relativas de TMP conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9956$ ).  $[TMP]_0 = (5,00 \pm 0,02) \text{ mg L}^{-1}$  ..... 87

Figura 28 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida ametrina (AMT) em meio aquoso contendo CBBP e TMP como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de AMT conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9867$ ).  $[AMT]_0 = (10,19 \pm 0,01) \text{ mg L}^{-1}$  ..... 88

Figura 29 - (a) Concentrações relativas de TMP ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida ametrina (AMT) na presença de CBBP. (b) Linearização das concentrações relativas de TMP conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9889$ ).  $[TMP]_0 = (6,00 \pm 0,06) \text{ mg L}^{-1}$  ..... 88

Figura 30 - Fotólise do pesticida imidacloprido (IMD) na presença de AHA ( $\square$ ) ( $[IMD]_0 = (10,04 \pm 0,06) \text{ mg L}^{-1}$  e SRNOM ( $\Delta$ ) ( $[IMD]_0 = (10,01 \pm 0,04) \text{ mg L}^{-1}$  ..... 89

Figura 31 - Fotólise do pesticida ametrina (AMT) na presença de AHA ( $\square$ ) ( $[IMD]_0 = (10,08 \pm 0,03) \text{ mg L}^{-1}$  e SRNOM ( $\Delta$ ) ( $[IMD]_0 = (10,27 \pm 0,20) \text{ mg L}^{-1}$  ..... 90

Figura 32 - Velocidades específicas de degradação de pseudo primeira-ordem previstas para o pesticida imidacloprido (IMD) no rio Paranapanema, induzida pelos principais processos fotoquímicos (fotólise direta-FD e oxidação por  $^3\text{CDOM}^*$  e  $\text{HO}^\bullet$ ). (a) Ponto 1, (b) Ponto 2 e (c) Ponto 3 ..... 96

Figura 33 - Velocidades específicas de degradação de pseudo primeira-ordem previstas para o pesticida ametrina (AMT) no rio Paranapanema, induzida pelos principais processos fotoquímicos (fotólise direta-FD e oxidação por  $^3\text{CDOM}^*$  e  $\text{HO}^\bullet$ ). (a) Ponto 1, (b) Ponto 2 e (c) Ponto 3 ..... 96

Figura 34 - Tempos de meia-vida previstos para os pesticidas imidacloprido (IMD) e ametrina (AMT) em função da profundidade da água do rio Paranapanema. (a) Ponto 1, (b) Ponto 2 e (c) Ponto 3 ..... 97



Figura 35 - Comprimentos de meia-vida para diferentes valores das velocidades médias das águas do rio Paranapanema. ....	99
Figura 36 - Observações visuais dos efeitos genotóxicos em <i>Allum cepa</i> . (a) controle negativo (água destilada); (b) solução de ametrina (AMT) (10 mg L <sup>-1</sup> ) em água Milli-Q®; (b) solução AMT (10 mg L <sup>-1</sup> ) em água do rio Paranapanema; (c) solução de AMT (5 mg L <sup>-1</sup> ) em água do rio Paranapanema; (d) solução de imidacloprido (IMD) (10 mg L <sup>-1</sup> ) em água Milli-Q®; (e) solução de IMD (10 mg L <sup>-1</sup> ) em água do rio Paranapanema; (f) solução de IMD (5 mg L <sup>-1</sup> ) em água do rio Paranapanema. ....	103
Figura A1 - Curvas de calibração em HPLC obtida para o IMD. ....	127
Figura A2 - Curvas de calibração em HPLC obtida para a AMT. ....	127
Figura A3 - Curvas de calibração em HPLC obtida para do pCBA. ....	127
Figura A4 - Curvas de calibração em HPLC obtida para do FFA. ....	128
Figura A5 - Curvas de calibração em HPLC obtida para do TMP. ....	128



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos ingredientes ativos AMT e IMD. ....	43
Tabela 2 - Ocorrência de AMT e IMD em águas fluviais no Brasil. ....	47
Tabela 3 - Classificação toxicológica dos pesticidas.....	47
Tabela 4 - Constantes cinéticas de segunda-ordem das reações entre pesticidas (P) com as RPS e rendimentos quânticos de fotólise direta. ....	54
Tabela 5 - Tempos de meia-vida calculados por meio de simulações utilizando o modelo APEX. ....	58
Tabela 6 - Compostos empregados neste trabalho. ....	59
Tabela 7 - Métodos analíticos empregados (HPLC). ....	60
Tabela 8 - Coordenadas geográficas dos pontos de coleta de água do rio Paranapanema (latitude sul/longitude oeste).....	67
Tabela 9 - Esquema para preparo das soluções empregadas nos testes de toxicidade com <i>Daphnia similis</i> . ....	70
Tabela 10 - Resultados de calibração cromatográfica dos compostos (IMD, AMT, pCBA, FFA e TMP) obtidos em HPLC. A: área do pico no cromatograma; [C]: concentração do composto (mg L <sup>-1</sup> ); R <sup>2</sup> : coeficiente de determinação.....	73
Tabela 11 - Constantes cinéticas específicas de pseudo primeira-ordem e rendimentos quânticos dos pesticidas.....	77
Tabela 12 - Taxas de fotodegradação específica de pseudo primeira-ordem para os pesticidas na presença de 10 mg L <sup>-1</sup> de matéria orgânica.....	90



Tabela 13 - Resultados de caracterização da água do rio Paranapanema.....	91
Tabela 14 - Tempos médios de meia-vida dos pesticidas e concentrações de estado estacionário das RSP em dias ensolarados de verão, conforme previsões do modelo APEX.....	94
Tabela 15 - Tempos de meia-vida em função de $k_{p,3AQ2S^*}$ e $k_{p,3CBBP^*}$ para os valores máximos e mínimos para cada um dos pontos de amostragem de água do rio Paranapanema. ....	99
Tabela 16 - Resultados do teste de toxicidade com <i>Daphnia similis</i> para o pesticida imidacloprido (IMD) em água Milli-Q®.....	100
Tabela 17 - Resultados do teste de toxicidade com <i>Daphnia similis</i> para o pesticida ametrina (AMT) em água Milli-Q®.....	100
Tabela 18 - Resultados do teste de toxicidade com <i>Daphnia similis</i> para o pesticida imidacloprido (IMD) na água do rio Paranapanema. ....	101
Tabela 19 - Resultados do teste de toxicidade com <i>Daphnia similis</i> para o pesticida ametrina (AMT) na água do rio Paranapanema.....	101



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AdOx - Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados
- AHA - Sal de sódio de ácido húmico
- AMT - Ametrina
- AMZ - Amicarbazona
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- APEX - *Aqueous Photochemistry of Environmentally-Occurring Xenobiotics*
- AQ2S - Antraquinona-2-sulfonato
- ATZ - Atrazina
- BNTZ - Bentazona
- CBBP - Ácido 4-benzoilbenzóico
- CDOM - Matéria orgânica cromofórica dissolvida
- CESQ/PQI-EPUSP - Centro de Engenharia de Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DL<sub>50</sub> - Dose letal
- DOM - Matéria orgânica dissolvida
- CE<sub>50</sub> - Concentração efetiva média
- FFA - Álcool furfurílico
- IA - Ingredientes ativos
- IMD - Imidacloprido
- IPEN/CNEN-SP - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Comissão Nacional de Energia Nuclear
- LD - limite de detecção
- LQ - limite de quantificação
- nAChRs - Receptores nicotínicos de acetilcolina
- NBR - Norma Brasileira
- OMS - Organização Mundial da Saúde
- pCBA - Ácido para-clorobenzóico
- PNDA - Programa Nacional de Defensivos Agrícolas
- RPS - Espécies reativas foto-induzidas (*reactive photo-induced species*)
- SNCR - Sistema Nacional de Crédito Rural
- SRNOM - Matéria orgânica natural isolada do rio Suwannee



TMP - 2,4,6-trimetilfenol

TOC - Carbono orgânico total

UGRHI-22 - 22ª Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo

US EPA - *United States Environmental Protection Agency*



## LISTA DE SÍMBOLOS

$I_a(\lambda)$  - Taxa de absorção de luz

$ka(\lambda)$  - Taxa específica de absorção de luz

$k_{p,1O_2}$  - Constante de segunda ordem da reação entre o pesticida e  $^1O_2$

$k_{p,3CDOM^*}$  - Constante de segunda ordem da reação entre o pesticida e  $^3CDOM^*$

$k_{p,HO\bullet}$  - Constante de segunda ordem da reação entre o pesticida e radicais  $HO\bullet$

$t_{1/2}$  - Comprimento de meia-vida

$R^2$  - Coeficiente de determinação

$t_{1/2}$  - Tempo de meia-vida

$\alpha(\lambda)$  - Coeficiente de atenuação do meio

$\Phi(\lambda)$  - Rendimento quântico

$\varepsilon_\lambda$  - Coeficiente de absorção molar em função do comprimento de onda

$\lambda$  - Comprimento de onda (nm)

$\bar{u}$  - Velocidade média



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	37
2 OBJETIVOS.....	39
2.1 Objetivo geral .....	39
2.2 Objetivos específicos.....	39
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	41
3.1 Poluentes de preocupação emergente .....	41
3.1.1 Pesticidas .....	41
3.1.2 Vias de entrada e ocorrência de pesticidas no meio ambiente .....	44
3.1.3 Toxicidade dos pesticidas.....	47
3.2 Destino ambiental fotoquímico de poluentes .....	49
3.3 Persistência fotoquímica ambiental de poluentes de preocupação emergente em águas superficiais - modelo matemático APEX .....	55
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.1 Reagentes.....	59
4.2 Equipamentos e procedimentos .....	59
4.2.1 Métodos analíticos.....	59
4.2.2 Teste de hidrólise.....	60
4.2.3 Coeficiente de absorção molar .....	60
4.2.4 Experimentos de fotodegradação sob luz solar simulada.....	61
4.2.4.1 Determinação do rendimento quântico da fotólise sob luz solar simulada .....	62
4.2.4.2 Determinação das constantes cinéticas de reação entre os pesticidas e as espécies reativas ( $\text{HO}^\bullet$ , $^1\text{O}_2$ e $^3\text{CDOM}^*$ ).....	63
4.2.4.3 Degradação fotoquímica na presença de matéria orgânica dissolvida .....	64
4.2.5 Caracterização da água do rio Paranapanema .....	64
4.2.6 Simulação da persistência fotoquímica ambiental dos pesticidas .....	68
4.2.7 Teste de toxicidade .....	69
4.2.7.1 <i>Daphnia similis</i> .....	69
4.2.7.2 <i>Allium cepa</i> .....	71
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	73
5.1 Método analítico - HPLC .....	73
5.2 Experimentos de hidrólise .....	73
5.3 Coeficientes de absorção molar.....	74



5.4 Degradação fotoquímica dos pesticidas sob luz solar simulada.....	75
5.4.1 Fotólise direta .....	75
5.4.2 Determinação das constantes cinéticas entre os pesticidas e espécies reativas foto-induzidas (RPS).....	78
5.4.2.1 Determinação de $k_{p,HO\bullet}$ .....	78
5.4.2.2 Determinação de $k_{p,1O2}$ .....	81
5.4.2.3 Determinação de $k_{p,3CDOM^*}$ .....	84
5.4.3 Degradação fotoquímica dos pesticidas na presença de matéria orgânica dissolvida.....	89
5.5 Caracterização da água do rio Paranapanema .....	90
5.6 Simulação da persistência ambiental fotoquímica dos pesticidas .....	93
5.7 Toxicidade dos pesticidas.....	100
5.7.1 <i>Daphnia similis</i> .....	100
5.7.2 <i>Allium cepa</i> .....	102
6 CONCLUSÕES .....	105
REFERÊNCIAS .....	107
APÊNDICE A – Detalhamento e considerações do modelo cinético APEX.....	123
APÊNDICE B – Curvas de calibração cromatográfica.....	127



## 1 INTRODUÇÃO

Poluentes de preocupação emergente são compostos de origem natural ou antrópica, os quais por muito tempo não estiveram dispostos na legislação como compostos a serem monitorados no meio ambiente, em função do desconhecimento de sua toxicidade e impactos ambientais (MEFFE e BUSTAMENTE, 2014). Entre os compostos que podem ser considerados nesse grupo estão os pesticidas, fármacos, hormônios, desregulados endócrinos, detergentes, produtos de cuidado pessoal, entre outros (GEISSEN *et al.*, 2015; MEFFE e BUSTAMENTE, 2014).

Dentre as diversas formas de contaminação ambiental associadas a esses poluentes, destaca-se o descarte de esgoto doméstico e industrial em corpos d'água, como também o descarte inapropriado de medicamentos e cosméticos vencidos. Ainda é comum a contaminação por medicamentos utilizados na criação animal e por pesticidas em plantações, que após aplicação podem facilmente alcançar o solo e águas superficiais (STARLING *et al.*, 2019). Nesse último caso, menciona-se também o descarte inadequado de água de lavagem de recipientes de pesticidas após o uso, bem como efluentes resultantes da lavagem de frutos na agroindústria (FILIPPE *et al.*, 2016; GAVRILESCU *et al.*, 2015).

A preocupação com esses contaminantes se deve ao fato de que a sua presença tem sido detectada globalmente em águas naturais, como rios, lagos e reservatórios de abastecimento (MIRANDA *et al.*, 2019; DEBLONDE *et al.*, 2011). Montagner *et al.* (2019) identificaram a presença de 58 compostos em águas superficiais no Estado de São Paulo no período de 2006 a 2015, dentre os quais 17 eram pesticidas. Soma-se a isso o fato de o Brasil ocupar posição de destaque no *ranking* de consumo mundial de pesticidas, tendo o consumo crescido 190% nos últimos anos (STARLING *et al.*, 2019).

Em relação à saúde humana, muitos são os efeitos associados à exposição aos pesticidas, sendo o mais preocupante a intoxicação crônica, resultando em infertilidade, impotência, abortos, malformações, neurotoxicidade e desregulação hormonal (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Os pesticidas são também classificados como perturbadores endócrinos, podendo interferir no funcionamento normal do sistema endócrino de seres humanos e animais (PARIZI *et al.*, 2018). Por essa razão, o monitoramento desses compostos em águas superficiais se faz necessário, a fim de garantir a qualidade da água e a segurança da saúde pública. Dentre os pesticidas encontrados em águas subterrâneas e superficiais estão o inseticida imidacloprido (IMD) e o herbicida ametrina (AMT) (ACAYABA, 2017).

Sabe-se que a persistência ambiental de cada poluente está diretamente ligada a suas propriedades físico-químicas e a sua interação com a matriz na qual foi inserido. Quando esses poluentes são lançados em corpos d'água e expostos à luz solar, diversos fenômenos como adsorção, absorção, diluição, hidrólise, fotólise, biodegradação, volatilização, oxidação e complexação podem acontecer (STARLING *et al.*, 2019; MOMPELAT *et al.*, 2009). Uma vez que poluentes não são totalmente removidos pelas técnicas tradicionais de tratamento de água para abastecimento, o estudo de sua persistência em águas superficiais e reservatórios faz-se cada vez mais necessário. Nesse contexto, considera-se que a cinética de transformação decorrente de processos abióticos e biológicos é um dos principais fatores de atenção quando se estuda a persistência de um composto em águas naturais. A hidrólise e as reações fotoquímicas também podem representar uma das principais vias de degradação de remoção de compostos (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003).

As reações fotoquímicas são promovidas pela radiação solar e pela ação de espécies reativas foto-induzidas (RPS) enquanto em ambientes naturais, podendo ser divididas em fotólise direta e indireta. A fotólise direta depende da absorção da luz solar pelos contaminantes, enquanto na fotólise indireta os poluentes reagem com as RPS, como os radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ) e estados excitados triplete da matéria orgânica cromofórica ( $^3\text{CDOM}^*$ ). Essas espécies são geradas pela interação da luz solar com compostos presentes nos corpos d'água, como nitrato, nitrito, ácidos húmicos, entre outras (MOMPELAT *et al.*, 2009; VIONE, 2010).

Nesse contexto, o presente trabalho de Dissertação de Mestrado tem como objetivo investigar a persistência ambiental fotoquímica dos pesticidas imidacloprido e ametrina em meio aquoso a partir da interação desses compostos com a radiação solar (fotólise direta) e da ação de espécies reativas intermediárias ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $^1\text{O}_2$ ,  $^3\text{CDOM}^*$ ). Por meio dos dados experimentais obtidos, simulou-se a degradação fotoquímica desses pesticidas nas condições ambientais do rio Paranapanema, localizado em região de intensa atividade agrícola, considerando as concentrações de matéria orgânica dissolvida e de espécies inorgânicas, bem como a profundidade da camada de água. Acrescenta-se que os tempos de meia-vida estimados para os pesticidas são informações fundamentais para entender a persistência desses poluentes emergentes em águas ambientais, como também para avaliar seus impactos e propor ações que garantam a preservação dos recursos hídricos e a qualidade da água para abastecimento público.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Esse trabalho tem como objetivo investigar a persistência fotoquímica ambiental dos pesticidas imidacloprido (IMD) e ametrina (AMT) em águas superficiais da região do Pontal Paranapanema (SP).

### 2.2 Objetivos específicos

- Investigar a fotodegradação dos pesticidas sob radiação solar simulada na presença e ausência de matéria orgânica;
- Determinar o rendimento quântico da fotólise direta dos pesticidas selecionados sob radiação solar simulada;
- Determinar as constantes cinéticas de reação entre os pesticidas selecionados e espécies reativas foto-induzidas ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $^1\text{O}_2$ ,  $^3\text{CDOM}^*$ );
- Realizar simulações matemáticas, a fim de prever o tempo de meia-vida dos pesticidas em função de variáveis ambientais e de sua reatividade;
- Avaliar a genotoxicidade (organismo-teste vegetal) e ecotoxicidade (organismo-teste animal) aguda dos pesticidas em água Milli-Q<sup>®</sup> e em água do rio Paranapanema.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Poluentes de preocupação emergente

Durante o século XX, o crescimento populacional levou ao desenvolvimento de diversos setores da economia, como a indústria farmacêutica, a agroquímica, a indústria de produtos de cuidado pessoal e de cosméticos. Esse processo implicou na necessidade de manufaturar e/ou desenvolver novos produtos para atender às novas demanda dos consumidores (FILIPPE *et al.*, 2016; STARLING *et al.*, 2019).

O aumento do consumo e o desenvolvimento de novos produtos impactaram diretamente a qualidade do meio ambiente, uma vez que houve o aumento da presença de substâncias químicas em corpos d'água e solos por meio do lançamento de efluentes não tratados, aplicação de pesticidas e disposição incorreta de produtos não biodegradáveis e tóxicos (GAVRILESCU *et al.*, 2015; FILIPPE *et al.*, 2016).

Devido à falta de informação sobre a toxicidade e impactos ambientais, tais substâncias não se encontravam (e em muitos casos ainda não se encontram) dispostas na legislação ambiental (MEFFE e BUSTAMENTE, 2014; GEISSEN *et al.*, 2015). Entretanto, diversos pesquisadores, como Rachel Carson ainda no início da década de 1960, começaram a alertar a população sobre distúrbios causados por esses compostos nos ambientes naturais (SAUVÉ E DESROSIERS, 2014).

Assim, a consciência quanto à periculosidade dessas substâncias levou à criação de uma nova classe de compostos a serem monitorados, denominados poluentes de preocupação emergente. Esses contaminantes são conhecidos pela capacidade de persistirem nos compartimentos ambientais e por potencialmente representarem riscos à saúde humana ou ao meio ambiente (HOUTMAN, 2010; SAUVÉ E DESROSIERS, 2014). Classificam-se como poluentes desse tipo pesticidas, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, hormônios, retardantes de chama, produtos de uso industrial, nanopartículas, detergentes e produtos de uso veterinário, dentro outros (YAN *et al.*, 2010; MEFFE e BUSTAMENTE, 2014; GEISSEN *et al.*, 2015).

##### 3.1.1 Pesticidas

O uso e desenvolvimento de pesticidas reflete a necessidade de aumentar a produção agrícola e minimizar as perdas na produção, resultantes pela ação de formas de vida vegetal ou

animal indesejáveis, conhecidas como pestes (YAN *et al.*, 2010; MAFFE e BUSTAMANTE, 2014). A nomenclatura desses compostos apresenta como variante os termos agrotóxicos, defensivos agrícolas ou produtos fitossanitários (NUNES e RIBEIRO, 1999; PERES *et al.*, 2003;). O uso da denominação agrotóxico no Brasil deu-se a partir da lei 7.802, de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto No. 4.074, de 2002:

“Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da fauna ou da flora, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, e as substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, desseccantes, estimulantes e inibidores de crescimento (BRASIL, 1989).”

Tendo em vista que internacionalmente os agrotóxicos ou defensivos recebem a denominação de pesticidas (PERES *et al.*, 2003), esse será o termo utilizada no presente trabalho.

As primeiras substâncias que tiveram seu uso relatado no combate às pragas foram enxofre, cal e até mesmo sais de arsênio (SANCHES *et al.*, 2003). A produção e aplicação dos pesticidas, no entanto, só foi de fato impulsionada no mundo a partir da década de 1950, com o início da “Revolução Verde”, que visava à modernização da agricultura, por meio de técnicas e estratégias para alcançar maior produtividade, fertilização de solos e a mecanização agrícola e no uso intenso de pesticidas e fertilizantes sintéticos (SERRA *et al.*, 2016; LOPES e ALBUQUERQUE, 2018)

No Brasil, a utilização desses produtos tem origem no período de 1960-1970, com a implantação do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA), que vinculava seu emprego à concessão de créditos agrícolas, no Sistema Nacional de Crédito Rural (SNCR) (SERRA *et al.*, 2003; LOPES e ALBUQUERQUE, 2018). Considerado o principal consumidor de pesticida desde a última década, o país consome 20% da produção comercializada mundialmente (BOMBARDI, 2017; STARLING *et al.*, 2019; FERNANDES *et al.*, 2020). Com relação à aplicação, segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2021), de 2000 até 2018, o uso de pesticida por hectare aumentou em quase 60% no Brasil (Figura 1).

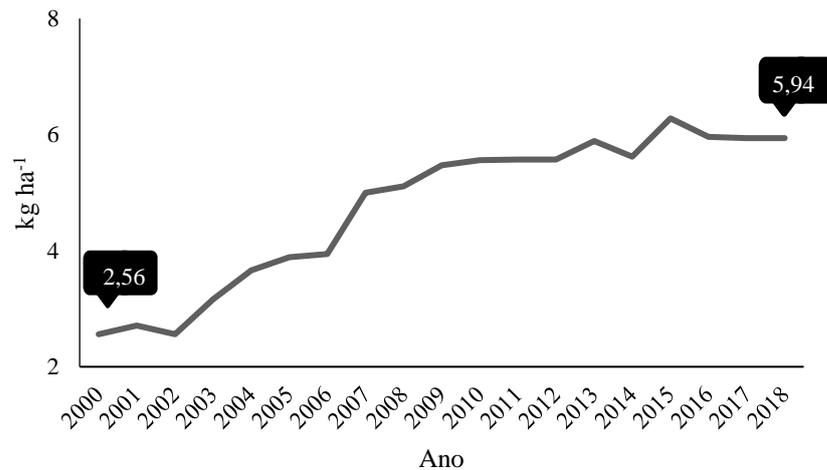


Figura 1 - Pesticidas - uso médio por área de cultivo no Brasil.  
Fonte: FAO (2021).

Em termos comerciais, os pesticidas são produtos formulados, tendo como componentes principais os *ingredientes ativos* (IA), moléculas que interferem na atividade biológica de seres vivos sensíveis a elas. Os IA são misturados a outros compostos químicos (ingredientes inertes e adjuvantes), formando assim o produto final. Os pesticidas possuem ação seletiva, agindo contra um ou alguns seres vivos, que não necessariamente são da mesma espécie. Devido a isso, podem ser classificados em diversos grupos, de acordo com o organismo-alvo de controle e seus efeitos ao meio ambiente: acaricidas, avicidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, carrapaticidas, entre outros. Dentre esses grupos os três principais, que representam, em média, 94,8% do consumo mundial, são os inseticidas, fungicidas e herbicidas (TERRA e PELAEZ, 2008; MELO *et al.*, 2010).

Neste trabalho, são empregados dois ingredientes ativos autorizados pela ANVISA no Brasil, a ametrina (AMT) e o imidacloprido (IMD), comumente utilizados em culturas de café, cana-de-açúcar, algodão e frutas cítricas (ANVISA, 2020). A Tabela 1 apresenta algumas informações sobre esses IA, cujas estruturas químicas são apresentadas na Figura 2.

Tabela 1 - Propriedades dos ingredientes ativos AMT e IMD.

Nome IA	Fórmula Molecular	CAS	Classe	Grupo químico	MM <sup>a</sup> (g mol <sup>-1</sup> )	Classificação Toxicológica	Solubilidade <sup>b</sup> (mg L <sup>-1</sup> )
AMT	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S	834-12-8	Herbicida	Triazina	227,33	III	209
IMD	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	138261-41-3	Inseticida	Neonicotinóide	255,66	III	610

<sup>a</sup>Massa molar; <sup>b</sup>Solubilidade em água a 20 °C. Fonte: ANVISA (2020); PUBCHEM (2020).

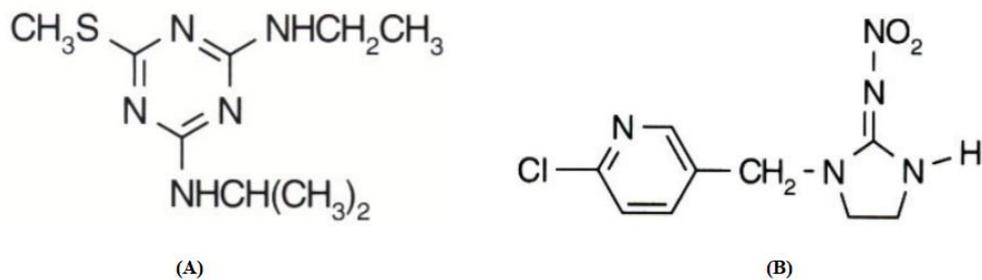


Figura 2 - Fórmulas estruturais da (A) ametrina (AMT) e do (B) imidacloprido (IMD).  
Fonte: ANVISA (2020).

A AMT (N<sup>2</sup>-etil-N<sup>4</sup>-isopropil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é um herbicida do grupo químico triazina. Pesticidas desse grupo são extensivamente utilizados no controle de plantas invasoras, conhecidas como ervas daninhas, além de outras pragas, devido à sua capacidade de inibir a fotossíntese, por meio do bloqueio do fluxo de elétrons no fotossistema II, interrompendo assim o processo e levando à morte da planta daninha (BOTELHO *et al.*, 2015; REINL *et al.*, 2015; TARLEY *et al.*, 2017). Presente em 29 produtos formulados cuja venda é permitida no país, 4175,55 toneladas desse ingrediente ativo foram vendidas em 2019 (AGROFIT, 2021; IBAMA; 2021).

Por sua vez o IMD (1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidina-2-ilideneamina) é um inseticida neonicotinóide, que atua no sistema nervoso central de insetos, onde se liga aos receptores nicotínicos de acetilcolina (nAChRs), particularmente o subtipo  $\alpha 4\beta 2$ , induzindo a paralisia neuromuscular e, eventualmente, morte (MOHAMED *et al.*, 2009; RODRÍGUEZ *et al.*, 2014; EL-AKAAD *et al.*, 2020). Presente em 36 produtos formulados registrados no Brasil (AGROFIT, 2021), o IMD é classificado pela USEPA como altamente tóxico para invertebrados aquáticos, além de ter o potencial de contaminar e persistir em águas superficiais (STARNER e GOH, 2012).

### 3.1.2 Vias de entrada e ocorrência de pesticidas no meio ambiente

O monitoramento de qualidade das águas é uma das formas existentes para avaliação dos danos causados aos recursos naturais por ações antrópicas (CORADI *et al.*, 2009). Concentrações residuais de pesticida vêm sendo detectadas globalmente em águas naturais, como rios, lagos, reservatórios de abastecimento e águas subterrâneas (DEBLONDE *et al.*, 2011; MIRANDA *et al.*, 2019). A presença desse tipo de poluentes pode acarretar em dificuldade para assegurar água de qualidade para a população, uma vez que a maioria das estações de tratamento de água no Brasil não possui a tecnologia necessária para a remoção dos

mesmos. Essa situação é agravada pelo descumprimento às normas de segurança para manipulação e aplicação (NETO e SARCIENELLI, 2009; MELO *et al.*, 2010).

A entrada dos pesticidas ao meio ambiente, como corpos d'água, se dá por meio do carreamento de partículas do solo, uso extensivo na agropecuária, lançamento de esgoto sem prévio tratamento e controle de ervas aquáticas, que envolve aplicação direta no meio aquático (DORES e FREIRE, 1999; MELO *et al.*, 2010). O carreamento de pesticidas em solo ocorre por escoamento superficial, em razão do excesso de água de chuva não absorvida, que escoar sobre sua superfície, carregando resíduos de pesticidas para regiões mais baixas, tais como lençóis freáticos (DORES e FREIRE, 1999).

Com relação à frequência de pesticidas no ambiente, essa se relaciona ao relevo e tipo de cobertura vegetal, quantidade de precipitação *versus* taxa de infiltração da água no solo, propriedades físico-químicas do solo e do pesticida e a taxa de aplicação (MELO *et al.*, 2010). Esses fatores são agravados pela forma mais intensiva de agricultura adotada no país, em que se tem a ocupação de extensas áreas de monocultura, com altas taxas de produtividade por hectare com regimes intensos de adubação e irrigação, resultando na redução de cobertura vegetal e, conseqüentemente, desequilibrando os ciclos biogeoquímicos e condições climáticas (KHATRI E TYAGU, 2014; CARNEIRO *et al.*, 2015).

Além disso, os resíduos das embalagens descartadas de forma irregular e/ou deixadas de forma incorreta em aterros e lixões podem contaminar os solos pela ação da chuva, podendo ser carreados para águas superficiais e subterrâneas (CARNEIRO *et al.*, 2015). Todavia, ainda que a devolução de embalagens usadas pelos usuários para os estabelecimentos comerciais seja obrigatória, como também o recolhimento e destinação das embalagens vazias por parte das indústrias, ainda há disposição inadequada das mesmas contendo resíduos de pesticidas (PERES *et al.*, 2003; NASCIMENTO e MELNYK, 2016). A Figura 3 ilustra as formas de entrada dos pesticidas no meio ambiente.

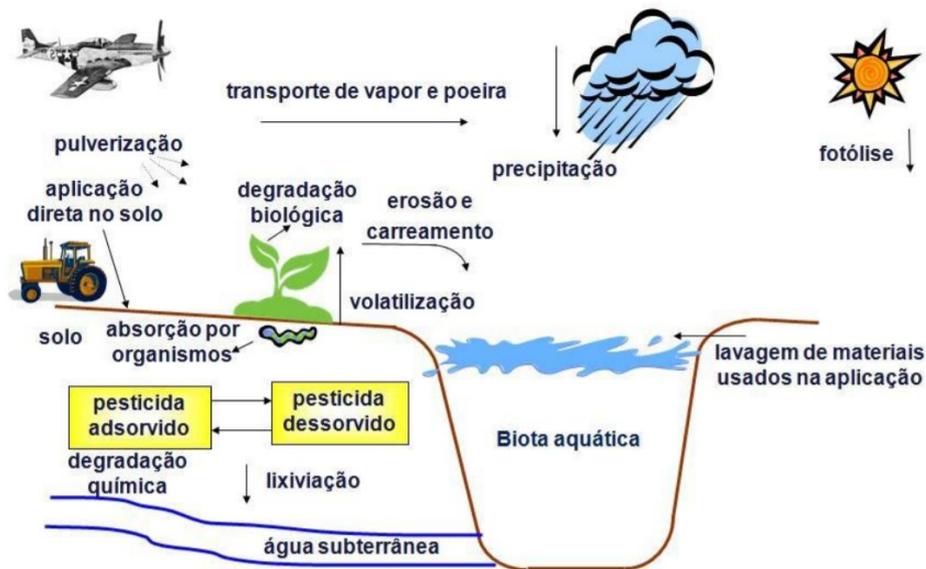


Figura 3 - Vias de entrada de pesticidas no meio ambiente.

Fonte: CARVALHO (2013).

A presença de IMD em águas naturais foi relatada em regiões marítimas e em águas superficiais em países como Canadá e Holanda, na faixa de concentração de 2-193 ng L<sup>-1</sup> (VAN DIJK, 2013; LALONDE e GARRON, 2020). A AMT, por sua vez, foi detectada em rios que vão em direção a regiões marítimas situadas próximas a barreiras de corais na Austrália, em concentração entre 0,11-2,3 ng L<sup>-1</sup> (MITCHELL *et al.*, 2005; KENNEDY *et al.*, 2012).

Com relação à presença desses pesticidas no Brasil, a Tabela 2 apresenta um compilado de alguns resultados, com concentrações na faixa 0,03 µg L<sup>-1</sup> a 72 ng L<sup>-1</sup> para a AMT e 8,1 ng L<sup>-1</sup> a 0,9 mg L<sup>-1</sup> para o IMD. Embora presentes em matrizes aquosas em concentrações muito baixas para causar efeitos agudos, muitos pesticidas são introduzidos continuamente no ambiente, de modo que não precisam apresentar caráter persistente para gerar efeitos crônicos adversos a organismos aquáticos e à saúde humana. Soma-se a isto o fato de que qualquer contaminação em um sistema hídrico pode resultar em contaminação distante das áreas em que foram originalmente aplicados, devido às características físico-químicas dos compostos e da velocidade de escoamento de rios (DELLAMATRICE e MONTEIRO, 2014)

Tabela 2 - Ocorrência de AMT e IMD em águas fluviais no Brasil.

Matriz	Faixa de concentração	Referência
Rio Pardo-SP	AMT: 0,21-0,27 $\mu\text{g L}^{-1}$	Machado <i>et al.</i> (2016)
Rio Poxim-SE	AMT: 0,03-0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	Britto <i>et al.</i> (2012)
Rio Dourados-MS	IMD: 20,6-30,1 $\text{ng L}^{-1}$	Sposito <i>et al.</i> (2018)
Rio Brilhante-MS	IMD: 16,3-53,5 $\text{ng L}^{-1}$	
Rio Mogi-Guaçu-SP	AMT: 5,6-72 $\text{ng L}^{-1}$	Acayaba (2017)
Rio São Domingos-SP	AMT: 11-28 $\text{ng L}^{-1}$ IMD: 15-94 $\text{ng L}^{-1}$	
Rio Turvo-SP	AMT: 15-50 $\text{ng L}^{-1}$ IMD: 13-57 $\text{ng L}^{-1}$	
Rio Sapucaí-SP	IMD: 8,1-18 $\text{ng L}^{-1}$	
Rio Corumbataí-SP	AMT: 0,27-0,29 $\mu\text{g L}^{-1}$	Monteiro <i>et al.</i> (2014)
Rio Corumbataí-SP	AMT: 5,29-12,60 $\mu\text{g L}^{-1}$	Monteiro <i>et al.</i> (2008)
Bacia do Tijunheiro-GO	IMD: 107-123 $\text{ng L}^{-1}$	Rocha <i>et al.</i> (2015)
Rio do Carmo-RN	IMD: 0,6-0,9 $\text{mg L}^{-1}$	Souza e Silva (2016)
Microbacia hidrográfica de Agudo - RS	IMD: 0,38-2,18 $\mu\text{g L}^{-1}$	Bortouluzzi <i>et al.</i> (2006)

### 3.1.3 Toxicidade dos pesticidas

Conforme proposto pela Organização Mundial da Saúde (OMS), e seguido também pelo Brasil por meio da Lei 7.802, os pesticidas são classificados em função da toxicidade dos seus ingredientes ativos (IA), como indicado na Tabela 3 (WHO, 2009; MELO, 2010).

Tabela 3 - Classificação toxicológica dos pesticidas.

Classe toxicológica	Toxicidade	DL <sub>50</sub>	Classificação por cor
I	Extremamente tóxico	$\leq 5 \text{ mg kg}^{-1}$	Vermelha
II	Altamente tóxico	entre 5 e 50 $\text{mg kg}^{-1}$	Amarela
III	Medianamente tóxico	entre 50 e 5000 $\text{mg kg}^{-1}$	Azul
IV	Pouco tóxico	entre 500 e 5000 $\text{mg kg}^{-1}$	Verde
–	Muito pouco tóxico	acima de 5000 $\text{mg kg}^{-1}$	–

Fonte: NASCIMENTO e MELNYK (2016); PERES *et al.* (2003).

A classificação foi elaborada a partir de testes que estabeleceram a dosagem letal de 50% (DL<sub>50</sub>), que é a quantidade de substância necessária para provocar a morte de 50% dos organismos-teste, de acordo com a forma de exposição (via oral, dérmica ou respiratória). A dose letal para cada organismo-teste depende da concentração do IA em seu corpo, sendo expressa em miligrama da substância por quilograma da massa corporal. Dessa forma, quanto menor o valor de DL<sub>50</sub>, maior será a toxicidade e maior será o risco oferecido ao meio ambiente e à saúde dos seres humanos (PERES *et al.*, 2003; MELO *et al.*, 2010; BRAIBANTE e ZAPPE, 2012).

A avaliação e coleta de dados dos casos por ingestão por pesticidas são complexas, visto que geralmente não são relatados ou acarretam problemas à saúde humana, identificados somente após algum tempo de exposição. Apesar da falta de registros, os pesticidas podem interferir na saúde humana se utilizados de maneira inadequada, como em suas aplicações e pulverização, ou por meio do consumo de frutas e água contaminada (FERNANDES *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2013; BOMBARDI, 2017). Dentre os possíveis danos à saúde humana destaca-se a possibilidade de depreciação do sistema nervoso central, desregulação endócrina e aumento do risco de desenvolver doenças como câncer e anemia (NETO e SARCINELLI, 2009; GILSON *et al.*, 2020).

Segundo Bombardi (2017), foram reportadas 25 mil intoxicações por pesticidas no Brasil, entre os anos de 2007 a 2014, o que significa uma média de 3125 casos por ano. Todavia, estima-se que para cada caso reportado, existem outros 50 não notificados.

O IMD, cuja toxicidade é classificada como classe III, é um dos IA mais utilizados no Brasil e no mundo, devido a sua larga escala de ação e sua alta solubilidade (Tabela 1). Dessa forma, possui alto potencial para contaminar águas subterrâneas e superficiais, o que motiva estudos quanto a seus efeitos tóxicos ao meio ambiente e aos seres vivos (WHO, 2009; BARLETT *et al.*, 2019).

Américo-Pinheiro (2015) investigou os impactos causados à fauna aquática pelo inseticida. Foram realizados testes com diferentes tipos de peixes que resultaram em mortalidade de 33,3% dos animais, expostos à concentração de 28,1 mg L<sup>-1</sup> de IMD durante cinco dias. Devido a sua baixa seletividade, o pesticida é capaz ainda de causar danos em polinizadores, como as abelhas, afetando sua atividade locomotora ou até mesmo ocasionando morte desses animais (KIM *et al.*, 2017; MOREIRA *et al.*, 2017).

No que se refere aos efeitos do IMD nos seres humanos, Costa *et al.* (2009) avaliaram que o produto comercial, por ser co-formulado, pode ter sua biodisponibilidade e perfil toxicológico modificados. Essa modificação leva a uma maior probabilidade de fragmentação

do DNA e à ocorrência de aberrações cromossômicas, devido à exposição por tempo prolongado. Guo *et al.* (2018) também avaliaram os danos causados à exposição prolongada ao IMD, em concentração a partir de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , concluindo que o inseticida pode provocar mutações genéticas.

Por sua vez, a AMT por apresentar solubilidade razoável em água (Tabela 1), é comumente encontrada em águas superficiais e subterrâneas, uma vez que dificilmente é adsorvida ao solo. Como esse composto é caracterizado por ser moderadamente tóxico aos peixes, altamente tóxico aos crustáceos e moderadamente a altamente tóxico aos moluscos, a sua presença em ambientes aquáticos torna-se alarmante. Ademais, a AMT apresenta potencial para se acumular nos sedimentos e na biota aquática (ARMAS *et al.*, 2007; USGD, 2010). Santos *et al.*, (2015) constataram, por meio de estudos realizados em ratos Wistar, danos ao DNA de eritrócitos da medula óssea, devido à exposição crônica à AMT, em concentrações entre 15 e  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ .

### 3.2 Destino ambiental fotoquímico de poluentes

A persistência de compostos no meio ambiente depende, entre outros fatores, da cinética de transformação oriunda de processo bióticos e abióticos (hidrólise, fotólise, volatilização, complexação, oxidação, diluição, sorção, biodegradação ou acumulação). Em águas naturais, a degradação fotoquímica mediada pela radiação solar desempenha um papel importante na destinação de poluentes emergentes, como os pesticidas (PARIZI *et al.*, 2018; STARLING *et al.*, 2019).

Em muitos casos, os processos abióticos fotoinduzidos constituem a principal via de remoção de poluentes emergentes em corpos d'água. Esses processos ocorrem pela absorção de radiação UV-visível pelos poluentes, resultando em sua degradação, processo conhecido como fotólise direta. Podem ocorrer também pela fotólise indireta, segundo a qual espécies químicas inorgânicas e orgânicas presentes em águas naturais são precursoras de espécies que protagonizam a oxidação dos poluentes, a partir da absorção de radiação UV-visível (LESTER *et al.*, 2013).

A fotólise direta é o processo em que ocorre a absorção da luz solar pelo composto, o que resulta na clivagem ou rearranjo de ligações químicas em suas moléculas (REMUCAL, 2014; VIONE *et al.*, 2015). A interação da radiação com a matéria, por absorção, envolve orbitais atômicos ou moleculares, promovendo elétrons para estados eletronicamente excitados. Tais estados possuem maior energia e podem desativar para o estado fundamental da molécula

por meio de processos físicos (fluorescência, fosforescência ou desativação não-radiativa) ou sofrer reações fotoquímicas (OPPENLÄNDER, 2003; PARSONS, 2005). As Equações 1-4 mostram o conjunto de reações químicas envolvendo o estado excitado:



Pela absorção de radiação UV-visível, são gerados estados excitados,  $AB^*$  (Equação 1). A quebra homolítica de ligações químicas é a etapa predominante da reação (Equação 2), que ocorre seguida do aprisionamento por moléculas do solvente (*solvent cage*). Reações de oxidação/redução podem ocorrer quando os radicais escapam do invólucro de solvente, também com recombinação dos radicais primários (Equação 3). Cisões heterolíticas também podem ser observadas (Equação 4) (PARSONS, 2005).

A fotólise direta sob luz solar só é eficiente quando o espectro de absorção do contaminante se sobrepõe ao espectro de emissão solar, ou seja, essa via só é importante para compostos que absorvem luz no espectro solar ( $\lambda > 290$  nm) (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003; LESTER *et al.*, 2013; REMUCAL, 2014). Nesse processo, a degradação do contaminante ( $-r_p$ ) dependerá do rendimento quântico ( $\Phi(\lambda)$ ), que deve ser razoavelmente elevado, conforme apresentado na Equação 5, em que  $I_a(\lambda)$  é a taxa de absorção de luz pelo poluente P (PARSONS, 2005; REMUCAL, 2014).

$$\Phi(\lambda) = \frac{-r_p \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}}{I_a(\lambda) \text{ (mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}} \quad (5)$$

A fotodegradação de contaminantes, como já mencionado anteriormente, também pode ocorrer pela reação com espécies reativas foto-induzidas (RPS), como radicais hidroxila ( $HO^\bullet$ ), oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) e estados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida ( $^3CDOM^*$ ). Essas espécies são geradas pela absorção de luz por espécies químicas presentes em corpos d'água, como a matéria orgânica dissolvida cromofórica (CDOM) e reações que envolvem íons, como nitrito ( $NO_2^-$ ) e nitrato ( $NO_3^-$ ). A presença desses íons em águas superficiais advém da conversão bioquímica do nitrogênio amoniacal ( $NH_3$ ), oriundo da degradação de compostos orgânicos e inorgânicos, redução do  $N_2$  por bactérias e trocas gasosas

com a atmosfera (GANDELHA, 2005). Acrescenta-se ainda que a utilização de fertilizantes nitrogenados pode contribuir para o aumento da concentração de nitrato, que nem sempre será assimilado pelo ciclo do nitrogênio, podendo causar a eutrofização de corpos d'água (LEE et al., 2020; COSTA et al., 2016). As RPS atacam os compostos orgânicos por meio de reações de oxidação (MOMPELAT, 2009; VIONE *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2015).

O radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) ( $E^0 = 2,80\text{V EPH}$ ) (OPPENLÄNDER, 2003) é considerado a espécie reativa com maior capacidade oxidante, é formado principalmente pela fotólise de nitrito e nitrato (Equações 6-10); e a partir da irradiação de CDOM (VIONE *et al.*, 2010). As concentrações de radicais  $\text{HO}^\bullet$  em águas superficiais são da ordem de  $10^{-17}$  a  $10^{-15}$  mol L<sup>-1</sup> (COOPER, 1988; DELL'ARCIPRETE *et al.*, 2009).



Ressalta-se que a determinação de radicais hidroxila em águas naturais traz dificuldades, devido à alta reatividade desses radicais, sendo também difícil a quantificação de  $\text{HO}^\bullet$  formado a partir da CDOM, porque a matéria orgânica não é uma espécie química com composição definida e sua composição é variável em diferentes corpos d'água (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003; VIONE *et al.*, 2010). Dessa forma, o mecanismo exato da formação de  $\text{HO}^\bullet$  ainda não é completamente compreendido, contudo, é sabido que pode envolver oxidação da água por estados excitados triplete da CDOM (Equações 11 e 12) (VIONE *et al.*, 2010):



No que diz respeito ao oxigênio singlete ( ${}^1\text{O}_2$ ), esse é formado majoritariamente pela transferência de energia entre estados excitados triplete da matéria orgânica e oxigênio ( ${}^3\text{O}_2$ ) (Equações 13 e 14). Devido a isso, as concentrações no estado estacionário próximas à superfície dos corpos d'água são proporcionais à concentração de CDOM, com valores de ordem de  $10^{-14}$  a  $10^{-13}$  mol L<sup>-1</sup> (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003; CAWLEY *et al.* 2015).



Estados excitados triplete da matéria orgânica cromofórica ( ${}^3\text{CDOM}^*$ ) são formados a partir da absorção de luz pela matéria orgânica cromofórica dissolvida (Equação 11). Tal espécie possui capacidade de oxidar contaminantes aquáticos, interagindo com  $\text{O}_2$  dissolvido, por meio de mecanismos de transferência de energia (Equação 13) (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003; LESTER *et al.*, 2013). Igualmente às outras espécies reativas, a concentração de  ${}^3\text{CDOM}^*$  depende da concentração de matéria orgânica presente na matriz aquosa, que é um balanço entre sua taxa de formação e taxa de consumo por processos naturais. As concentrações de estado estacionário normalmente encontradas são da ordem de  $10^{-17}$  a  $10^{-16}$  mol  $\text{L}^{-1}$  (ZENG e ARNOLD, 2013; MARCHISIO *et al.*, 2015).

A degradação fotoquímica de pesticidas em solução sintética e/ou águas superficiais em condições ambientalmente relevantes vem sendo alvo de estudos. Carena *et al.* (2020) estudaram a fotodegradação do herbicida bentazona (BNTZ), por meio da irradiação de soluções do poluente preparadas com amostras de água de lagos e de um campo de arroz da região do Piedmont, na Itália. Os autores concluíram que em pH 7 a fotólise direta foi o principal mecanismo de degradação do BNTZ, evidenciando que mesmo a presença de matéria orgânica dissolvida (DOM) e de outros compostos não induziu a fotodegradação indireta do herbicida.

Torrents *et al.* (1997) avaliaram a fotodegradação de outro herbicida, a atrazina (ATZ) (30  $\mu\text{M}$ ), em experimentos conduzidos com luz solar simulada na presença de nitrato (0-800  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), como fonte geradora de  $\text{HO}^\bullet$ . Para a ATZ, diferentemente do BNTZ, a fotólise direta não impactou a concentração do herbicida, sendo a presença de nitrato a principal promotora de degradação da ATZ em águas superficiais. Além disso, os autores concluíram que a presença de ácidos húmicos (0-4,2 mg  $\text{L}^{-1}$ ) não só aumentou a taxa da fotólise, como também indicou aumento da concentração de  $\text{HO}^\bullet$  e do processo de degradação por meio desse radical.

Por sua vez, Silva *et al.* (2015) avaliaram o comportamento fotoquímico em sistemas aquosos da amicarbazona (AMZ), herbicida substituto da ATZ, por meio de experimentos para obtenção das constantes cinéticas da degradação da AMZ pelas RPS. Os autores mostraram que a principal via que leva à degradação da AMZ são as reações com radicais hidroxila.

Carena *et al.* (2017) estudaram a comportamento fotoquímico de outro herbicida, o propanil (PRP). Para tal realizaram experimentos na concentração inicial de 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em água ultrapura. Para o estudo da reação entre o PRP e o  $\text{HO}^\bullet$  e da fotólise direta, foi utilizado

nitrito como fonte da RPS e o experimento foi irradiado por uma lâmpada 20 W Philips TL01 lamp, (máximo 313 nm) e  $4.1 \pm 0.1 \text{ W m}^{-2} \text{ UV}$ . Já para a obtenção da reação do PRP e  $^3\text{CDOM}^*$  foi utilizado uma lâmpada UVA (Philips TL-D 18W e comprimento de onda máximo de 368 nm) e AQ2S como fonte da RPS. Por fim, utilizando uma lâmpada Philips TLD (18W e 545 nm) e rosa bengala como fonte da espécie reativa, estudaram a reação do pesticida com  $^1\text{O}_2$ . Os autores observaram que as reações com o oxigênio singles não representaram uma via significativa de degradação do composto enquanto em águas superficiais. Os resultados das constantes encontradas estão apresentados na Tabela 4.

No que se refere aos inseticidas, Dell’Arciprete *et al.* (2010) estudaram a cinética e os mecanismos de reação do tiacloprido e do acetamiprido com o oxigênio singlete e o estado triplete do rosa bengala. As constantes cinéticas de segunda-ordem das reações foram determinadas através de experimentos de flash-fotólise, avaliando-se o decaimento da concentração das espécies reativas e dos pesticidas em 620 nm. Segundo os autores, como a concentração no estado estacionário encontrada para o  $^1\text{O}_2$  foi da ordem de  $10^{-2}$  e  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , o tempo de meia-vida dos contaminantes-alvo por meio das reações com essa espécie normalmente varia entre 7 horas e 21 dias. O trabalho ainda pontua que os dados de  $k_{p,3RB}^*$  são importantes pois podem representar o comportamento dos pesticidas na presença de  $^3\text{CDOM}^*$ .

Por sua vez, Derbalah *et al.* (2020) investigaram a influência do  $^1\text{O}_2$  e do  $\text{HO}^\bullet$  na degradação de dois inseticidas do grupo carbamato, o carbaril e o metomil. Para isso, foram realizados experimentos de competição cinética para obtenção de  $k_{p,\text{HO}^\bullet}$  e monitoramento da taxa de degradação dos inseticidas enquanto os mesmos reagem com  $^1\text{O}_2$  fotogerado, usando rosa bengala. Segundo os dados apresentados, a fotólise indireta na presença de  $\text{HO}^\bullet$  representou 63% e 62%, quanto que  $^1\text{O}_2$  resultou em 26% e 30% do decaimento da concentração do metomil e carbaril, respectivamente. Similar aos outros trabalhos, as reações com o oxigênio singlete não representaram a principal via de degradação dos poluentes estudados em águas superficiais.

A Tabela 4 apresenta um compilado dos estudos mencionados anteriormente que apresentaram os valores das constantes cinéticas das reações entre pesticidas diversos com RPS.

Tabela 4 - Constantes cinéticas de segunda-ordem das reações entre pesticidas (P) com as RPS e rendimentos quânticos de fotólise direta.

Composto	$k_{P,HO\cdot}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{P,IO_2}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_{p,3CDOM^*}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$\Phi$ (mol Einstein <sup>-1</sup> )	Referência
<b>Herbicida</b>					
Propanil	$(7,0 \pm 0,5) \times 10^9$	$(7,1 \pm 1,8) \times 10^4$	$(5,0 \pm 1,1) \times 10^8$	$0,16 \pm 0,03$	Carena <i>et al.</i> (2017)
Bentazone	$5,7 \times 10^9$	$3,1 \times 10^7$	$9,7 \times 10^8$	$4,4 \times 10^{-4}$	Carena <i>et al.</i> (2020)
Amicarbazona	$2,05 \times 10^{10}$				Silva <i>et al.</i> (2015)
<b>Inseticida</b>					
Tiacloprido	-	$(3,9 \pm 1) \times 10^7$	$(1,5 \pm 1) \times 10^8$	-	Dell'Arciprete <i>et al.</i> (2010)
Acetamiprido	-	$(1,3 \pm 1) \times 10^6$	$(3,6 \pm 1) \times 10^7$	-	
Carbaril	$(14,8 \pm 0,64) \times 10^9$	$(2,98 \pm 0,10) \times 10^5$	-	-	Derbalah <i>et al.</i> (2020)
Metomil	$(4,68 \pm 0,52) \times 10^9$	$< 10^4$	-	-	

Em relação aos pesticidas selecionados no presente trabalho, Rebelo *et al.* (2007) estudaram a fotodegradação da ametrina (AMT) em solução aquosa, na presença de porfirinas (TPPS e TDCPPS) ( $4,3 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>) como sensibilizadores. Degradações de 65% e 45% da AMT foram encontradas após irradiação por 120 horas, empregando TPPS e TDCPPS, respectivamente. Para avaliar a contribuição do oxigênio singlete na fotodegradação da ametrina, foram realizados também experimentos na presença de NaN<sub>3</sub> ( $4,3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) como sequestrador de <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. Os resultados obtidos mostraram que a adição resultou em aumento de 17% na degradação da ametrina, concluindo-se que a reação com oxigênio singlete não é relevante para fotodegradação do herbicida.

Armbrust (2000) investigou a contribuição de radicais hidroxila na degradação de catorze pesticidas, incluindo o imidacloprido (IMD) em meio aquoso, através do método de competição cinética, utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,5; 1; 3; 5; 10 ou 20 mmol L<sup>-1</sup>) como fonte geradora de HO• e acetofenona como composto de referência (0,02 mmol L<sup>-1</sup>). O autor relatou que radicais HO• podem ter papel importante na degradação do IMD, sendo este o pesticida que apresentou maior constante de taxa de degradação ( $k_{IMD,HO\cdot} = 3,6 \times 10^{13}$  L mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).

Por fim, Kurwadkar *et al.* (2016) investigaram a cinética de fotodegradação do IMD e de outros dois inseticidas em água. Sob luz solar natural (UV 12,67 mW cm<sup>-2</sup>, na faixa de comprimento de onda 280-400 nm) os autores observaram redução de 39% da concentração de IMD, com constante de primeira ordem da fotólise direta de 0,3 h<sup>-1</sup>.

### 3.3 Persistência fotoquímica ambiental de poluentes de preocupação emergente em águas superficiais - modelo matemático APEX

A persistência fotoquímica de poluentes em águas superficiais (rios, lagos e até mesmo reservatórios de abastecimento) pode ser simulada por meio de modelos cinéticos para obtenção dos tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ). O  $t_{1/2}$  depende das constantes da hidrólise (podendo muitas vezes ser desconsiderada em função dos compostos não hidrolisarem ou a mesma ser muito lenta); da taxa de biodegradação ( $k_B$ ), que depende da biodegradabilidade dos poluentes, bem como da composição microbiana do corpo d'água; e da fotodegradação, que inclui os mecanismos de fotólise direta ( $k_{P(direta)}$ ) e indireta ( $k_{P(indireta)}$ ). Dessa forma, os valores de  $t_{1/2}$  podem ser calculados pela equação abaixo (SINKKONEN e PAASIVIRTA, 2000):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{[k_{P(direta)} + k_{P(indireta)} + k_B]} \quad (15)$$

Desse modo percebe-se que para o entendimento da persistência de poluentes em águas superficiais é imprescindível o conhecimento de sua fotodegradação. Por esse motivo passa a ser necessário conhecer a fotoquímica desses compostos em ecossistemas naturais, pois a fotorreatividade dos poluentes pode variar amplamente em função das concentrações de espécies químicas presentes no meio e da radiação solar. Modelos matemáticos vêm sendo uma maneira de atingir tal objetivo (BODRATO e VIONE, 2014).

O modelo APEX (*Aqueous Photochemistry of Environmentally-Occurring Xenobiotics*) vem sendo utilizado pela comunidade científica para realização de simulações matemáticas relacionadas à persistência fotoquímica de poluentes de interesse emergente. Desenvolvido por pesquisadores da Universidade de Torino (Itália) (VIONE, 2020), o modelo considera os principais processos fotoquímicos que ocorrem em águas superficiais (fotólise direta e reações com as RPS) em função das características ambientais e da reatividade do substrato-alvo. Essas simulações são feitas por meio do cálculo das constantes de pseudo primeira-ordem de degradação dos poluentes e os tempos de meia-vida correspondentes.

Tais cálculos são feitos com base na composição da água (concentrações de carbono orgânico dissolvido e de diferentes espécies químicas inorgânicas, tais como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e profundidade do corpo d'água. Com relação às RPS, o modelo considera a geração de  $\text{HO}^\bullet$  a partir da absorção de luz por nitrito, nitrato e CDOM. Já a formação de  $^3\text{CDOM}^*$  e  $^1\text{O}_2$  é consequência da irradiação de CDOM. Reações de sequestro das RPS também são levadas em

consideração, resumidas no conjunto das Equações 16-26:



As informações experimentais necessárias para uso do modelo cinético APEX são o rendimento quântico da fotólise direta sob luz solar e as constantes cinéticas de segunda ordem das reações entre os poluentes e as RPS.

Uma vez que a modelagem de águas superficiais é complexa, devido à diversidade de ambientes naturais existentes, algumas considerações e simplificações foram levadas em conta durante o desenvolvimento do modelo APEX. Dentre essas, pode-se citar o cálculo do tempo de meia-vida, que é feito considerando um dia ensolarado de verão, correspondendo a 10 horas contínuas de irradiação a  $22 \text{ W m}^{-2}$  de irradiância. Por conta disso o modelo usa uma unidade de tempo padronizada, o dia ensolarado de verão (SSD), correspondente a uma latitude média ( $45^\circ$ ) (BODRATO e VIONE, 2014). Com relação às limitações, pontuam-se a evaporação da água e a precipitação atmosférica, que não são considerados no modelo (VIONE, 2020).

O modelo vem sendo usado para melhor compreender a degradação de diversos poluentes em águas superficiais expostas à luz solar. Lastre-Acosta *et al.* (2021) avaliaram a degradação de antibióticos do grupo sulfonamida em águas superficiais brasileiras. Já Wang *et al.* (2020) avaliaram a fotodegradação de diversos poluentes emergentes, dentre eles cafeína e o fármaco carbamazepina, em uma lagoa de um sistema de tratamento de esgoto da Austrália. Por sua vez, Kohn *et al.* (2016) adaptaram o modelo para estudar a persistência de vírus (colifagos MS2 e  $\phi$ X174) em uma lagoa de estabilização e em águas superficiais.

Pesticidas também já tiveram sua persistência simulada por meio do modelo APEX.

Carena *et al.* (2020) avaliaram a degradação do herbicida bentazon, utilizando as características de lagos da região de Piedmont, na Itália. Os autores verificaram que a fotólise direta desempenha o papel principal na fotodegradação do pesticida, cujo tempo de meia-vida foi estimado entre 5-15 dias, dependendo da profundidade (1,5-3 m). Ainda Carena e Vione (2018) realizaram a modelagem fotoquímica do imazetapir em um campo de arroz no início da estação de cultivo (maio); segundo as simulações, a degradação mediada pela fotólise direta e as reações com radicais HO• resultam em tempos de meia-vida variando entre 8 e 11 dias.

A degradação do antioxidante etoxiquina, usando com conservante de alimentos e pesticida, foi estudado por Bintou *et al.* (2015). No trabalho foram obtidos a taxa de degradação da fotólise direta em condições ambientais e também o rendimento quântico de fotólise direta do composto. Esses valores foram utilizados nas simulações para diferentes cenários em águas superficiais (DOC: 0-14 mg L<sup>-1</sup>; profundidade 0-3 m; [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] = 0-5 × 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>). Para esse composto o tempo de meia-vida variou de 4 minutos (em baixas concentrações de CDOM) a 25 min (em profundidade 3 m e alta concentração de CDOM).

Por sua vez, Silva *et al.* (2015) estimaram os tempos de meia-vida para a amicarbazona, considerado o intervalo de valores das concentrações de nitrito, nitrato e CDOM normalmente encontrados em corpo d'água do Brasil. Os autores verificaram que a degradação do herbicida é favorecida em corpos d'água rasos e em baixas concentrações de CDOM, com tempo de meia-vida variando entre 1 dia até 2 meses.

Finalmente, Vione (2014) avaliou a persistência fotoquímica do cicloxidime, por meio de dados da fotorreatividade do pesticida informados na literatura. Para tal, considerou-se o intervalo de 0-14 mg L<sup>-1</sup> de matéria orgânica dissolvida e profundidade entre 0-10 m. Segundo o autor, no verão e em latitudes médias, o tempo de meia-vida pode variar de menos de um dia até 1-2 meses, dependendo das características químicas e da profundidade do corpo d'água.

Os estudos que tiveram seus resultados apresentados em tempos de meia-vida estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Tempos de meia-vida calculados por meio de simulações utilizando o modelo APEX.

<b>Pesticida</b>	<b>Matriz</b>	<b><math>t_{1/2}</math></b>	<b>Referência</b>
Sulfonamida	Águas superficiais brasileiras	2 – 90 dias	Lastre-Acosta et al. (2021)
Bentazon (herbicida)	Lagos (Piedmont, Itália)	5-15 dias	Carena <i>et al.</i> (2020)
Imazetapir (herbicida)	Campo de arroz	8-11 dias	Carena e Vione (2018)
Etoxiquina (antioxidante usado como conservante de alimentos e pesticida)	pH 2,7 - 8 e DOM (0-40 mg L <sup>-1</sup> )	4-25 min	Bintou <i>et al.</i> (2015)
Amicarbazona (Herbicida)	Corpos d'água brasileiros	1 dia – 2 meses	Silva <i>et al.</i> (2015)
Cicloxdime (herbicida)	DOM (5 mg L <sup>-1</sup> ) e profundidade 5 m	Variando de menos de um dia a 1–2 meses	Vione (2014)

Considerando que há na literatura científica poucos trabalhos sobre a persistência fotoquímica dos pesticidas selecionados em águas naturais, constitui o objetivo deste trabalho o estudo da degradação fotoquímica mediada por radiação solar considerando as características do rio Paranapanema, combinando resultados experimentais e simulações matemáticas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho, bem como sua pureza e procedência são descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Compostos empregados neste trabalho.

Composto	Pureza	Procedência
2,4,6-trimetilfenol (TMP)	97%	Sigma-Aldrich
Acetonitrila	HPLC	Merck
Ácido 4-benzoilbenzóico (CBBP)	99%	Sigma-Aldrich
Ácido acético	80% v/v	Scharlau
Ácido clorídrico (HCl)	37% v/v	Vetec
Ácido para-clorobenzóico (pCBA)	99%	Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	95-97%	Sigma-Aldrich
Álcool furfúrico (FFA)	98%	Sigma-Aldrich
Ametrina (AMT)	G.A.	Sigma-Aldrich
Antraquinona-2-sulfonato (AQ2S)	97%	Sigma-Aldrich
Azul de metileno	96%	Labsynth
Hidróxido de sódio (NaOH)	99%	Sigma-Aldrich
Imidacloprido (IMD)	G.A.	Sigma-Aldrich
Metanol	HPLC	Merck
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	30% w/v	Panreac
Sal de sódio de ácido húmico (AHA)	-	Sigma-Aldrich
Matéria orgânica natural isolada do rio Suwannee (SRNOM)	-	Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (número de catálogo: 1R101N)

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (18,2 MΩ cm), obtida a partir de um sistema Milli-Q® Direct-Q system (Merck Millipore). Para o ajuste do pH inicial foram utilizadas soluções de NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>). O pH foi ajustado ao valor inicial desejado, mas não foi monitorado no decorrer do experimento.

Além disso, as soluções de AHA e SRNOM foram preparados em tampão de fosfato (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) (10 mmol L<sup>-1</sup>, pH 7,1).

### 4.2 Equipamentos e procedimentos

#### 4.2.1 Métodos analíticos

As concentrações de IMD, AMT, pCBA, FFA e TMP foram determinadas por meio de

cromatografia líquida em um cromatógrafo Shimadzu (UFLC, LC 20AD), equipado com um detector UV-visível (SPD 20A), uma coluna C18 (Luna 5u C18, 250 mm × 4,60 mm, tamanho de partícula de 5 µm, Phenomenex) e uma coluna C18 (Wakosil<sup>®</sup>, 250 mm × 4,6 mm; 5 µm, SGE). Os métodos analíticos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Métodos analíticos empregados (HPLC).

Composto	Fase móvel	Composição da fase móvel	Comprimento de onda (nm)	Referências
IMD	(A) H <sub>2</sub> O (B) acetonitrila	0-3 min: 50% B; 3-12 min: 50% B; 12-14 min: 80% B; 14-18 min: 50% B (gradiente)	270	Adaptado de Li <i>et al.</i> (2019), Ying e Kookana (2011)
AMT	(A) H <sub>2</sub> O (B) acetonitrila	0-3 min: 50% B; 3-12 min: 50% B; 12-14 min: 80% B; 14-18 min: 50% B (gradiente)	222	Adaptado de Li <i>et al.</i> (2019), Ying e Kookana (2011), Xu <i>et al.</i> (2009)
FFA	(A) H <sub>2</sub> O + ácido acético 1% (B) metanol	70% de A/30% de B (isocrático)	219	Mostfa e Rosario-Ortiz <i>et al.</i> (2013)
<i>p</i> CBA	(A) H <sub>2</sub> O + ácido acético 1% (B) metanol	50% de A/50% de B (isocrático)	234	Fabbri <i>et al.</i> (2015)
TMP	(A) H <sub>2</sub> O + 1% ácido acético (B) acetonitrila	50% de A/50% de B (isocrático)	220	Lastre-acosta <i>et al.</i> (2018)

Em todos os casos, a temperatura, o volume injetado e a vazão da fase móvel foram iguais a 40 °C, 100 µL e 1 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 4.2.2 Teste de hidrólise

Avaliou-se a hidrólise dos pesticidas, de modo a entender o comportamento destes na ausência de luz. Foram preparadas soluções (10 mg L<sup>-1</sup>) com pH inicial ajustado em 7,0 e dispostas em quatro erlenmeyers de 50 mL de cor âmbar. As soluções foram agitadas a 100 rpm e temperatura de 24 °C em uma incubadora, durante 72 horas. Alíquotas foram retiradas em diferentes tempos (0; 2; 5; 24; 48; 72 h) para o IMD e (0; 4; 6; 24; 48; 72 h) para a AMT, e analisadas por meio de cromatografia líquida.

#### 4.2.3 Coeficiente de absorção molar

De maneira a compreender a forma como os pesticidas absorvem radiação UV-vis, os

coeficientes de absorção molar em função do comprimento de onda ( $\epsilon_\lambda$ ) foram determinados conforme a Lei de Beer-Lambert-Bouguer, a partir dos coeficientes angulares das curvas de absorbância em função da concentração, para cada comprimento de onda  $\lambda$ .

Para tanto, foi empregado um espectrofotômetro Varian Cary 100 Bio, equipado com uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. A partir de soluções estoque, prepararam-se quatro diluições (0,5; 5; 10; 15 mg L<sup>-1</sup>) para o IMD e (1; 2; 10; 15 mgL<sup>-1</sup>) para a AMT. Posteriormente, foi realizada a varredura da absorbância de cada uma das cinco soluções no intervalo 190-800 nm.

#### 4.2.4 Experimentos de fotodegradação sob luz solar simulada

Os experimentos de fotodegradação dos pesticidas foram realizados utilizando um simulador solar Peccel PEC-L01, equipado com uma lâmpada de Xe, emitindo 43 W m<sup>-2</sup> na faixa de comprimento de onda de 290 a 800 nm (Figura 4).



Figura 4 - Simulador solar empregado nos experimentos.

A Figura 5 apresenta uma representação esquemática do equipamento empregado nos experimentos. As soluções foram dispostas em *vials* de Pyrex de 2 mL, totalmente preenchidos. Os *vials* foram expostos à luz do simulador solar, enquanto dispostos horizontalmente na superfície da água contida em um recipiente encamisado. A temperatura do sistema foi mantida em aproximadamente 24,5 °C por meio de um banho termostático (Julabo, modelo EC). A fonte de luz foi posicionada sobre os frascos a uma distância de 15 cm; o caminho óptico no interior

dos *vials* foi de 10 mm. Os experimentos foram realizados em duplicata. A concentração inicial de ambos os pesticidas foi fixada em 10 mg L<sup>-1</sup>, o que é adequado para experimentos de competição cinética e permite a quantificação por HPLC sem a utilização de etapas de pré-concentração.

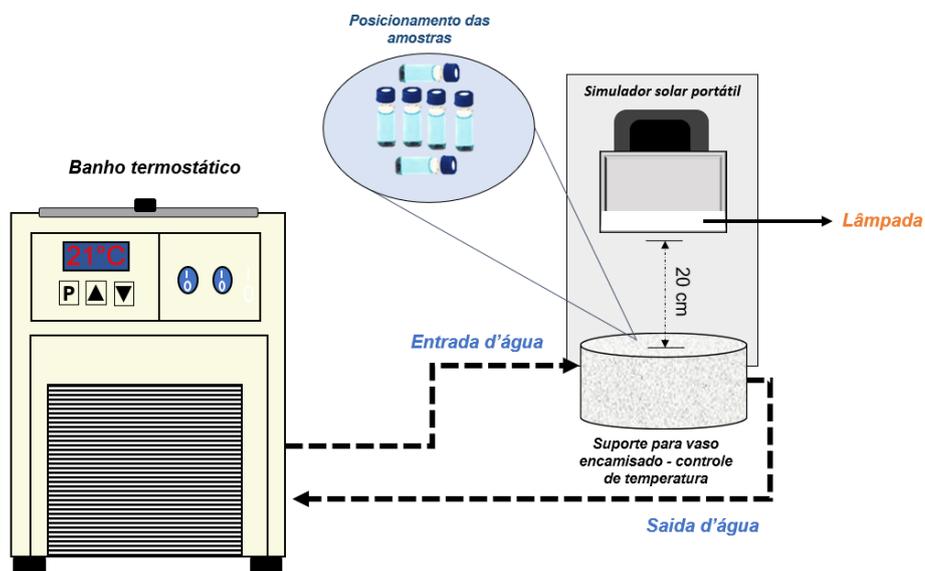


Figura 5 - Esquema simplificado do equipamento empregado nos experimentos de fotodegradação em luz solar simulada.

#### 4.2.4.1 Determinação do rendimento quântico da fotólise sob luz solar simulada

A fotólise direta em luz solar simulada foi estudada em água Milli-Q<sup>®</sup>, com objetivo de determinar o rendimento quântico desse processo, calculado a partir da constante cinética de pseudo primeira-ordem de degradação dos pesticidas. Essa constante cinética,  $k_p(\text{fot. dir.})$ , foi utilizada juntamente com o coeficiente de absorção molar para calcular o rendimento quântico ( $\Phi$ ), de acordo a metodologia descrita por Schwarzenbach (2003) (Equação 27):

$$\Phi = \frac{k_p(\text{fot. dir.})}{ka} \quad (27)$$

Em que  $ka(\lambda)$  (Einstein s<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) corresponde à taxa específica de absorção de luz pelo pesticida e expressa o número de mols de fótons de comprimento de onda  $\lambda$  que são absorvidos por unidade de tempo por mol de pesticida presente em solução (obtido para todo o espectro visível, 290-800 nm). Essa quantidade é calculada pela Equação 28, em que  $W(\lambda)$  corresponde ao fluxo de fótons emitidos pelo simulador solar (Einstein cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> nm<sup>-1</sup>);  $\alpha(\lambda)$  é o coeficiente

de atenuação do meio ( $\text{cm}^{-1}$ ) e  $z$ , o caminho óptico no líquido irradiado no interior do vial.

$$k_a = \int \frac{W(\lambda)\varepsilon(\lambda)[1-10^{-a(\lambda)z}]}{a(\lambda)z} \quad (28)$$

#### 4.2.4.2 Determinação das constantes cinéticas de reação entre os pesticidas e as espécies reativas ( $\text{HO}^\bullet$ , $^1\text{O}_2$ e $^3\text{CDOM}^*$ )

As taxas de fotólise indireta dependem da determinação das constantes cinéticas das reações entre o pesticida e as espécies reativas foto-induzidas (RPS), ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $^1\text{O}_2$  e  $^3\text{CDOM}^*$ ). A determinação pode ser feita pelo método de competição cinética, que consiste em irradiar uma mistura contendo um composto gerador de RPS, o pesticida e um composto de referência, cuja reatividade com cada uma das RPS, em condições idênticas ao sistema experimental, é conhecida (SHEMER *et al.*, 2006). Nestas condições, o pesticida compete com o composto de referência pela espécie reativa e a constante de velocidade da reação de segunda ordem entre a espécie RPS de interesse e o pesticida é calculada pela Equação 29:

$$k_{p,RPS} = \frac{(k_{p(obs)} - k_{p(fot. dir)})}{(k_{ref(obs)} - k_{ref(fot. dir)})} \times k_{ref,RPS} \quad (29)$$

Em que  $k_{p,RPS}$  é a constante cinética de segunda ordem da reação entre o pesticida e a RPS ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $^1\text{O}_2$  ou  $^3\text{CDOM}^*$ );  $k_{p(obs)}$  corresponde à constante cinética de pseudo primeira-ordem de degradação do pesticida, medida experimentalmente;  $k_{ref(obs)}$  é a constante cinética de pseudo primeira-ordem de degradação do composto de referência, medida experimentalmente;  $k_{ref,RPS}$  é a constante cinética de segunda ordem da reação entre o composto de referência e a RPS ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $^1\text{O}_2$  ou  $^3\text{CDOM}^*$ ), cujo valor é conhecido na literatura. Os termos  $k_{p(fot. dir)}$  e  $k_{ref(fot. dir)}$  correspondem aos valores das constantes cinéticas de pseudo primeira-ordem da fotólise direta do pesticida e do composto de referência, respectivamente.

Os compostos de referência utilizados neste trabalho foram: ácido *p*-clorobenzoico, *p*CBA (para radicais  $\text{HO}^\bullet$ ); álcool furfurílico, FFA (para  $^1\text{O}_2$ ); e 2,4,6-trimetilfenol, TMP (para  $^3\text{CDOM}^*$ ), para os quais os valores de  $k_{ref,RPS}$  são:  $k_{FFA,1O_2} = 1,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (MOSTAFA e ROSARIO-ORTIZ, 2013);  $k_{pCBA,HO^\bullet} = 5 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ELOVITZ e VON GUNTEN, 1999) e  $k_{TMP,3CDOM^*} = 3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (al HOUSARI *et al.* 2010).

Para determinar  $k_{p,HO^\bullet}$  foi usado  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $50 \text{ mmol L}^{-1}$ ) como fonte de radicais  $\text{HO}^\bullet$ . Já para a determinação de  $k_{p,1O_2}$  foi usado azul de metileno ( $31,3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ) como fonte de  $^1\text{O}_2$ ,

com adição de metanol ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para capturar os radicais  $\text{HO}^\bullet$ . Por sua vez, a determinação de  $k_{p,3\text{CDOM}^*}$  é um desafio, uma vez que na natureza CDOM é uma mistura complexa de diferentes compostos, razão pela qual  $^3\text{CDOM}^*$  ainda não é totalmente compreendida, nem a sua reatividade com qualquer poluente. Para minimizar esta situação, foram utilizados dois proxies diferentes, AQ2S ( $30,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ), que tem sido amplamente utilizada, embora recentemente sua reatividade tenha sido considerada acima do esperado para  $^3\text{CDOM}^*$ ; e CBBP ( $44,2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ), cuja reatividade, segundo estudos reportados na literatura científica, é considerada mais próxima da realidade de  $^3\text{CDOM}^*$  em corpos d'água (CARENA *et al.*, 2019).

Neste estudo, pCBA, FFA e TMP foram usados como os compostos de referência nos experimentos de competição cinética para  $\text{HO}^\bullet$ ,  $^1\text{O}_2$  e  $^3\text{CDOM}^*$ , respectivamente; em todos os casos, a razão molar pesticida: composto de referência foi fixada em 1:1 ( $[\text{IMD}]_0 = 39,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $[\text{AMT}]_0 = 43,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Todas as concentrações foram otimizadas para os experimentos com base em trabalhos anteriores (SILVA *et al.* 2015; LASTRE-ACOSTA *et al.*, 2018), em que as concentrações das fontes de RPS foram determinadas a fim de se obter a geração das RPS em quantidade suficiente, para a competição entre os pesticidas e os compostos de referência. Os experimentos foram realizados em duplicata.

#### **4.2.4.3 Degradação fotoquímica na presença de matéria orgânica dissolvida**

A composição química da matéria orgânica é variável, assim como suas propriedades fotoquímicas, que estão relacionadas às diferentes fontes presentes nos corpos d'água. Como forma de avaliar a fotólise indireta dos pesticidas, foram realizados experimentos na presença de diferentes matérias orgânicas: AHA e SRNOM. Os experimentos foram realizados em duplicata em pH 7, a concentração inicial tanto dos pesticidas quanto da matéria orgânica foi  $10 \text{ mg L}^{-1}$

#### **4.2.5 Caracterização da água do rio Paranapanema**

O Pontal do Paranapanema fica localizado no oeste paulista e abrange 26 municípios, constituindo a 22ª Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo (UGRHI-22) (Figura 6). Os principais rios dessa unidade são Paraná, Paranapanema, Santo Anastácio e Pirapozinho.

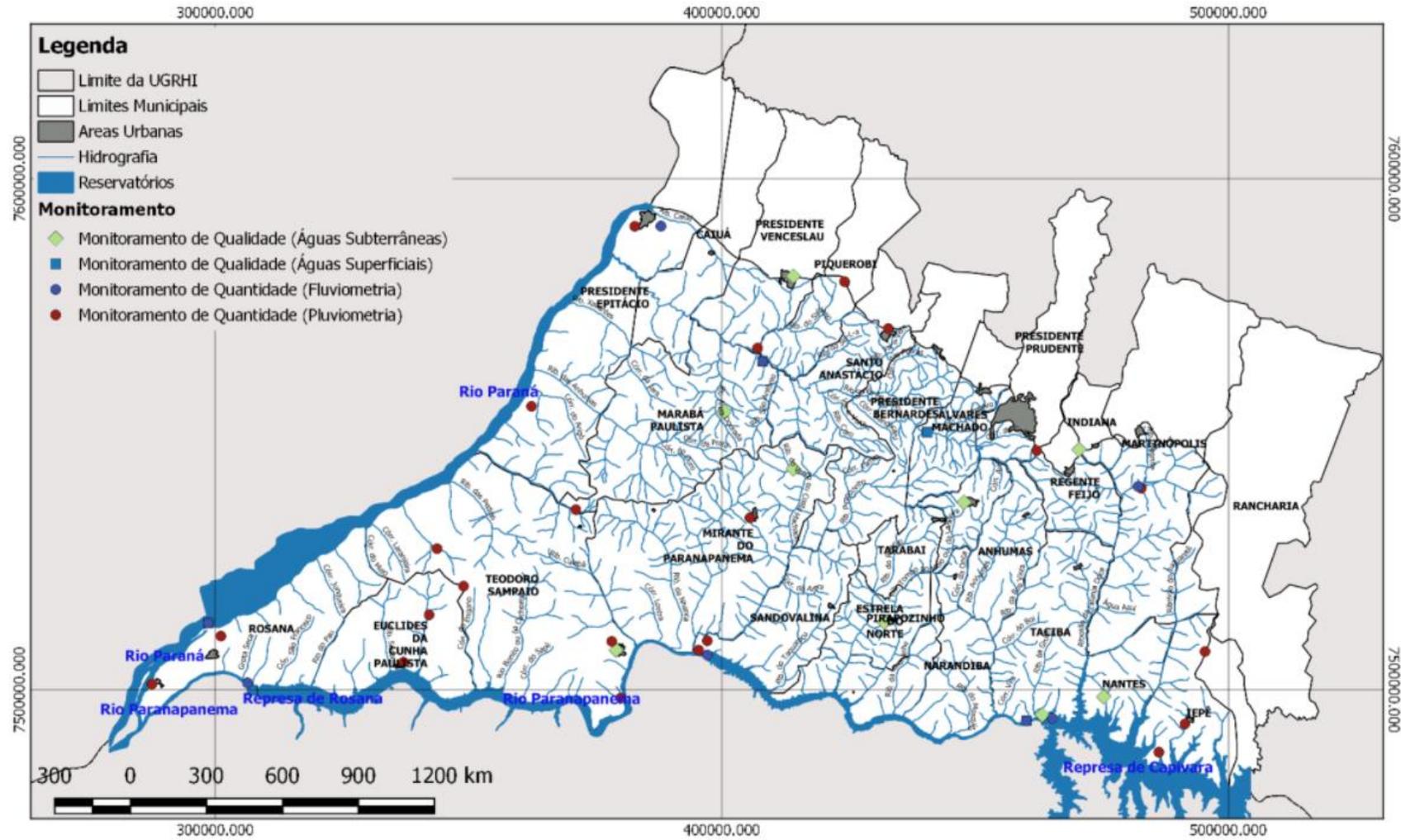


Figura 6 - Mapa da UGRHI-22.  
Fonte: CBH-PP (2019).

A região do Pontal do Paranapanema concentra 80% dos canaviais de todo o país, tendo sido aí verificado um aumento superior a 400% na área destinada ao cultivo de cana-de-açúcar no período de 2004 a 2016 (EVANGELISTA, 2016; ROMAGNOLI e MANZIONE, 2018). Além disso, sabe-se que o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, tendo processado 42,93 milhões de toneladas na segunda metade de junho de 2020 na região centro-sul (INVESTE, 2019; UNICADATA, 2020). Aliada à alta produtividade do setor sucroalcooleiro está a aplicação cada vez maior de pesticidas, o que têm preocupado a sociedade e a comunidade científica devido a questões associadas aos riscos à saúde decorrentes da ingestão gradual desses compostos e/ou de seus metabólitos por meio da água, solo e alimentos contaminados (REMUCAL, 2014).

Rocha *et al.* (2020) confirmaram que a região recebe considerável quantidade de pesticidas oriundos da produção sucroalcooleira, por meio da avaliação da exposição da rede de drenagem a agrotóxicos, conectividade e hidrodinâmica. As ações antrópicas do agronegócio já impactaram um dos principais rios do Estado de São Paulo, localizado na região em questão, o rio Paranapanema. O mesmo que teve parcela significativa da vegetação original desmatada e a região convertida a atividades agropecuárias.

O rio Paranapanema está localizado na região oeste do Estado de São Paulo, e sua extensão é de aproximadamente 929 km (ABREU *et al.*, 2020). Neste trabalho, a água desse rio foi caracterizada de modo a representar as características dos corpos d'água da região. Amostras foram coletadas em três pontos diferentes do rio (Figura 7), cujas coordenadas estão apresentadas na Tabela 8.

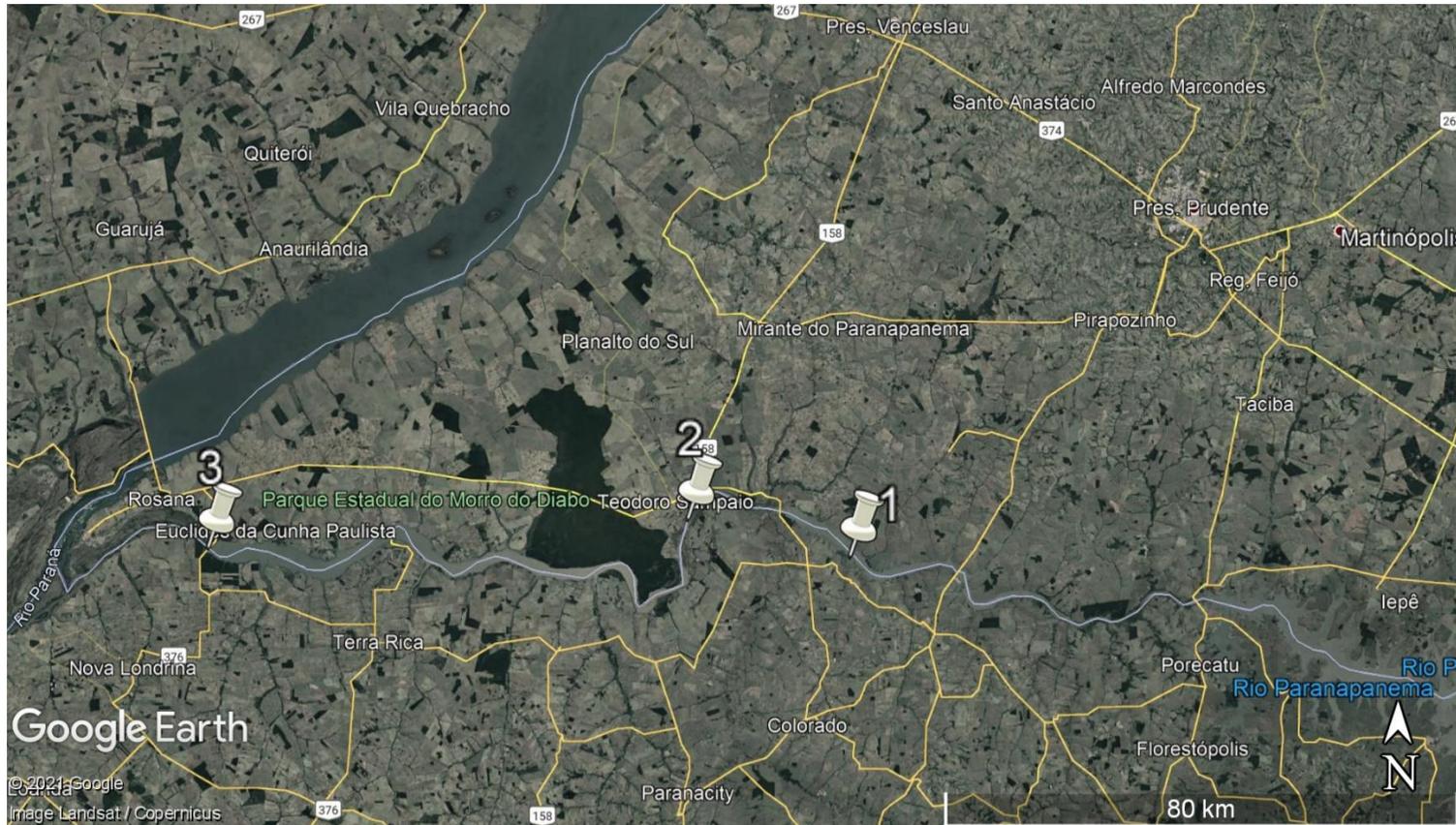


Figura 7 - Pontos de coleta de água do rio Paranapanema.  
Fonte: Google Earth (2021).

Tabela 8 - Coordenadas geográficas dos pontos de coleta de água do rio Paranapanema (latitude sul/longitude oeste).

Ponto	Coordenada
1	-22,6055178/-51,906065
2	-22,555778/-52,150157
3	-22,597949/-52,873729

Os parâmetros analisados foram: pH, temperatura e concentrações de nitrato, nitrito, carbonato e carbono orgânico total. Essas análises foram realizadas pelo Departamento de Engenharia de Energia da Universidade Estadual Paulista (UNESP, Campus Rosana). As amostras foram coletadas nos pontos selecionados e armazenadas em frascos de vidro âmbar, dispostos em uma caixa térmica de isopor. No laboratório, as amostras foram mantidas em geladeira até o dia seguinte, quando foram realizadas as análises.

A determinação das concentrações de nitrato foi realizada segundo o método espectrofotométrico descrito na norma NBR 12620 (ABNT, 1992), baseado na adição de ácido fenoldissulfônico à amostra para reagir com o nitrato presente, formando dessa forma produtos que adquirem coloração amarela para posteriormente ser medida a absorção em 410 nm. Já a determinação das concentrações de nitrito foi feita utilizando o método colorimétrico da norma NBR 12619 (ABNT, 1992). Esse método consiste na formação de produto que confere cor púrpura-avermelhada à solução, em pH entre 2 e 2,5, por meio do acoplamento de sulfanilamida com N-(1-naftil)-etilenodiamina. A absorbância da solução é medida em espectrofotômetro em 543 nm. Para isso as duas determinações foram feitas utilizando um espectrofotômetro UV-vis Agilent Cary60.

Por sua vez, as concentrações de carbonato foram determinadas através do método titulométrico, com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e solução indicadora de verde de bromocresol/vermelho de metila, segundo a norma NBR 13736 (ABNT, 1996). Por fim, o carbono orgânico total (TOC) foi determinado por meio do equipamento Shimadzu TOC-L, que se encontra no Grupo AdOx do CESQ/PQI-EPUSP.

#### *4.2.6 Simulação da persistência fotoquímica ambiental dos pesticidas*

As simulações da degradação fotoquímica dos pesticidas foram realizadas por meio do modelo APEX, desenvolvido na Universidade de Torino e disponível em <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/1/9>.

Conforme mencionado previamente, o APEX é um modelo matemático que calcula a cinética da degradação fotoquímica de poluentes a partir de parâmetros de fotorreatividade, irradiância da luz solar, dados físico-químicos e profundidade dos corpos d'água. Através do APEX é possível prever as constantes de pseudo primeira-ordem da degradação dos poluentes e seus respectivos tempos de meia-vida; por conta disso, também é possível prever a principal via de fotodegradação (fotólise direta ou reação com alguma das RPS) (CARENA *et al.*, 2021; VIONE, 2020).

As características sazonais do rio Paranapanema, determinadas por monitoramento mensal, e as características de reatividade dos pesticidas (coeficiente de absorção molar, rendimento quântico de fotólise direta e as constantes de velocidade de reação de segunda ordem com RPS), determinadas experimentalmente, foram consideradas nas simulações. A Figura 8 apresenta um esquema geral das variáveis de entrada e saída do modelo, que se encontra detalhado no Apêndice A.

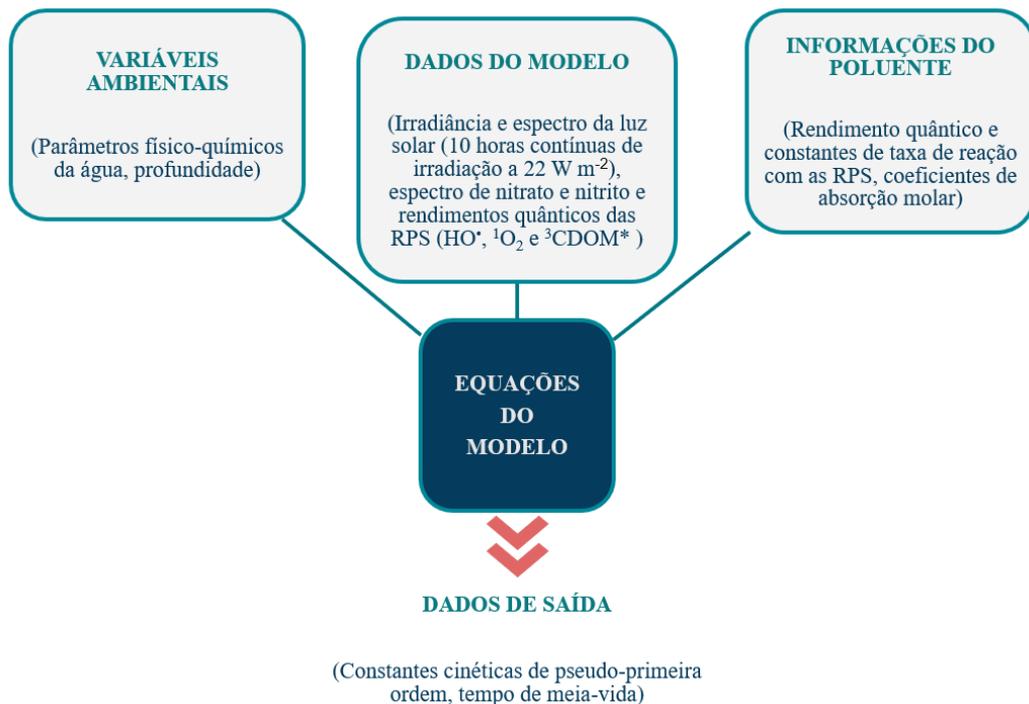


Figura 8 - Esquema das variáveis de entrada e saída do modelo APEX.  
Fonte: Adaptado de VIONE (2020).

#### 4.2.7 Teste de toxicidade

A seguir será apresentando o detalhamento dos dois testes de toxicidade realizados, divididos em ecotoxicidade aguda (realizados com organismo-teste animal) e genotoxicidade (realizados com organismo-teste vegetal).

##### 4.2.7.1 *Daphnia similis*

A avaliação da toxicidade aguda dos pesticidas foi feita utilizando o organismo-teste *Daphnia similis* (Figura 9), junto ao Laboratório de Ensaios Biológicos e Ambientais do IPEN/CNEN-SP. Os ensaios foram realizados segundo a metodologia descrita pela norma

ABNT NBR 12713/16. O método consiste em expor os organismos-teste (neonatos com idade entre 6 e 24 h, obtidos a partir de fêmeas com idade entre 7 e 28 dias) às amostras durante um período de 48 h. Para tal foram preparadas soluções em água Milli-Q® e na água do rio Paranapanema, à concentração inicial de 10 mg L<sup>-1</sup>. As soluções-teste foram preparadas em balões volumétricos, a partir da diluição gradual das soluções-teste em água de cultivo (procedente de uma adutora no município de Salto-SP), conforme mostra a Tabela 9.



Figura 9 - Exemplar de *Daphnia similis* com 7 a 14 dias de idade.  
Fonte: ABNT NBR 12713/16.

Tabela 9 - Esquema para preparo das soluções empregadas nos testes de toxicidade com *Daphnia similis*.

Solução-teste (%)	Volume da amostra (mL)	Volume de água de diluição (mL)	Volume Final (mL)	Fator de Diluição
100	100	–	100	1
75	75	25	100	1,3
50	50	50	100	2
25	25	75	100	4
12,5	12,5	87,5	100	8

Fonte: Adaptado de ABNT NBR 12713/16.

Cada uma das concentrações foi distribuída em quatro tubos de ensaio de 10 mL. Em cada um dos tubos foram adicionados cinco organismos-teste, totalizando assim vinte por concentração. A exposição foi feita durante 48 h a 20 °C; os ensaios ocorreram de forma estática, ou seja, sem alimentação ou troca de solução. Além disso, foram realizadas medições de pH, oxigênio dissolvido e condutividade na amostra controle e nas diluições 100% e 12,5% v/v, conforme a norma ABNT NBR 12713/16. Ao final do período de teste contabilizou-se o número de organismos mortos ou imóveis, sendo considerados imóveis aqueles que não conseguiram nadar após leve agitação do recipiente. A partir dessa contabilização calculou-se, quando possível, o CE<sub>50</sub> (concentração letal média) utilizando o método Trimmed Spearman-Kärber (HAMILTON *et al.*, 1977) através do software TSK. Todos os ensaios realizados contaram com um controle, com os organismos-teste dispostos em 4 tubos de ensaio, mantidos

em água de cultivo (isto é, na ausência dos pesticidas). De forma similar, após 48 horas, foi avaliada a mortalidade/imobilidade dos organismos.

#### **4.2.7.2 *Allium cepa***

A avaliação da genotoxicidade dos pesticidas foi realizada utilizando o organismo *Allium cepa*. Os ensaios foram feitos de acordo com metodologia proposta por Fiskesjö (1985), por meio da qual é possível avaliar danos no DNA, como aberrações cromossômicas.

Para esse fim, colocaram-se para geminar, em água destilada, por um período de 72 horas, cebolas cultivadas de forma orgânica, logo sem exposição prévia a pesticidas. Após o crescimento das raízes, elas foram expostas por 48 horas a uma amostra contendo apenas água destilada (controle negativo) e as soluções contendo os pesticidas, preparadas em água Milli-Q® e em água do rio Paranapanema.

O preparo das raízes para análise foi feito selecionando-se de duas a três raízes de cada uma das cebolas, as quais foram hidrolisadas por 10 minutos, utilizando uma solução de HCl ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na sequência, foram preparadas lâminas para análise das células meristemáticas de cada raiz, essas que foram coradas com kit Panótico Rápido® (Laborclin) e observadas com o auxílio de microscópio óptico (Zeiss Axio Scope A1).

A análise dos efeitos genotóxicos foi feita de forma qualitativa, buscando-se avaliar visualmente a presença de micronúcleos, aberrações genéticas e células binucleadas, entre outras possíveis alterações.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Método analítico - HPLC

A obtenção das curvas de calibração em HPLC se deu a partir do preparo de soluções dos compostos em água Milli-Q® em diferentes concentrações; para cada curva obtida, obtiveram-se os coeficientes de determinação ( $R^2$ ). Seguindo a metodologia descrita por Ribani *et al.* (2004), foram calculados o limite de detecção LD (menor concentração de analito que se pode detectar pelo método cromatográfico) e o limite de quantificação LQ (menor concentração de analito que se pode quantificar com confiabilidade pelo método cromatográfico). Esses limites podem ser obtidos através dos coeficientes linear e angular de cada curva, conforme as Equações 30 e 31. Todos os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10 e as curvas estão apresentadas no Apêndice B.

$$LD = \frac{\text{coeficiente linear}}{\text{coeficiente angular}} \times 3,3 \quad (30)$$

$$LQ = \frac{\text{coeficiente linear}}{\text{coeficiente angular}} \times 10 \quad (31)$$

Tabela 10 - Resultados de calibração cromatográfica dos compostos (IMD, AMT, pCBA, FFA e TMP) obtidos em HPLC. A: área do pico no cromatograma; [C]: concentração do composto ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $R^2$ : coeficiente de determinação.

Composto	Equação	$R^2$	Tempo de retenção (min)	LD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
IMD	$A = 167603[C] + 15055$	0,9996	3,82	0,30	0,90
AMT	$A = 492008[C] + 295550$	0,9985	9,48	0,09	0,27
pCBA	$A = 275.982,486[C] + 13.806,584$	0,9999	14,02	0,17	0,50
FFA	$A = 223.688,593[C] + 12.919,945$	0,9994	5,47	0,19	0,58
TMP	$A = 145.712,452[C] + 38.360,315$	0,9998	9,33	0,19	0,58

As curvas de calibração obtidas para o IMD, AMT, pCBA, FFA e TMP apresentaram  $R^2$  próximos da unidade, o que indica boa qualidade das curvas, como também confiabilidade dos valores de LD e LQ calculados.

### 5.2 Experimentos de hidrólise

Os experimentos de hidrólise, realizados para verificar o comportamento do IMD e da

AMT na ausência de luz, a 24 °C e em pH 7, mostraram degradação desprezível desses compostos após 72 horas (Figura 10). A estabilidade dos pesticidas evidencia que a degradação dos mesmos deve ocorrer apenas devido à interação com a radiação e às reações com as RPS.

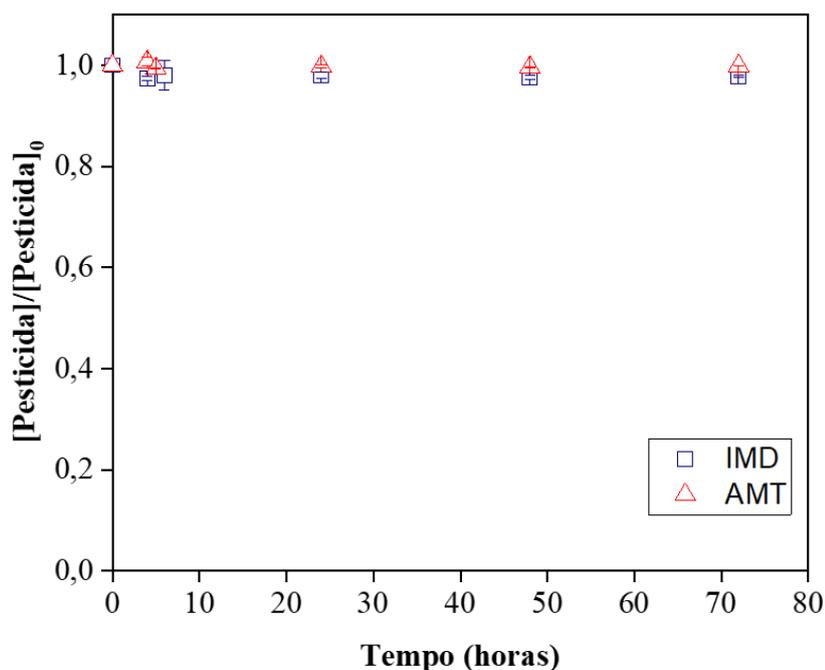


Figura 10 - Resultados dos experimentos de hidrólise dos pesticidas imidacloprido (IMD) ( $10,09 \pm 0,008$ )  $\text{mg L}^{-1}$  e ametrina (AMT) ( $10,43 \pm 0,04$ )  $\text{mg L}^{-1}$  em água Milli-Q® durante 72 horas, a 24 °C e pH 7.

A estabilidade do IMD também foi observada por Todey *et al.* (2018) e Zheng e Liu (1999), que realizaram experimentos em condições similares às mencionadas. Ainda segundo Todey *et al.* (2018) o inseticida é estável em pH ácido e neutro, tendo sido observado degradação apenas em valores de pH superiores a 9,0. Com relação à AMT, herbicidas do grupo triazina são considerados estáveis sob condições de pH e temperatura encontradas em águas naturais (CESSNA, 2006).

### 5.3 Coeficientes de absorção molar

A Figura 11 apresenta os espectros de absorção UV-vis do IMD e da AMT em solução aquosa, sobrepostos ao espectro de emissão do simulador solar utilizado nos experimentos.

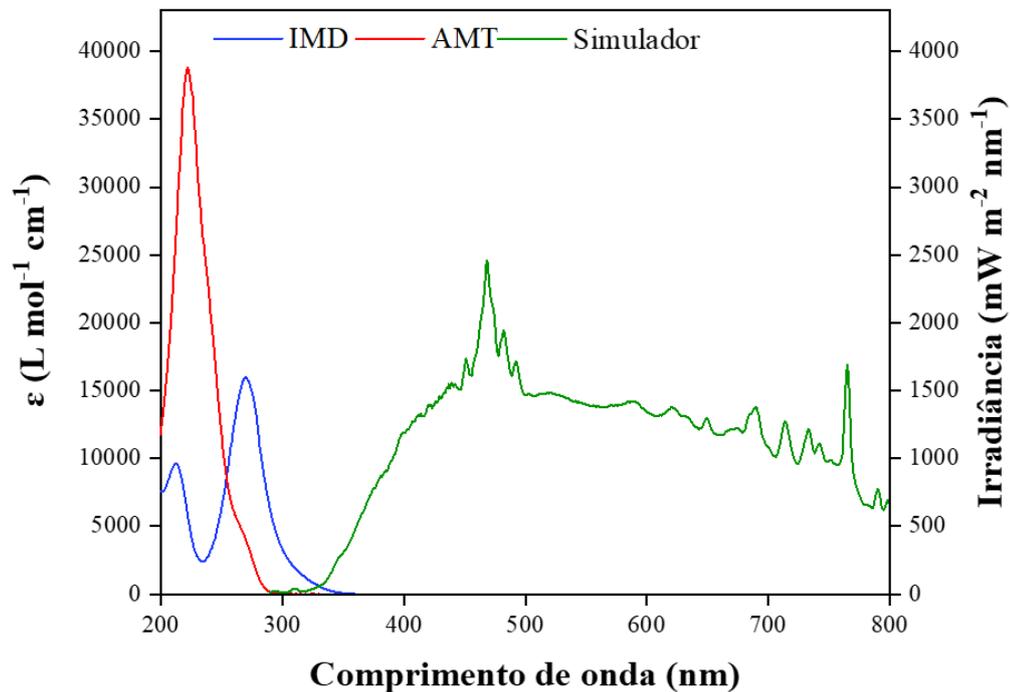


Figura 11 - Espectros de absorção UV-vis dos pesticidas imidacloprido (IMD) e ametrina (AMT) e irradiância espectral da luz emitida pelo simulador solar.

É possível observar que os valores de coeficiente de absorção do IMD ficam menores acima de 290 nm ( $\epsilon < 3,10 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), o que sugere uma baixa fotodegradação dos pesticidas sob luz solar, uma vez que o espectro da luz solar na superfície da Terra abrange valor de comprimento de onda superiores a 290 nm (ASTM G173-03, 2020). Baixos valores de absorção para o IMD em valores acima de 290 nm também foram apresentados por Wang *et al.* (2018). Daneshvar *et al.* (2007) encontraram valor máximo de absorção em 269 nm, para diferentes concentrações.

A AMT também apresentou valores menores de  $\epsilon$  a partir de comprimentos de onda superiores a 280 nm ( $\epsilon < 1,12 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), com máxima absorção em 222 ( $\epsilon = 3,85 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Esse comportamento também é observado pela atrazina (ATZ), herbicida pertencente ao mesmo grupo químico que a AMT. Segundo Héquet *et al.* (2001), a ATZ apresenta dois picos máximos, um em 220 nm ( $\epsilon = 3,50 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e em 260 nm ( $\epsilon = 3,5 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

## 5.4 Degradação fotoquímica dos pesticidas sob luz solar simulada

### 5.4.1 Fotólise direta

Os experimentos da fotólise direta dos pesticidas foram conduzidos sob a luz solar simulada para a concentração inicial de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Observa-se que a degradação foi significativamente mais rápida para o IMD em comparação com a AMT.

As Figuras 12(a) e 13(a) apresentam os perfis de concentração em função do tempo do IMD e da AMT para fotólise direta em pH 7. As concentrações dos pesticidas decaíram segundo um comportamento de pseudo primeira-ordem com constantes cinéticas específicas de  $(2,06 \pm 0,13) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  e  $(2,17 \pm 0,43) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Esses resultados (Tabela 11), juntamente com os coeficientes de absorção molar ( $\epsilon_\lambda$ ) foram usados para calcular os rendimentos quânticos, seguindo a abordagem de Schwarzenbach *et al.* (2003) (Equação 27), resultando em  $\Phi_{\text{IMD}} = (1,23 \pm 0,07) \times 10^{-2}$  e  $\Phi_{\text{AMT}} = (7,99 \pm 1,61) \times 10^{-3} \text{ mol Einstein}^{-1}$ . Esses valores baixos confirmam a lenta degradação dos pesticidas na ausência das RPS. Outros compostos cujos rendimentos quânticos apresentam ordem de grandeza ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$ ) semelhante às encontradas para os pesticidas também apresentam degradação lenta enquanto em solução aquosa e irradiados no comprimento de onda visível (luz simulada ou natural), o que ilustra que os valores encontrados neste trabalho são de fato baixos. Dentre esses compostos podem-se citar a cafeína, diuron (pesticida), além dos fármacos atenolol e metoprolol (YAN e SONG, 2014; WANG *et al.* 2020).

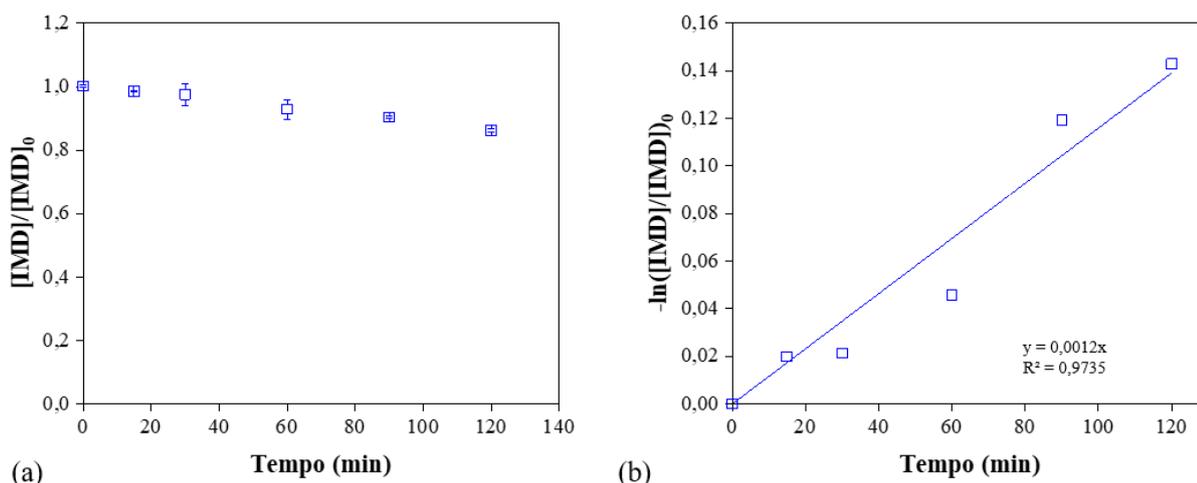


Figura 12 – (a) Fotólise direta do pesticida imidacloprido (IMD) sob luz solar simulada.  $[\text{IMD}]_0 = (10,2 \pm 0,1) \text{ mg L}^{-1}$ . (b) Linearização das concentrações relativas de IMD conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9735$ ).

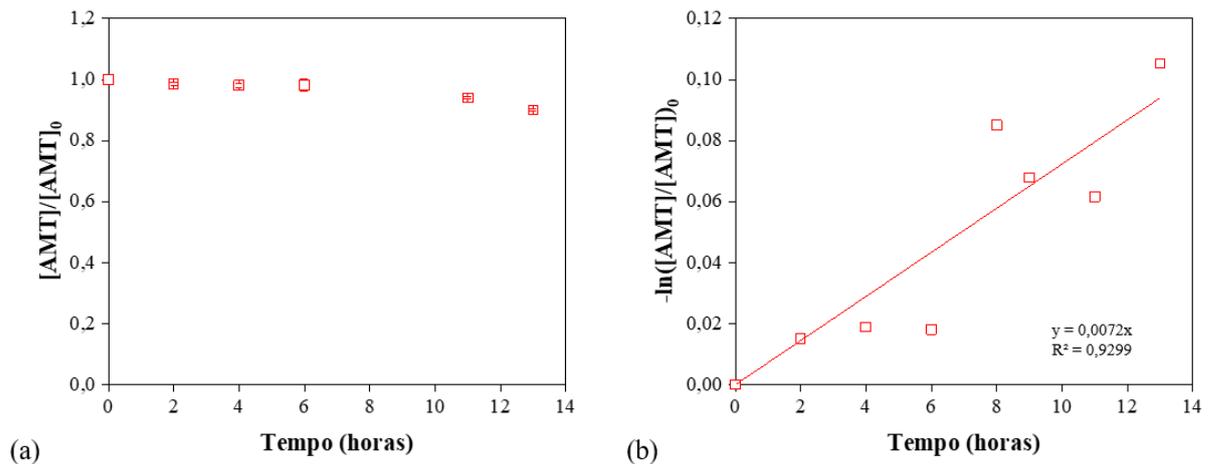


Figura 13 - (a) Fotólise direta do pesticida ametrina (AMT) sob luz solar simulada.  $[AMT]_0 = (10,43 \pm 0,04) \text{ mg L}^{-1}$ . (b) Linearização das concentrações relativas de AMT conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9299$ ).

Estudos sobre a fotólise do IMD em meio aquoso, realizados também em luz solar simulada, mostraram constantes cinéticas de pseudo primeira-ordem de  $1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e  $1,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (LU *et al.*, 2015; MOZA *et al.*, 1994). Kurwadkar *et al.* (2016), realizaram a avaliação da fotólise do IMD em luz solar natural, e encontraram um valor de  $8,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Quanto ao rendimento quântico da fotólise direta em luz solar, o valor encontrado no presente trabalho está de acordo com o reportado por Todey *et al.* (2018), qual seja  $1,05 \times 10^{-2} \text{ mol Einstein}^{-1}$ .

No caso do AMT, a ordem de grandeza da constante da taxa de degradação via fotólise direta encontrada ( $10^{-6}$ ) está dentro do que foi relatado para herbicidas,  $10^{-6}$ - $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  (Mathon *et al.*, 2019, Lam *et al.*, 2003, Konstantinou *et al.*, 2001). Além disso, segundo o USDA (2006) a taxa específica de fotólise da AMT em água quando irradiada por luz artificial é  $7,0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Com relação ao rendimento quântico da fotólise da AMT, esse é semelhante ao da atrazina (ATZ), outro pesticida do grupo triazina, sob luz solar natural, isto é,  $4,37 \times 10^{-3} \text{ mol Einstein}^{-1}$  (Wu *et al.*, 2021). Além disso, Wu *et al.* (2021) relataram que  $\Phi_{ATZ}$  é dependente do comprimento de onda, uma vez que normalmente seus valores tendem a ser maiores quando irradiados no UVB/UVA. De forma análoga, de acordo com Palm e Zetzch (1996), o rendimento quântico  $\Phi_{AMT}$  medido na faixa de 240-300 nm foi encontrado como sendo  $0,043 \text{ mol Einstein}^{-1}$ .

Tabela 11 - Constantes cinéticas específicas de pseudo primeira-ordem e rendimentos quânticos de fotólise direta dos pesticidas

Composto	$k_p$ (Fotólise direta) ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Phi_p$ (mol Einstein $^{-1}$ )
IMD	$(2,06 \pm 0,13) \times 10^{-5}$	$(1,23 \pm 0,07) \times 10^{-2}$
AMT	$(2,17 \pm 0,43) \times 10^{-6}$	$(7,99 \pm 1,61) \times 10^{-3}$

#### 5.4.2 Determinação das constantes cinéticas entre os pesticidas e espécies reativas foto-induzidas (RPS)

A fotólise direta, conforme mencionado anteriormente, só é eficaz quando o espectro de absorção do poluente se sobrepõe ao espectro de emissão da fonte radiante e quando o rendimento quântico na mesma faixa de comprimentos de onda é razoavelmente elevado (LESTER *et al.*, 2013). Tais requisitos não foram encontrados conforme resultados descritos no item anterior (5.4.1), o que está de acordo com informações da literatura, em que geralmente se discute que a fotólise indireta desempenha papel mais relevante na degradação de poluentes quando em águas superficiais (ZHANG *et al.*, 2020; LESTER *et al.*, 2013).

Remucal (2014) reportaram que estudos publicados sobre a persistência fotoquímica de inseticidas neonicotinóides e de herbicidas do grupo das triazinas mostram que a degradação dos mesmos tende a ser maior na presença de radicais hidroxila e de estados excitados triplete da matéria orgânica cromofórica. Dessa forma, foram realizados experimentos para determinar as constantes cinéticas de segunda ordem da reação entre IMD e AMT e as RPS ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $^3\text{CDOM}^*$ ,  $^1\text{O}_2$ ).

##### 5.4.2.1 Determinação de $k_{p,\text{HO}^\bullet}$

Conforme o ensaio de competição cinética, a determinação da constante cinética de segunda ordem da reação entre os pesticidas e radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) foi realizada empregando soluções contendo os poluentes e o composto de referência (*p*CBA) e a espécie geradora desses radicais ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), em pH 7 (valor que normalmente se encontram as águas superficiais da região de estudo neste trabalho).

As Figuras 14(a) e 15(a) apresentam o decaimento da concentração de IMD e de *p*CBA ao longo do tempo, correspondentes a reduções de 55% da concentração inicial de IMD e de 64% da concentração inicial de *p*CBA ao final de 60 min. A linearização dos resultados obtidos para as concentrações relativas de ambos os compostos está apresentada nas Figuras 14(b) e 15(b)).

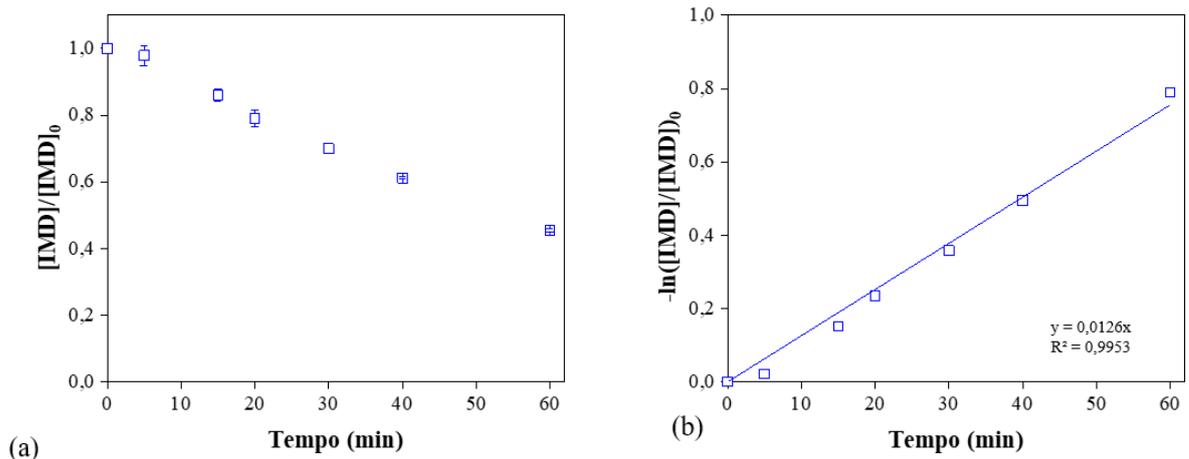


Figura 14 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida imidacloprido (IMD) em meio aquoso contendo  $H_2O_2$  e *p*CBA como composto de referência (b) Linearização das concentrações relativas de IMD conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9953$ ).  $[IMD]_0 = (8,60 \pm 0,03) \text{ mg L}^{-1}$ .

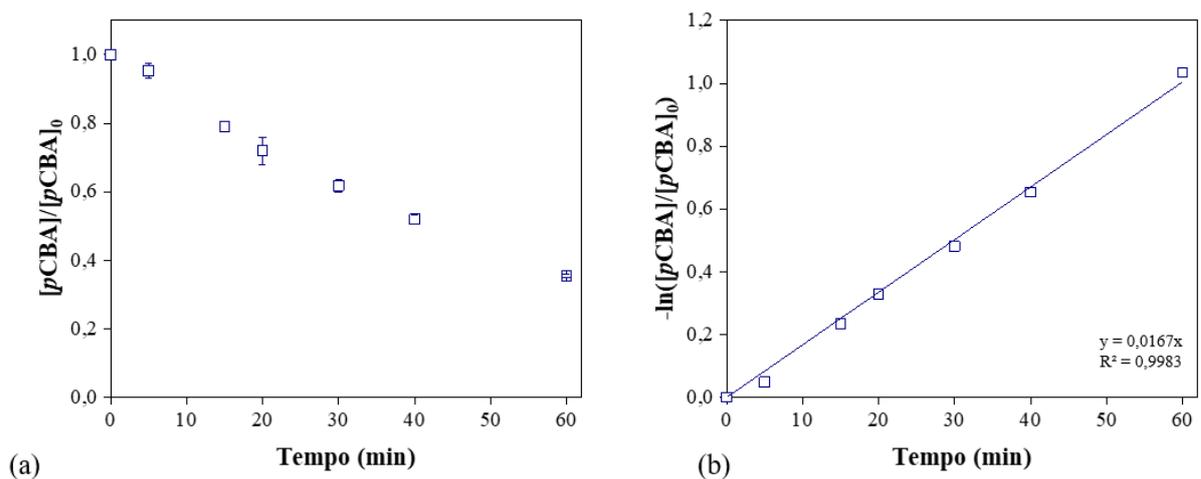


Figura 15 - (a) Concentrações relativas de *p*CBA ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida imidacloprido (IMD). (b) Linearização das concentrações relativas de *p*CBA conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9983$ ).  $[pCBA]_0 = (6,12 \pm 0,002) \text{ mg L}^{-1}$ .

De maneira similar, foram feitos experimentos para determinação de  $k_{AMT,HO\bullet}$ . As Figuras 16(a) e 17(b) apresentam o decaimento das concentrações longo do tempo, com redução de 75% da concentração inicial tanto da AMT quando do *p*CBA ao final de 120 min. As Figuras 16(b) e 17(b) apresentam a linearização dos resultados obtidos.

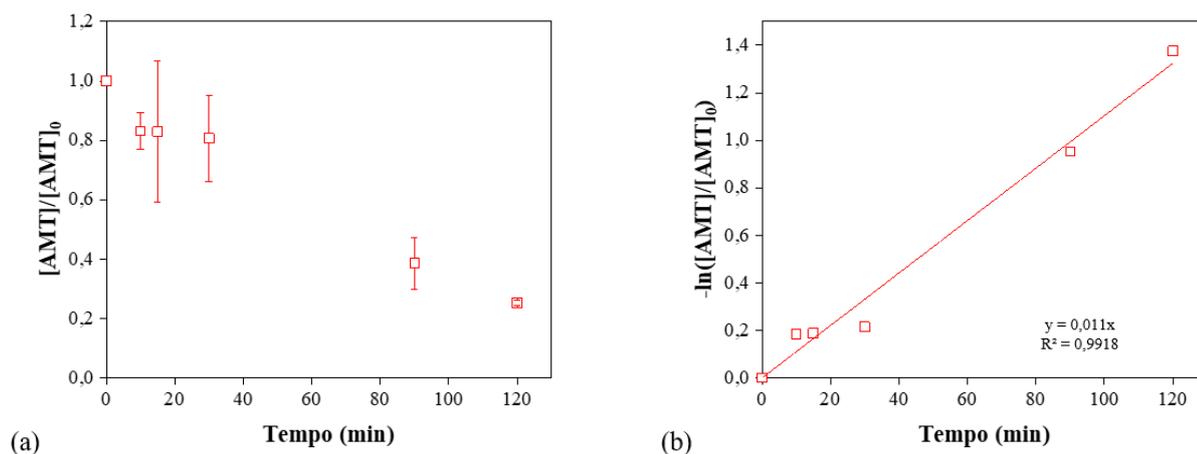


Figura 16 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida ametryn (AMT) em meio aquoso contendo  $H_2O_2$  e *p*CBA como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de AMT conforme modelo de pseudo primeira ordem ( $R^2 = 0,9918$ ).  $[AMT]_0 = (9,30 \pm 0,66)$  mg L<sup>-1</sup>.

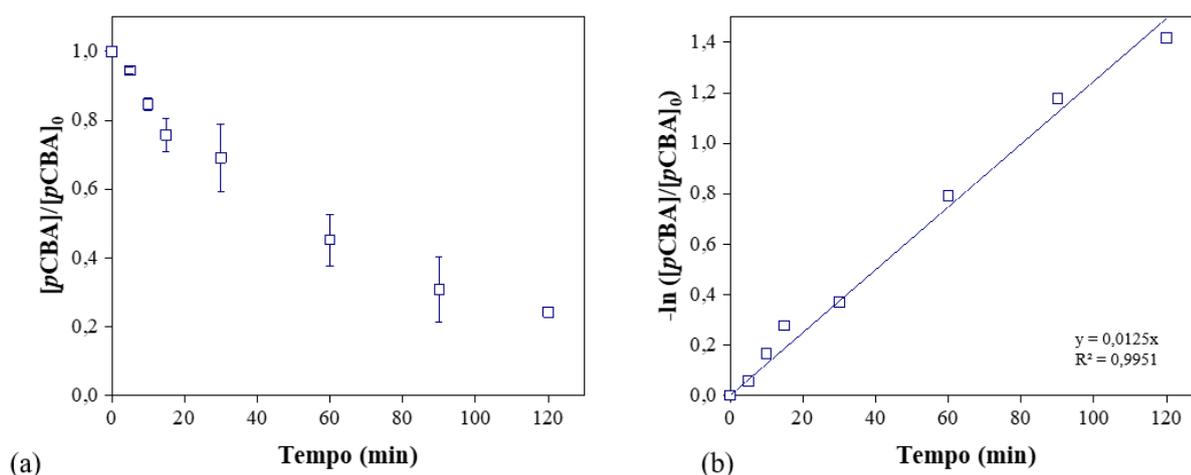


Figura 17 - (a) Concentrações relativas de *p*CBA ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida ametryn (AMT). (b) Linearização das concentrações relativas de *p*CBA conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9951$ ).  $[pCBA]_0 = (6,76 \pm 0,03)$  mg L<sup>-1</sup>.

O valor da constante cinética de segunda ordem foi calculado a partir da Equação 29, utilizando os valores de  $k_{(obs)}$  determinados. A constante cinética de segunda ordem da reação entre IMD e radicais hidroxila, em pH 7, resultou em  $k_{IMD,HO\bullet} = (3,51 \pm 0,06) \times 10^9$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Esse valor está de acordo com o reportado por Zaror *et al.* (2010), qual seja  $k_{IMD,HO\bullet} = 4,51 \times 10^9$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. De maneira similar ao que foi feito neste estudo, os autores também quantificaram a constante por meio do método de competição cinética, utilizando *p*CBA como composto de referência, embora seus experimentos tenham sido conduzidos em pH 2.8 e utilizando fonte de luz negra fluorescente ( $\lambda_{max} = 365$  nm). Já Dell'Arciprete *et al.* (2009)

encontraram a constante com uma ordem de grandeza superior, por meio de *flash* fotólise, isto é,  $k_{\text{IMD,HO}\bullet} = 5,5 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Analogamente ao IMD, foi obtida a constante cinética de segunda ordem entre a AMT e radicais hidroxila. Os valores das constantes de taxa de reação entre ATZ e  $\text{HO}\bullet$  de  $3 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Acero et al. 2000) e de  $2,7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Marchetti et al. 2013) vão ao encontro ao valor encontrado neste trabalho para a AMT,  $k_{\text{AMT,HO}\bullet} = (4,97 \pm 0,37) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Por sua vez, Cavalcante *et al.* (2021) encontraram a constante de degradação da AMT por fotocatalise (considerando apenas os radicais hidroxila),  $k_{\text{AMT,HO}\bullet} = (4,74 \pm 0,29) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### 5.4.2.2 Determinação de $k_{p,1O_2}$

Para a determinação da constante cinética de segunda ordem da reação entre os pesticidas e oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ), soluções foram preparadas empregando FFA como composto de referência e azul de metileno como espécie geradora de  $^1\text{O}_2$ . Entretanto, diferentemente do que ocorreu com os experimentos anteriores, a diminuição das concentrações do composto de referência ocorreu de forma muito mais rápida com relação à concentração dos pesticidas, ocorrendo quase nenhuma degradação destes últimos.

As Figuras 18(a) e 19(a) mostram diminuição de 89% da concentração de FFA e de apenas 7% de IMD ao final de 60 min. Já para os experimentos com a AMT houve decaimento de 98% de FFA e de 6% da AMT, decorrido o mesmo tempo (Figuras 20(a) e 21(a), respectivamente). Dessa forma, percebe-se que a degradação dos pesticidas não foi impactada de forma significativa pela presença de  $^1\text{O}_2$  no meio aquoso.

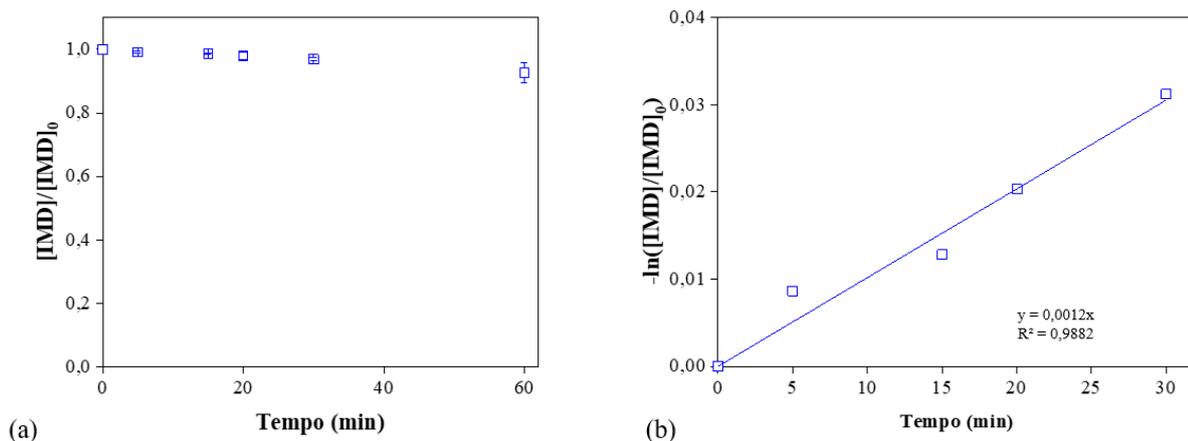


Figura 18 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida imidacloprido (IMD) em meio aquoso contendo azul de metileno e FFA como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de IMD conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9882$ ).  $[IMD]_0 = (9,80 \pm 0,04) \text{ mg L}^{-1}$ .

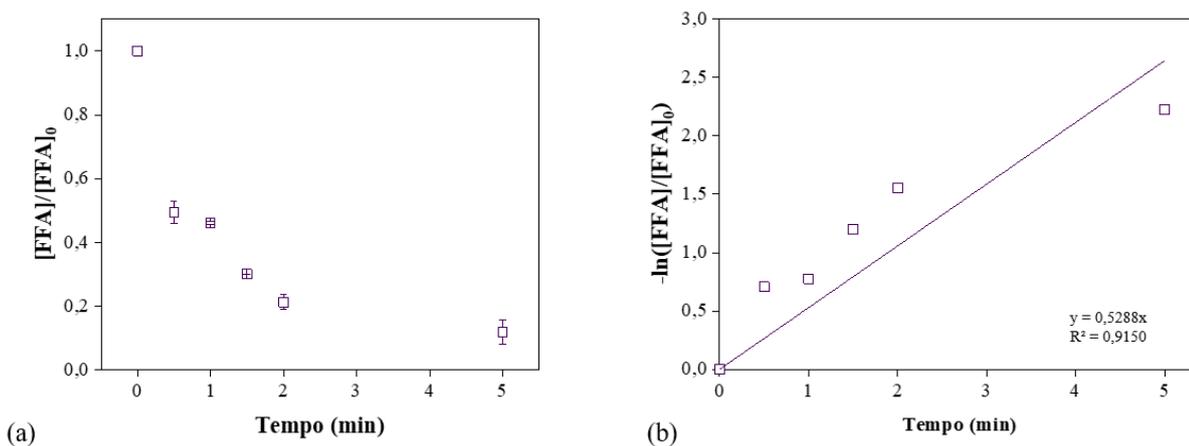


Figura 19 - Concentrações relativas de FFA ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida imidacloprido (IMD). (b) Linearização das concentrações relativas de FFA conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9150$ ).  $[FFA]_0 = (3,3 \pm 0,3) \text{ mg L}^{-1}$ .

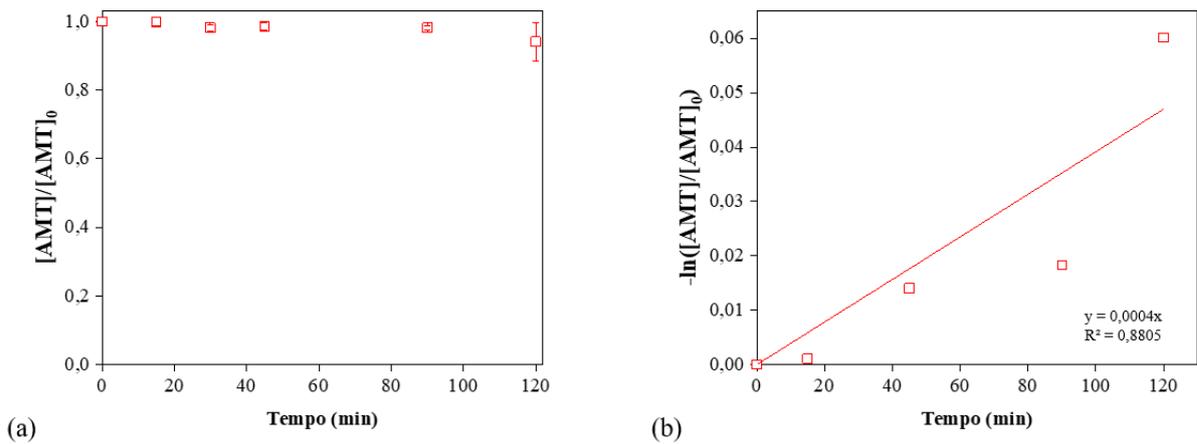


Figura 20 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida ametryn (AMT) em meio aquoso contendo azul de metileno e FFA como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de AMT conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,8805$ ).  $[AMT]_0 = (9,73 \pm 0,04) \text{ mg L}^{-1}$ .

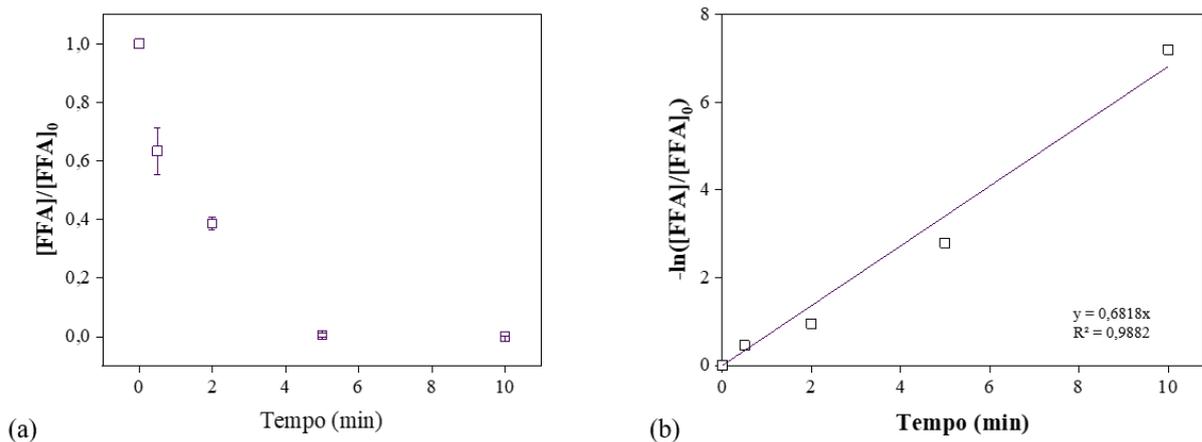


Figura 21 - (a) Concentrações relativas de FFA ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida ametryn (AMT). (b) Linearização das concentrações relativas de FFA conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9882$ ).  $[FFA]_0 = (3,6 \pm 0,006) \text{ mg L}^{-1}$ .

Empregando a Equação 29, foram encontradas as constantes de segunda ordem das reações entre os pesticidas e  $^1\text{O}_2$ , em pH 7, resultando  $k_{\text{IMD},1\text{O}_2} = (2,86 \pm 0,65) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{\text{AMT},1\text{O}_2} = (4,97 \pm 0,36) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Com relação ao IMD, Dell'Arciprete *et al.* (2010), em experimento também realizado com FFA, no qual soluções aquosas saturadas com ar foram irradiadas por uma lâmpada de quartzo-halogênio de 150 W acoplada a um filtro de corte de 480 nm. Os autores encontraram um valor superior ao encontrado no presente trabalho, isto é,  $(5,5 \pm 0,5) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Por sua vez, Marchetti *et al.* (2013) obtiveram  $k_{\text{ATZ},1\text{O}_2} = 4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  usando o corante rosa bengala como fonte de  $^1\text{O}_2$ , valor semelhante ao encontrado para AMT usando azul de metileno neste trabalho.

### 5.4.2.3 Determinação de $k_p, {}^3\text{CDOM}^*$

A determinação das constantes cinéticas de segunda ordem da reação entre os pesticidas e estados excitados triplete da matéria orgânica cromofórica ( ${}^3\text{CDOM}^*$ ) foi realizada de modo análogo aos processos descritos, desta vez empregando-se TMP como composto de referência e AQ2S ou CBBP como modelos de CDOM. Segundo Avetta *et al.* (2016), CBBP vem sendo utilizado como modelo (ou *proxy*, termo de uso frequente na literatura) de CDOM, uma vez que seu estado excitado triplete é menos reativo quando comparado com  ${}^3\text{AQ2S}^*$ . Esse fato pode ser utilizado para explicar o motivo pelo qual a degradação do IMD foi mais lenta na presença de CBBP, tendo sido observados apenas 16% do decaimento da concentração inicial ao final de 60 min (Figura 22(a)), em comparação com 55% quando AQ2S foi empregada (Figura 24(a)).

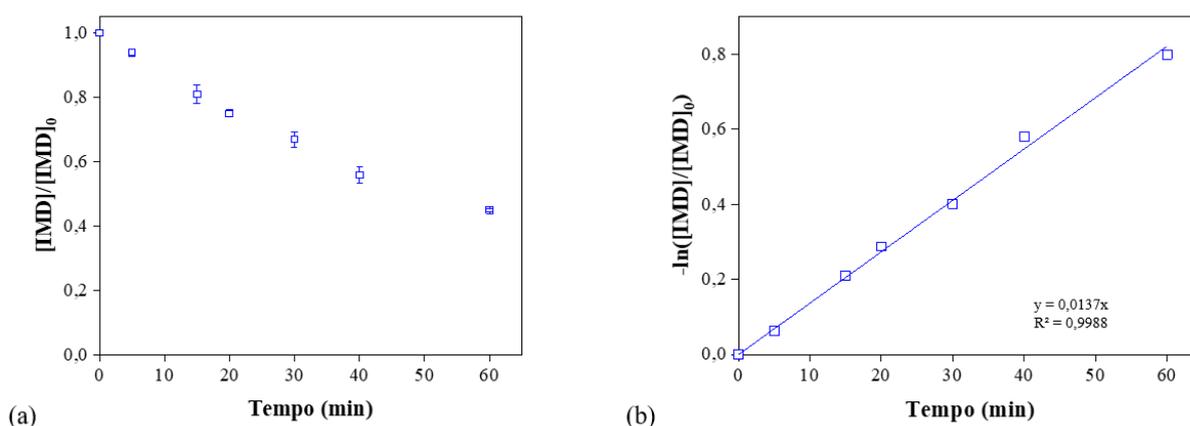


Figura 22 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida imidacloprido (IMD) em meio aquoso contendo AQ2S e TMP como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de IMD conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9988$ ).  $[\text{IMD}]_0 = (9,30 \pm 0,01) \text{ mg L}^{-1}$ .

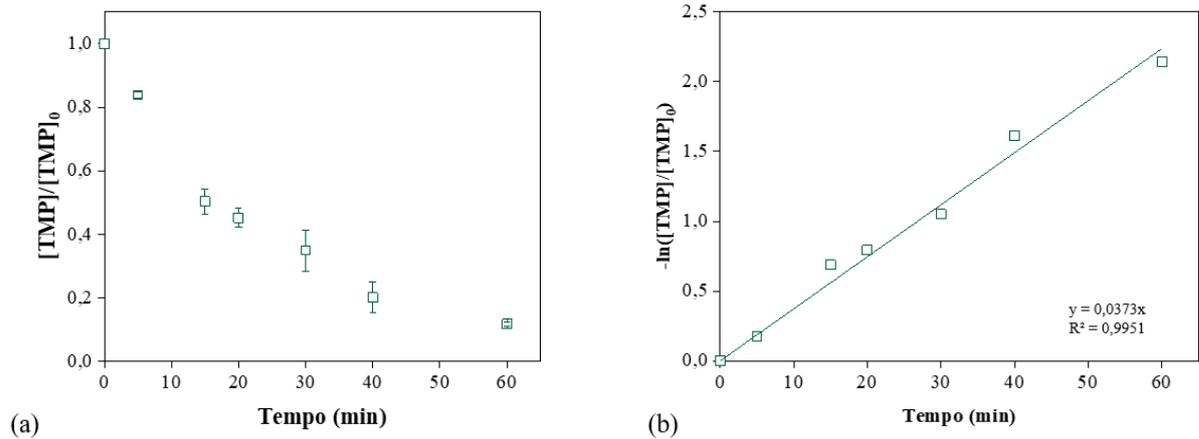


Figura 23 - (a) Concentrações relativas de TMP ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida imidacloprido (IMD) na presença de AQ2S. (b) Linearização das concentrações relativas de TMP conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9951$ ).  $[TMP]_0 = (5,50 \pm 0,06)$  mg L<sup>-1</sup>.

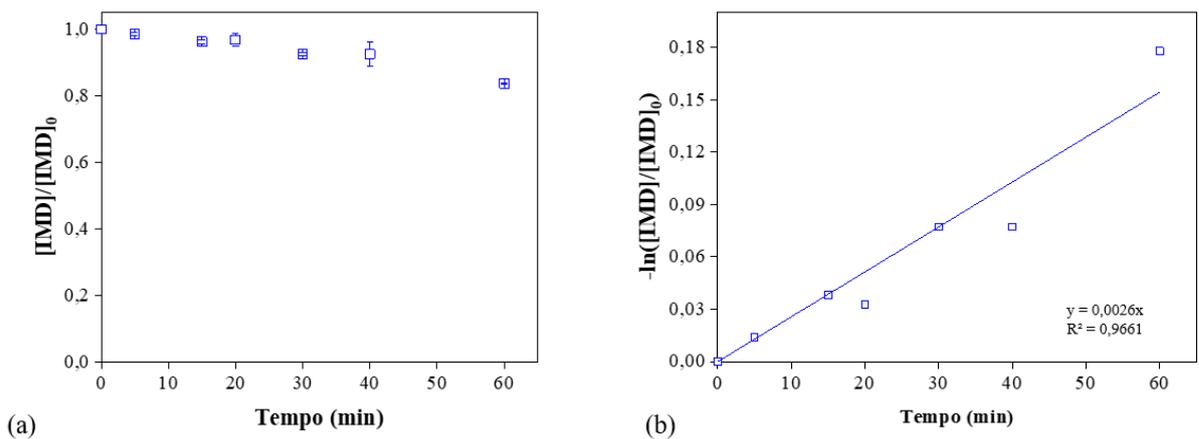


Figura 24 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida imidacloprido (IMD) em meio aquoso contendo CBBP e TMP como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de IMD conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9661$ ).  $[IMD]_0 = (9,82 \pm 0,02)$  mg L<sup>-1</sup>.

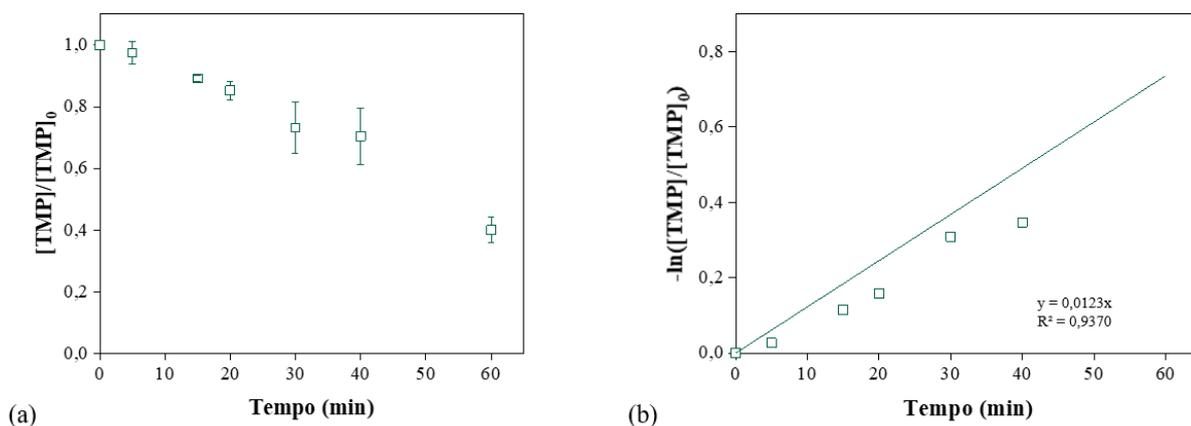


Figura 25 - (a) Concentrações relativas de TMP ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida imidacloprido (IMD) na presença de CBBP. (b) Linearização das concentrações relativas de TMP conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9370$ ).  $[TMP]_0 = (5,28 \pm 0,2) \text{ mg L}^{-1}$ .

Através da linearização dos resultados de concentração relativa (Figuras 22(b), 23(b), 24(b) e 25(b)) e da Equação 29, foram encontradas as constantes cinéticas de segunda ordem em pH 7,  $k_{\text{IMD},3\text{AQ2S}^*} = (1,02 \pm 0,08) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{\text{IMD},3\text{CBBP}^*} = (3,17 \pm 0,14) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Avetta *et al.* (2016) obtiveram e compararam constantes para os compostos naproxeno e ácido clofíbrico, usando CBBP e AQ2S. As taxas de reação com AQ2S ( $k_{\text{poluente},3\text{AQ2S}^*}$ ) encontradas pelos autores, como as que foram encontradas no presente trabalho para o IMD, foram uma ordem de grandeza maior do que aquelas obtidas com CBBP ( $k_{\text{poluente},3\text{CBBP}^*}$ ).

No tocante à AMT, percebeu-se que a degradação do herbicida ocorreu de forma mais lenta na presença de CBBP (Figura 28(a)) em comparação com o experimento em que AQ2S foi utilizado (Figura 26(a)), embora isso não tenha impactado as constantes obtidas.

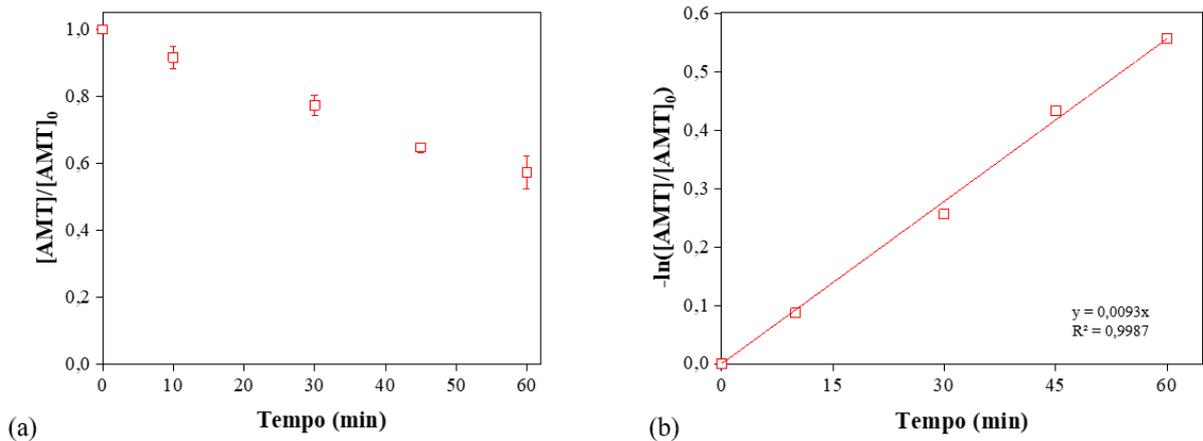


Figura 26 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida ametrina (AMT) em meio aquoso contendo AQ2S e TMP como composto de referência. b) Linearização das concentrações relativas de AMT conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9987$ ).  $[AMT]_0 = (9,54 \pm 0,19) \text{ mg L}^{-1}$ .

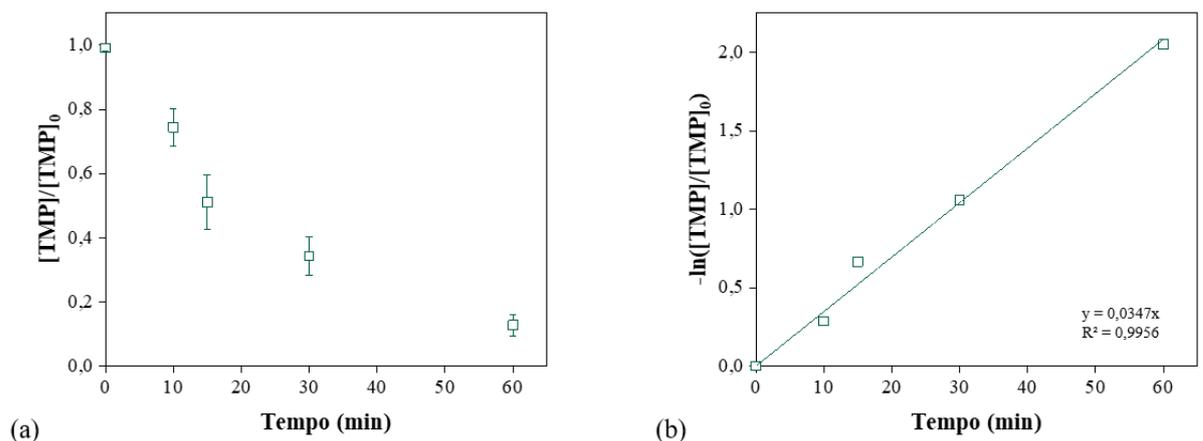


Figura 27 - (a) Concentrações relativas de TMP ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida ametrina (AMT) na presença de AQ2S. (b) Linearização das concentrações relativas de TMP conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9956$ ).  $[TMP]_0 = (5,00 \pm 0,02) \text{ mg L}^{-1}$ .

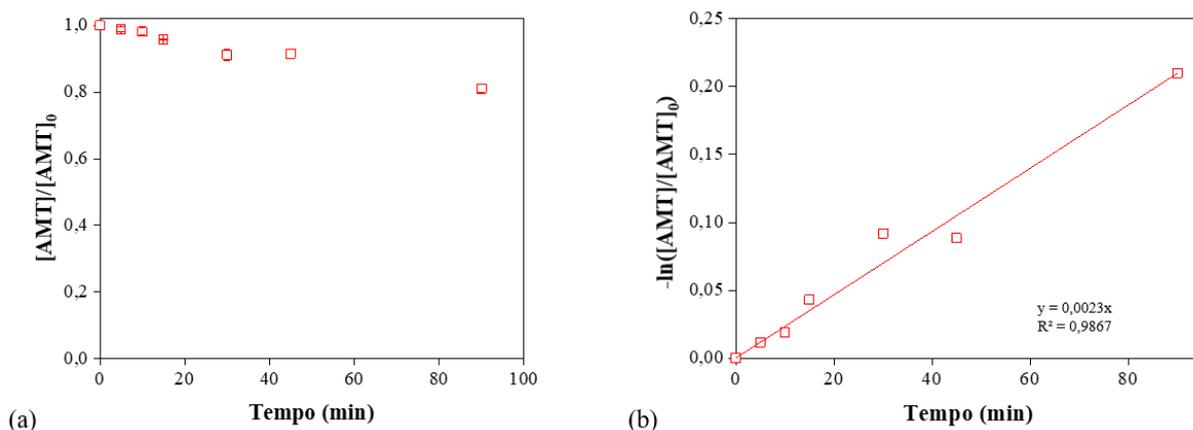


Figura 28 - (a) Resultados do experimento de competição cinética para o pesticida ametryn (AMT) em meio aquoso contendo CBBP e TMP como composto de referência. (b) Linearização das concentrações relativas de AMT conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9867$ ).  $[AMT]_0 = (10,19 \pm 0,01) \text{ mg L}^{-1}$ .

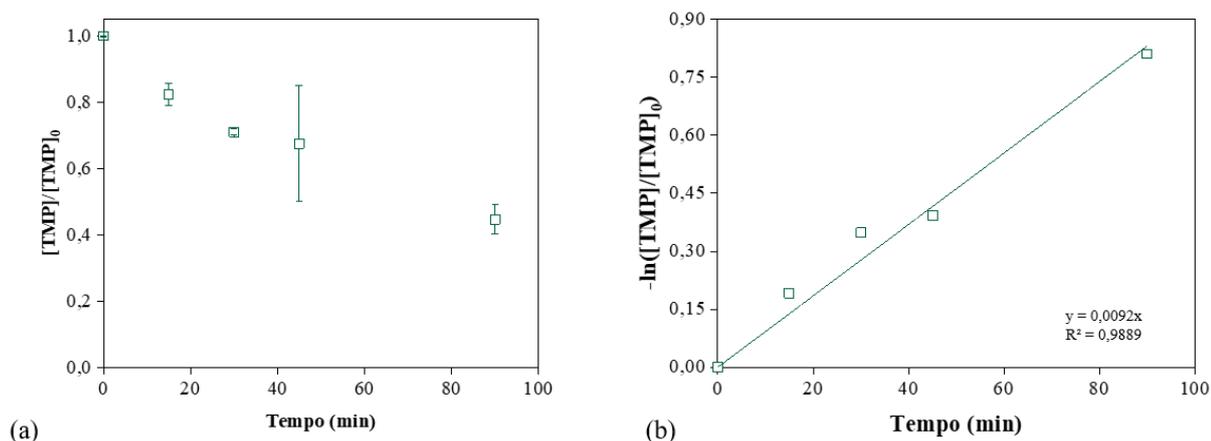


Figura 29 - (a) Concentrações relativas de TMP ao longo do tempo para o experimento de competição cinética com o pesticida ametryn (AMT) na presença de CBBP. (b) Linearização das concentrações relativas de TMP conforme modelo de pseudo primeira-ordem ( $R^2 = 0,9889$ ).  $[TMP]_0 = (6,00 \pm 0,06) \text{ mg L}^{-1}$ .

Novamente por meio da linearização dos resultados das concentrações relativas (Figuras 26(b), 27(b), 28(b) e 29(b)) e da Equação 29, foram encontradas  $k_{AMT,3AQ2S^*} = (8,13 \pm 0,35) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{AMT,3CBBP^*} = (7,75 \pm 0,80) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Carena *et al.* (2019) compararam as constantes obtidas experimentalmente por eles com CBBP para alguns compostos com valores disponíveis na literatura para AQ2S. Segundo os autores, a ATZ apresentou taxas de reações muito próximas para os dois modelos ( $k_{ATZ,3AQ2S^*} = 1,4 \times 10^9 \text{ L mol s}^{-1}$  e  $k_{ATZ,3CBBP^*} = 0,7 \times 10^9 \text{ L mol s}^{-1}$ ). A partir desses resultados infere-se que tanto CBBP quanto AQ2S podem ser utilizados para avaliar e estimar de forma correta a reatividade dos dois herbicidas, AMT e ATZ, com  $^3\text{CDOM}^*$ .

### 5.4.3 Degradação fotoquímica dos pesticidas na presença de matéria orgânica dissolvida

A matéria orgânica presente nas águas superficiais possui capacidade de interferir na degradação de poluentes, seja como sensibilizante ou inibidor de processos de fotodegradação (BATISTA *et al.*, 2016), o que também depende de sua origem (LASTRE-ACOSTA *et al.*, 2018). Portanto, experimentos foram realizados para avaliar a fotólise indireta de pesticidas na presença do sal de sódio do ácido húmico Aldrich (AHA) e matéria orgânica natural do rio Suwannee (SRNOM) em pH 7. Substâncias como AHA têm sido empregadas em experimentos de degradação de poluentes, devido à capacidade de representar o comportamento das substâncias húmicas, que são a principal fração da matéria orgânica presente nos corpos d'água (CARLOS *et al.*, 2012). Por sua vez, SRNOM é usado como um representante real da matéria orgânica (NOM) encontrada em águas naturais (BATISTA *et al.*, 2016). Neste estudo, esses resultados foram utilizados apenas para fins de comparação. Os perfis de concentração em relação ao tempo obtidos são mostrados nas Figuras 30 e 31.

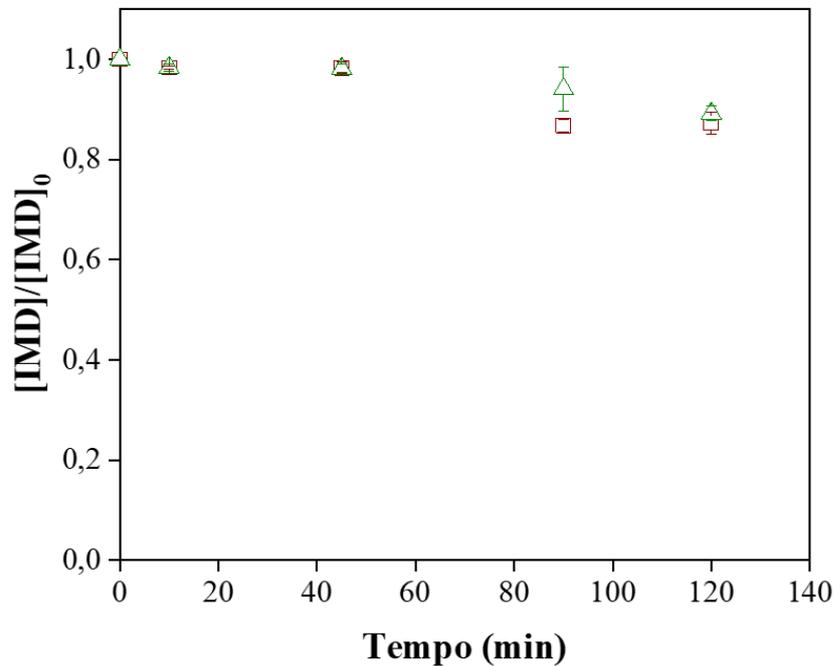


Figura 30 - Fotólise do pesticida imidacloprido (IMD) na presença de AHA (□) ( $[IMD]_0 = (10,04 \pm 0,06) \text{ mg L}^{-1}$ ) e SRNOM (△) ( $[IMD]_0 = (10,01 \pm 0,04) \text{ mg L}^{-1}$ ).

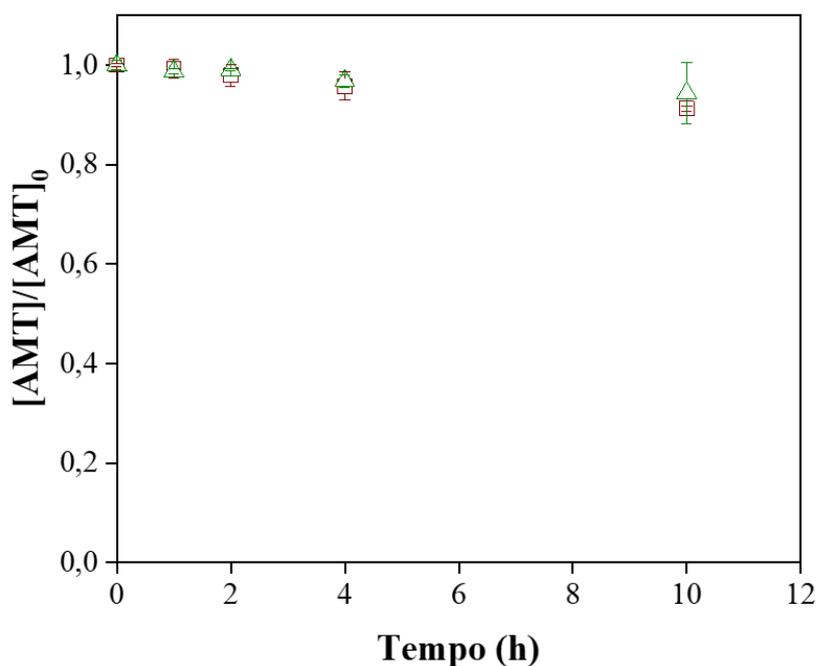


Figura 31 - Fotólise do pesticida ametrina (AMT) na presença de AHA (□) ( $[IMD]_0 = (10,08 \pm 0,03) \text{ mg L}^{-1}$ ) e SRNOM (△) ( $[IMD]_0 = (10,27 \pm 0,20) \text{ mg L}^{-1}$ ).

As taxas de degradação específicas de pseudo primeira-ordem correspondentes (Tabela 12) foram muito semelhantes às encontradas em água ultrapura (item 5.4.1). Um teste de hipótese confirmou que não há diferença estatística entre as constantes de cada pesticida encontradas para cada matéria orgânica no nível de confiança de 95%.

Tabela 12 - Taxas de fotodegradação específica de pseudo primeira-ordem para os pesticidas na presença de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de matéria orgânica.

Matéria Orgânica	$k_{IMD} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{AMT} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
AHA	$(2,29 \pm 0,49) \times 10^{-5}$	$(2,39 \pm 0,13) \times 10^{-6}$
SRNOM	$(1,44 \pm 0,45) \times 10^{-5}$	$(2,26 \pm 1,88) \times 10^{-6}$

## 5.5 Caracterização da água do rio Paranapanema

A coleta aconteceu em diferentes meses (entre dezembro de 2019 e novembro 2020) de maneira a poder avaliar o efeito sazonal. Os parâmetros de monitoramento selecionados estão relacionados à quantificação das RPS formadas nos corpos d'água. Isso porque a geração das RPS depende, como mencionado na revisão bibliográfica deste trabalho, das espécies químicas presentes nas águas superficiais. Por esse motivo tal caracterização é fundamental para determinação da persistência fotoquímica de poluentes em matrizes reais. Os parâmetros analisados foram: pH, concentrações de nitrato, nitrito, carbonato e carbono orgânico total

(TOC). A Tabela 13 apresenta os resultados encontrados.

Tabela 13 - Resultados de caracterização da água do rio Paranapanema.

Ponto de amostragem <sup>a</sup>	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	TOC (mg L <sup>-1</sup> )	pH
<b>Dez/2019</b>					
1	27,0 ± 1,0	(0,011 ± 0,001)	1,12 ± 0,53	12,1 ± 1,0	7,40 ± 0,01
2	37,0 ± 1,0	(0,013 ± 0,001)	2,24 ± 0,32	11,9 ± 0,0	7,36 ± 0,01
3	38,0 ± 0,0	(0,010 ± 0,000)	1,38 ± 0,14	12,4 ± 0,6	7,36 ± 0,01
<b>Fev/2020</b>					
1	37,5 ± 0,5	(0,0083 ± 0,0004)	0,47 ± 0,14	12,9 ± 0,5	7,59 ± 0,04
2	24,0 ± 0,0	(0,0091 ± 0,0003)	0,98 ± 0,09	9,42 ± 0,02	7,23 ± 0,005
3	25,0 ± 1,0	(0,0096 ± 0,0001)	1,27 ± 0,42	9,51 ± 0,07	7,23 ± 0,01
<b>Mai/2020</b>					
1	33,0 ± 1,0	(0,0120 ± 0,0006)	1,13 ± 0,10	11,9 ± 1,6	7,93 ± 0,05
2	29,0 ± 1,4	(0,0120 ± 0,0001)	0,71 ± 0,03	4,7 ± 0,9	7,45 ± 0,05
3	28,0 ± 0,0	(0,0120 ± 0,0006)	1,17 ± 0,00	6,5 ± 1,3	7,44 ± 0,005
<b>Jul/2020</b>					
1	27,0 ± 1,0	(0,0100 ± 0,0004)	0,75 ± 0,08	5,3 ± 0,3	7,75 ± 0,05
2	40,0 ± 0,0	(0,0090 ± 0,0004)	0,65 ± 0,03	12,0 ± 0,3	7,51 ± 0,03
3	24,0 ± 1,0	(0,010 ± 0,001)	0,84 ± 0,04	4,2 ± 0,1	7,52 ± 0,02
<b>Ago/2020</b>					
1	28,0 ± 0,0	(0,0080 ± 0,0007)	1,45 ± 0,02	8,3 ± 0,5	7,48 ± 0,04
2	26,0 ± 0,0	(0,0130 ± 0,0001)	2,58 ± 0,06	18,9 ± 3,9	7,13 ± 0,02
3	24,0 ± 0,0	(0,009 ± 0,000)	1,36 ± 0,12	15,4 ± 0,2	7,52 ± 0,03
<b>Set/2020</b>					
1	28,0 ± 0,0	(0,0130 ± 0,0003)	0,81 ± 0,20	12,0 ± 0,4	7,85 ± 0,10
2	28,0 ± 0,0	(0,0130 ± 0,0002)	1,28 ± 0,04	13,0 ± 0,4	7,32 ± 0,03
3	26,0 ± 0,0	(0,0170 ± 0,0009)	1,20 ± 0,07	4,4 ± 0,3	7,34 ± 0,01
<b>Out/2020</b>					
1	31,0 ± 1,0	(0,0200 ± 0,0012)	0,57 ± 0,16	11,0 ± 3,3	7,96 ± 0,02
2	26,0 ± 0,0	(0,0150 ± 0,0001)	1,48 ± 0,31	15,5 ± 1,9	7,71 ± 0,00
3	26,0 ± 0,0	(0,0180 ± 0,0008)	0,76 ± 0,01	6,6 ± 0,4	7,54 ± 0,005
<b>Nov/2020</b>					
1	30,0 ± 0,0	(0,0030 ± 0,0003)	0,49 ± 0,00	17,3 ± 0,6	8,36 ± 0,02
2	26,0 ± 0,0	(0,0030 ± 0,0003)	0,35 ± 0,12	5,4 ± 0,6	7,61 ± 0,02
3	24,0 ± 0,0	(0,0060 ± 0,0006)	0,60 ± 0,23	11,7 ± 0,1	7,56 ± 0,04

<sup>a</sup>Pontos referentes à Tabela 8 e à Figura 7.

A média das concentrações de nitrito encontrados para os três pontos nos meses monitorados foi de (0,011 ± 0,00005) mg L<sup>-1</sup>. Neto *et al.* (2015) encontraram valores entre 0,0021 mg L<sup>-1</sup> e 0,01034 mg L<sup>-1</sup> de nitrito em oito reservatórios da bacia do Paranapanema. Já Sampaio *et al.* (2002), em caracterização de sete reservatório do Paranapanema, encontraram concentrações de 0,013 mg L<sup>-1</sup> a 0,173 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, valores inferiores aos encontrados em

todos os 3 pontos monitorado do rio Paranapanema, cujos media foi  $(1,07 \pm 0,006)$  mg L<sup>-1</sup>. Apesar da diferença dos resultados encontrados, quando comparados com o trabalho de Sampaio *et al.* (2015), nenhum dos pontos amostrados apresentou valores superior a 10,0 mg L<sup>-1</sup>, concentração limite para o padrão de qualidade de águas doces estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005).

Apesar de não terem sido observadas mudanças significativas nas concentrações de nitrito e nitrato, pode-se perceber que em fevereiro (verão) e novembro (primavera) as mesmas apresentaram valores ligeiramente menores. Esse fato pode ser explicado pelo fato da região apresentar clima tropical chuvoso com invernos secos (PALADINO *et al.*, 2021), de modo que esses meses apresentarem alto índice de chuva, podendo-se associar as concentrações menores ao efeito de diluição (SANTOS *et al.*, 2018). Isso pode ser confirmado pelo fato de que em São Paulo até o decimo dia de fevereiro de 2020 já havia chovido 96% do total esperado para todo o mês (GALVÃO, 2020).

Com relação às concentrações de carbonatos (carbonato/bicarbonato), essas estão relacionadas à alcalinidade das águas (CELLIGOI, 1999) e podem indicar a decomposição de matéria orgânica (ABREU, 2016). Segundo Piratoba *et al.* (2017), águas superficiais naturais em sua maioria apresentam valores de 30 a 500 mg L<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub>. A sazonalidade não teve influência notória nos valores de [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>].

Quanto ao carbono orgânico total (TOC), altas concentrações desse parâmetro indicam a possibilidade de baixos teores de oxigênio, ou seja, a ocorrência de intensos processos de decomposição (ABREU, 2016). Piazza *et al.* (2016) analisaram a qualidade de mananciais de abastecimento público de Blumenau (SC) e, dentre os parâmetros analisados, está o TOC. Em treze campanhas mensais realizadas não encontraram valores de TOC superiores a 4,44 mg L<sup>-1</sup>, concentração significativamente menor do que a encontrada nos três pontos do rio Paranapanema, cuja média foi de  $(10,26 \pm 0,39)$  mg L<sup>-1</sup>. Abreu (2016) comenta que a concentração de TOC tende a sofrer aumento em períodos de cheia dos rios, o que normalmente ocorre nos períodos de chuva. Apesar disso, como para o carbonato, também não foi observada a influência da sazonalidade.

Por fim, o pH, dentre os parâmetros selecionados, apresentou quase nenhuma alteração. Silva *et al.* (2015) informam a faixa de 6,5-7,5 para rios brasileiros, que compreende os resultados encontrados no presente trabalho.

## 5.6 Simulação da persistência ambiental fotoquímica dos pesticidas

As simulações da persistência fotoquímica dos pesticidas em águas superficiais foram realizadas utilizando o modelo matemático APEX desenvolvido no Departamento de Química da Universidade de Torino, implementado na plataforma Octave (Bodrato e Vione, 2014). As simulações são feitas com base nos valores do rendimento quântico da fotólise direta, das constantes da reação entre cada poluente e as RPS obtidas (neste trabalho, as simulações matemáticas foram realizadas usando  $k_{P,3CPPB^*}$  como estimativa da reatividade do poluente com  $^3\text{CDOM}^*$ ), enquanto os valores de  $k_{\text{IMD},\text{CO}_3\cdot-} = 4 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Dell’Arciprete *et al.*, 2012) e  $k_{\text{AMT},\text{CO}_3\cdot-} = 7,4 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Canonica *et al.*, 2005) foram obtidos na literatura. O modelo considera um dia ensolarado de verão, correspondendo a 10 horas contínuas de irradiação e um valor médio de  $22 \text{ W m}^{-2}$  de irradiância.

Além das informações do poluente, é necessário informar a profundidade do corpo d’água, que neste trabalho foi considerada 2,5 m, valor médio da profundidade dos corpos d’água do Brasil (Silva *et al.*, 2015). Os dados obtidos a partir do monitoramento do rio Paranapanema foram convertidos em unidades molares (pré-requisito do modelo); os valores de TOC foram usados como tal, enquanto os valores dos tempos de meia-vida estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Tempos médios de meia-vida dos pesticidas e concentrações de estado estacionário das RSP em dias ensolarados de verão, conforme previsões do modelo APEX.

Ponto de amostragem	[HO•] <sub>ss</sub>	[ <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ] <sub>ss</sub>	<sup>3</sup> [CDOM*] <sub>ss</sub>	<i>t</i> <sub>1/2</sub> IMD (dias)	<i>t</i> <sub>1/2</sub> AMT (dias)
<b>Dez/2019</b>					
1	$1,83 \times 10^{-17}$	$1,87 \times 10^{-15}$	$9,56 \times 10^{-16}$	26,0	20,0
2	$1,86 \times 10^{-17}$	$1,86 \times 10^{-15}$	$9,51 \times 10^{-16}$	25,7	20,0
3	$1,80 \times 10^{-17}$	$1,88 \times 10^{-15}$	$9,60 \times 10^{-16}$	26,2	20,0
<b>Fev/2020</b>					
1	$1,73 \times 10^{-17}$	$1,89 \times 10^{-15}$	$9,70 \times 10^{-16}$	26,8	20,1
2	$2,24 \times 10^{-17}$	$1,75 \times 10^{-15}$	$8,97 \times 10^{-16}$	22,7	19,5
3	$2,19 \times 10^{-17}$	$1,76 \times 10^{-15}$	$8,99 \times 10^{-16}$	22,8	19,5
<b>Mai/2020</b>					
1	$1,85 \times 10^{-17}$	$1,86 \times 10^{-15}$	$9,51 \times 10^{-16}$	25,7	10,0
2	$3,53 \times 10^{-17}$	$1,42 \times 10^{-15}$	$7,28 \times 10^{-16}$	14,3	16,8
3	$2,87 \times 10^{-17}$	$1,57 \times 10^{-15}$	$8,06 \times 10^{-16}$	17,9	18,2
<b>Jul/2020</b>					
1	$3,25 \times 10^{-17}$	$1,48 \times 10^{-15}$	$7,59 \times 10^{-16}$	15,7	17,4
2	$1,83 \times 10^{-17}$	$1,86 \times 10^{-15}$	$9,54 \times 10^{-16}$	25,9	20,0
3	$3,80 \times 10^{-17}$	$1,37 \times 10^{-15}$	$7,00 \times 10^{-16}$	13,1	16,2
<b>Ago/2020</b>					
1	$2,42 \times 10^{-17}$	$1,69 \times 10^{-15}$	$8,65 \times 10^{-16}$	21,0	19,1
2	$1,30 \times 10^{-17}$	$2,06 \times 10^{-15}$	$1,05 \times 10^{-15}$	31,7	20,6
3	$1,52 \times 10^{-17}$	$1,97 \times 10^{-15}$	$9,17 \times 10^{-17}$	29,1	20,4
<b>Set/2020</b>					
1	$1,84 \times 10^{-17}$	$1,86 \times 10^{-15}$	$9,54 \times 10^{-16}$	25,8	20,0
2	$1,74 \times 10^{-17}$	$1,90 \times 10^{-15}$	$9,72 \times 10^{-16}$	26,9	20,1
3	$3,68 \times 10^{-17}$	$1,39 \times 10^{-15}$	$7,14 \times 10^{-16}$	13,7	16,5
<b>Out/2020</b>					
1	$1,96 \times 10^{-17}$	$1,82 \times 10^{-15}$	$9,33 \times 10^{-16}$	24,7	19,8
2	$1,52 \times 10^{-17}$	$1,97 \times 10^{-15}$	$1,01 \times 10^{-15}$	29,1	20,4
3	$2,81 \times 10^{-17}$	$1,59 \times 10^{-15}$	$8,11 \times 10^{-16}$	18,2	18,3
<b>Nov/2020</b>					
1	$1,39 \times 10^{-17}$	$2,02 \times 10^{-15}$	$1,04 \times 10^{-15}$	30,6	20,5
2	$3,21 \times 10^{-17}$	$1,49 \times 10^{-15}$	$7,62 \times 10^{-16}$	15,8	17,5
3	$2,81 \times 10^{-17}$	$1,59 \times 10^{-15}$	$8,12 \times 10^{-16}$	48,4	20,0

De acordo com as simulações, o tempo médio de meia-vida estimado para o IMD é de aproximadamente  $(24,07 \pm 7,6)$  dias, enquanto para a AMT é de  $(18,78 \pm 2,31)$  dias (Tabela 13). Considerando as faixas de valores de  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{NO}_2^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{TOC}]$  utilizadas, pode-se dizer que a concentração de TOC aparenta ser o parâmetro que interferiu de forma mais considerável nos valores de  $t_{1/2}$ . Isso se deve ao fato de ter sido o único parâmetro que apresentou valores que variaram de forma significativa (4,20-18,94 mg L<sup>-1</sup>). Apesar da sazonalidade não ter sido um fator relevante para a variação da concentração de TOC, espera-se que em períodos chuvosos a concentração de matéria orgânica seja menor, devido ao fator de diluição, o que sugere um cenário em que os  $t_{1/2}$  poderiam ser menores.

Os resultados obtidos para os tempos de meia-vida estão dentro faixa de valores descritos na literatura. Segundo Starner e Goh (2012), a USEPA relata que o  $t_{1/2}$  do IMD em água varia de 0,2-29 dias. Segundo Bonmatin *et al.* (2015) e Guo *et al.* (2020), apesar de ocorrer degradação do IMD quando submetido à fotólise, o composto pode permanecer em ambientes aquáticos e em sedimentos e nesse caso seu tempo de meia-vida é de 30-162 dias.

No que se refere à AMT, o tempo de meia-vida do herbicida em água é de 22 dias segundo a USDA (2006) e de 28 dias segundo Kegly *et al.* (2014). Konstantinou *et al.* (2001) avaliaram a degradação de herbicidas do grupo triazina (ametrina, propazina e prometrina) sob luz solar natural em diferentes águas (rio, lago, mar, água subterrânea e destilada), observando que  $t_{1/2}$  para esses herbicidas varia de 26 a 73 dias.

As concentrações de estado estacionário encontradas para o  $\text{HO}^\bullet$  e  $^3\text{CDOM}^*$  no rio Paranapanema coincidem com a faixa de valores descrita na literatura, cuja ordem é de  $10^{-17}$  a  $10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$  e  $10^{-17}$  a  $10^{-16} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente (MARCHISIO *et al.*, 2015; ZENG e ARNOLD, 2013; DELL'ARCIPRETE *et al.*, 2009; COOPER, 1988). Em contrapartida, a faixa de valores das concentrações do estado estacionário encontradas para o  $^1\text{O}_2$  estão uma ordem de grandeza, respectivamente, menor com relação aos valores normalmente encontrados e obtidos para águas superficiais (MCNEILL e CANONICA, 2016; MOSTAFA e ROSARIO-ORTIZ, 2013; SCHWARZENBACH *et al.*, 2003).

Com base ainda nas características do corpo d'água, também foram obtidas as velocidades específicas de degradação de pseudo primeira-ordem correspondentes a cada uma das principais vias foto-induzidas de degradação dos pesticidas ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $^3\text{CDOM}^*$ , fotólise direta), em todas os meses, para todos os três pontos de monitoramento (Figuras 32 e 33). Utilizando essas taxas, os tempos de meia-vida dos pesticidas correspondentes a cada uma dessas vias foram estimados pelo APEX por meio da Equação 32.

$$t_{1/2} = \ln 2 k^{-1} \quad (32)$$

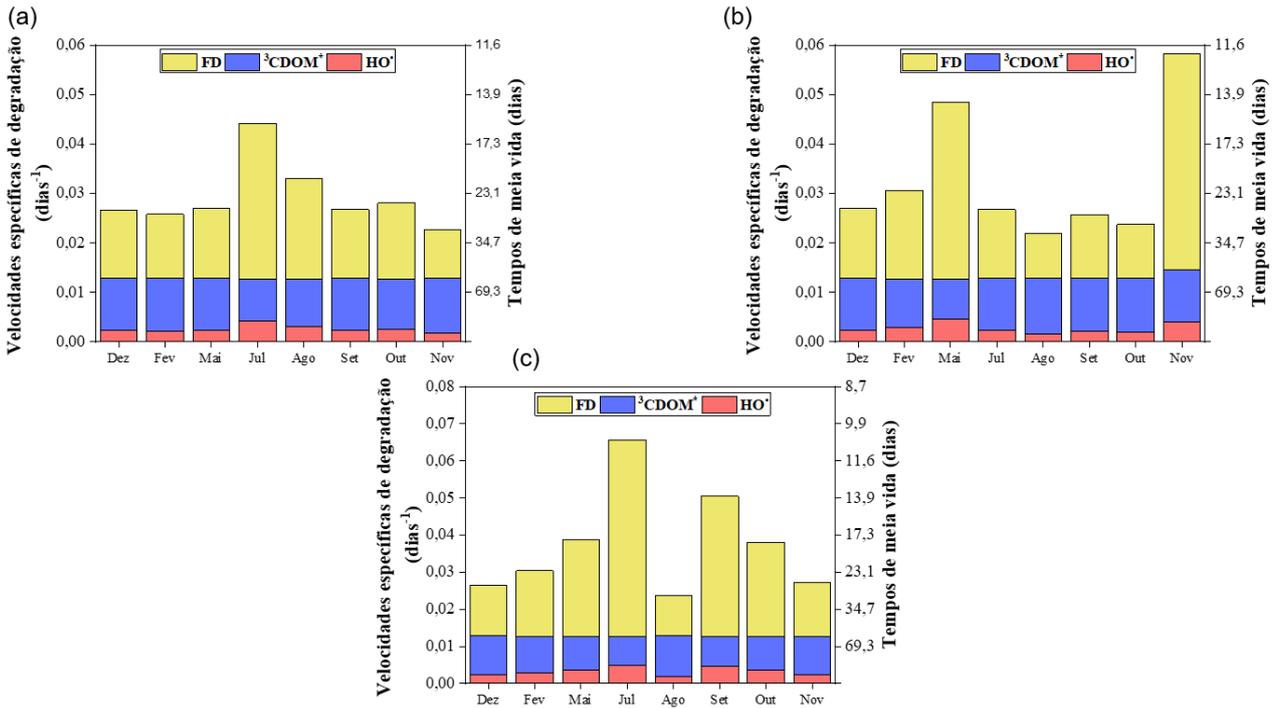


Figura 32 – Velocidades específicas de degradação de pseudo primeira-ordem previstas para o pesticida imidacloprido (IMD) no rio Paranapanema, induzida pelos principais processos fotoquímicos (fotólise direta-FD e oxidação por  $^3\text{CDOM}^*$  e  $\text{HO}^\bullet$ ). (a) Ponto 1, (b) Ponto 2 e (c) Ponto 3.

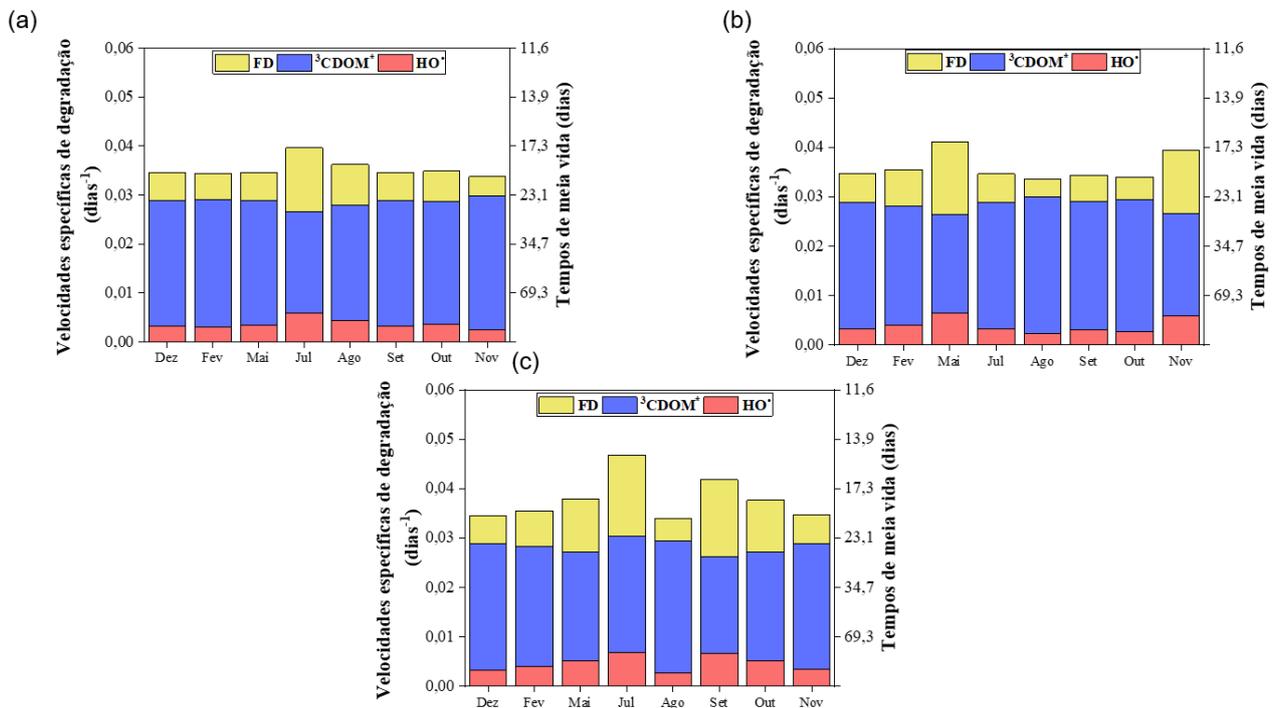


Figura 33 - Velocidades específicas de degradação de pseudo primeira-ordem previstas para o pesticida ametryn (AMT) no rio Paranapanema, induzida pelos principais processos fotoquímicos (fotólise direta-FD e oxidação por  $^3\text{CDOM}^*$  e  $\text{HO}^\bullet$ ). (a) Ponto 1, (b) Ponto 2 e (c) Ponto 3.

Pode-se observar que a degradação do IMD e da AMT ocorre principalmente por reações com  $^3\text{CDOM}^*$  e pela fotólise direta. Como reportado por Vione (2018), a fotodegradação mediada por  $^3\text{CDOM}^*$  tende a ser mais rápida quando há concentrações maiores de matéria orgânica presente na água, neste trabalho avaliadas através da concentração de TOC das águas do rio Paranapanema. De forma contrária, quando as concentrações diminuem, a fotólise direta passa então a ser a principal via de degradação dos poluentes. Esse fato fica mais evidente nos pontos de amostragem 2 e 3, no mês de julho, em que as concentrações de TOC apresentaram variação relevante,  $12 \text{ mg L}^{-1}$  e  $4,20 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente.

Além disso, a profundidade do corpo d'água desempenha um papel importante na fotodegradação de poluentes e tende a ser favorecida em águas menos profundas, uma vez que a camada superficial é totalmente iluminada (VIONE e SCOZZARO 2019; VIONE *et al.*, 2018). Para tanto, foram realizadas simulações variando a lâmina d'água para entender a influência desse parâmetro na persistência fotoquímica dos pesticidas no rio Paranapanema. Para essas simulações, as concentrações máximas dos respectivos parâmetros da Tabela 13 foram selecionadas para cada um dos pontos de amostragem. Como pode ser observado na Figura 34, a degradação dos pesticidas torna-se consideravelmente mais lenta à medida que a profundidade aumenta, com os tempos de meias vidas aumentando linearmente.

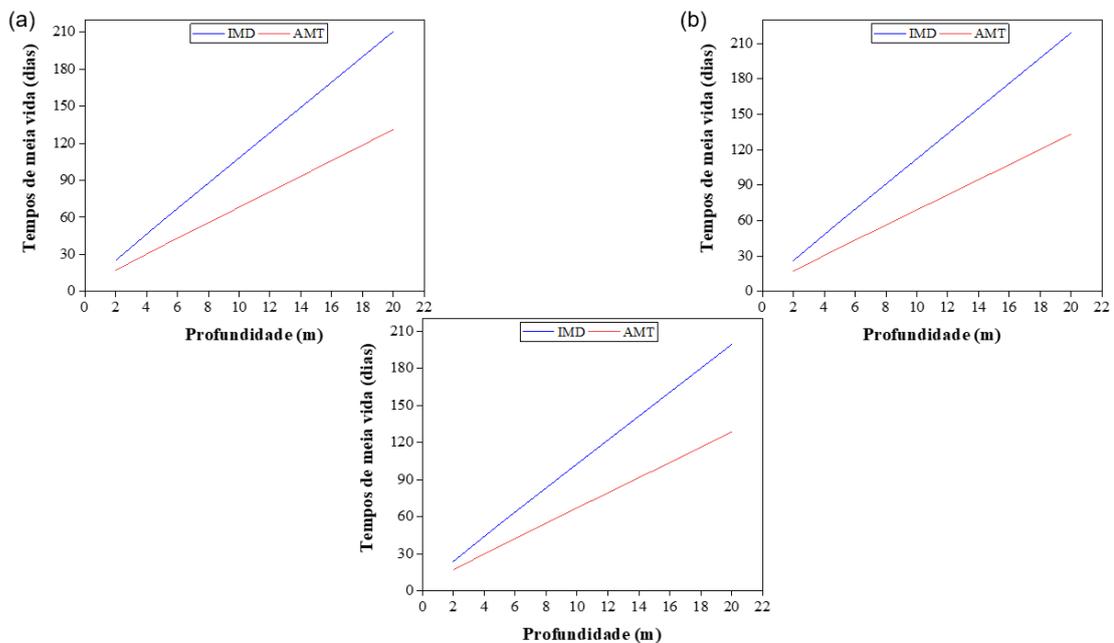


Figura 34 - Tempos de meia-vida previstos para os pesticidas imidacloprido (IMD) e ametrina (AMT) em função da profundidade da água do rio Paranapanema. (a) Ponto 1, (b) Ponto 2 e (c) Ponto 3.

Além da profundidade, a velocidade média da água do rio também desempenha um

papel importante na avaliação da fotodegradação de pesticidas. Isso ocorre porque a velocidade interfere no tempo de residência do poluente nos corpos d'água. Em períodos de seca intensa, o volume e a velocidade da água dos rios diminuem, tornando os processos fotoquímicos mais eficientes em comparação com os períodos chuvosos, nos quais muitas vezes são insignificantes (CARENA *et al.*, 2021; VIONE e SCOZZARO 2019). É por isso que é necessário medir o parâmetro comprimento de meia-vida, que consiste no comprimento do caminho irradiado necessário para reduzir pela metade a concentração do poluente (VIONE, 2020). O comprimento da meia-vida ( $l_{1/2}$ ) pode ser calculado por meio da Equação 33, em que  $\bar{u}$  corresponde à velocidade média das águas do rio Paranapanema (0,15-0,85 m s<sup>-1</sup>, de acordo com Granado *et al.*, 2009) e  $t_{1/2}$  é o tempo de meia-vida previsto (Carena *et al.*, 2021).

$$l_{1/2} = \bar{u}t_{1/2} \quad (33)$$

Pela Equação 33 e considerando tempos de meia-vida de até 40 dias, pode-se verificar que os valores de  $l_{1/2}$  variam na faixa de 518,40 a 2937,6 km para  $\bar{u} = 0,15$  e  $0,85$  m s<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 35). Portanto, considerando que o ponto 1 está a 27,65 km do ponto 2, o qual por sua vez está a 80,53 km do ponto 3, o comprimento de meia-vida necessário para degradar o IMD e o AMT é maior do que a distância entre os pontos de amostragem. É possível inferir duas conclusões a partir dessas informações. A primeira é que as taxas de degradação aumentam à medida que a vazão da água diminui, resultando em tempos de meia-vida mais curtos, favorecendo a fotodegradação. A segunda é que o rio não é longo o suficiente para garantir a redução pela metade da concentração dos pesticidas, para os quais os valores de  $t_{1/2}$  ficam na faixa de 19 a 24 dias.

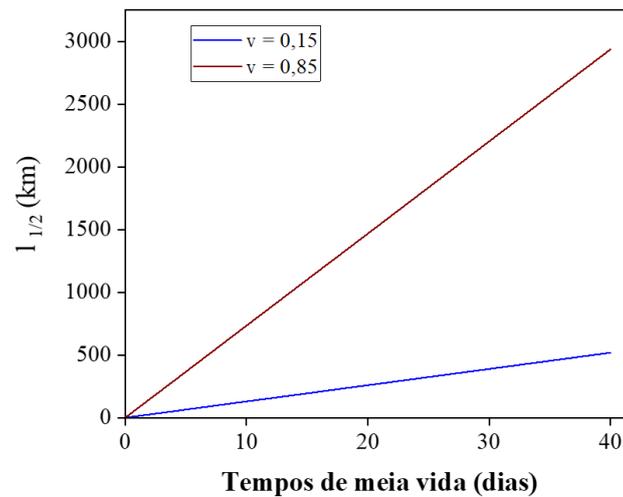


Figura 35 - Comprimentos de meia-vida para diferentes valores das velocidades médias das águas do rio Paranapanema.

Por fim, foram feitas estimativas dos tempos de meia-vida com os dois valores de  $k_{p,3CDOM}$ \* encontradas (isto é, empregando AQ2S ou CBBP como modelos de CDOM), com o objetivo de mensurar o impacto dos diferentes *proxies* na predição da persistência dos poluentes no rio. Para essas simulações, as concentrações máximas e mínimas de cada parâmetro foram selecionadas para cada um dos pontos de amostragem. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Tempos de meia-vida em função de  $k_{p,3AQ2S}$ \* e  $k_{p,3CBBP}$ \* para os valores máximos e mínimos para cada um dos pontos de amostragem de água do rio Paranapanema.

Ponto de amostragem	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]		[NO <sub>2</sub> ]		[NO <sub>3</sub> ]		TOC		$t_{1/2}$	$t_{1/2}$	$t_{1/2}$	$t_{1/2}$	
	(mg L <sup>-1</sup> )		(mg L <sup>-1</sup> )		(mg L <sup>-1</sup> )		(mg L <sup>-1</sup> )		(AMT- CBBP)	(AMT- AQ2S)	(IMD- CBBP)	(IMD- AQ2S)	
1	Máx	fev	37,5 ± 0,5	out	(0,020 ± 0,0012)	ago	1,45 ± 0,02	nov	17,34 ± 0,56	20,5	19,7	30,6	14,6
	Mín	dez	27,0 ± 1,0	nov	(0,003 ± 0,0003)	fev	0,47 ± 0,14	jul	5,34 ± 0,29	17,4	17,0	22,0	11,0
2	Máx	dez	37,0 ± 1,0	out	(0,015 ± 0,0001)	ago	2,58 ± 0,06	ago	18,94 ± 3,86	20,6	19,8	31,7	14,8
	Mín	fev	24,0 ± 0,0	nov	(0,003 ± 0,0003)	nov	0,35 ± 0,12	mai	4,70 ± 0,86	16,8	16,4	14,3	10,4
3	Máx	dez	38,0 ± 0,0	out	(0,018 ± 0,0008)	dez	1,38 ± 0,14	ago	15,41 ± 0,15	20,4	19,6	29,1	14,4
	Mín	nov	24,0 ± 0,0	nov	(0,006 ± 0,0006)	nov	0,60 ± 0,23	jul	4,20 ± 0,06	16,2	15,9	13,1	9,86

Conforme observado no item 5.4.2.5, a utilização dos dois modelos de CDOM não impactou a determinação das  $k_{p,3CDOM}$ \* para a AMT, sendo os dois apropriados para avaliar a degradação desse herbicida por <sup>3</sup>CDOM\*. Dessa forma os tempos de meia-vida encontrados utilizados as duas constantes não apresentaram diferença relevante. Em contrapartida, as

velocidades específicas  $k_{p,3CDOM}$ \* para o IMD foram mais impactadas pela escolha do modelo de CDOM, resultando em valores de  $t_{1/2}$  com diferenças de até 10 dias. Esse resultado é um indicativo de como a escolha do composto-modelo pode ser fundamental para evitar que a persistência fotoquímica de determinados pesticidas, como o IMD, seja subestimada.

## 5.7 Toxicidade dos pesticidas

### 5.7.1 *Daphnia similis*

Os ensaios de toxicidade com *Daphnia similis* foram realizados para as soluções dos pesticidas preparadas em água Milli-Q® e em água do rio Paranapanema. Esse teste foi feito com o intuito de avaliar a ecotoxicologia aquática aguda do IMD e do AMT. Após 48 h de exposição observou-se mortalidade de apenas três organismos para o IMD na concentração 100% e dois para 50%. Já para a AMT, não foi observada nenhuma mortalidade, conforme mostram as Tabelas 16 e 17.

Tabela 16 - Resultados do teste de toxicidade com *Daphnia similis* para o pesticida imidacloprido (IMD) em água Milli-Q®.

Concentração (%)	Mortalidade					pH		Oxigênio Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )		Condutividade (µs cm <sup>-1</sup> )	
	1	2	3	4	Total	inicial	final	inicial	final	inicial	final
Controle	0	0	0	0	0	7,96	7,81	7,07	7,47	232	244
12,5	0	0	0	0	0	7,99	8,03	7,06	7,34	227	235
25	0	0	0	0	0						
50	0	0	1	0	1						
75	0	0	0	0	0						
100	1	1	1	0	3	8,08	8,12	7,07	7,27	212	235

Tabela 17 - Resultados do teste de toxicidade com *Daphnia similis* para o pesticida ametrina (AMT) em água Milli-Q®.

Concentração (%)	Mortalidade					Total	pH		Oxigênio Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )		Condutividade (µs cm <sup>-1</sup> )	
	1	2	3	4	inicial		final	inicial	final	inicial	final	
Controle	0	0	0	0	0		7,96	7,81	7,07	7,47	232	244
12,5	0	0	0	0	0		8,19	7,9	6,96	7,21	213,7	218,1
25	0	0	0	0	0							
50	0	0	0	0	0							
75	0	0	0	0	0							
100	0	0	0	0	0		8,2	7,74	7,12	5,65	169,7	202,5

Os resultados observados para as soluções preparadas em água pura são esperados, uma

vez que os valores de EC<sub>50</sub> reportados na literatura estão bem acima das contrações em que os testes foram realizados. Tišler *et al.* (2009) obtiveram para o IMD EC<sub>50</sub> de 56,6 mg L<sup>-1</sup>, em teste realizado durante 48h com *Daphnia magna* com o produto comercial Confidor SL2000. Qi *et al.* (2018), por sua vez, avaliaram a toxicidade de três inseticidas do grupo neonicotinóide (guardipir, cicloxaprid e imidacloprido). Os autores encontraram após 48 h de exposição, para *Daphnia magna*, o valor de CE<sub>50</sub> 13,0-16,5 mg L<sup>-1</sup> para imobilização neonatal e para incubação de embriões de 11,3-16,2 mg L<sup>-1</sup>. Com relação à AMT, Rego (2013) avaliou a toxicidade do herbicida em sua fórmula pura, utilizando *Daphnia similis*, de maneira semelhante ao que foi feito neste trabalho. A autora obteve CE<sub>50</sub> de 43,65 mg L<sup>-1</sup>. Para o produto comercial contendo a AMT, Farré *et al.* (2002) reportaram um valor inferior de 28 mg L<sup>-1</sup>.

Comportamento contrário foi observado para as soluções preparadas com a água do rio Paranapanema. Observou-se a mortalidade de quantidade considerável de organismos (Tabelas 18 e 19), tendo sido possível desta vez calcular o CE<sub>50</sub> para os pesticidas. Os valores encontrados foram 3,536 mg L<sup>-1</sup> para o IMD e 7,937 mg L<sup>-1</sup> para a AMT. Ressalta-se que apesar de ter ocorrido morte de organismos nas amostras controle (água de cultivo), não ocorreu morte de nenhum organismo na amostra contando apenas água do rio Paranapanema.

Tabela 18 - Resultados do teste de toxicidade com *Daphnia similis* para o pesticida imidacloprido (IMD) na água do rio Paranapanema.

Concentração (%)	Mortalidade				Total	pH		Oxigênio Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )		Condutividade (µs cm <sup>-1</sup> )	
	1	2	3	4		inicial	final	inicial	final	inicial	final
Controle	0	1	0	1	2	8,09	7,36	7,03	7,49	225	297
12,5	1	1	2	0	4	8,18	8	7,37	7,37	182,9	203,1
25	4	1	2	2	9						
50	2	5	2	4	13						
100	4	4	3	2	13	8	8,12	7,6	7	86,2	98,3

Tabela 19 - Resultados do teste de toxicidade com *Daphnia similis* para o pesticida ametrina (AMT) na água do rio Paranapanema

Concentração (%)	Mortalidade				Total	pH		Oxigênio Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )		Condutividade (µs cm <sup>-1</sup> )	
	1	2	3	4		inicial	final	inicial	final	inicial	final
Controle	0	1	0	1	2	8,09	7,36	7,03	7,49	225	297
12,5	2	3	2	1	8	8,11	7,96	7,24	7,38	192,1	205,9
25	3	3	2	2	10						
50	3	0	3	2	8						
100	3	3	3	3	12	7,94	6,96	7,96	7,4	86,5	93,3

A realização dos testes com soluções preparadas com água pura e do rio teve como

objetivo avaliar o efeito sinérgico entre os pesticidas e possíveis outros poluentes presentes no Paranapanema. Os resultados indicam que tanto o IMD quanto a AMT podem ser prejudiciais aos ambientes aquáticos, uma vez que sua presença pode impactar diferentes espécies, não-alvo, como os microcrustáceos filtradores.

### 5.7.2 *Allium cepa*

O organismo *Allium cepa* (cebola) pertence ao grupo de plantas superiores, que são organismos utilizados para o biomonitoramento ambiental, por serem bons modelos genéticos (RODRÍGUEZ, 2016). Por essa razão, é um excelente organismo para teste de citotoxicidade, genotoxicidade e instabilidade cromossômica (LEME e MARIN-MORALES, 2009).

Neste estudo, os bulbos de *A. cepa* foram expostos a soluções preparadas em água Milli-Q® (10 mg L<sup>-1</sup>) e em água do rio Paranapanema (5 e 10 mg L<sup>-1</sup>), tendo sido expostos também a um controle negativo, no qual foi utilizado água destilada. A avaliação dos efeitos genotóxicos foi feita por meio da análise por microscopia óptica da ocorrência de anomalias nas células e aberrações cromossômicas.

Foi observada a existência de micronúcleos em todas as células expostas às soluções contendo os pesticidas. Segundo, Leme e Marin-Morales (2009), a presença de micronúcleos nos meristemas aponta o potencial mutagênico dos compostos (Figura 36). Além disso, outras aberrações cromossômicas foram observadas, como o aumento do citoplasma, células binucleadas e aderências cromossômicas. Aberrações, sejam cromossômicas ou no núcleo das células, podem ocorrer tanto de forma espontânea quanto por resultado da exposição a agentes físicos e/ou químicos. Além disso, podem ser induzidas por fatores como a quebra, inibição da síntese ou replicação alterada do DNA (LEME e MARIN-MORALES, 2009; ALBERTINI *et al.*, 2000). Conforme descrito por Klanovicz *et al.* (2019), essa intensa agressividade ao material genético gera uma completa desorganização na estrutura nuclear, o que impossibilita os cálculos dos índices mitóticos.

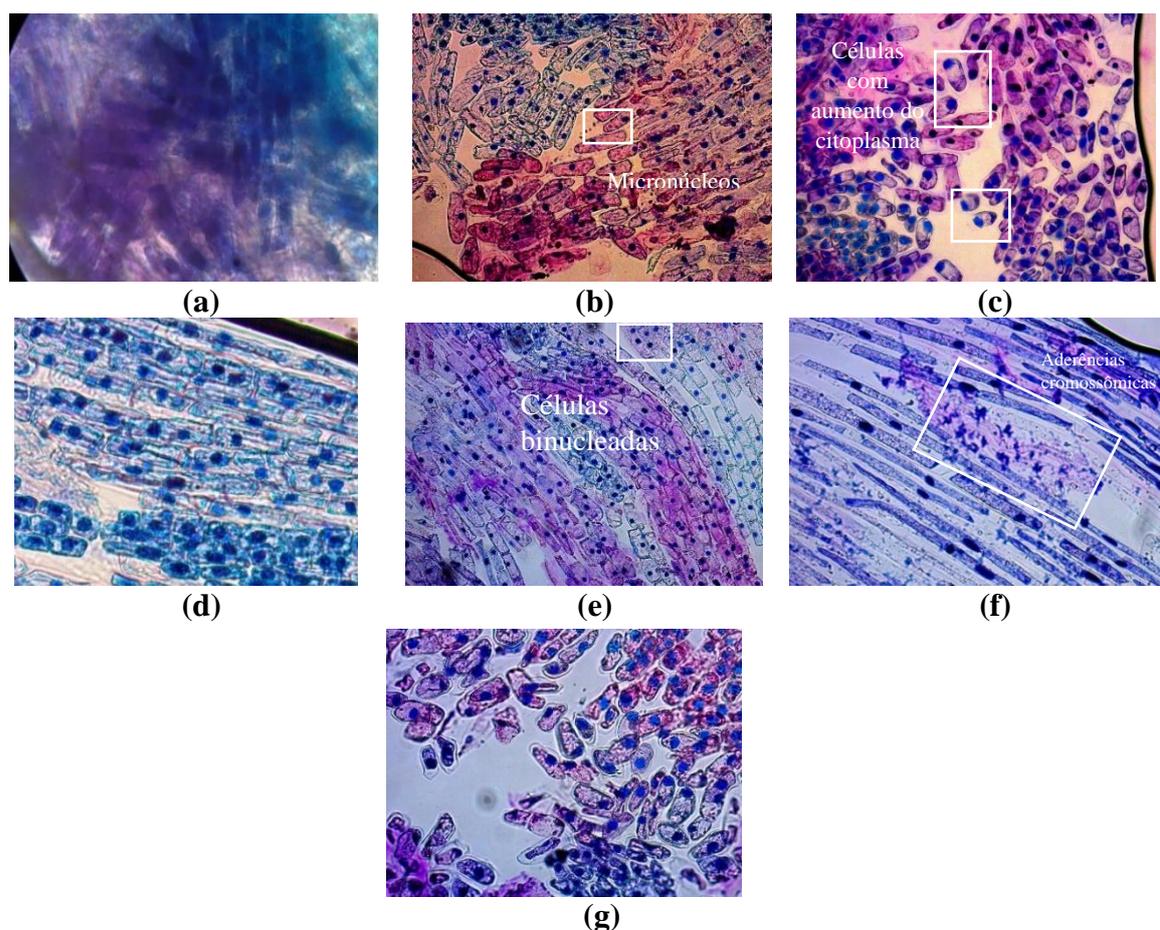


Figura 36 - Observações visuais dos efeitos genotóxicos em *Allium cepa*. (a) controle negativo (água destilada); (b) solução de ametrina (AMT) ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) em água Milli-Q<sup>®</sup>; (c) solução AMT ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) em água do rio Paranapanema; (d) solução de AMT ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) em água do rio Paranapanema; (e) solução de imidacloprido (IMD) ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) em água Milli-Q<sup>®</sup>; (f) solução de IMD ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) em água do rio Paranapanema; (g) solução de IMD ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) em água do rio Paranapanema.

É interessante pontuar que pesticidas em geral são ditos como tendo a capacidade de provocar alterações genéticas em populações. Os herbicidas, por exemplo, podem provocar aumento da quantidade de aberrações cromossômicas mitóticas em ervas daninhas (SOUZA *et al.*, 2016, RODRIGUES, 2002). Soma-se a isso o fato de que pesticidas podem interagir com o DNA, induzindo à fragmentação ou perda cromossômica e causando efeitos mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos (GRISOLIA, 2005). Lima *et al.* (2012) relatam terem observado alterações cromossômicas após exposição a soluções de ametrina preparadas em água ultrapura em três concentrações diferentes ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ). Segundo os autores, a análise das células em divisão mostrou ainda a presença de anormalidades cromossômicas, incluindo pontes, fragmentos e rearranjos.

Fioresi *et al.* (2020) avaliaram a genotoxicidade do IMD no produto comercial Warrant 7000WG, para diferentes concentrações ( $1.75 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ ,  $17.5 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ ,  $175 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$  e  $1750 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ ).

<sup>1</sup>) por um período de exposição de 96 horas. Os autores também relatam terem observado a presença de micronúcleos, bem como indução de aderência cromossômica. Ainda segundo os autores, esse resultado sugere cautela no uso do inseticida, uma vez que o IMD demonstrou ter a capacidade de induzir anormalidades citológicas em organismos não-alvo. Além disso, El-Gendy *et al.* (2010) relatam que pesticidas podem causar danos ao DNA por meio do estresse oxidativo devido ao aumento na produção de espécies reativas de oxigênio (ROS), que são altamente reativas com biomoléculas.

## 6 CONCLUSÕES

As reações fotoinduzidas representaram uma das principais vias de degradação de compostos em águas naturais, promovidas pela radiação solar e pela ação de espécies reativas foto-induzidas (RPS), ou seja, pela fotólise direta e indireta. A fotólise direta depende da absorção da luz solar pelos contaminantes, processo que somente é eficiente se o espectro de absorção do contaminante se sobrepõe ao espectro de emissão solar. Neste trabalho, observou-se que esse não foi o caso para os pesticidas imidacloprido (IMD) e ametrina (AMT), sendo os rendimentos quânticos da fotólise direta dos mesmos em luz solar simulada iguais a  $\Phi_{\text{IMD}} = 1,23 \times 10^{-2} \text{ mol Einstein}^{-1}$  e  $\Phi_{\text{AMT}} = 7,99 \times 10^{-3} \text{ mol Einstein}^{-1}$ . Esses valores justificam a baixa redução da concentração dos pesticidas ao longo do tempo nos experimentos realizados apenas em água Milli-Q®.

Por outro lado, na fotólise indireta, os poluentes reagem com as espécies reativas foto-induzidas (RPS), como radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ) e estados excitados triplete da matéria orgânica cromofórica ( $^3\text{CDOM}^*$ ). Os resultados obtidos neste trabalho confirmaram que os radicais hidroxila apresentam grande efeito na degradação tanto da ametrina quanto do imidacloprido. Os valores das constantes cinéticas de segunda ordem com essas RPS, em pH 7, foram  $k_{\text{IMD},\text{HO}^\bullet} = (3,51 \pm 0,06) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{\text{AMT},\text{HO}^\bullet} = (4,97 \pm 0,36) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

As reações de degradação por  $^3\text{CDOM}^*$  também se mostraram uma via importante na degradação dos poluentes enquanto em águas superficiais. Diferentes valores de constantes foram obtidos utilizando AQ2S e CBBP como compostos-modelo (*proxies*) para estimar a cinética das reações entre os pesticidas e a matéria orgânica no estado triplete. Para o IMD essa diferença foi expressiva,  $k_{\text{IMD},3\text{AQ2S}^*} = (1,02 \pm 0,08) \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{\text{IMD},3\text{CBBP}^*} = (3,17 \pm 0,14) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . De maneira oposta, os valores encontrados para a AMT são próximos,  $k_{\text{AMT},3\text{CDOM}^*} = (8,13 \pm 0,35) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{\text{IMD},3\text{CBBP}^*} = (7,75 \pm 0,80) \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Os valores encontrados evidenciam a necessidade de avaliar de forma cautelosa a escolha de qual composto-modelo (*proxy*) utilizar, já que para alguns poluentes pode-se correr o risco de subestimar o real valor. Posto isto, independente da escolha do modelo e ainda que os valores de  $k_{\text{poluente},3\text{CDOM}^*}$  possam variar, sua determinação é uma referência valiosa já que desempenha papel notável da degradação dos compostos.

Diferentemente das outras RPS, experimentos para avaliar a reação do IMD e da AMT com  $^1\text{O}_2$  mostraram que essa espécie não afeta significativamente a degradação dos pesticidas em comparação aos radicais  $\text{HO}^\bullet$  e  $^3\text{CDOM}^*$ , apresentando baixos valores das constantes

cinéticas de segunda ordem baixos, quais sejam,  $k_{\text{IMD},\text{IO}_2} = (2,86 \pm 0,65) \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{\text{AMT},\text{IO}_2} = (3,43 \pm 0,58) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

As simulações da persistência fotoquímica ambiental dos pesticidas, realizadas empregando o modelo cinético APEX, indicaram tempo de meia-vida do IMD ( $t_{1/2}$ ) estimado de aproximadamente 24,1 dias e 19,2 dias para a AMT, considerando as faixas de valores encontrados para  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{NO}_2^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$  e [TOC] no monitoramento do rio Paranapanema. Mediante ainda as simulações realizadas, percebeu-se que a profundidade do rio, velocidade do escoamento das águas e a concentração de matéria orgânica são os fatores que mais afetam a degradação dos poluentes. Dessa forma, cursos d'água menos profundos e com vazões menores resultam em tempos de detenção maiores, o que favorece a fotodegradação dos contaminantes.

No que se refere à ecotoxicologia aquática aguda e à genotoxicidade, experimentos realizados com *Daphnia similis* e *Allium cepa* mostraram que os pesticidas possuem a capacidade de afetar organismos não-alvo, como os microcrustáceos, bem como provocar alterações genéticas da população natural nos organismos selecionados.

Assim sendo, este trabalho contribuiu para demonstrar que a utilização de herbicidas e inseticidas requer considerável cautela, uma vez que os mesmos podem persistir por muitos dias em corpos d'água, podendo contaminar não somente o ambiente aquático em que foram lançados, mas como também outros sistemas hídricos, o que é preocupante, dado o caráter tóxico desses compostos.

## REFERÊNCIAS

- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12619** Águas - Determinação de nitrito - Método de sulfanilamida e n-(1- naftil) – etilenodiamina. Rio de Janeiro, 1992.
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12620** Águas – Determinação de nitrato - Métodos do ácido cromotrópico e do ácido fenoldissulfônico. Rio de Janeiro, 1992.
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13736** Água - Determinação de alcalinidade - Métodos potenciométrico e titulométrico. Rio de Janeiro, 1996.
- ABREU, W. W. N.; CALDEIRA, C. R. T.; CALDEIRA, M. C. O.; GRAÇA, A. J. S.; VICTORINO, H. S. V.; PONTES, P. S. V.; CEREJA, S. S. A.; PEREIRA, J. A. A.; CORREA, I. C. A.; SILVA, M. V. S. Extração vetorial automática de corpos hídricos a partir de imagens orbitais, utilizando a linguagem Python sobre o rio Paranapanema. **Brazilian Journal of Development**, v.6, n.5, 2020.
- ABREU, C. A. A. Dinâmica do carbono orgânico total do rio Cuiabá – Mato Grosso. **Tese (Pós-graduação em recursos hídricos)** – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, MT, 2016.
- ACAYABA, R. D. Ocorrência de agrotóxicos usados na cana-de-açúcar em corpos d'água do Estado de São Paulo. **Dissertação (Mestrado em Tecnologia)** – Faculdade de Tecnologia - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.
- ACERO, J. L.; 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**, n.34, v. 4, p. 591–597, 2000.
- AGROFIT. **Banco de Informações sobre os produtos agroquímicos e afins registrados no Ministério da Agricultura**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/agrofit>> Acesso em 20 março 2021.
- AL HOUSARI, F., VIONE, D., CHIRON, S., BARBATI, S. Reactive photoinduced species in estuarine waters. Characterization of hydroxyl radical, singlet oxygen and dissolved organic matter triplet state in natural oxidation processes. **Photochemical & Photobiology Science**, v. 9, p. 78-86, 2010.
- ALBERTINI, R. J.; ANDERSON, D.; DOUGLAS, G. R.; HAGMAR, L.; HEMMINKI, K.; MERLO, F.; NATARAJAN, A. T.; NORPPA, H.; SHUKER, D. E.; TICE, R.; WATER, W. D.; AITIO, A. IPCS guidelines for the monitoring of genotoxic effects of carcinogens in humans. International Programme on Chemical Safety. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v. 463, n.2, p. 111-172, 2000.
- AMERICO-PINHEIRO, J. H. P. Toxicidade de Imidacloprid e Carbofuran para organismos aquáticos de diferentes níveis tróficos. **Tese (Doutorado em Aquicultura)** – Centro de Aquicultura, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2015.

ANVISA. **Índice monográfico**. Disponível em: < <http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>> Acesso em: 05 abril. 2020.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, P. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.

ARMBRUST, A. Pesticide hydroxyl radical rate constants: measurements and estimates of their importance in aquatic environments. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 19, n.8, p. 2175-2180, 2000.

ASTM G173-03(2020), Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2020.

AVETTA, P.; FABBRI, D.; MINELLA, M.; BRIGANTE, M.; MAURINO, V.; MINERO, C.; PAZZI, M.; VIONE, D. Assessing the phototransformation of diclofenac, clofibric acid and naproxen in surface waters: Model predictions and comparison with field data. **Water Research**, v. 105, p. 383-394, 2016.

BARLETT, A. J.; HEDGES, A. M.; INTINI, K. D.; BROWN, L. R.; MAISONNEUVE, F. J.; ROBINSON, S. A.; GILLIS, P. L.; SOLLA, S. R. Acute and chronic toxicity of neonicotinoid and butenolide insecticides to the freshwater amphipod, *Hyaella azteca*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 175, p. 215-223, 2019.

BATISTA, A. P. S.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; COPPER, W. J.; COTTRELL, B. A. Correlating the chemical and spectroscopic characteristics of natural organic matter with the photodegradation of sulfamerazine. **Water Research**, n.93, p. 20-29, 2016.

BINTOU, A. T.; BIANCO, A.; MAILHOT, G.; BRIGANTE, M. A new insight into ethoxyquin fate in surface waters: Stability, direct and indirect photochemical behaviour and the identification of main products. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.311, p. 118-123, 2015.

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, p. 732-740, 2014.

BOMBARDI, L. M. **Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia**. São Paulo: FFLCH-USP, 296p., 2017.

BONMATIN, J-M; GIORIO, C; GIROLAMI, V.; GOULSON, D.; KREUTZWEISER, D. P.; KRUPKE, C.; LIESS, M.; LONG, E.; MARZARO, M.; MITCHELL, E. A. D.; NOOME, D. A.; SIMON-DELISO, N.; TAPPARO, A. Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 2, n. 1, p. 35-67, 2015.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONCALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n.4, p. 881-887, 2006.

BOTELHO, R. G.; MONTEIRO, S. H.; CHRISTOFOLETTI, C. A.; MOURA-ANDRADE, G. C. R.; TORNISIELO, V. L. Environmentally Relevant Concentrations of Atrazine and Ametrine Induce Micronuclei Formation and Nuclear Abnormalities in Erythrocytes of Fish. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 69, p. 577-585, 2015.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. **Química Nova na Escola**. v. 34, n.1, p. 10-15, 2012.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> Acesso em: 07 julho 2020.

BRASIL. Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 jul. 1989.

BRITTO, F. B.; VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S.; JUNIOR, A. V. M.; NOGUEIRA, L. C. Herbicidas na alto Rei Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012.

CASTRO, R. M. C.; CASATTI, L.; SANTOS, H. F.; FERREIRA, K. M.; RIBEIRO, A. C.; BENINE, R. C.; DARDIS, G. Z. P.; MELO, A. L. A.; STOPIGLIA, R.; ABREU, T. X.; BOCKMANN, F. A.; CARVALHO, M.; GIBRAN, F. Z.; LIMA, F. C. T. Estrutura e composição da ictiofauna de riachos do rio Paranapanema, Sudeste e Sul do Brasil. **Biota Neotropica**, v.3, n.1, 2003.

CARENA, L.; COMIS, L.; VIONE, D. Geographical and temporal assessment of the photochemical decontamination potential of river waters from agrochemicals: A first application to the Piedmont region (NW Italy). **Chemosphere**, v. 263, n. 127921, 2021.

CARENA, L.; FABBRI, D.; PASSANANTI, M.; MINELLA, M.; PAZZI, M.; VIONE, D. The role of direct photolysis in the photodegradation of the herbicide bentazone in natural surface waters. **Chemosphere**, v. 246, n.125705, p. 1-9, 2020.

CARENA, L.; PUSCASU, C. G.; COMIS, S.; SARAKHA, M.; VIONE, D. Environmental photodegradation of emerging contaminants: A re-examination of the importance of triplet-sensitised processes, based on the use of 4-carboxybenzophenone as proxy for the chromophoric dissolved organic matter. **Chemosphere**, v.237, n.124476, 2019.

CARENA, L.; VIONE, D. Modelling the photochemistry of imazethapyr in rice paddy water. **Science of The Total Environment**, v. 644, p.1391-1398, 2018.

CARENA, L.; MINELLA, M.; BARSOTTI, F.; BRIGANTE, M.; MILAN, M.; FERRERO, A.; BERTO, S.; MINERO, C.; VIONE, D. Phototransformation of the Herbicide Propanil in Paddy Field Water. **Environmental Science & Technology**, n.51, v.5, p. 2695–2704. 2017.

CARLOS, L.; MÁRTIRE, D. O.; GONZALEZ, M. C.; GOMIS, J.; BERNABEU, A.; AMAT, A. M.; ARQUES, A. Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. **Water Research**, n. 46, p. 4732-4740, 2012.

CARNEIRO, F. F. et al. (Org.). **Dossiê Abrasco: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015.

CARVALHO, D. P. Sorção e lixiviação da atrazina e de nutrientes em latossolo adubado com dejetos de suíno. **Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos)**. Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2013.

CAVALCANTE, R. P.; OLIVEIRA, D. M.; SILVA, L. M.; GIMÉNEZ, J.; ESPUGAS, S.; OLIVEIRA, S. C.; DANTAS, R.; SANS, C.; JUNIOR, A. M. Evaluation of the main active species involved in the TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of ametryn herbicide and its by-products. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105109, 2021.

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

CBH-PP – Comitê da Bacia Hidrográfica do Pontal do Paranapanema. **Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da UGRHI 22 - ano base 2019**. Disponível em: <[http://cbhpp.org/files/2020/11/RS\\_ano\\_base\\_2019\\_CBH-PP.pdf](http://cbhpp.org/files/2020/11/RS_ano_base_2019_CBH-PP.pdf)> Acesso em: 20 março, 2021.

CESSNA, A. L. Degradation of Triazine Herbicides: Photolysis and Hydrolysis. In: LEBARON, H.; MCFARLAND, J.; BURNSIDE, O. (Orgs.). **The Triazine herbicides: Chemicals in Agriculture Series**. 1. ed. Elsevier Science, 2006. cap. 23, p. 329-354.

CORADI, P. C.; FIA, R., PEREIRA-RAMIREZ, O. Avaliação da qualidade da água superficial dos cursos de água do município de Pelotas-RS, Brasil. **Ambiente & Água**, v. 4, n. 2, p. 46-56, 2009.

CELLIGOI, A. Considerações sobre análises químicas de águas subterrâneas. **Geografia, Londrina**, v. 8, n. 1, p. 91-97,1999.

COOPER, W. J., ZIKA, R. G., PETASNE, R. G., & FISCHER, A. M. Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species. **Aquatic Humic Substances**, v. 219, p. 333-362, 1988

COSTA, D. D.; KEMPKA, A. P.; SKORONSKI, E. A contaminação de mananciais de abastecimento pelo nitrato: o panorama do problema no Brasil, suas consequências e as soluções potenciais. **REDE – Revista Eletrônica do PRODEMA**, v.10, n.2, p. 49-61, 2016.

COSTA, C.; SILVARI, V.; MELCHINI, A.; CATANIA, S.; HEFFRON, J. J.; TROVATO, A.; DE PASQUALE, R. Genotoxicity of imidacloprid in relation to metabolic activation and composition of the commercial product. **Mutation Research**, v. 672, n. 1, p. 40-44, 2009.

DANESHVAR, N.; ABER, S.; KHANI, A.; RASOULIFAR, M. H. Investigation of adsorption kinetics and isotherms of imidacloprid as a pollutant from aqueous solution by adsorption onto industrial granular activated carbon. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 5, p. 425-429, 2007.

DEBLONDE, T., COSSU-LEGUILLE, C., HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**. v. 214, i. 6, p. 442-448, 2011.

DELL'ARCIPRETE, M. L.; SOLER, J. M.; SANTOS-JUANES, L.; MARTIRE, D. O.; SANTOS-JUANES, L.; SANZ, A. A.; VICENTE, R.; AMANT, A. M.; FURLONG, J. P.; MARTIRE, D. O.; GONZALEZ, M. C. Reactivity of hydroxyl radicals with neonicotinoid insecticides: mechanism and changes in toxicity. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 8, p. 1016-1023, 2009.

DELL'ARCIPRETE, M. L.; SANTOS-JUANES, L.; ARQUES, A.; VERCHER, R. F.; AMAT, A. M.; FURLONG, J. P.; MARTIRE, D. O.; GONZALES, M. C. Reactivity of neonicotinoid pesticides with singlet oxygen. **Catalysis Today**, v. 151, p. 137-142, 2010.

DELL'ARCIPRETE, M. L.; SOLER, J. M.; JUANES, L. S.; ARQUES, A.; MARTIRE, D. O.; FURLONG, J. P.; GONZALES, M. C. Reactivity of neonicotinoid insecticides with carbonate radicals. **Water Research**, v. 46, p. 3479-3489, 2012.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.12, p.1296-1301, 2014.

DERBALAH, A.; SUNDAY, D.; KATO, R.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H. Photoformation of reactive oxygen species and their potential to degrade highly toxic carbaryl and methomyl in river water. **Chemosphere**, v.244, p. 125464, 2020.

DORES, E. F. G.; FREIRE, E. M. L. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia E Meio Ambiente**, v. 9, p. 1-18, 2019

EL-AKAAD, S.; MOHAMED, M. A.; ABDELWAHAB, N. S.; ABDELALEEM, E. A.; DE SAEGER, S.; BELOGLAZOVA, N. Capacitive sensor based on molecularly imprinted polymers for detection of the insecticide imidacloprid in water. **Scientific Reports**, v. 10, n. 14479, 2020.

EL-GENDY, K. S.; ALY, N. M.; MAHMOUND, F. H.; KENAWY, A.; EL-SEBAE, A. K. The role of vitamin C as antioxidant in protection of oxidative stress induced by imidacloprid. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, P. 215–221, 2010.

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

EVANGELISTA, C. R. L. Indicadores econômicos e sociais na UGRHI-22 no período de 2004 a 2016: os efeitos da expansão da cana-de-açúcar. **Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente e Desenvolvimento Regional – Universidade do Oeste Paulista**. Presidente Prudente-SP, 2016.

FABBRI, D.; MINELLA, M.; MAURINO, V.; MINERO, C.; VIONE, D. A model assessment of the importance of direct photolysis in the photo-fate of cephalosporins in surface waters: Possible formation of toxic intermediates. **Chemosphere**, v. 134, p. 452-458, 2015.

FARRÉ, M.; FERNADEZ, J.; PAEZ, M.; GRANADA, L.; BARBA, L.; GUTIERREZ, H. M.; PULGARIN, C.; BARCELÓ, D.; Analysis and toxicity of methomyl and ametryn after biodegradation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, p. 704-709.

FOOD AND AGRICULTURA ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). Pesticides Indicators. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/EP/visualize>> Acesso em: 20 março, 2021.

FELIPPE, T. C.; BREHM, F. A.; MIZUKAWA, A.; AZEVEDO, J. C. R. Contaminantes emergentes no rio Barigui – Curitiba (PR). **10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**. Porto Alegre, 2016.

FERNANDES, C. L. F.; VOLCÃO, L. M.; RAMIRES, P. F.; MOURA, R. R.; JÚNIOR, F. M. F. S. Distribution of pesticides in agricultural and urban soils of Brazil: a critical review. **Environental Science Processes Impacts**, v.22, p. 256-270, 2020.

FERNANDES, V. A.; SILVA, L. F.; MESQUITA, T. R. R.; CAPETTINI, L. S. A.; RODRIGUES, A. L. P.; SANTOS, S. L. Uso de pesticidas na agricultura - análise da prática na cidade de Ibitiré/MG. **Scientia Plena**, v. 8, n. 3, p.1-6, 2012.

FIORESI, V. S.; VIEIRA, B. C. R.; CAMPOS, J. M. S.; SOUZA, T. S. Cytogenotoxic activity of the pesticides imidacloprid and iprodione on *Allium cepa* root meristem. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 28066–28076, 2020.

FURLONG, J. P.; MARTIRE, D. O.; GONZALES, M. C Reactivity of neonicotinoid insecticides with carbonate radicals. **Water Research**, v. 46, p. 3479-3489, 2012.

GADELHA, F. J. S.; DOMINGOS, M. S. C.; SILVA, M. L. L.; MACEDO, R. E. F.; SOUZA, G. C.; NESS, R. L. Verificação da Presença de Nitrito em Águas de Consumo Humano da Comunidade de Várzea do Cobra em Limoeiro do Norte– Ce. **REUNIÃO ANUAL DA SBPC**, v. 57, 2005.

GALVÃO, Luciana Suarez. A Cidade e Suas Chuvas. **Boletim Informações Fipe**, São Paulo, p. 52-55, 25 fev. 2020.

GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147-156, 2015.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; VAN DER PLOEG, M.; VAN DE ZEE, S. E. A. T. M.; RITSEMA, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n.1, p. 57-65, 2015.

GILSON, I. K.; ROCHA, L. G.; SILVA, M. R. V.; WAMMES, S. W.; LEITE, G. S.; WLTER, T. Agrotóxicos liberados nos anos de 2019 - 2020: Uma discussão sobre a uso e a classificação toxicológica. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 49168 – 49479, 2020.

GOOGLE EARTH. Disponível em <https://earth.google.com/web/>. Acesso em abril, 2021.

GRISOLIA C K. Agrotóxicos: mutações, câncer e reprodução. Brasília: **Editora Universidade de Brasília**, p. 392, 2005.

GUO, J.; SHI, R.; CAO, Y.; LUAN, Y.; ZHOU, Y.; GAO, Y.; TIAN, Y. Genotoxic effects of imidacloprid in human lymphoblastoid TK6 cells. **Drug and Chemical Toxicology**, v. 43, p. 208-212, 2018.

GUO, L.; DAI, Z.; GUO, J.; YANG, W.; GE, F.; DAI, Y. Oligotrophic bacterium *Hymenobacter latericoloratus* CGMCC 16346 degrades the neonicotinoid imidacloprid in surface water. **AMB Express**, v. 10, n. 7, p.1-3, 2020.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science & Technology**, v. 11, n. 7, p. 714-719, 1977.

HOUTMAN, C. J. Emerging contaminants in surface waters and their relevance of the production of drinking water in Europe. **Journal of Integrative Environmental Sciences**, v. 7, n. 4, p. 271-295, 2010.

IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: < [https://www.ibama.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=594&Itemid=54](https://www.ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594&Itemid=54)>. Acesso em: 20 março 2021.

INVESTE – Agência Paulista de Promoção de investimento e Competitividade. **Setores de negócios, Cana-de-açúcar**. Disponível em <https://www.investe.sp.gov.br/setores-de-negocios/agronegocios/cana-de-acucar/>. Acesso em Julho, 2020.

KLANOVICZ, N.; CAMARGO, A. F.; STEFANSKI, F. S.; ZANIVAN, J.; SCAPINI, T.; POLLON, R.; WARKEN, A.; PALIGA, L.; PRECZESKI, K. P.; RIBEIRO, A. A. G. A.; BUFFON-GARDA, J.; FONGARO, G.; TREICHEL, H. Advanced oxidation processes applied for color removal of textile effluent using a home-made peroxidase from rice bran. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, V.43, P. 261-271, 2019.

KEGLEY, S. E; HILL, B. R; ORME, S.; CHOI, A. H. **PAN Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America (Oakland, CA)**. Disponível em: < <http://www.pesticideinfo.org>>. Acesso em 26 maio, 2021.

KENNEDY, K.; SCHROEDER, T.; SHAW, M.; HAYNED, D.; LEWIS, S.; BENTLEY, C.; PAXMAN, C.; CARTER, S.; BRANDO, V. E.; BARTKOW, M.; HEARN, L.; MUELLER, J. E. Long term monitoring of photosystem II herbicides – Correlation with remotely sensed freshwater extent to monitor changes in the quality of water entering the Great Barrier Reef, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 65, p. 292-305, 2012.

KHATRI, N; TYAGI, S. Influence of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas. **Frontiers in Life Science**, v. 8, n. 1, p. 23-39, 2015.

KIM, S.; LEE, H.; PARK, Y. Perinatal exposure to low-dose imidacloprid causes ADHD-like symptoms: Evidences from an invertebrate model study. **Food and Chemical Toxicology**, v. 110, p. 402-407, 2017.

KOHN, T.; MATTLE, M. J.; MINELLA, M.; VIONE, D. A modeling approach to estimate the solar disinfection of viral indicator organisms in waste stabilization ponds and surface waters. **Water Research**, v. 88, p. 912-922, 2016.

KONSTANTINOOU, I. K.; ZARKADIS, A. K.; ALBANIS T. A. Photodegradation of Selected Herbicides in Various Natural Waters and Soils under Environmental Conditions. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, n.1, p.121-130, 2001.

KURWADKAR, S.; EVANS, A.; DEWINNER, D.; WHITE, P.; MITCHELLI, F. Modeling photodegradation kinetics of three systemic neonicotinoids – dinotefuran, imidacloprid and thiamethoxam – in aqueous and soil environment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 7, p. 1718-1726, 2016.

LALONDE, B.; GARRON, C. Temporal and spatial analysis of surface water pesticide occurrences in the maritime region of Canada. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 79, n. 1, p.12-22, 2020.

LAM, M. W.; TANTUCO K.; MABURY A. 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.

LASTRE-ACOSTA, A. M.; CRISTOFOLI, B. S.; PARIZI, M. P. S.; NASCIMENTO, C. A. O. do; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photochemical persistence of sulfa drugs in aqueous medium: kinetic study and mathematical simulations. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 23887-23985, 2021.

LASTRE-ACOSTA, A. M. L.; BARBERATO, B.; PARIZI, M. P.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Direct and indirect photolysis of the antibiotic enoxacin: kinetics of oxidation by reactive photo-induced species and simulations. **Environmental Science and Pollution Research**, v.26, n.5, p. 4337-4347, 2018.

LEE, C.; HAMM, S.; CHEONG, J.; KIM, K.; YOON, H.; KIM, M.; KIM, J. Contribution of nitrate-nitrogen concentration in groundwater to streamwater in an agricultural head watershed. **Environmental Research**, v.184, n.109131, 2020.

LESTER, Y.; SHARPLESS, C. M.; MAMANE, H.; LINDEN, K. G. Production of photo-oxidants by dissolved organic matter during uv water treatment. **Environmental Science Technology**, v. 47, p. 11726-11733, 2013.

LEME, D. M; MARIN-MORALES, M. A. Allium cepa test in environmental monitoring: a review on its application. **Mutation Research**, v. 682, p. 71-81, 2009.

LIMA, R.; FEITOSA, L. O.; GRILLO, R.; PEREIRA, A. E. S.; FRACETO, L. F. Evaluation of the Genotoxicity of Polymeric Microparticles Containing Ametryn Herbicide. **Journal of Environmental Science and Engineering**, v.1, p. 553-565, 2012.

LI, X.; CHEN, J.; HE, X.; WANG, Z.; WU, D.; ZHENG, X.; WANG, B. Simultaneous determination of neonicotinoids and fipronil and its metabolites in environmental water from coastal bay using disk-based solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 234, p. 224-231, 2019.

LIMA, J. O. G.; LOPES, F. C. C.; LIMA, J. R. Hidroquímica do carbonato e bicarbonato: efeito na qualidade de águas subterrâneas em Crateús, Ceará, Brasil. **Revista Ambiente Água**, v. 9, n. 3, p. 540-549, 2014.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde Debate**, v. 42, n. 117, p. 518-534, 2018.

LU, Z.; CHALLIS, J. K.; WONG, C. S. Quantum yields for direct photolysis of neonicotinoid insecticides in water: implications for exposure to nontarget aquatic organisms. **Environment Science Technology Letters**, v. 2, p. 188-192, 2015.

MACHADO, C. S.; ALVEZ, R. I. S.; FREGONESI, B. M.; TONANI, K. A. A.; MARTINIS, B. S.; SIERRA, J.; NADAL, M.; DOMINGO, SEGURA-MUÑOZ, S. Chemical contamination of water and sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. **Procedia Engineering**, v. 16, p. 230-237, 2016.

MAFFE, F.; BUSTAMANTE, I. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. **Science of the Total Environment**, v. 481, p. 280-295, 2014.

MARCHETTI, G.; MINELLA, M.; MAURINO, V.; MINEIRO, C.; VIONE, D. Photochemical transformation of atrazine and formation of photointermediates under conditions relevant to sunlit surface waters: Laboratory measures and modelling. **Water Research**, n.47, p.6211-6222, 2013

MARCHISON, A.; MINELLA, M.; MAURINO, V.; MINEIRO, C.; VIONE, D. Photogeneration of reactive transient species upon irradiation of natural water samples: Formation quantum yields in different spectral intervals, and implications for the photochemistry of surface waters. **Water Research**, v.73, n.15, p. 145-156, 2015.

MATHON, B.; COQUERY, M.; MIÈGE, C.; VANDYCKE, A.; CHOUBERT, J. M. Influence of water depth and season on the photodegradation of micropollutants in a free-water surface constructed wetland receiving treated wastewater. **Chemosphere**, v.235, p. 260-270, 2019.

MCNEILL, K.; CANONICA, S. Triplet state dissolved organic matter in aquatic

photochemistry: reaction mechanisms, substrate scope, and photophysical properties. **Environment Science: Processes Impacts**, v. 18, p. 1381 - 1399, 2016.

MELO, R. F. de; BRITO, L. T. de L.; GIONGO, V.; ANGELOTTI, F.; MIGUEL, A. A. Pesticidas e seus impactos no ambiente. Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro. **Petrolina: Embrapa Semiárido**, cap. 4, p. 101-136, 2010.

MIRANDA, J. M. G.; GONZÁLEZ, C. G.; BRAVO, E. J. B.; CHÁVEZ, G. M.; BECERRIL, E. L.; RODRÍGUEZ, R. V. Occurrence of emerging contaminants in environmental surface waters and their analytical methodology – a review. **Water Supply**, v. 19, n. 7, p. 1871-1883, 2019.

MITCHELL, C; BRODIE, J.; WHITE, I. Sediments, nutrients and pesticide residues in event flow conditions in streams of the Mackay Whitsunday Region, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, p. 23-36, 2005.

MOHAMED, F.; GAWARAMMANA, I.; ROBERTSON, T. A.; ROBERTS, M. S., PALANGASINGHE, C., ZAWAHIR, S.; ROBERTS, D. M. Acute Human Self-Poisoning with Imidacloprid Compound: A Neonicotinoid Insecticide. **PLoS ONE**, v. 4, n. e5127, 2009.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. A model assessment of the occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, n. 5, p. 803-814, 2009.

MONTAGNER, C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M. A.; PESCARA, I. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 3, p. 614-632, 2019.

MONTEIRO, R. T. R.; ARMAS, E. D.; QUEIROZ, S. C. N. Lixiviação e contaminação das águas do rio Corumbataí por herbicidas. Congresso brasileiro da ciência das plantas daninhas, 26.; congreso de la asociación latino-americana de malezas, 18. **A Ciência das Plantas Daninhas na Sustentabilidade dos Sistemas Agrícolas**, p. 181-192, 2008.

MONTEIRO, R. T. R.; SILVA, G. H.; MESSIAS, T. G.; QUEIROZ, S. C. N.; ASSALIN, M. R.; CASSOLI, D. R.; ALVEZ, C. H. R.; FERREIRA, A. C.; BRAISE, C. Chemical and ecotoxicological assessments of water samples before and after being processed by a Water Treatment Plant. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n. 1, p. 6-18, 2014.

MOREIRA, A. A. G.; LIMA-NETO, P.; CAETANO, E. W. S.; BARROSO-NETO, I. L.; FREIRA, V. N. The vibrational properties of the bee-killer imidacloprid insecticide: A molecular description. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 185, p. 245-255, 2017.

MOSTAFA, S.; ROSARIO-ORTIZ, F. L. Singlet oxygen formation from wastewater organic matter. **Environmental Science Technology**, v. 47, p. 8179-8186, 2013.

MOZA, P. N.; HUSTER, K.; FEICHT, E.; KETTRUP, A. Photolysis of imidacloprid in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 36, n. 3, p. 497-502, 1998.

NASCIMENTO, L.; MELNYK, A. A química dos pesticidas no meio ambiente e na saúde. **Revista Mangaio Acadêmico**, v. 1, n. 1, p. 54- 61, 2016.

NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 69-79, 2009.

NETO, R. M.; NOCKO, H. R.; OSTRENSKY, A. Environmental characterization and impacts of fish farming in the cascade reservoirs of the Paranapanema River, Brazil. **Aquaculture Environment Interactions**, v. 6, p. 255-272, 2015.

OLIVEIRA, N. O., MOI, G. P., ATANAKA-SANTOS, M., SILVA, A. M. C., PIGNATI, W. A. Malformações congênitas em municípios de grande utilização de agrotóxico em Mato Grosso, Brasil. **Ciência e Saúde Coletiva**, v.19, p. 4123-4130, 2014.

OLIVEIRA, T. G.; FAVARETO, A. P. A.; ANTUNES, P. A. Agrotóxicos: Levantamento dos mais utilizados no Oeste Paulista e seus efeitos como desreguladores endócrinos. **IX Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, n. 11, pp. 375-390, 2013.

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

PALADINO, J. R.; KORKES, F.; GLINA, S. Torção testicular e diferenças climáticas nas macrorregiões do estado de São Paulo, Brasil. **Einstein**, v. 19; p.1-8, 2021.

PALM, W. U.; ZETZSCH, C. Investigation of the Photochemistry and Quantum Yields of Triazines Using Polychromatic Irradiation and UV-Spectroscopy as Analytical Tool. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 65, p. 313–329, 1996.

PALMA, D.; ARBID, Y.; SLEIMAN, M.; SAINTE-CLAIRE, P.; RICHARD, C. New route to toxic nitro and nitroso products upon irradiation of micropollutant mixtures containing imidacloprid: role of NO<sub>x</sub> and effect of natural organic matter. **Environment Science Technology**, v. 54, p. 3325-3333, 2020.

PARIZI, M. P. S.; ACOSTA, A. M. L.; ISHIKI, H. M.; ROSSI, R. C.; MAFRA, R. C.; TEIXEIRA, A. C. S. Environmental photochemical fate and UVC degradation of sodium levothyroxine in aqueous medium. **Environment Science and Pollution Research**, v. 26, p. 4393-4403, 2018.

PARSONS, S. (Ed.) **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2005.

PENA, A.; RODRIQUEZ-LIEBANA, J. A.; MINGORANCE, M. D. Persistence of two neonicotinoid insecticides in wastewater, and in aqueous solutions of surfactants and dissolved organic matter. **Chemosphere**, v. 84, p. 464-470, 2011.

PERES, F.; MOREIRA, J.C.; DUBOIS, G.S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. *In*: PRESES, F.; MOREIRA, J. **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, v. 21, n.1, p. 21-41, 2003.

PIAZZA, G. A.; GOULART, J. A. G., KAUFMANN, V. Caracterização espaço-temporal da qualidade das águas superficiais dos mananciais de abastecimento de Blumenau/SC. **REGA**, v. 14, e. 8, p. 1-13, 2017.

PIRITOBA, A. R. A.; RIBEIRO, H. M. C.; MORALES, G. P.; GOLÇALVEZ, W. G. Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena, PA, Brasil. **Revista Ambiente e Água**, v. 12, n. 3, 2017.

PUBCHEM. **National Institutes of Health (NIH)**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>> Acesso em: 05 abril. 2020.

QI, S.; WANG, D.; LIZHEN, Z.; TENG, M.; WANG, C.; XUE, X.; WU, L. Neonicotinoid insecticides imidacloprid, guadipyr, and cycloxaprid induce acute oxidative stress in *Daphnia magna*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 352-358, 2018.

REBELO, S. I.; MELO, A.; COIMBRA, R.; AZENHA, M. E.; PEREIRA, M. M.; BURROWS, H. D.; SAKAKHA, M. Photodegradation of atrazine and ametryn with visible light using water soluble porphyrins as sensitizers. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, p. 29-33, 2007.

REINDL, A. R.; FALKOWSKA, L.; GRAJEWSKA, A. G. Chlorinated herbicides in fish, birds and mammals in the Baltic Sea. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 226, n. 276, 2015.

REGO, A. P. J. Avaliação da atividade microbiana em solo com o herbicida ametrina e adição de biofertilizante. **Dissertação (Mestrado – Tecnologia e Inovação) – Faculdade de Tecnologia**, Universidade Estadual de Campinas, 2013.

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

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROCHA, P. C.; ARAÚJO, R. R.; RIZK, M. C. Exposição da rede de drenagem a agrotóxicos e conectividade hidrodinâmica, região pontal do paranapanema, são paulo, brasil. **Revista Equador**, v.9, n.1, 2020.

ROCHA, A. A.; MONTEIRO, S. H.; ANDRADE, G. C. R. M.; VILCA, F. Z.; TORNISIELO, V. L. Monitoring of pesticide residues in surface and subsurface water, sediments, and fish in center-pivot irrigation areas. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 11, p. 2269-2278, 2015.

RODRIGUES, G. S. Pesticide mutagenesis. In D. Pimentel (Ed.), *Encyclopedia of pest management*, p. 595–597. **New York: Marcel Dekker**, 2002.

RODRÍGUEZ, Y. A. Potencial tóxico e genotóxico do inseticida imidacloprido em organismos não alvos. **Tese (Doutorado em Biologia Celular e Molecular) – Instituto de Biociências - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campinas, 2016.**

RODRÍGUEZ, Y. A.; CHRISTOFOLETTI, C. A.; PEDRO, J.; BUENO, O. C.; MALASPINA, O.; FERREIRA, R. A. C.; FONTANETTI, C. S. *Allium cepa* and *Tradescantia pallida* bioassays to evaluate effects of the insecticide imidacloprid. **Chemosphere**, v. 120, p. 438 – 442, 2015.

ROMAGNOLI, I.; MANZIONE, R. L. Mapeamento da vulnerabilidade e riscos de contaminação das águas subterrâneas na região do pontal do paranapanema (UGRHI-22). **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v.12, n.3, 2018;

SAMPAIO, E. V.; ROCHA, O.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; TUNSIDI, J. G. Composition and abundance of zooplankton in the limnetic zone of seven reservoirs of the Paranapanema river, brazil. **Brazilian Journal Biology**, v. 62, n. 3, p. 525-545, 2002.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 53-58, 2003.

SANTOS, R. P.; TERRA, R. V.; JUNIOR, R. R. A. Avaliação do efeito sazonal na qualidade das águas superficiais do rio Jucu, Espírito Santo, Sudeste do Brasil. **Sociedade Natureza**, v. 30; n. 3; p. 127-143; 2018.

SANTOS, T.; CANCIAN, G.; NEODINI, D. N. R.; MANO, D. R. S.; CAPUCHO, C.; PREDES, F. S.; BARBIERI, R.; OLIVEIRA, C. A.; PIGOSO, A. A.; DOLDER, H.; SEVERI-AGUIAR, G. D. C. Toxicological evaluation of ametryn effects in Wistar rats. **Experimental and Toxicologic Pathology**, v. 67, n. 10, p. 525-532, 2015.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 1-7, 2014.

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

SERRA, L. S.; MENDES, M. R. F.; SOARES, M. V. A.; MONTEIRO, I. P. Revolução Verde: reflexões acerca de questões dos agrotóxicos. **Revista do CEDS da UNDB**, v.1 n. 4, p. 2-25, 2016.

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

SILVA, M. P.; MOSTAFA, S.; MCKAY, G.; ROSARIO-ORTIZ, F. L.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photochemical fate of amicarbazone in aqueous media: laboratory measurement and simulations. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 8, p. 730-740, 2015.

SINKKONEN, S.; PAASIVIRTA, J. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. **Chemosphere**. v. 40, p. 943-949. 2000.

STARNER, K.; GOH, K. S. Detections of the Neonicotinoid Insecticide Imidacloprid in Surface Waters of Three Agricultural Regions of California, USA, 2010–2011. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, p. 316-321, 2012.

SOUZA, L. D.; SILVA, A. G. Influência do uso de imidacloprido na qualidade das águas e sedimentos da micro-bacia do Rio do Carmo. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 240-250 2016.

SOUZA, C. P.; GUEDES, T. A.; FONTANETTI, C. S. Evaluation of herbicides action on plant bioindicators by genetic biomarkers: a review. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 694, 2016.

SPOSITO, J. C. V., MONTAGNER, C. C., CASADO, M., NAVARRO-MARTÍN, L., JUT SOLÓRZANO, J. C., PIÑA, B., & GRISOLIA, A. B. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, v. 209, p. 696-704, 2018.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Material**, v. 372, p. 17-36, 2019.

STARNER, K.; GOH, K. S. Detections of the neonicotinoid insecticide imidacloprid in surface waters of three agricultural regions of California, USA, 2010-2011. **Bull Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, p. 316-321, 2012.

TARLEY, C. R. T.; SEGATELLI, M. G.; CASARIN, J.; FONSECA, R. J. New sorbents based on poly (methacrylic acid-TRIM) and poly(vinylimidazole-TRIM) for simultaneous preconcentration of herbicides in water samples with posterior determination by HPLC-DAD. **RSC advances**, v. 7, p. 37959-37966, 2017.

TERRA, F. H. B.; PELAEZ, V. M. A evolução da indústria de agrotóxicos no Brasil de 2001 a 2007: A expansão da agricultura e as modificações na lei de agrotóxicos. **XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural**, 2008.

TIŠLER, T.; JEMEC, A.; MOZETIC, B.; TREBŠE, P. Hazard identification of imidacloprid to aquatic environment. **Chemosphere**, v. 76, p. 907-914, 2009.

TODEY, S. A.; FALLON, A. M.; ARNOLD, W. A. Neonicotinoid insecticide hydrolysis and photolysis: rates and residual toxicity. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 2797-2809, 2018.

TORRENTS, A.; ANDERSON, B. G.; BILBOULIAN, S.; JOHNSON, W. E.; HAPEMAN, C. J. Atrazine photolysis: mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxy radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake Bay. **Environmental Science e Technology**, v. 31, p. 1476-148, 1997.

UNICADATA – União da indústria de cana-de-açúcar. **Acompanhamento quinzenal da safra na região Centro-sul posição até 01/07/2020**. Disponível em <http://unicadata.com.br/listagem.php?idMn=63>. Acesso em: 13 julho, 2020.

USGS. **Pesticides in stream sediment and aquatic biota – Current understanding of distribution and major influences.** 2010 Disponível em: <<https://water.usgs.gov/nawqa/pnsp/pubs/fs09200/fs09200.pdf>> Acesso em: 15 abril, 2020.

USDA – US Departamento of Agricultura. **ARS Pesticide Properties.** 2006. Disponível em: <<https://www.ars.usda.gov/ARSPublicFiles/00000000/DatabaseFiles/PesticidePropertiesDatabase/IndividualPesticideFiles/AMETRYN.TXT>> Acesso em: 26 maio, 2022.

VAN DIJK, T. C.; VAN STAALDUINEN, A. V.; VAN DER SLUIJ, J. P. Macro invertebrate decline in surface water polluted with imidacloprid. **PLoS ONE**, v. 8, p. 1-10, 2013.

VIONE, D. A Critical View of the Application of the APEX Software (Aqueous Photochemistry of Environmentally-Occurring Xenobiotics) to Predict Photoreaction Kinetics in Surface Freshwaters. **Molecules**, v. 25, n. 1, p. 9, 2020.

VIONE, D.; SCOZZARO, A. Photochemistry of Surface Fresh Waters in the Framework of Climate Change. **Environmental Science & Technology**, v. 53, p. 7945-7963, 2019.

VIONE, D.; ENCINAS, A.; FABBRI, D.; CALZA, P. A model assessment of the potential of river water to induce the photochemical attenuation of pharmaceuticals downstream of a wastewater treatment plant (Guadiana River, Badajoz, Spain). **Chemosphere**, v. 198, p. 473-481, 2018.

VIONE, D.; CALZA, P.; GALLI, F.; FABBRI, D.; SANTORO, V.; MADENA, C. The role of direct photolysis and indirect photochemistry in the environmental fate of ethylhexyl methoxy cinnamate (EHMC) in surface waters. **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 58-58, 2015.

VIONE, D. A test of the potentialities of the APEX software (Aqueous Photochemistry of Environmentally occurring Xenobiotics). Modelling the photochemical persistence of the herbicide cycloxydim in surface waters, based on literature kinetic data. **Chemosphere**, v. 99, p. 272-275, 2014.

VIONE, D.; DAS, R.; RUBERTELLI, F.; MAURINO, V.; MINERO, C.; BARBATI, S.; CHIRON, S. 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.

WANG, Y.; FAN, L.; CROSBIE, N.; RODDICK, F. A. Photodegradation of emerging contaminants in a sunlit wastewater lagoon, seasonal measurements, environmental impacts and modelling. **Environmental Science Water Research & Technology**. <https://doi.org/10.1039/d0ew00527d>, 2020

WANG, X.; JI, R.; ZHANG, Y.; YANG, Y.; FU, C.; YANG, D. Research on characterization and modeling for ultraviolet degradation of imidacloprid based on absorbance change. **Optik**, v. 154, p. 315-319, 2018.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2009**. Disponível em: <[https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44271/9789241547963\\_eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44271/9789241547963_eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y)> Acesso em: 10 abril, 2020.

WU, B.; ARNOLD, W. A.; MA, L. Photolysis of atrazine: Role of triplet dissolved organic matter and limitations of sensitizers and quenchers. **Water Research**, v.190, n.116659, 2021.

XU, B.; GAO, N.; CHENG, H.; HU, C.; XIA, S.; SUN, X.; WANG, X.; YANG, S. Ametryn degradation by aqueous chlorine: Kinetics and reaction influences. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, ed. 1-3, p. 586-592, 2009.

YAN, S.; SUBRAMANIAN, S. B.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLI, R. Y.; ZHANG, T. C. Emerging contaminants of environmental concern: source, transport, fate and treatment. **Practice Periodical Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Manage**, v.14, n. 1, p. 2-20, 2010.

YAN, S; SONG, W. Photo-transformation of pharmaceutically active compounds in the aqueous environment: a review. **Environmental Science, Processes & Impacts**, v.16, p. 697-720, 2014.

YING, G.; KOOKANA, R. S. Simultaneous determination of imidacloprid, thiacloprid, and thiamethoxam in soil and water by high-performance liquid chromatography with diode-array detection. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 39, n. 5-6, p. 737-746, 2004.

ZAROR, C.; SEGURA, C.; MANSILLA, H.; MONDOCA, M. A.; GONZALEZ, P. Kinetic study of Imidacloprid removal by advanced oxidation based on photo-Fenton process. **Environmental Technology**, v. 31, n. 13, p. 1411-1416, 2010.

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

ZHANG, P.; SHAO, Y.; XU, X.; HUANG, P.; SUN, H. Phototransformation of biochar-derived dissolved organic matter and the effects on photodegradation of imidacloprid in aqueous solution under ultraviolet light. **Science of the Total Environment**, v. 724, 137913, 2020.

ZHENG, W.; LIU, W. Kinetics and mechanism of the hydrolysis of imidacloprid. **Journal of Pesticide Science**, v. 55, p. 482-485, 1999.

## APÊNDICE A – Detalhamento e considerações do modelo cinético APEX

### CONSIDERAÇÕES:

- Os tempos de meia-vida são calculados em função da radiação medida em um dia ensolarado de verão, correspondendo à latitude média 45° (45, 1°N 7, 7°L), sendo consideradas 10 horas contínuas de irradiação a 22 W m<sup>-2</sup> de irradiância;
- As concentrações dos poluentes enquanto em águas superficiais é normalmente baixa, por esse motivo o modelo considera a cinética de fotoreação independente da concentração. Por conta disso, o APEX usa uma concentração padrão  $[P]_0 = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , que é baixa o suficiente para atender ao requisito acima;
  - Radicais hidroxila (HO•): É considerada a geração por meio da irradiação de nitrito e nitrato e da CDOM e seu sequestro pela CDOM, bicarbonato, carbonato, brometo e, de maneira menos significativa, o sequestro por nitrito;
  - Oxigênio singlete (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>): Formação como consequência da irradiação de CDOM e seu sequestro por meio também da CDOM e dos radicais carbonato. É considerada também a desativação térmica de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> por meio de colisões com moléculas do solvente;
  - Estado tripleto da matéria orgânica cromofórica dissolvida (<sup>3</sup>CDOM\*): A formação advém da irradiação de CDOM e o consumo pelo decaimento de pseudo primeira-ordem, determinado considerando um sistema aquoso aerado; é possível também sofrer desativação térmica ou pelas reações com oxigênio.

### DETALHAMENTO

A Lei de Lambert-Beer permite avaliar a competição por fótons entre as diferentes espécies absorvedoras de luz solar presentes em águas superficiais (por exemplo, nitrito, nitrato e CDOM, além dos compostos-alvo em estudo). Existe uma relação exponencial entre a absorvância de uma solução ( $A_{tot}(\lambda)$ ) e a energia radiante absorvida ( $p_{\alpha}^{tot}(\lambda)$ ), dada pelas Equações 1A e 2A.

$$p_{\alpha}^{tot}(\lambda) = p^0(\lambda)(1 - 10^{-A_{tot}(\lambda)}) \quad (1A)$$

$$A_{tot}(\lambda) = 100A_1(\lambda)d \quad (2A)$$

Em que  $p^0(\lambda)$  é a irradiância fotônica solar por unidade de tempo ( $\text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) e  $A_1(\lambda)$  é a absorvância específica da solução aquosa ( $\text{cm}^{-1}$ ). Para qualquer soluto  $i$  é possível determinar a razão entre a energia radiante absorvida pelo mesmo  $p_\alpha^i(\lambda)$  e a  $p_\alpha^{\text{tot}}(\lambda)$ , conforme a Equação 3A:

$$p_\alpha^i(\lambda) = \frac{A_i(\lambda)}{A_{\text{tot}}(\lambda)} p^0(\lambda) (1 - 10^{-A_{\text{tot}}(\lambda)}) \quad (3A)$$

O cálculo da taxa de formação de alguma das espécies reativas ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $^1\text{O}_2$ ,  $^3\text{CDOM}^*$ )  $j$ , partindo da absorção de fótons pela espécie  $i$ , exige o conhecimento do rendimento quântico ( $\Phi_{i,j}(\lambda)$ ). Quando o rendimento quântico por comprimento de onda  $\lambda$  é conhecido, a taxa de formação de  $j$  a partir de  $i$  poder ser calculada pela equação 4A:

$$r_{i,j} = \int \Phi_{j,i}(\lambda) p_\alpha^i(\lambda) d(\lambda) \quad (4A)$$

O conhecimento da taxa de formação da espécie reativa (RPS)  $j$  permite que seja feita o cálculo do valor da sua concentração no estado estacionário,  $[j]$ . Esta concentração  $[j]$  é uma média para todo o volume considerado, simplificação que pode ser feita pois o modelo se aplica a água superficiais, como rio e lagos, onde a composição química varia de forma pouco significativa com a profundidade. No caso dos radicais hidroxila  $\text{HO}^\bullet$  a concentração no estado estacionário  $[\text{HO}^\bullet]$  é expressa pela equação 6A:

$$[\text{HO}^\bullet] = \frac{[r_{\text{OH},\text{NO}_3^-} + r_{\text{OH},\text{NO}_2^-} + r_{\text{oh},\text{CDOM}}]}{\sum k_{Si}[S_i]} \quad (5A)$$

A contribuição das espécies  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{CDOM}$  é considerada na geração de  $\text{HO}^\bullet$  ( $r_{\text{OH},\text{NO}_3^-}$ ,  $r_{\text{OH},\text{NO}_2^-}$ ,  $r_{\text{oh},\text{CDOM}}$ ) e  $k_{Si}$  é a constante de segunda ordem de reação entre  $\text{HO}^\bullet$  e as espécies sequestradoras do radical, isto é,  $\text{DOM}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{NO}_2^-$ .

Já a cinética de degradação de um poluente  $P$  pelas espécies reativas  $j$  é expressa por uma constante de pseudo primeira-ordem, isto é,  $k'_{P,j} = k_{P,j}[j]$ , em que  $k_{P,j}$  é a constante de segunda ordem de reação do poluente com a RPS  $j$ . Essa que é um dado de entrada do modelo cinético APEX. A degradação do poluente por todas as RPS presentes no meio considerado é expressa pela somatória das  $k_{P,j}$  multiplicada pelas concentrações das RPS (Equação 6A):

$$k'_{P,j} = \sum k_{P,j}[J] \quad (6A)$$

Por sua vez, a taxa de degradação do poluente pela fotólise direta é descrita pela Equação 7A:

$$r_p = \int \Phi_{fd}(\lambda) p_{\alpha}^p(\lambda) d(\lambda) \quad (7A)$$

Em que  $\Phi_{fd}(\lambda)$  é o rendimento quântico da fotólise direta do poluente  $P$  e  $p_{\alpha}^p(\lambda)$  corresponde à absorção de fótons por  $P$ . Dessa forma, a constante cinética de pseudo primeira ordem da degradação fotoinduzida de  $P$  é expressa pela Equação 8A:

$$k_{P,fd} = r_p [P]^{-1} \quad (8A)$$

Após a obtenção de  $k'_{P,j}$  e  $k_{P,fd}$ , o modelo por fim calcula o tempo de meia-vida do poluente pelas Equações 9A e 10A:

$$k_p = k'_{P,j} + k_{P,fd} \quad (9A)$$

$$t_{1/2} = \ln 2 k_p^{-1} \quad (10A)$$



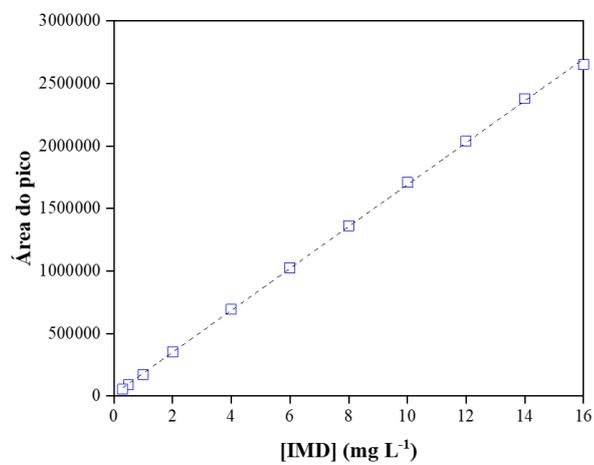
**APÊNDICE B – Curvas de calibração cromatográfica**

Figura A1 - Curvas de calibração em HPLC obtida para o IMD.

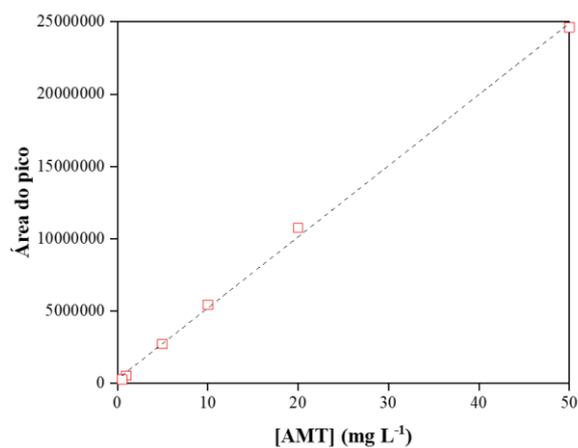


Figura A2 - Curvas de calibração em HPLC obtida para a AMT.

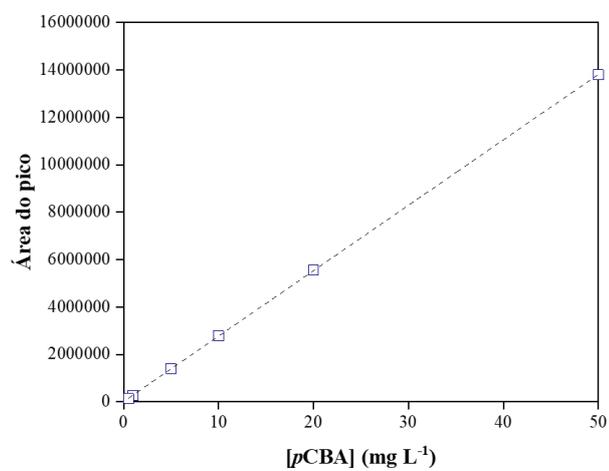


Figura A3 - Curvas de calibração em HPLC obtida para do pCBA.

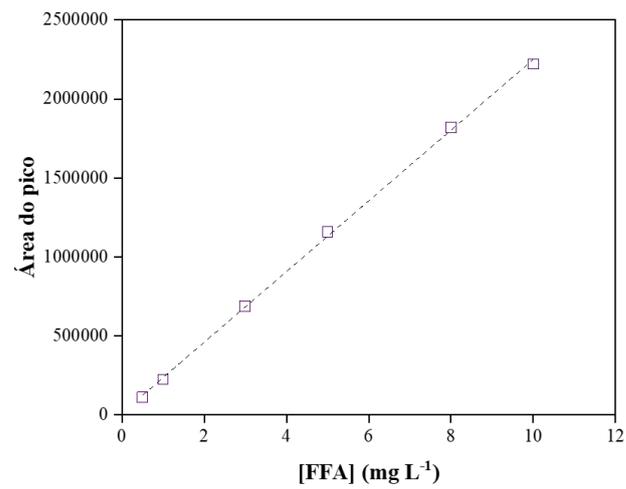


Figura A4 - Curvas de calibração em HPLC obtida para do FFA.

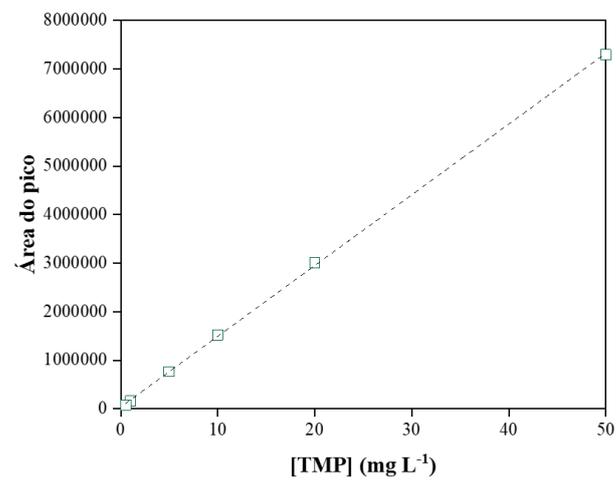


Figura A5 - Curvas de calibração em HPLC obtida para do TMP.