

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMON BORGES CORDEIRO

DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA INDAZIFLAM EM SUA FORMA COMERCIAL
(ALION 500 Sc) VIA H_2O_2 -UV: AVALIAÇÃO DO PROCESSO E COMPORTAMENTO
DINÂMICO DA FITOXICIDADE DAS ÁGUAS MODELOS

RECIFE

2018

RAMON BORGES CORDEIRO

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA INDAZIFLAM EM SUA FORMA COMERCIAL
(ALION 500 Sc) VIA H₂O₂-UV: AVALIAÇÃO DO PROCESSO E COMPORTAMENTO
DINÂMICO DA FITOXICIDADE DAS ÁGUAS MODELOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento dos processos químicos e bioquímicos
Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental
Orientadora: Prof.^a Dra. Sandra Maria Sarmiento;
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

C794d

Cordeiro, Ramon Borges.

Degradação do herbicida Indaziflan em sua forma comercial (ALION 500 Sc) via H₂O₂-UV: avaliação do processo e comportamento dinâmico da fitoxidade das águas modelos / Ramon Borges Cordeiro. - 2018.

136 folhas, il., tab., abr., sigl., simb.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Maria Sarmiento.

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Alion 500 Sc. 3. Consumo e custo energéticos.
4. Fitoxidade. 5. Fotólise direta. 6. H₂O₂-UV. 7. Indaziflam puro. I. Sarmiento, Sandra Maria (Orientadora). II. Cavalcanti, Luiz Antônio Pimentel (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-145

RAMON BORGES CORDEIRO

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA INDAZIFLAM EM SUA FORMA COMERCIAL
(ALION 500 Sc) VIA H₂O₂-UV: AVALIAÇÃO DO PROCESSO E COMPORTAMENTO
DINÂMICO DA FITOXICIDADE DAS ÁGUAS MODELOS**

Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 20 de fevereiro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^a. Dr^a. Sandra Maria Sarmiento/DEQ-UFPE
(Orientadora)

Prof. Dr. Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti/BIOCOMBUSTÍVEIS-IFBA
(Coorientador)

Prof^a. Dr^a. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros/DEQ-UFPE
(Examinadora Externa)

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti/DEQ-UFPE
(Examinador Externo)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre me abençoando, a minha família por ser meus alicerce e guia nos momentos difíceis e também nesta etapa vencida na vida, e em especial:

Aos meus pais, Maria de Fátima Borges de Oliveira Cordeiro e Evandro Cordeiro, por terem sido os meus apoios emocional, financeiro e espiritual em cada etapa da vida;

Aos meus irmãos Ravi Borges, Rebeca Borges, Raquel Borges e à Mayara Inês por estarem sempre presente em diversos momentos de minha vida;

À querida orientadora, Prof^a Sandra Maria Sarmiento, não só pelo apoio e ensinamentos acadêmicos incondicionais, mas por se fazer amiga e mãe nos momentos mais difíceis; com ela aprendem-se os verdadeiros significados das palavras compreensão, dedicação e humanidade;

Ao coorientador, Prof^o Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti, não só pelo apoio dado nesses dois anos de mestrado, mas por todo apoio na vida acadêmica, desde o caminhar na graduação, grande exemplo profissional e de produção acadêmica

Aos professores Dr. Mohand Benachour, Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho, Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti e Dr. Deiverson César Silva Sales (UPE) por não hesitarem em emprestar seus equipamentos e conhecimentos quando solicitados;

Aos amigos de laboratórios Dra. Cristiane Moraes, Dra. Lea Zaidan, Nathalia Tavares, Marcos (técnico do laboratório) e Eduardo Camarotti que estiveram presentes em todos os momentos de necessidades, não medindo esforços para a realização deste trabalho;

Aos coordenadores do Laboratório de Processos Catalíticos, Prof. Mohand Benachour e Prof. Nelson Medeiros de Lima Filho, pelos recebimento e acolhimento neste laboratório assim como a todos que compõem a equipe deste laboratório;

Por fim, a BAYER S.A. por gentilmente ter-nos cedido amostra do herbicida Alion 500 Sc, não disponível até então no mercado brasileiro, e a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

O Indaziflam é um novo herbicida (pré-emergente) lançado (2010) nos Estados Unidos (nome comercial: Alion 500 Sc). O Alion 500 Sc foi liberado no Brasil em 2016 para plantações de café e cana-de-açúcar. O IND apresenta toxicidade aguda dos Tipo III (contatos oral e dérmico) e Tipo IV (contato direto nos olhos). Sua exposição crônica afetou o sistema neurológico de animais. O IND é pouco volátil e solúvel em água. Todavia, pode poluir as águas subterrâneas. Este trabalho visou avaliar a degradação do Alion via H₂O₂-UV. Usou-se um fotorreator anular acoplado a um tanque, sendo o sistema operado em reciclo. A lâmpada usada foi a Philips TUV 30W. A concentração de IND foi medida por cromatografia líquida, e a absorvância por espectrofotometria. Os coeficientes molares de absorção dos IND e Alion a 254nm obtidos foram $1,17 \times 10^4 \pm 2,19 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ e $1,13 \times 10^4 \pm 1,16 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$, respectivamente. Os processos de fotólise direta a 254nm (fotólise) e peroxidação são possíveis rotas sinérgica de degradação do IND durante o processo H₂O₂-UV, pois o IND foi degradado por aqueles individualmente. A razão molar ótima para o processo H₂O₂-UV (condição operacional: 8,8 μM, pH 6, 25°C) foi 60 molH₂O₂.molIND⁻¹, levando a valores para parâmetros de eficiência iguais a: $1,30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ (taxa de reação inicial, R^{t→0}), 29,0% (conversão a 5 minutos, X^{5min}) e 11,0 minutos (tempo de meia vida, t^{1/2}). A concentração inicial do IND afetou a eficiência do processo H₂O₂-UV, operado na condição ótima, tendo os valores dos parâmetros R^{t→0}, X^{5min} e t^{1/2} variados nas respectivas faixas: $(0,60-1,25) \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, 34,0-29,0% e 8,7-1,0 minutos. O comportamento dinâmico da fitotoxicidade das águas modelos nos processos H₂O₂-UV, fotólise e peroxidação foi estudado. Usou-se como organismo-teste as sementes de arroz (*Oryza sativa*). As águas modelos do Alion podem ser átoxicas (0,3-5,0 μM), levemente tóxicas (5,0-1,5 μM) e tóxicas (>1,5 μM) às sementes de arroz. Os valores obtidos para CL_{50%} e CE_{50%} foram iguais a 1,9 μM e 8,2 μM, respectivamente. Os subprodutos da degradação do Alion por H₂O₂-UV, fotólise e peroxidação não são mais tóxicos às sementes de arroz que seus precursores (IND e produtos inertes presentes no Alion). A demanda energética (fotoquímica - parâmetro E_{EO}) e o custo foram avaliados (H₂O₂-UV e fotólise). Ambos processos são viáveis energeticamente pois para os valores de E_{EO} foram >10 kWh.m⁻³.ordem⁻¹: a) Fotólise: 2,2-6,6 kWh.m⁻³.ordem⁻¹ (custo: 1,3-3,6 R\$/kWh.m⁻³.ordem⁻¹); H₂O₂-UV: 6,6-5,5 kWh.m⁻³.ordem⁻¹ (1,6-3,2 R\$/kWh.m⁻³.ordem⁻¹). Processos H₂O₂-UV, peroxidação e fotólise foram comparados. A peroxidação é rota de oxidação que se pode desprezar na proposição mecanismo de reação, pois a ordem do valor de R^{t→0} (-9) é duas vezes menor aquela obtida para H₂O₂-UV (-7). No entanto, a fotólise é rota de oxidação importantíssima no processo H₂O₂-UV, pois os valores de R^{t→0} ($0,90 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ e $1,30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$) são de mesma ordem (-7), indicando que quando acresceu-se o meio reacional da fotólise com H₂O₂ (condição ótima), aumentou-se em 44,4% a eficiência do processo e reduziu-se os custos energético e percentual de inibição de germinação em 51,1% e 30,7%, respectivamente, em relação a fotólise.

Palavras-chave: Alion 500 Sc. Consumo e custo energéticos. Fitotoxicidade. Fotólise direta. H₂O₂-UV. Indaziflam puro.

ABSTRACT

Indaziflam (IND) is a new pre-emergent herbicide launched in the USA in 2010 (trade names: Alion 500 Sc). In Brazil, the Alion 500 Sc usage in crops of coffee, sugar-cane and critic fruits, was authorized in 2016. IND acute toxicity was classified as either Type III (oral and skin contact) or Type IV (inhalation or eye-contact). Chronic exposure leads to neurological disturbance in animals. IND is not volatile and its solubility in water is low, but it can contaminate groundwater. The aim of this work is to study the degradation of Alion by H₂O₂-UV. A recycle system, comprised mainly of annular photoreactor and tank, was used. The lamp was a 30 W TUV Phillips. IND concentration was measured by HPLC, and absorbance by spectrophotometry. The IND and Alion 254nm molar absorption coefficients were $1.17 \times 10^4 \pm 2.19 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and $1.13 \times 10^4 \pm 1.16 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectively. The IND was egraded by direct photolysis at 254 nm (photolysis) and peroxidation, suggesting that these processes are, possibly, synergetic oxidation paths during the degradation of IND by H₂O₂-UV. The optimal IND/H₂O₂ molar ration (operation conditions: 8.8 μM, pH6 and 26°C) was 60 molH₂O₂.molIND⁻¹, leading efficiency parameter values of $1.30 \times 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$ (initial reaction rate, R^{t→0}), 29.0% (conversion in 5 minutes, X^{5min}) and 11.0 minutes (half-life time, t^{1/2}). IND initial concentration effected the efficiency of H₂O₂-UV (optimal molar ratio), leading to the values of R^{t→0}, X^{5min} e t^{1/2} to vary on ranges of $(0.60-1.25) \times 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$, (34-29)% and (8.7-11.0) minutes, respectively. The phytotoxicity dynamic behaviour of Alion reaction mixture in H₂O₂-UV, photolysis and peroxidation processes was studied using rice seeds (*Oryza sativa*) as the test-organism. The Alion aqueous solutions were non-toxic (0.3-5.0 μM); slightly toxic (5.0-1.5 μM) and toxic (>1.5 μM) to rice seeds. The CL_{50%} and CE_{50%} values were 1.9 μM and 8.2 μM, respectively. Alion aqueous solution phytotoxicity decreased during H₂O₂-UV and direct photolysis, suggesting that the subproducts formed by these processes were less phytotoxic to rice seeds than was their precursor. Energy demand (photochemical -Figure-of-merit parameter E_{EO}) and costs in both processes (H₂O₂-UV and photolysis) were evaluated. Both processes were energy-efficient, as the values of E_{EO} were smaller than 10 kWh m⁻³order⁻¹: a) Photolysis: 2.2-6.6 kWh.m⁻³.order⁻¹ at 1.3-3.6 R\$/kWh m⁻³order⁻¹; b) H₂O₂-UV: 6.6-5.5 kWh m⁻³order⁻¹ at 1.6-3.2 R\$/kWh.m⁻³order⁻¹. Comparison of the efficiencies of H₂O₂-UV, peroxidation, and photolysis, led to the conclusion that IND peroxidation can be neglected as reaction path in H₂O₂-UV process, as the R^{t→0} value order (-9) was found to be twofold smaller than that obtained for H₂O₂-UV (-7). IND direct photolysis, however, is an important oxidation path during the H₂O₂-UV process, since the order of values of R^{t→0} ($0.90 \times 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$ and $1.30 \times 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$) for these processes are both -7. This shows that the addition of H₂O₂ (optimal molar ratio) to the direct photolysis reaction medium enhanced the efficiency process by 44.4%. In addition, the values of the energy cost and seed germination inhibition percentage were 51.1% and 30.7% smaller than those for IND photolysis.

Keywords: Alion 500 Sc. Cost and energy demand. Direct photolysis. H₂O₂-UV. Indaziflam. Phytotoxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Processo de transporte de herbicidas.....	23
Figura 2-	Formula estrutural do Indaziflam.....	24
Figura 3-	Estruturas químicas do Indaziflam e de alguns de seus subprodutos.....	27
Figura 4-	Estrutura cromatográfica representativa do Indaziflam e seu metabolito (FDTA).....	27
Figura 5-	Sistema experimental: (a) Esquema diagramático; (b) Fotografia do sistema (1. Fotorreator, 2. Lâmpada UV, 3. Agitador, 4. Tanque de Reciclo, 5. Ponto de amostragem, 6. Dreno, 7. Bomba, 8. Condensador...	48
Figura 6-	Germinação das sementes nos ensaios de toxicidade após 7 dias de incubação (controle positivo). (a) semente de arroz, (b) semente de sorgo (pH natural: 6,0, temperatura: 25°C).....	54
Figura 7-	Germinação das sementes nos ensaios de toxicidade após 7 dias de incubação (controle negativo). (a) semente de arroz, (b) semente de sorgo (pH natural: 6,0, temperatura: 25°C).....	55
Figura 8-	Efeito do pH das soluções aquosas de Indaziflam-Alion 500 Sc sobre os parâmetros de toxicidade usando-se como organismos teste as sementes de arroz e sorgo. (a-b):I%; (c-d):C%. (Cind: 0,5 μ M; temperatura: 25°C; tempo de incubação: 7 dias).....	56
Figura 9-	Curva de dose-resposta para soluções de Indaziflam: (a) Indaziflam puro; (b) Alion 500 Sc (faixa de pH: 5-6, temperatura: 25°C; tempo de incubação: 7 dias).....	59
Figura 10-	Curva sub-letal para soluções de Indaziflam: (a) Indaziflam puro; (b) Alion 500 Sc (faixa de pH: 5-6, temperatura: 25°C; tempo de incubação: 7 dias).....	60
Figura 11-	Espectro de absorção do Indaziflam puro e Alion 500 Sc (200- λ -450 nm).....	61
Figura 12-	Absorbância das soluções aquosas de Indaziflam <i>versus</i> concentração do Indaziflam nas suas soluções aquosas de Indaziflam puro e Alion 500 Sc.....	62

Figura 13-	Evolução dinâmica da concentração do Indaziflam (fotólise direta) (faixa de pH: 6,0; temperatura: 25°C; 1500 rpm; vazão do fluido: 48 cm ³ .s ⁻¹ ; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	65
Figura 14-	Evolução dinâmica de conversão do Indaziflam em produtos (fotólise direta) (pH: 6,0; temperatura: 25°C; 1500 rpm; vazão do fluido: 48 cm ³ .s ⁻¹ ; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	65
Figura 15-	Evolução dinâmica da concentração do Indaziflam (processo de peroxidação) (C ₀ = 8,8 μM; pH: 6,0; 25°C; 1500 rpm).....	69
Figura 16-	Evolução dinâmica da concentração normalizada do H ₂ O ₂ (processo de peroxidação) (C ₀ = 8,8 μM; pH: 6,0; 25°C; 1500 rpm).....	70
Figura 17-	Evolução dinâmica da conversão em produtos (processo de peroxidação) (C ₀ = 8,8 μM; pH: 6,0; 25°C; 1500 rpm).....	70
Figura 18-	Evolução dinâmica da concentração adimensional de Indaziflam nas águas modelos formuladas com Alion 500 Sc para o processo H ₂ O ₂ -UV (C ₀ = 8,8 μM; pH: 6,0; r = 0,0-120,0 molH ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; 25°C; 1500 rpm; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	76
Figura 19-	Evolução dinâmica da concentração adimensional de H ₂ O ₂ nas águas modelos formuladas com Alion 500 Sc para o processo H ₂ O ₂ -UV (C ₀ = 8,8 μM; pH: 6,0; r = 0,0-120,0 molH ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; 25°C; 1500 rpm; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	77
Figura 20-	Evolução dinâmica da conversão a produtos nas águas modelos formuladas com Alion 500 Sc para o processo H ₂ O ₂ -UV (C ₀ = 8,8 μM; pH: 6,0; r = 0,0-120,0 molH ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; 25°C; 1500 rpm; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	78
Figura 21-	Taxa de reação em tempo tendendo a zero versus razão molar H ₂ O ₂ .Ind ⁻¹ (processo H ₂ O ₂ -UV) (C ₀ = 8,8 μM; pH: 6,0; r = 0,0-120 mol H ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; 25°C; 1500 rpm; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	80
Figura 22-	Evolução dinâmica da concentração normalizadas do Indaziflam para o processo H ₂ O ₂ -UV (r = 60,0 mol H ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; pH: 6,0; 25°C; 1500 rpm; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	83
Figura 23-	Evolução dinâmica da concentração normalizadas do H ₂ O ₂ para o	

	processo H ₂ O ₂ -UV (r = 60,0 molH ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; pH: 6,0; 25°C; 1500 rpm; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	83
Figura 24-	Evolução dinâmica da conversão em produtos para o processo H ₂ O ₂ -UV (r = 60,0 molH ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; pH: 6,0; 25°C; 1500 rpm; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	84
Figura 25-	Perfil dinâmico de concentração normalizadas da concentração de Indaziflam para os processos fotólise, peroxidação e H ₂ O ₂ -UV (C ₀ = 8,8 μM; r = 0 e 60,0 molH ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; pH: 6,0; 25°C; 1500 rpm; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	87
Figura 26-	Perfil dinâmico da conversão a produtos para os processos fotólise, peroxidação e H ₂ O ₂ -UV (C ₀ = 8,8 μM; r = 0 e 60,0 molH ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; pH: 6,0; 25°C; 1500 rpm; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	88
Figura 27-	Evolução dinâmica do percentual de inibição para os processos fotólise, peroxidação e H ₂ O ₂ -UV (C ₀ = 8,8 μM; r = 0 e 60,0 mol H ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; pH: 6,0; 25°C; 1500 rpm; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	90
Figura 28-	Evolução dinâmica do percentual de crescimento da radícula para os processos fotólise, peroxidação e H ₂ O ₂ -UV (C ₀ = 8,8 μM; r = 0 e 60,0 molH ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; pH: 6,0; 25°C; 1500 rpm; Gw: 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	90
Figura 29-	Parâmetros E _{EO} versus concentração inicial de Indaziflam (Processo fotólise direta) (pH 6,0; 25°C; 1500 rpm; G _w : 1,39 Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹ ; percentual de remoção:79%).....	92
Figura 30-	Parâmetro E _{EO} versus razão molar H ₂ O ₂ .Ind ⁻¹ (Processo H ₂ O ₂ -UV) (8,8 μM; pH 6,0; 25°C; 1500 rpm; G _w : 1,39 Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹ ; conversão: 79%).....	94
Figura 31-	Parâmetro E _{EO} versus concentração inicial do Indaziflam, processo H ₂ O ₂ -UV operando na condição ótima (8,8 μM; pH 6,0; 25°C; 1500 rpm; G _w : 1,39 Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹ ; conversão: 79%).....	96
Figura A1.1-	Absorbância a 254 nm de solução aquosa do Indaziflam versus concentração do Indaziflam (pH: 6,0).....	110
Figura A1.2-	Absorbância a 254 nm de solução aquosa do Alion 500 Sc versus	

	concentração do Indaziflam (pH: 6,0).....	110
Figura A2.1-	Curva analítica do peróxido de hidrogênio da concentração de 0,01 a 0,90 mM.....	111
Figura A2.2-	Curva analítica do peróxido de hidrogênio da concentração de 0,90 a 10,00 mM.....	111
Figura C1.1-	Validação de metodologia de congelamento da reação.....	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Propriedades físico-química do Indaziflam.....	25
Tabela 2-	Processo de oxidação.....	34
Tabela 3-	Mecanismo de reação proposto.....	39
Tabela 4-	Dados geométrico do fotorreator e da fonte de radiação UV.....	49
Tabela 5-	Parâmetros de eficiência do processo (fotólise direta) (pH: 6,0; 25°C; 48 cm ³ .s ⁻¹).....	66
Tabela 6-	Parâmetros de eficiência o processo de peroxidação (C ₀ = 8,8 μM; pH: 6,0; 25°C;).....	72
Tabela 7-	Mecanismo de reação proposto para degradação do Indaziflam via H ₂ O ₂ -UV.....	74
Tabela 8-	Parâmetros de eficiência para o processo de H ₂ O ₂ -UV (C ₀ = 8,8 μM; pH: 6,0; 25°C; 1,39x 10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻²).....	79
Tabela 9-	Parâmetros de eficiência para o de H ₂ O ₂ -UV na condição ótima (r = 60 molH ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; pH: 6,0; 25°C; 1,39x 10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻²).....	85
Tabela 10-	Parâmetros de eficiência para os processos fotólise, peroxidação e H ₂ O ₂ -UV (r = 60 molH ₂ O ₂ .molInd ⁻¹ ; pH: 6,0; 25°C; tempo de processo: 60 min; G _w = 1,39x 10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻²).....	89
Tabela 11-	Custo energético para processo de fotólise direta.....	93
Tabela 12-	Custo energético para processo de H ₂ O ₂ -UV.....	95
Tabela 13-	Custo energético para processo de H ₂ O ₂ -UV em função da concentração inicial do Indaziflam.....	96
Tabela A1.1-	Absorbância do Indaziflam puro a 254 nm.....	109
Tabela A1.2-	Absorbância do Alion 500 Sc a 254 nm.....	109
Tabela A3.1-	Dados cinéticos brutos para o sistema fotólise direta a 254 nm (C _{ind} = 9,9 μM; pH = 6; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; G _w = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	112
Tabela A3.2-	Dados cinéticos brutos para o sistema fotólise direta a 254 nm (C _{ind} = 8,8 μM; pH = 6; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; G _w : 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	113

Tabela A3.3-	Dados cinéticos brutos para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{ind} = 6,5 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	114
Tabela A3.4-	Dados cinéticos brutos para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{ind} = 4,5 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	115
Tabela A3.5-	Dados cinéticos brutos para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{ind} = 3,6 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	116
Tabela A3.6-	Parâmetros de toxicidade para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{ind} = 9,9 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	117
Tabela A3.7-	Parâmetros de toxicidade para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{ind} = 8,8 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	117
Tabela A3.8-	Parâmetros de toxicidade para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{ind} = 6,5 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	118
Tabela A3.9-	Parâmetros de toxicidade para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{ind} = 4,4 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	118
Tabela A3.10-	Parâmetros de toxicidade para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{ind} = 3,6 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	119
Tabela A4.1-	Dados cinéticos brutos para o sistema H ₂ O ₂ ($C_{ind} = 8,8 \mu\text{M}$; r = 30 molP.mol IND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm).....	120
Tabela A4.2-	Dados cinéticos brutos para o sistema H ₂ O ₂ ($C_{ind} = 8,8 \mu\text{M}$; r = 60 molP.mol IND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm).....	120
Tabela A4.3-	Dados cinéticos brutos para o sistema H ₂ O ₂ ($C_{ind} = 8,8 \mu\text{M}$; r = 90 molP.mol IND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm).....	121
Tabela A4.4-	Dados cinéticos brutos para o sistema H ₂ O ₂ ($C_{ind} = 8,8 \mu\text{M}$; r = 120	

	molP.mol IND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm).....	121
Tabela A4.5-	Parâmetros de toxicidade para o sistema H ₂ O ₂ (C _{ind} = 8,8 μM; r = 30 molP.mol IND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm).....	122
Tabela A4.6-	Parâmetros de toxicidade para o sistema H ₂ O ₂ (C _{ind} = 8,8 μM; r = 60 molP.mol IND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm).....	122
Tabela A4.7-	Parâmetros de toxicidade para o sistema H ₂ O ₂ (C _{ind} = 8,8 μM; r = 90 molP.mol IND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm).....	122
Tabela A4.8-	Parâmetros de toxicidade para o sistema H ₂ O ₂ (C _{ind} = 8,8 μM; r = 120 molP.mol IND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm).....	123
Tabela A5.1-	Dados cinéticos brutos, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 8,8 μM; r = 0,0 mol P.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	124
Tabela A5.2-	Dados cinéticos brutos, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 8,8 μM; r = 30,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	125
Tabela A5.3-	Dados cinéticos brutos, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 8,8 μM; r = 60,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	126
Tabela A5.4-	Dados cinéticos brutos, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 8,8 μM; r = 90,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	126
Tabela A5.5-	Dados cinéticos brutos, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 8,8 μM; r = 120,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	127
Tabela A5.6-	Dados cinéticos brutos, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 6,5 μM; r = 60,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	127
Tabela A5.7-	Dados cinéticos brutos, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 4,4 μM; r = 60,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	128

Tabela A5.8-	Dados cinéticos brutos, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 3,6 μM ; r = 60,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	128
Tabela A5.9-	Parâmetros de toxicidade, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 8,8 μM ; r = 0,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	129
Tabela A5.10-	Parâmetros de toxicidade, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 8,8 μM ; r = 30,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	129
Tabela A5.11-	Parâmetros de toxicidade, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 8,8 μM ; r = 60,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	129
Tabela A5.12-	Parâmetros de toxicidade, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 8,8 μM ; r = 90,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	130
Tabela A5.13-	Parâmetros de toxicidade, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 8,8 μM ; r = 120,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	130
Tabela A5.14-	Parâmetros de toxicidade, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 6,5 μM ; r = 60,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	130
Tabela A5.15-	Parâmetros de toxicidade, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 4,4 μM ; r = 60,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	131
Tabela A5.16-	Parâmetros de toxicidade, sistema H ₂ O ₂ -UV (C _{ind} = 3,6 μM ; r = 60,0 molP.molIND ⁻¹ ; pH = 6 a 7; T = 25°C; 1500 rpm; velocidade do fotorreator = 1,70 cm.s ⁻¹ ; Gw = 1,39x10 ⁻⁹ Einstein.cm ⁻² .s ⁻¹).....	131
Tabela A6.1-	Análise de eficiência dos processos de fotólise, H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ -UV.....	132
Tabela B1.1-	Efeito da acidez do Indaziflam puro sobre os parâmetros de fitotoxicidade do arroz.....	133
Tabela B1.2-	Efeito da acidez do Indaziflam puro sobre os parâmetros de	

	fitotoxicidade do sorgo.....	133
Tabela B1.3-	Efeito da acidez do Alion 500 Sc sobre os parâmetros de fitotoxicidade do arroz.....	134
Tabela B1.4-	Efeito da acidez do Alion 500 Sc sobre os parâmetros de fitotoxicidade do sorgo.....	134
Tabela C1.1-	Dados da validação da metodologia de congelamento da reação.....	135

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CE ₅₀ :	Concentração eficaz (%)
CL ₅₀ :	Concentração letal (%)
EPA:	<i>Environmental Protection Agency</i>
FDTA:	Fluoroetildiaminotriazina
ICA:	Indaziflam-carboxílico-ácido
IG:	Índice de germinação de sementes
IND:	Indaziflam
ITI:	Indaziflamtriazina-indanona
LVRPA:	Taxa volumétrica local de absorção de fótons, ϵ^a , (Einstein s ⁻¹ cm ⁻³)
POA:	Processo de oxidação avançada
T _{tox} :	Teste de toxicidade
VC:	Volume de controle infinitesimal (cm ³)
V _I :	Volume irradiado (cm ³)
V _R :	Volume do fotorreator (cm ³)
VRPA:	Taxa volumétrica de absorção de fótons média (Einstein s ⁻¹ cm ⁻³)
V _T :	Volume útil do tanque de circulação (cm ³)

LISTA DE SIMBOLOS

A_i :	Área irradiada (cm^2)
$C\%$:	Percentual de crescimento (%)
C_i :	Concentração da especie i (μM)
$G\%$:	Percentual de germinação (%)
G_v :	Fluxo de energia incidente ($\text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
G_w :	Fluxo de energia incidente na entrada óptica do reator ($\text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
$I\%$:	Percentual de inibição (%)
K_i :	Coefficiente neperiano de absorção componente i a 254 nm (cm^{-1})
k_i :	Constante de velocidade cinética ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
K_{ow} :	Coefficiente de octanol-água
K_T :	Coefficiente neperiano de absorção total a 254 nm (cm^{-1})
L_L :	Comprimento util da lâmpada (cm)
L_R :	Comprimento do reator (cm)
P :	Peróxido de hidrogênio
r_i :	Razão molar peróxido de hidrogenio/Indaziflam (molP.molIND^{-1})
r_p^i :	Raio interno do tubo de pirex (cm)
r_q^e :	Raio externo do tubo de quartzo (cm)
X_n :	Conversão de Indaziflam (%)
ϕ_i :	Rendimento quântico do componente i (mol Einstein^{-1})
α_i :	Absortividade molar ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
$\langle \epsilon^a \rangle$:	Energia radiante absorvida ($\text{Einstein s}^{-1} \text{cm}^{-3}$)
λ :	Comprimento de onda (nm)
$\langle \epsilon^a \rangle$:	Taxa volumétrica de absorção de fótons média ($\text{Einstein s}^{-1} \text{cm}^{-3}$)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	INDAZIFLAM.....	23
2.2	TOXICIDADE.....	28
2.2.1	Toxicidade do Indaziflam	28
2.2.2	Testes de avaliação de toxicidade	28
2.2.3	Caracterização do sorgo e do arroz	30
2.3	PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....	32
2.3.1	Processo oxidativo avançado H₂O₂-UV	34
2.4	ENERGIA POR ORDEM DE REAÇÃO (E _{EO}).....	36
3	MODELAGEM DO PROCESSO	38
3.1	CINÉTICA.....	38
3.2	PERFIL DINÂMICO DE CONCENTRAÇÃO.....	41
3.3	MODELO PARA PROPRIEDADES INTRÍNSECAS DO CAMPO DE REAÇÃO.....	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	MATERIAIS.....	45
4.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	46
4.2.1	Organismo-teste para avaliação da toxicidade	46
4.2.2	Espectro de absorção e parâmetros óticos	47
4.2.3	Sistema operacional	47
4.2.4	Dados cinéticos experimentais	49
4.2.4.1	Fotólise direta a 254 nm.....	49
4.2.4.2	Peróxido de hidrogênio.....	50
4.2.4.3	H ₂ O ₂ -UV.....	50
4.3	METODOLOGIA ANALÍTICA.....	51
4.3.1	pH	51
4.3.2	Concentração do Indaziflam	51
4.3.3	Concentração do peróxido residual	52

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	ORGANISMO-TESTE PARA ENSAIOS DE FITOTOXICIDADE.....	53
5.1.1	Sensibilidade das sementes.....	54
5.1.2	Efeito do pH sobre a germinação das sementes de <i>Sorghum Bicolor</i> e <i>Oryza Sativa</i>	55
5.1.3	Efeitos da concentração do Indaziflam puro e Alion 500 Sc nas águas modelos.....	58
5.2	PARÂMETROS ÓTICOS DO INDAZIFLAM PURO E ALION 500 Sc.....	61
5.3	DEGRADAÇÃO DO ALION 500 Sc H ₂ O ₂ -UV.....	63
5.3.1	Degradação do Indaziflam comercial via fólise direta.....	64
5.3.2	Processo de peroxidação.....	69
5.3.3	Processo H ₂ O ₂ -UV.....	73
5.3.3.1	Efeito da razão molar.....	75
5.3.3.2	Processo H ₂ O ₂ -UV na condição ótima.....	82
5.3.4	COMPARAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE PROCESSOS.....	86
5.4	CONSUMO E CUSTO ENERGÉTICO.....	91
6	CONCLUSÕES	98
6.1	SUGESTÕES.....	100
	REFERÊNCIAS.....	101
	APÊNDICE A1 – PARÂMETROS ÓTICOS DO HERBICIDA.....	109
	APÊNDICE A2 – CURVA ANALITICA DE PEROXIDO DE HIDROGENIO.....	111
	APÊNDICE A3 – SISTEMA FOTÓLISE DIRETA A 254 nm.....	112
	APÊNDICE A4 – SISTEMA H₂O₂.....	120
	APÊNDICE A5 – SISTEMA H₂O₂-UV.....	124
	APÊNDICE A6 – ANÁLISE DE EFICIÊNCIA DOS SISTEMAS.....	132
	APÊNDICE B1 – EFEITO DO pH NO PARÂMETRO DE TOXICIDADE DA SEMENTE DE <i>SORGUM BICOLOR</i> E <i>ORYZA SATIVA</i>.....	133
	APÊNDICE C1 – CONGELAMENTO DA REAÇÃO NO FRASCO DE AMOSTRA	135

1 INTRODUÇÃO

A descoberta do elevado potencial de certas substâncias orgânicas sintéticas para o controle de organismos não desejáveis presentes em plantações, induziu ao rápido aumento do seu uso como herbicida. Com o crescimento populacional e o incremento na produção industrial e agrícola nos dias atuais, pode-se afirmar que nos últimos 45 anos o uso intensivo de herbicidas (substâncias químicas ou agentes biológicos que combatem pragas que por ventura venham a interferir em plantações) tem aumentado nas produções rurais (MARTINS, 2013).

Esse evidente crescimento resultou na descoberta de traços de pesticidas em diversos compartimentos ambientais, principalmente os pesticidas organoclorados. Considerando a toxicidade dos pesticidas, há um consenso do seu impacto na qualidade da saúde humana e do ambiente. Diante de tal cenário, desenvolveu-se a preocupação com a contaminação do meio ambiente (solo e aquático), devido a toxidade e os potenciais cancerígenos e mutagênicos apresentados por esses produtos aos humanos e biotas naturais do solo e ambiente aquático (OTURAN *et al.*, 2011).

A nível global, chama-se a atenção em especial para os herbicidas utilizados em cultivo de cana-de-açúcar que vem em um crescimento considerável (SILVA; PEREIRA; GOMES, 2015). Apenas no Brasil, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2016), na safra 2015/2016 houve uma área de cultivo desses produtos em torno de 8995,5 mil hectares, sendo o estado de Pernambuco responsável por 2,9%, ou seja, 254 mil hectares, da área plantada. O que implica no aumento do uso de herbicidas para controle de plantas daninhas deste tipo de cultivo (SILVA, 2015).

Destacam-se entre os compostos químicos utilizados no combate das pragas a Atrazina, Diuron, Tebutiuron, Glifosato, Hexazinona e Ametrina. O combate às pragas nas vegetações é uma das grandes vantagens dos agrotóxicos, evitando perdas consideráveis de plantações. (KAAPRO & HALL, 2012).

Neste cenário surge também um composto químico, que é o potencial substituto dos herbicidas tradicionais, o qual sua inserção no mercado tornou-se necessário devido à resistência das pragas aos herbicidas provenientes do Diuron e/ou Glifosato. Esse composto é conhecido como Indaziflam, pertencente ao grupo químico das alquilaizinas (GUERRA *et al.*, 2014).

O Indaziflam (IND) foi desenvolvido pela Bayer, sendo comercializado sob o nome de Alion 500 Sc ou Alion 200 Sc, teve seus primeiros registros em 2010 e 2012 nos Estados Unidos (uso em gramados) e Canadá (uso em culturas de frutas), respectivamente. Tem sido utilizado em outros países como a Austrália. Sendo implementado no Brasil (Alion 500 Sc) no final de 2016 para controle de plantas daninhas em culturas de cana-de-açúcar, frutos cítricos e café (SOUSA, AMARAL, MOTA; 2016).

As informações sobre seus possíveis efeitos tóxicos ao meio ambiente são poucas, porém, sabe-se que este herbicida possui o anel aromático s-triazina, encontrado nos herbicidas Atrazina. Tal anel aromático pode dificultar o tratamento dos corpos naturais contaminados por tais compostos (AMIM *et al.*, 2014). Esta pesquisa refere-se ao estudo da degradação do IND comercial (Alion 500 Sc) em meio aquoso via H_2O_2 -UV. A escolha desse herbicida pré-emergente deu-se pelo seguinte: a) será empregado em culturas importantes no Brasil; b) há poucos estudos sobre seu destino no ambiente, e quase nenhum sobre o mecanismo da sua degradação em meio aquático, que se dá via fotólise e oxidação microbiana.

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar o processo de degradação do herbicida Indaziflam sob a sua forma comercial (Alion 500 Sc) via POA H_2O_2 -UV, tendo sido os objetivos específicos os seguintes:

- a) Avaliar qual o melhor tipo de sementes de plantas para ser usada como organismo-teste para investigar a evolução da toxicidade no meio reacional ao longo do processo;
- b) Escolher faixa de concentração inicial do Indaziflam nas águas-modelos com base em estudo sobre o efeito da concentração do Indaziflam sobre parâmetros de toxicidade (curva de dose);
- c) Obter as propriedades óticas dos Indaziflam puro, Alion 500 Sc e misturas reacionais dos processos de fotólise direta a 254 nm, POA H_2O_2 -UV;
- d) Obter curvas de decaimento da concentração do indaziflam nos processos de fotólise direta a 254 nm e H_2O_2 (verificação da possível sinergia de processos oxidativos);
- e) Avaliar o efeito da razão molar H_2O_2 .IND⁻¹ sobre a eficiência do processo de degradação do indaziflam via H_2O_2 -UV visando-se obter condição ótima de operação;
- f) Avaliar a degradação do IND via processo H_2O_2 -UV nas condições ótimas;

- g) Avaliar o comportamento dinâmico da fitotoxicidade da água modelo durante o processo H_2O_2 -UV e aqueles que possivelmente serão as rotas de oxidação no processo H_2O_2 -UV (fotólise direta e peroxidação);
- h) Avaliar a viabilidade econômica do processo H_2O_2 -UV (demanda e custo energéticos) e comparar processos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INDAZIFLAM

A *Environmental Protection Agency* (EPA) e a União Europeia evidenciam que um dos grupos de micropoluentes (compostos emergentes) que mais poluem o ambiente aquático, é composto pelos herbicidas, que representam à classe de agrotóxicos mais consumidos no Brasil em 2012, totalizando em 32,3% do faturamento e 57,1% da quantidade vendida (AMIM *et al.*, 2014).

Os herbicidas entram no ambiente por meios diretos (aplicação intencional dos pesticidas ao solo para o controle de plantas ou pestes indesejáveis) e indiretos (aplicação foliar para o controle de plantas indesejáveis pós-emergentes e para o controle de insetos). Salienta-se que, em alguns casos, menos de 0,1 % da quantidade de herbicidas aplicados alcançam a peste alvo, enquanto que o restante (99,9 %) tem potencial para se mover para outros compartimentos ambientais, tais como as águas superficiais e subterrâneas (MORAES e ROSSI; 2010).

O destino dos herbicidas no meio ambiente (Figura 1) é dado pelos seguintes processos (CHILTON; LAWRENCE; STUART, 1998): a) volatilização: comanda a distribuição dos herbicidas do solo à atmosfera; b) lixiviação e escoamento superficial: são responsáveis pelo movimento desses compostos até às águas subterrâneas e superficiais; c) degradação via fotólise direta; d) biodegradação.

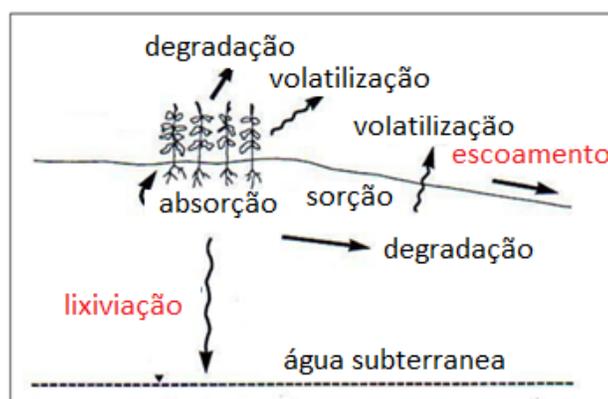


Figura 1 - Processos de transporte dos herbicidas
Fonte: Chinton; Lawrence; Stuart (1998).

Entre os novos herbicidas existentes, vem se destacando nos Estados Unidos (EUA) e Canadá, o Indaziflam, que pertence a nova classe química das alquilazinas, pela eficiência na

biossíntese de parede celular, que o leva a apresentar eficácia nas atividades de pré-emergência havendo o controle tanto de liliopsidas quanto magnoliopsidas. Porém, há uma grande preocupação ambiental com o uso deste composto, devido ao seu prolongado efeito residual no solo (AMIM *et al.*, 2014; GUERRA *et al.*, 2014; ALONSO *et al.*, 2015).

O Indaziflam (N-[(1R,2S)-2,3-dihidro-2,6-dimetil-1H-inden-1-yl]-6-[(1R)-1-fluoretil]-1,3,6-triazina-2,4-diamina, Figura 2, é um herbicida novo e seletivo (GUERRA *et al.*, 2014). É comercializado pela Bayer sob os nomes de Alion 200 Sc e Alion 500 Sc (da concentração total 48,0% de massa é do princípio ativo Indaziflam). A faixa de dose deste, que tem sido usada varia de 2,5 kg.km⁻² (25 g.ha⁻¹) a 10 kg.km⁻² (100 g.ha⁻¹). No entanto, chega-se a usar a dose de 15 kg.km⁻² (150 g.ha⁻¹) em caso de plantas daninhas mais tolerantes (resistentes) (KAAPRO e HALL, 2012).

Seu primeiro registro ocorreu em 2010 nos Estados Unidos da América para uso em gramados (KAAPRO e HALL, 2012). O segundo registro deste herbicida ocorreu em 2012 no Canadá para uso em controle de plantas daninhas (folhosas e gramíneas anuais) em áreas de cultivo de frutas (maçã, pera, pêssgo, citros, uva e nozes) (BAYER, 2012). De acordo com o decreto 4074/02, que regula as medidas preventivas ao uso de produtos químicos (agrotóxicos) no Brasil, desenvolve-se pesquisas sobre aplicação do Indaziflam nas culturas de cana-de-açúcar, citros e café, pois este composto é apontado como o potencial substituto dos herbicidas Atrazina, Glifosato e Diuron nos tratamentos pré-emergentes, uma vez que as pragas já apresentam resistências a esses compostos, sendo o uso do Indaziflam em menor quantidade para combate das pragas (GUERRA *et al.*, 2014).

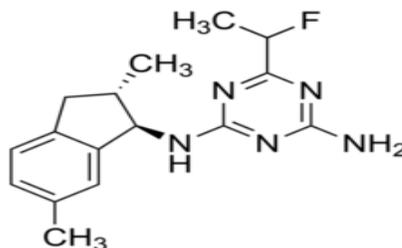


Figura 2 - Fórmula estrutural do Indaziflam

Fonte: Guerra *et al.*, (2014).

Como se pode observar na Figura 2, o Indaziflam é um hidrocarboneto aromático polinuclear, sendo assim um composto de difícil degradação para sistemas tradicionais de tratamento de água (MIRANDA, 2003). O Indaziflam atua na biossíntese da parede celular, sendo considerado como o mais potente inibidor da parede celular já descoberto. O mecanismo de ação deste herbicida ainda não está claramente esclarecido (GUERRA *et al.*, 2014). Sabe-se que inibe a formação de novas paredes celulares, paralisando o crescimento da planta daninha. Esse herbicida também veta a deposição de cristais (impedindo o crescimento radicular) na parede celular, afetando severamente a nova formação de células vegetais assim como a divisão e o alongamento das mesmas (MYERS *et al.*, 2009). As propriedades físico-químicas do Indaziflam são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do Indaziflam

Propriedade	Valor
Solubilidade em água	4,4 mg L ⁻¹ (298 K; pH 4,0)
	2,2 mg L ⁻¹ (298 K; pH 7,0 – 9,0)
Solubilidade em acetronitrila	7,6 kg m ⁻³ (26°C)
Densidade Indaziflam Comercial	969,0 kg m ⁻³ (26°C)
Massa molar	301,4 g mol ⁻¹
Pressão de Vapor	2,5x10 ⁻⁸ Pa (26°C)
Tempo de meia vida ou Reatividade	> 12960x10 ⁴ s
Constante de dissociação (pKa)	3,6
Absorbância na região UV	1,428 (213 nm)
	0,197 (258 nm)
	0,019 (291 nm)
Constante de Lei de Henry	2,69x10 ⁻⁶ Pa m ³ mol ⁻¹ (6°C)
Coefficiente de octanol-água: Kow	2,80
Coefficiente de Adsorção do Solo: Koc	<1000 mg g ⁻¹

Fonte: Guerra *et al.* 2014; U. S. EPA, 2010.

Com base nas propriedades físico-químicas do Indaziflam, pode-se afirmar que esse herbicida possui baixa solubilidade em água, como também baixa pressão de vapor e é hidrofílico ($\text{Log } K_{ow} < 4,0$), que indica a baixa volatilidade do composto. Estando o mesmo, sujeito a concentrar-se no solo sob a forma de resíduo. A característica deste composto é de pouca lixiviação, obtendo elevada sorção, o que indica a maior tendência de contaminar as águas subterrâneas (AMIM *et al.*, 2014; ALONSO *et al.*, 2015 e GUERRA *et al.*, 2014). O parâmetro de dissociação mostra que o composto apresenta ionização ácida; sua reatividade indica certa persistência da permanência da concentração inicial do pesticida no solo (ARSEGO, 2009).

O Indaziflam não se encontra, até o momento, em concentrações perigosas ou tóxicas em cursos hídricos devido a sua pouca utilização no cenário mundial. No entanto devido ao fenômeno de bioacumulação, sua concentração nos cursos hídricos pode se tornar relativamente alta, caso não haja metabolismo para viabilizar a sua degradação após a aspersão no meio ambiente. Como há a expectativa do uso deste herbicida como substituto de outros (Diurion, Glifosato e Atrazina), há a preocupação com os problemas ambientais que este composto pode vir causar devido a sua potencial toxicidade e meia vida longa (SOUSA, AMARAL, MOTA; 2016; ARSEGO, 2009).

O Indaziflam não é hidrolisado, sendo sua degradação em solo resultante via fotólise direta de suas moléculas e biodegradação aeróbica, o que leva aos seguintes subprodutos: a) Indaziflamtriazina-indanona (ITI); b) Indaziflam-carboxílico-ácido (composto mais tóxico) (ICA); c) Indaziflam-hidroxietil; d) Indaziflam-olefina; e) fluoroetildiaminotriazina (FDAT). O ITI e ICA são clivados na ligação com N para formar o FDTA (no anel s-triazina) e outros resíduos não identificados. Os resíduos são, então, degradados a CO_2 e compostos refratários (ALONSO *et al.*, 2015). A estrutura química do Indaziflam e seus subprodutos ITI, ICA e FDAT são apresentados na Figura 3.

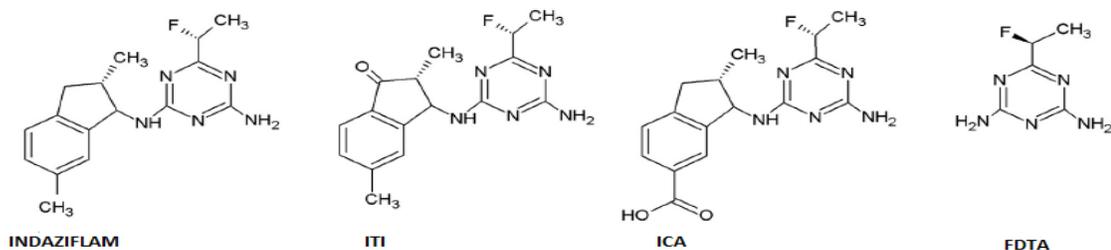


Figura 3 – Estruturas químicas do Indaziflam e de alguns de seus subprodutos

Fonte: Alonso *et al.*, (2015).

Os autores Prathipati *et al.* (2017) determinaram o composto Indaziflam e seus possíveis resíduos metabólicos (ITI, ICA e FDTA) em uvas pretas, através do método de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção de UV-VIS. Pode-se observar melhor o comportamento do composto degradado (Figura 4), após aproximadamente 20 minutos de leitura, com fases móveis A e B operando em gradiente, acetonitrila e 1 litro de água contendo 0,1 mL de ácido ortofórico respectivamente, utilizou uma C18 de 150 mm x 4,6 mm, a 35°C, com fluxo de 0,8 mL min⁻¹ e um comprimento de onda de 220 nm.

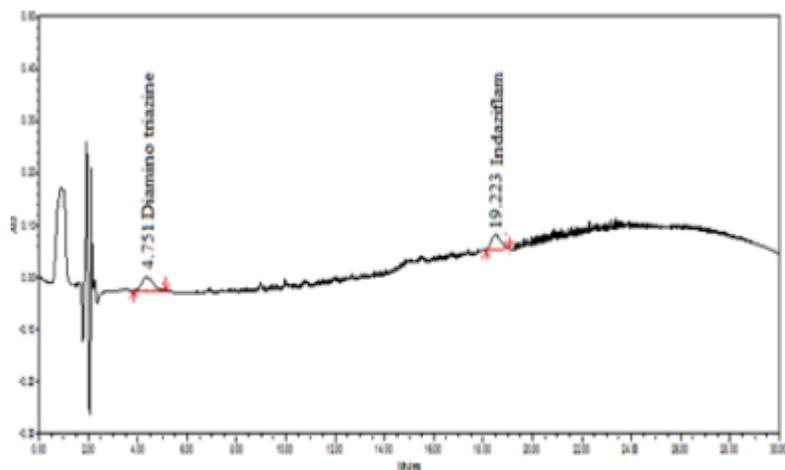


Figura 4 – Estrutura cromatográfica representativa do Indaziflam e seus metabolitos (FDTA)

Fonte: Prathipati *et al.*, (2017).

Através da metodologia utilizada no estudo Prathipati *et al.* (2017), pode-se determinar a eficácia do processo de degradação do Indaziflam, evitando que o composto se torne ainda mais tóxico (Indaziflam-carboxílico-ácido) que o habitual. Como este estudo verifica apenas os picos

do Indaziflam e do seu metabolito FDTA (degradado apenas por bactérias) é indispensável averiguar a toxicidade do composto pós-tratamento.

2.2 TOXICIDADE

2.2.1 Toxicidade do Indaziflam

Testes realizados pela *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos da América (U. S. EPA, 2010), sugerem que a toxicidade aguda do Indaziflam é do Tipo III, para via oral e dérmica, e do Tipo IV, para exposição por inalação e/ou contato direto com a pele e os olhos. No entanto, esses dados não são característicos para utilização extrapolada do uso constante do composto.

Relatos da U.S. EPA (2010) indicam que o sistema nervoso é o mais atingido em caso de animais (cães e ratos), sendo a neuropatologia degenerativa do cérebro, da medula espinhal e do nervo ciático evidenciada no cão após exposição oral crônica e subcrônica, já nos roedores, após exposição crônica, foi observado histopatologia do cérebro.

A BAYER (2016) realizou estudos sobre a toxicidade aguda que o Indaziflam causa em animais (ratos e coelhos), insetos (abelhas) e crustáceos e concluíram que: a) ratos: (concentração ideal para levar a morte de 50% da espécie exposta por Indaziflam) CL_{50} oral $> 2000 \text{ mg kg}^{-1}$, CL_{50} dérmica $> 2000 \text{ mg kg}^{-1}$, com 4 h de exposição o CL_{50} inalatório $> 2,53 \text{ mg L}^{-1}$; b) coelhos: observou-se em teste a corrosão da pele (não irritante) e irritação nos olhos (não irritante); c) abelhas: CL_{50} oral $> 256 \text{ mg abelha}^{-1}$; CL_{50} contato $> 214 \text{ mg abelha}^{-1}$ e por fim os crustáceos (CE_{50} (48 h) $> 38 \text{ mg L}^{-1}$). Sendo um dos objetivos desta pesquisa o estudo da fitotoxicidade do Indaziflam, mais especificamente nas plantas de *Sorgum Bicolor* (sorgo) e *Oryza Sativa* (arroz).

2.2.2 Testes de avaliação de toxicidade

O CONAMA nº 430/2011 lista alguns parâmetros físico-químicos, tais como: cor, turbidez, pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos (SS), oxigênio dissolvido (OD) entre outras gamas de análises com o real intuito de garantir a potabilidade dos recursos hídricos, permitindo o consumo da água com concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas que por ventura não venham a atingir a saúde humana e ambiental. Porém, as análises estabelecidas por esse órgão ambiental não são eficazes para diferenciar compostos que por ventura venham a atingir sistemas biológicos e

aqueles que são inertes no meio ambiente, restringindo assim a potencialização dos riscos ambientais dos contaminantes (ROCHA, 2016).

Neste cenário, para agregar valor aos testes físico-químicos hídricos surgem os testes de toxicidade que permitem averiguar a carga poluidora do efluente, ou seja, avaliam o efeito de uma determinada concentração de um composto indesejado no sistema biológico. Relacionando os dados quantitativos dos testes físico-químicos com o teste de toxicidade para se obter um controle da agressividade de uma substância química a uma dada espécie. Vale salientar que nesta área de pesquisa há estudos com diversos organismos vivos tais como: microrganismos, plantas, algas, invertebrados e peixes (ZAIDAN, 2015).

Como relata Morales (2004), esse tipo de teste busca a determinação da concentração letal (CL_{50}) e concentração eficaz (CE_{50}) de um determinado composto químico em um determinado organismo vivo, além do que auxilia na avaliação da mudança das cadeias orgânicas após o tratamento por processos avançados, como o oxidativo, que por ventura poderá tornar um composto ainda mais tóxico ou não, que o composto de origem. No caso da degradação do Indaziflam pode dá origem ao Indaziflam-carboxílico-ácido ou ao CO_2 , sendo respectivamente um mais tóxico que o composto de origem e outro atóxico.

A concentração letal (CL_{50}), refere-se a uma determinada concentração de um composto químico, que extermine 50% de uma população dos organismos-testes, já a concentração eficaz (CE_{50}) é uma concentração de veneno que por ventura podem causar efeitos adversos observável, ou seja, pode acarretar alteração genética, imobilidade e deformidade em pelo menos 50% da população (MORALES, 2004).

Esses tipos de efeitos adversos ao efluente após tratamento por processo oxidativo avançado se dá de acordo com as propriedades físicas e químicas dos contaminantes e dos seus produtos, da duração na tratabilidade do composto, a incidência da luz utilizada no processo, a concentração do composto (matéria orgânica) e do oxidante, além da capacidade de tamponamento da água (ROCHA, 2016).

Esse teste pode ser realizado de duas formas, os quais são denominadas toxicidade aguda e toxicidade crônica. Os testes de toxicidade aguda são aqueles realizados em uma exposição a curto período de tempo, onde muitas vezes são avaliados apenas a mortalidade do ser vivo e a influência nas reações bioquímicas. Os testes de toxicidade crônica colocam um ser vivo a uma

exposição de duração longa, sendo avaliados os detalhes mais peculiares como o ciclo reprodutivo e o crescimento deste organismo (ZAIDAN, 2015; SIRELKHATIM *et al.*, 2015).

Morales (2004) reportou que dois parâmetros quantitativos para determinação da fitotoxicidade (teste de toxicidade aguda em plantas – método de germinação de sementes) de um dado composto, são eles: o percentual de inibição (I%) e o índice de germinação das sementes (IG). Um composto é considerado tóxico, levemente tóxico ou atóxico quando os parâmetros de toxicidade (I% e IG) apresentam os respectivos valores: (> 40% e < 50); (10-40% e 50-80) e (10% e 80), respectivamente.

Neste cenário, destacam-se as sementes da *Lactuca Sativa* L. (semente de alface) que indicadas pela EPA como organismo-teste padrão para avaliação de fitotoxicidade. Essa semente é considerada como padrão nos estudos de fitotoxicidade devido ter alta disponibilidade, rápido crescimento e germinação (5 a 7 dias), assim como a importância econômica (ZAIDAN, 2015).

No entanto, conforme mencionado anteriormente, o Indaziflam é um dos compostos mais reativos no crescimento da parede celular das vegetações. A semente de alface é uma semente pequena e de baixa resistência a um composto tão reativo no pré-tratamento. Portanto, com base na literatura Archangelo *et al.* (2002); Fontes *et al.* (2011); Lino (2011); Masculili, Utomo (2010); Moreira *et al.* (2013); Walter; Marchezan; Avila (2008); Weber (2012), as sementes de *Sorgum Bicolor* (sorgo) e *Oryza Sativa* (arroz) têm sido utilizadas como organismos-testes para se avaliar a fitotoxicidade de compostos altamente tóxicos, pois além da elevada resistência a situações adversas como poderá ser observado posteriormente, elas apresentam características semelhante ao da alface (boa disponibilidade no nordeste, rápido crescimento e germinação (5 a 7 dias e importância econômica).

2.2.3 Caracterização do sorgo e do arroz

O sorgo é apontado por muitos especialistas como uma vegetação alternativa para a cana-de-açúcar. Este grão é utilizado em diversas situações na formulação de cereais, encontra-se entre as cinco culturas mais importantes do mundo, sendo a mesma de origem Africana, o qual obtém seu cultivo através de sementes, sua maturação tem duração em torno de 110 dias, ou seja, menor que o processo de maturação da cana-de-açúcar (FONTES *et al.*; 2011; MOREIRA *et al.*, 2013).

A produção deste vegetal é satisfatória para regiões como o Nordeste do Brasil, pois se adequa bem em locais com baixos índices pluviométricos, em diversos tipos de solos como

argilosos e ligeiramente arenosos e se mostra satisfatória sua proliferação em faixa de pH entre 5,5 e 6,5 (EMBRAPA, 2008; FONTES *et al.*; 2011).

Como se pode observar este vegetal obtém característica de sobrevivência em ambientes adversos, diferentemente do milho e outros cereais, sendo muito utilizado na fabricação de melado e farinha utilizada na alimentação doméstica. Vale salientar que esta resistência do sorgo a proliferação em locais secos (pós verão) se dá devido a sua característica xerofítica, porém esta característica varia de acordo com o tipo genético, se destacando entre eles o sorgo granífero, que obtém diversas semelhanças com o cultivo de milho, o que permite o uso rentável após proliferação (LINO, 2011).

Archangelo *et al.* (2002) chama atenção para a resistência dessa vegetação a composto que obtém o anel triazinico, mais especificamente a atrazina, tanto em uso pré como pós-emergente, havendo maior interferência do uso deste composto em tratamentos pós-emergentes (7 a 14 dias).

Enquanto o arroz é monocotiledôneo (liliopsida), pertencente à família *Poacea* e do gênero *Oryza*, é um cultivo de importância ímpar, por se encontrar na alimentação da grande maioria dos seres humanos, sendo ele a terceira maior cultura cerealífera do mundo. É um cereal rico em amido, como também em proteínas, vitaminas e minerais, obtendo baixo teor de lipídio, que teve sua origem o sudeste da Ásia (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008; WEBER, 2012), sendo o pH ideal no solo e cursos hídricos para arroz de sequeiro em torno de 5,5 (POLEZA *et al.*, 2008; FORTES *et al.*, 2008).

Os autores Zhang *et al.* (2014) para avaliar o impacto da atrazina em plantas gramíneas, utilizaram o arroz para realização do teste de fitotoxicidade, obtendo uma variação de concentração de atrazina de 0,05 a 0,8 mg.L⁻¹ durante 6 dias (realizaram o teste através da metodologia da *Latuca Sativa* abordada por Morales (2004)). Os mesmos fizeram uma comparação entre a raiz e o hipocótilo, observando que o último foi mais afetado com as concentrações de atrazina avaliadas no processo.

Isto evidencia a necessidade de um tratamento eficaz em casos de acúmulo de substâncias orgânicas, mais especificamente os herbicidas em cursos hídricos. Com o intuito de evitar não só a perda de algumas safras de cultivos, como também possíveis danos mutagênicos e cancerígenos aos seres vivos. Por se tratar de compostos de difícil degradação é necessário utilizar um processo

de oxidação mais eficiente, como por exemplo, aqueles onde há produção de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Tem sido comprovado que a utilização de tecnologias convencionais de tratamento de água (tratamento físico-químico, tratamento químico e tratamento biológico) não são eficientes para remediar o ambiente aquático poluído por agrotóxicos (DEHGHANI, KARIMIA, RAJAEIC; 2016). Os tratamentos físico-químicos (adsorção, extração líquido-líquido e absorção gasosa) geralmente, transferem o poluente da água para a outra fase, gerando resíduos. Tratamentos químico e biológico não são efetivos para o caso de compostos recalcitrantes e biorecalcitrantes, respectivamente (OTURAN *et al.*, 2011; KEHINDE, AZIZ; 2014).

Os compostos recalcitrantes, como é o caso dos agrotóxicos, podem ser degradados quando irradiados com a luz UV (fotólise direta), porém o consumo energético deste processo é elevado. O uso de oxidantes, como H_2O_2 e O_3 , no processo com radiação UV, tornam o tratamento mais rápido e capaz de eliminar uma maior gama de contaminantes, pois o contato da luz com os oxidantes dá origem aos radicais hidroxila ($\bullet\text{HO}$) e hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$). Assim é viável o uso de tecnologias avançadas como alternativa para tratamento de cursos hídricos previamente contaminados com herbicidas em elevadas concentrações, podendo levar os mesmos para a sua completa mineralização (GIROLETTI *et al.*, 2017; HERMOSILLA *et al.*, 2015).

Têm-se alguns relatos relevantes para o uso de processos oxidativos avançados (POA) na degradação de contaminantes resistentes a tratamentos tradicionais na água, entre eles, destacam-se: a) Eliminação de contaminantes orgânicos como: pesticidas, pentaclorofenol, clorofórmio, diclorobenzeno, ácido acético e fenol; b) Tratamento de águas contaminadas com ferrocianuretos; c) Degradação resíduos de cromo em sedimentos; d) Oxidação de sais inorgânicos contendo íons sulfito (SO_3^{2-}), nitrito (ligação tripla de nitrogênio), ferroso (ferro bivalente, com 2 oxidações); e) Eliminação de metais pesados em forma de complexo; f) Destruição de corante orgânico (SARMENTO e MIRANDA, 2014; SILVA *et al.*, 2014).

Como se pode observar, nos POA têm sido utilizados para tratar águas contaminadas por uma vasta gama de poluentes orgânicos, tais como os pesticidas. Nestes processos, radicais livres, em especial o radical hidroxila, são gerados *in situ*, oxidando o poluente (TERAN, 2014; CORDOVA *et al.*, 2017). Os quais através da abstração de hidrogênio conseguem a oxidação dos

compostos indesejados, pois este tipo de reação gera radicais orgânicos (RO_2), para em sequência formular o produto de mineralização, dando origem a produtos como: a) dióxido de carbono (CO_2); b) água; c) ácidos orgânicos de cadeias pequenas (os quais facilitam a degradação biológica); d) ácidos e sais inorgânicos (SARMENTO e MIRANDA, 2014; FADAEI *et al.*, 2013; SALAZAR *et al.*, 2010).

A aplicação dos POA no tratamento de água, dependendo das características da molécula do poluente, pode levar a: a) mineralização completa de poluentes orgânicos, b) seletivamente abater compostos recalcitrantes; c) converter compostos biocalcitrantes em subprodutos biodegradáveis (FADAEI *et al.*, 2012).

O radical hidroxila é uma espécie química com alto potencial de oxirredução (2,8 V), capaz de oxidar compostos orgânicos não seletivamente via reações de abstração de elétrons, adição eletrolítica e transferência de elétrons (NAYAK *et al.*, 2016; MARTINS, 2013; TERAN, 2014). Classicamente, este radical pode ser gerado nos POA via: a) fotólise direta de um agente oxidante forte (H_2O_2 , O_3 e outros) adicionado ao meio aquoso que é irradiado por luz UV (radiação ultravioleta germicida – emitida a 254 nm por lâmpadas de baixo ou de alto *input*), exemplo de POA em que o radical hidroxila é gerado: H_2O_2 -UV; H_2O_2 -UV- Fe^{2+} ou Fe^{+3} ; O_3 -UV; O_3 - H_2O_2 -UV (OTURAN *et al.*, 2011); b) por fotocatalise heterogênea em que um semicondutor, como por exemplo os TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , TiO_2 , absorve radiação UV ou VIS (AKYOL, YATMAZ; 2004). O potencial redox de diversas espécies a 25°C é apresentado na Tabela 2, sendo o radical hidroxila a segunda espécie oxidante com maior potencial (ZHOU *et al.*, 2015).

TABELA 2 – Processo de oxidação

Espécie oxidante	E ⁰ (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila, HO [•]	2,80
Oxigênio atômico, O(¹ D)	2,42
Ozônio, O ₃	2,07
Peróxido de hidrogênio, H ₂ O ₂	1,78
Radical hidroperoxila (HO ₂ [•])	1,70
Ácido hipocloroso, ClO ₂	1,49
Cloro, Cl ₂	1,36
Oxigênio, O ₂	1,23
Bromo, Br	1,09
Iodo, I ₂	0,54

Fonte: Oturan *et al.*, (2011); Teran, (2014).

2.3.1 Processo oxidativo avançado H₂O₂-UV

O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte (E = 1,78 V), porém sua eficácia em um processo de degradação está diretamente relacionado ao pH, a temperatura e a presença de impurezas; sendo a decomposição deste reagente de forma exotérmica (MIRANDA, 2003). Há relatos de vários pesquisadores, tais como, Semitsoglou-Tsiapou *et al.* (2016); Sarmiento e Miranda (2014); Fadaei *et al.* (2013) e Salazar *et al.*, (2010), evidenciaram que compostos organoclorados (Exemplo: atrazina), ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares obtém resistência a degradação via ação direta do H₂O₂. Os poluentes portadores dessa natureza podem ser pouco degradados, não degradados ou sofrer degradação lenta e possivelmente desprezível.

No entanto, sabe-se que o H₂O₂ é fotolisado pela luz UV (rendimento quântico: 0,5 mol.Einstien⁻¹) gerando os radicais livres hidroxila e hidroperoxila que oxidam as moléculas do poluente, acelerando assim o processo de sua degradação. A reação de fotólise direta a 254 nm do H₂O₂ é complexa, ocorrendo em etapas. Vários mecanismos têm sido propostos para tal reação, como por exemplo, o mecanismo de Lea (1949), descrito pelas Equações 1 a 6.

Reação	Constante da reação
Iniciação: $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\Phi_{\text{HP}}} 2\text{HO}^\circ$	$0.5 \text{ mol.Einstein}^{-1}$ (1)
Propagação: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\circ \xrightarrow{k_2} \text{HO}_2^\circ + \text{H}_2\text{O}$	$2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (2)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\circ \xrightarrow{k_3} \text{HO}^\circ + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (3)
Terminação: $2\text{HO}^\circ \xrightarrow{k_4} \text{H}_2\text{O}_2$	$5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (4)
$2\text{HO}_2^\circ \xrightarrow{k_5} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (5)
$\text{HO}^\circ + \text{HO}_2^\circ \xrightarrow{k_6} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (6)

As características relevantes dos POA H_2O_2 -UV, podem ser mencionados: a) a degradação do poluente orgânico ocorre de acordo com sinergia de rotas de degradação, i.e.: degradação via fotólise direta do poluente, Rota 1, degradação via ataque direto do H_2O_2 as moléculas do poluente, Rota 2, e degradação via ataque dos radicais hidroxilas e hidroperoxilas, Rota 3 (ZALAZAR *et al.*, 2010; SARMENTO, MIRANDA, 2014);

b) a eficiência de processo depende do pH, da razão molar H_2O_2 /poluente e intensidade da radiação UV (ZALAZAR *et al.*, 2010; SARMENTO e MIRANDA, 2014);

c) O poluente pode ser mineralizado se uma quantidade suficiente de H_2O_2 é adicionada ao sistema por tempo suficientemente longo de processo (ZALAZAR *et al.*, 2010).

Vale ressaltar que a contribuição de reação de fotólise direta (Rota 1) na degradação global desse composto via H_2O_2 -UV, depende do coeficiente volumétrico neperiano de absorção molar do poluente e dos subprodutos (α_i) e do rendimento quântico da reação (ϕ_i).

O POA H_2O_2 -UV tem sido utilizado, com sucesso, para degradar herbicidas, tais como:

Atrazina, Diuron, 2,4-D, Malation, Diazinon, Glisofato, Hexazinona (SEMITSOGLUO-TSIAPOU *et al.*, 2016; SARMENTO e MIRANDA, 2014; FADAEI *et al.*, 2013; ZALAZAR *et al.*, 2010). Em sua maioria, os estudos foram concentrados em processo, sendo a cinética estudada de forma fenomenológica. Estudos cinéticos mecanicistas, com base em mecanismo da cinética e modelagem do processo com base nos primeiros princípios (fenômenos dos transportes), foram pouco, destacando-se aqueles desenvolvidos por Sarmento e Miranda (2014) para atrazina; Zalazar *et al.* (2010) para o glisofato e 2,4-D.

Sarmiento e Miranda (2014) estudaram a cinética do processo de degradação do herbicida atrazina sob ótica mecanicista, usando o mecanismo de Lea para a fotólise do H_2O_2 . Relatam com base nos dados experimentais, que a atrazina não é oxidada pelo ataque direto do H_2O_2 , porém, é fotolisada ao ser irradiada com radiação UV. Portanto, o mecanismo proposto para degradação da atrazina via H_2O_2 -UV é descrito pelas Equações 1 a 6.

Os autores Gao, Deng, Zhao (2009) mostraram em sua pesquisa de degradação do herbicida ametrina (obtem a triazina em sua composição) a ação da Rota 2 no processo (com 30% de H_2O_2), os mesmos autores conseguem determinar através de uma linearização, o valor da constante de velocidade (K_8) para degradação do recurso hídrico contaminado com seu composto orgânico.

Vale salientar a importância dada nos trabalhos de Gao, Deng, Zhao (2009), Sarmiento e Miranda (2014), Zalazar *et al.* (2010) e Semitsoglou-Tsiapou *et al.* (2016), a razão máxima entre a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração do composto contaminante, que nada mais é do que a razão onde a conversão e a taxa inicial de reação de degradação do composto contaminante é máxima. Cientificamente, estes efeitos são bem justificáveis, onde esta razão molar máxima encontrada é a que favorece a decomposição do composto contaminante através do ataque do peróxido e seus radicais, pois o peróxido não é seletivo (Equação 4).

Além disso, Sarmiento e Miranda (2014) evidenciam que para obtenção do rendimento quântico é necessário avaliar o comportamento absorptivo do composto no comprimento de onda desejado para degradação, caso este comportamento se mostre linear, transmite-se uma ideia de que $\beta = -\alpha$ (ângulo azimute). Assim como a importância do parâmetro de energia por ordem de reação no processo em estudo.

2.4 ENERGIA POR ORDEM DE REAÇÃO (E_{EO})

Modirshahla *et al.* (2012) observou os efeitos dos parâmetros operacionais sobre o consumo de energia elétrica, em sua pesquisa é dado ênfase a variação da quantidade do oxidante H_2O_2 no consumo energético de descoloração de corante, sendo a cinética encontrada característica de uma pseudo-primeira ordem e o parâmetro de energia por ordem de reação se mostrando eficaz e apropriado para certificação de que quanto menor a quantidade de peróxido de hidrogênio, menor o consumo energético.

Gong *et al.* (2015) fizeram uso do parâmetro de energia por ordem de reação para se certificar que o fotorreator utilizado na pesquisa para degradação do composto Benzophenone-3 era o mais eficaz já visto na literatura, para remoção de 93,8% do composto, houve uma energia de ordem de reação equivalente a $1,14 \text{ kWh.m}^{-3}$, então o fotorreator utilizado na pesquisa, mostrou-se com um menor consumo energético elétrico e maior eficácia econômica em comparação aos fotorreatores encontrados.

3 PROPOSIÇÃO DE MODELAGEM DE PROCESSO

3.1 MODELO CINÉTICO

No processo H_2O_2 -UV as moléculas de um dado poluente, no caso deste trabalho o herbicida Indaziflam, podem ser degradadas sob a ação sinérgica das seguintes possíveis rotas de oxidação: a) Rota 1: fotólise direta a 254 nm; b) Rota 2: Ataque direto do H_2O_2 , c) Rota 3: ataque direto dos radicais livres formados *in situ* devido a fotólise do H_2O_2 . Como visto anteriormente (Tópico 2.3.1) as reações de oxidação com o H_2O_2 são lentas e muitas vezes desprezíveis para alguns tipos de compostos químicos, então neste primeiro estudo sob a degradação do IND via POA H_2O_2 -UV, tomou-se como base o comportamento da atrazina com relação a rota 2 – H_2O_2 (SARMENTO e MIRANDA, 2014). Portanto, o esquema cinético proposto para a degradação do Indaziflam (IND) por processo oxidativo avançado está descrito na Tabela 3. Algumas considerações foram feitas:

- a) A decomposição do H_2O_2 via fotólise direta a 254 nm, gerando radicais livres, é dada de acordo com o mecanismo de Lea (1949), Equações 1 a 6 (SARMENTO e MIRANDA, 2014; ZALAZAR *et al.*, 2010; ALFANO *et al.*, 2001);
- b) A decomposição do Indaziflam pelas possíveis rotas de oxidação são dadas pelas Equações 9 (Rota 1) e 7-8 (Rota 3), formando subprodutos desconhecidos que absorve radiação UV, tendo sido denominado de P.

Tabela 3 – Mecanismos de reação proposto

Etapas	Reação	Constante da reação
Iniciação:	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\Phi_{\text{HP}}} 2\text{HO}^\circ$	$0.5 \text{ mol.Einstein}^{-1}$ (1)
Propagação:	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\circ \xrightarrow{k_2} \text{HO}_2^\circ + \text{H}_2\text{O}$	$2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (2)
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\circ \xrightarrow{k_3} \text{HO}^\circ + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (3)
Terminação:	$2\text{HO}^\circ \xrightarrow{k_4} \text{H}_2\text{O}_2$	$5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (4)
	$2\text{HO}_2^\circ \xrightarrow{k_5} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (5)
	$\text{HO}^\circ + \text{HO}_2^\circ \xrightarrow{k_6} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (6)
Degradação:	$\text{IND} + \text{HO}^\circ \xrightarrow{k_7} \text{P}$	k_7 (7)
	$\text{IND} + \text{HO}_2^\circ \xrightarrow{k_8} \text{P}$	k_8 (8)
	$\text{IND} \xrightarrow{\Phi_{\text{IND}}} \text{P}$	Φ_{IND} (9)

Aplicando-se o balanço de massa às espécies estáveis (IND e H_2O_2) e abordagem de estado pseudo estacionário as espécies instáveis (radicais livres), a obtenção de expressões para as taxas de degradação do Indaziflam, Equação 10, e de consumo de H_2O_2 , Equação 11 (Ver Miranda (2003), para maiores detalhes).

$$\mathfrak{R}_{\text{Ind}, \text{H}_2\text{O}_2 - \text{UV}}(\underline{x}, t) = -\Phi_{\text{Ind}} e_{\text{Ind}}^a(\underline{x}, t) - k_{\text{Ind}, \text{H}_2\text{O}_2 - \text{UV}} C_{\text{Ind}} \left[e_{\text{P}}^a(\underline{x}, t) \right]^{1/2} \quad (10)$$

$$\mathfrak{R}_{\text{P}} = -k_{\text{P}1} \left(e_{\text{P}}^a \right) - k_{\text{P}2} C_{\text{P}} \left(e_{\text{P}}^a \right)^{1/2} \quad (11)$$

Sendo:

k_{IND} , $k_{\text{p},1}$ e $k_{\text{p},2}$ são constantes cinéticas aparentes a serem determinadas;

e_{IND}^a and e_p^a : são as taxas volumétricas de absorção de fótons referentes aos Indaziflam e peróxido de hidrogênio, respectivamente;

C_{IND} e C_p : concentração média do Indaziflam e do peróxido de hidrogênio, respectivamente.

A constante da reação de degradação do Indaziflam pelo H_2O_2 pelos radicais hidroxila (K_7) e hidroperoxila (K_8) estão relacionados com a constante cinética aparente k_{IND} por meio da Equação 12:

$$k_{\text{IND}} = \frac{(k_7k_3 + k_8k_2)(\Phi_p)^{1/2}}{[k_4(k_3)^2 + k_5(k_2)^2 + k_6k_2k_3]^{1/2}} \quad (12)$$

A Equação 10 pode ser simplificada para o caso em que a razão molar inicial do H_2O_2 e do IND for igual à zero (processo fotólise direta do Indaziflam). A expressão resultante (Equação 13) é o modelo que deve ser utilizado para se estimar o rendimento quântico da reação de fotólise a 254 nm (Φ_{IND}).

$$R_{\text{IND}}(r, t) = -\Phi_{\text{IND}}e_{\text{IND}}^a(r, t) \quad (13)$$

Alfano *et al.* (2001) reportaram que a degradação de um poluente orgânico em um processo H_2O_2 -UV é um processo em que o H_2O_2 pode absorver fótons de acordo com dois regimes limitantes, i.e., rápido e lento, o que reflete na taxa de fotólise do oxidante. Portanto, a Equação 11 pode ser simplificada como se segue (SARMENTO e MIRANDA; 2014):

$$\text{Regime rápido de absorção} \quad R_p(r, t) = -K_{p,1}e_p^a(t) \quad (14)$$

de fótons :

$$\text{Regime lento de absorção} \quad R_p(r, t) = -K_{p,2}C_p(t)[e_p^a(t)]^{1/2} \quad (15)$$

de fótons:

3.2 PERFIL DINÂMICO DE CONCENTRAÇÃO

Os perfis dinâmicos das concentrações do indazifam e do peróxido de hidrogênio foram obtidos aplicando o balanço de massa a cada uma dessas espécies no sistema operacional (para maiores detalhes consultar SILVA, 2007; MIRANDA, 2003). Como pressuposto, temos:

- $V_R/V_T \ll 1$;
- Nas condições operacionais do presente trabalho, o fotoreator e o tanque de reciclo foram operados aproximadamente a um reator diferencial a tanque bem agitado (SILVA *et al.*, 2013);
- Sistema operou em regime estacionário em relação à temperatura do sistema e a emissão da lâmpada.

O modelo resultante e as condições iniciais foram as seguintes:

$$\left. \frac{dC_i(t)}{dt} \right|_{\text{Tanque}} = \frac{V_R}{V_T} \langle \mathcal{R}_i(r, t) \rangle_{V_R} \quad (16)$$

$$C_i(0) = C_i^0 \quad (17)$$

Sendo: i : espécies químicas (IND/H₂O₂); V_R e V_T : volume do reator e volume útil do tanque 610 e 8610 cm³ respectivamente; taxa de reação $\langle \mathcal{R}_i(r, t) \rangle_{V_R}$ media (sobre o volume).

A Equação 16 quando correlacionada com as Equações 10, 11 e 13, resulta nos modelos para taxa de reação das espécies IND e H₂O₂ ($R > 0$) nos sistemas operacionais utilizados (fotorreator batelada acoplado a um tanque formando um ciclo contínuo):

$$\left. \frac{dC_{\text{IND}}(t)}{dt} \right|_{\text{Tanque}} = -\frac{V_R}{V_T} \{ \phi_{\text{IND}} \langle e^{\text{a}}_{\text{IND}}(r, t) \rangle + k_{\text{IND}} C_{\text{IND}}(t) [\langle e^{\text{a}}_{\text{P}}(r, t) \rangle]^{1/2} \} \quad (18)$$

$$\left. \frac{dC_{HP}(t)}{dt} \right|_{\text{Tanque}} = -\frac{V_R}{V_T} \{k_{P,1} \langle e_P^a(r,t) \rangle + k_{P,2}(t) C_P(t) [\langle e_P^a(r,t) \rangle]^{1/2}\} \quad (19)$$

Para o caso em que $R = 0$ (processo de fotólise direta), a Equação 16 é simplificada em:

$$\left. \frac{dC_{IND}(t)}{dt} \right|_{\text{Tanque}} = -\frac{V_R}{V_T} \Phi_{IND} \langle e_{IND}^a(r,t) \rangle \quad (20)$$

sendo $\langle e_i^a(r,t) \rangle$ a taxa volumétrica local de absorção de fótons promediada sobre o volume do reator (VRPA) (CASSANO et al., 1995).

3.3 MODELOS PARA PROPRIEDADES INTRÍNSECAS DO CAMPO DE REAÇÃO

Os modelos para as propriedades intrínsecas do campo de radiação desenvolvido em um fotorreator (energia incidente e taxa volumétrica local de absorção de fótons) são obtidos por balanço de fótons (EGTF), considerando-se os fenômenos de absorção, espalhamento e emissão de fótons (SILVA, 2007), ou seja:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_{\Omega,\nu}}{\partial t} + \nabla \cdot (I_{\Omega,\nu} \Omega) = -W_{\Omega,\nu}^a + W_{\Omega,\nu}^{Sc-e} + W_{\Omega,\nu}^e - W_{\Omega,\nu}^{Sc-s} \quad (21)$$

Sendo:

$I_{\Omega,\nu}$: Intensidade Específica Espectral da energia radiante

c : velocidade da luz.

ν : Frequência de radiação dada em s^{-1} .

Ω : Direção do ângulo sólido.

Os termos $W_{\Omega,\nu}^a$, $W_{\Omega,\nu}^e$, $W_{\Omega,\nu}^{Sc-e}$ e $W_{\Omega,\nu}^{Sc-s}$ da Equação 28 representam as contribuições por absorção, emissão e espalhamento da luz no espaço reacional, respectivamente.

Sarmiento *et al.* 2013 modelaram o campo de radiação do fotorreator anular utilizado no presente trabalho com base na EGTF e no modelo de emissão. As premissas da modelagem foram:

a) O meio reacional pode ser considerado como pseudo-homogêneo, dessa forma não há espalhamento da radiação não existem no espaço reacional;

- b) Não há fonte de radiação dentro do espaço reacional;
- c) Devido ao valor da velocidade da luz, c , fator $1/c$ é muito pequeno, logo o primeiro membro da Equação 21 tende a zero.

Por outro lado, fotorreator anular utilizado neste trabalho foi projetado para prover transporte de fótons superior na direção radial (Equação 18), sendo as propriedades do campo função apenas do tempo e do raio do espaço anular, sendo o campo de radiação pode ser modelado como unidirecional (Equação 22), resultando em:

$$\nabla (I_{\Omega,\lambda} (r, t)) = -\kappa_T(t) I_{\Omega,\lambda} (r, t) \quad (22)$$

Sendo o κ_T igual ao coeficiente volumétrico neperiano total de absorção a 254 nm (este coeficiente se refere a todas as espécies que absorvem no meio, i.e.: poluente, subprodutos e oxidante, no caso H_2O_2).

Conceitualmente, a intensidade de radiação espectral e a energia radiante incidente, $G_\lambda(r,t)$, são correlacionadas por meio da Equação:

$$G_\lambda(r, t) = \int_{\Omega} I_\lambda (r, \Omega) d\Omega \quad (23)$$

O modelo resultante para $G_\lambda(r,t)$ é dado por (maiores detalhes em Silva, 2007):

$$G_\lambda(r, t) = \frac{r_q}{r} G_w \exp [-\kappa_T (t) (r - r_q)] \quad (24)$$

Sendo r_q igual ao raio externo do tubo de quartzo; G_w igual a energia radiante incidente na entrada ótica do fotorreator (determinada experimentalmente).

A energia radiante incidente esta relacionada conceitualmente por:

$$e_{\lambda}^a(r, t) = \kappa_x(t) G_{\lambda}(r, t) \quad (25)$$

Sendo K_x o coeficiente volumétrico de absorção neperiano a 254 nm referente ao poluente degradado.

O modelo resultante para LVRPA é dado em maiores detalhes em Silva, 2007:

$$e_{\lambda}^a(r, t) = \frac{r_q}{r} \kappa_x(t) G_w \exp [-\kappa_T(t) (r - r_q)] \quad (26)$$

Os modelos para as médias sobre o volume das Equações 23 e 25 são dadas a seguir (maiores detalhes em Silva, 2007):

$$\langle G_{\lambda}(r, t) \rangle_{V_R} = 2G_w \frac{1}{\kappa_T(t)} \left[\frac{r_q}{r_p^2 - r_q^2} \right] \{1 - \exp [-\kappa_T(t) (r_p - r_q)]\} \quad (27)$$

$$\langle e_{\lambda}^a(r, t) \rangle_{V_R} = 2G_w \frac{\kappa_x(t)}{\kappa_T(t)} \frac{r_q}{[r_p^2 - r_q^2]} \{1 - \exp [-\kappa_T(t) (r_p - r_q)]\} \quad (28)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo são apresentadas as metodologias experimentais e analíticas referente ao estudo desenvolvido sobre a cinética do processo de degradação do herbicida Indaziflam em sua forma comercializada no Brasil, i.e., Alion 500 Sc, pelo processo oxidativo avançado H_2O_2 -UV, a ver:

- a) Avaliação do melhor tipo de sementes a ser utilizada como organismo teste para os estudos sobre a evolução dinâmica da toxicidade da mistura reacional ao longo do processo de degradação do Indaziflam dissolvido em águas-modelos;
- b) Levantamento da curva de dose (parâmetro de toxicidade versus concentração) visando determinar a faixa de concentração de trabalho de Indaziflam das águas-modelos;
- c) Espectro de absorção e propriedades óticas dos IND e Alion 500 Sc;
- d) Descrever Sistema operacional;
- e) Avaliação das possíveis rotas de oxidação do Indaziflam no processo H_2O_2 -UV; Estudo sobre a eficiência do processo das possíveis rotas de oxidação do Indaziflam comparada com aquele referente ao processo H_2O_2 -UV;
- f) Estudo cinético do processo H_2O_2 -UV para condição ótima ($R_{\text{ótimo}}$);
- g) Avaliar parâmetros da cinética do processo na condição ótima ($R_{\text{ótimo}}$) e validar modelo cinético proposto para o processo de degradação do Indaziflam via H_2O_2 -UV.

4.1 MATERIAIS

O indizaflam puro (98%) foi adquirido junto a Sigma-Aldrich. O Indaziflam na forma comercial, Alion 500 Sc, foi gentilmente cedido pela Bayer do Brasil. As sementes de arroz e sorgo foram adquiridas em estabelecimento comercial da cidade do Recife. Os solventes utilizados foram de grau PA, entre eles estão acetronitrila para cromatografia; peróxido de hidrogênio nuclear (30-32%) e tiosulfato de sódio industrializado pela ISOFAR. Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água destilada.

4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.2.1 Organismo teste para avaliação da toxicidade

Foi utilizado o método de germinação de semente na avaliação da toxicidade das águas contaminadas com o Indaziflam puro e Alion 500 Sc, nas concentrações de 0,3 a 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Indaziflam puro e de 0,5 a 17,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Indaziflam no Alion 500 Sc. Os organismos-testes utilizados foram arroz (*Oryza sativa*) e sorgo (*Sorgum Bicolor*), no qual adaptou-se a metodologia de Morales (2004) de *Lactuca Sativa L.* (Alface) para as culturas aqui avaliadas.

Foram distribuídas 10 sementes de cada cultura equidistantemente em um papel filtro (as culturas foram distribuídas separadamente) acondicionado em placas Petri (9 cm de diâmetro) e em seguida foi adicionado 2 cm^3 das concentrações estudadas em cada placa Petri, vale ressaltar que os testes foram realizados em triplicata.

Para evitar interferência no produto final, proveniente da perda de umidade, as placas foram fechadas e embaladas com papel filme de PVC transparente e em seguida foi acondicionada na estufa (Marca Fanem, modelo 002 CB) a 305 K, sem a presença de luz por 7 dias. Após o processo de incubação, as sementes foram removidas para quantificar os seguintes parâmetros: a) percentual de germinação (%G), b) percentual de crescimento da raiz (%C), c) percentual de inibição das sementes das culturas (%I) e índice de germinação das sementes (IG), tais dados foram obtidos com o auxílio as Equações 29 a 32.

Para o cálculo do CL_{50} , utilizou-se o programa suposto por Morales (2004), mais especificamente o *Trimmed Spearman-Karber Method*, Versão 1.5. Após germinação, para ser considerada semente germinada o crescimento mínimo é de 2,0 mm. Foram realizados testes de integridade e sensibilidade das sementes de arroz e sorgo (Teste-controle) sem ajuste de pH: a) teste-controle negativo (água destilada); b) teste controle –positivo (solução aquosa de ZnSO_4 a 0,05 M) com o objetivo de avaliar a sanidade dos organismos teste. Investigou-se o efeito do pH de na faixa de 3 a 9 do controle negativo, positivo e das concentrações estudadas de Indaziflam puro e do Alion 500 Sc, utilizando NaOH e H_2SO_4 a 98%, assim como a variação da concentração do poluente dissolvido nas águas modelos (sem ajuste do pH).

$$\%G = \frac{Na}{Nc} \times 100 \quad (29)$$

$$\%C = \frac{Ca}{Cc} \times 100 \quad (30)$$

$$IG = \frac{\%G \times \%C}{100} \quad (31)$$

$$\%I = 100 - \%G \quad (32)$$

Sendo N e C as médias aritméticas do número de sementes germinadas e o comprimento da raiz (radícula e o do hipocótilo), respectivamente. Os subíndices *a* e *c* representam a amostra e o teste controle-negativo, respectivamente.

4.2.2 Espectro de absorção e parâmetros óticos

Os espectros dos Indaziflam puro (0,1-9,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e Alion 500 Sc (1,1-9,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$), faixa de comprimento de onda: 200 nm a 800 nm, foram obtidos utilizando espectrofotômetro UV/VIS de marca *Cary-Varian*, modelo 50bio.

Os parâmetros óticos (absorvidade molar e absorvidade neperiana molar) a 254 nm do Indaziflam puro (1,0-7,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e do Alion 500 Sc (1,1-9,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$), foram obtidos por meio das curvas de absorbância a 254 nm versus concentração desses compostos químicos (APÊNDICE A1). Sendo o Indaziflam puro (98% de pureza, marca Vetec) e o Alion 500 Sc em água destilada, os dados foram obtidos por meio do espectrofotômetro anteriormente mencionado.

4.2.3 Sistema operacional

O sistema experimental utilizado neste trabalho constou de um fotorreator do tipo anular, construído em vidros *Pirex* (tubo externo) e quartzo (tubo interno) o qual foi acoplado em série a um tanque de reciclo (aço inox) a um condensador do tipo bola (Figura 5). O sistema é operado com a fase líquida em circuito fechado. O tanque de circulação foi provido de agitação mecânica (agitador de marca Fisaton, modelo 715), sendo a circulação do líquido no sistema realizada por meio do auxílio de uma bomba magnética de marca Bomax, modelo MD-10 L. A fonte de

radiação UV (lâmpada tubular de marca *Philips*, modelo TUV 30W) foi inserida no centro do tubo interno do reator (Figura 5). Os dados geométricos do fotorreator, do tanque de reciclo e da lâmpada UV são descritos na Tabela 4.

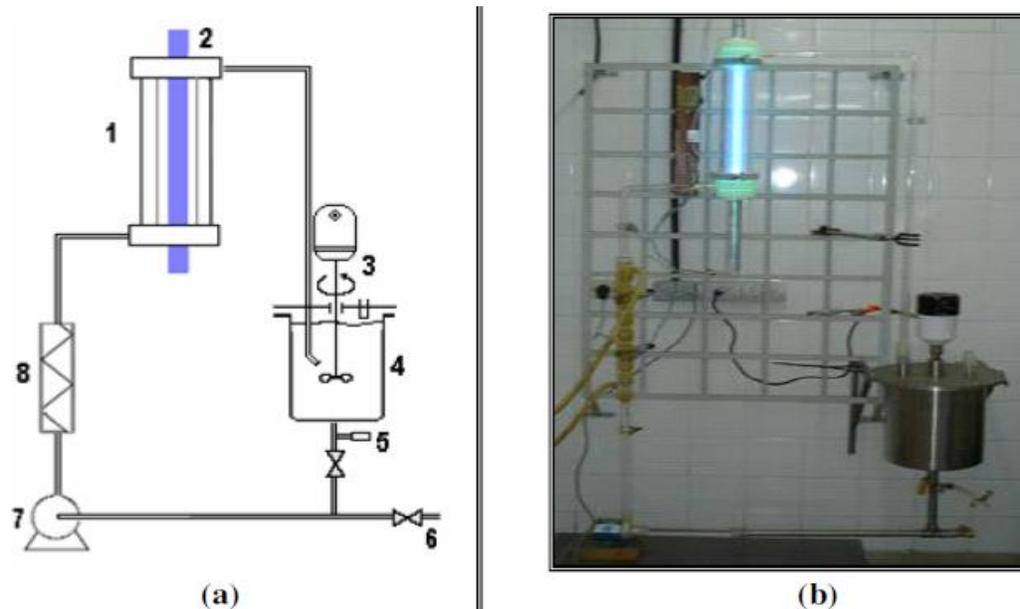


Figura 5 - Sistema experimental: (a) Esquema diagramático; (b) Fotografia do sistema (1. Fotorreator, 2. Lâmpada UV, 3. Agitador, 4. Tanque de Reciclo, 5. Ponto de amostragem, 6. Dreno, 7. Bomba, 8. Condensador)

FONTE: SILVA (2007)

Tabela 4 – Dados geométricos do fotorreator e da fonte de radiação UV

Item	Parâmetros	Valor
Fotorreator anular		
Tubo externo: Pyrex	Comprimento irradiado	48,0 cm
Tubo interno: Quartzo Suprasil	Diâmetro externo	6,0 cm
	Diâmetro interno	4,5 cm
	Volume irradiado	607,3 cm ³
Lâmpada UV de baixa pressão e baixa-emissão (Philips TUV 30 W)	Potencial Nominal	30,0 W
	Potencial a $\lambda = 254$ nm	14,6 W
	Comprimento Nominal	120,0 cm
	Diâmetro	2,0 cm
Tanque de Reciclo (Aço Inox – 316)	Comprimento	29,0 cm
	Diâmetro	23,0 cm
	Volume útil	8000,0 cm ³

4.2.4 Dados cinéticos experimentais

4.2.4.1 Fotólise direta a 254 nm

A obtenção de dados da cinética de degradação do indiziflam via fotólise direta a 254 nm foi realizada usando sistema experimental mostrado na Figura 5. Com a válvula de circulação fechada, o tanque de reciclo foi alimentado com 8000 cm³ da água-modelo (Alion 500 Sc dissolvido em água destilada) com concentração inicial, em Indaziflam, dentro da faixa de 3,6 μ M a 9,9 μ M, e pH natural (6). A água-modelo foi agitada mecanicamente a 1500 rpm para que o tanque se comportasse o mais próximo possível de um tanque perfeitamente agitado (SILVA *et al.*, 2012). Ao mesmo tempo a lâmpada foi ligada para que a emissão de radiação entrasse em regime estacionário. Após 30 min do acionamento da lâmpada, a válvula de circulação foi aberta (tempo zero do processo) para que a água-modelo circulasse pelo sistema (vazão: 48 cm³.s⁻¹). A

temperatura da água-modelo foi controlada em 298 K. As águas-modelos foram irradiadas por 5 horas, sendo 20 amostras colhidas (volume de retirada por amostra equivalente a 25 mL) para quantificar a concentração de Indaziflam, absorvância a 254 nm e toxicidade da mistura reagente nos tempos de 0; 5; 60 e 300 minutos.

4.2.4.2 Peróxido de hidrogênio

A oxidação do Indaziflam pelo o peróxido de hidróxido (na ausência de luz) foi desenvolvido no fotorreator relatado na Tabela 4 e Figura 5, fazendo uso da concentração de 8,8 μM de Indaziflam comercial e concentrações de peróxido de hidrogênio de 251,6 μM ; 523,1 μM ; 784,7 μM e 1046,3 μM (razão equivalente a 30, 60, 90 e 120 respectivamente), as reações ocorreram em 1 hora. Oito amostras de 25 mL foram retiradas, sendo este volume dividido em duas partes, uma para quantificação do H_2O_2 residual e outra para quantificar a concentração do Indaziflam e realização de teste de toxicidade. Em frasco contendo tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) puro, com concentrações de 523,1 μM ; 1046,3 μM ; 1569,4 μM e 2092,6 μM respectivamente, obedecendo a estequiometria de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1:2) como mostra a Equação 33, objetivando-se parar a reação no frasco de amostra. Além do tiosulfato de sódio que não foi o suficiente para parar toda reação foi colocado as amostras no congelador da geladeira de marca Electrolux (REF39 – Frostfree), para a posterior quantificação do Indaziflam.



4.2.4.3 H_2O_2 -UV

O processo de degradação do Indaziflam via POA (homogêneo) H_2O_2 .UV foi conduzido de forma similar ao processo de fotólise direta (procedimento padrão), sendo que o tanque de reciclo foi alimentado com a água-modelo e H_2O_2 (volume total de líquido: 8000 cm^3) cuja concentração inicial foi estabelecida de acordo com a razão molar entre o H_2O_2 e Indaziflam (r). A degradação do IND pelo POA H_2O_2 -UV foi investigada em duas etapas: Etapa 1) Determinação da razão molar ótima ($r^{\text{ót}}$). Para uma dada água-modelo (concentração inicial de Indaziflam de 8,8 μM e pH natural (6), investigou-se o efeito da razão molar sob a eficiência do processo, variado na faixa de 30 a 120. A eficiência foi avaliada de acordo com os parâmetros: taxa de reação em tempo tendendo a zero ($R^{t \rightarrow 0}$), conversão a 5 minutos ($X^{5\text{min}}$), parâmetros de energia (E_{EO}) e de toxicidade no tempo de 5 minutos ($G^{5\text{min}}$ e $I^{5\text{min}}$). Dados cinéticos nestas condições foram também obtidos, sendo colhidas amostras para quantificação da concentração do

Indaziflam, absorvância e toxicidade da mistura reagente; Etapa 2) Cinética na condição ótima: tendo sido determinada a razão molar ótima, foram colhidos os dados cinéticos da degradação do Indaziflam pelo H₂O₂-UV para as concentrações iniciais desse herbicida na faixa de 3,6 - 8,8 μM , pH natural da água-modelo (faixa 6). A concentração do H₂O₂ nestas condições para concentração inicial do Indaziflam para manter a razão molar inicial de H₂O₂ e IND no valor ótimo ($r = 60$) obtido previamente, foram: 214,0 μM ; 251,6 μM ; 392,4 μM e 523,1 μM . A temperatura do processo foi mantida a 298 K. O tempo de processo foi de 1 hora. Amostras (25 mL) foram colhidas em tempos pré-determinados. O procedimento de congelamento de reação no frasco foi similar ao utilizado no processo de degradação do Indaziflam por H₂O₂. Amostras foram analisadas para obtenção de evolução dinâmica das concentrações do Indaziflam e do H₂O₂ residual, absorvância e toxicidade da mistura reagente.

Vale ressaltar que a concentração escolhida (8,8 μM) para se trabalhar inicialmente no processo H₂O₂-UV se deu devido ao limite de detecção do cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) cuja a concentração de 0,17 μM é tida como limite mínimo de detecção. Sendo a concentração eficaz para estudos de eficiência do processo, pois poderia ser realizado a leitura de degradação no HPLC de 98% do composto estudado.

4.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

4.3.1 pH

Os valores de pH foram medidos com o auxílio de um pHmetro marca *Schott*, modelo *Handylab*, e os ajustes nessa variável físico-química se deram pela utilização de ácido sulfúrico (0,5 mol L⁻¹) e hidróxido de sódio (0,5 mol L⁻¹) no início do procedimento.

4.3.2 Concentração do Indaziflam

Partindo da metodologia modificada de Prathipati *et al.* (2017), utilizou-se no presente trabalho o HPLC-UV *Shimadzu*, conectado ao LC *solution*, obtendo assim a cromatografia de alta eficiência de bomba LC – 20 AT, o detector de UV-VIS SPD-20 A e a coluna de injeção de forma manual mais especificamente a CTO – 20 A. A coluna analítica utilizada foi a C18 de 150 mm x 4,6 mm, a uma temperatura controlada de 35 °C, sendo injetada uma amostra de 0,015 mL (15 μL) de volume, com tempo de retenção de aproximadamente 21 minutos.

As fases móveis A e B foram acetronitrila e 1 L de água contendo 0,5 mL de ácido fórmico respectivamente, com um fluxo de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e um comprimento de onda de 220 nm, para determinação do Indaziflam foi utilizado a metodologia de forma isocrática, sendo 40% da fase móvel A e 60% da fase móvel B. As concentrações da curva analítica com o Indaziflam puro variam de 0,17 a $9,95 \mu\text{M}$, sendo as concentrações utilizadas para tratar a água contendo Indaziflam comercial (Alion 500 Sc) de 3,6 a $9,9 \mu\text{M}$.

4.3.3 Concentração de peróxido residual

Tomou-se por base a metodologia apontada por Nogueira *et al.* (2005). Sendo utilizado para análise espectrofotométrica o UV-Visível - Modelo SP 2000-UV e adicionado em um frasco âmbar 5 mL de amostra, 1 mL de metavanadato de amônio e 4 mL água deionizada para leitura. A curva analítica do peróxido de hidrogênio, encontra-se no APÊNDICE A2.1, leitura no espectrofotômetro a 450 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ORGANISMO-TESTE PARA ENSAIO DE FITOTOXICIDADE

Os Processos avançados de oxidação são conhecidos por serem capazes de degradar poluentes dissolvidos no ambiente aquático e no ar. Dependendo da estrutura química da molécula do poluente, a sua degradação pode formar subprodutos mais tóxicos que o próprio poluente (MOREIRA *et al.*, 2013), levando a formação de misturas reagentes que apresentam toxicidade, a um dado organismo-teste, maior que sua precursora (água modelo). Os POA são processos custosos. Investigar o comportamento dinâmico da toxicidade da mistura reagente formada ao longo do processo, dá a indicação de até quando se pode levar a degradação completa. Este tempo de processo seria o início de obtenção de misturas reagentes atóxicas (caso de compostos não-refratários). Agindo-se desta forma, reduzir-se-ão os custos operacionais do processo.

A degradação do herbicida Indaziflam (forma comercial) em meio aquoso via processo de oxidação avançada H_2O_2 -UV foi o objetivo principal deste trabalho. Um dos objetivos secundários deste trabalho foi avaliar o comportamento dinâmico da toxicidade da mistura reagente formada ao longo do processo, usando-se o método de germinação de sementes. Para tanto, estudos preliminares foram desenvolvidos sobre toxicidade de soluções de água modelo, visando-se: a) avaliar a sensibilidade dos organismos-testes; b) delimitar a faixa de concentração das águas modelos avaliando-se a curva dose-resposta, escolhendo-se uma concentração maior que $CL_{50\%}$; c) investigar o efeito do pH das águas modelos formuladas com Indaziflam (puro e comercial) sobre o processo de germinação dos organismos-testes, pois é bem conhecido que o pH afeta o processo de germinação das sementes (POLEZA *et al.*, 2008); d) selecionar o melhor organismo-teste. Como organismos testes foram usadas as sementes de de *Sorgum Bicolor* (sorgo) e *Oryza Sativa* (arroz). A faixa do pH das águas modelos foi de 3-9. As águas modelos foram formuladas com concentrações nas seguintes faixas: 0,5-7,4 μM (Alion 500 Sc) e 0,3-3,0 μM (Indaziflam).

5.1.1 Sensibilidade das Sementes

As sementes de *Sorgum Bicolor* (sorgo) e *Oryza Sativa* (arroz) mostraram-se apta para serem usadas nos testes de toxicidade (Ttox), pois no ensaio de controle positivo (solução aquosa de ZnSO₄) 30,0% e 33,3% das sementes germinaram (número de sementes por placa de Petri: 10), respectivamente (Figura 6). Tal comportamento evidencia que essas sementes apresentam alguma resistência a compostos tóxicos. Durante o ensaio de controle negativo (água destilada pH natural), observou-se que 93,3% e 96,7% de sementes germinaram, respectivamente (Figura 7). A sensibilidade encontrada confirma a viabilidade do uso desses cultivos para averiguar a toxicidade do Alion 500 Sc e do seu princípio ativo puro, sem questionar a autenticidade do método, pois o percentual de germinação dos cultivos mínimos é de 65% para o teste de controle negativo, estando ambos os cultivos sensíveis para realização do teste de fitotoxicidade (MORALES, 2004; POLEZA *et al.*, 2008).

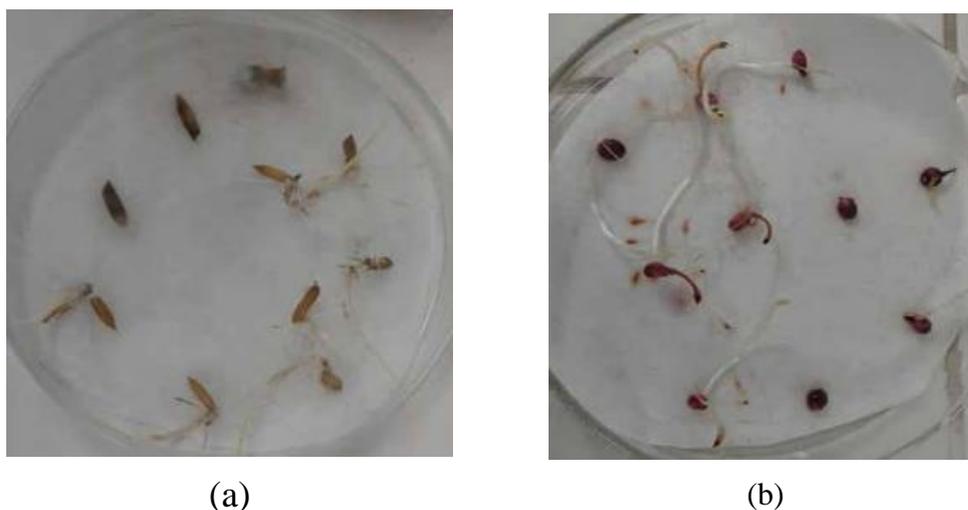


Figura 6 – Germinação das sementes nos ensaios de toxicidade após 7 dias de incubação (controle positivo). (a) semente de arroz; (b) semente de sorgo (pH natural: 6,0; temperatura: 25°C).

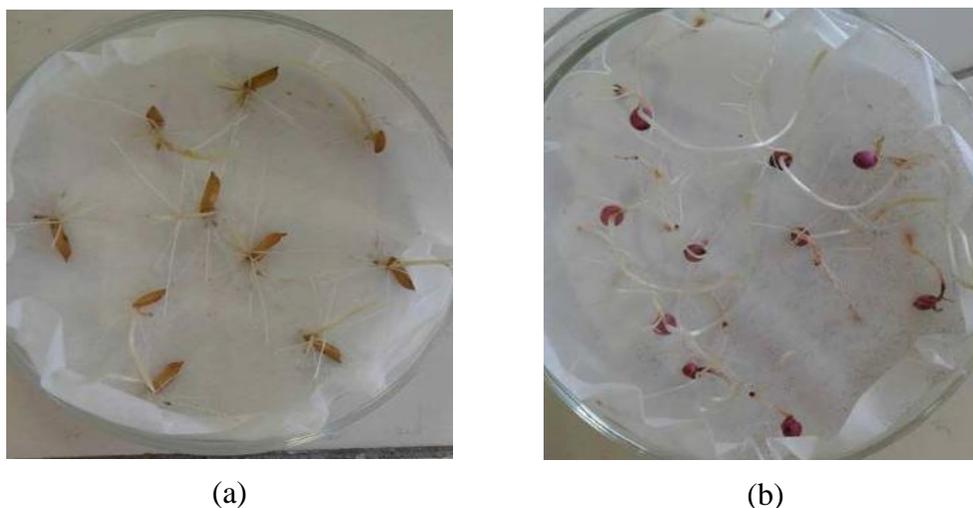


Figura 7 – Germinação das sementes nos ensaios de toxicidade após 7 dias de encubação (controle negativo). (a) semente de arroz; (b) semente de sorgo (pH natural: 6,0; temperatura: 25°C).

Rocha (2016) relatou em sua pesquisa que para que as sementes sejam utilizadas no teste de toxicidade devem apresentar no controle negativo uma germinação superior a 90%, sendo estes cultivos indicados para uso no teste.

5.1.2 Efeito do pH sobre a germinação das sementes de *Sorghum Bicolor* e *Oryza Sativa*

O efeito do pH do controle negativo (água destilada) sobre o processo de germinação das sementes de arroz e sorgo foi investigado (Figura 8). Soluções aquosas de Indaziflam puro e o Alion 500 Sc foram formuladas com concentração de 0,5 μM e pH variando na faixa de 3-9. Os comportamentos dos parâmetros de toxicidade I e C para o Indaziflam e o Alion 500 Sc referentes as sementes de arroz e sorgo estão apresentadas nas respectivas Figuras 8 (a-b) e Figuras 8 (c-d). Dados são mostrados nas Tabela B1.1 a B1.4 do Apêndice B. Resultados obtidos para teste de controle negativo (água destilada com pH corrido) foram incluídos nessas figuras para fins de comparação.

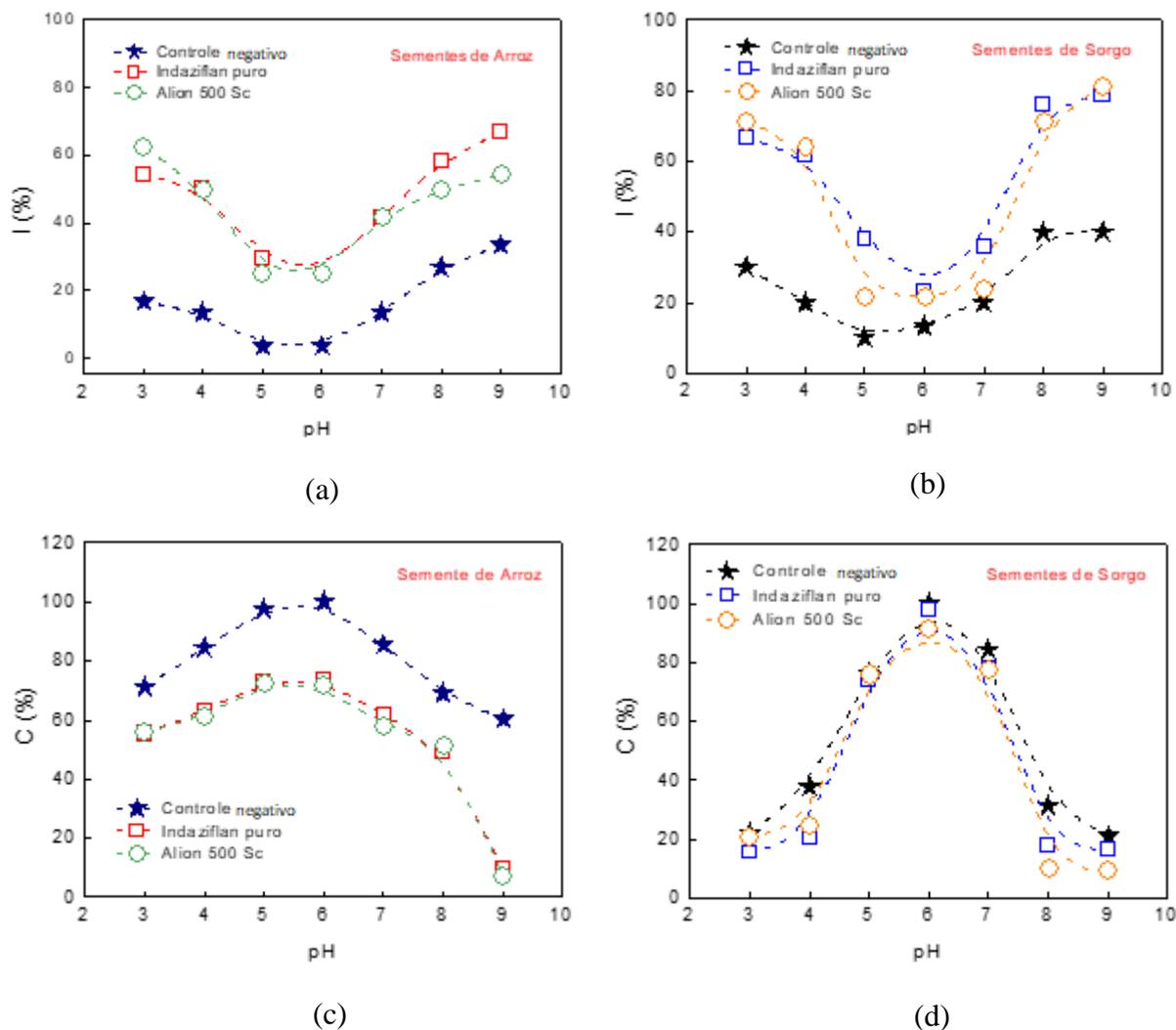


Figura 8 – Efeito do pH das soluções aquosas de Indaziflam-Alion 500 Sc sobre os parâmetros de toxicidade usando-se como organismos-testes as sementes de arroz e sorgo. (a – b):I%; (c-d):C%. (C_{ind} : $0,5 \mu M$; temperatura: $25^{\circ}C$; tempo de incubação: 7 dias).

Ao variar-se o pH das soluções aquosas de Indaziflam e Alion 500 Sc na faixa de 3-9, observou-se que os parâmetros de toxicidade G, I, C e IG variaram dentro das respectivas faixas (Tabelas B1.1 a B1.4 do Apêndice B1): a) Sementes de arroz: Indaziflam - $33,3 \pm 0,8$ - $75,0 \pm 0,5$ % (G), $25,0 \pm 1,1$ - $66,7 \pm 0,8$ % (I), $9,8 \pm 0,8$ - $73,7 \pm 1,8$ % (C) e $3,3 \pm 0,2$ - $55,3 \pm 0,2$ % (IG); Alion 500 Sc - $37,5 \pm 0,3$ - $75,0 \pm 0,5$ % (G), $25,0 \pm 0,2$ - $62,5 \pm 0,3$ % (I), $7,6 \pm 0,2$ - $72,3 \pm 0,1$ % (C) e $3,5 \pm 0,3$ - $53,8 \pm 1,2$ % (IG); b) Sementes de Sorgo; Indaziflam - $21,4 \pm 1,2$ - $76,7 \pm 2,1$ % (G), $23,3 \pm 1,5$ - $78,6 \pm 1,0$ % (I),

15,4±0,3-97,9% (C) e 3,5±0,6-75,0±1,3% (IG) - e Alion 500 Sc -19,0±1,0-78,6±1,8% (G), 21,4±0,2-71,4±0,6% (I), 9,3±0,2-91,5±0,8% (C) e 1,8±0,1-71,9±1,5% (IG).

Segundo Morales (2004), Tamada (2009) e Lopes *et al.* (2010) para que um composto ou meio seja considerado atóxico, levemente fitotóxico e fitotóxico quando o percentual de inibição da germinação (I) e o índice de germinação (IG) assumem os respectivos valores: ($I \leq 10\%$ e $IG < 80$), ($10\% > I > 40\%$ e $50 < IG < 80$) e ($I > 40\%$ e $IG < 50$). Diante desses limites e levando-se em consideração os resultados para o controle negativo em cada pH, conclui-se que as soluções de Indaziflam (puro e forma comercial) na concentração de 0,5 μM , pH na faixa 3-9, apresentaram toxicidades aos organismos-testes que classificadas de levemente tóxicas a tóxicas.

Portanto, o pH teve efeito sobre o processo de germinação das sementes, efeito este que pode ser visualizado nas Figuras 8 (a-b). No pH 6,0 observou-se os seguintes comportamentos para os parâmetros de toxicidade I e C: a) Percentual de inibição de germinação das sementes foi o mínimo alcançado - Indaziflam: 25,0±1,1% (arroz) e 23,3±1,5% (sorgo); Alion 500 Sc: 25,0±0,2% (arroz) e 21,4±0,2% (sorgo); b) Percentual de crescimento da radícula foi o máximo alcançado - Indaziflam: 73,7±1,7% (arroz) e 97,9±1,6% (sorgo); Alion 500 Sc: 71,7±0,1% (arroz) e 91,5±0,8% (sorgo).

No pH 6,0, as soluções de Indaziflam e Alion 500 Sc (0,5 μM) podem ser classificadas como levemente tóxica ($10\% < I < 40\%$) ao processo de germinação das sementes de arroz e sorgo. As sementes de arroz são ligeiramente mais sensível que as de sorgo, uma vez que $I(\text{arroz}) > I(\text{sorgo})$ e $C(\text{arroz}) < C(\text{sorgo})$. Estes resultados indicam que no pH 6,0 as sementes de sorgo suportam menos os efeitos das toxicidades aguda e crônica que as do arroz.

Os ensaios de toxicidade realizados usando-se as soluções de Indaziflam, preparadas com Alion 500 Sc, na concentração de 0,5 μM e pH na faixa 3-9 sugerem que os compostos inertes presentes na sua composição (52%) se confeririam toxicidade ao meio, foi discreta.

Pode-se observar também na Figura 8 que a medida que o pH das soluções se desloca da quase neutralidade (pH 6) em direção aqueles ácidos ou alcalinos, o percentual de inibição de germinação de sementes cresce, para os casos extremos de pH (3 e 9), tem-se: a) Indaziflam: pH 3 (54,2±0,7%, arroz, e 66,7±2,0%, sorgo); pH 9 (66,7±0,8%, arroz; 78,6±1,0%, sorgo); b) Alion 500 Sc: pH 3 (62,5±0,3%, arroz, e 71,4±0,6%, sorgo); pH 9 (54,2±0,3%, arroz, e 81,0±0,5%, sorgo). Nesse dois pH as soluções de Indaziflam e Alion 500 Sc (0,5 μM) são tóxicas ($I > 40\%$) a

ambos tipos de sementes, sendo a mais sensível de sorgo. Esses resultados sugerem que o pH 9 confere maior toxicidade as soluções de Indaziflam puro de que na sua forma comercial para ambos tipos de sementes, sendo, porém, muito mais tóxico para as sementes do sorgo (percentual de inibição maior), assim como, os compostos inertes presentes no Alion 500 Sc agregam-se, de forma discreta, a toxicidade ao meio.

O pH da solução do indizaflam puro e comercial também apresenta efeito sobre o parâmetro de toxicidade percentual crescimento da radícula, o qual dá indicação de efeitos crônicos de toxicidade sobre o processo de germinação das sementes. Para os pH 3 e pH 9 o percentual de crescimento daquele parâmetro assume os seguintes valores: a) Indaziflam: pH 3 ($55,4 \pm 0,5\%$, arroz, e $15,4 \pm 0,3\%$, sorgo) e pH 9 ($9,8 \pm 0,8\%$, arroz, e $16,3 \pm 2,0\%$, sorgo); b) Alion 500 Sc: pH 3 ($55,8 \pm 0,2\%$, arroz; $21,0 \pm 0,1\%$, sorgo) e pH 9 ($7,6 \pm 0,2\%$, arroz, e $9,3 \pm 0,2\%$, sorgo). Com base nesses valores e nos obtidos para o percentual de inibição nos referidos pH, pode-se afirmar que no pH 9 as soluções de Indaziflam e Alion 500 Sc apresentam toxicidade máxima. A inibição da germinação é tão alta que as radículas quase não crescem.

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com aqueles apresentados por Fortes (2008). Foi observado que germinação das sementes de arroz numa plantação é melhor no pH 6. O referido autor realizou o teste da toxicidade para o cultivo de arroz em água contaminada com ácido acético em pH ácido (3 e 4) e básico (8 e 9), encontrando diminuição na produtividade de arroz, estando os valores mínimos de crescimento e máximo de inibição nestas faixas.

Concluindo a primeira parte sobre estudo preliminar sobre toxicidade, tem-se que a semente de arroz foi a selecionada como organismo-teste para ser usada nos ensaios de avaliação da toxicidade (método de Germinação de sementes) das misturas reagentes formadas ao longo do processo de degradação do Indaziflam em meio aquoso. Isto deve-se ao fato das sementes de arroz serem menos sensíveis a solução de Alion 500 Sc ($0,5 \mu\text{M}$), principalmente, na faixa de pH de 6-7, do que as do sorgo.

5.1.3 Efeito da concentração

Os efeitos da concentração das soluções aquosas formuladas com Indaziflam puro e Alion 500 Sc sobre os parâmetros de toxicidade I% e C% foram investigados. Obtém-se a curva de dose-resposta (I *versus* concentração de Indaziflam) e a curva de subletalidade (C *versus* concentração de Indaziflam). Essas curvas dão informações de como o processo de germinação

das sementes pode ser afetado, de forma aguda, quando se aumenta a concentração do poluente (ROCHA, 2016).

Soluções aquosas de Indaziflam puro e Alion 500 Sc foram formuladas com as seguintes faixas de concentração molar: a) 0,3 μM a 3,0 μM (Indaziflam puro); b) 0,5 μM a 17,4 μM (Alion 500 Sc). O pH natural dessas soluções ficou na faixa de 5-6. Este estudo foi realizado tanto usando-se as sementes de arroz como as de sorgo. Na Figura 9 estão apresentadas as curvas de dose-resposta para as soluções aquosa preparadas com o Indaziflam puro e o Alion 500 Sc.

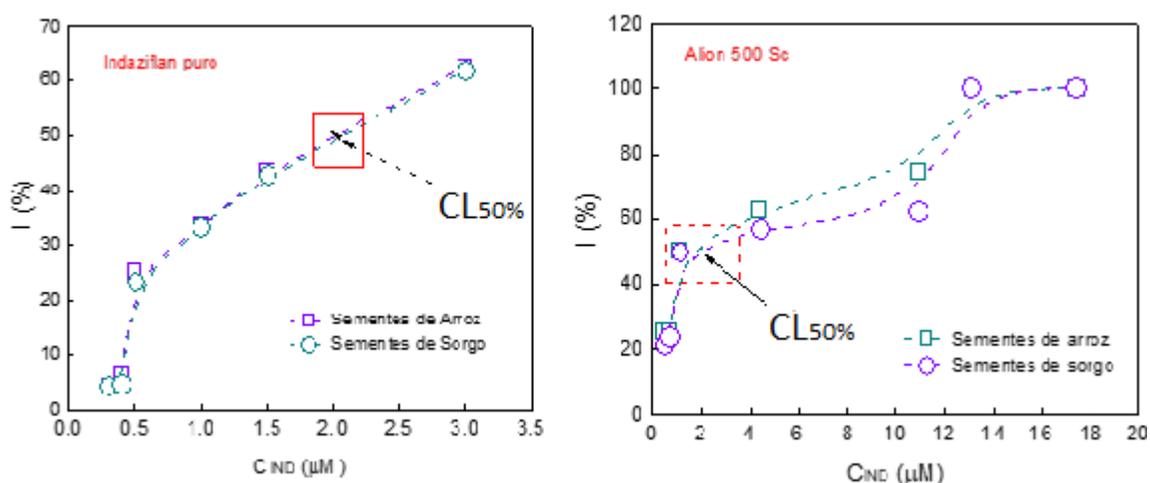


Figura 9 – Curva de dose-resposta para soluções de Indaziflam: (a) Indaziflam puro; (b) Alion 500 SC (faixa de pH: 5-6, temperatura: 25° C; tempo de incubação: 7 dias).

As curvas de dose-resposta obtidas para as soluções aquosas de Indaziflam (Figura 9), indicam que, para a faixa de concentração utilizada, são meios com toxicidade que varia de atóxica a tóxica (Indaziflam puro) e de levemente tóxica a tóxica (Alion 500 Sc) à medida que a concentração do Indaziflam aumenta. Para as soluções de Indaziflam puro, as curvas de dose-resposta obtidas para as sementes de sorgo e de arroz praticamente se sobrepõem, valendo a seguinte classificação de acordo com faixa de concentração de Indaziflam: a) atóxica: 0,3-0,5 μM ($I < 10\%$); b) levemente tóxica: 0,5-1,3 μM ($20\% < I < 40\%$) e c) tóxica: 1,3-3,0 ($I > 40\%$). As soluções de Indaziflam preparadas com Alion 500 Sc foram mais tóxicas para sementes de arroz para concentrações na faixa de 2,0-13,0 μM , podendo ser classificadas como: (a) levemente tóxica: $> 1,5 \mu\text{M}$; (b) tóxica: 1,5-17,4 μM .

Os valores estimados para a concentração 50% letal ($CL_{50\%}$) para soluções formuladas com Indaziflam foram iguais a $2,0 \mu\text{M}$ e a $2,1 \mu\text{M}$ para as sementes de arroz e sorgo, respectivamente. Para o caso do Alion 500 Sc, os valores de $CL_{50\%}$ para as sementes de arroz e de sorgo foram $1,9 \mu\text{M}$ e $2,2 \mu\text{M}$, respectivamente. Para concentrações maiores que $13 \mu\text{M}$ toda a germinação das sementes é inibida ($I = 100\%$). Levando-se em consideração os erros experimentais, pode-se dizer que a $CL_{50\%}$ em todos os casos é a mesma.

Uma solução de um poluente, em uma dada faixa de concentração, pode não inibir a germinação da semente, porém podem afetar o crescimento da radícula ou do hipocótilo da plântula (toxicidade crônica). Esse comportamento pode ser avaliado pela curva de sub-letalidade (C versus concentração do poluente) e pela estimativa de concentração sub-letal ($CE_{50\%}$). Na Figura 10 são apresentadas as curvas de sub-letalidade obtidas para as soluções preparadas com Indaziflam puro e Alion 500 Sc usando-se as sementes de arroz e sorgo.

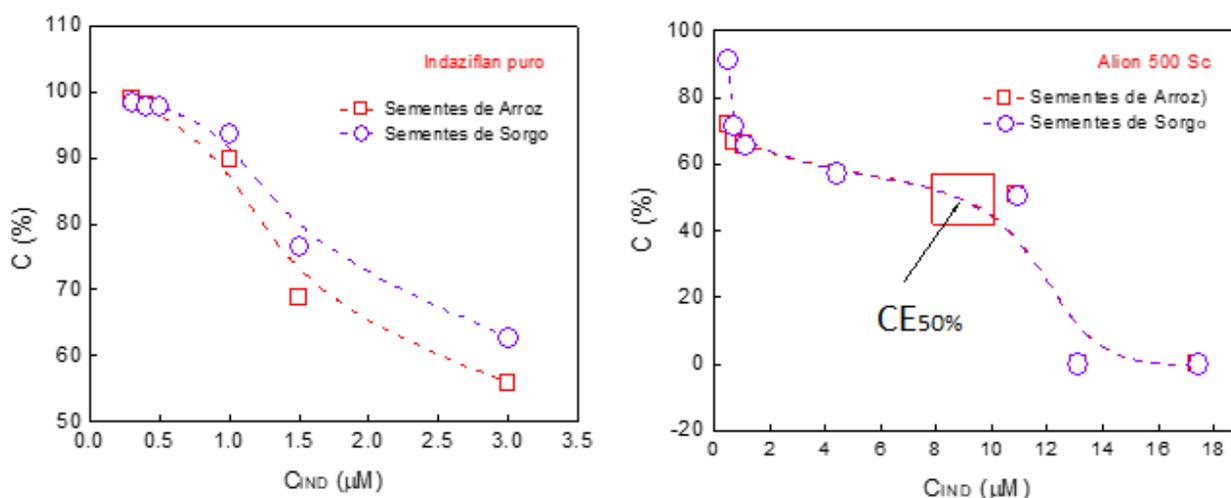


Figura 10 – Curva sub-letal para soluções de Indaziflam: (a) Indaziflam puro; (b) Alion 500 SC (faixa de pH: 5-6; temperatura: 25°C ; tempo de inibição: 7 dias).

Para as soluções formuladas com Indaziflam puro ($0,3$ - $3,0 \mu\text{M}$), faixa de pH 5-6, não foi possível, para ambos tipos de sementes, calcular-se a $CE_{50\%}$. No entanto, para o Alion 500 Sc, faixa de concentração de Indaziflam: $0,5$ - $17,4 \mu\text{M}$, as curvas de sub-letalidade para as sementes arroz e sorgo sobrepuseram-se, sendo a $CE_{50\%}$ igual a $8,2 \mu\text{M}$.

5.2 PARÂMETROS ÓTICOS DO INDAZIFLAM PURO E ALION 500 Sc

Na degradação de um poluente por POA (H_2O_2 -UV, O_3 -UV, fotocatalise heterogênea e outros) é importante averiguar-se como o comportamento ótico desse composto frente a uma faixa de comprimento de onda, uma vez que esse composto pode absorver radiação no comprimento de onda específico do processo, e fotolisar-se. Desta forma, passando a ser uma rota de oxidação no processo, que contribuirá para a degradação global do poluente. Com este objetivo em mente, os espectros de absorção das soluções formuladas com Indaziflam ($8,8 \mu\text{M}$) e Alion 500 Sc ($9,0 \mu\text{M}$), faixa de comprimento de onda de 200-450 nm, foram obtidos (Figura 11).

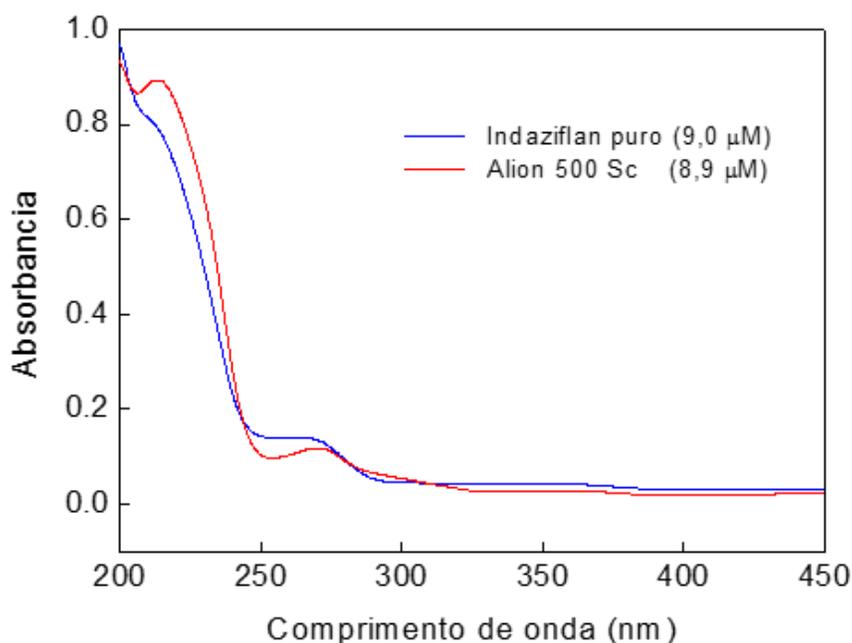


Figura 11 – Espectro de absorção do Indaziflam puro e Alion 500 Sc (200 – λ -450 nm)

Como pode ser observado na Figura 11, os espectros de absorção do Indaziflam e do Alion 500 Sc são similares, indicando que a presença de compostos inertes na formulação do Alion, além do Indaziflam puro, não interfere na capacidade do meio em absorver radiação. De uma forma geral, observa-se que tanto o Indaziflam quanto o Alion 500 Sc absorvem radiação na

UVC (200-280 nm), sendo o comprimento de onda onde a absorção máxima é o de 200 nm. A medida que o comprimento de onda aumenta nessa região, a absorção de radiação diminui, havendo um pico na faixa de 250-280 nm. A absorção de radiação por essas soluções decresce na região de radiação UVB, chegando a nula para as regiões de radiação UVA e luz visível (400-450 nm). Estes resultados sugerem que o Indaziflam provavelmente será fotolisado a 254 nm, comprimento de onda da radiação emitida pela lâmpada (germicida, monocromática) utilizada neste trabalho.

A absorbância a 254 nm de soluções formuladas com Indaziflam e Alion 500 Sc foi plotada em função da concentração dessas soluções (1,0 a 7,0 μM) (Figura 12), visando-se obter os coeficientes de absorção molar (ϵ) e Neperiano molar (α) do Indaziflam puro e Alion 500 Sc.

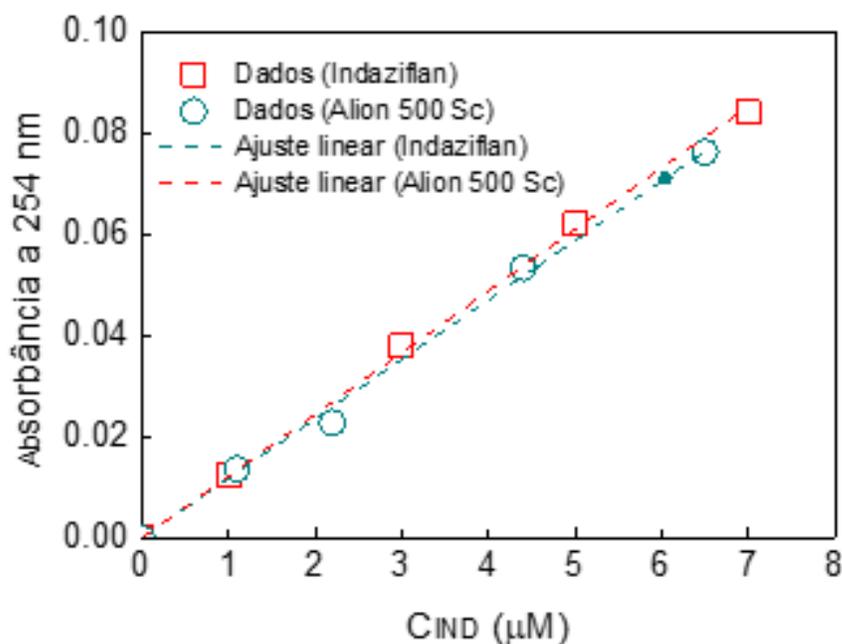


Figura 12 – Absorbância das soluções aquosas de Indaziflam versus concentração do Indaziflam nas suas soluções aquosas de Indaziflam puro e Alion 500 Sc.

O coeficiente de absorção molar é dado pela tangente das retas citadas, sendo os valores obtidos para o Indaziflam e Alion 500 Sc, respectivamente, iguais a: $1,17 \times 10^4 \pm 2,19 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ e $1,13 \times 10^4 \pm 1,16 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$, sendo o coeficiente de determinação (R^2), iguais a 0,99921 e 0,99954, respectivamente.

O valor do coeficiente de absorção molar do Indaziflam obtido a partir das soluções formuladas com Alion 500 Sc, que contém a 48% em massa de composto ativo e 52% em massa de compostos inertes não informados ao público (BAYER, 2012), é 3,4% menor que a aquele obtido a partir de soluções formuladas com Indaziflam puro. Essa diferença em valores é estaticamente irrelevante, podendo ter sido causada pela opacidade da solução causada pela presença dos componentes inertes no Alion 500 Sc. Logo, conclui-se também que a absorção de radiação emitida a 254 nm pelos produtos, se houver, é desprezível.

Com base nos valores obtidos para o coeficiente molar de absorção do Indaziflam, os valores para o coeficiente Napieriano molar para esse composto foi calculado ($\alpha = 2,303\varepsilon$) para o Indaziflam puro e em solução formulada a partir do Alion 500 Sc, ou seja: a) Indaziflam puro: $2,69 \times 10^4 \pm 5,04 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$; b) Indaziflam comercial (Alion 500 Sc): $2,60 \times 10^4 \pm 2,67 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$.

5.3 DEGRADAÇÃO DO ALION 500 Sc POR H₂O₂-UV

Dependendo da estrutura química de um dado poluente sua degradação via H₂O₂-UV pode ocorrer por meio de três rotas sinérgicas de oxidação: a) Rota-1: Fotólise direta a 254 nm; b) Rota-2: ataque direto do H₂O₂ as moléculas do poluente; c) Rota-3: Ataque direto de radicais livres (HO^o e HO₂^o) gerados *in situ* devido a reação de fotólise direta a 254 nm do peróxido de hidrogênio (SARMENTO E MIRANDA, 2014; ZALAZAR *et al.*, 2010).

A taxa de degradação de um poluente via processo H₂O₂-UV (R) será dada pelo somatório das taxas de degradação desse composto via rotas sinérgicas de oxidação (SARMENTO; MIRANDA, 2014; ZALAZAR *et al.*, 2010).

$$R = R_{UV} + R_{H_2O_2} + R_{RADICAIS} \quad (34)$$

Diante dessas características do processo, serão relatados os resultados obtidos para o comportamento cinético dos processos de degradação do Indaziflam (forma comercial): a) Fotólise direta a 254 nm (Rota 1); b) Processo de peroxidação (Rota 2); c) Processo H₂O₂-UV (processo global). Com base nestes estudos serão calculados parâmetros de eficiência de processo - taxa de reação em tempo tendendo a zero ($R^{t \rightarrow 0}$), conversão a cinco minutos de processo ($X^{5\text{min}}$) e tempo de meia-vida ($t^{1/2}$), parâmetros de toxicidade a cinco minutos de processo (percentual de

inibição, $I^{5\text{min}}$, e percentual de crescimento de radícula, $C^{5\text{min}}$). Sendo a comparação da eficiência de processo com base nos parâmetros $R^{t \rightarrow 0}$ e $X^{5\text{min}}$ que indicará a possibilidade do Indaziflam ser degradado por rotas sinérgicas.

Em seguimento a esse estudo serão apresentados os resultados obtidos para: a) a cinética de degradação do Indaziflam (forma comercial) por H_2O_2 -UV quando a razão molar entre H_2O_2 e Indaziflam for a ótima (pH natural da solução); b) Avaliação da Energia por ordem de reação; c) Avaliação do comportamento da toxicidade das misturas reagentes nos processos; d) cinética do processo H_2O_2 -UV. Nesta parte do trabalho todas as soluções de Indaziflam serão formuladas com o Alion 500 Sc, uma das formas comerciais do Indaziflam. Estas soluções serão denominadas de águas-modelos.

5.3.1 Degradação do Indaziflam comercial via fotólise direta (rota sinérgica 1)

Para a degradação do Indaziflam via fotólise direta a 254 nm foram formuladas águas-modelos com as seguintes concentrações iniciais (C_0): 3,6 μM , 4,4 μM , 6,5 μM , 8,8 μM e 9,9 μM . Essas concentrações foram escolhidas com base na curva de dose-resposta (Figura 9). Procurou-se escolher o limite inferior da faixa de concentração que levariam as águas-modelos a apresentarem toxicidades às sementes de arroz igual ou superior a $CL_{50\%}$. (2,0 μM) para que a toxicidade das águas-modelos fosse classificada na faixa de moderada ($10\% > I > 40\%$) a tóxica ($I > 40\%$). O fluxo de energia radiante na entrada ótica do fotorreator e tempo de processo foram $1,39 \times 10^{-9}$ Einstein. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (SILVA *et al.*, 2013) e 5 horas, respectivamente. As evoluções dinâmicas da concentração normalizada de Indaziflam e da conversão ao longo do processo estão apresentadas nas Figuras 13 e 14, respectivamente. Dados experimentais estão apresentados nas Tabelas A3.1 a A3.5 (Apêndice A3).

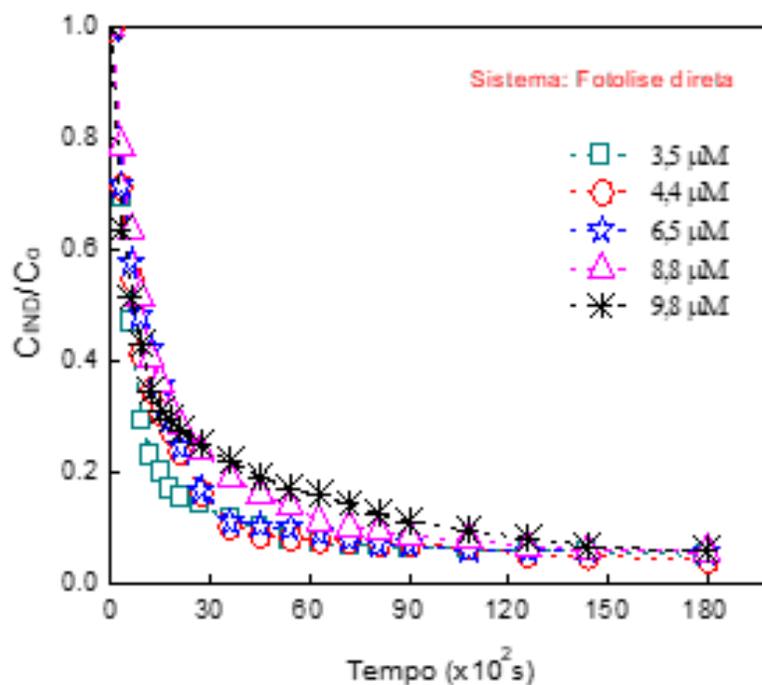


Figura 13 – Evolução dinâmica da concentração do Indaziflam (fotólise direta). (faixa de pH: 6,0; temperatura: 25°C; 1500 rpm; vazão do fluido: 48 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; G_w : $1,39 \times 10^{-9}$ Einstein. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

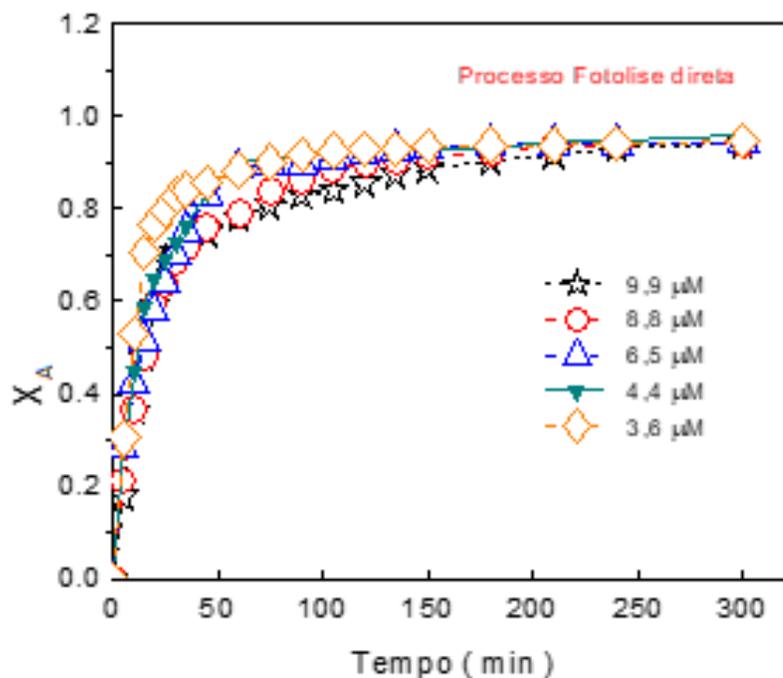


Figura 14 – Evolução dinâmica de conversão do Indaziflam em produtos (fotólise direta). (faixa de pH: 6,0; temperatura: 25°C; 1500 rpm; vazão do fluido: 48 $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; G_w : $1,39 \times 10^{-9}$ Einstein. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Como pode ser observado na Figura 13, as curvas cinéticas são do tipo exponencial com respeito a concentração do Indaziflam, como previsto pelo modelo fenomenológico clássico para taxa de reações fotoquímica, $R_i = \Phi_i \text{LVRPA}_i$ (ZALAZAR *et al.*, 2010), sendo, i , Φ_i e LVRPA_i referem-se ao poluente, rendimento quântico e taxa local volumétrica de absorção de fótons, que é uma função exponencial da concentração do poluente. Com base na Figura 13, pode-se afirmar que a taxa global de reação depende da concentração inicial do Indaziflam, A conversão do Indaziflam em produtos para tempo de 5 horas variou na faixa de 94,0-96,0%.

O efeito da concentração inicial do Indaziflam nas águas-modelos sobre a eficiência de processo foi avaliado por meio dos parâmetros taxa de reação em tempo tendendo a zero, conversão a 5 minutos de processo, tempo de meia vida e parâmetros de toxicidade a 5 minutos de processo, $I^{5\text{min}}$ e $C^{5\text{min}}$. Valores desses parâmetros de eficiência do processo e daqueles referentes a toxicidade das misturas reagentes, $t = 0,0$ minutos, $I^{0\text{min}}$ e $C^{0\text{min}}$, estão dispostos na Tabela 5, sendo os dados experimentais dados pelas Tabela A3.6 a A3.10 do Apêndice A3.

Tabela 5 – Parâmetros de eficiência de processo (fotólise direta) (pH: 6,0; 25°C; 48 cm³.s⁻¹)

C_o (μM)	$R^{t \rightarrow 0} \times 10^6$ ($\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$)	$X^{5\text{min}}$ (%)	$t^{1/2}$ (min)	$I^{5\text{min}*}$ (%)	$C^{5\text{min}**}$ (%)
3,6	6,4	30,0	7,0	50,0±0,2	62,2±0,2
4,4	4,9	30,0	11,9	53,4±0,2	58,2±0,2
6,5	4,5	30,0	14,1	56,7±0,3	56,2±0,2
8,8	4,8	20,0	15,7	63,3±0,3	33,3±0,6
9,9	5,0	20,0	16,0	60,0±0,1	30,2±0,1

* $I^{0\text{min}}$: 56,7±0,6% (3,6 μM); 56,7±0,2% (4,4 μM); 60,0±0,0% (6,5 μM); 70,0±0,0% (8,8 μM); 73,3±0,3% (9,9 μM).

** $C^{0\text{min}}$: 59,3±0,3% (3,6 μM); 54,8±0,1% (4,4 μM); 52,2±0,3% (6,5 μM); 30,3±0,3% (8,8 μM); 26,7±0,1% (9,9 μM).

Os valores obtidos para $R^{t \rightarrow 0}$ (Tabela 5) sugerem que a concentração inicial do Indaziflam das águas-modelos tem efeito discreto sobre esse parâmetro. A teoria prever diminuição da taxa de reação inicial com o aumento da concentração inicial do substrato, no caso do Indaziflam, observou-se uma diminuição de 23,4% no valor de $R^{t \rightarrow 0}$ quando a concentração inicial de Indaziflam aumentou de 3,6 μM para 4,4 μM , que está em concordância com a teoria. No

entanto, para concentração de Indaziflam maiores que 4,4 μM esse percentual variou na faixa de 21,9% a 29,7%, variação estatisticamente desprezível.

Ao se observar as curvas obtidas para as evoluções dinâmicas da concentração normalizada da concentração do Indaziflam (Figura 13), percebe-se, claramente, que elas quase se sobrepõem (primeiros momentos do processo) e que os pontos não estão precisamente posicionados sobre a curva cinética, indicando que, por mais cuidadosa que tenha sido a coleta de dados e a quantificação da concentração do Indaziflam das misturas reagentes formadas ao longo do processo, houve erros experimentais. Tais erros, podem ter causado este comportamento de $R^{t \rightarrow 0}$ com a concentração inicial do Indaziflam. Os erros associados aos valores da concentração de Indaziflam nas misturas reagentes formadas ao longo do processo, possivelmente, propagaram-se para as curvas referentes ao perfil dinâmico da conversão do Indaziflam em produtos.

Os valores obtidos para a conversão do Indaziflam em produtos no tempo de 5 minutos de processo (Tabela 5), sugerem que esse parâmetro não varia com a concentração inicial do Indaziflam para as faixas de concentração de 3,6-6,5 μM , mantendo constante em 30%. No entanto, ao se aumentar a concentração inicial do Indaziflam para 8,8 μM , o valor $X^{5\text{min}}$ cai para 20%, que representa 33,3% do valor obtido para esse parâmetro para concentrações na faixa de 3,6-6,5 μM . Além disso, este percentual manteve-se ao se aumentar a concentração do Indaziflam de 8,8 μM para 9,9 μM .

Um dos parâmetros que dá ênfase a eficiência do processo é o tempo de meia vida. Os tempos de meia vida obtidos para a degradação do Indaziflam via fotólise direta a 254 nm, nas condições operacionais deste trabalho, foram os seguintes: 7,0 minutos (3,6 μM), 11,9 minutos (4,4 μM), 14,1 minutos (6,5 μM), 15,7 minutos (8,8 μM) e 16,0 minutos (9,9 μM). Tais resultados sugerem que o tempo de meia vida do Indaziflam neste processo depende diretamente de sua concentração inicial nas águas modelos.

Avaliar os parâmetros de toxicidade (I% e C%) a cinco minutos de processo também informa sobre a eficiência do processo pois, estar-se-á avaliando a qualidade da mistura reagente que está sendo gerada no momento em que taxa de degradação do Indaziflam é máxima. Como pode ser observado na Tabela 5, o percentual de inibição de germinação das sementes de arroz a cinco minutos de processo apresenta uma relação direta com a concentração inicial do Indaziflam nas soluções modelos. Foram geradas em 5 minutos de processo misturas reagentes como tóxicas

às sementes de arroz ($I^{5\text{min}} > 40\%$), tendo o caráter tóxico dessas aumentado com a concentração inicial do Indaziflam.

As águas-modelos (tempo do processo igual a zero) formuladas com Alion 500 Sc com concentração de Indaziflam na faixa de 3,6-9,9 μM foram classificadas como tóxicas as sementes de arroz uma vez que os valores obtidos para o percentual de inibição de germinação das sementes foram maiores que 40% (Tabela 6), ou seja: 56,7 \pm 0,6% (3,6 μM); 56,7 \pm 0,2% (4,4 μM); 60,0 \pm 0,0% (6,5 μM); 70,0 \pm 0,0% (8,8 μM); 73,3 \pm 0,3% (9,9 μM).

Com base nos valores obtidos para $I^{0\text{min}}$ e naqueles obtidos para as referidas concentrações de Indaziflam a cinco minutos de processo (Tabela 5), calculou-se os percentuais de redução do parâmetro de toxicidade $I^{0\text{min}}$ em cinco minutos de processo, sendo os valores obtidos os seguintes: 11,8% (3,6 μM); 5,8 % (4,4 μM); 5,5% (6,5 μM), 9,1% (8,8 μM) e 18,1% (9,9 μM). Esses valores indicam que a percentual de redução de I em cinco minutos de processo depende da concentração inicial do Indaziflam, uma vez que ao se aumentar a concentração inicial do Indaziflam, aumenta-se intensidade da toxicidade no meio. O valor de 11,8% obtido para o percentual de redução de I em cinco minutos de processo para a concentração de 3,6 μM , pode ser justificado mediante a erros experimentais.

O percentual de crescimento da radícula foi avaliado para as misturas reagentes formadas em cinco minutos de processo ($C^{5\text{min}}$) ao se submeter águas-modelos com concentração inicial de Indaziflam na faixa de 3,6-9,9 μM ao processo de fotólise direta a 254 nm nas condições deste trabalho. Como pode ser observado na Tabela 6, o valor do parâmetro $C^{5\text{min}}$ decresce na faixa de 59,3 \pm 0,2% a 30,2 \pm 0,1% quando a concentração inicial do Indaziflam aumenta na faixa de 3,6 μM a 9,9 μM .

Quando se compara, para cada concentração inicial do Indaziflam, os valores obtidos para $C^{5\text{min}}$ com aqueles obtidos para C no tempo zero do processo - 59,3 \pm 0,3% (3,6 μM); 54,8 \pm 0,1% (4,4 μM); 52,2 \pm 0,3% (6,5 μM); 30,3 \pm 0,3% (8,8 μM); 26,7 \pm 0,1% (9,9 μM) (Tabelas A3.6-A3.10 do Apêndice A3), observou-se que houve uma melhoria nos efeitos crônicos da toxicidade sobre a germinação das sementes pois, houve aumento no percentual de comprimento das radículas para cada concentração. Portanto, calculou-se o percentual de aumento do parâmetro C para esses cinco minutos de processo: 4,9% (3,6 μM), 6,2% (4,4 μM), 7,7% (6,5 μM), 9,9% (8,8 μM) e 13,1% (9,9 μM).

5.3.2 Processo de Peroxidação

O processo de degradação do Alion 500 Sc via reação de peroxidação (oxidação por ataque direto do H_2O_2), possível segunda rota sinérgica (Rota 2), foi investigado para água modelo com concentração inicial de $8,8 \mu\text{M}$ (pH 6,0), porém, variando a concentração molar inicial do H_2O_2 ($261,6 \mu\text{M}$, $523,1 \mu\text{M}$, $784,7 \mu\text{M}$ e $1046,3 \mu\text{M}$), o que levou a se trabalhar com as respectivas razões molares do H_2O_2 e Indaziflam (r) $30 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{MolInd}^{-1}$, $60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{MolInd}^{-1}$, $90 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{MolInd}^{-1}$ e $120 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$. O tempo reacional foi de 1 hora. Os dados experimentais estão apresentados nas Tabelas A4.1 a A4.4 (Apêndice A4). Perfis dinâmicos das concentrações normalizadas do Indaziflam e do H_2O_2 e da conversão em produtos são dados nas Figuras 15, 16 e 17, respectivamente.

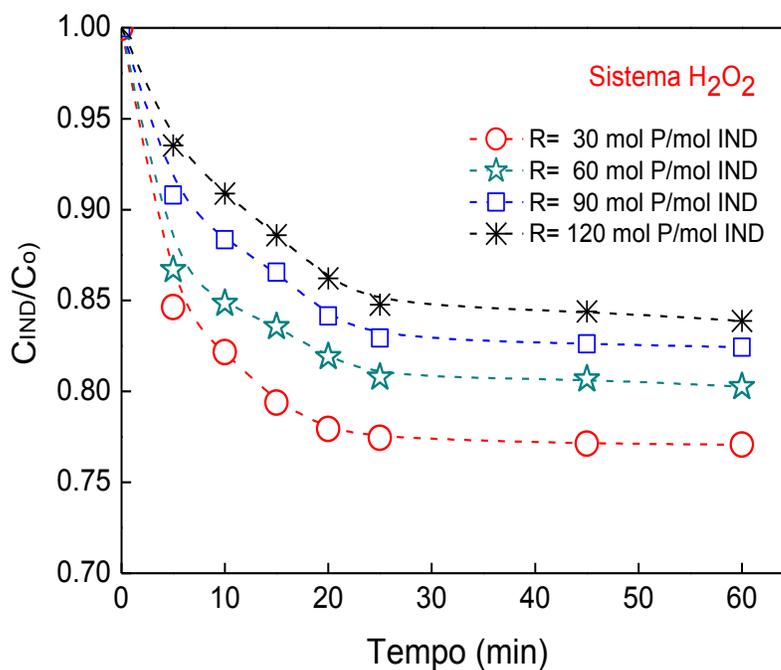


Figura 15 – Evolução dinâmica da concentração do Indaziflam (processo de peroxidação). ($C_0 = 8,8 \mu\text{M}$; pH: 6,0; 25°C ; 1500 rpm).

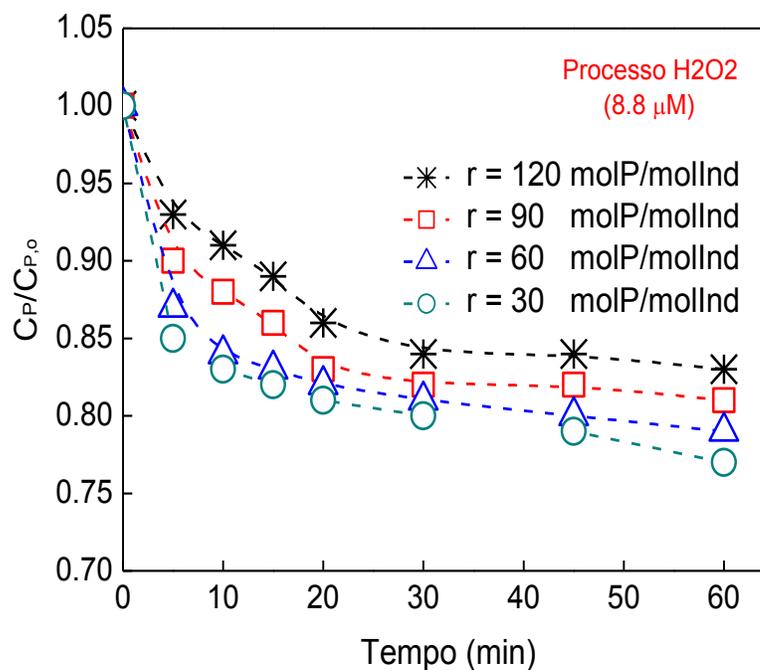


Figura 16 – Evolução dinâmica da concentração normalizada do H₂O₂ (processo de peroxidação). ($C_0 = 8,8 \mu\text{M}$; pH: 6,0; 25°C; 1500 rpm).

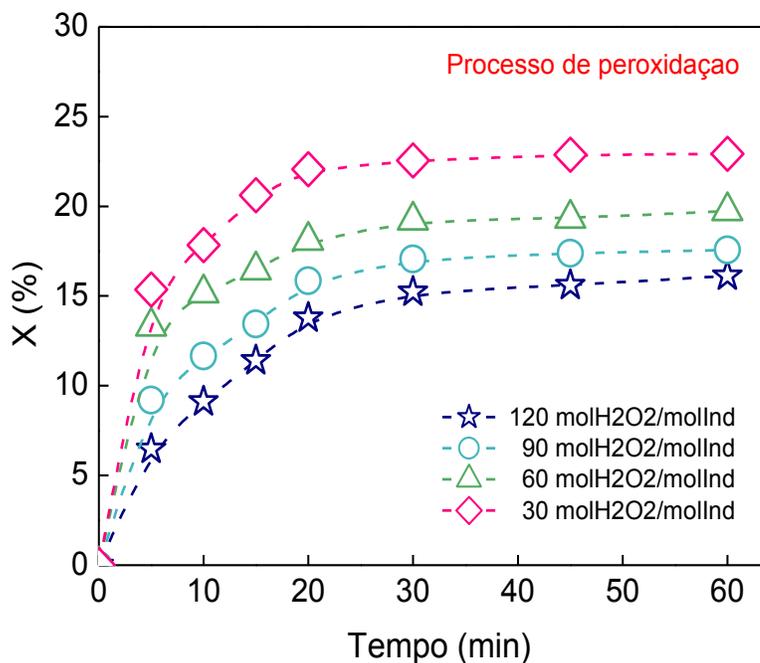


Figura 17 – Evolução dinâmica da conversão em produtos (processo de peroxidação). ($C_0 = 8,8 \mu\text{M}$; pH: 6,0; 25°C; 1500 rpm).

O Indaziflam é degradado pelo peróxido de hidrogênio nas condições em que razão molar $\text{H}_2\text{O}_2.\text{Ind}^{-1}$ variou de 30-120 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$, tendo o aumento na razão molar um efeito deletério sobre o processo (Figuras 15 e 17). Como pode ser observado nas Figuras 15 e 16, as taxas de degradação do Indaziflam e de consumo de peróxido hidrogênio no processo de peroxidação variaram inversamente com a razão molar do $\text{H}_2\text{O}_2.\text{Ind}^{-1}$.

Analisando-se os perfis dinâmicos das concentrações normalizadas do Indaziflam e do peróxido de hidrogênio (Figuras 15 e 16), concluiu-se que: a) a reação de degradação do Indaziflam é lenta, porém, ocorre segundo dois regimes cinéticos; b) A reação inicia-se em regime cinético mais rápido, prosseguindo em um regime cinético mais lento que tende ao alcance do estado estacionário; c) o tempo de mudança de regime cinético aumenta discretamente com a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2.\text{Ind}^{-1}$, i.e.: 8,5 minutos (30 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$), 8,8 minutos (60 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$), 9,2 minutos (90 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$) e 11,9 minutos (120 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$); d) Os perfis dinâmicos das concentrações normalizadas do H_2O_2 (Figura 16) indicam que a cinética do consumo do peróxido de hidrogênio segue regimes similares aqueles intrínsecos a cinética e degradação do Indaziflam por reação de peroxidação.

Esse comportamento é confirmado pelos perfis dinâmicos da conversão de Indaziflam em produtos (Figura 17) uma vez que a conversão alcançada nos tempos respectivos de mudança de regime cinético e 60 minutos de processo para cada sistema foram as seguintes: a) $r = 30 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$: 17,1% (8,5 minutos) e 22,9 % (60 minutos); b) $r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$: 14,7% (8,8 minutos) e 19,9% (60 minutos); c) ($r = 90 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$: 11,1% (9,2 minutos) e 17,6% (60 minutos) e d) $r = 120 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$: 10,1% (12 minutos) e 16,0% (60 minutos).

A conversão obtida no tempo de mudança para cada específica corrida cinética representa os seguintes percentuais das respectivas conversões globais: 74,7% ($r = 30 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$), 73,9% ($r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$), 63,1% ($r = 90 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$) e 63,1% ($r = 120 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$). Esse comportamento está de acordo com a literatura. Evgenidou *et al.* (2007) e Semitsoglou-Tsiapou *et al.* (2016) relataram que, para altas razões molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{poluente}$, há formação de camada de bloqueio pelo peróxido de hidrogênio que o impede de atacar as moléculas do contaminante.

Parâmetros de eficiência de processos ($R^{t \rightarrow 0}$, $X^{5\text{min}}$, $t^{1/2}$, $I^{5\text{min}}$ e $C^{5\text{min}}$) foram calculados, sendo apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de eficiência para o processo de peroxidação ($C_0 = 8,8 \mu\text{M}$, pH: 6,0; 25° C; 1500 rpm).

r (molH ₂ O ₂ .molInd ⁻¹)	R ^{t→0} x 10 ⁹ (M.s ⁻¹)	X ^{5min} (%)	t ^{1/2} (min)	I ^{5min} * (%)	C ^{5min} * (%)
30,0	5,9	15,0	-	66,7±0,1	31,6±0,4
60,0	5,4	13,0	-	66,7±0,8	30,6±0,1
90,0	3,5	9,0	-	70,0±0,1	30,2±0,1
120,0	2,2	6,5	-	70,0±0,1	30,1±0,2

*I (t=0 min) = 70,0±0,3%; C (t=0 min): 30,0±0,4%.

O efeito deletério do aumento da razão molar sobre o processo de peroxidação do Indaziflam pode ser constatado ao se analisar os perfis da concentração normalizada do Indaziflam e da sua conversão em produtos, está refletido sobre os parâmetros de eficiências de processo (Tabela 6). A taxa de reação em tempo tendendo a zero varia inversamente com a razão molar, embora sendo os valores obtidos para este parâmetro de mesma ordem. O esse efeito deletério é mais pronunciado para valores da razão molar maiores que 60 molH₂O₂.molInd⁻¹ a diferença entre os valores obtidos para tal parâmetro para razão molar de 30 molH₂O₂.molInd⁻¹ e 120 molH₂O₂.molInd⁻¹ é de 62,7%, enquanto para 60 molH₂O₂.molInd⁻¹, é de 8,5%.

Esse efeito negativo da razão molar é observado também pelo parâmetro de eficiência conversão do Indaziflam produtos em 5 minutos, cujos valores a r = 60 molH₂O₂.molInd⁻¹ (14,7%) e r = 120 molH₂O₂.molInd⁻¹ (10,1%) correspondem a 85,9% 59,1% do valor referente a condição em que a razão molar é igual a 30 molH₂O₂.molInd⁻¹ (17,1%), respectivamente.

As águas-modelos formuladas com Alion 500 Sc, concentração inicial de Indaziflam igual a 8,8 μM , pH 6, foram classificadas como tóxica às sementes de arroz (I = 70,0±0,3%). Ao submeter-se essas águas-modelos ao processo de peroxidização, razão molar na faixa de 30-120 molH₂O₂.molInd⁻¹, por cinco minutos, foram geradas misturas reagentes com comportamentos da toxicidade que depende da faixa da razão molar:

a) Faixa 1 (30-60 molH₂O₂.molInd⁻¹): com base no parâmetro I^{5min} conclui-se que as misturas reagentes formadas a 5 minutos nessas condições apresentaram redução discreta da toxicidade (aguda) em relação aquelas apresentadas pelas águas-modelos (tempo de processo = 0 minutos). O valor obtido para aquele parâmetro, para ambas condições, é 4,7% menor que o

obtido para águas-modelos ($I = 70,0 \pm 0,3\%$). Com relação toxicidade crônica, pode-se dizer que também houve melhora discreta. No entanto, esta melhora na toxicidade (crônica) do meio diminuiu ao se aumentar a razão molar de $30 \text{ molH}_2\text{O}_2 \cdot \text{molInd}^{-1}$ para $60 \text{ molH}_2\text{O}_2 \cdot \text{molInd}^{-1}$;

b) Faixa 2 ($90\text{-}120 \text{ molH}_2\text{O}_2 \cdot \text{molInd}^{-1}$): as misturas reagentes formadas a 5 minutos de processos não apresentaram nenhuma modificação quanto a toxicidade (aguda) em relação aquelas apresentadas pelas águas-modelos (tempo de processo = 0 minutos), uma vez que, para ambas condições, o parâmetro $I^{5\text{min}}$ apresentou o mesmo valor de I das águas-modelos, i.e.: $70,0 \pm 0,4\%$. Quanto a toxicidade crônica, as misturas reagentes apresentaram melhorias desprezíveis (faixa de $C^{5\text{min}}$: $30,1 \pm 0,2\%$ a $30,2 \pm 0,1\%$; $C^{0\text{min}} = 30,0 \pm 0,4\%$).

5.3.3 Processo H_2O_2 -UV

A degradação de um poluente via H_2O_2 -UV é um processo complexo que se dá por meio de reações sucessivas, sendo a fotólise do H_2O_2 a etapa primária e principal desse processo (formação do radical hidroxila), com conseqüente formação do radical hidroperoxidrila, $\text{HO}_2\cdot$ (mecanismo de Lea, 1949). Com base no mecanismo de Lea para a fotólise direta do H_2O_2 (Equações 1-6) e dados experimentais elucidaram que o Indaziflam pode ser degradado tanto pelo processo de fotólise direta a 254 nm quanto pelo de peroxidação, propõem-se que a degradação desse herbicida via H_2O_2 não ocorre apenas por meio da oxidação das moléculas via radicais $\text{HO}\cdot$ e $\text{HO}_2\cdot$ formado em *situ* mas também por meio da fotólise direta do Indaziflam e da oxidação via H_2O_2 (Sinergia de rotas de oxidação). O mecanismo de reação proposto para esse herbicida é composto pelas Equações 1-9 e 35 (Tabela 7).

Tabela 7 – Mecanismos de reação proposto para a degradação do Indaziflam via H₂O₂-UV

Reação		Constante da reação	
Iniciação:	$H_2O_2 \xrightarrow{\Phi_{HP}} 2HO^\circ$	$0.5 \text{ mol.Einstein}^{-1}$	(1)
Propagação:	$H_2O_2 + HO^\circ \xrightarrow{k_2} HO_2^\circ + H_2O$	$2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	(2)
	$H_2O_2 + HO_2^\circ \xrightarrow{k_3} HO^\circ + H_2O + O_2$	$3.7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	(3)
Terminação:	$2HO^\circ \xrightarrow{k_4} H_2O_2$	$5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	(4)
	$2HO_2^\circ \xrightarrow{k_5} H_2O_2 + O_2$	$8.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	(5)
	$HO^\circ + HO_2^\circ \xrightarrow{k_6} H_2O + O_2$	$7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$	(6)
Degradação:	$IND + HO^\circ \xrightarrow{k_7} P$	k_7	(7)
	$IND + HO_2^\circ \xrightarrow{k_8} P$	k_8	(8)
	$IND + H_2O_2 \xrightarrow{k_9} P$	K_9	(35)
	$IND \xrightarrow{\Phi_{IND}} P$	Φ_{IND}	(9)

É bem estabelecido na literatura pertinente, Alfano *et al.*, 2001, Zalazar *et al.*, 2007; Sarmiento & Miranda, 2014, que a eficiência do processo H₂O₂-UV depende da razão molar H₂O₂-Poluente (r), havendo um valor máximo (r_{max}) para esse parâmetro. Zalazar *et al.* (2007) reportam que realizar o processo H₂O₂ com a razão molar distinta da máxima acarreta um dos comportamentos a seguir: a) r < r_{max}: o H₂O₂ absorve apenas uma pequena fração da energia incidente, levando a baixos valores para taxa de reação e conversão; b) r > r_{max}: o próprio H₂O₂ torna-se um forte raptor de HO•, favorecendo a formação do HO₂• (Reação 2 do mecanismo de Lea). Salienta-se aqui, que o valor do potencial de oxidação do HO₂• (1,7 V) é aproximadamente 39% a menos daquele para o radical hidroxila (2,8 V). Portanto, o favorecimento da geração do HO₂• no meio reativo torna o processo H₂O₂-UV mais lento. Conseqüentemente, menos eficiente, requerendo maior tempo de processo, logo, apresentando maior consumo energético (fotoquímico).

Com base nesta característica do processo H₂O₂-UV, este estudo foi realizado em duas partes onde se investigou, na primeira parte, o efeito da razão molar visando-se obter a razão ótima para o processo para uma dada concentração inicial de Indaziflam (pH natural). Uma vez

estabelecido o valor ótimo para razão molar, deu-se início a segunda parte do estudo, onde se buscou informações sobre a cinética do processo na condição onde a razão era máxima, para águas modelos com concentrações iniciais de Indaziflam distintas (pH natural). Informações referentes aos comportamentos dinâmicos da toxicidade da mistura reagente que se forma e do custo energético (fotoquímico) ao longo do processo realizado na condição ótima, também foram obtidas, sendo, porém, apresentadas em novo item deste trabalho.

5.3.3.1 Efeito da razão molar

O efeito da razão molar $\text{H}_2\text{O}_2.\text{Ind}^{-1}$ sobre a eficiência do processo de degradação do Indaziflam via H_2O_2 -UV foi investigado para água modelo formulada com Alion 500 Sc na concentração de $8,8 \mu\text{M}$ e pH 6,5 (pH natural). A razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2.\text{Ind}^{-1}$ inicial variou dentro da faixa de $0-120 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$, que corresponde a uma faixa de variação da concentração inicial do H_2O_2 de $0,0 \mu\text{M}$ a $1056,3 \mu\text{M}$. O sistema reacional foi iluminado por uma hora por uma lâmpada germicida de 30W cuja potência fotoquímica efetiva a 254 nm é de 9 W, gerando um fluxo de energia incidente na janela ótica do reator (parede do tubo de quartzo) de $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Os perfis dinâmicos das concentrações normalizadas da concentração do Indaziflam e do peróxido de hidrogênio e o perfil dinâmico da conversão de Indaziflam em produtos são apresentados nas Figuras 18, 19 e 20, respectivamente. Os dados experimentais estão dispostos nas Tabelas A5.1 a A5.5 do Apêndice A5.

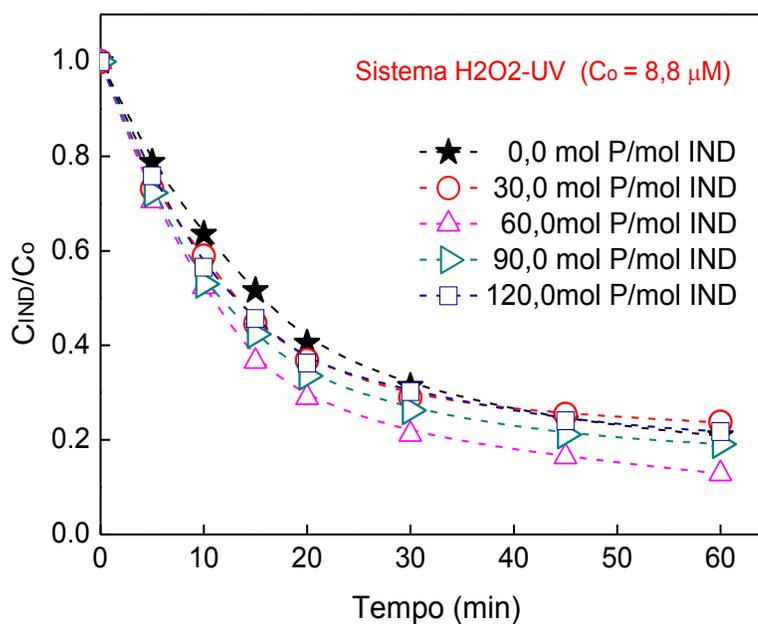


Figura 18 – Evolução dinâmica da concentração adimensional de Indaziflam nas águas modelos formuladas com Alion 500 Sc para o processo H₂O₂-UV (C₀ = 8,8 μM; pH: 6,0; r = 0,0-120 mol H₂O₂.molInd⁻¹; 25°C; 1500 rpm; G_w: 1,39 Einstein.cm⁻².s⁻¹).

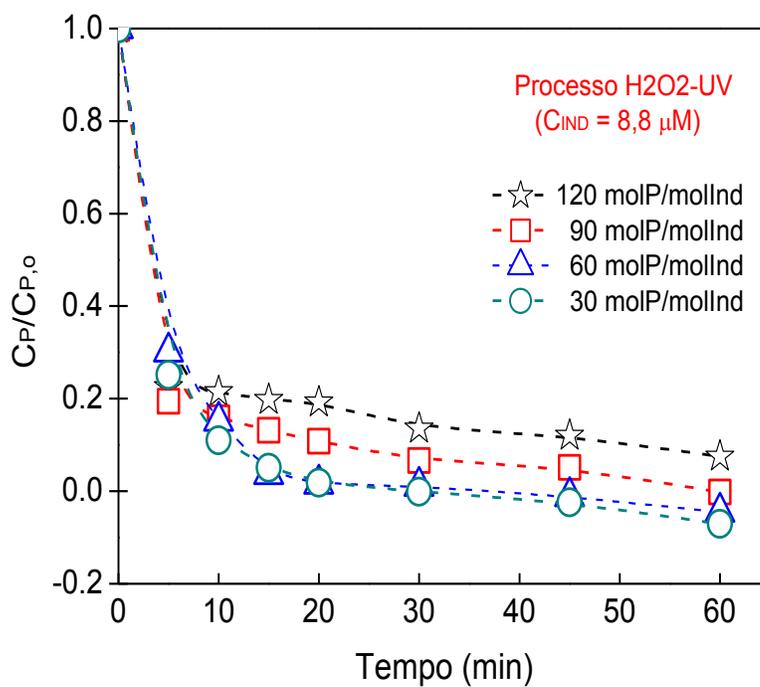


Figura 19 – Evolução dinâmica da concentração adimensional de H₂O₂ nas águas modelos formuladas com Alion 500 Sc para o processo H₂O₂-UV (C₀ = 8,8 μM; pH: 6,0; r = 0,0-120 mol H₂O₂.molInd⁻¹; 25°C; 1500 rpm; G_w: 1,39 Einstein.cm⁻².s⁻¹).

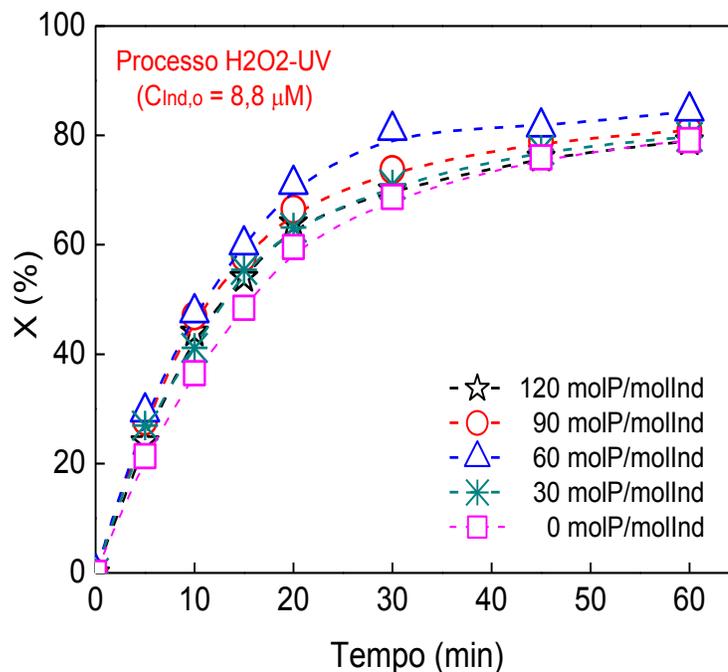


Figura 20 – Evolução dinâmica da conversão a produtos nas águas modelos formuladas com Alion 500 Sc para o processo H_2O_2 -UV ($C_0 = 8,8 \mu\text{M}$; pH: 6,0; $r = 0,0$ -120 mol H_2O_2 .molInd⁻¹; 25°C; 1500 rpm; G_w : 1,39 Einstein.cm⁻².s⁻¹).

Das Figuras 18 e 20 obtém-se a sugestão de que o processo de degradação do Indaziflam por H_2O_2 -UV é dependente da razão molar H_2O_2 .Ind⁻¹. No entanto, a adição de H_2O_2 a água modelo gerou um benefício moderado, em 60 minutos de processo, a eficiência de degradação do Indaziflam quando comparado com o da fotólise, $r = 0$ mol H_2O_2 .molInd⁻¹.

Os perfis dinâmicos da concentração normalizada do Indaziflam (Figura 18) seguem comportamento de função exponencial como esperado para todas reações fotoquímicas. A degradação desse herbicida ocorre segundo dois regimes cinéticos, i.e.: a) regime rápido (tempo de virada de regime cinético, T_{VRC} , na faixa de 16-19 minutos; faixa de percentual de conversão do Indaziflam em produtos em T_{VRC} : 70-84%); b) regime lento (Tempo de processo > T_{VRC} ; faixa do percentual de conversão do Indaziflam em produtos para tempos de processo > T_{VRC} : 16-30%) e o sistema tende a regime estacionário. (O tempo em que houve a mudança de regime cinético no processo variou discreta e diretamente com a com concentração inicial do Indaziflam).

A chave para a diferença entre os dois regimes cinéticos apresentado pela degradação do Indaziflam dissolvido em águas-modelos formuladas a partir do Alion 500 Sc, provavelmente está relacionada com a concentração de H_2O_2 na mistura reacional, pois, a geração de radicais

livres nesse processo dar-se primariamente pela fotólise do H_2O_2 . As concentrações de peróxido de hidrogênio nas misturas reacionais formadas nos respectivos tempos de virada de regime foram as seguintes (Tabelas A5.2-A5.5 do Apêndice A5): a) $r = 30 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$: 0,02 mM; b) $r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$: 0,02 mM; c) $r = 90 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$: 0,1 mM; d) $r = 120 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$: 0,2 mM.

Como pode ser visto, as concentrações de peróxido de hidrogênio nos respectivos tempos de virada de regime cinético no meio reacional caíram em 98% (r na faixa de 30-60 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$), 92% ($r = 90 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$) e 80% ($r = 120 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$). Tal fato, provavelmente, levou o processo de degradação do Indaziflam a passar a ser dominado pela fotólise direta (Rota 1) para faixa de igual 30-60 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$, para tempo de processo maior que o tempo de virada de regime cinético. Em tempo inferiores, a degradação do Indaziflam se dar pela sinergia de rotas (fotólise, peroxidação e ataque de radical livres formado *in situ*).

Parâmetros de eficiência de processos ($R^{t \rightarrow 0}$, $X^{5\text{min}}$, $t^{1/2}$, $I^{5\text{min}}$ e $C^{5\text{min}}$) foram calculados, sendo apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de eficiência para o processo de H_2O_2 -UV ($C_0 = 8,8 \mu\text{M}$, pH: 6,0, 25°C , $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstien. cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

R ($\text{molH}_2\text{O}_2.\text{mol}^{-1}\text{Ind}$)	$R^{t \rightarrow 0} \times 10^7$ ($\text{M}.\text{s}^{-1}$)	$X^{5\text{min}}$ (%)	$t^{1/2}$ (min)	$I^{5\text{min}*}$ (%)	$C^{5\text{min}*}$ (%)
0,0	0,9	21,0	15,7	63,3±0,3	31,2±0,6
30,0	1,1	27,0	13,1	56,7±0,2	35,1±0,3
60,0	1,3	29,0	11,0	50,0±0,2	37,4±0,5
90,0	1,3	29,0	11,4	53,3±0,1	36,1±0,3
120,0	1,2	24,0	13,0	63,3±0,2	33,1±0,1

* Para r : 0,0-120,0 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$: I ($t = 0$ minutos): 70,0±0,3% e C ($t = 0$ minutos): 30,3±0,3.

De acordo com a Tabela 8, o parâmetro $R^{t \rightarrow 0}$ apresentou dependência discreta com a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2.\text{Ind}^{-1}$ (Figura 21), sendo seu valor máximo igual a $1,3 \times 10^{-7} \text{ M}.\text{s}^{-1}$ (faixa de r : 60-90 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$; pH 6). O parâmetro de eficiência de processo $X^{5\text{min}}$ também apresentou comportamento similar ao da $R^{t \rightarrow 0}$, sendo seu valor máxima igual 29% para mesma faixa de razão molar.

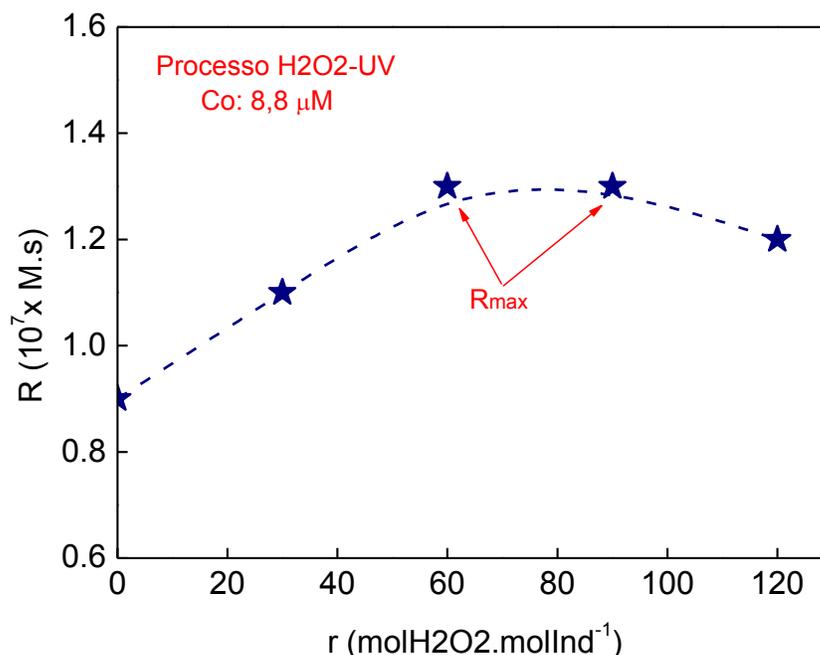


Figura 21 – Taxa de reação em tempo tendendo a zero versus razão molar H₂O₂.Ind⁻¹ (processo H₂O₂-UV) ($C_0 = 8,8 \mu M$; pH: 6,0; $r = 0,0-120 \text{ mol H}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$; 25°C; 1500 rpm; $G_w: 1,39 \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

A justificativa dos comportamentos dos referidos parâmetros de eficiência está relacionada com favorecimento a produção do radical HO₂• (reação 2 do Mecanismo de Lea) no meio racional para razão molar entre 60-90 molH₂O₂.molInd⁻¹. Esses resultados estão de acordo com a literatura (ALFANO *et al.*, 2001, ZALAZAR *et al.*, 2007; SARMENTO; MIRANDA, 2014). A razão para as dependências desses parâmetros de eficiência com a razão molar serem discretas, provavelmente, reside no fato de ter-se formulado as águas modelos com o Indaziflam em forma comercial (Alion 500 Sc), que apresenta 52,0% em massa de compostos químicos inertes. Deve ter havido consumo de radicais hidroxila, peróxido de hidrogênio até mesmo de radiação ultravioleta por esses compostos.

O tempo de meia vida para o Indaziflam quando degradado via H₂O₂-UV nas condições operacionais deste trabalho ($8,8 \mu M$, pH 6, $G_w: 1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $48 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$) depende da razão molar de H₂O₂.Ind⁻¹. Ao se adicionar o H₂O₂ a água modelo obteve-se redução do tempo de processo necessário para degradar 50% do Indaziflam. A faixa dos valores do percentual de redução do tempo de meia vida foi 16,6% a 29,9%. A condição onde a razão molar H₂O₂.Ind⁻¹ era igual a 60 molH₂O₂.molInd⁻¹, foi aquela onde houve a redução máxima do tempo de meia vida

(29,9%), onde esse tempo foi mínimo (11,0 minutos), sugerindo que essa condição provavelmente será a ótima para se realizar o processo.

O comportamento das misturas reagentes formadas a 5 minutos frente a toxicidade das águas modelos formuladas com Alion 500 Sc na concentração de $8,8 \mu\text{M}$ (pH: 6,0), zero tempo de processo, foi avaliado (Tabela 8). Para tal, comparou-se os valores da percentual diminuição do parâmetro I (toxicidade aguda) das sementes de arroz nos tempos 0,0 minutos ($I^{0\text{min}}$) e 5,0 minutos de processo, assim como aqueles referentes ao percentual aumento do parâmetro C (indicativo de toxicidade crônica) nesses tempos de processo. (Os valores obtidos para I e C para as águas-modelos (tempo zero de processo) foram $70,0 \pm 0,3\%$ e $30,3 \pm 0,3\%$, respectivamente).

As águas-modelos formuladas com Alion 500 Sc na concentração de $8,8 \mu\text{M}$, pH 6, são classificadas como tóxica ($I^{0\text{min}} > 40\%$) às sementes de arroz. Ao serem submetidas ao processo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV}$, faixa r: 0-120 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$, por cinco minutos, continuaram a ser classificadas como tóxicas - $I^{5\text{min}} > 40\%$ (Tabela 9). No entanto, observou-se que a intensidade da toxidade foi reduzida para a faixa de r: 0-60 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$ ($I^{5\text{min}} < I^{0\text{min}}$), alcançando seu mínimo na condição em que $r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$. Para $r > 60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$ a intensidade do meio voltou a crescer. Os percentuais de redução dos valores de $I^{5\text{min}}$ foram os seguintes: 9,6% (0 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$); 19,0% (30 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$), 28,6% (60 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$), 23,9% (90 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$) e 9,6% (120 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$). Este comportamento para o parâmetro $I^{5\text{min}}$ está em consonância com aqueles observados para os parâmetros de eficiência de processo $R^{t \rightarrow 0}$ e $X^{5\text{min}}$ para condição $r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$, o que dá suporte a sua indicação como ótima para realizar a degradação do Indaziflam em soluções aquosas com pH 6. Nesta condição, foi formada uma mistura reagente que apresentou valores máximos para os parâmetros $R^{t \rightarrow 0}$ e a $X^{5\text{min}}$ assim como mínima toxicidade aguda, que levará a menos efeitos tóxicos crônicos, às sementes de arroz, permitindo as mesmas em germinarem em condições de subletalidade.

O comportamento da toxicidade de águas contaminadas com dado poluente está relacionado com a decomposição das moléculas do poluente ao longo do processo. A diminuição do valor do parâmetro de toxicidade I% e o aumento de C% ao longo do processo degradativo indicam que estão sendo geradas misturas reagentes que contêm subprodutos da reação de degradação menos tóxicos que o poluente percussor. No caso do Indaziflam pode-se dizer que a 5 minutos de processo não foram formados compostos mais tóxicos que o Indaziflam, e que mesmo

não havendo redução da toxicidade aguda das misturas reagentes, as toxicidades agudas e crônica desses meios foram reduzidas.

5.3.3.2 Processo H_2O_2 -UV na condição ótima

No Item 5.3.3.1 investigou-se o efeito da razão molar (faixa: 0,0-120 mol H_2O_2 .molInd⁻¹) sobre a eficiência do processo de degradação do indaziflam em águas modelos formuladas com Alion 500 Sc ($C_0 = 8,8 \mu\text{M}$; pH 6 – natural). Desse estudo chegou-se à conclusão que a razão molar de 60 mol H_2O_2 .molInd⁻¹ é a ótima para esse processo quando pH das águas modelos é igual 6 (pH natural da água modelo) e são mantidas as condições operacionais do sistema.

Portanto, foram formuladas águas modelos com concentração inicial de 3,6 μM a 8,8 μM (pH 6). A cinética do processo do Indaziflam via H_2O_2 -UV foi investigada para essas águas modelos sendo a razão molar H_2O_2 .Ind⁻¹ inicial mantida em 60 mol H_2O_2 .molInd⁻¹ (efeito da concentração inicial do Indaziflam na condição de razão molar ótima). As curvas de evolução dinâmica das concentrações normalizadas de Indaziflam e do peróxido de hidrogênio e da conversão do Indaziflam a produtos estão mostradas nas Figuras 22, 23 e 24, respectivamente. Dados experimentais são apresentados nas Tabela A5.6 a A5.8 do Apêndice A5.

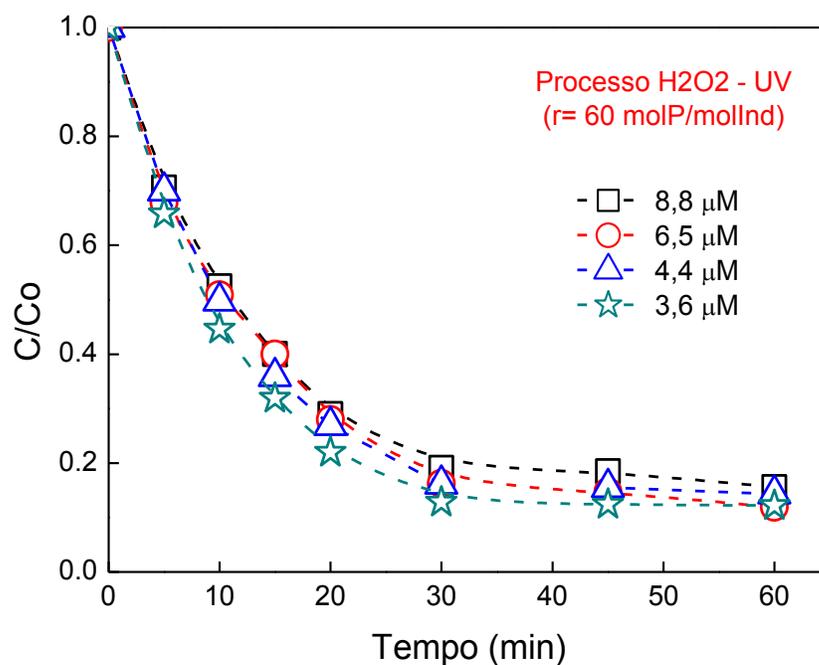


Figura 22 – Evolução dinâmica da concentração normalizadas do Indaziflam para o processo H₂O₂-UV ($r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2/\text{molInd}^{-1}$; pH 6,0; 25°C; 1500 rpm; G_w : 1,39 Einstein.cm⁻².s⁻¹).

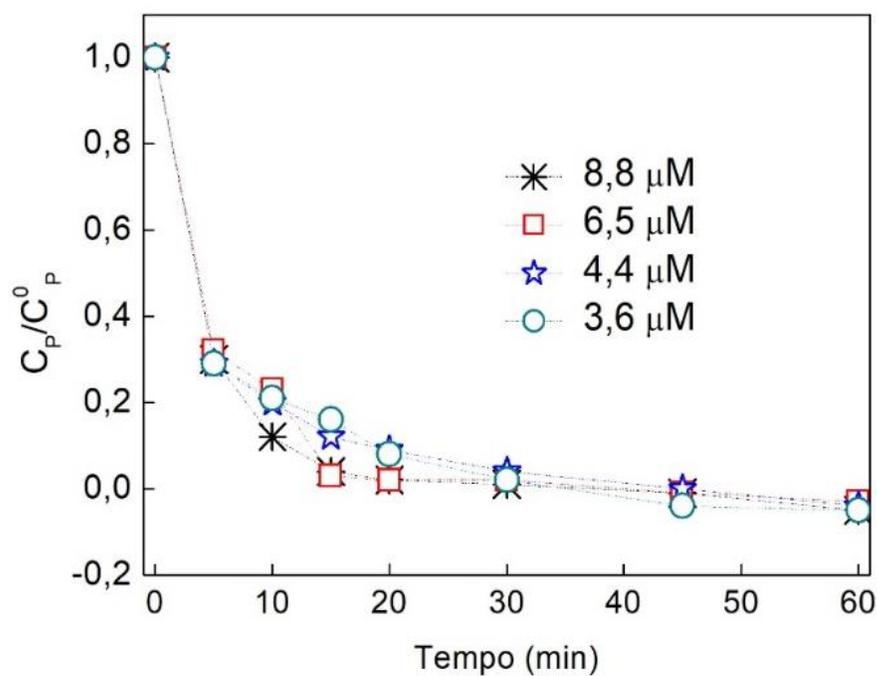


Figura 23 – Evolução dinâmica da concentração normalizadas do H₂O₂ para o processo H₂O₂-UV ($r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2/\text{molInd}^{-1}$; pH 6,0; 25°C; 1500 rpm; G_w : 1,39 Einstein.cm⁻².s⁻¹).

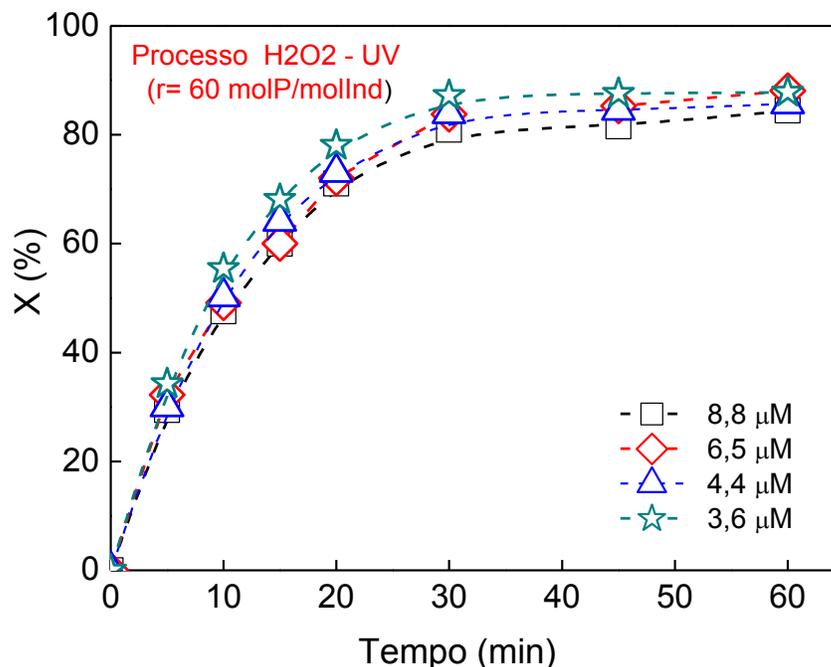


Figura 24 – Evolução dinâmica da conversão em produtos para o processo H_2O_2 -UV ($r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$; pH 6,0; 25°C ; 1500 rpm; $G_w: 1,39 \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Como pode ser observado na Figura 22, as curvas de decaimento da concentração normalizada do Indaziflam ao longo do tempo de processo para o processo de degradação do indizaflam na condição ótima ($r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$), para a faixa de concentração inicial do Indaziflam estudada (3,6-8,8 μM), pH 6, são do tipo exponencial como esperado. A taxa de reação e a conversão do Indaziflam em produtos variam inversamente com a concentração inicial desse herbicida para tempos de processo maiores que 5 minutos. Para a faixa de tempo de processo de 0-5 minutos, esses parâmetros de processo são independentes da concentração inicial do Indaziflam.

Com base nas curvas cinéticas obtidas, conclui-se que o processo de degradação de Indaziflam ocorre segundo dois regimes cinéticos: a) Rápido (tempo de processo: 15,8 minutos); b) Lento (tempo de processo $> 15,8$ minutos). A justificativa é a mesma discutida antes – variação da concentração residual no meio reacional ao longo do tempo (Figura 22), i.e.: para tempo de processo maiores que 15,8 minutos a concentração de H_2O_2 nas misturas reagentes formadas

neste tempo variou na faixa de 0,01 mM a 0,03 mM, (Tabelas A5.3 e A5.6-A5.8 do Apêndice A5), havendo, portanto, uma geração desprezível de radicais hidroxilas e hidroperoxidria. O que levou o Indaziflam a ser degradado prioritariamente por fotólise direta, ocasionando, portanto, a mudança de regime cinético. Para tempo de processo menores que 15,8 minutos, a concentração H_2O_2 é suficiente para gerar radicais hidroxilas e hidroperoxidrila, e para também atacar diretamente as moléculas do Indaziflam que também são degradadas por fotólise direta, o que leva a um regime cinético mais rápido.

O efeito da concentração inicial do Indaziflam, via H_2O_2 -UV desenvolvido na condição ótima ($r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2 \cdot \text{molInd}^{-1}$), sobre os parâmetros de eficiência de processo ($R^{t \rightarrow 0}$, $X^{5\text{min}}$, $t^{1/2}$, $I^{5\text{min}}$ e $C^{5\text{min}}$) pode ser observado na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros de eficiência para o processo de H_2O_2 -UV na condição ótima ($r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2 \cdot \text{molInd}^{-1}$, pH 6,0, 25°C, $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstien. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

C (μM)	$R^{t \rightarrow 0} \times 10^7$ ($\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$)	$X^{5\text{min}}$ (%)	$t^{1/2}$ (min)	$I^{5\text{min}}$ (%)	$C^{5\text{min}}$ (%)
3,6	0,59	34,0	8,7	43,3±0,1	73,2±0,2
4,4	0,64	32,0	9,9	46,7±0,2	63,8±0,2
6,5	0,90	34,0	10,4	53,3±0,3	45,4±0,1
8,8	1,25	29,0	11,0	50,0±0,2	37,4±0,5

*I (t = 0 min): 53,3±0,2% (3,6 μM); 53,3±0,1% (4,4 μM); 60,0±0,3% (6,5 μM); 70,0±0,3% (8,8 μM).

**C (t = 0 min): 56,5±0,1% (3,6 μM); 50,1±0,1% (4,4 μM); 36,7±0,2% (6,5 μM); 30,4±0,3% (8,8 μM).

De acordo com a Tabela 9, o parâmetro $X^{5\text{min}}$ Indaziflam varia inversamente com concentração inicial do Indaziflam, sendo a faixa de valores para o percentual de decréscimo com relação aquele obtido para concentração de 3,6 μM , igual 5,9-14,7%. O parâmetro $R^{t \rightarrow 0}$ apresentou uma dependência direta com a concentração inicial do Indaziflam, sendo a variação da diferença nos valores desse parâmetro para a condição cinética em que a concentração é 3,6 μM e as demais, variou na faixa de 8,5% a 113,6%.

As misturas reagentes formadas a cinco minutos de processo para a degradação do Indaziflam em meio aquoso via H_2O_2 -UV com $r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2 \cdot \text{molInd}^{-1}$ e concentração inicial variando na faixa de 3,6-8,8 μM (pH 6), foram classificadas como tóxicas as sementes de arroz ($I^{5\text{min}} > 40\%$). Ao se comparar os valores desse parâmetro com aqueles obtidos a 0,0 minutos de processo, tem-se que as misturas reagentes formadas a 5 minutos de processo apresentaram

toxicidades agudas inferiores. Nota-se que o parâmetro $I^{5\text{min}}$ apresentou-se relação direta com concentração inicial do Indaziflam, como esperado.

A concentração inicial do Indaziflam tem efeito sobre o parâmetro de toxicidade $C^{5\text{min}}$. O percentual de diferença entre valores obtidos para $C^{5\text{min}}$ e $C^{0\text{min}}$ variou inversamente com a concentração inicial do Indaziflam, i.e.: 29,6% (3,6 μM) a 23,0% (8,8 μM). Portanto, ao se aumentar a concentração inicial do Indaziflam nas águas modelos (pH 6) para $r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2 \cdot \text{molInd}^{-1}$, mantendo as condições operacionais, as misturas reagentes formadas em 5 minutos de processo apresentam toxicidade crônicas mais intensa as sementes de arroz.

O tempo de meia vida está de acordo com o esperado na literatura, onde quanto maior a quantidade de Indaziflam comercial, mais longo é o tempo para se atingir degradação de 50% do composto.

5.3.4 Comparação de eficiência de processos

Nos Itens 5.3.1 a 5.3.3 deste trabalho foram investigados os comportamentos de parâmetros de eficiência de processos para a degradação do Indaziflam via fotólise direta a 254 nm, peroxidação e H_2O_2 -UV. Verificou-se que há uma razão molar ótima para o desenvolvimento do processo de degradação via H_2O_2 -UV ($r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2 \cdot \text{molInd}^{-1}$), nesta condição, a etapa de produção de radicais hidropoxidila não é favorecida, levando a um processo mais eficiente que deverá ser menos custoso (custo com peróxido de hidrogênio e energético).

A literatura reporta que o processo H_2O_2 -UV dar-se por meio de sinergia de rotas de processo (oxidação via fotólise direta; ataque direto do H_2O_2 e ataque direto dos radicais hidroxila e hidropoxidila as moléculas do poluente), sendo a taxa de reação global igual ao somatório de taxas de degradação de cada rota de oxidação que possivelmente o poluente sofra. No caso do Indaziflam, observou-se que as moléculas desse herbicida são degradadas, em distintas intensidades, via fotólise direta a 254 nm (item 5.3.1), ataque direto do H_2O_2 (Item 5.3.2), além do ataque direto dos radicais livres formados *in situ* que indiretamente foi verificado com o estudo da degradação do Indaziflam via H_2O_2 -UV. Portanto, há a indicação que durante o processo H_2O_2 -UV, o Indaziflam seja degradado de acordo com sinergia de rotas de oxidação (fotólise direta a 254 nm, peroxidação e ataque de radicais livres).

Nesta primeira abordagem do processo de degradação do Indaziflam via H₂O₂-UV apenas verificou-se a experimentalmente a probabilidade das rotas de oxidação ocorrerem com intensidade expressiva.

A probabilidade do Indaziflam ser degradado pela sinergia das rotas de oxidação citadas foi investigada, indiretamente, avaliando-se a eficiência de processo em tempo inicial, onde os valores parâmetros de eficiência, taxa de reação em tempo tendendo a zero e a conversão a 5 minutos de processo, são os mais altos. Os perfis da concentração normalizada e da conversão do Indaziflam para os processos fotólise direta, H₂O₂ e H₂O₂-UV são apresentados nas Figuras 26 e 27, respectivamente (condições experimentais: C₀= 8,8 μM; r = 60 molH₂O₂.MolInd⁻¹; pH: 6; 25 °C; tempo de processo: 60 minutos; G_w = 1,39 Einstein.cm⁻².s⁻¹).

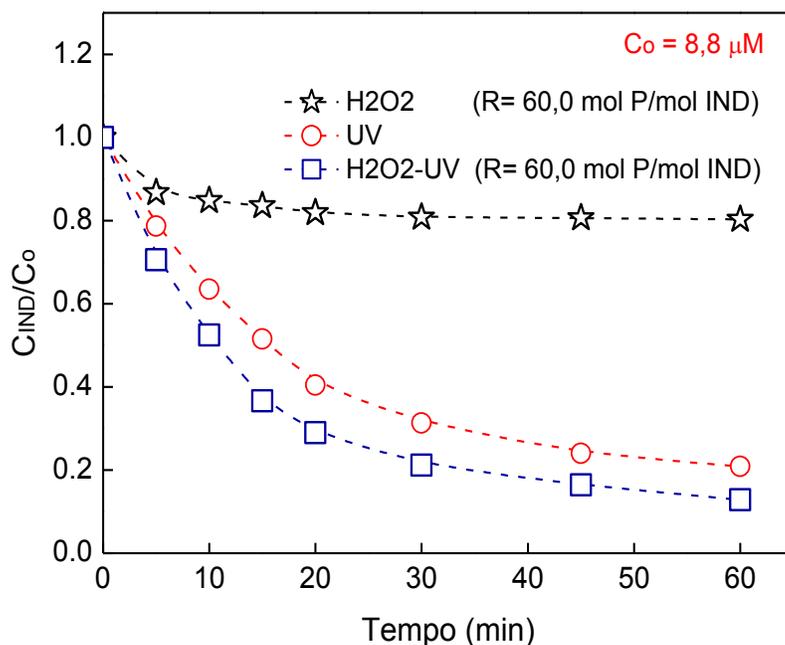


Figura 25 – Perfil dinâmico de concentração normalizada da concentração de Indaziflam para os processos fotólise, peroxidação e H₂O₂-UV (C₀ = 8,8 μM; r = 0 e 60 molH₂O₂.molInd⁻¹; pH 6,0; 25°C; 1500 rpm; G_w: 1,39 Einstein.cm⁻².s⁻¹).

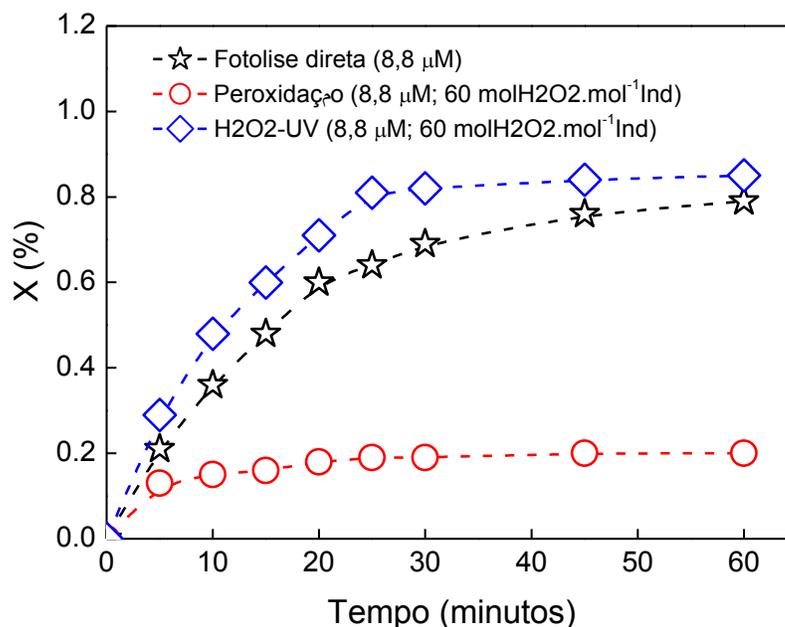


Figura 26 – Perfil dinâmico da conversão a produto para os processos fotólise, peroxidação e H₂O₂-UV ($C_0 = 8,8 \mu\text{M}$; $r = 0$ e $60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{mol}^{-1}\text{Ind}$; pH 6,0; 25°C; 1500 rpm; G_w : $1,39 \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Como pode ser observado na Figuras 25, os valores da concentração normalizada do Indaziflam decaem mais rapidamente para o processo H₂O₂-UV e mais lentamente para o processo de peroxidação, estando os para o da fotólise situado entre os dois últimos processos. Esse fato indica que adição de peróxido de hidrogênio ao meio fotolítico, aumentou a eficiência do processo de degradação do Indaziflam devido geração de radicais livres *in situ* via fotólise direta do H₂O₂.

As curvas obtidas para conversão do Indaziflam em produtos (Figura 26) apresentam comportamento inverso, ou seja, para um dado tempo, a ordem dos valores desse parâmetro é H₂O₂ < Fotólise < H₂O₂-UV. Os parâmetros de eficiência de processo ($R^{t \rightarrow 0}$, $X^{5\text{min}}$, $I^{5\text{min}}$ e $C^{5\text{min}}$) para tais processos, nas mesmas condições experimentais, foram avaliados e estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros de eficiência para os processos fotólise, peroxidização e H₂O₂-UV (Co= 8,8 μM; r = 0 e 60 molH₂O₂.molInd⁻¹; pH: 6,0, 25°C; tempo de processo: 60 minutos; Gw = 1,39 Einstein.cm⁻².s⁻¹).

Processo	R ^{t→0} (M.s ⁻¹)	X ^{5min} (%)	I ^{5min} (%)	C ^{5min} (%)
Fotólise	0,9 x 10 ⁻⁷	20,0	63,3±0,3	31,2±0,6
H ₂ O ₂	4,8 x 10 ⁻⁹	13,0	66,7±0,8	30,6±0,3
H ₂ O ₂ -UV	1,3 x 10 ⁻⁷	29,0	50,0±0,2	37,4±0,5

*I^{0min}: 70,0±0,0%; C^{0min}: 30,3±0,3%

De acordo com a Tabela 10, a ordem do valor taxa de reação em tempo tendendo a zero para o processo de degradação do Indaziflam via peroxidização é duas ordens menor (-9) que aquelas obtidas para os processos de fotólise direta e H₂O₂-UV (-7). O processo de degradação do Indaziflam via H₂O₂-UV apresentou valor para R^{t→0} 1,45 vez maior que aquele obtido para o de fotólise direta na mesma condição. Com relação a conversão do Indaziflam em produtos, tem-se que a processo H₂O₂-UV apresentou maior conversão a cinco minutos (29,0%), sendo seguido pela fotólise (20,0%) e 13,0% da peroxidização.

Com base nos resultados obtidos, pode-se dizer que durante o processo de degradação do Indaziflam por H₂O₂-UV provavelmente será degradado via sinergia de rotas (fotólise direta e ataque de radicais). Quanto a rota de degradação via ataque do H₂O₂, se o Indaziflam sofrer degradação por ela, deve ter, provavelmente, uma contribuição ínfima.

A possibilidade da relação de eficiência desses processos também ter sido refletida sobre o comportamento da toxicidade das misturas reagentes formadas ao longo desses processos, também foi investigada. As toxicidades das misturas reagentes foram avaliadas nos tempos 0,0 minutos, 5,0 minutos e 60 minutos, por meio dos parâmetros índices de inibição e crescimento de radícula. Usou-se como organismo-teste as sementes de arroz. As evoluções dinâmicas dos percentuais de inibição e de crescimento da radícula estão apresentadas nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

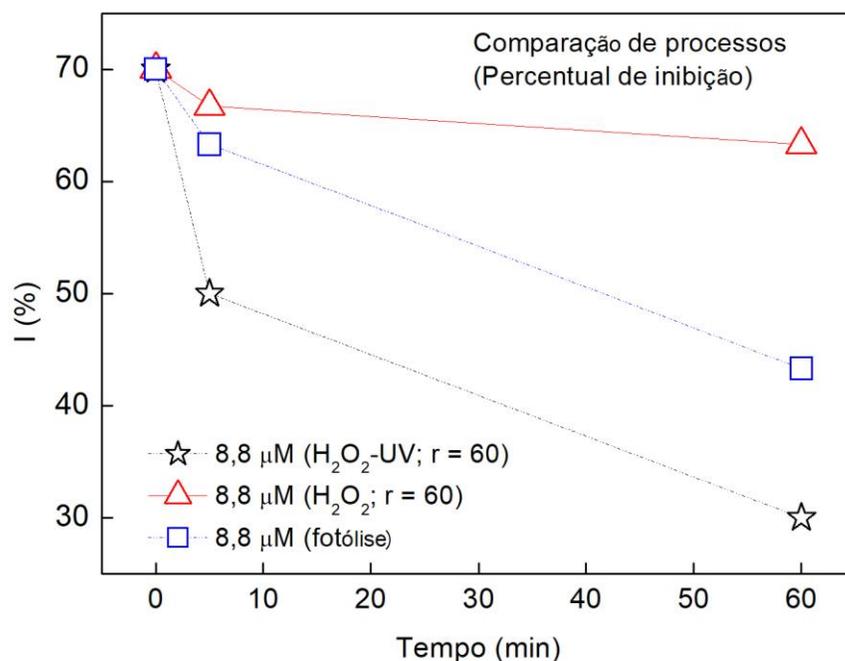


Figura 27 – Evolução dinâmica do percentual de inibição para os processos fotólise, peroxidação e H_2O_2 -UV ($C_0 = 8,8 \mu\text{M}$; $r = 0$ e $60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$; pH 6,0; 25°C ; 1500 rpm; $G_w = 1,39 \text{ Einstein}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

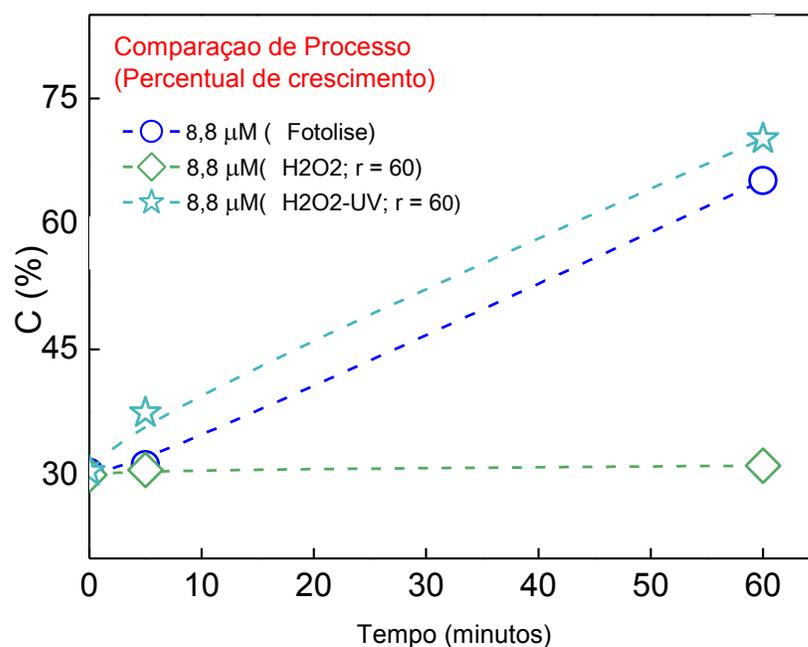


Figura 28 – Evolução dinâmica do percentual de crescimento da radícula para os processos fotólise, peroxidação e H_2O_2 -UV ($C_0 = 8,8 \mu\text{M}$; $r = 0$ e $60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$; pH 6,0; 25°C ; 1500 rpm; $G_w = 1,39 \text{ Einstein}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

As águas modelos formuladas com Indaziflam foram classificadas como tóxicas às sementes de arroz ($I = 70,0 \pm 0,2\%$; $C = 30,3 \pm 0,2$). O tipo de processo de degradação do Indaziflam teve efeito tanto na toxicidade aguda quando naquela crônica para as sementes de arroz. A toxicidade crônica foi mais influenciada pelo tipo de processo.

Para os casos dos processos fotólise direta e peroxidação, foram formadas misturas reagentes a 60 minutos com toxicidade classificada como tóxica, uma vez que os valores obtidos para $I^{60\text{min}}$ foram iguais a $43,3 \pm 0,2\%$ (Tabela A3.7 do Apêndice A3) e $63,3 \pm 0,3\%$ (Tabela A4.6 do Apêndice A4), respectivamente. Para o processo H_2O_2 -UV, no entanto, formou-se uma mistura reagente no tempo 60 minutos que é classificada como de toxicidade moderada ($I < 40\%$), sendo o valor encontrado para $I^{60\text{min}}$ igual $30,0 \pm 0,5\%$ (Tabela A5.11 do Apêndice A5).

5.4 CONSUMO E CUSTO ENERGÉTICOS

Uma grande parte dos custos operacionais do POA H_2O_2 é referente aos custos com energia elétrica uma vez que tal processo leva a uma grande demanda por energia elétrica. Portanto, o parâmetro de eficiência (*Figure-of-merit*) com base no consumo energético por ordem de reação (E_{EO}), proposto por Bolton *et al.* (1998), tem sido adotado na avaliação do consumo e do custo com energia elétrica de tais processos (SARMENTO; MIRANDA, 2014; MORDIRSHAHIA *et al.*, 2012).

O parâmetro E_{EO} é definido como a quantidade de energia elétrica (kWh) requerida para reduzir a concentração do poluente em uma ordem por unidade de volume de água contaminada, podendo ser calculado, em $\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ordem}^{-1}$, pela Equação 36.

$$E_{EO} = \frac{P \times t_{90\%} \times 1000}{V \times 60 \times \ln(C_0/C_{90\%})} \quad (36)$$

Sendo: P: potência elétrica da lâmpada (W); $t_{90\%}$: tempo para remover 90% do poluente (segundos); V: volume de água a ser tratado (m^3); C_0 : concentração inicial do poluente; $C_{90\%}$: concentração do poluente para 90% de sua remoção.

As eficiências energéticas dos processos de degradação do Indaziflam em meio aquoso via fotólise direta a 254 nm e POA H_2O_2 -UV foram avaliadas com base no parâmetro E_{EO}

(Equação 43), porém, para a degradação de 79% do Indaziflam, degradação máxima alcançada para o processo H_2O_2 -UV. Os valores calculados para esse parâmetro, para ambos processos desenvolvidos nas mesmas condições (pH 6, volume de líquido tratado: 8000 cm^3 ; 25°C , $G_w = 1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $48 \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$), estão apresentados na Tabela A6.1 do Apêndice A6. O efeito da concentração inicial do Indaziflam sobre o parâmetro E_{EO} é mostrado na Figura 29.

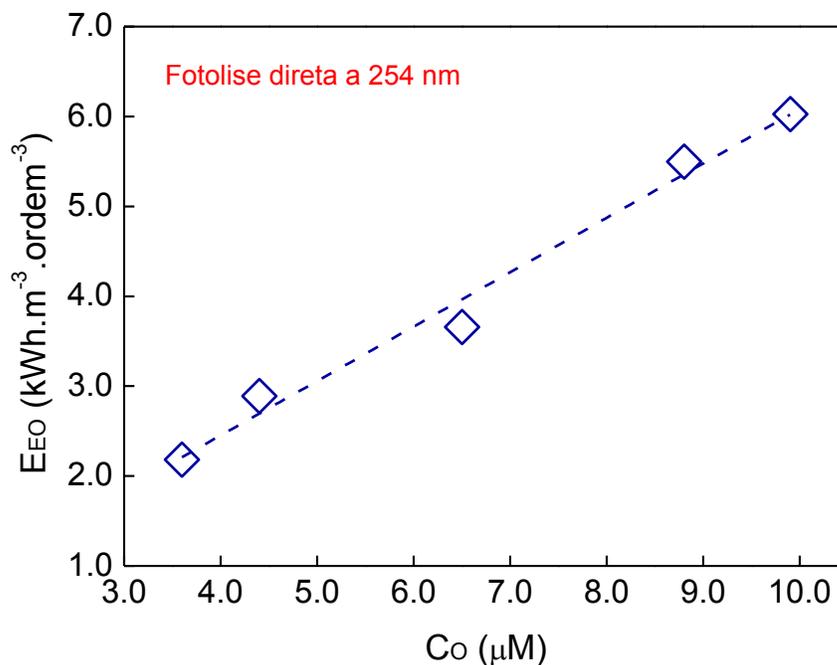


Figura 29 – Parâmetros E_{EO} versus concentração inicial de Indaziflam (Processo fotólise direta) (pH 6,0; 25°C ; 1500 rpm; G_w : $1,39 \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$; percentual de remoção:79%).

Como pode ser observado na Figura 29, o parâmetro E_{EO} sofre efeito direto da concentração inicial do Indaziflam. Seu valor variou na faixa de 2,2-6,0 $\text{kWh.m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$ quando a concentração do Indaziflam aumentou na faixa de 3,6-9,9 μM . Esse comportamento era esperado uma vez que ao se aumentar a concentração do poluente, um tempo maior de processo é requerido para a degradação a uma certa conversão, no caso, 79%, uma vez aumentado o tempo de processo, aumenta-se o consumo energético.

A literatura sugere que os valores aceitáveis para o parâmetro E_{EO} não deve ser maior que $10 \text{ kWh.m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$ (SARMENTO; MIRANDA, 2014; SHU *et al.*, 2013; BOLTON *et al.*, 1998). Portanto, nas condições de tratamento das águas modelos preparadas com Alion 500 Sc,

faixa de concentração de 3,6-9,9 μM , por fotólise direta é um processo com consumo energético aceitável, porém, margeia o limite máximo sugerido.

Considerando-se que o custo de 1 kWh na Região Agreste do Estado de Pernambuco é de 60 centavos do real, tem-se que ao se tratar 1 m^3 das referidas águas modelos, o custo variou na faixa de 1,3-3,6 $\text{R}\$/\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ordem}^{-1}$ ao se variar a concentração do Indaziflam de 3,6 μM a 9,9 μM , respectivamente (Tabela 11).

Tabela 11 – Custo energético para processo de fotólise direta.

C_0 (μM)	3,6	4,4	6,5	8,8	9,9
Custo ($\text{R}\$/\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ordem}^{-1}$)	1,3	1,7	2,2	3,3	3,6

Com relação ao processo H_2O_2 -UV, o consumo e o custo energéticos foram avaliados como função da razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{Ind}^{-1}$ (faixa de variação: 0-120 $\text{mol H}_2\text{O}_2\cdot\text{molInd}^{-1}$) para a água modelo preparada com Alion 500 Sc na concentração de 8,8 μM (pH 6), tratadas em condições operacionais similares àqueles referentes ao processo de fotólise direta. Os resultados obtidos para o parâmetro E_{EO} em função da razão molar $\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{Ind}^{-1}$ são apresentados na Figura 30.

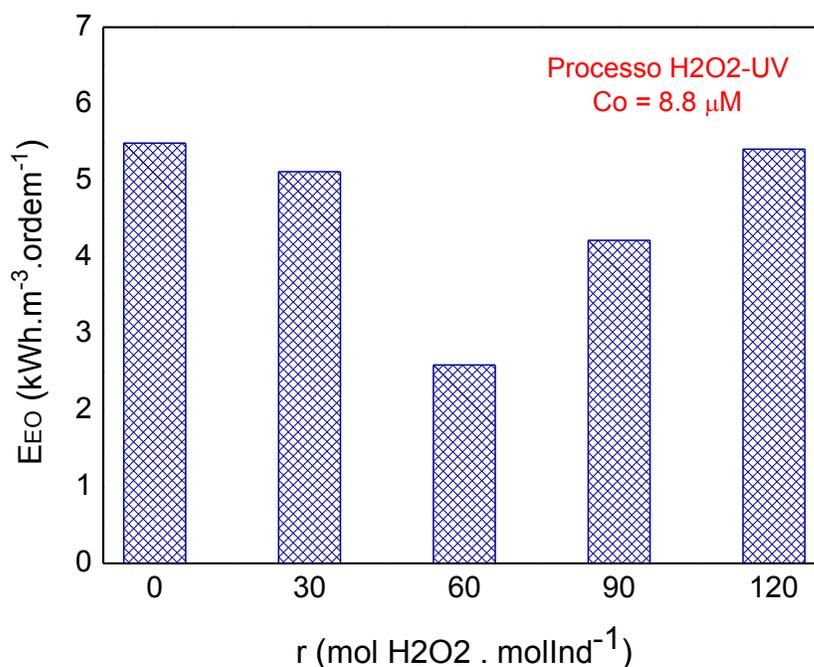


Figura 30 – Parâmetro E_{EO} versus razão molar $H_2O_2 \cdot Ind^{-1}$ (Processo H_2O_2 -UV) ($8,8 \mu M$; pH 6,0; $25^\circ C$; 1500 rpm; G_w : $1,39 \text{ Einstein} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; conversão: 79%).

Como pode ser observado na Figura 30, o consumo energético no processo H_2O_2 -UV para água modelo com concentração inicial de Indaziflam de $8,8 \mu M$ (pH 6), nas condições operacionais deste trabalho, depende fortemente da razão molar $H_2O_2 \cdot Ind^{-1}$. O benefício de adicionar o H_2O_2 ao tratamento do Indaziflam por fotólise direta é fato para razão molar do $H_2O_2 \cdot Ind^{-1}$ na faixa de 30-90 $\text{molH}_2\text{O}_2 \cdot \text{molInd}^{-1}$, pois há redução do consumo de energia devido a degradação desse herbicida por meio dos radicais hidroxila e hidroperoxidrila gerados *in situ* por meio da fotólise do peróxido de hidrogênio.

Observa-se na Figura 30 que há uma condição em que o valor do parâmetro E_{EO} é mínimo, $2,6 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ordem}^{-1}$, sendo esse valor 52,7% menor do que aquele obtido para o processo de fotólise ($r = 0 \text{ molH}_2\text{O}_2 \cdot \text{molInd}^{-1}$). Esta condição é aquela em que razão molar é a ótima para realizar processo ($r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2 \cdot \text{molInd}^{-1}$) e que foi obtida previamente (Item 5.3.4) por meio da análise de eficiência de processo realizada em tempo de 5 minutos de degradação. A razão para tal achado reside na geração de radicais hidroxilas em uma condição que favoreceu a produção de radicais hidroperoxila via Reação 2 do mecanismo de Lea para a fotólise do H_2O_2 . (Em altas concentrações o peróxido de hidrogênio age como raptor de radicais hidroxilas,

gerando radicais hidroperoxidrila que não são tão reativos (SARMENTO e MIRANDA, 2014; MODIRSHAHLA et al., 2012; SAIN; MORADI; SOLEYMANI; 2012). Na condição em que $r = 90 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$, o processo já era favorável à geração de radicais hidroperoxidrila, observa-se benefícios em se adicionar H_2O_2 ao meio (E_{EO} é 23,6 % menor que para a fotólise direta).

Por outro lado, para a razão molar de $120 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$ esse benefício já não observado, pois o consumo energético nessa condição, é similar ao consumo do processo de fotólise ($r = 0 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$), ou seja: $5,5 \text{ kWh.m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$.

O efeito da razão molar $\text{H}_2\text{O}_2.\text{Ind}^{-1}$ sobre o custo energético para tratar água modelo preparada com Alion 500 Sc com concentração de $8,8 \mu\text{M}$ (pH 6), nas condições operacionais deste trabalho, pode ser avaliado a partir da Tabela 12.

Tabela 12 – Custo energético para processo de H_2O_2 -UV ($8,8 \mu\text{M}$)

r ($\text{mol H}_2\text{O}_2.\text{mol}^{-1} \text{ Ind}$)	0	30	60	90	120
Custo ($\text{R}\$/\text{kWh.m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$)	3,3	3,1	1,6	2,5	3,2

Como pode ser na Tabela 12, o custo energético para degradar o Indaziflam ($8,8 \mu\text{M}$, pH 6, Gw: $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) variou com a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2.\text{Ind}^{-1}$, sendo reduzido a um valor mínimo ($1,6 \text{ R}\$/\text{kWh.m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$) para a condição em que $r = 60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$ (razão molar ótima); valor este representa 48,5% do custo energético referente ao processo de fotólise realizado nas mesmas condições. Para $r > 60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$, o custo energético aumenta diretamente com a razão molar, chegando praticamente ao mesmo valor que o obtido para a fotólise do Indaziflam ($r = 0 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$), $3,2 \text{ R}\$/\text{kWh.m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$, quando $r = 120 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$.

Esses resultados estão de acordo com a literatura (SARMENTO; MIRANDA, 2014; MODIRSHAHLA et al., 2012). Os referidos autores relatam que os custos com energia elétrica do processo H_2O_2 -UV foram minimizados quando operaram o sistema na condição em que a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2.\text{poluente}^{-1}$ era a ótima, pois houve favorecimento da reação 2 do mecanismo de Lea para a fotólise de H_2O_2 , uma vez que o H_2O_2 , não estando em grande excesso, não agiu como sequestrador do radical hidroxila para formar radical hidroperoxidrila, que é tão reativo como aquele.

O efeito da concentração inicial do Indaziflam sobre o parâmetro E_{EO} e custo energético pode ser verificado ao se analisar a Figura 31 e a Tabela 13, respectivamente.

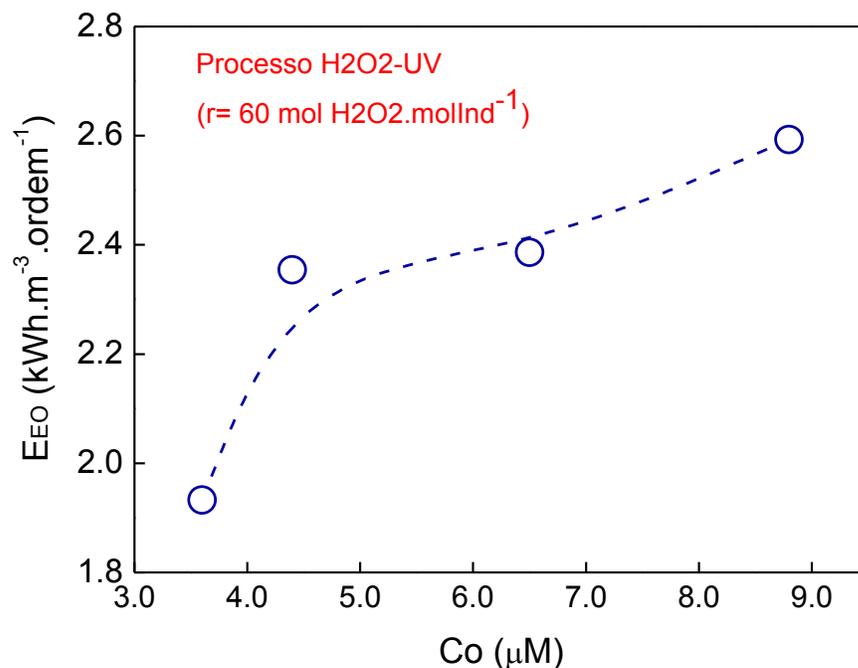


Figura 31 – Parâmetro E_{EO} versus concentração inicial do Indaziflam, processo H_2O_2 -UV operando na condição ótima ($8,8 \mu M$; pH 6,0; $25^\circ C$; 1500 rpm; G_w : $1,39 \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$; conversão: 79%).

Tabela 13 – Custo energético para processo de H_2O_2 -UV em função da concentração inicial de Indaziflam.

C_0 (μM)	3,6	4,4	6,5	8,8
Custo ($R\$/kWh.m^{-3}.\text{ordem}^{-1}$)	1,2	1,4	1,4	1,6

Como esperado, o parâmetro E_{EO} e o custo energético variaram diretamente com a concentração inicial do Indaziflam no processo H_2O_2 -UV desenvolvido usando-se razão molar que é a ótima, no caso, $60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$. Ao se variar a concentração inicial do Indaziflam na faixa de $3,6 \mu M$ a $8,8 \mu M$, o parâmetro E_{EO} e custo energético são de $1,9$ - $2,6 \text{ kWh.m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$ e $1,2$ - $1,6 \text{ R}\$.kWh.m^{-3}.\text{ordem}^{-1}$, respectivamente.

Comparando-se esses resultados com os obtidos para a degradação do Indaziflam via fotólise direta ($r = 0 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$), observou-se que parâmetro E_{EO} e o custo energético

foram reduzidos ao se adicionar ao meio peróxido de hidrogênio (razão molar ótima – 60 molH₂O₂.molInd⁻¹). A variação da concentração inicial do Indaziflam na faixa de 3,6-8,8 µM, levou a reduções nos valores do parâmetro E_{EO} e do custo energético que variaram nas faixas de 10,6-52,7% e 7,7-48,5%, respectivamente.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado o processo de degradação do herbicida Indaziflam em sua forma comercial (Alion 500 Sc) em meio aquosa via POA homogênea (H_2O_2 -UV). Averiguou-se: a) possíveis rotas sinérgica de oxidação (fotólise direta a 254 nm; peroxidação; ataque direto dos radicais de hidroperoxila e hidroxila); b) Efeito da concentração inicial do IND nos três processo; c) Efeito da razão molar (peroxidação e H_2O_2 -UV); d) condição ótima de processo H_2O_2 -UV; e) demanda e custo energéticos (fotoquímico) dos processos fotólise direta e H_2O_2 -UV; f) melhor organismo-teste para testes de fitotoxicidade; g) faixas de fitotoxicidade das águas-modelos (Alion 500 Sc) as sementes de sorgo e arroz e os valores de $\text{CL}_{50\%}$ e $\text{CE}_{50\%}$; h) evolução dinâmica da fitoxidade da água modelo ao longo dos processos; i) comparou-se eficiência de processo; j) propôs-se modelo cinético e modelagem de processo, a ver:

1. Os processos fotólise direta a 254 nm e peroxidação são possíveis rota sinérgica de oxidação do IND no processo H_2O_2 -UV, competindo com os radicais hidroxila e peroxidrila pela degradação do deste composto nas águas modelos.
2. O IND dificilmente será oxidado pela rota peroxidação em um processo H_2O_2 -UV, pois a ordem da taxa de reação em tempo tendendo a zero é duas vezes menor que aquela obtida para o processo H_2O_2 -UV, portanto, essa rota desprezível ao se analisar o processo globalmente e na proposição do mecanismo cinético.
3. A fotólise de direta do IND a 254 nm é rota de oxidação importante no processo de H_2O_2 -UV;
4. O processo oxidativo avançado H_2O_2 -UV pode ser usado eficientemente para degradar o Alion 500 Sc;
5. A eficiências do processo fotólise direta do IND a 254 nm depende diretamente da concentração inicial desse composto;
6. A condição ótima de degradação do IND, nas condições de estudo deste trabalho, é aquela em que a razão molar é igual a $60 \text{ molH}_2\text{O}_2.\text{molIND}^{-1}$, sendo os valores dos parâmetros de eficiência $R^{t \rightarrow 0}$; E_{EO} , $X^{5\text{mim}}$ iguais a: $7,7 \mu\text{M}.\text{min}^{-1}$; $2,6 \text{ KWh}.\text{m}^{-3}.\text{ordem}^{-1}$ e 30,0%, respectivamente.

7. A concentração de H_2O_2 no processo H_2O_2 -UV chega aproximadamente a 0 Mm (cessando a produção de radicais hidroxilas e hidroperoxila) nos primeiros 30 minutos de processo, passando, portanto, a degradação do IND a ser devida ao processo de fotólise direta para tempos maiores que 30 minutos.
8. Nos processos de fotólise direta a 254 nm e H_2O_2 -UV do IND há formação de subprodutos que, como o Alion 500 Sc, sofrem fotólise (competem com o Alion 500 Sc em termos de absorção de luz) uma vez que, os coeficientes de absorção neperiano da mistura reagente ao longo do processo, sofreu variações consideráveis nos valores deste coeficiente na metade do tempo de processo;
9. O tempo de meia vida foi um dos parâmetros utilizado para estudo da eficiência do processo H_2O_2 -UV, sendo a razão molar ($\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$) ótima a de 60,0 mol $\text{H}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$, atingindo 50% da degradação do composto com apenas 11,0 minutos de reação;
10. A semente de arroz no teste da germinação de semente foi apontada como a mais sensível, sendo a mesma utilizada para certificação da formação de subprodutos menos tóxicos após a degradação do Alion 500 Sc nas rotas estudadas;
11. A CL_{50} encontrado antes da degradação do Alion 500 Sc foi nas concentrações de 1,9 μM e de 2,2 μM para semente de arroz e sorgo, respectivamente;
12. Não há formação de subprodutos mais tóxicos que o indaziflam para a semente de arroz nos processos fotólise direta a 254 nm e H_2O_2 -UV;
13. Processo H_2O_2 -UV na condição ótima reduz a fitotoxicidade da água-modelo de Alion 500 Sc de tóxica para moderada, enquanto que, o processo de fotólise direta a 254 nm há apenas a redução da intensidade da toxidez da água modelo, continuando a mesma a ser classificada como tóxica;
14. Ao compara-se os processos (condições: pH 6, 8,8 μM , 25°C) fotólise direta a 254 nm e H_2O_2 -UV (condição ótima), conclui-se que adiciona-se peróxido de hidrogênio ao processo de fotólise direta do IND, melhora a eficiência de processo, porém, não muito consideravelmente.

6.1 SUGESTÕES

Nesta pesquisa observou-se a cinética de degradação e fitotoxicidade de um composto recalcitrante e novo no cenário mundial, mais especificamente o herbicida Alion 500 Sc, por meio de processo oxidativo avançado homogêneo (H_2O_2 -UV). O estudo cinético deste composto é de suma importância, por ser um potencial substituto dos herbicidas compostos por atrazina, glifosato e diurion em pré-tratamentos de foleares indesejáveis em plantações como gramíneas, frutíferas e cana-de-açúcar. Este composto tem grande tendência a contaminação de águas subterrâneas, sendo a contribuição deste trabalho entender o comportamento cinético e fitotóxicos do indaziflam comercial em cursos hídricos antes e após tratamento de águas contaminadas.

Alguns passos posteriores podem ser dados com o objetivo de cobrir todo o leque de situações, para avaliação da degradação do Alion 500 Sc em cursos hídricos:

1. Verificar quais os principais subprodutos formados na degradação do Alion 500 Sc via UV, H_2O_2 e H_2O_2 -UV, proposição baseada no carbono orgânico total;
2. Utilização de lâmpadas com a relação potência por comprimento de onda maior do que o estudado;
3. Averiguar a influência da variação de pH nas condições estudadas;
4. Verificar a degradação do herbicida Alion 500 Sc (pré-emergente) junto ao herbicida 2,5 D (pós-emergente), pois é a forma que está sendo utilizada na agricultura;
5. Aperfeiçoar a metodologia via H_2O_2 -UV, realizando-se um estudo fatorial nas razões molares de 30-90 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$, inserindo a cada 20 minutos de processo a mesma quantidade de peróxido de hidrogênio inicial (60 minutos de reação), sendo a mesma de acordo com a razão molar em estudo 216,6 μM (30 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$), 523,1 μM (60 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$) e 784,7 μM (90 $\text{molH}_2\text{O}_2.\text{molInd}^{-1}$);
6. Fazer estudo cinético rigoroso com o indaziflam puro para que se possa avaliar rendimento quântico primário e constantes cinéticas efetivas dos modelos cinético e de processo propostos neste trabalho;
7. Avaliar a degradação do IND sob luz natural e H_2O_2 -luz natural, processo feton, foto-fenton e outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL. **Ranking das Tarifas**. 2016. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/ranking-das-tarifas>>. Acesso em: 17 jan. 2018.

Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL. **Consumidores da Celpe terão novas tarifas a partir de 29/04/2017**. 2017. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/sala-de-imprensa-exibicao-2/-/asset_publisher/zXQREz8EVIZ6/content/aneel-define-novas-tarifas-da-celpe-pe-656877?inheritRedirect=false>. Acesso em: 17 jan. 2018.

AKYOL A., YATMAZ, H. C. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, p. 19-24, 2004.

ALONSO, D. G.; OLIVEIRA, R. S. J.; HALL, K. E.; KOSKINEN, W. C.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Changes in sorption of Indaziflam and three transformation products in soil with aging. **ELSEVIER. Geoderma**, p. 250-256, 2015.

AMIM, R. T.; FREITAS, S. P.; FREITAS, I. L. J.; GRAVINA, G. A.; PAES, H. M. F. Controle de plantas daninhas pelo Indaziflam em solos com diferentes características físico-químicas. **Planta Daninha**, Viçosa-MG. v. 32, p.791-800, 2014.

ARCHANGELO, E. R.; SILVA, J. B.; SILVA, A. A.; FERREIRA, L. R.; KARAM, D. Tolerância do sorgo forrageiro ao herbicida Primestra SC. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, Viçosa-MG, v. 1, n. 2, p. 59-66, 2002.

ARSEGO, Itacir B. **Sorção dos herbicidas Diuron e Hexazinona em solos de texturas contrastantes**. Dissertação de Mestrado. Piracicaba, SP: Universidade de São Paulo, 2009.

BARROS, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos – pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BAYER. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos – FISPQ; ESPLANADE** – **79899351**. 2016 Disponível em: <https://www.environmentalscience.bayer.com.br/~media/PRFBrazil/Product%20MSDS/MSDS_ESPLANADE_v04.ashx>. Acesso em: 12 dez. 2016.

BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, RJ, 2 ed, 2004.

BOLTON, J. R.; VALLADARES, J.; ZANIN, J.; COOPER, W.; NICKELSEN, M.; KAJDI, D.; WAIT, T.; KURUCZ, C. Figures-of-merit for advanced oxidation technologies: a comparison of homogeneous UV/H₂O₂, heterogeneous TiO₂ and electron beam processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 8, p. 174-181, 1998.

BRASIL. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA Milho e Sorgo. Sistema de Produção, 2. ISSN 1679-012X. Cultivo do Sorgo-Clima. 4º ed. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Lei nº 8.029, de 12 de abril de 1990. Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), Brasília, DF, abril de 2016.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Saúde e do Meio Ambiente. Decreto nº 4074, de 4 de janeiro de 2002. Decreto dos Agrotóxicos, Brasília, DF, 2002.

CHILTON, P. J.; LAURENCE, A. R.; STUART, M. E. P. **Groundwater contaminants and their migration**. London: The geological society. 1. ed. A. J. Fleet. p. 281-360, 1998.

CORDOVA, R. N.; HASSEMER, M. E. N.; MATIAS, W. G.; MULLER, J. M.; CASTILHOS, A. B. Removal of organic matter and ammoniacal nitrogen from landfill leachate using the UV/H₂O₂ photochemical process. **Environmental Technology**, v. 38, 2017.

DEHGHANI, M. H.; KARIMIA, B.; RAJAEIC, M. S. The effect of aeration on advanced coagulation, flotation and advanced oxidation processes for color removal from wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 75-80, 2016.

FADAEI, A. M.; DEHGHANI, M. H.; MAHVI, A. H.; NASSERI, S. RASTKARI, N.; SHAYEGUI, M. Degradation of organophosphorus pesticides in water during UV/H₂O₂ treatment. **E-Journal of Chemistry**, v. 9(4), p. 2015-2022, 2012.

FONTES, M. M.; SILVA, B. A.; DANTAS, J. P.; SILVEIRA, D. C.; CAVALCANTI, M. T. Caracterização físico-química do melado de sorgo granífero sacarino. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 6, n. 1, p. 216-219, 2011.

FORTES, M. A.; SOUSA, R. O.; SCHMIDT, F.; VAHL, L. C. Toxidez por ácido acético em arroz sob diferentes valores de pH da solução nutritive. **Ciência Rural, Santa Maria**, v. 38, n. 6, p. 1581-1588, 2008.

GAO, N. Y.; DENG, Y.; ZHAO, D. Ametryn degradation in the ultraviolet (UV) irradiation/hydrogen peroxide (H₂O₂) treatment. **ELSEVIER – Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 640-645, 2009.

GIROLETTI, C. L.; MENEZES, J. C. S. S.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECEIO, M. A.; HASSEMER, M. E. Processo UV/H₂O₂ aplicado como pós-tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose. **Revista DAE**, v. 66, p. 99-107, 2017.

GONG, P.; YUAN, H.; ZHAI, P.; XUE, Y.; LI, H.; DONG, W.; MAILHOT, G. Investigation on the degradation of benzophenone-3 by UV/H₂O₂ in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 97-103, 2015.

GUERRA, N.; OLIVEIRA, R. S.; CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA, A. M.; BRAZ, G. B. P. Aminocyclopryachlor e Indaziflam: Seletividade, controle e comportamento no meio ambiente. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 12, n. 3, p. 285-295, 2014.

HERMOSILLA, D.; MERAYO, N.; CASCÓ, A.; BLANCO, A. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. **Environment Science Pollut Research**, v. 22, p. 168-191, 2015.

KAAPRO, J.; HALL, J. Indaziflam, a new herbicide for pre-emergent control of weeds in turf, forestry. **Pakistan Journal Weed Science Research**, v. 18, p.257-270, 2012.

KEHINDE, F. O.; AZIZ, H. A. Textile waste water and the advanced oxidative treatment process, an overview. **International Journal of Innovative Research in Science Engineering and Technology**, v. 3, p. 15310-15317, 2014.

LEA, D. E. The Termination reaction in the photolysis of hydrogen peroxide in dilute aqueous solution. **Trans. Faraday Soc.** 45, p. 81-85, 1949.

LINO, Leandro de Oliveira. **Características anatômicas e fisiológicas de genótipos de sorgo contrastantes para tolerância à seca**. Dissertação de Mestrado. Lavras, MG: Universidade Federal de Lavras. 2011.

MARTINS, Alysson S. **Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron utilizando processos oxidativos avançados (POA): H₂O₂/UV e foto-feton**. Dissertação de Mestrado. São Carlos, SP: Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos. 2013.

MASULILI, A.; UTOMO, W. H. Rice husk biochar for rice based cropping system in acid soil 1. The characteristics of rice husk biochar and its influence on the properties of acid sulfate soils and rice growth in west Kalimantan, Indonesia. **Journal of Agricultural Science**, v. 2, n. 1, p. 39-47, 2010.

MATALLO, M. B.; ALMEIDA, S. D. B.; COSTA, E. A. D.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; CERDEIRA, A. L.; MOURA, M. A. M.; FRANCO, D. A. S. Sorption of

s-triazines in brazilian rainforest soils. **Herbicidas: r. exotoxicol e meio ambiente**, v. 18, p. 17-25, 2008.

MIRANDA, José T. G. **Degradação do herbicida atrazina via processos avançados de oxidação**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. 2003.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; RAHBARFAM, R.; HASSANI, A. Effects of operational parameters on decolorization of C.I. acid red 88 by UV/H₂O₂ process: Evaluation of electrical energy consumption. **Journal-Clean Soil, Air, Water**, v. 3, p. 298-302, 2012.

MORAES, P. V. D.; ROSSI, P. Comportamento ambiental do glifosato. **Scientia Agraria Paranaensis**. v. 9, nº 3; p. 22-35; 2010.

MORALES, Gabriela C. **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas**. 1. ed. Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo. 189p, 2004.

MOREIRA, L. R.; ERVILHA, J. D. C.; COUTINHO, P. H.; VIDIGAL, J. G.; OGLIARI, J.; MIRANDA, V.; PEREIRA, L. F. Caracterização fisiológica de sorgo sacarino em diferentes intensidades de irrigação. **Vértices, Campos dos Goytacazes – RJ**, v. 15, n. 2, p. 39-48, 2013.

MYERS, D. F. *et al.* Indaziflam/BCS AA170717 – a New herbicide for preemergent control of grasses and broadleaves in turf and ornamentals. **Proceeding South Society Weed Science Abstracts**, v. 62, p. 393, 2009.

NAYAK, S.; DONNELL, S. E.; SALES, C. M.; TIKEKAR, R. V. Fructose Accelerates UV-C induced photochemical degradation of pentachlorophenol in low and high salinity water. **Journal Agriculture Food Cheminical**, v. 64 (21), p. 4214-4219, 2016.

OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; EDELAHI, M. C.; PODVORICA, F. I.; KACEMI, K. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by fenton's reaction based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 127-135, 2011.

POLEZA, F.; SOUZA, R. C.; STRAMOSK, C. A.; RORIG, L. R.; RESGALLA, C. Avaliação da toxicidade aguda para o organismo-teste *vibrio fisheri* dos principais herbicidas e inseticidas aplicados na lavoura de arroz irrigado dos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. **Herbicidas: r. ecotoxicol e meio ambiente**, v. 18, p. 107-114, 2008.

REVATHI, P.; KUMAR, K. S.; RAO, T. N.; APPARAP, K. Determination of Indaziflam and its metabolite residues in black grapes. **International Journal of Chemical Studies**, v. 5(2), p. 237-241, 2017.

ROCHA, Marcia Fernanda A. **Bio e fotodegradação de biodiesel e suas misturas de diesel com avaliação fitotoxicológica**. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2016.

SAIN, J.; MORADI, V.; SOLEYMANI, A. R. Investigation of a jet mixing photo-reactor device for rapid dye discoloration and aromatic degradation via UV/H₂O₂ process. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 135-140, 2012.

SARMENTO, S. M.; MIRANDA, J. T. G. Kinetics of the atrazine degradation process using H₂O₂-UVC. **Water Science & Technology**. 69.11, p. 2279-2286, 2014;

SEMITSOFLU-TSIAPOU S. Low pressure UV/H₂O₂ treatment for the degradation of the pesticides metaldehyde, clopyralid and mecoprop e kinetics and reaction product formation. **Water Research**. v. 91, p. 285 – 294, 2016.

SHU, Z.; BOLTON, J. R.; BELOSEVIC, M.; EL DIN, M. G. Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Water Research**. v. 47, p. 2881-2889, 2013.

SILVA, A. B.; FILHO, M. L.; SARMENTO, S. M. Kinetics of water disinfection using UV-C radiation, **Fuel - Elsevier**, v. 110, p. 114-123, 2013.

SILVA, Andreza. B. **Desifecção de água com escherichia coli: Desenvolvimento e análise de fotorreator e estudo cinético**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2007.

SILVA, Pedro Lucas B. **Degradação do herbicida Diuron por bactérias isoladas de solos de cultura de cana-de-açúcar e avaliação da toxicidade dos metabolitos gerados sobre peixes**. Dissertação de Mestrado. São José do Rio Preto, SP: UNESP, 2015.

SILVA, M. B.; CARNEIRO, L. M.; SILVA, J. P. A.; OLIVEIRA, I. S.; IZARIO, H. J.; ALMEIDA, R. O. An application of the taguchi method (robust design) to environmental engineering: Evaluating advanced oxidative processes in polyester-resin waster water treatment. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 5, p. 828-837, 2014.

SIRELKHATIM, A.; MAHMUD, S.; SEENI, A.; KAUS, N. H. M.; ANN, L. C.; BAKHORI, S. K. M.; HASAN, H.; MOHAMAD, D. Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activitu and toxicity mechanism. **Nano-Micro Letters**, v. 7, p. 219-242, 2015.

SOUSA, R.; AMARAL, J.; MOTA, I. **Bayer traz novo conceito no manejo de plantas daninhas para o Brasil com herbicida Alion**. Disponível em: <<http://www.bayer.com.br/midia/sala-de-imprensa/crop-science/releases/bayer-traz-novo-conceito-no-manejo-de-plantas-daninhas-com-herbicida-alion.php>>. Acesso em: 18 nov 2016.

TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústrias de processamento de couro, **Revista Monografias Ambientais – REMOA, Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas – UFSM**, v. 14, p. 3316- 3325, 2014.

U.S EPA - United States- Enviromental Protection Agency. **Pesticide Fact Sheet**, 2010
Disponível em: <https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-080818_25-Jul-10.pdf>. Acesso em: 25 nov 2016.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: Composição e características nutricionais. **Ciência Rural, Santa Maria**, v. 38, n. 4, p. 1184-1192, 2008.

WEBER, Jéssica Muniz. **Arroz: Características químicas, culinárias e nutricionais das diferentes variedades consumidas no Brasil**. Dissertação da Graduação. Brasília, DF: Universidade de Brasília, 2012.

ZAIDAN, Léa Elias Mendes C. **Análise de fenol e seus derivados via cromatografia líquida de alta eficiência e tratamento do poluente orgânico empregando processos oxidativos avançados**. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2015.

ZALAZAR, C. S.; CASSANO, A. E.; NEGRO, A. C.; PASSALIA, C.; MANASSERO, A. Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC Process – ScienceDirect. **Elsevier - Water Research**. v. 44, p. 3875-3882, 2010.

ZHANG, J. J.; LU, Y. C.; TAN, L. R.; YANG, H. Accumulation and toxicological response of atrazine in rice crops. **Ecotoxicology and Environmental Safety - ELSEVIER**, v. 102, p. 105-112, 2014.

ZHOU, D.; XU, Z.; DONG, S.; HUO, M.; DONG, S.; TIAN, X.; CUI, B.; XIONG, H.; LI, T.; MA, D.; Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation for degrading phenol using different light types: Visible light vs UV light. **Environmental Science Technology**, v. 49 (13), p. 7776-7783, 2015.

APÊNDICE A1 – PARÂMETROS ÓTICOS DO HERBICIDA

Tabela A1.1 – Absorbância do Indaziflam puro a 254 nm

Abs _{254 nm} *	C _{IND} (μM)
0,0000	0,0
0,0123	1,0
0,0378	3,0
0,0619	5,0
0,0839	7,0

Tabela A1.2 – Absorbância do Alion 500 Sc a 254 nm

Abs _{254 nm} *	C _{IND} (μM)
0,0000	0,0
0,0136	1,1
0,0228	2,2
0,0533	4,4
0,0761	6,5
0,0947	8,8
0,1183	9,9

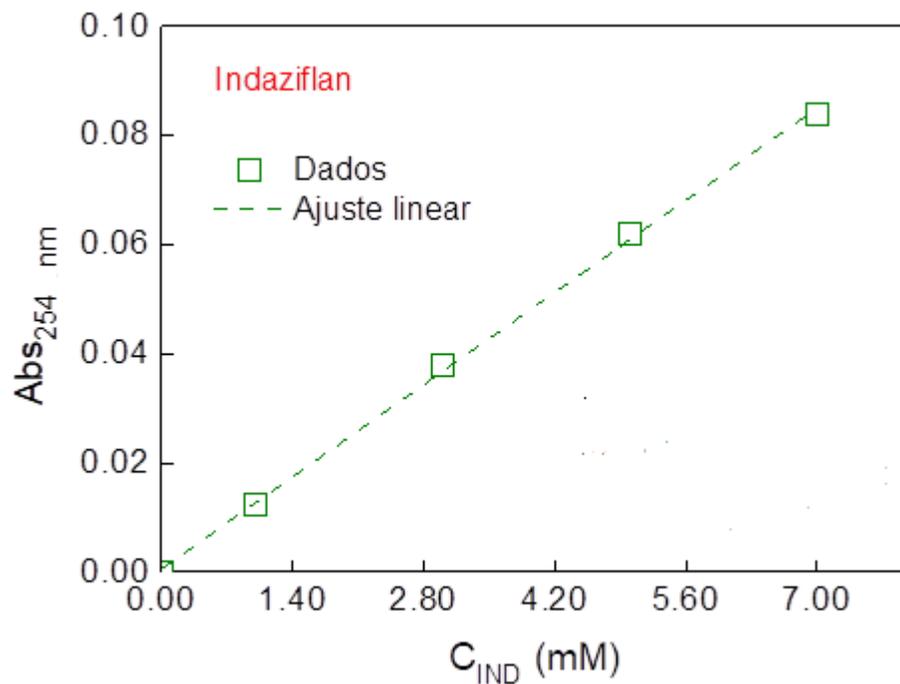


Figura A1.1: Absorbância a 254nm de solução aquosa do Indaziflam versus concentração do Indaziflam (pH = 6).

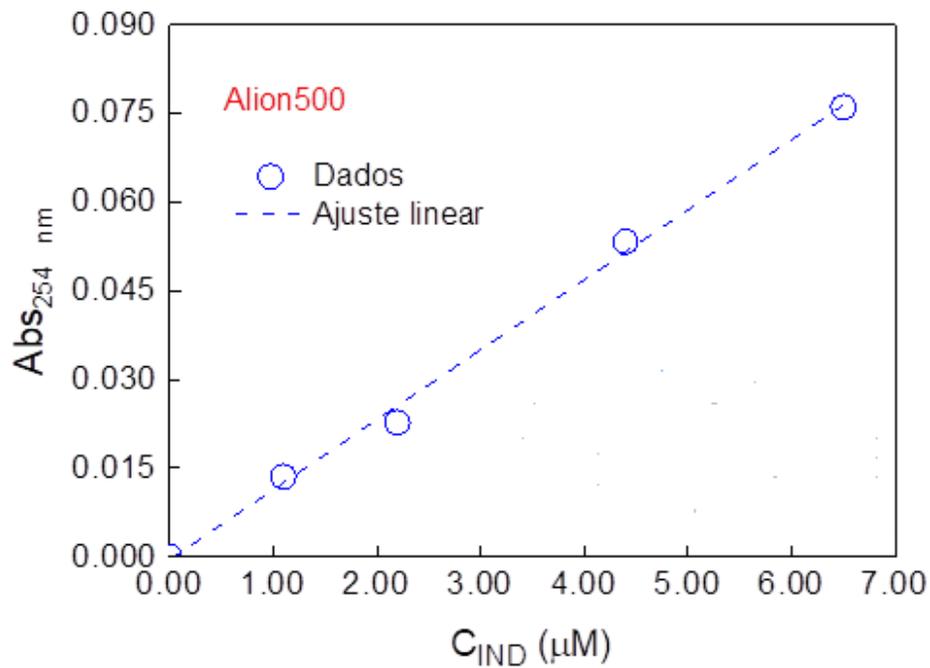


Figura A1.2: Absorbância a 254 nm de solução aquosa do Alion 500 Sc versus concentração do Indaziflam (pH = 6).

APÊNDICE A2 – CURVA ANALÍTICA DE PEROXIDO DE HIDROGÊNIO

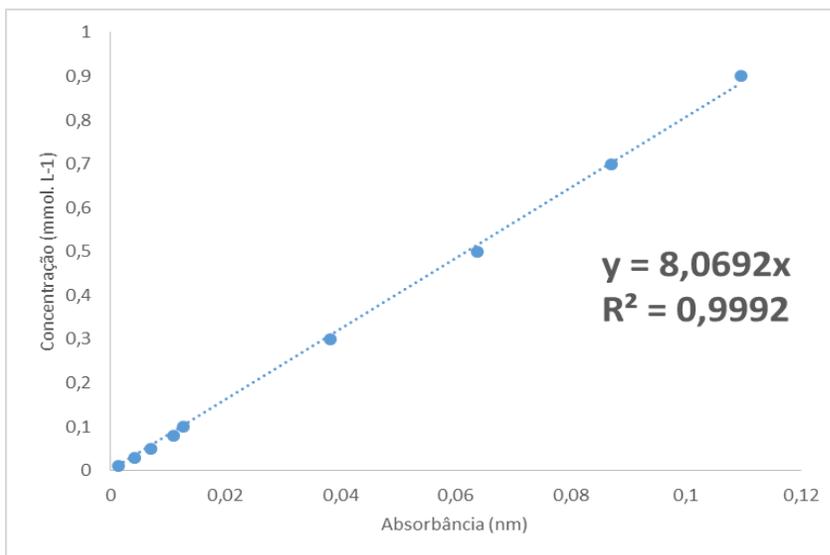


Figura A2.1: Curva analítica do peróxido de hidrogênio da concentração de 0,01 a 0,90 mM

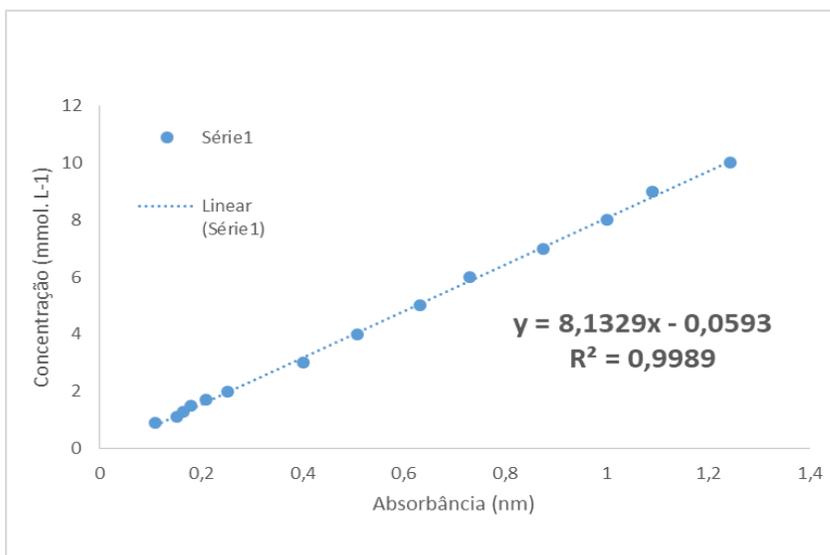


Figura A2.2: Curva analítica do peróxido de hidrogênio da concentração de 0,90 a 10,00 mM

APÊNDICE A3 – SISTEMA FOTÓLISE DIRETA A 254 nm

Tabela A3.1 - Dados cinéticos brutos para o sistema Fotólise direta a 254 nm ($C_{IND,0} = 9,9 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = $1,70 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, Gw: $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$).

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{IND}/C_{IND,0}$	Abs _{254 nm} *
0,0	9,81	1,00	0,1183
5,0	8,07	0,82	0,1214
10,0	6,24	0,64	0,1215
15,0	5,11	0,52	0,1181
20,0	4,01	0,41	0,1284
25,0	3,06	0,31	0,1253
30,0	2,90	0,30	0,1194
35,0	2,71	0,28	0,1169
45,0	2,47	0,25	0,1134
60,0	2,16	0,22	0,1152
75,0	1,88	0,19	0,1140
90,0	1,69	0,17	0,1295
105,0	1,57	0,16	0,1174
120,0	1,41	0,14	0,1252
135,0	1,23	0,12	0,1211
150,0	1,10	0,11	0,1281
180,0	0,94	0,10	0,1258
210,0	0,82	0,08	0,1241
240,0	0,66	0,07	0,1328
300,0	0,59	0,06	0,1403

Tabela A3.2 - Dados cinéticos brutos para o sistema Fotólise direta a 254 nm ($C_{IND,0} = 8,8 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = $1,70 \text{ cm.s}^{-1}$, Gw: $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{IND}/C_{IND,0}$	$\text{Abs}_{254 \text{ nm}}^*$
0,0	8,79	1,00	0,0948
5,0	6,91	0,79	0,0932
10,0	5,58	0,64	0,0911
15,0	4,53	0,52	0,0890
20,0	3,56	0,40	0,0892
25,0	3,16	0,36	0,0903
30,0	2,75	0,31	0,0910
35,0	2,50	0,28	0,0940
45,0	2,11	0,24	0,0941
60,0	1,84	0,21	0,1055
75,0	1,43	0,16	0,1032
90,0	1,23	0,14	0,1039
105,0	1,00	0,11	0,1047
120,0	0,90	0,10	0,1115
135,0	0,83	0,09	0,1253
150,0	0,74	0,08	0,1217
180,0	0,70	0,08	0,1159
210,0	0,58	0,07	0,1185
240,0	0,55	0,06	0,1231
300,0	0,51	0,06	0,1007

Tabela A3.3 - Dados cinéticos brutos para o sistema Fotólise direta a 254 nm ($C_{IND,0} = 6,5 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = $1,70 \text{ cm.s}^{-1}$, Gw: $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{IND}/C_{IND,0}$	$\text{Abs}_{254 \text{ nm}}^*$
0,0	6,45	1,00	0,0761
5,0	4,63	0,72	0,0762
10,0	3,73	0,58	0,0773
15,0	3,11	0,48	0,0778
20,0	2,71	0,42	0,0816
25,0	2,32	0,36	0,0846
30,0	1,92	0,30	0,0870
35,0	1,59	0,25	0,0852
45,0	1,09	0,17	0,0841
60,0	0,72	0,11	0,0873
75,0	0,67	0,10	0,0855
90,0	0,66	0,10	0,0981
105,0	0,60	0,09	0,0834
120,0	0,52	0,08	0,0931
135,0	0,46	0,07	0,0859
150,0	0,45	0,07	0,0873
180,0	0,39	0,06	0,0999
210,0	0,39	0,06	0,0957
240,0	0,39	0,06	0,1089
300,0	0,38	0,06	0,1065

Tabela A3.4 - Dados cinéticos brutos para o sistema Fotólise direta a 254 nm ($C_{IND,0} = 4,4 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = $1,70 \text{ cm.s}^{-1}$, Gw: $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{IND}/C_{IND,0}$	$\text{Abs}_{254 \text{ nm}}^*$
0,0	4,41	1,00	0,0533
5,0	3,14	0,71	0,0578
10,0	2,43	0,55	0,0592
15,0	1,83	0,41	0,0654
20,0	1,55	0,35	0,0646
25,0	1,37	0,31	0,0632
30,0	1,21	0,28	0,0621
35,0	1,05	0,24	0,0622
45,0	0,72	0,16	0,0639
60,0	0,45	0,10	0,0622
75,0	0,39	0,09	0,0577
90,0	0,36	0,08	0,0608
105,0	0,35	0,08	0,0635
120,0	0,35	0,08	0,0631
135,0	0,32	0,07	0,0643
150,0	0,32	0,07	0,0669
180,0	0,30	0,07	0,0694
210,0	0,23	0,05	0,0707
240,0	0,22	0,05	0,0714
300,0	0,19	0,04	0,0730

Tabela A3.5 - Dados cinéticos brutos para o sistema Fotólise direta a 254 nm ($C_{IND,0} = 3,6 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = $1,70 \text{ cm.s}^{-1}$, Gw: $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{IND}/C_{IND,0}$	Abs _{254 nm} *
0,0	3,61	1,00	0,0512
5,0	2,44	0,70	0,0569
10,0	1,65	0,47	0,0601
15,0	1,03	0,29	0,0636
20,0	0,81	0,23	0,0589
25,0	0,71	0,20	0,0615
30,0	0,60	0,17	0,0556
35,0	0,56	0,16	0,0576
45,0	0,50	0,14	0,0657
60,0	0,41	0,12	0,0704
75,0	0,35	0,10	0,0613
90,0	0,29	0,08	0,0772
105,0	0,26	0,07	0,0774
120,0	0,25	0,07	0,0889
135,0	0,24	0,07	0,0709
150,0	0,23	0,07	0,0829
180,0	0,22	0,06	0,0741
210,0	0,22	0,06	0,0787
240,0	0,21	0,06	0,0762
300,0	0,18	0,05	0,0785

PARÂMETROS DE TOXICIDADE DA MISTURA REAGENTE (FOTÓLISE DIRETA)

Tabela A3.6 – Parâmetros de toxicidade para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{IND,0} = 9,9 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = $1,70 \text{ cm.s}^{-1}$; Gw: $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	P _G (%)	P _C (%)	IG	P _I (%)
0,0	25,7 ± 0,3	26,7 ± 0,1	6,9 ± 0,6	73,3 ± 0,3
5,0	40,0 ± 0,1	30,2 ± 0,2	12,1 ± 0,1	60,0 ± 0,1
60,0	53,3 ± 0,4	64,3 ± 0,3	34,3 ± 0,1	46,7 ± 0,4
300,0	86,7 ± 0,3	64,6 ± 0,5	55,9 ± 0,3	13,3 ± 0,2

Tabela A3.7 – Parâmetros de toxicidade para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{IND,0} = 8,8 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = $1,70 \text{ cm.s}^{-1}$; Gw: $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	P _G (%)	P _C (%)	IG	P _I (%)
0,0	30,0 ± 0,0	30,3 ± 0,3	9,1 ± 0,2	70,0 ± 0,0
5,0	36,7 ± 0,9	33,3 ± 0,6	12,2 ± 0,1	63,3 ± 0,3
60,0	56,7 ± 0,2	65,2 ± 0,1	37,0 ± 0,3	43,3 ± 0,2
300,0	86,7 ± 0,6	68,9 ± 1,6	59,7 ± 0,6	13,3 ± 0,1

Tabela A3.8 – Parâmetros de toxicidade para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{IND,0} = 6,5 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = 1,70 cm.s^{-1} ; Gw: $1,39 \times 10^{-9}$ Einstein. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	P _G (%)	P _C (%)	IG	P _I (%)
0,0	40,0 ± 0,0	52,2 ± 0,3	20,9 ± 0,1	60,0 ± 0,0
5,0	43,3 ± 0,3	56,2 ± 0,2	24,3 ± 0,2	56,7 ± 0,3
60,0	73,3 ± 0,1	69,4 ± 0,4	50,9 ± 0,5	25,7 ± 0,1
300,0	96,7 ± 0,5	86,7 ± 1,3	83,8 ± 0,6	3,3 ± 0,1

Tabela A3.9 – Parâmetros de toxicidade para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{IND,0} = 4,4 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = 1,70 cm.s^{-1} ; Gw: $1,39 \times 10^{-9}$ Einstein. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	P _G (%)	P _C (%)	IG	P _I (%)
0,0	43,3 ± 0,2	54,8 ± 0,1	23,7 ± 0,3	56,7 ± 0,2
5,0	46,7 ± 0,4	58,2 ± 0,2	27,2 ± 0,6	53,4 ± 0,2
60,0	76,7 ± 0,3	70,1 ± 0,2	53,8 ± 0,5	23,3 ± 0,3
300,0	96,7 ± 0,7	89,4 ± 0,2	86,4 ± 0,9	3,3 ± 0,5

Tabela A3.10 – Parâmetros de toxicidade para o sistema fotólise direta a 254 nm ($C_{\text{IND,O}} = 3,6 \mu\text{M}$; pH = 6; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = 1,70 cm.s^{-1} ; Gw: $1,39 \times 10^{-9}$ Einstein. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	P_G (%)	P_C (%)	IG	P_I (%)
0,0	$43,3 \pm 1,3$	$59,3 \pm 0,3$	$25,7 \pm 0,5$	$56,7 \pm 0,6$
5,0	$50,0 \pm 0,2$	$62,2 \pm 0,2$	$31,1 \pm 0,4$	$50,0 \pm 0,2$
60,0	$80,0 \pm 0,1$	$72,8 \pm 0,2$	$58,2 \pm 0,3$	$20 \pm 0,1$
300,0	$96,7 \pm 0,1$	$91,2 \pm 0,2$	$88,2 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,1$

APÊNDICE A4 – SISTEMA H₂O₂

Tabela A4.1 - Dados cinéticos brutos para o sistema H₂O₂ ($C_{\text{IND},0} = 8,8 \mu\text{M}$; $r = 30,0 \text{ mol P/mol IND}$; $\text{pH} = 6 \text{ a } 7$; $T = 25^\circ\text{C}$, 1500 rpm)

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{\text{IND}}/C_{\text{IND},0}$	$C_{\text{P,R}}^{**}$ (mM)	$C_{\text{P,R}}/C_{\text{P,R},0}$
0,0	8,72	1,00	0,33	1,00
5,0	7,38	0,85	0,28	0,85
10,0	7,17	0,82	0,27	0,83
15,0	6,92	0,79	0,27	0,82
20,0	6,80	0,78	0,25	0,81
30,0	6,76	0,77	0,25	0,80
45,0	6,73	0,77	0,25	0,79
60,0	6,72	0,77	0,25	0,77

**Concentração residual de peróxido de hidrogênio na mistura reagente.

Tabela A4.2 - Dados cinéticos brutos para o sistema H₂O₂ ($C_{\text{IND},0} = 8,8 \mu\text{M}$; $r = 60,0 \text{ mol P/mol IND}$; $\text{pH} = 6 \text{ a } 7$; $T = 25^\circ\text{C}$, 1500 rpm)

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{\text{IND}}/C_{\text{IND},0}$	$C_{\text{P,R}}^{**}$ (mM)	$C_{\text{P,R}}/C_{\text{P,R},0}$
0,0	8,72	1,00	0,48	1,00
5,0	7,56	0,87	0,41	0,87
10,0	7,40	0,85	0,40	0,84
15,0	7,29	0,84	0,40	0,83
20,0	7,15	0,82	0,39	0,82
30,0	7,05	0,81	0,39	0,81
45,0	7,04	0,81	0,38	0,80
60,0	7,00	0,80	0,38	0,79

Tabela A4.3 - Dados cinéticos brutos para o sistema H_2O_2 ($C_{\text{IND},0} = 8,8 \mu\text{M}$; $r = 90,0 \text{ mol P/mol IND}$; $\text{pH} = 6$ a 7 ; $T = 25^\circ\text{C}$, 1500 rpm)

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{\text{IND}}/C_{\text{IND},0}$	$C_{\text{P,R}}^{**}$ (mM)	$C_{\text{P,R}}/C_{\text{P,R},0}$
0,0	8,72	1,00	0,75	1,00
5,0	7,92	0,91	0,67	0,90
10,0	7,71	0,88	0,66	0,88
15,0	7,55	0,87	0,65	0,86
20,0	7,34	0,84	0,63	0,83
30,0	7,23	0,83	0,61	0,82
45,0	7,21	0,83	0,61	0,82
60,0	7,19	0,82	0,61	0,81

Tabela A4.4 - Dados cinéticos brutos para o sistema H_2O_2 ($C_{\text{IND},0} = 8,8 \mu\text{M}$; $r = 120,0 \text{ mol P/mol IND}$; $\text{pH} = 6$ a 7 ; $T = 25^\circ\text{C}$, 1500 rpm)

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{\text{IND}}/C_{\text{IND},0}$	$C_{\text{P,R}}^{**}$ (mM)	$C_{\text{P,R}}/C_{\text{P,R},0}$
0,0	8,72	1,00	1,02	1,00
5,0	8,16	0,94	0,95	0,93
10,0	7,93	0,91	0,93	0,91
15,0	7,73	0,89	0,91	0,89
20,0	7,52	0,86	0,88	0,86
30,0	7,40	0,85	0,86	0,84
45,0	7,36	0,84	0,86	0,84
60,0	7,32	0,84	0,85	0,83

PARÂMETROS DE TOXICIDADE DA MISTURA REAGENTE

Tabela A4.5 – Parâmetros de toxicidade para o sistema H_2O_2 ($C_{IND,0} = 8,8 \mu M$; $r = 30,0$ mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm).

Tempo (min)	P_G (%)	P_C (%)	IG	P_I (%)
0,0	$30,0 \pm 0,3$	$30,0 \pm 0,4$	$9,0 \pm 0,1$	$70,0 \pm 0,3$
5,0	$33,3 \pm 0,4$	$31,6 \pm 0,4$	$10,5 \pm 0,6$	$66,7 \pm 0,4$
60,0	$36,7 \pm 0,3$	$33,3 \pm 0,8$	$12,2 \pm 1,0$	$63,3 \pm 0,3$

Tabela A4.6 – Parâmetros de toxicidade para o sistema H_2O_2 ($C_{IND,0} = 8,8 \mu M$; $r = 60,0$ mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm).

Tempo (min)	P_G (%)	P_C (%)	IG	P_I (%)
0,0	$30,0 \pm 0,3$	$30,0 \pm 0,4$	$9,0 \pm 0,1$	$70,0 \pm 0,3$
5,0	$33,3 \pm 0,4$	$30,6 \pm 0,1$	$10,2 \pm 0,2$	$66,7 \pm 0,4$
60,0	$36,7 \pm 0,3$	$31,1 \pm 0,5$	$11,4 \pm 0,4$	$63,3 \pm 0,3$

Tabela A4.7 – Parâmetros de toxicidade para o sistema H_2O_2 ($C_{IND,0} = 8,8 \mu M$; $r = 90,0$ mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm).

Tempo (min)	P_G (%)	P_C (%)	IG	P_I (%)
0,0	$30,0 \pm 0,3$	$30,0 \pm 0,4$	$9,0 \pm 0,1$	$70,0 \pm 0,3$
5,0	$30,0 \pm 0,1$	$30,2 \pm 0,1$	$9,1 \pm 0,2$	$70,0 \pm 0,1$
60,0	$33,3 \pm 0,3$	$30,6 \pm 0,5$	$10,2 \pm 0,8$	$66,7 \pm 0,1$

Tabela A4.8 – Parâmetros de toxicidade para o sistema H_2O_2 ($C_{\text{IND},0} = 8,8 \mu\text{M}$; $r = 120,0$ mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm).

Tempo (min)	P_G (%)	P_C (%)	IG	P_I (%)
0,0	$30,0 \pm 0,3$	$30,0 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,4$	$70,0 \pm 0,3$
5,0	$30,0 \pm 0,1$	$30,1 \pm 0,2$	$9,0 \pm 0,1$	$70,0 \pm 0,1$
60,0	$33,3 \pm 0,3$	$30,3 \pm 0,5$	$10,1 \pm 0,2$	$66,7 \pm 0,2$

APÊNDICE A5 – SISTEMA H₂O₂-UV

Tabela A5.1 - Dados cinéticos brutos, Sistema H₂O₂-UV ($C_{\text{IND},0} = 8,8 \mu\text{M}$; $r = 0,0 \text{ mol P/mol IND}$; $\text{pH} = 6 \text{ a } 7$; $T = 25^\circ\text{C}$, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = $1,70 \text{ cm.s}^{-1}$; $G_w: 1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{\text{IND}}/C_{\text{IND},0}$	$\text{Abs}_{254 \text{ nm}}^*$	$C_{\text{P,R}}^{**}$ (mM)	$C_{\text{P,R}}/C_{\text{P,R},0}$
0,0	8,79	1,00	0,0947	-	-
5,0	6,91	0,79	0,0921	-	-
10,0	5,58	0,64	0,0908	-	-
15,0	4,53	0,52	0,0890	-	-
20,0	3,66	0,40	0,0927	-	-
30,0	2,75	0,31	0,0910	-	-
45,0	2,11	0,24	0,0941	-	-
60,0	1,84	0,21	0,1055	-	-

Tabela A5.2 - Dados cinéticos brutos, Sistema H₂O₂-UV ($C_{\text{IND},0} = 8,8 \mu\text{M}$; $r = 30,0 \text{ mol P/mol IND}$; $\text{pH} = 6 \text{ a } 7$; $T = 25^\circ\text{C}$, 1500 rpm; velocidade no fotoreator = $1,70 \text{ cm.s}^{-1}$; $G_w: 1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{\text{IND}}/C_{\text{IND},0}$	$\text{Abs}_{254 \text{ nm}}^*$	$C_{\text{P,R}}^{**}$ (mM)	$C_{\text{P,R}}/C_{\text{P,R},0}$
0,0	8,79	1,00	0,0928	0,33	1,00
5,0	6,42	0,73	0,1054	0,08	0,30
10,0	5,17	0,59	0,0962	0,04	0,11
15,0	3,92	0,45	0,0983	0,02	0,05
20,0	3,24	0,37	0,0963	0,01	0,02
30,0	2,55	0,29	0,0941	0,00	0,00
45,0	1,99	0,23	0,0987	-0,01	-0,02
60,0	1,78	0,20	0,1068	-0,02	-0,07

Tabela A5.3 - Dados cinéticos brutos, Sistema H₂O₂-UV ($C_{\text{IND},0} = 8,8 \mu\text{M}$; $r = 60,0 \text{ mol P/mol IND}$; $\text{pH} = 6 \text{ a } 7$; $T = 25^\circ\text{C}$, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = $1,70 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; G_w : $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{\text{IND}}/C_{\text{IND},0}$	$\text{Abs}_{254 \text{ nm}}^*$	$C_{\text{P,R}}^{**}$ (mM)	$C_{\text{P,R}}/C_{\text{P,R},0}$
0,0	8,79	1,00	0,0933	0,48	1,00
5,0	6,20	0,71	0,0867	0,14	0,30
10,0	4,61	0,52	0,0876	0,07	0,15
15,0	3,62	0,40	0,0965	0,02	0,04
20,0	2,55	0,29	0,0851	0,01	0,02
30,0	1,68	0,19	0,0943	0,01	0,01
45,0	1,62	0,18	0,1070	-0,01	-0,01
60,0	1,37	0,16	0,1815	-0,02	-0,05

Tabela A5.4 - Dados cinéticos brutos, sistema H₂O₂-UV ($C_{\text{IND},0} = 8,8 \mu\text{M}$; $r = 90,0 \text{ mol P/mol IND}$; $\text{pH} = 6 \text{ a } 7$; $T = 25^\circ\text{C}$, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = $1,70 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; G_w : $1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	C_{IND} (μM)	$C_{\text{IND}}/C_{\text{IND},0}$	$\text{Abs}_{254 \text{ nm}}^*$	$C_{\text{P,R}}^{**}$ (mM)	$C_{\text{P,R}}/C_{\text{P,R},0}$
0,0	8,79	1,00	0,0935	0,75	1,00
5,0	6,35	0,72	0,0971	0,15	0,20
10,0	4,66	0,53	0,1369	0,12	0,16
15,0	3,72	0,42	0,0953	0,10	0,13
20,0	2,95	0,34	0,0839	0,08	0,11
30,0	2,31	0,25	0,0924	0,05	0,07
45,0	1,85	0,21	0,0956	0,04	0,05
60,0	1,68	0,19	0,1037	0,00	0,00

Tabela A5.5 - Dados cinéticos brutos, Sistema H₂O₂-UV (C_{IND,0} = 8,8 μM; r = 120,0 mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotoreator = 1,70 cm.s⁻¹; Gw: 1,39x10⁻⁹ Einstein.cm⁻².s⁻¹)

Tempo (min)	C _{IND} (μM)	C _{IND} /C _{IND,0}	Abs _{254 nm} *	C _{P,R} ** (mM)	C _{P,R} /C _{P,R,0}
0,0	8,79	1,00	0,0963	1,02	1,00
5,0	6,66	0,76	0,0987	0,23	0,20
10,0	4,97	0,56	0,1125	0,22	0,21
15,0	4,01	0,46	0,0704	0,20	0,20
20,0	3,18	0,36	0,0949	0,20	0,19
30,0	2,66	0,30	0,1019	0,14	0,14
45,0	2,11	0,24	0,1206	0,12	0,12
60,0	1,82	0,21	0,1020	0,08	0,07

Tabela A5.6 - Dados cinéticos brutos, Sistema H₂O₂-UV (C_{IND,0} = 6,5 μM; r = 60,0 mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotoreator = 1,70 cm.S⁻¹; Gw: 1,39x10⁻⁹ Einstein.cm⁻².s⁻¹)

Tempo (min)	C _{IND} (μM)	C _{IND} /C _{IND,0}	Abs _{254 nm} *	C _{P,R} ** (mM)	C _{P,R} /C _{P,R,0}
0,0	6,45	1,00	0,0786	0,39	1,00
5,0	4,37	0,68	0,0806	0,13	0,32
10,0	3,28	0,51	0,1086	0,09	0,23
15,0	2,58	0,40	0,1305	0,01	0,03
20,0	1,80	0,28	0,1348	0,01	0,02
30,0	1,05	0,16	0,1374	0,01	0,02
45,0	0,95	0,15	0,0827	0,00	-0,01
60,0	0,77	0,12	0,0918	-0,01	-0,03

Tabela A5.7 - Dados cinéticos brutos, sistema H₂O₂-UV (C_{IND,0} = 4,4 μM; r = 60,0 mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = 1,70 cm.S⁻¹; Gw: 1,39x10⁻⁹ Einstein.cm⁻².s⁻¹)

Tempo (min)	C _{IND} (μM)	C _{IND} /C _{IND,0}	Abs _{254 nm} *	C _{P,R} ** (mM)	C _{P,R} /C _{P,R,0}
0,0	4,41	1,00	0,0520	0,25	1,00
5,0	3,09	0,70	0,0539	0,08	0,29
10,0	2,19	0,50	0,0596	0,05	0,20
15,0	1,58	0,36	0,0614	0,03	0,12
20,0	1,19	0,27	0,0670	0,02	0,09
30,0	0,71	0,16	0,0662	0,01	0,04
45,0	0,68	0,15	0,0506	0,00	0,00
60,0	0,63	0,14	0,0473	-0,01	-0,04

Tabela A5.8 - Dados cinéticos brutos, sistema H₂O₂-UV (C_{IND,0} = 3,6 μM; r = 60,0 mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = 1,70 cm.S⁻¹; Gw: 1,39x10⁻⁹ Einstein.cm⁻².s⁻¹)

Tempo (min)	C _{IND} (μM)	C _{IND} /C _{IND,0}	Abs _{254 nm} *	C _{P,R} ** (mM)	C _{P,R} /C _{P,R,0}
0,0	3,68	1,00	0,0582	0,21	1,00
5,0	2,36	0,66	0,0297	0,06	0,29
10,0	1,60	0,45	0,0323	0,05	0,21
15,0	1,14	0,32	0,0284	0,03	0,16
20,0	0,79	0,22	0,0446	0,02	0,08
30,0	0,46	0,13	0,0367	0,01	0,02
45,0	0,44	0,12	0,0495	-0,01	-0,04
60,0	0,44	0,12	0,0750	-0,01	-0,05

PARÂMETROS TOXICIDADE DA MISTURA REAGENTE

Tabela A5.9 – Parâmetros de toxicidade, Sistema H₂O₂-UV (C_{IND,O} = 8,8 μM; r = 0,0 mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = 1,70 cm.s⁻¹; Gw: 1,39x10⁻⁹ Einstein.cm⁻².s⁻¹)

Tempo (min)	P _G (%)	P _C (%)	IG	P _I (%)
0,0	30,0 ± 0,0	30,3 ± 0,3	9,1 ± 0,2	70,0 ± 0,0
5,0	36,7 ± 0,9	31,2 ± 0,6	11,5 ± 0,1	63,3 ± 0,3
60,0	56,7 ± 0,2	65,2 ± 0,1	37,0 ± 0,3	43,3 ± 0,2

Tabela A5.10 – Parâmetros de toxicidade, Sistema H₂O₂-UV (C_{IND,O} = 8,8 μM; r = 30,0 mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = 1,70 cm.s⁻¹; Gw: 1,39x10⁻⁹ Einstein.cm⁻².s⁻¹)

Tempo (min)	P _G (%)	P _C (%)	IG	P _I (%)
0,0	30,0 ± 0,3	30,6 ± 0,3	9,2 ± 0,6	70,0 ± 0,3
5,0	43,3 ± 0,2	35,1 ± 0,5	15,2 ± 0,7	56,7 ± 0,2
60,0	56,7 ± 0,5	64,2 ± 0,4	36,4 ± 0,9	43,3 ± 0,5

Tabela A5.11 – Parâmetros de toxicidade, Sistema H₂O₂-UV (C_{IND,O} = 8,8 μM; r = 60,0 mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator = 1,70 cm.s⁻¹; Gw: 1,39x10⁻⁹ Einstein.cm⁻².s⁻¹)

Tempo (min)	P _G (%)	P _C (%)	IG	P _I (%)
0,0	30,0 ± 0,3	30,4 ± 0,3	9,1 ± 0,6	70,0 ± 0,3
5,0	50,0 ± 0,2	37,4 ± 0,5	18,7 ± 0,7	50,0 ± 0,2
60,0	70,0 ± 0,5	70,2 ± 0,4	49,1 ± 0,9	30,0 ± 0,5

Tabela A5.12 – Parâmetros de toxicidade, sistema H₂O₂-UV (C_{IND,O} = 8,8 μM; r = 90,0 mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator= 1,70 cm.s⁻¹; Gw: 1,39x10⁻⁹ Einstein.cm⁻².s⁻¹)

Tempo (min)	P _G (%)	P _C (%)	IG	P _I (%)
0,0	30,0 ± 0,2	30,2 ± 0,1	9,1 ± 0,3	70,0 ± 0,2
5,0	46,7 ± 0,2	36,1 ± 0,3	16,9 ± 0,7	53,3 ± 0,1
60,0	63,3 ± 0,4	66,2 ± 0,4	41,9 ± 0,8	36,7 ± 0,4

Tabela A5.13 – Parâmetros de toxicidade, sistema H₂O₂-UV (C_{IND,O} = 8,8 μM; r = 120,0 mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator= 1,70 cm.s⁻¹ Gw: 1,39x10⁻⁹ Einstein.cm⁻².s⁻¹)

Tempo (min)	P _G (%)	P _C (%)	IG	P _I (%)
0,0	30,0 ± 0,1	30,3 ± 0,2	9,1 ± 0,4	70,0 ± 0,1
5,0	36,7 ± 0,4	33,1 ± 0,1	12,1 ± 0,5	63,3 ± 0,3
60,0	56,7 ± 0,5	64,7 ± 0,4	36,7 ± 0,9	43,3 ± 0,5

Tabela A5.14 – Parâmetros de toxicidade, sistema H₂O₂-UV (C_{IND,O} = 6,5 μM; r = 60,0 mol P/mol IND; pH = 6 a 7; T = 25°C, 1500 rpm; velocidade no fotorreator= 1,70 cm.s⁻¹; Gw: 1,39x10⁻⁹ Einstein.cm⁻².s⁻¹)

Tempo (min)	P _G (%)	P _C (%)	IG	P _I (%)
0,0	40,0 ± 0,3	36,7 ± 0,2	14,7 ± 0,5	60,0 ± 0,3
5,0	46,7 ± 0,2	45,4 ± 0,1	21,2 ± 0,4	53,3 ± 0,3
60,0	60,0 ± 0,3	80,2 ± 0,1	48,1 ± 1,9	40,0 ± 0,3

Tabela A5.15 – Parâmetros de toxicidade, sistema H₂O₂-UV ($C_{\text{IND},0} = 4,4 \mu\text{M}$; $r = 60,0 \text{ mol P/mol IND}$; $\text{pH} = 6 \text{ a } 7$; $T = 25^\circ\text{C}$, 1500 rpm; velocidade no fotoreator= $1,70 \text{ cm.s}^{-1}$; $G_w: 1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	P _G (%)	P _C (%)	IG	P _I (%)
0,0	46,7 ± 0,2	50,1 ± 0,1	23,4 ± 0,3	53,3 ± 0,1
5,0	53,3 ± 0,3	63,8 ± 0,2	34,0 ± 0,5	46,7 ± 0,2
60,0	90,0 ± 0,5	85,2 ± 0,4	76,7 ± 0,5	10,0 ± 0,5

Tabela A5.16 – Parâmetros de toxicidade para o sistema H₂O₂-UV ($C_{\text{IND},0} = 3,6 \mu\text{M}$; $r = 60,0 \text{ mol P/mol IND}$; $\text{pH} = 6 \text{ a } 7$; $T = 25^\circ\text{C}$, 1500 rpm; velocidade no fotoreator= $1,70 \text{ cm.s}^{-1}$; $G_w: 1,39 \times 10^{-9} \text{ Einstein.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	P _G (%)	P _C (%)	IG	P _I (%)
0,0	46,7 ± 0,2	56,5 ± 0,1	25,4 ± 0,3	53,3 ± 0,2
5,0	56,7 ± 0,1	73,2 ± 0,2	41,5 ± 0,3	43,3 ± 0,1
60,0	93,3 ± 0,4	86,1 ± 0,1	80,3 ± 0,5	6,7 ± 0,3

APÊNDICE A6 – ANÁLISE DE EFICIÊNCIA DOS SISTEMAS

Tabela A6.1 - Análise de eficiência dos processos de Fotólise, H₂O₂ e H₂O₂-UV

Sistema	C _{IND} (μM)	R (molP.molIND ⁻¹)	Xa (5 min)	R ⁰ (μM.min ⁻¹)	E _{E/o} (79%) (KWh.m ⁻³)
UV	3,6	-	0,30	6,39	2,18
	4,4	-	0,29	4,93	2,89
	6,5	-	0,28	4,50	3,66
	8,8	-	0,21	4,81	5,50
	9,9	-	0,24	5,07	6,03
H ₂ O ₂	8,8	30	0,15	3,47	-
	8,8	60	0,13	2,86	-
	8,8	90	0,09	2,02	-
	8,8	120	0,06	1,45	-
H ₂ O ₂ -UV	8,8	0	0,21	5,38	5,49
	8,8	30	0,27	6,79	5,11
	8,8	60	0,29	7,71	2,59
	8,8	90	0,28	7,56	4,22
	8,8	120	0,24	6,91	5,41
H ₂ O ₂ -UV	3,6	60	0,34	3,67	1,93
	4,4	60	0,32	3,86	2,35
	6,5	60	0,34	5,41	2,39
	8,8	60	0,29	7,71	2,59

APÊNDICE B1 – EFEITO DO pH NO PARÂMETRO DE TOXICIDADE DA SEMENTE DE
SORGUM BICOLOR E *ORYZA SATIVA*

Tabela B1.1 – Efeito da acidez do Indaziflam puro sobre os parâmetros de fitotoxicidade do arroz

Indaziflam Puro				
pH	G ± Δ (%)	C ± Δ (%)	IG ± Δ	I ± Δ (%)
3	45,8 ± 0,7	55,4 ± 0,5	25,4 ± 1,0	54,2 ± 0,7
4	50,0 ± 0,5	63,3 ± 0,5	31,6 ± 1,0	50 ± 0,8
5	70,8 ± 1,1	72,6 ± 1,5	51,4 ± 0,8	29,2 ± 1,1
6	75,0 ± 0,5	73,7 ± 1,7	55,3 ± 1,2	25 ± 1,1
7	58,3 ± 0,8	61,9 ± 0,7	41,2 ± 0,6	41,7 ± 0,8
8	41,7 ± 0,8	49,4 ± 0,7	20,6 ± 0,4	58,3 ± 0,8
9	33,3 ± 0,8	9,8 ± 0,8	3,3 ± 0,2	66,7 ± 0,8

Tabela B1.2 – Efeito da acidez do Indaziflam puro sobre os parâmetros de fitotoxicidade do sorgo

Indaziflam Puro				
pH	G ± Δ (%)	C ± Δ (%)	IG ± Δ	I ± Δ (%)
3	33,3 ± 2,2	15,4 ± 0,3	5,2 ± 0,0	66,7 ± 2,0
4	38,1 ± 2,1	20,5 ± 0,6	7,8 ± 1,0	61,9 ± 2,1
5	61,9 ± 2,1	95,7 ± 0,6	59,2 ± 2,0	38,1 ± 1,3
6	76,7 ± 2,1	97,9 ± 1,6	75,0 ± 1,3	23,3 ± 1,5
7	64,3 ± 3,1	97,2 ± 1,3	62,5 ± 0,1	35,7 ± 0,5
8	23,8 ± 0,8	17,7 ± 1,0	4,2 ± 0,0	76,2 ± 0,0
9	21,4 ± 1,2	16,3 ± 2,0	3,6 ± 0,6	78,6 ± 1,0

Tabela B1.3 – Efeito da acidez do Alion 500 Sc sobre os parâmetros de fitotoxicidade do arroz

pH	Alion 500 Sc			
	G ± Δ (%)	C ± Δ (%)	IG ± Δ	I ± Δ (%)
3	37,5 ± 0,3	55,8 ± 0,2	20,9 ± 0,3	62,5 ± 0,3
4	50,0 ± 0,5	61,4 ± 0,2	30,7 ± 0,3	50,0 ± 0,3
5	75,0 ± 0,5	72,3 ± 0,2	54,2 ± 1,2	25,0 ± 0,2
6	75,0 ± 0,5	71,7 ± 0,1	53,8 ± 1,2	25,0 ± 0,2
7	58,3 ± 0,2	57,9 ± 0,1	38,6 ± 0,4	41,7 ± 0,4
8	50,0 ± 0,5	51,4 ± 0,2	25,7 ± 0,3	50,0 ± 0,3
9	45,8 ± 0,2	7,6 ± 0,2	3,6 ± 0,3	54,2 ± 0,3

Tabela B1.4 – Efeito da acidez do Alion 500 Sc sobre os parâmetros de fitotoxicidade do sorgo

Ph	Alion 500 Sc			
	G ± Δ (%)	C ± Δ (%)	IG ± Δ	I ± Δ (%)
3	28,6 ± 0,3	21,0 ± 0,1	6,0 ± 0,1	71,4 ± 0,6
4	35,7 ± 0,4	24,7 ± 0,4	8,8 ± 1,0	64,3 ± 0,8
5	78,6 ± 2,4	85,6 ± 0,4	67,3 ± 0,5	21,4 ± 0,2
6	78,6 ± 1,8	91,5 ± 0,8	71,9 ± 1,5	21,4 ± 0,2
7	76,2 ± 1,8	83,7 ± 0,6	63,7 ± 0,6	23,8 ± 0,3
8	28,6 ± 0,3	10,3 ± 0,2	2,9 ± 0,1	71,4 ± 0,3
9	19,0 ± 1,0	9,3 ± 0,2	1,8 ± 0,1	81,0 ± 0,5

APÊNDICE C1 – CONGELAMENTO DA REAÇÃO NO FRASCO DE AMOSTRA

Foi realizado a leitura da razão molar de 120 (onde havia mais peróxido de hidrogênio) no dia que foi feito a reação e após sete dias do processo, pode-se observar melhor a validação da metodologia na Tabela C1.1 e Figura C1.1.

Tabela C1.1 – Dados da validação da metodologia de congelamento da reação

Tempo (min)	C_{ind} (μM)	
	(0 dias)	(7 dias)
0	8,72	8,72
5	8,16	8,16
10	7,93	7,93
15	7,73	7,72
20	7,52	7,51
30	7,40	7,39
45	7,36	7,36
60	7,32	7,31

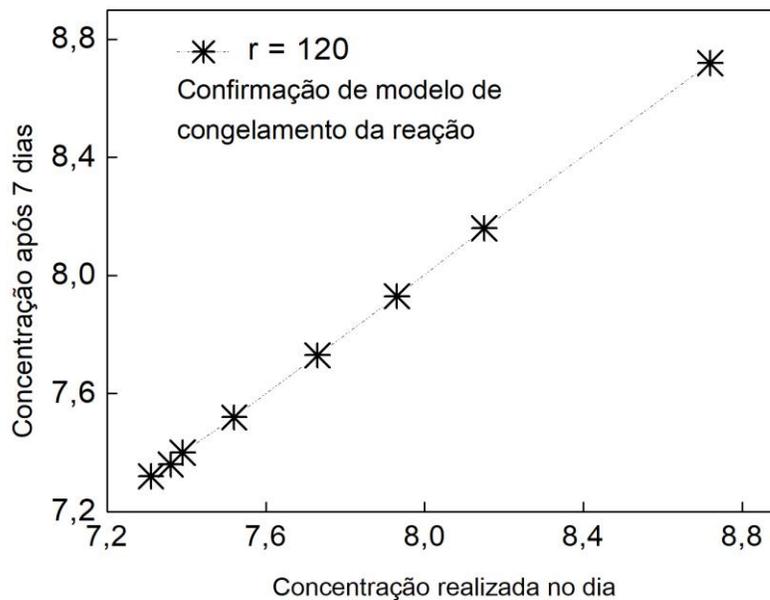


Figura C1.1 - Validação de metodologia de congelamento da reação

Como pode-se observar na Figura 27 a metodologia de estagnação da reação foi bem aceita para pelo menos 7 dias após a reação ($R^2 = 1,00$), o congelamento da reação foi eficaz pôr a reação ocorrer de forma lenta e pouco ativa, esta metodologia já havia sido utilizada por SILVA (2007).