



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus Experimental de Rosana

CAROLINA MARCONI MAIA

POTENCIAL DE ATENUAÇÃO FOTOQUÍMICA DO RIO PARANÁ – SP FRENTE AO
HERBICIDA DIURON

Rosana - SP
2022

Carolina Marconi Maia

Potencial de atenuação fotoquímica do rio Paraná – SP frente ao herbicida diuron

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenadoria de Curso de Engenharia de Energia do Campus Experimental de Rosana, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof^ª Dr^ª Marcela Prado S. Parizi.

Rosana - SP
2022

M217p Maia, Carolina Marconi
Potencial de atenuação fotoquímica do rio Paraná – SP
frente ao herbicida diuron / Carolina Marconi Maia. --
Rosana, 2022 44 f. : il., tabs., mapas

Trabalho de conclusão de curso (-) - Universidade Estadual
Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana
Orientadora: Marcela Prado Silva Parizi

1. Degradação fotoquímica. 2. Destino ambiental. 3. Herbicida.
4.
Diuron. 5. Espécies reativas intermediárias. I. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus Experimental de Rosana

CAROLINA MARCONI MAIA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“GRADUADO EM ENGENHARIA DE ENERGIA”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA

Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Marcela Prado Silva Parizi
Orientadora/UNESP-Rosana

Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto
UNESP-Rosana

Dra. Arlen Lastre Acosta
Membro Externo - USP

Janeiro, 2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sempre estar ao meu lado me dando sabedoria e acalmando meu coração em momentos difíceis.

A minha mãe Maria que sempre acreditou, confiou e esteve do meu lado em todos os momentos. Sou grata pela sua ajuda, bondade e seu coração.

Ao meu irmão Augusto e cunhada Camila por todo apoio e motivação.

A minha orientadora Prof. Dra. Marcela Prado pela paciência, ajuda e ensinamentos durante o projeto e realização do trabalho. Sua trajetória me inspira.

A Gabriela e Natália, companheiras de laboratório, por toda ajuda e atenção todas as vezes que precisei e vocês estiveram me dando força e apoio. Sou eternamente grata por ter conhecido vocês e por tudo que fizeram por mim meninas.

Ao meu amigo Diogo por estar comigo durante os anos de graduação e ter tornado tudo mais fácil e agradável. Com toda certeza se tornou um irmão e sou grata por nossa amizade e tudo que compartilhamos nesses anos.

A minha amiga Zórsia pela amizade, compreensão e apoio. Serei eternamente grata por tudo que faz por mim, por nossa conexão e tudo que partilhamos. Obrigada sempre, amiga!

As minhas companheiras de república, Giovanna, Victória, Verônica e Sarah, por dividirem suas vidas comigo, por toda ajuda durante os anos de graduação, por todas as conversas e trocas de experiências. Sempre levarei cada uma de vocês comigo, foi um prazer ter partilhado tanta coisa com vocês!

As minhas amigas de vida, Jakeline e Cristina, por sempre me motivarem e estarem do meu lado me apoiando. Vocês são mulheres incríveis que tenho muita admiração, amo vocês!

Aos amigos que conheci durante a graduação: Clarissa, Marcos Paulo, João Gustavo, Victor, Kipo, Gabriela, Pablo, Lucas, André e Camila, em que tive o prazer de dividir momentos especiais e sempre estiveram do meu lado. Obrigada por tudo!

A todos meus familiares que sempre me motivaram e nunca duvidaram do meu potencial, torcendo pelo meu sucesso e crescimento. Em especial a Bruna, Lucas, Tânia e Wilson, que mesmo de longe sempre se fizeram presentes.

E também ao meu afilhado Giovanni, que mesmo tão pequeno conseguiu me dar a maior motivação para conseguir ser uma pessoa melhor.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Cálcuta

RESUMO

O estado de São Paulo e, em destaque, o pontal do Paranapanema, são considerados grandes produtores do cultivo da cana-de-açúcar. A expansão do setor canavieiro e a crescente busca pela alta produtividade fez com que a utilização de agroquímicos nas plantações de cana-de-açúcar aumentasse. O uso intensivo desses micropoluentes traz preocupações em relação a contaminação dos corpos d'água devido a sua toxicidade ao meio ambiente e a saúde humana. Os chamados poluentes orgânicos persistentes (POPs) são compostos químicos altamente estáveis, com resistência à degradação, podendo permanecer no ambiente por longos períodos. A permanência desses micropoluentes em águas naturais dependem dos processos bióticos e abióticos, onde o fator abiótico apresenta a principal via de remoção desses contaminantes. Dentro das transformações abióticas encontra-se as reações fotoquímicas que ocorrem por fotólise direta e indireta. Na fotólise direta, o poluente é degradado por absorção da luz solar e sua taxa de degradação depende do seu rendimento quântico e da absorção de fótons. Na fotólise indireta, a reação ocorre entre o poluente com as espécies reativas intermediárias (RIs) como oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), estado de tripletes da matéria orgânica cromofórica dissolvida (3CDOM*) e o radical hidroxila ($^{\bullet}\text{OH}$). Conhecer o destino ambiental desses contaminantes é de extrema importância para avaliar os impactos ambientais causados por eles. É escasso na literatura trabalhos dedicados a degradação e permanência desses poluentes em corpos hídricos. Diante disso, a partir de simulações matemáticas, resultados experimentais e dados da literatura, o presente trabalho investigou o destino ambiental do herbicida diuron no rio Paraná - SP, como resultado de reações fotoquímicas. Os resultados das simulações realizadas com o auxílio do modelo fotoquímico APEX, apontaram que a profundidade da coluna d'água se mostrou a variável que mais influenciou na persistência do herbicida no rio estudado. O tempo de meia-vida em uma profundidade de 5 metros pode chegar a aproximadamente 41 dias. Foram determinadas as concentrações das RIs em diferentes estações do ano, onde variaram de $2,73 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,1 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ para o oxigênio singlete, $2,73 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,1 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ para os tripletes da matéria orgânica e $2,37 \times 10^{-17}$ a $3,73 \times 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$ para os radicais hidroxila.

PALAVRAS-CHAVE: Degradação fotoquímica. Destino ambiental. Herbicida. Diuron. Espécies reativas intermediárias.

ABSTRACT

The state of São Paulo, and in particular, the Pontal do Paranapanema, are considered major producers of sugarcane. The expansion of the sugarcane sector and the growing search for high productivity has led to an increase in the use of agrochemicals in sugarcane plantations. The intensive use of these micropollutants raises concerns regarding the contamination of water bodies due to their toxicity to the environment and human health. The so-called persistent organic pollutants (POPs) are highly stable chemical compounds that are resistant to degradation and may remain in the environment for long periods. The permanence of these micropollutants in natural waters depends on biotic and abiotic processes, where the abiotic factor presents the main way of removing these contaminants. The abiotic transformations include photochemical reactions that occur through direct and indirect photolysis. In direct photolysis, the pollutant is degraded by absorption of sunlight and its degradation rate depends on its quantum yield and absorption of photons. In indirect photolysis, the reaction occurs between the pollutant with reactive intermediary species (RIs) such as singlete oxygen ($^1\text{O}_2$), triplet state of dissolved chromophore organic matter (3CDOM*) and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$). Knowing the environmental fate of these contaminants is of utmost importance to assess the environmental impacts caused by them. It is scarce in the literature works dedicated to the degradation and permanence of these pollutants in hydric bodies. Therefore, based on mathematical simulations, experimental results and literature data, the present work investigated the environmental fate of the diuron herbicide in the Paraná River, as a result of photochemical reactions. The results of the simulations carried out with the aid of the APEX software showed that the depth of the water column was the variable that most influenced the persistence of the herbicide in the studied river. The half-life in a depth of 5 meters can reach approximately 41 days. The concentrations of the IRs in different seasons of the year were determined, where they ranged from $2.73 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ to $4.1 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ for singlete oxygen, $2.73 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ to $4.1 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ for organic matter triplets and 2.37×10^{-17} to $3.73 \times 10^{-17} \text{ mol L}^{-1}$ for hydroxyl radicals.

KEYWORDS: Photochemical degradation. Environmental fate. Diuron. Intermediate reactive species.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Localização do Pontal do Paranapanema no extremo oeste do Estado de São Paulo	14
Figura 2 - Fórmula estrutural do Diuron	19
Figura 3 - Localização dos pontos de estudo do rio Paraná	27
Figura 4 - Concentração de radical hidroxila no rio Paraná, por estação do ano	30
Figura 5 - Concentração de oxigênio singlete no rio Paraná, por estação do ano	31
Figura 6 - Concentração de tripletes da matéria orgânica no rio Paraná, por estação do ano ..	32
Figura 7 - Diferentes vias de degradação do herbicida diuron no rio Paraná.....	33
Figura 8 - Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do diuron em diferentes profundidades no verão	35
Figura 9 - Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do diuron em diferentes profundidades no outono.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) listados na Convenção de Estocolmo	16
Tabela 2 - Características físico-químicas do herbicida diuron.....	20
Tabela 3 - Caracterização do rio Paraná	28
Tabela 4 – Constantes cinéticas de segunda ordem de reação entre os pesticidas e as RIs.....	32
Tabela 6 - Tempo de meia-vida do herbicida diuron ao longo do ano (dias)	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 RIO PARANÁ E O PONTAL DO PARANAPANEMA	13
3.2 POLUENTES PERSISTENTES	14
3.3 ATENUAÇÃO FOTOQUÍMICA	17
3.4 DIURON.....	19
4. MATERIAL E MÉTODOS	21
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RIO PARANÁ	21
4.2 LEVANTAMENTO DA REATIVIDADE DO HERBICIDA DIURON.....	22
4.2.1 Rendimento quântico da fotólise direta	22
4.2.2 Constantes cinéticas de reação entre o herbicida DIURON e as espécies reativas intermediárias (1O_2, $^{\bullet}OH$, $^*CDOM^3$)	23
4.3 SIMULAÇÃO DA PERSISTÊNCIA FOTOQUÍMICA AMBIENTAL.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RIO PARANÁ (TRECHO PONTAL DO PARANAPANEMA)	27
5.2 POTENCIAL DE ATENUAÇÃO FOTOQUÍMICA DO RIO PARANÁ (TRECHO PONTAL DO PARANAPANEMA)	29
5.3 REATIVIDADE DO HERBICIDA DIURON.....	32
5.4 SIMULAÇÃO DA PERSISTÊNCIA DO HERBICIDA DIURON NO RIO PARANÁ....	33
6 CONCLUSÃO	36
REFERÊNCIAS	37

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é considerado o maior consumidor de agroquímicos do mundo devido sua expansiva área de plantio. O cultivo da cana-de-açúcar é considerado uma das culturas que mais fazem uso de agroquímicos no país (INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA, 2021). O Brasil é hoje um dos maiores produtores canavieiros. O agronegócio sucroalcooleiro produziu no país cerca de 677,9 milhões de toneladas na safra de 2020, segundo os dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2021). O estado de São Paulo se destaca em relação à produção de cana-de-açúcar, sendo o estado que mais produz em relação ao país. Grande destaque também é observado na região do Pontal do Paranapanema (CONAB, 2021; NACHILUK, 2021).

Os agroquímicos são considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs) devido a sua toxicidade à saúde humana, à fauna e à flora e por possuírem características químicas e físicas altamente estáveis, sendo mais resistentes à degradação natural (BRANCO, 2016).

O uso intensivo de agroquímicos em busca de uma melhor produtividade traz preocupações em relação a contaminação de recursos hídricos (SILVA, 2015). A contaminação dos rios por esses poluentes persistentes pode ocorrer devido a processos de escoamento superficial e lixiviação, principalmente pelo depósito desses micropoluentes nos solos (BRANCO, 2016).

A permanência de um micropoluinte no ambiente aquático depende, além de outros processos, dos fatores bióticos e abióticos. Dentro dos processos abióticos encontram-se as reações fotoquímicas, importante fator de remoção de contaminantes em corpos hídricos. As reações fotoquímicas são divididas em duas vias, sendo elas diretas e indiretas (CARENA *et al.*, 2019).

Na fotólise direta, um poluente se degrada a partir da absorção direta da radiação solar, conhecida como degradação fotoinduzida. Na fotólise indireta, a luz é absorvida por espécies químicas fotossensibilizadoras, como nitrato e nitrito, e geram as espécies reativas intermediárias (RIs), estas por sua vez reagem com os contaminantes. Ou seja, a formação das RIs depende da composição química das matrizes aquosas e da reatividade do poluente (VIONE *et al.*, 2010, SILVA, 2015).

São escassos na literatura trabalhos que estudam a determinação da atenuação fotoquímica de micropoluentes em rios brasileiros.

Entre os agroquímicos mais utilizados no cultivo de cana de açúcar está o herbicida diuron, frequentemente detectado em águas de rios do estado de São Paulo (ARMAS *et al.*,

2005).

Dentro desse contexto, o presente trabalho propõe a avaliação da degradação do herbicida diuron no rio Paraná - SP, um dos principais rios do Pontal do Paranapanema.

2. OBJETIVOS

Este trabalho de pesquisa teve como proposta investigar o destino ambiental do herbicida diuron, no rio Paraná, como resultado de reações fotoquímicas.

A seguir são apresentados os objetivos específicos desta investigação científica:

- Caracterização mensal do rio Paraná;
- Determinação da concentração das espécies reativas intermediárias no rio estudado, em diferentes épocas do ano;
- Determinação da atenuação fotoquímica do rio Paraná;
- Investigação da fotodegradação do herbicida diuron em corpos d'água naturais;
- Simulação da degradação fotoquímica do herbicida em estudo nas condições ambientais encontradas no rio Paraná.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RIO PARANÁ E O PONTAL DO PARANAPANEMA

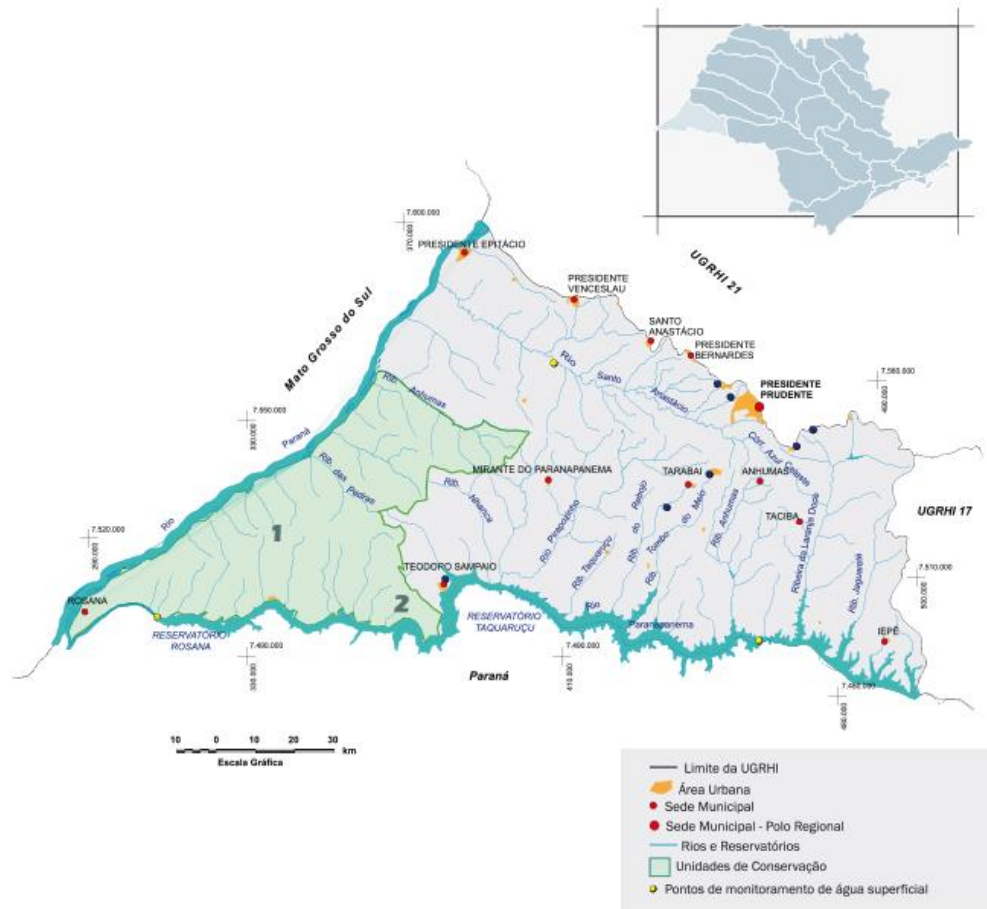
O rio Paraná é o segundo maior rio em extensão da América do Sul, ficando atrás somente do Rio Amazonas. Desde a sua nascente, na confluência de dois rios, o Rio Paranaíba, que provém da Região Centro-Oeste do país e o Rio Grande, na divisa com o Estado de Minas Gerais, até sua foz, no estuário do rio da Prata, o rio Paraná percorre 4.880km. Os seus principais afluentes são os rios Paranapanema, Iguazu e Tietê – pela margem esquerda e os rios Pardo, Verde e Sucuriú – pela margem direita (ITAIPU BINACIONAL, 2021). Passando pelos estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Paraná, Goiás e Minas Gerais, sua bacia abrange mais de 10% de todo território nacional (AMARAL, 2020). O rio Paraná é um dos principais rios do Pontal do Paranapanema.

Segundo Souza-Filho e Steveaux (1997), grande parte da rede hidrográfica do rio Paraná é composta por barramentos, devido principalmente à necessidade da produção de energia elétrica. Sendo o alto Paraná barrado à jusante pela Usina Hidrelétrica de Itaipu e à montante pelas Usinas Hidrelétricas de Jupia e a Usina Hidrelétrica Sérgio Motta, conhecida anteriormente com Usina de Porto Primavera.

O Pontal do Paranapanema está localizado no extremo oeste do estado de São Paulo, na região sudeste do Brasil. É composto por 32 municípios (Álvares Machado, Anhumas, Caiuá, Estrela do Norte, Euclides da Cunha Paulista, Iepê, Indiana, Marabá Paulista, Martinópolis, Mirante do Paranapanema, Nantes, Narandiba, Piquerobi, Pirapozinho, Presidente Bernardes, Presidente Epitácio, Presidente Prudente, Presidente Venceslau, Rancharia, Regente Feijó, Rosana, Sandovalina, Santo Anastácio, Taciba, Tarabaí, Teodoro Sampaio) e abrange uma área de aproximadamente 18.392,16 km. É banhado ao norte pelo rio Paraná, ao sul pelo rio Paranapanema e a oeste pela confluência desses dois rios. O rio Santo Anastácio, afluente do rio Paraná, é considerado um dos 3 principais rios do pontal (PASSOS, 2004). O mapa com a localização do pontal do Paranapanema está apresentado na Figura 1.

Marcado pela cultura canavieira, o pontal do Paranapanema recebeu as primeiras lavouras de cana-de-açúcar ainda na década de 70. Em 2005, por motivações estatais, a região se tornou expressiva em relação a cultura de cana-de-açúcar, além da implantação de unidades agroprocessadoras (BARRETO, 2012).

Figura 1 - Localização do Pontal do Paranapanema no extremo oeste do Estado de São Paulo



Fonte: SIGRH, 2021.

3.2 POLUENTES PERSISTENTES

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) são compostos químicos formados por moléculas à base de carbono e que devido à combinação das suas propriedades químicas e físicas, se tornam altamente estáveis, possuindo maior resistência à degradação (MONTONE, 2019). Uma vez liberados no meio ambiente, estes poluentes podem permanecer intactos por muitos anos (STOCKHOLM CONVENTION, 2019). Devido a mobilidade e persistência destes compostos, os POPs percorrem vasta extensão no ecossistema ampliando a sua área de contaminação (BRANCO, 2016).

As fontes dos POPs são principalmente os processos industriais para fins agroquímicos. Também estão contidos em fármacos e produtos de higiene pessoal, nas produções de PVC (utensílios de uso doméstico, embalagens plásticas para alimentos, cabos e conexões), nos processos de branqueamento com cloro para produção de papel e em processos industriais que utilizam derivados de petróleo (QUINETE, 2005). Além disso, de acordo com Branco (2016),

os subprodutos da combustão industrial, queimadas agrícolas, incineração de lixo (doméstico, industrial e hospitalar) a céu aberto e incêndios florestais, também geram POPs.

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) podem chegar aos corpos hídricos através de escoamento superficial, lixiviação, volatilização e evaporação, uma vez que estes contaminantes podem estar depositados na atmosfera ou no solo (BRANCO, 2016). Outro meio considerado são os despejos ocasionados pelo descarte dos resíduos produzidos pelas indústrias, diretamente nos rios (GREENPEACE, 2005; ZAPPAROLI *et al.*, 2011).

Os POPs são considerados uma ameaça global, com alta periculosidade e toxicidade aos seres vivos. Tem sido crescente a preocupação ambiental sob os efeitos causados por esses micropoluentes, em especial pela sua ação em ambientes aquáticos, onde afetam diretamente os organismos e conseqüentemente a saúde humana (SILVA, 2015). Segundo Pinto *et al.* (2007), os poluentes persistentes (POPs) são nocivos à saúde humana devido à exposição causada pelos agentes químicos, levando em consideração o tempo e a dose em contato com o produto, seja pela ingestão de água ou alimentos contaminados, ou de forma não intencional. Entre os efeitos causados pela exposição a esses micropoluentes estão a diminuição da atividade motora, a má formação fetal, problemas no fígado, cânceres, além de comprometimento nos sistemas imunológico, reprodutivo e nervoso (CETESB, 2018).

Segundo o Greenpeace (2005), os POPs podem afetar diretamente a fauna, ocasionando o declínio de populações. Esses contaminantes estão relacionados com as mortes e deformidades causadas em embriões, infertilidade, anomalias nos sistemas reprodutivos, eclosão de ovos de peixes, tartarugas e pássaros, além de alterações em sistemas imunológicos de mamíferos marinhos (GREENPEACE, 2005; BILA, 2007).

Na Convenção de Estocolmo de 2001 estabeleceu-se a proibição da produção e controle do uso desregulado de micropoluentes. Atualmente existem três anexos contendo todos os POPs que foram proibidos ou restritos pela Convenção de Estocolmo. Sendo 18 destes compostos químicos pertencentes a categoria dos pesticidas, 13 de produtos industriais e 7 de produções não intencionais. Segundo dados disponíveis pela Stockholm Convention, os anexos estão divididos conforme apresentado na tabela 1.

Tabela 1 - Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) listados na Convenção de Estocolmo

ANEXO A - POPs PROIBIDOS	
PESTICIDAS	Aldrin, Endrin, Beta hexaclorociclohexano, Endosulfan e seus isômeros relacionados, Pentaclorofenol e seus sais e ésteres, Lindane, Heptacloro, Dicofol, Clordano, Clordecone, Alfa hexaclorociclohexano, Mirex, Dieldrin, Toxafeno.
PRODUTOS INDUSTRIAIS	Éter decabromodifenílico (mistura comercial, c-decaBDE), Hexabromobifenil, Naftalenos policlorados, Hexabromociclododecano (HBCDD), Hexaclorobutadieno, Ácido perfluorooctanóico (PFOA), seus sais e compostos relacionados ao PFOA, Éter tetrabromodifenílico e éter pentabromodifenílico, Éter hexabromodifenílico e éter heptabromodifenílico, Parafinas cloradas de cadeia curta (SCCPs), Bifenilos policlorados (PCB).
PESTICIDAS E PRODUTOS INDUSTRIAIS	Pentaclorobenzeno e Hexaclorobenzeno (HCB).
ANEXO B - POPs RESTRITOS	
PESTICIDAS	DDT
PRODUTOS INDUSTRIAIS	Ácido perfluorooctano sulfônico, seus sais e fluoreto de perfluorooctano sulfonil.
ANEXO C - POPs À SEREM REDUZIDOS	
PRODUÇÃO NÃO INTENCIONAL	Hexaclorobenzeno (HCB), Hexaclorobutadieno (HCBd), Pentaclorobenzeno, Bifenilos policlorados (PCB), Dibenzo- p -dioxinas policloradas (PCDD), Dibenzofuranos policlorados (PCDF) e Naftalenos policlorados.

Fonte: Adaptada do anexo de textos da Convenção de Estocolmo.

O Brasil é considerado, devido sua ampla área de plantio, o maior consumidor de agrotóxicos do mundo (PIGNATI *et al.*, 2017). O cultivo da cana-de-açúcar é considerado uma das culturas que mais utilizam agroquímicos, sendo responsável por cerca de 10% da quantidade de ingrediente ativo consumidos no país (SPADOTTO *et al.*, 2004). Segundo NACHILUK (2021), o Estado de São Paulo lidera a produção de cana-de-açúcar produzida no Brasil. Na safra de 2020/21 se produziu cerca de 354,1 milhões de toneladas, onde 48,4% destinaram-se à produção de etanol e 63,2% à produção de açúcar (CONAB, 2021).

Com o aumento da produção da agricultura no país se faz crescente a preocupação quanto a contaminação dos recursos hídricos causados por esses micropoluentes. Alguns trabalhos se dedicaram a investigar a presença de agrotóxicos nos rios do estado de São Paulo.

Armas *et al.* (2005) avaliou o consumo dos agrotóxicos utilizados na cultura de cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí. Em um período de quatro anos, destacou-se o uso do glifosato, atrazina, ametrina, diuron, acetocloro e metribuzim.

Acayaba (2017) analisou a água de rios de sete municípios do interior do Estado de São Paulo (Catiguá, Olímpia, São José da Bela Vista, Araraquara, Barrinha, Barretos e Jaboticabal) para avaliar a presença de agrotóxicos advindos do uso na produção de cana-de-açúcar. O autor

identificou a existência de 9 agrotóxicos, sendo 7 deles pertencentes ao grupo dos herbicidas (ametrina, atrazina, clomazona, diuron, hexazinona, simazina e tebutiuron) e 2 aos grupos dos inseticidas (carbofurano e imidacloprido).

O Relatório de Qualidade das águas do Interior de São Paulo, desenvolvido pela CETESB (2017), apresentou os resultados do monitoramento de agrotóxicos em corpos hídricos de sete municípios (Avaí, Jaboticabal, Ribeirão Preto, Luis Antônio, Sertãozinho e Marília). Foram identificados doze agrotóxicos em todos os pontos de amostragem analisados, sendo o diuron com maior quantidade, seguido respectivamente por fipronil, tebutiuron, carbendazim, imidacloprido, benomil+carbendazim, carbofurano, 2,4-d, carbaril, thiametoxan, metomil e flusifope p-butílico.

3.3 ATENUAÇÃO FOTOQUÍMICA

A fotoquímica é o estudo das reações que envolvem estados eletrônicos excitados da matéria. Englobam os processos de excitação por luz, estados excitados por meio de reações químicas exotérmicas, transformações químicas causadas pelo estado excitado dando origem a novas espécies químicas, incluindo a produção de reativos intermediários, como por exemplo, os radicais livres (NEUMANN & QUINA, 2002; SILVA, 2015). Vione e Scozzaro (2019) apontam a importância dos métodos fotoquímicos como via de atenuação dos contaminantes em matrizes aquáticas.

A contaminação de águas superficiais por micropoluentes acontece por descarte inadequado de efluentes industriais, atividades recreativas, lixiviação de solos contaminados ou deposição atmosférica (VIONE & SCOZZARO, 2019). A permanência de contaminantes em águas superficiais depende de processos bióticos e abióticos, onde este último representa a principal via de remoção de micropoluentes em meio aquático, uma vez que a maioria destes poluentes não são biodegradáveis (SILVA, 2015). Nas transformações abióticas encontram-se as reações fotoquímicas, que são divididas em fotólise direta e indireta (CARENA *et al.*, 2019).

Na fotólise direta, a degradação de um poluente acontece a partir da absorção direta da luz solar, onde a taxa de degradação depende da absorção de fótons e do rendimento quântico (SILVA, 2015; LASTRE-ACOSTA *et al.*, 2018). Já na fotólise indireta, há reação dos poluentes com espécies reativas intermediárias que dependem da composição química dos corpos d'água. A taxa de degradação dependerá da reatividade do poluente com as espécies reativas intermediárias (RIs), da concentração do poluente e da concentração das RIs no meio (SILVA,

2015; VIONE *et al.* 2015).

Considerando a ocorrência destes processos fotoquímicos, Bodrato e Vione (2014) desenvolveram o modelo fotoquímico APEX (*Aqueous Photochemistry of Environmentally occurring Xenobiotics*), com o propósito de prever a cinética de processos fotoquímicos em águas superficiais, levando em consideração as características dos corpos d'água e a reatividade dos poluentes (BODRATO & VIONE, 2014).

O modelo fotoquímico APEX considera as variáveis dependentes do ambiente e do substrato. As variáveis do ambiente podem ser determinadas como a profundidade do corpo d'água (comprimento do caminho óptico da luz solar na água) e sua composição química (bicarbonato, carbonato, carbono orgânico dissolvido, nitrato e nitrito) e as variáveis do substrato definidas pelo rendimento quântico da fotólise e as constantes taxas de reação de segunda ordem com radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e estado triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida ($^3\text{CDOM}^*$) (BODRATO & VIONE, 2014).

A partir de um modelo de equações, o modelo fotoquímico calcula os dados experimentais de saída, como tempo de meia vida do substrato, formação e rendimentos intermediários, taxas constantes de primeira ordem de transformação e estado estacionário de $[\cdot\text{OH}]$, $[^3\text{CDOM}^*]$ e $[^1\text{O}_2]$ (BODRATO & VIONE, 2014). Alguns trabalhos utilizaram o modelo fotoquímico APEX para investigar a degradação fotoquímica de poluentes.

Marchetti *et al.* (2013) calculou através do modelo fotoquímico APEX o tempo de meia-vida do herbicida atrazina utilizado em plantações de cana-de-açúcar. Segundo retratado por Silva (2016), a degradação do herbicida é mais rápida em corpos de águas rasos, uma vez que quanto mais profundos menos iluminados pela luz solar serão, acarretando maior persistência do poluente no ambiente.

Silva *et al.* (2015) estudaram a fotodegradação do herbicida amicarbazona (AMZ) em águas naturais. Através de dados bibliográficos e simulações matemáticas, mostraram que a degradação do AMZ se favorece em corpos de águas rasos que contenham baixa concentração de carbono dissolvido (COD), além de bicarbonato e carbonato. O tempo de meia-vida do herbicida no ambiente pode variar de menos de 1 dia a mais de 2 meses.

Carena e Vione (2018), com auxílio do modelo fotoquímico APEX, modelaram a fotoquímica do herbicida imazetapir, utilizado em plantações de arroz. A determinação do tempo de meia-vida do herbicida, considerando a fotólise direta e as reações com radicais hidroxila, variou entre 8 e 11 dias. Segundo os autores, os dados encontrados sugerem que a fotólise direta e a reação com $\text{HO}\cdot$ são importantes vias de degradação do herbicida estudado.

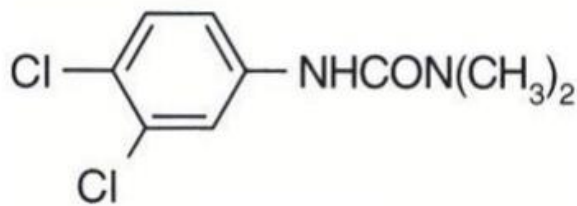
3.4 DIURON

O diuron é um agrotóxico classificado como herbicida, pertencente ao grupo químico das ureias. Apresenta fórmula bruta $C_9H_{10}Cl_2N_2O$ e nome químico [3-(3,4-diclorofenil) – 1,1-dimetilureia]. Seu uso agrícola é aplicado principalmente em culturas de cana-de-açúcar e no pré e pós-emergência das plantas infestantes, com a finalidade de inibir a fotossíntese, bloqueando a transferência de elétrons para impedir a produção de oxigênio (IUPAC; MARTINS, 2013; ANVISA, 2018). A fórmula estrutural do diuron está apresentada na figura 2 e suas principais características físico-químicas estão dispostas na tabela 2.

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o diuron é classificado como classe III, ou seja, medianamente tóxico aos seres humanos. Em relação ao potencial de periculosidade ambiental, o IBAMA classifica o herbicida como classe II, produto muito perigoso ao meio ambiente.

Com o intuito de prevenir possíveis danos à saúde humana causados pela contaminação do diuron em águas de consumo, a portaria do Ministério da Saúde nº 2914 de 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, adicionou no Anexo VII, um valor máximo permitido de $90\mu\text{g/L}$ para o Diuron em águas de abastecimento (BRASIL, 2011).

Figura 2 - Fórmula estrutural do Diuron



Fonte: Anvisa, 2021.

Tabela 2 - Características físico-químicas do herbicida diuron

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	DIURON
Nome químico	3-(3,4 Diclorofenil) – 1,1 dimetilureia
Fórmula bruta	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
Peso molecular	233,1 g/mol
Nº CAS	330-54-1
Estado físico	Sólido cristalino branco, inodoro
Ponto de fusão	158°C
Solubilidade em água (25°C)	42 mg/L

Fonte: Adaptada de ANVISA, 2021 e PubChem, 2021.

Devido à grande quantidade do uso de agrotóxicos em várias culturas, em especial a de cana-de-açúcar, é crescente o número de pesquisas dedicadas ao estudo da toxicidade causada por esses poluentes.

Armas *et al.* (2005) estudaram o risco de poluição hídrica causada na Bacia do rio Corumbataí nos anos de 2000 a 2003, por uso de agroquímicos na cana-de-açúcar. Predominando a classe III - medianamente tóxicos - cerca de 67% dos ingredientes ativos. Os herbicidas diuron, glifosato, atrazina e ametrina representaram 85% do volume total. Por apresentarem Koc baixo (tendência de absorver ao solo), sua mobilidade elevada faz com que tenham grande propensão de atingir os corpos hídricos.

Paschoalato *et al.* (2009) realizaram um estudo sobre os herbicidas hexazinona e diuron, utilizados na cultura de cana-de-açúcar, presentes no rio Pardo. Foram coletadas quinzenalmente 33 amostras no período de janeiro a dezembro de 2007. Detectaram valores máximos de 50,53 µg/L de hexazinona e de 408 µg/L de diuron, entre julho e agosto.

Moreira (2012) avaliou a toxicidade de um herbicida comercial que continha uma mistura de componentes hexazinona e diuron, em ratos machos. Nas condições propostas, obtiveram resultado a ocorrência de mutações cromossômicas provocadas pelo aumento na frequência de micronúcleos, além de sugerirem alterações causadas no pâncreas e fígado.

Barbash *et al.* (1997) fizeram um levantamento sobre as águas subterrâneas nos Estados Unidos, onde o diuron estava entre os dez principais herbicidas que foram detectados frequentemente em corpos d'água rasos e profundos.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RIO PARANÁ

A degradação fotoquímica de águas superficiais ocorre por duas vias, sendo elas diretas e indiretas. A fotólise direta, em condições ambientais, ocorre quando um poluente é degradado de forma fotoinduzida e a taxa de degradação depende do seu rendimento quântico e da absorção de fótons (SILVA, 2015). Na fotólise indireta uma espécie química se torna excitada por meio da absorção da luz quando há reação diretamente com um contaminante com espécies reativas intermediárias como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) ou estado de tripletes da matéria orgânica cromofórica dissolvida ($^3\text{CDOM}^*$) (VIONE *et al.*, 2010).

Os corpos d'água naturais possuem uma vasta quantidade de espécies químicas fotossensibilizadoras, que são as principais vias de geração de espécies reativas intermediárias.

O radical $\cdot\text{OH}$ é gerado a partir de espécies contidas no substrato como nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e cromóforos da matéria orgânica dissolvida (CDOM). A formação de $^1\text{O}_2$ ocorre pela transferência de energia entre o oxigênio e o estado triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida – a qual ocorre pela absorção da radiação por CDOM (VIONE *et al.*, 2010; SILVA, 2015).

Com isso, é de extrema importância para a determinação do potencial de atenuação fotoquímica dos rios saber qual o potencial de geração de espécies reativas intermediárias, para prever o destino e persistência dos micropoluentes no ambiente.

Com o intuito de caracterizar sazonalmente o rio Paraná, a amostragem da água foi realizada a partir de coletas mensais durante o ano de 2020, em três pontos distintos. Para a caracterização química, analisou-se as concentrações de nitrato, nitrito, carbonato e carbono orgânico total, pH e temperatura, conforme descrito nos itens a-f.

As análises de nitrato, nitrito, carbonato, pH e temperatura foram realizadas no Laboratório de Análises Fotoquímicas e Termodinâmicas (PHOXTherm) da UNESP – Rosana. E a análise de carbono orgânico total foi realizada no Grupo AdOx do CESQ/PQI-EPUSP.

a-) Determinação da concentração de nitrato

A determinação da concentração de nitrato nas amostras de águas superficiais dos principais rios da região do Pontal do Paranapanema foi realizada seguindo o método espectrofotométrico descrito na norma NBR 12620 (ABNT, 1992). O método baseia-se na adição de ácido fenoldissulfônico à amostra para reagir com o nitrato presente, formando

produtos que adquirem coloração amarela para posterior medida de absorção em 410 nm. A concentração de nitrato foi determinada utilizando-se curva padrão previamente estabelecida.

b-) Determinação da concentração de nitrito

A concentração de nitrito foi determinada pelo método colorimétrico descrito na norma NBR12619 (ABNT, 1992), que se baseia na formação de produto que confere cor púrpura-avermelhada à solução, em pH entre 2 e 2,5, pelo acoplamento de sulfanilamida diazotizado com N-(1-naftil)-etilenodiamina dihidroclorídrico (NED dihidroclorídrico). A absorbância da solução foi medida em espectrofotômetro em 543 nm e a concentração de nitritos foi determinada utilizando-se uma curva padrão previamente estabelecida.

c-) Determinação da concentração de carbonato

O procedimento utilizado para determinação da concentração de carbonato das amostras foi o método titulométrico descrito na norma NBR13736 (ABNT, 1992). O método é baseado na titulação da amostra com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e solução indicadora de verde de bromocresol/vermelho de metila.

d-) Determinação da concentração de carbono orgânico total (COT)

O carbono orgânico total (COT) das amostras foi medido utilizando um equipamento Shimadzu TOC-L, disponível no Grupo AdOx do CESQ/PQI-EPUSP.

e-) pH

As leituras do pH foram feitas a partir de um leitor de pH de bancada *Hanna Instruments*, modelo HI2002-02.

f-) Temperatura

A aferição da temperatura foi realizada no momento das coletas por meio de um termômetro.

4.2 LEVANTAMENTO DA REATIVIDADE DO HERBICIDA DIURON

4.2.1 Rendimento quântico da fotólise direta

O valor do rendimento quântico do herbicida diuron utilizado nas simulações de persistência ambiental foi obtido na literatura. Djebbar *et al.* (2003), calcularam este parâmetro a partir da constante cinética de pseudo-primeira ordem de degradação do DIU sob luz solar. Essa constante cinética, $k_{\text{DIU}(fot.dir.)}$, foi utilizada juntamente com o coeficiente de absorção molar para calcular o rendimento quântico (Φ_{DIU}), de acordo a metodologia descrita por Schwarzenbach (2003) (Equação 1):

$$\Phi_{\text{DIU}} = \frac{k_{\text{DIU}(fot.dir.)}}{ka} \quad (\text{E1})$$

Em que $ka(\lambda)$ corresponde à taxa específica de absorção de luz pelo pesticida e expressa o número de mols de fótons no comprimento de onda λ que são absorvidos por unidade de tempo por mol de pesticida presente em solução. Essa quantidade é calculada pela Equação 2, em que $W(\lambda)$ corresponde ao fluxo de fótons emitidos (Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$); $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de atenuação do meio (cm^{-1}) e z , o caminho óptico no líquido irradiado.

$$ka = \int \frac{W(\lambda)\varepsilon(\lambda)[1-10^{-\alpha(\lambda)z}]}{\alpha(\lambda)z} \quad (\text{E2})$$

4.2.2 Constantes cinéticas de reação entre o herbicida diuron e as espécies reativas intermediárias ($^1\text{O}_2$, $\cdot\text{OH}$, $^3\text{CDOM}^*$)

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

$$K_{\text{DIU, RIs}} = \frac{(k_{\text{DIU}(obs)} - k_{\text{DIU}(fot.dir.)})}{(k_{\text{ref}(obs)} - k_{\text{ref}(fot.dir.)})} \times k_{\text{ref, RIs}} \quad (\text{E3})$$

Em que k_{DIU,RI_s} é a constante cinética de segunda ordem da taxa de reação entre o herbicida e a RIs em particular ($\cdot OH$, 1O_2 ou $^3CDOM^*$); $k_{DIU(obs)}$ corresponde à constante cinética de pseudo-primeira ordem de degradação do herbicida, medida experimentalmente; $k_{ref(obs)}$ é a constante cinética de pseudo-primeira ordem de degradação do composto de referência, medida experimentalmente; k_{ref,RI_s} é a constante cinética de segunda ordem da taxa de reação entre o composto de referência e a RIs em particular ($\cdot OH$, 1O_2 ou $^3CDOM^*$), cujo valor é conhecido na literatura. Os termos $k_{DIU(fot. dir.)}$ e $k_{ref(fot. dir.)}$ correspondem aos valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem da fotólise direta do herbicida e do composto de referência, respectivamente.

Os compostos de referência utilizados para determinação das constantes cinéticas foram o ácido 2-hidroxiterftálico, hTPA (para radical $\cdot OH$); álcool furfurílico, FFA (para 1O_2); quatro isômeros, HDA (para $^3CDOM^*$).

Como compostos fonte foram utilizados, H_2O_2 , como fonte de radicais $\cdot OH$, azul de metileno como fonte de 1O_2 (com adição de metanol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para capturar os radicais $\cdot OH$) e AQ2S como fonte de tripletes.

4.3 SIMULAÇÃO DA PERSISTÊNCIA FOTOQUÍMICA AMBIENTAL

A simulação da persistência fotoquímica ambiental foi realizada com o auxílio do modelo fotoquímico APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally Occurring Xenobiotics) desenvolvido por Bodrato e Vione (2014), que traduz em equações matemáticas as principais reações fotoquímicas que acontecem nos corpos hídricos.

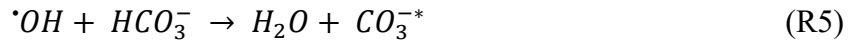
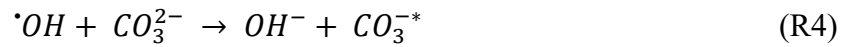
O modelo fotoquímico calcula o tempo de meia-vida dos poluentes e as constantes de taxa de pseudo-primeira ordem, considerando a irradiância solar, profundidade e composição química da água (BODRATO & VIONE, 2014; SILVA, 2015).

Os principais dados de entrada utilizados pelo modelo são o rendimento quântico da fotólise e as constantes de taxa de reação de segunda ordem com as espécies reativas intermediárias (BODRATO & VIONE, 2014), que permitem a avaliação da cinética de transformação.

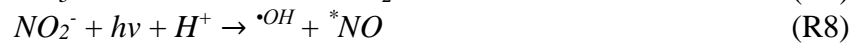
O modelo adota como referência um dia ensolarado de verão que possui irradiação de 10 horas contínuas com 22 W m^{-2} de radiação (FABBRI *et al.*, 2015).

O APEX considera tanto as principais vias de geração de espécies reativas intermediárias ($\cdot OH$, 1O_2 , $^3CDOM^*$) quanto as taxas de formação e sequestro. Segundo Silva (2015), os principais sequestradores de radicais de hidroxila ($\cdot OH$) são formados por carbonato,

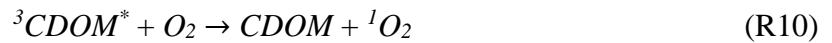
bicarbonato e os íons de nitrito, conforme Reações 4, 5 e 6, respectivamente.



A geração de $\cdot OH$ a partir de CDOM, nitrito e nitrato, segundo as Reações 7 a 9:



A formação de 1O_2 ocorre pela transferência de energia entre o oxigênio molecular e $^3CDOM^*$, conforme demonstrado na Reação 10.



E a formação de $^3CDOM^*$, se dá por consequência da absorção de radiação por CDOM, conforme Reação 11.



Uma vez determinada a concentração dessas espécies, o modelo prevê a taxa de transformação de um poluente P, considerando a composição química da água e a reatividade do poluente com a degradação fotoinduzida (fotólise direta) e fotoiniciada (fotólise indireta) a partir das reações com as espécies reativas intermediárias (SOUZA, 2021).

No caso da fotólise direta, o modelo fotoquímico considera que a taxa de degradação de um poluente P vai depender do rendimento quântico da fotólise ($\Phi_{\text{fot}}(\lambda)$), da absorção de fótons ($p_p^a(\lambda)$) e do caminho óptico da luz solar na água ($d(\lambda)$), conforme Equação 12:

$$r_p = \int \Phi_{\text{fot}}(\lambda) p_p^a(\lambda) d(\lambda) \quad (E12)$$

A constante cinética de pseudo-primeira ordem da fotólise é dada pela Equação 13:

$$k_{p, fot} = \frac{r_p}{[p]} \quad (E13)$$

Na fotólise indireta, para obter a constante cinética de pseudo-primeira ordem de degradação do poluente P com as espécies reativas (RIs) ($\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$, $^3\text{CDOM}^*$), o modelo calcula o somatório das constantes cinéticas de segunda ordem de reação ($k_{p,RIS}$) multiplicando a concentração da espécie reativa (RIs), conforme Equação 14:

$$k'_{p,RIS} = \sum k_{p,RIS} [RIS] \quad (E14)$$

Por fim, para obter o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do poluente, o modelo fotoquímico considera a soma das constantes de pseudo-primeira ordem da fotólise direta e indireta (conforme Equação 15) e a partir dessa constante, tem-se $t_{1/2}$ (conforme Equação 16):

$$k_p = k_{p, fot} + k'_{p,RIS} \quad (E15)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_p} \quad (E16)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

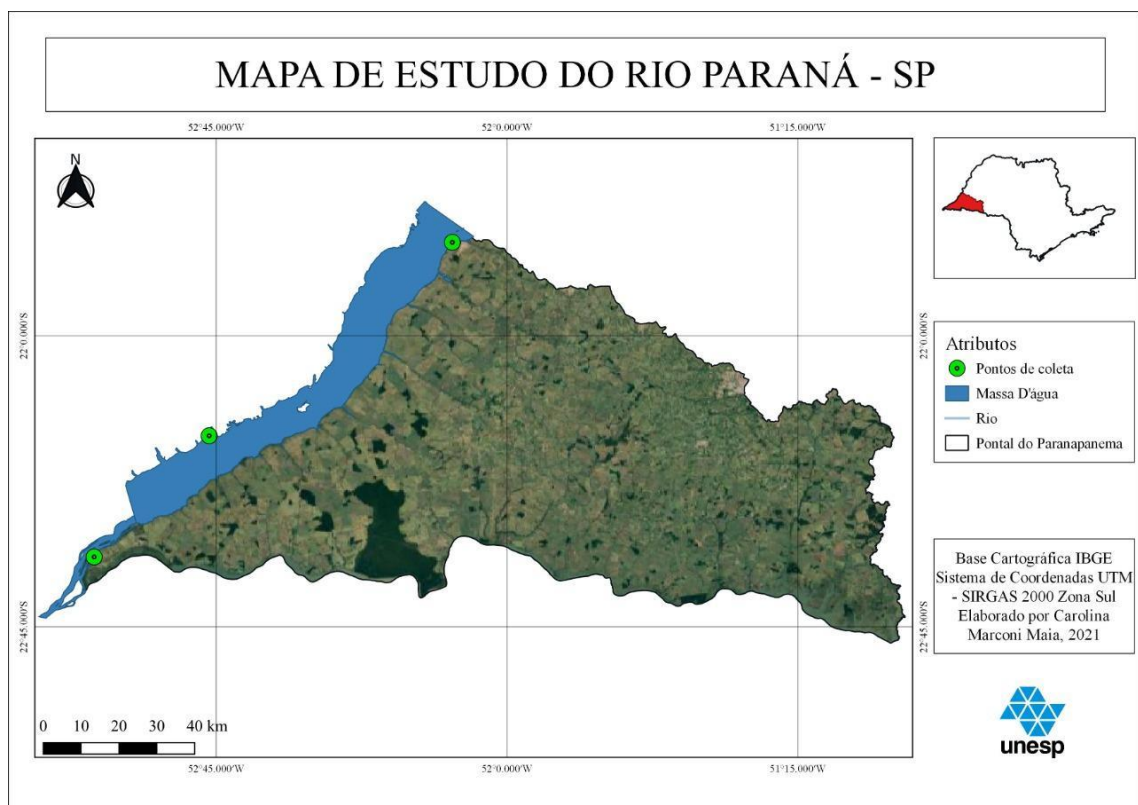
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RIO PARANÁ (TRECHO PONTAL DO PARANAPANEMA)

O rio Paraná possui uma extensão de 4880 km desde sua nascente até sua foz. É considerado o segundo maior rio da América do Sul. Diante de sua magnitude, sua bacia passa pelos estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Paraná, Minas e Goiás.

Para esse estudo, foram escolhidos três pontos distintos de coleta entre os estados de SP e MS, sendo o primeiro ponto no Balneário de Anaurilândia-MS, o segundo ponto em Presidente Epitácio-SP e o terceiro ponto na prainha de Rosana-SP.

A Figura 3 apresenta o mapa dos pontos de amostragem de água localizados no rio Paraná.

Figura 3 - Localização dos pontos de estudo do rio Paraná



Fonte: O autor, 2021.

A caracterização da água superficial do rio Paraná quanto a formação de RI's foi realizada ao longo do ano a partir de coletas mensais e análises químicas, sendo elas pH; temperatura, nitrato, nitrito, COT, carbonato e bicarbonato. Os resultados para as análises de

bicarbonato foram nulos para todos os meses. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos em relação aos três pontos de coleta das amostras de água superficial do corpo d'água estudado.

Tabela 3 - Caracterização do rio Paraná

Ponto	Mês	pH	T (°C)	Nitrato [NO ₃] (mg L ⁻¹)	Nitrito [NO ₂] (µg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	Carbonato (mg L ⁻¹)
P 1	jan	7,52 ± 0,35	-	-	11,32 ± 0,88	9,28 ± 0,81	26 ± 0
	fev	7,08 ± 0,07	-	0,65 ± 0,10	12,55 ± 0,12	8,61 ± 0,27	28 ± 0
	mar	7,25 ± 0,51	29	1,46 ± 0,00	9,90 ± 0,00	15,11 ± 0,00	24 ± 0
	mai	7,09 ± 0,03	25	1,24 ± 0,21	12,05 ± 0,00	9,63 ± 0,88	31 ± 1
	jun	7,66 ± 0,01	-	0,56 ± 0,13	10,08 ± 0,08	12,82 ± 0,87	27 ± 1
	jul	7,63 ± 0,00	21	0,36 ± 0,10	9,17 ± 0,63	9,08 ± 1,29	24 ± 0
	ago	7,60 ± 0,03	21	0,43 ± 0,00	5,68 ± 0,08	12,87 ± 0,00	25 ± 1
	set	7,39 ± 0,01	28	0,53 ± 0,26	13,80 ± 0,07	14,52 ± 0,63	28 ± 0
	out	7,34 ± 0,01	29	0,45 ± 0,17	14,15 ± 0,35	11,93 ± 0,55	24 ± 0
	nov	7,02 ± 0,01	29	-	2,65 ± 0,32	8,60 ± 0,02	20 ± 0
	P 2	jan	7,62 ± 0,07	-	-	7,60 ± 0,93	7,11 ± 0,00
fev		7,53 ± 0,25	-	0,68 ± 0,00	7,03 ± 0,57	6,36 ± 0,00	20 ± 0
mar		7,13 ± 0,03	28	2,44 ± 0,00	7,37 ± 0,00	7,55 ± 0,13	23 ± 1
mai		7,35 ± 0,17	21	1,30 ± 0,25	12,95 ± 0,05	4,62 ± 0,08	24 ± 0
jun		8,53 ± 0,13	-	1,24 ± 0,13	11,78 ± 0,42	9,74 ± 0,00	22 ± 0
jul		8,40 ± 0,14	20	1,28 ± 0,29	10,23 ± 0,00	4,79 ± 0,06	23 ± 1
ago		8,47 ± 0,12	19	1,65 ± 0,43	8,37 ± 0,00	24,33 ± 1,61	22 ± 0
set		7,68 ± 0,02	25	0,75 ± 0,05	13,93 ± 0,27	5,17 ± 0,00	24 ± 0
out		7,81 ± 0,01	29	0,52 ± 0,25	12,37 ± 0,37	12,38 ± 0,59	23 ± 1
nov		7,56 ± 0,04	28	-	4,15 ± 0,05	9,40 ± 1,00	22 ± 0
P 3		jan	7,42 ± 0,09	-	-	13,40 ± 0,20	12,25 ± 0,66
	fev	7,27 ± 0,03	-	0,79 ± 0,05	7,75 ± 0,35	11,53 ± 0,36	23 ± 0
	mar	7,26 ± 0,01	30	2,54 ± 0,00	8,10 ± 0,00	-	24 ± 0,5
	mai	7,44 ± 0,07	26	1,80 ± 0,25	10,32 ± 0,82	14,87 ± 0,04	26 ± 0
	jun	6,90 ± 0,06		0,65 ± 0,02	10,57 ± 0,17	9,83 ± 0,09	26 ± 0
	jul	7,49 ± 0,02	20	0,42 ± 0,47	10,83 ± 0,03	10,15 ± 0,21	22 ± 0
	ago	7,20 ± 0,05	24	1,03 ± 0,65	7,12 ± 0,52	14,28 ± 0,43	22 ± 0
	set	7,44 ± 0,04	26	0,15 ± 0,01	16,55 ± 0,02	11,29 ± 0,00	24 ± 0
	out	7,59 ± 0,01	27	0,67 ± 0,05	16,98 ± 0,38	11,77 ± 0,00	24 ± 0
	nov	7,38 ± 0,07	27	-	3,42 ± 0,02	10,61 ± 0,00	22 ± 0

Fonte: O autor, 2021.

Com base nos dados apresentados na Tabela 3, pode-se analisar que a faixa de pH se manteve alcalina em todos os pontos de coleta. Os valores não sofreram muitas alterações, variando de 6,9 a 8,53 ao longo de todos os meses.

A faixa de temperatura se manteve estável em todos os pontos quando relacionados com as estações do ano, observando apenas uma baixa de temperatura nos meses de julho e agosto, que são referentes ao inverno.

A concentração de nitrato se mostrou baixa variando de 0,15 a 2,54 mg L⁻¹. Segundo Marmontel e Rodrigues (2015) a presença de mata ciliar faz com que os valores de nitrato sejam mais baixos. Vemos que em todos os meses o ponto 1 apresentou uma concentração baixa dessa variável.

A concentração de nitrito variou de 3 a 17 mg L⁻¹, onde a menor e a maior variação ocorreram no ponto 3, nos meses de novembro e setembro, respectivamente. A ocorrência de nitrito em corpos d'água pode ser um indicativo de contaminação por matéria orgânica animal ou vegetal (GADELHA *et al.*, 2005).

As concentrações de TOC variaram de 4,62 a 24,33 mg L⁻¹. Tanto a menor quanto a maior concentração detectada foram encontradas no ponto 2, em maio e agosto. Um alto índice dessa concentração indica baixos valores de oxigênio, ou seja, ocorrência de processos de decomposição.

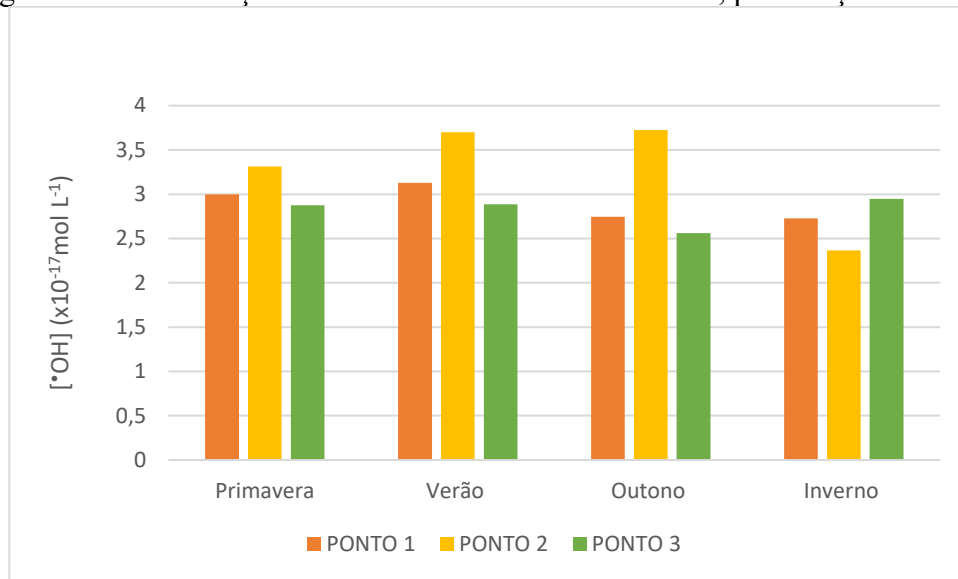
Os valores de carbonato se mantiveram entre 22 e 36 mg L⁻¹. Os maiores valores foram detectados durante a primavera e outono. Esse parâmetro corresponde a alcalinidade da água.

5.2 POTENCIAL DE ATENUAÇÃO FOTOQUÍMICA DO RIO PARANÁ (TRECHO PONTAL DO PARANAPANEMA)

É importante determinar as concentrações das espécies reativas intermediárias (radical hidroxila, oxigênio singlete e estado tripletes da matéria orgânica cromofórica dissolvida) para determinar o potencial de atenuação dos corpos hídricos em relação aos micropoluentes.

As simulações das concentrações das RIs foram realizadas com o auxílio do modelo fotoquímico APEX através de equações matemáticas implementadas no modelo fotoquímico. Os valores obtidos das espécies reativas intermediárias em diferentes estações do ano são mostrados nas Figuras 4, 5 e 6, e foram calculadas levando em consideração o valor médio das espécies químicas encontradas em cada estação.

Figura 4 - Concentração de radical hidroxila no rio Paraná, por estação do ano



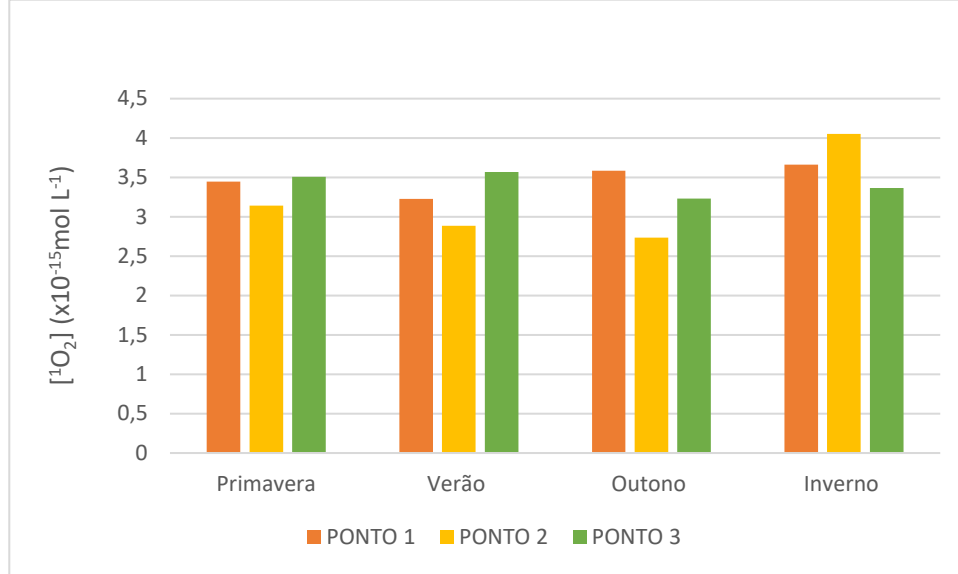
Fonte: O autor, 2021.

A Figura 4 mostra a geração de radical hidroxila durante as quatro estações do ano. Os três pontos do rio Paraná apresentaram altas concentrações de $\cdot\text{OH}$ nas diferentes épocas do ano, variando de $2,37 \times 10^{-17}$ a $3,73 \times 10^{-17}$ mol L⁻¹. A maior concentração dessa variável foi encontrada durante o outono no ponto dois, $3,73 \times 10^{-17}$ mol L⁻¹.

As altas concentrações de $\cdot\text{OH}$ podem ocorrer devido às altas concentrações de nitrato encontradas nos meses de março e maio, uma vez que o nitrato é fonte de radical $\cdot\text{OH}$. Silva (2015) aponta que a fotólise do nitrato gera formação de nitrito e oxigênio que resulta em reações formando radicais de hidroxila.

As concentrações de $\cdot\text{OH}$ determinadas possuem um potencial de geração na ordem de 10^{-17} mol L⁻¹, o que coincidem com os valores reportados na literatura para águas naturais, que variam de 10^{-17} a 10^{-15} (LARSON & ZEPP, 1988; VIONE *et al.*, 2006; PASSANANTI *et al.*, 2014; SILVA, 2015).

Figura 5 - Concentração de oxigênio singlete no rio Paraná, por estação do ano



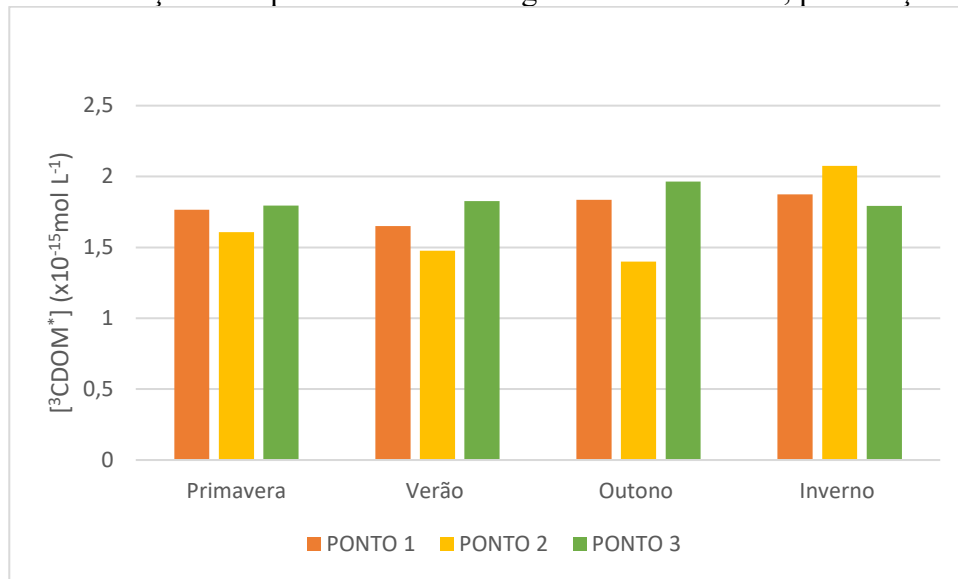
Fonte: O autor, 2021.

As concentrações de $^1\text{O}_2$ observadas no rio Paraná variaram de $2,73 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,1 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$. O inverno foi o período que mais apresentou altas concentrações de oxigênio singlete para os três pontos entre as estações.

O potencial de geração dessa espécie no rio Paraná, no período estudado, está na ordem de $10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$, abaixo do que foi observado por Cawley *et al.* (2015), em que as concentrações de oxigênio singlete estão na ordem de 10^{-14} a $10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$.

A formação do oxigênio singlete está relacionada com a presença de CDOM nas águas superficiais (VIONE, 2020). Mesmo com as taxas de concentrações elevadas, apenas uma pequena fração irá reagir com os contaminantes (SILVA, 2015).

Figura 6 - Concentração de tripletes da matéria orgânica no rio Paraná, por estação do ano



Fonte: O autor, 2021.

A concentração de tripletes da matéria orgânica variou de $1,40 \times 10^{-15}$ a $2,1 \times 10^{-15}$ mol L⁻¹ no rio Paraná, apresentando baixos valores em todos os pontos analisados.

Assim como o oxigênio singlete (¹O₂) a geração de ³CDOM* encontra-se na ordem de 10⁻¹⁵. Os valores encontrados na literatura para essa espécie são na ordem de 10⁻¹⁶ mol L⁻¹ (ZENG & ARNOLD, 2012).

Segundo Vione (2020), pode-se associar as concentrações de oxigênio singlete e tripletes da matéria orgânica, uma vez que ambos têm como origem a matéria orgânica cromofórica dissolvida.

5.3 REATIVIDADE DO HERBICIDA DIURON

As constantes de segunda ordem de reação entre o DIU e as RIs são apresentadas na Tabela 4 reportados na literatura por Zeng e Arnold *et al.* (2012). O valor adotado para o rendimento quântico do diuron foi de 0,0125 mol Einstein⁻¹ (FABBRI *et al.*, 2015).

Tabela 4 – Constantes cinéticas de segunda ordem de reação entre os herbicidas e as RIs

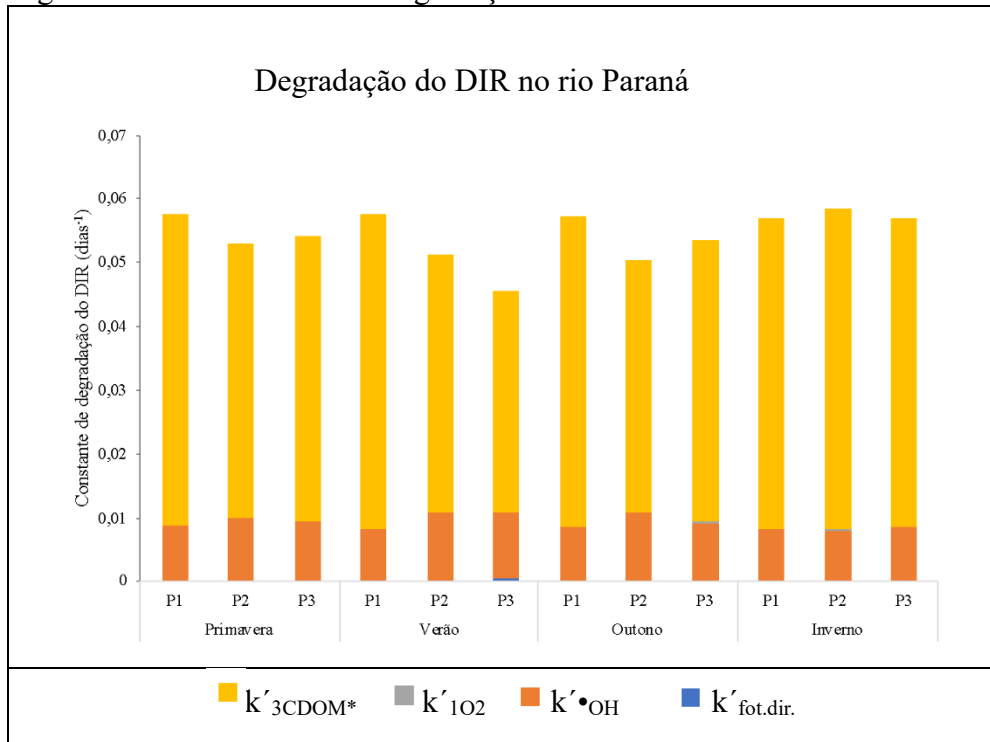
Herbicida	k _{P,•OH} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k _{P,1O2} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k _{P,3CDOM*} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Referência
DIU	$(7,80 \pm 1,70) \times 10^9$	$(2,90 \pm 0,60) \times 10^5$	$(7,80 \pm 1,60) \times 10^8$	Zeng e Arnold <i>et al.</i> 2012

Fonte: O autor, 2021.

5.4 SIMULAÇÃO DA PERSISTÊNCIA DO HERBICIDA DIURON NO RIO PARANÁ

A simulação da persistência do herbicida diuron foi realizada a partir das constantes de fotodegradação do herbicida, induzida pelos principais processos fotoquímicos (reação com $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$, $^3\text{CDOM}^*$ e fotólise direta) em diferentes estações do ano.

Figura 7 - Diferentes vias de degradação do herbicida diuron no rio Paraná



Fonte: O autor, 2021.

A Figura 7 descreve a degradação do herbicida diuron no rio Paraná e os impactos causados por cada processo fotoquímico. Observa-se no gráfico que as reações com os estados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida mostraram maior impacto em relação às outras vias, seguindo pelo radical hidroxila. A fotólise direta e o oxigênio singlete apresentam valores extremamente baixos e pouco expressivos para análise.

A alta taxa de $^3\text{CDOM}^*$ pode ser explicada devido à alta reatividade entre os compostos com os estados de tripletes, causando maior degradação. Podemos notar que essa variável é a que mais influência em relação a persistência do herbicida no ambiente, possuindo um importante papel na degradação do contaminante.

Segundo Zeng e Arnold (2012) a $^3\text{CDOM}^*$ reage diretamente com o poluente por transferência de energia ou transformação de hidrogênio.

A análise do tempo de meia-vida do herbicida diuron foi realizada adotando a

profundidade de 5 metros, os resultados obtidos para essa variável estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 - Tempo de meia-vida do herbicida diuron ao longo do ano (dias)

ESTAÇÃO	PRIMAVERA	VERÃO	OUTONO	INVERNO
PONTO 1	40	41	40	40
PONTO 2	40	41	41	40
PONTO 3	40	40	40	40

Fonte: O autor, 2021.

O tempo de meia-vida encontrado para o diuron em função das concentrações de nitrato, nitrito, carbono orgânico dissolvido, carbonato e profundidade, variaram de 40 a 41 dias nas condições estudadas.

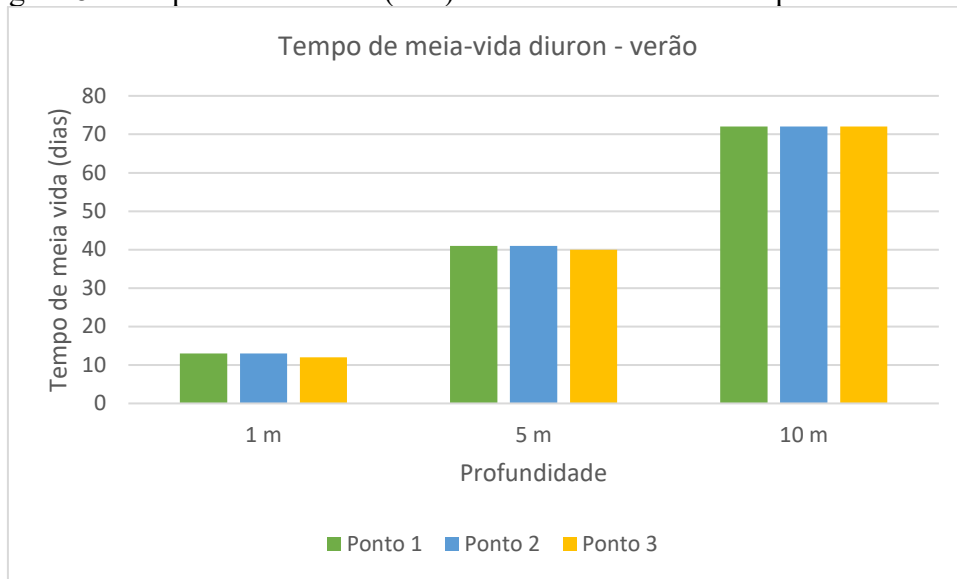
Podemos observar que as estações do ano não tiveram tanta influência em relação a degradação do herbicida. O verão e o outono apresentaram a maior taxa do tempo de meia vida ($t_{1/2}$), nos pontos 1 e 2 para o verão e no ponto 2 para o outono, com média de 41 dias para ambos.

O tempo de meia vida observado para o herbicida diuron no rio Paraná revela que este agroquímico permanece no ambiente aquático por tempo suficiente para atingir locais de captação de água para abastecimento humano, bem como locais destinados a lazer.

A profundidade da coluna d'água se mostrou mais significativa em relação à persistência fotoquímica do herbicida no ambiente quando comparada com as variáveis do substrato.

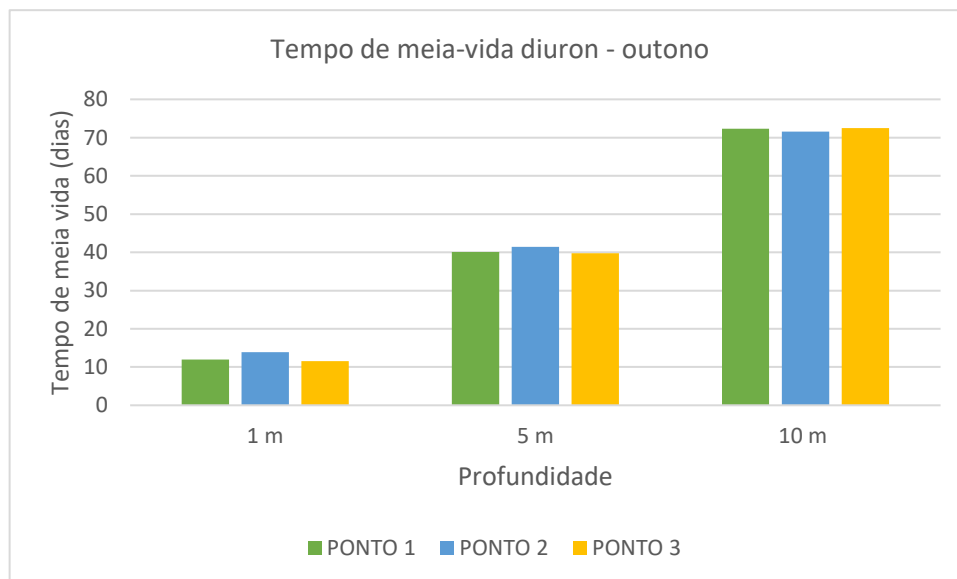
As Figuras 8 e 9, apresentam o tempo de meia-vida do diuron em três profundidades diferentes (1 m, 5 m e 10 m) para as estações do verão e outono, respectivamente.

Figura 8 - Tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do diuron em diferentes profundidades no verão



Fonte: O autor, 2021.

Figura 9 - Tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do diuron em diferentes profundidades no outono



Fonte: O autor, 2021.

Como observado nas Figuras 8 e 9, quanto maior a profundidade maior o tempo de degradação sofrido pelo poluente. Isso se deve ao fato de que corpos de água mais profundos são menos iluminados pela luz solar e, conseqüentemente, menor será a taxa de formação das RIs, acarretando uma taxa de degradação menor (SILVA, 2015) e, com isso, o poluente permanecerá mais tempo no ambiente.

6 CONCLUSÃO

Através do estudo realizado pelas análises e com o auxílio do modelo fotoquímico APEX, foi possível determinar o comportamento fotoquímico do herbicida diuron no rio Paraná.

Com os dados das concentrações de nitrato, nitrito, carbonato e TOC obtidos ao longo do ano em diferentes estações, as constantes de segunda ordem de reação entre o herbicida diuron e as RIs e o rendimento quântico da fotólise, analisou-se o potencial de formação de espécies reativas intermediárias e o tempo de meia-vida.

As concentrações das RIs variaram entre $2,37 \times 10^{-17}$ a $3,73 \times 10^{-17}$ mol L⁻¹ para os radicais hidroxila, $2,73 \times 10^{-15}$ mol L⁻¹ a $4,1 \times 10^{-15}$ mol L⁻¹ para o oxigênio singlete e $2,73 \times 10^{-15}$ mol L⁻¹ a $4,1 \times 10^{-15}$ mol L⁻¹ para os tripletes da matéria orgânica cromofórica dissolvida. Mesmo com valores pequenos para as concentrações dessas espécies encontradas no rio Paraná, elas são suficientes para a degradação fotoquímica do diuron.

O tempo de meia-vida média, levando em consideração uma profundidade de 5 metros, foi de 41 dias, enquanto em trechos de menor profundidade (1 metro) a permanência é de 13 dias e, em locais mais profundos (10 metros), de até 72 dias. As estações do ano e também os pontos distintos analisados não influenciaram tanto na degradação do herbicida diuron, uma vez que a taxa de $t_{1/2}$ se mostrou semelhante em todos as estações e pontos.

Em relação ao tempo de meia-vida, o estudo mostrou que o herbicida diuron permanece por tempo suficiente no rio para atingir pontos de captação de água para consumo e também os locais de recreação – prática bastante utilizada na região do Pontal do Paranapanema devido aos seus balneários.

Com isso, é preciso maior atenção em relação ao destino ambiental desse poluente nos corpos d'água levando em consideração a sua toxicidade e os problemas causados por ele ao meio ambiente e conseqüentemente a saúde da população dessas regiões.

REFERÊNCIAS

ACAYABA R. D. **Ocorrência de agrotóxicos usados na cana-de-açúcar em corpos d'água do Estado de São Paulo**. Campinas, 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas. 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Monografia de Agrotóxicos. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br>> Acesso em: 13 nov. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução RE nº 800, de 28 de março de 2018. Disponível em: < http://www.aenda.org.br/wp-content/uploads/2020/04/cir0359-anexo-res-800_diurom.pdf>. Acesso em: 20 nov 2021.

AGNESINI, M. V. **Avaliação da remoção de diuron em água superficial com uso de tratamento em ciclo completo associado a tecnologias complementares – processo oxidativo avançado H₂O₂/UV e adsorção em carvão ativado granular**. 2015. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2015.

AMARAL, A. C. do. **Pelos Caminhos do Rio Paraná**. Belo Horizonte, 2020. 144 p.

ARMAS, E. D. de; MONTEIRO, R. T. R.; AMÂNCIO, A. V.; CORREA, R. M. L.; GUERCIO, M. A. USO DE AGROTÓXICOS EM CANA-DE-AÇÚCAR NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ E O RISCO DE POLUIÇÃO HÍDRICA. **Química Nova**, Piracicaba, v. 28, n. 6, p. 975-982, 2005.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T.; AMÂNCIO, A. V.; CORREA, R. M. L.; GUERCIO, M. A. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 975-982, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 12619 Águas - Determinação de nitrito - Método de sulfanilamida e n-(1- naftil) – etilenodiamina. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 12620 Águas - Determinação de nitrato - Métodos do ácido cromotrópico e do ácido fenoldissulfônico. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 13736 Água -

Determinação de alcalinidade - Métodos potenciométrico e titulométrico. Rio de Janeiro, 1992.

BARBASH, J. E., WOOD, T. M.; MORACE, J. L. Distribution of major herbicides in ground water of the United States. **Water Resour. Investigations Rep.** p. 98-4245, 1997.

BARRETO, M. J. **Territorialização das agroindústrias canavieiras no pontal do paranapanema e os desdobramentos para o trabalho.** 2012. 245 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Faculdade de Ciências e Tecnologia do Campus de Presidente Prudente, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2012.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BODRATO, M.; VIONE, D. APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally occurring Xenobiotics): a free software tool to predict the kinetics of photochemical processes in surface waters. **Environmental Science-Processes & Impacts**, v. 16, n. 4, p. 732-740, 2014.

BRANCO, J. C. **Convenção de estocolmo sobre poluentes orgânicos persistentes: impactos ambientais, sociais e econômicos associados.** 2016. 396 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa Interunidades de Pós-Graduação Strictu Sensu em Análise Ambiental Integrada do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2016.

BRASIL, Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Portaria MS nº. 2914 de 12 de dezembro de 2011. Brasília, Editora do Ministério.

CARENA, L.; TERRENZIO, D.; MOSLEY, L. M.; TOLDO, M.; MINELLA, M.; VIONE, D. Photochemical consequences of prolonged hydrological drought: A model assessment of the Lower Lakes of the Murray-Darling Basin (Southern Australia). **Chemosphere**, v. 263, 2019.

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

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

CETESB. **Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs).** Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/centroregional/a-convencao/poluentes-organicos-persistentes-pops/>>. Acesso em: 30 ago. 2021.

CETESB. **Relatório de Qualidade das águas do Interior de São Paulo**. São Paulo: Cetesb – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2017. 303 p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Série Histórica das Safras**. Brasília: 2021. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras>>. Acesso em: 24 set.2021

CONVENTION, **S. What are POPs?** 2019. Disponível em: <<http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>>. Acesso em: 05 ago. 2021.

DJEBBAR, K.; SEHILI, T.; MAZELLIER, P.; LAAT, L. de. Phototransformation of diuron in aqueous solution by UV irradiation in the absence and in the presence of H₂O₂, **Environmental Technology**, v. 24, n. 4, p. 479-489, 2003.

FRABBI, D.; MINELLA, M. MAURINO, V.; MINERO, C.; VIONE, D. Photochemical transformation of phenylurea herbicides in surface waters: A model assessment of persistence, and implications for the possible generation of hazardous intermediates. **Chemosphere**, v. 119, p. 601-607, 2015.

GREENPEACE. **Poluentes orgânicos persistentes: poluição invisível e global**. Disponível em: <<http://greenpeace.org.br/toxicos/pdf/poluentes.pdf>>. Acesso em: 15 ago 2021.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Agrochemicals**. Disponível em: <<http://agrochemicals.iupac.org/>>. Acesso em: 13 out 2021.

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

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

MARCHETTI, G.; MINELLA, M., MAURINO, V.; MINERO, C.; VIONE, D. Photochemical transformation of atrazine and formation of photointermediates under conditions relevant to sunlit surface waters: Laboratory measures and modelling. **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 6211-6222, 2013.

MARMONTEL, C. V. F.; RODRIGUES, V. A. Parâmetros Indicativos para Qualidade da Água

em Nascentes com Diferentes Coberturas de Terra e Conservação da Vegetação Ciliar. **Floresta e Ambiente**, v. 22, n. 2, p. 171, 2015.

MARTINS, A. S. **Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron utilizando processos oxidativos avançados (POA): H₂O₂/UV e foto-Fenton**. 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

MONTONE, R. C. **Poluentes Orgânicos Persistentes**. Disponível em: <<https://www.io.usp.br/index.php/ocean-coast-res/31-portugues/publicacoes/series-divulgacao/poluicao/812-poluentes-organicos-persistentes.html>>. Acesso em: 30 ago. 2021.

MOREIRA, E. M. **Avaliação da toxicidade “in vivo” de um herbicida comercial e seus componentes químicos diuron e hexazinona na presença e ausência de cloro**. 2012. 99 f. Dissertação de Mestrado – Universidade de Ribeirão Preto. Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas. Ribeirão Preto, 2012.

NACHILUK, K. Alta na produção e exportações de açúcar marcam a safra 2020/21 de cana. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, São Paulo, v. 16, n. 6, p. 1-5, 2021.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **Diuron**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diuron>>. Acesso em: 14 nov. 2021.

NEUMANN, M. G.; QUINA, F. H. A Fotoquímica no Brasil. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 34-38, 2002.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; DANTAS, A. D. B.; ROSA, I. D. A.; FALEIROS, R. J. R.; DI BERNARDO, L. Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água. **Revista DAE**, v. 179, n. 1402, 2009.

PASSANANTI, M.; TEMUSSI, F.; LESCE, M. R.; PREVITERA, L.; MAILHOT, G.; VIONE, D.; BRIGANTE, M. Photoenhanced transformation of nicotine in aquatic environments: Involvement of naturally occurring radical sources. **Water Research**, v. 55, p. 106-114, 2014.

PASSOS, M. M. dos. A paisagem do Pontal do Paranapanema - uma apreensão geofotográfica. **Acta Scientiarum. Human And Social Sciences**, Maringá, v. 26, n. 1, p. 177-189, 2004.

PIGNATI, W. A.; SOUZA E LIMA, F. A. N. de.; LARA, S. S. de.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. da C.; PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso de

agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência Saúde Coletiva**, v. 22, n. 10, p. 3281-3293, 2017

PINTO, G. M. F.; PINTO, J. F.; FILHO, R. M. Avaliação de contaminação ambiental causada por poluentes orgânicos persistentes utilizando simulação computacional. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 565-568, 2007.

PIZA, A. V. de T. **Avaliação da capacidade adsortiva de carvões ativados para a remoção de diuron e hexazinona**. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnológicas, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

QUINETE, N. S. **Extração de poluentes organoclorados persistentes em fragmentos remanescentes da mata atlântica, RJ: comparação de métodos**. 2005. 155 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 57, 2005, Fortaleza. **Verificação da presença de nitrito em águas de consumo humano da comunidade de Várzea do Cobra em Limoeiro do Norte-CE**. Fortaleza, 2005.

RIO PARANÁ. **Itaipu Binacional**, 2021. Disponível em: <<https://www.itaipu.gov.br/energia/rio-parana>>. Acesso em: 18 de ago. de 2021.

SILVA, M. P. **Fotodegradação dos herbicidas atrazina e amicarbazona em meio aquoso: destino ambiental e tratamento**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SILVA, M. P., MOSTAFA, S.; MCKAY, G.; ROSARIO-ORTIZ, F. L.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photochemical Fate of Amicarbazone in Aqueous Media: Laboratory Measurement and Simulations. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 8, 2015.

SISTEMA INTEGRADO DE GERENCIAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Apresentação**. Disponível em: <<https://sigrh.sp.gov.br/cbhpp/apresentacao>>. Acesso em: 12 dez 2021.

SOUZA-FILHO, E. E.; STEVEAUX, J. C. Geologia e Geomorfologia do Complexo Rio Baía, Curutuba, Ivinheima. In: VAZZOLER, A. E. M.; AGOSTINHO, A. A.; HAHN, N. S. **A planície de inundação do alto Paraná: aspectos físicos, biológicos e socioeconômicos**. Maringá: EDUEM. NUPELIA, 1997. p.3-72.

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

SOUZA, L. P. de. **Degradação fotoquímica de antidepressivos promovida por radiação solar: Persistência ambiental e processo intensificado de tratamento de efluentes**. 2021 Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

SPADOTTO, C.A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDREA, M. M. de. Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações. Jaguariúna: **Embrapa Meio Ambiente**, 2004. 29 p.

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

VIONE, D.; DAS, R.; RUBERTELLI, F.; MAURINO, V.; MINERO, C.; BARBATI, S.; CHIRON, S.; Modelling the occurrence and reactivity of hydroxyl radicals in surface waters: implications for the fate of selected pesticides. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 90, n. 3-6, p. 260-275, 2010

VIONE, D.; FALLETTI, G.; MAURINO, V.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; MALANDRINO, M.; AJASSA, R.; OLARIU, R.; ARSENE, C. Sources and sinks of hydroxyl radicals upon irradiation of natural water samples. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 12, p. 3775-3781, 2006.

VIONE, D.; MINERO, C; MINELLA, M. 2015. Phototransformation of pesticides in the environment. Institutional research information system, v. 109, p. 261-286, 2015.

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

ZAPPAROLI, I. D.; CAMARA, MRG da; BECK, C. Medidas mitigadoras para a indústria de fármacos comarca de Londrina-PR, Brasil: impacto ambiental do despejo de resíduos em corpos hídricos. In: **3rd International Workshop Advances in Cleaner Production—Cleaner Production Initiatives and Challenges for a Sustainable World**. 2011. p. 18-20.

ZENG, T; ARNOLD, W. Pesticide Photolysis in Prairie Potholes: Probing Photosensitized Process. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 13, p. 6735-6745, 2012.