

## DESTINO AMBIENTAL FOTOQUÍMICO DE PESTICIDAS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS: UMA ABORDAGEM HÍBRIDA EXPERIMENTAL-COMPUTACIONAL

Carolina M. Rocha<sup>1</sup>, Arlen M. Lastre-Acosta<sup>1</sup>, Bruno Ramos<sup>1</sup>, Isadora L. C. Cunha<sup>1</sup>, Antonio C. S. C. Teixeira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados (AdOx) - Departamento de Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil (carolinamr@usp.br)

Os pesticidas, quando lançados em corpos d'água, podem causar efeitos adversos à saúde do ser humano e ao meio ambiente, ainda que em concentrações residuais. A degradação fotoquímica promovida pela radiação solar e a ação de espécies reativas foto-induzidas (RPS) ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $^1\text{O}_2$  e  $^3\text{CDOM}^*$ ) têm papel fundamental na persistência de poluentes em águas naturais. Dessa forma esse trabalho de revisão contribuiu para o entendimento do destino ambiental deles em águas superficiais.

*Palavras-chave:* pesticidas; fotodegradação; espécies reativas foto-induzidas (RPS); águas superficiais.

### INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional, tem aumentado a demanda da população por alimentos de qualidade e, em consequência, têm sido cada vez mais utilizados pesticidas para controle de pragas durante o cultivo de frutas e vegetais. Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores agropecuários do mundo e, desde 2008, o maior consumidor mundial de pesticidas (Albuquerque et al., 2016), tendo sido consumidas cerca de 620.000 toneladas de ingredientes ativos (IA) somente no ano de 2019 (IBAMA, 2019). Cresce também a cada ano o número de registros de novos produtos, tendo sido registrados 311 em julho de 2020 (MAPA, 2020).

Em relação a saúde humana, muitos são os efeitos associados da exposição aos pesticidas, o mais preocupante é a intoxicação crônica, caracterizada por infertilidade, impotência, abortos, malformações, neurotoxicidade e desregulação hormonal (Oliveira et al., 2014). Os pesticidas são também classificados como perturbadores endócrinos, podendo interferir no funcionamento normal do sistema endócrino de seres humanos e animais (Parizi et al., 2018). Por essa razão, o acompanhamento da presença de agrotóxicos em águas superficiais se faz necessário, a fim de garantir a qualidade da água e a segurança da saúde pública.

A persistência ambiental de pesticidas em águas superficiais está condicionada à interação deles com os compostos encontrados no ambiente aquático; uma vez que dificilmente esses poluentes são removidos pelas técnicas tradicionais de tratamento de água para abastecimento (Parizi et al., 2018). Os sistemas alternativos/avançados de tratamento de água podem ser utilizados para melhorar a eficiência de remoção de agrotóxicos em água, entretanto apresentam custo elevado, quando comparados ao tratamento tradicional e existindo ainda a possibilidade de que os padrões satisfatórios de qualidade da água não sejam alcançados

(Menezes, 2006).

Sabe-se que a cinética de transformação devida a processos abióticos e biológicos é um dos principais fatores de atenção quando se estuda a persistência de um composto em água. A hidrólise e as reações fotoquímicas podem representar uma das principais vias de remoção de compostos em água (Schwarzenbach et al., 2003). Nesse contexto, essa revisão tem como objetivo descrever a persistência dos pesticidas em águas superficiais por meio do entendimento da degradação fotoquímica.

### PESTICIDAS

#### 1. Vias de entrada e ocorrência de pesticidas no meio ambiente

O monitoramento de qualidade das águas é uma das formas existentes para avaliação dos danos causados aos recursos naturais por ações antrópicas (Coradi et al., 2009). Concentrações residuais de pesticida vem sendo detectadas globalmente em águas naturais, como rios, lagos, reservatórios de abastecimento e águas subterrâneas (Miranda et al., 2019). Montagner et al. (2019) identificaram a presença de 58 compostos em águas superficiais no Estado de São Paulo no período de 2006 a 2015, dentre os quais 17 eram pesticidas. A presença desse tipo de poluentes pode acarretar dificuldade para assegurar água de qualidade para a população, uma vez que a maioria das estações de tratamento de água no Brasil não possuem a tecnologia necessária para a remoção dos mesmos. Essa situação é agravada pelo descumprimento às normas de segurança para manipulação e aplicação (Neto e Sarcienelli, 2009; Melo et al., 2010).

A entrada dos pesticidas nos corpos d'água, se dá por meio do carreamento de partículas do solo, uso extensivo na agropecuária, lançamento de esgoto sem prévio tratamento e controle de ervas aquáticas, que envolve aplicação direta no meio aquático (Dores e Freire, 1999; Melo et al., 2010). O carreamento de pesticidas em solo ocorre por escoamento superficial, em razão do excesso de água de chuva não absorvida, que escoar sobre sua superfície, carregando

resíduos de pesticidas para regiões mais baixas, tais como lençóis freáticos (Dores e Freire, 1999).

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

Os resíduos das embalagens descartadas de forma irregular e/ou deixadas de forma incorreta em aterros e lixões podem contaminar os solos pela ação da chuva, podendo ser carregados para águas superficiais e subterrâneas (Carneiro et al., 2015). Todavia, a devolução de embalagens usadas pelos usuários para os estabelecimentos comerciais seja obrigatória, como também o recolhimento e destinação das embalagens vazias por parte das indústrias, ainda há disposição inadequada das embalagens contendo resíduos de pesticidas (Peres et al., 2003). A Figura 1 ilustra as formas de entrada dos pesticidas no meio ambiente.



**Figura 1.** Vias de entrada de pesticidas no meio ambiente. Fonte: Carvalho (2013).

## 2. Ocorrência de pesticidas em águas superficiais no Brasil

A Tabela 1 apresenta um compilado de resultados relacionados à presença de pesticidas em águas naturais no Brasil

**Tabela 1.** Ocorrência de pesticidas em águas fluviais no

Pesticida	Matriz	Faixa de concentração	Referência
Atrazina	Água de abastecimento (Corsan) Venâncio Aires - RS	4,95 µg L <sup>-1</sup>	Rubbo e Zimi (2017)
Ametrina	Rio Pardo-SP	0,21-0,27 µg L <sup>-1</sup>	Machado et al. (2016)
	Rio Corumbatai-SP	0,27-0,29 µg L <sup>-1</sup>	Monteiro et al. (2014)
	Rio Dourados-MS	20,6-30,1 ng L <sup>-1</sup>	Sposito et al. (2018)
Imidacloprido	Rio Brilhante-MS	16,3-53,5 ng L <sup>-1</sup>	Sposito et al. (2018)
	Bacia do Tijunheiro-GO	107-123 ng L <sup>-1</sup>	Rocha et al. (2015)

Brasil.

Embora presentes em matrizes aquosas em concentrações muito baixas para causar efeitos agudos, muitos pesticidas são introduzidos continuamente no ambiente, de modo que não precisam apresentar caráter persistente para gerar efeitos crônicos adversos a organismos aquáticos e à saúde humana.

Soma-se a isto o fato de que qualquer contaminação em um sistema hídrico pode resultar em contaminação distante das áreas em que foram originalmente aplicados, devido às características físico-químicas dos compostos e da velocidade de escoamento de rios (Dellamatrice e Monteiro, 2014). Além disso, alguns dos pesticidas encontrados nas águas brasileiras, como a atrazina e o imidacloprido, foram incluídos na lista de pesticidas altamente perigosos devido a suas propriedades desreguladas endócrinas (Biondo e Zanetti, 2021).

## 3. Toxicidade de pesticidas

Conforme proposto pela Organização Mundial da Saúde (OMS), e seguido também pelo Brasil por meio da Lei 7.802, os pesticidas são classificados em função da toxicidade dos seus ingredientes ativos (IA), como indicado na Tabela 2 (Melo, 2010).

**Tabela 2.** Classificação toxicológica dos pesticidas.

Classe toxicológica	Toxicidade	DL <sub>50</sub>	Classificação por cor
I	Extremamente tóxico	≤ 5 mg kg <sup>-1</sup>	Vermelha
II	Altamente tóxico	entre 5 e 50 mg kg <sup>-1</sup>	Amarela
III	Médio tóxico	entre 50 e 5000 mg kg <sup>-1</sup>	Azul
IV	Pouco tóxico	entre 500 e 5000 mg kg <sup>-1</sup>	Verde
-	Muito pouco tóxico	acima de 5000 mg kg <sup>-1</sup>	-

Fonte: Peres et al. (2003).

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

A avaliação e coleta de dados dos casos por ingestão por pesticidas é complexa, visto que geralmente não são reportados ou acarretam problemas à saúde humana identificados somente após algum tempo de exposição. Apesar da falta de registros, os pesticidas podem interferir na saúde humana se utilizados de maneira inadequada, como em suas aplicações e pulverização, ou por meio do consumo de frutas e água contaminada (Bombardi, 2017). Dentre os possíveis danos à saúde humana destaca-se a possibilidade de depreciação do sistema nervoso central, desregulação endócrina e aumento do risco de desenvolver doenças como câncer e anemia (Neto e Sarcinelli, 2009).

Segundo Bombardi (2017), foram reportadas 25 mil

intoxicações por pesticidas no Brasil, entre os anos de 2007 e 2014, o que significa uma média de 3125 casos por ano. Todavia, estima-se que para cada caso reportado, existem outros 50 não notificados.

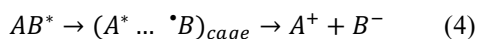
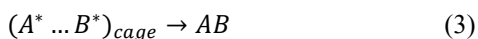
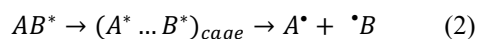
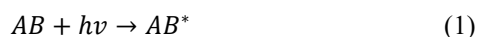
## DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE PESTICIDAS

### 4. Degradação fotoquímica ambiental de pesticidas em águas superficiais

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

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

A fotólise direta é o processo em que ocorre a absorção da luz solar pelo composto o que resulta na clivagem ou rearranjo de ligações químicas em suas moléculas (Remucal, 2014). A interação da radiação com a matéria, por absorção, ocorre entre orbitais atômicos ou moleculares, promovendo elétrons para estados eletronicamente excitados. Tais estados possuem maior energia e podem desativar para o estado fundamental da molécula por meio de processos físicos (fluorescência, fosforescência ou desativação não-radiativa) ou sofrer reações químicas (Oppenländer, 2003; Parsons, 2005). As Equações 1-4 mostram o conjunto de reações químicas envolvendo o estado excitado:



Após absorção de radiação UV-visível e geração do estado excitado (Equação 1), a quebra homolítica de ligações químicas (Equação 2) é a etapa predominante da reação, na qual ocorre o aprisionamento por moléculas de solvente vizinhas (*solvent cage*). Reações de oxidação/redução podem ocorrer quando os radicais escapam do invólucro de solvente, ou pode haver a recombinação dos radicais primários (Equação 3), recuperando o composto inicial. Cisões heterolíticas também podem ser observadas (Equação 4) (Parsons,

2005).

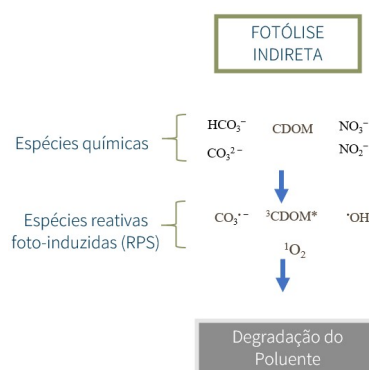
A fotólise direta sob luz solar só é eficiente quando o espectro de absorção do contaminante se sobrepõe ao espectro de irradiação solar, ou seja, essa via só é relevante para compostos que absorvem fótons com comprimento de onda acima de 290 nm (Remucal, 2014; Lester et al., 2013; Schwarzenbach et al., 2003). Nesse processo, a taxa de degradação do contaminante  $C$  dependerá da taxa de absorção de fótons ( $C_{\lambda,c}^\alpha$ ) e do rendimento quântico ( $\Phi(\lambda)$ ), que deve ser razoavelmente elevado, conforme apresentado na Equação 5 (Remucal, 2014; Parsons, 2005).

$$-rc = \Phi(\lambda)C_{\lambda,c}^\alpha \quad (5)$$

### 5. Reação entre os pesticidas e as espécies reativas foto-induzidas (RPS) ( $HO^\bullet$ , $^1O_2$ e $^3CDOM^*$ )

A fotodegradação de contaminantes, como já mencionado anteriormente, também pode ocorrer pela reação com espécies reativas, como radicais hidroxila ( $HO^\bullet$ ), oxigênio singlete ( $^1O_2$ ) e estados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida ( $^3CDOM^*$ ). Essas espécies são geradas pela absorção de luz por espécies químicas presentes em corpos d'água, como a matéria orgânica dissolvida cromofórica (CDOM) e reações que envolvem íons, como nitrito ( $NO_2^-$ ) e nitrato ( $NO_3^-$ ). A presença desses íons em águas superficiais advém da conversão bioquímica do nitrogênio amoniacal ( $NH_3$ ), oriundo da degradação de compostos orgânicos e inorgânicos, redução do  $N_2$  por bactérias e trocas gasosas com a atmosfera (Gandelha, 2005).

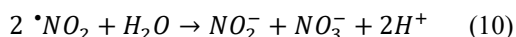
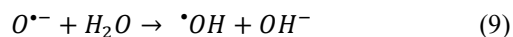
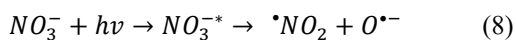
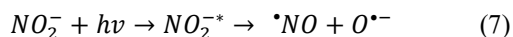
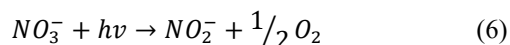
As RPS atacam os compostos orgânicos por meio de reações de oxidação, conforme esquematizado na Figura 2 (Vione et al., 2010; Silva et al., 2015).



**Figura 2.** Esquema de rota de degradação por fotólise indireta.

O radical hidroxila ( $HO^\bullet$ ) ( $E^0 = 2,80V$  EPH) (Oppenländer, 2003), considerado a espécie reativa com maior capacidade oxidante, é formado principalmente pela fotólise de nitrito e nitrato (Equações 6-10); e a partir da irradiação de CDOM (Vione et al., 2010). As concentrações de radicais  $HO^\bullet$  em águas superficiais são da ordem de  $10^{-17}$  a  $10^{-15}$  mol  $L^{-1}$  (Dell'Arciprete et al., 2009). Com relação ao rendimento quântico da formação de  $HO^\bullet$ , quando a partir da irradiação de íons nitrato o valor fica em torno de  $9,2 - 17 \times 10^{-3}$  para comprimentos de onda acima de 290nm. Já pela irradiação do

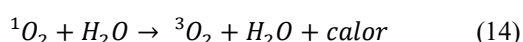
nitrito esse valor fica em torno de 0,07 - 0,025 entre 292 e 430 nm (Helz et al. 2000).



A observação de radicais hidroxila em águas naturais possui dificuldades, devido à sua alta reatividade, sendo também difícil a quantificação de  $HO^\bullet$  formado pela CDOM, porque a matéria orgânica não é uma espécie química definida e sua composição é variável em diferentes corpos d'água (Vione et al., 2010; Schwarzenbach et al., 2003). Dessa forma, o mecanismo exato da formação de  $HO^\bullet$  ainda não é completamente conhecido, contudo, é sabido que poderia envolver oxidação da água pelo estado tripleto da CDOM (Equações 11 e 12) (Vione et al., 2010):



Por sua vez, o oxigênio singleto ( ${}^1O_2$ ) é formado majoritariamente pela transferência de energia entre o estado excitado tripleto da matéria orgânica e o oxigênio ( ${}^3O_2$ ) (Equações 13 e 14). Devido a isso, as concentrações no estado estacionário próximas à superfície dos corpos d'água são proporcionais à concentração de DOM, com valores de ordem de  $10^{-14}$  a  $10^{-13}$  mol  $L^{-1}$  (Schwarzenbach et al., 2003).



O estado excitado tripleto da matéria orgânica cromofórica ( ${}^3CDOM^*$ ) é formado a partir da absorção de luz pela matéria orgânica cromofórica dissolvida (Equação 11). Tal espécie tem capacidade de oxidar contaminantes aquáticos, reagindo com o  $O_2$  dissolvido, por meio de mecanismos de transferência de energia (Equação 13) ou transferência de elétrons, sendo essa a principal fonte de desativação da  ${}^3CDOM^*$  (Schwarzenbach et al., 2003; Lester et al., 2013).

Igualmente as outras espécies reativas, a concentração de  ${}^3CDOM^*$  depende da concentração de matéria orgânica presente na matriz aquosa, que é um balanço entre a sua taxa de formação e taxa de consumo por processos naturais. As concentrações no estado estacionário foram da ordem de  $10^{-14}$  a  $10^{-12}$  mol  $L^{-1}$  (McNeill e Canonica, 2016).

#### DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES CINÉTICAS ENTRE OS PESTICIDAS E AS ESPÉCIES REATIVAS FOTO-INDUZIDAS

A degradação fotoquímica de pesticidas em solução

sinéctica e/ou águas superficiais em condições ambientalmente relevantes vem ganhando importância na literatura científica. O entendimento do comportamento fotoquímico desses compostos é importante pois com base nos dados experimentais obtidos, pode-se prever a degradação fotoquímica de agrotóxicos nas condições ambientais encontradas em corpos d'água de diferentes regiões.

As constantes de taxa de reação de segunda ordem dos pesticidas com radicais hidroxila ( $HO^\bullet$ ), oxigênio singleto ( ${}^1O_2$ ) e estados excitados tripleto de matéria orgânica dissolvida cromofórica ( ${}^3CDOM^*$ ) podem ser determinadas por diferentes métodos, esses que serão listados e descritos nos tópicos a seguir. A Tabela 3 apresenta informação de algumas constantes reportadas na literatura.

A determinação ou modelagem das reações fotoquímicas que acontecem em águas superficiais se baseia na obtenção da taxa de absorção de luz pelo composto de interesse bem como pelas espécies químicas geradoras das RPS. (Carena et al. 2017).

#### 6. Competição cinética

As taxas de fotólise indireta no ambiente são previstas pela determinação das constantes cinéticas da reação entre os pesticidas e as espécies reativas. A determinação pode ser feita pelo *método de competição cinética*, que consiste em irradiar uma mistura contendo um composto gerador de RPS, o contaminante e um composto de referência (cuja reatividade com cada RPS, em condições idênticas ao sistema experimental, é conhecida) (Shemer et al., 2006). Os experimentos de fotodegradação, podem ser feitas com o auxílio de lâmpadas que emitem radiação em comprimentos de onda superiores a 290nm ou até mesmo com a utilização de simuladores solares.

Nos experimentos de competição cinética, o pesticida compete com o composto de referência pela espécie reativa e a constante de velocidade da reação entre a espécie RPS de interesse e o pesticida pode ser calculada por:

$$k_{pest,RPS} = \frac{(k_{pest(ops)} - k_{pest(fot.dir)})}{(k_{ref(ops)} - k_{ref(fot.dir)})} \times k_{ref,RPS} \quad (15)$$

Em que  $k_{pest,RPS}$  é a constante da taxa de reação entre o pesticida e a RPS em particular ( $HO^\bullet$ ,  ${}^1O_2$  ou  ${}^3CDOM_3$ );  $k_{pest(ops)}$  é a constante da taxa de degradação do pesticida, medida experimentalmente;  $k_{ref(ops)}$  é a constante da taxa de remoção do composto de referência, medida experimentalmente;  $k_{ref,RPS}$  é a constante da taxa de reação entre as RPS e o composto de referência, cujo valor é conhecido. A Tabela 3 apresenta compostos de referência frequentemente utilizados bem como suas constantes de reação com as RPS. A tabela contém ainda as principais fontes geradoras das RPS.

**Tabela 3.** Método de competição cinética.

Constantes cinéticas	Composto gerador (Fonte/Proxv)	Composto de Referência	Valores de $k_{\text{ref-RE}}$
$k_{\text{p-OH}}$	Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	Ácido p-clorobenzoico, (pCBA)	$k_{\text{pCBA-HO}} = 5 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Elovitz E Von Gunten, 1999)
$k_{\text{p-102}}$	Azul de metileno	Álcool furfúrico (FFA)	$k_{\text{FFA-102}} = 1,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Mostafa e Rosario-Ortiz, 2013)
$k_{\text{p-3CDOM}}$	Antraquinona-2-sulfonato (AQ2S)	2,4,6-trimetilfenol (TMP)	$k_{\text{TMP-3CDOM}} = 3 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (al Housari et al. 2010).
	Ácido 4-benzoilbenzoico (CBBP)		

A Tabela 4 apresenta alguns valores encontrados na literatura das constantes de segunda ordem da reação entre os pesticidas e as espécies reativas.

**Tabela 4.** Constantes cinéticas de pesticidas com RPS e rendimentos quânticos de fotólise direta.

Composto	$k_{\text{p-OH}}$	$k_{\text{p-102}}$	$k_{\text{p-3CDOM}}$	$\Phi$	Referência
<b>Herbicida</b>					
Propanil	$(7,0 \pm 0,5) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$(7,1 \pm 1,8) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$(4,6 \pm 0,4) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$0,16 \pm 0,03$	Carena et al. (2017)
Atrazina	$(2,7 \pm 0,3) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$(1,43 \pm 0,07) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$(1,58 \pm 0,19) \times 10^{-2}$	Marchetti et al. 2013
Bentazone	$5,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3,1 \times 10^7 \text{ L M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$9,7 \times 10^8 \text{ L M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4,4 \times 10^{-4}$	Carena et al. (2020)
Cycloxydim	-	$1,0 \times 10^7 \text{ L M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$9,6 \times 10^8 \text{ L M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,7 \times 10^{-2}$	Vione et al. 2014
<b>Inseticida</b>					
Imidacloprid	-	$(5,5 \pm 0,5) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$(4,8 \pm 1) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-	Dell'Arciprete et al. (2010)
Thiacloprid	-	$(3,9 \pm 1) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$(1,5 \pm 1) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-	
Acetamiprid	-	$(1,3 \pm 1) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$(3,6 \pm 1) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-	
Carbaryl	$(14,8 \pm 0,64) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$(2,98 \pm 0,10) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-	-	Derbalah et al. (2020)
Methomyl	$(4,68 \pm 0,52) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$< 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-	-	

## 7. Modelagem computacional

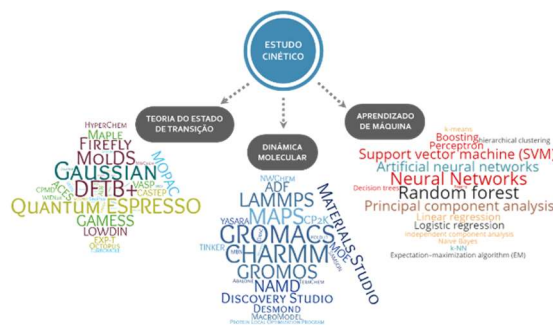
Por razões das mais diversas, é possível que não seja possível ao pesquisador fazer o levantamento experimental das constantes cinéticas de segunda ordem necessárias para elucidar o destino ambiental fotoquímico das substâncias em questão. Nestes casos, é possível lançar mão de ferramentas computacionais para fazer a predição das constantes desejadas.

A ciência da Cinética Química – embora tenha desabrochado com maior fulgor a partir da evolução da atomística no século XX – já era explorada filosófica e experimentalmente ao fim da idade média, como se pode notar por essa poética introdução à uma exposição sobre as reações químicas no século XVII (Sennert, 1665): “*No que diz respeito aos Elementos: a menos que sejam alterados, não podem formar corpos mistos; nem podem ser modificados a menos que ajam sobre e sofram a ação uns dos outros. Ainda, eles não podem agir ou serem modificados uns pelos outros a menos que toquem uns aos outros, [portanto] precisamos primeiro falar um pouco sobre contato mútuo; Ação, Paixão e Reação.*”

Ainda que tivessem uma aguda capacidade de interpretação e habilidade de coletar e analisar dados cinéticos experimentalmente, a falta de domínio matemático retardou bastante o desenvolvimento do arcabouço teórico da cinética química (Arnaut et al., 2007). Ao longo do século XX, com os avanços da física teórica e – mais recentemente – com o advento da computação, os químicos e físicos puderam desenvolver

ferramentas para fornecer um quadro mais detalhado sobre como “ação, paixão e reação” se desenrolam entre espécies reagentes.

Atualmente, estimativas computacionais de constantes cinéticas podem ser obtidas por três rotas principais, ilustradas na Figura 3. Descreveremos brevemente a seguir os principais métodos de cada rota, com referências a aplicações na literatura. Uma revisão extensiva de cada teoria sairia do escopo deste trabalho; portanto, optamos por deixar algumas referências relevantes para que o leitor possa consultar conforme seu interesse.



**Figura 3.** Principais métodos de estimativa computacional de constantes cinéticas e pacotes de software ou técnica mais utilizados em cada classe.

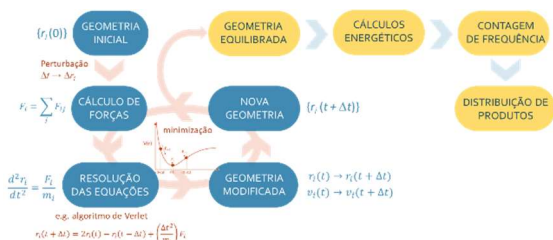
**Dinâmica Molecular.** A Dinâmica Molecular (MD, do inglês) é possivelmente a herdeira mais “próxima” da abordagem experimental. As reações químicas são descritas, de maneira clássica, como resultados de colisões entre espécies, realizadas de forma tal que o par colisional tenha energia suficiente para que ocorram os rearranjos necessários para a formação dos produtos. As simulações de dinâmica molecular são técnicas para calcular propriedades de *equilíbrio* e de *transporte* de um sistema clássico de muitos corpos (Frenkel, 2002). Para tanto, simula-se um sistema composto por conjunto de partículas, sujeitas às condições termodinâmicas do sistema, e resolve-se as equações de movimento newtonianas até que as propriedades do sistema não variem mais com o tempo. Atingido esse estado de equilíbrio, tomam-se as medidas de interesse. As interações entre as partículas do sistema são descritas por *campos de força* ( $F$ ); isto é, funcionais e conjuntos de parâmetros associados usados para calcular a energia potencial de um sistema. Ao longo das décadas, vários campos de força – associados a uma multitude de potenciais de interação – foram desenvolvidos, com base em sistemas ou aplicações específicas. Monticelli e Tieleman (2013) trazem um excelente resumo sobre os fundamentos que embasam os principais campos de força utilizados para a simulação de compostos orgânicos (e biomoléculas). No que diz respeito à simulação de reações químicas, fala-se em *Dinâmica Molecular Reativa* (Brown e Clarke, 1990; Knight e colab., 2012) – aquela que faz uso de campos de força adequados para a descrição de uma transformação química. O principal campo de força usado nesses estudos é o ReaxFF (Senftle e colab., 2016), com estudos reportados em cinéticas de adsorção e decomposição (Sengul et al., 2018), em estudos de

velocidade e composição de queima (Gonçalves e colab., 2018) e em estudos de síntese (Jian e colab., 2021).

Experimentalmente, a constante cinética ( $k$ ) de uma reação química segue uma expressão do tipo Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (16)$$

em que é expressa em dependência de um termo pré-exponencial ( $A$ ) – relacionado à frequência de colisões efetivas –, e de um termo exponencial relacionado à energia de ativação  $E_a$  e à temperatura  $T$  do sistema. Nesse equacionamento,  $k_B$  é a constante de Boltzmann. O cálculo do termo pré-exponencial pode ser feito de diversas maneiras, mas usualmente envolve a determinação da seção transversal de colisão,  $\sigma_R$ , determinada a partir da probabilidade de reação. Os algoritmos de dinâmica molecular reativa envolvem o equilíbrio de um sistema, expresso em termos de uma matriz de posições de cada elemento,  $\{r_i\}$ , até que se atinja um mínimo de energia potencial,  $V(r)$ . De maneira resumida, são feitos então os cálculos das contribuições energéticas no sistema equilibrado, e contados o número de eventos reativos que aconteceram naquele sistema. A partir da distribuição de frequência dos eventos, estimam-se os valores cinéticos. A Figura 4 ilustra um algoritmo típico de dinâmica molecular.



**Figura 4.** Algoritmo típico de dinâmica molecular para simulação de reações químicas.

Uma importante limitação dessa técnica está em sua própria natureza estatística: para que seus resultados sejam significativos, é necessário um número bastante elevado de observações. Em sistemas com muitos corpos, e em particular quando se trabalha com fases condensadas, o custo computacional acaba sendo muito alto e, por isso, seu uso acaba se limitando a reações em fase gasosa; embora metodologias venham sendo estabelecidas para minimizar a demanda computacional e ainda assim obter estimativas com bom grau de confiabilidade (Filipe et al., 2018; Jian et al., 2021). Operacionalmente, são utilizados softwares de simulação molecular para execução dos cálculos. A Figura 3 resume os principais softwares de simulação de Dinâmica Molecular, de acordo com a frequência de uso em publicações científicas indexadas.

**Teoria do Estado de Transição.** A Teoria do Estado de Transição (TET) é o arcabouço teórico mais utilizado para a estimativa de constantes cinéticas. Baseia-se na *Mecânica Estatística* para calcular as constantes das reações químicas e, justamente por isso, evita a complexa

matemática da dinâmica de colisões – problemática encontrada na dinâmica molecular. Em sua formulação mais básica, a TET assume uma aproximação de quasi-equilíbrio entre os reagentes e o estado de transição (Arnaut e colab., 2007). Para uma reação bimolecular  $A + B \rightleftharpoons TS \rightarrow P$ , a velocidade de reação na formulação TET é expressa como:

$$v = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \frac{1}{\Delta s} K^{TS} [A][B] \quad (17)$$

em função do tamanho do estado de transição na coordenada de reação  $\Delta s$ , a massa  $m$  e a temperatura  $T$  do sistema, as concentrações dos reagentes  $[A]$  e  $[B]$  e a constante de pseudo-equilíbrio  $K^{TS}$ :

$$K^{TS} = \frac{Q_{TS}}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (18)$$

$K^{TS}$  é função das *funções de partição molares*  $Q$  da molécula no estado de transição e dos reagentes, bem como do fator energético  $\Delta E_0$ . As funções de partição são medidas dos estados termodinâmicos que estão acessíveis às espécies nas condições do sistema; e o fator energético é a diferença entre a energias do ponto zero (em  $T = 0K$ ) do estado de transição e dos reagentes,  $\Delta E_0 = E_{0,TS} - (E_{0,A} + E_{0,B})$ . Considerando as Equações 2 e 3, e fazendo uma fatoração da função de partição do estado de transição (vide (Arnaut et al., 2007) para mais detalhes) pode-se determinar a constante cinética  $k$  como:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{TS}}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (19)$$

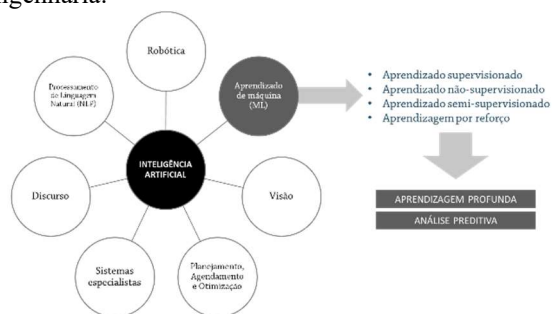
sendo  $Q^{TS}$  a *função de partição do estado de transição*, excluindo-se a função de partição translacional relacionada à coordenada de reação. As funções de partição e o fator energético são obtidos a partir de cálculos eletrônicos de frequências (Ramos et al., 2012) após a otimização da estrutura molecular dos reagentes e do estado de transição nas condições experimentais que se deseja avaliar ( $P$ ,  $T$ , solvatação). Nota-se a semelhança entre a expressão da TET e a observação experimental de Arrhenius (Eq. 16).

A equação (19) é uma formulação básica da TET. Desde sua proposição até os dias de hoje, várias alterações foram sendo propostas (Aquilanti et al., 2017). Nossos colegas da Universidade Estadual de Goiás desenvolveram um código computacional, o *Transitivity* (Machado et al., 2019), que implementa muitas dessas modificações para o estudo detalhado da cinética de reações químicas.

A TET vem sendo extensivamente aplicada na determinação de constantes cinéticas e avaliação de mecanismos de reação, tanto em fase gasosa quanto em fase líquida; particularmente nos últimos anos. Duan e colaboradores (Duan e colab., 2020), por exemplo, estudaram a reatividade do radical 1-hidroxi-peroxipentila, formado na oxidação do n-pentanol; e (Liao e colab., 2020) estudaram a oxidação atmosférica de PCBs iniciada por radicais hidroxila. Já (Bo e colab., 2020) e (Khan e colab., 2020) estudaram a degradação em fase líquida do prosulfocarb e de PFOS. Poucos trabalhos se dedicaram ao estudo de pesticidas, mas vale citar o trabalho de (Manonmani e colab., 2020), que fez um estudo teórico bem

sólido do mecanismo de degradação do Diuron. Outros autores também estudaram a degradação de pesticidas carbamados (metomil, temik e oxamil) (Sun e colab., 2015), o inseticida forato (Dang e colab., 2014), o diazinon (Zhou e colab., 2011), o triclofon (Bao e colab., 2012) e o picloram (Sanches-Neto et al., 2021).

**Aprendizado de Máquina.** A revolução dos dados vem ocorrendo de forma tão explosiva que sequer houve tempo de se estabelecer uma organização lógica do conhecimento: não há ainda consenso sobre as definições e classificações de inteligência artificial (IA), mas uma definição que gosto a coloca como “*o estudo de como conseguir que sistemas computacionais façam coisas que, por enquanto, os seres humanos ainda fazem melhor*” (Venkatasubramanian, 2019). Para fins didáticos, podemos destacar as principais vertentes dessa área de pesquisa como mostrado na Figura 5. Destas, o aprendizado de máquina (*Machine Learning*, ML) é a mais aplicada à análise de dados em Química e Engenharia.



**Figura 5.** Algumas sub-classificações da Inteligência Artificial, baseadas em aplicações finais, com foco no aprendizado de máquina (Baseado em (Atlam et al., 2019)).

O aprendizado de máquina dedica-se a responder duas perguntas-chave (Jordan e Mitchell, 2015): (i) como podemos construir sistemas computacionais que se aperfeiçoem com suas experiências? E (ii) *quais são* as leis teóricas estatísticas, computacionais e/ou informacionais que governam o processo de aprendizagem? Na prática, isso é feito pela seleção de algoritmos – conjunto de operações sistemáticas aplicadas a um conjunto de dados – que determinam como os dados analisados deverão ser interpretados (Cutler e Dickenson, 2020). A criação de um programa capaz de aprender e tratar dados com eficiência necessita de uma quantidade de dados suficientemente grande para que os algoritmos sejam capazes de reconhecer padrões.

Vários algoritmos vêm sendo explorados em áreas relevantes para o desenvolvimento de processos industriais, desde processos mais brutos como geração energética até processos mais refinados da indústria farmacêutica (Chiang et al, 2017). O uso de ML para a previsão de propriedades químicas remonta à década de 70, com o desenvolvimento de métodos quimiométricos (QSAR) para o desenvolvimento de fármacos; apenas

recentemente, com a facilidade de acesso a base de dados extensas, algoritmos de ML vêm sendo aplicados a estudos de reatividade. Singh e colaboradores (2019) desenvolveram um modelo preditivo baseado em combinações de algoritmos para o cálculo de energia livre de ativação de reações catalíticas, atingindo um erro médio de apenas 0,22 eV. Komp e Valleau (2020) reportaram o treinamento de redes neurais profundas (DNN) para a predição de constantes de reação quânticas com desvio de pouco mais de 1% com relação às taxas de reação logarítmicas. Os algoritmos de ML podem ser usados em combinação com modelagem mecanística para previsão de energias de ativação (Jorner e colab., 2021), e – devido a sua natureza computacional e estatística – podem ser aplicados para o estudo de reações mesmo a meios quimicamente complexos, como líquidos iônicos (Greaves e colab., 2021).

Na área de predição cinética de reações de interesse ambiental, o ML tem sido usado no estudo de reações atmosféricas de poluentes gasosos com radicais hidroxila e ozônio (Gupta et al., 2016), na predição de taxas de degradação fotocatalíticas de poluentes em  $\text{TiO}_2$  (Jiang et al., 2020), e de coeficientes de adsorção de pesticidas em solo (Kobayashi et al., 2020). Vários autores ainda adotam modelos de ML para a predição da persistência ambiental de contaminantes em matrizes diversas (Lunghini et al., 2020), além de estudos mais focados, como a persistência de pesticidas em frutas e vegetais (Serino et al., 2019), a análise da capacidade de plantas de assimilar contaminantes ambientais (Bagheri et al., 2019) e o estudo de fontes de poluição em lençóis freáticos (Baudron et al., 2013; Rodriguez-Galiano et al., 2014). Diversos estudos aplicam algoritmos de ML para predições de toxicidade de pesticidas em diversas classes de seres vivos (He et al., 2019; Li et al., 2017; Martin et al., 2017), minimizando assim a necessidade de ensaios experimentais.

Muitos dos modelos de ML são construídos em linguagem de programação livre, como a biblioteca scikit-learn (Pedregosa e colab., 2011), e por vezes publicados na plataforma de códigos abertos github (<https://github.com/>). Pesquisadores brasileiros da Universidade Estadual de Goiás e da Universidade de Brasília publicaram recentemente um código aberto, de acesso em nuvem e resposta imediata, para a predição baseada em ML de taxas de reação com radicais hidroxila (<http://www.pysirc.com.br/>).

## PERSISTÊNCIA FOTOQUÍMICA AMBIENTAL DOS PESTICIDAS

A persistência dos pesticidas em águas superficiais, como rios, lagos e até mesmo reservatórios de abastecimentos, pode ser determinada com base nos dados experimentais obtidos do comportamento fotoquímico. A partir deles a degradação fotoquímica dos pesticidas em condições ambientais conhecidas (pH, profundidade da lâmina d'água, irradiância solar, concentração de matéria orgânica dissolvida, concentrações de espécies inorgânicas) pode ser simulada por meio de modelos matemáticos, estimadas através de cálculos e/ou pela observação experimental para obtenção dos tempos

de meia vida, que é a forma normalmente representando para a avaliação do destino ambiental dos compostos.

O tempo de meia vida depende das constantes da hidrólise (podendo muitas vezes ser desconsiderada em função dos compostos não hidrolisarem ou ser muito lenta); da taxa de biodegradação, que depende da composição microbiana do corpo d'água; e da fotodegradação que inclui as taxas da fotólise direta e indireta. Podendo ser representado pela equação abaixo (Sinkkonen e Paasivirta, 2000):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{[(kP(\text{direta}) + kP(\text{indireta}) + kB)]} \quad (20)$$

Desse modo percebe-se como a fotodegradação é um fator chave para entendimento da persistência de poluentes em meios aquáticos naturais. Em virtude disso passa-se necessário conhecer a fotoquímica de ecossistemas naturais, pois a fotoreatividade dos pesticidas bem como de outros poluentes, pode variar amplamente em função das concentrações de espécies químicas e da irradiação solar. Softwares e modelos matemáticos vem sendo uma maneira de atingir tal objetivo (Bodrato e Vione, 2014).

Simulações matemáticas relacionadas ao destino ambiental fotoquímico de poluentes de interesse emergente vêm sendo realizadas pela comunidade científica geralmente empregando o modelo APEX (*Aqueous Photochemistry of Environmentally-Occurring Xenobiotics*), desenvolvido por pesquisadores da Universidade de Torino (Itália) (Vione, 2020) e validado para diferentes poluentes (Lastre-Acosta et al., 2018; Silva et al., 2015). Sucintamente, o modelo APEX é usado para calcular as constantes de pseudo primeira-ordem de degradação e os tempos de meia-vida de poluentes em águas superficiais, com base na composição da água (concentrações de carbono orgânico dissolvido e de diferentes espécies químicas inorgânicas, tais como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ; pH) e profundidade do corpo d'água. Os dados experimentais que se devem informar são o rendimento quântico da fotólise sob luz solar e as constantes de velocidade das reações entre os poluentes e as RPS.

## CONCLUSÃO

As reações fotoinduzidas representam uma das principais vias de degradação de compostos em água, promovidas pela radiação solar e pela ação de espécies reativas fotoinduzidas (RPS), ou seja, pela fotólise direta e indireta. Isto posto, o presente estudo enfatizou a importância de investigar e compreender o comportamento químico dos pesticidas quando presentes em corpos d'água, tendo em vista seu potencial risco para o ambiente e seres humanos.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradecimentos ao CNPq (Conselho Nacional de

Desenvolvimento Científico e Tecnológico, processo 311230/2020-2) e à FAPESP (processo 2019/24158-9).

## REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, A. F. et al. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. *Environmental Science: Processes and Impacts*, v. 18, n. 7, p. 779-787, 2016
- AL HOUSARI, F., VIONE, D., CHIRON, S., BARBATI, S. Reactive photoinduced species in estuarine waters. Characterization of hydroxyl radical, singlet oxygen and dissolved organic matter triplet state in natural oxidation processes. *Photochemical & Photobiology Science*, v. 9, p. 78-86, 2010.
- AQUILANTI, Vincenzo e COUTINHO, Nayara Dantas e CARVALHO-SILVA, Valter Henrique. *Kinetics of Low-Temperature Transitions and Reaction Rate Theory from Non-Equilibrium Distributions*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A, v. 375, p. 20160204, 2017.
- ARNAUT, Luis e FORMOSINHO, Sebastiao e BURROWS, Hugh. *Chemical Kinetics: From molecular structure to chemical reactivity*. Oxford: Elsevier, 2007.
- ATLAM, Hany F. e WALTERS, Robert J. e WILLS, Gary B. *Intelligence of things: Opportunities challenges*. 3rd Cloudification of the Internet of Things Conference, CIoT 2018, p. 1-6, 2019.
- BAGHERI, Majid e colab. *A deeper look at plant uptake of environmental contaminants using intelligent approaches*. Science of the Total Environment, v. 651, p. 561-569, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.048>>.
- BAO, Yuan e colab. *Mechanism and kinetics study on the OH-initiated oxidation of organophosphorus pesticide trichlorfon in atmosphere*. Science of the Total Environment, v. 419, p. 144-150, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.004>>.
- BAUDRON, Paul e colab. *Identifying the origin of groundwater samples in a multi-layer aquifer system with Random Forest classification*. Journal of Hydrology, v. 499, p. 303-315, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.07.009>>.
- BIONDO, E.; ZANETTI, C. Articulando a Agroecologia em rede no Vale do Taquari/RS. São Leopoldo: Oikos, 2021.
- BO, Xiaofei e colab. *Degradation of prosulfocarb by hydroxyl radicals in gas and aqueous phase: Mechanisms, kinetics and toxicity*. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 191, n. October 2019, p. 110175, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110175>>.
- BODRATO, M.; VIONE, D. APEX (Aqueous Photochemistry of Environmentally occurring Xenobiotics): a free software tool to predict the kinetics of photochemical processes in surface waters. *Environmental Science-Processes & Impacts*, v. 16, p. 732-740, 2014.
- BOMBARDI, L. M. *Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia*. São Paulo: FFLCH-USP, 296p., 2017.
- BROWN, David e CLARKE, Julian H.R. *On the determination of rate constants from equilibrium molecular dynamics simulations*. The Journal of Chemical Physics, v. 93, n. 6, p. 4117-4122, 1990.
- CARENA, L.; FABBRI, D.; PASSANANTI, M.; MINELLA, M.; PAZZI, M.; VIONE, D. The role of direct photolysis in the photodegradation of the herbicide bentazone in natural surface waters. *Chemosphere*, v. 246, p. 125705, 2020.
- CARENA, L.; MINELLA, M.; BARSOTTI, F.; BRIGANTE, M.; MILAN, M.; FERRERO, A.; BERTO, S.; MINERO, C.; VIONE, D. *Phototransformation of the Herbicide Propanil in Paddy Field Water*. Environmental Science & Technology, n.51, v.5, p. 2695-2704. 2017.
- CARNEIRO, F. F. et al. (Org.). *Dossiê Abrasco: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde*. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015.
- CARVALHO, D. P. Sorção e lixiviação da atrazina e de nutrientes em latossolo adubado com dejetos de suíno. *Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos)*. Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2013.
- CHIANG, Leo e LU, Bo e CASTILLO, Ivan. *Big data analytics in chemical engineering*. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, v. 8, p. 63-85, 2017.

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

CUTLER, Josh e DICKENSON, Matt. *Introduction to Machine Learning with Python*. [S.l: s.n.], 2020.

DANG, Juan e colab. **Mechanism for OH-initiated atmospheric oxidation of the organophosphorus insecticide phorate**. *Structural Chemistry*, v. 25, n. 1, p. 275-284, 2014.

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

DELL'ARCIPIRETE, M. L.; SOLER, J. M.; SANTOS-JUANES, L.; MARTIRE, D. O.;

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

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

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

DUAN, Yaozong e colab. **Oxidation kinetics of n-pentanol: A theoretical study of the reactivity of the 1-hydroxy-1-peroxypropyl radical**. *Combustion and Flame*, v. 219, p. 20-32, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.05.014>>.

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

FILIPE, Hugo A.L. e colab. **Quantitative Assessment of Methods Used to Obtain Rate Constants from Molecular Dynamics Simulations - Translocation of Cholesterol across Lipid Bilayers**. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 14, n. 7, p. 3840-3848, 2018.

FRENKEL, Daan. *Understanding Molecular Simulation*. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2002.

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

GONÇALVES, Rene F.B. e IHA, Koshun e ROCCO, José A.F.F. **Reactive molecular dynamics simulation and chemical kinetic evaluation of combustion of triethylaluminum (TEA)**. *Química Nova*, v. 41, n. 5, p. 507-511, 2018.

GREAVES, Tamar L. e colab. **Machine learning approaches to understand and predict rate constants for organic processes in mixtures containing ionic liquids**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 23, n. 4, p. 2742-2752, 2021.

GUPTA, Shikha e colab. **Modeling the reactivities of hydroxyl radical and ozone towards atmospheric organic chemicals using quantitative structure-reactivity relationship approaches**. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 14, p. 14034-14046, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-6527-2>>.

HE, Lujue e colab. **Insights into pesticide toxicity against aquatic organism: QSTR models on Daphnia Magna**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 173, n. January, p. 285-292, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.014>>.

HELZ, G. R.; ZEPP, R. G.; GROSBY, D. G. *Aquatic and surface photochemistry*. 2ª edição. Lewis publisher, Boca Raton, 2000.

IBAMA. Relatórios de comercialização de agrotóxicos.2019. Disponível em: <[https://www.ibama.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=594&Itemid=54](https://www.ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594&Itemid=54)>. Acesso em: 30 jan. 2021.

JIANG, Cuiying e colab. **Carbon fiber synthesis from pitch: Insights from ReaxFF based molecular dynamics simulations**. *Carbon*, v. 176, p. 569-579, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.151>>.

JIANG, Zhuoying e colab. **A generalized predictive model for TiO<sub>2</sub>-Catalyzed photo-degradation rate constants of water contaminants through artificial neural network**. *Environmental Research*, v. 187, n. May, p. 109697, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109697>>.

JORDAN, M I e MITCHELL, T. M. **Machine learning: Trends, perspectives, and prospects**. v. 349, n. 6245, 2015.

JORNER, Kjell e colab. **Machine learning meets mechanistic modelling for accurate prediction of experimental activation energies**. *Chemical Science*, v. 12, n. 3, p. 1163-1175, 2021.

KHAN, M. Yasir e SO, Sui e DA SILVA, Gabriel. **Decomposition kinetics of perfluorinated sulfonic acids**. *Chemosphere*, v. 238, 2020.

KNIGHT, Chris e LINDBERG, Gerrick E. e VOTH, Gregory A. **Multiscale reactive molecular dynamics**. *Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 22, p. 1-11, 2012.

KOBAYASHI, Yoshiyuki e UCHIDA, Takumi e YOSHIDA, Kenichi. **Prediction of Soil Adsorption Coefficient in Pesticides Using Physicochemical Properties and Molecular Descriptors by Machine Learning Models**. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 39, n. 7, p. 1451-1459, 2020.

KOMP, Evan e VALLEAU, Stéphanie. **Machine Learning Quantum Reaction Rate Constants**. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 124, n. 41, p. 8607-8613, 2020.

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

LI, Fuxing e colab. **In silico prediction of pesticide aquatic toxicity with chemical category approaches**. *Toxicology Research*, v. 6, n. 6, p. 831-842, 2017.

LIAO, Zhihong e ZENG, Min e WANG, Liming. **Atmospheric oxidation mechsism of polychlorinated biphenyls (PCBs) initiated by OH radicals**. *Chemosphere*, v. 240, p. 124756, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124756>>.

LUNGHINI, F. e colab. **Publicly available QSPR models for environmental media persistence**. *SAR and QSAR in Environmental Research*, v. 31, n. 7, p. 493-510, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/1062936X.2020.1776387>>.

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

MACHADO, Hugo G e colab. **“Transitivity”: A Code for Computing Kinetic and Related Parameters in Chemical Transformations and Transport Phenomena**. *Molecules*, v. 24, n. 19, p. 3478, 2019.

MANONMANI, Gunasekaran e SANDHIYA, Lakshmanan e SENTHILKUMAR, Kittusamy. **Mechanism and kinetics of diuron oxidation by hydroxyl radical addition reaction**. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020.

MARTIN, Todd M e colab. **Prediction of pesticide acute chemical toxicity using two-dimensional chemical descriptors and target species classification**. *SAR QSAR Environmental Research*, v. 28, p. 525, 2017.

MAPA (2020) Informações técnicas. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>>. Acesso em: 29 jun. 2020.

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

MONTICELLI, Luca e TIELEMAN, D. Peter. **Force fields for classical molecular dynamics**. *Methods in Molecular Biology*, v. 924, p. 197-213, 2013.

MCNEILL, K.; CANONICA, S. Triplet state dissolved organic matter in aquatic photochemistry: reaction mechanisms, substrate scope, and photophysical properties. *Environment Science: Processes Impacts*, v. 18, p. 1381 - 1399, 2016.

- MELO, R. F. de; BRITO, L. T. de L.; GIONGO, V.; ANGELOTTI, F.; MIGUEL, A. A. Pesticidas e seus impactos no ambiente. Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro. **Petrolina: Embrapa Semiárido**, cap. 4, p. 101-136, 2010.
- MENEZES, C. T. **Método para priorização de ações de vigilância da presença de agrotóxicos em águas superficiais: um estudo de caso**. Belo Horizonte, Dissertação – Programa de pós graduação em Saneamento, Meio ambiente e recursos hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- MIRANDA, J. M. G.; GONZÁLEZ, C. G.; BRAVO, E. J. B.; CHÁVEZ, G. M.; BECERRIL, E. L.; RODRÍGUEZ, R. V. Occurrence of emerging contaminants in environmental surface waters and their analytical methodology – a review. **Water Supply**, v. 19, n. 7, p. 1871-1883, 2019.
- MONTAGNER, C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M. A.; PESCARA, I. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 3, p. 614-632, 2019.
- MONTEIRO, R. T. R.; SILVA, G. H.; MESSIAS, T. G.; QUEIROZ, S. C. N.; ASSALIN, M. R.; CASSOLI, D. R.; ALVEZ, C. H. R.; FERREIRA, A. C.; BRAISE, C. Chemical and ecotoxicological assessments of water samples before and after being processed by a Water Treatment Plant. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n. 1, p. 6-18, 2014.
- NASCIMENTE, L.; MELNYK, A. A química dos pesticidas no meio ambiente e na saúde. **Revista Manguia Acadêmico**, v. 1, n. 1, p. 54- 61, 2016.
- NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 69-79, 2009.
- OLIVEIRA, N. O.; MOI, G. P.; ATANAKA-SANTOS, M.; SILVA, A. M. C.; PIGNATI, W. A. Malformações congênitas em municípios de grande utilização de agrotóxico em Mato Grosso, Brasil. **Ciência e Saúde Coletiva**, v.19, p. 4123-4130, 2014.
- OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts**. Wiley-VCH, 2003.
- PARIZI, M. P. S., et al. Environmental photochemical fate and UVC degradation of sodium levothyroxine in aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-11, 2018.
- PARSONS, S. (Ed.) **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2005.
- PEDREGOSA, F. e colab. **Scikit-learn: Machine Learning in Python**. Journal of Machine Learning Research, v. 12, p. 2825–2830, 2011.
- PERES, F.; MOREIRA, J.C.; DUBOIS, G.S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. In: PRESES, F.; MOREIRA, J. **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, v. 21, n.1, p. 21-41, 2003.
- RAMOS, B. e FARAH, J. P. S. e TEIXEIRA, A. C.S.C. Estimating reaction constants by ab initio molecular modeling: A study on the oxidation of phenol to catechol and hydroquinone in advanced oxidation processes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 1, p. 113–120, 2012.
- REMUCAL, C. T. The role of indirect photochemical degradation in the environmental fate of pesticides: a review. **Environmental Science: Processes Impacts**, v. 16, p. 628-653, 2014.
- ROCHA, A. A.; MONTEIRO, S. H.; ANDRADE, G. C. R. M.; VILCA, F. Z.; TORNISIELO, V. L. Monitoring of pesticide residues in surface and subsurface water, sediments, and fish in center-pivot irrigation areas. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 11, p. 2269-2278, 2015.
- RODRIGUEZ-GALIANO, Victor e colab. **Predictive modeling of groundwater nitrate pollution using Random Forest and multisource variables related to intrinsic and specific vulnerability: A case study in an agricultural setting (Southern Spain)**. Science of the Total Environment, v. 476-477, p. 189–206, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.001>>.
- RUBBO, J. P.; ZINI, L. B. Avaliação dos controles de agrotóxicos na água para consumo humano dos sistemas de abastecimento de água do Rio Grande do Sul em 2016. **Boletim da Saúde**, Porto Alegre, v. 26, n. 1, p. 17-27, 2017.
- SANCHES-NETO, Flávio O. e colab. **Aqueous picloram degradation by hydroxyl radicals: Unveiling mechanism, kinetics, and ecotoxicity through experimental and theoretical approaches**. Chemosphere, v. 278, 2021.
- SANTOS-JUANES, L.; SANZ, A. A.; VICENTE, R.; AMANT, A. M.; FURLONG, J. P.; MARTIRE, D. O.; GONZALEZ, M. C. Reactivity of hydroxyl radicals with neonicotinoid insecticides: mechanism and changes in toxicity. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 8, p. 1016-1023, 2009.
- SCHWARZENBACH, R. P. **Environmental Organic Chemistry**. Segunda edição. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
- SENFTLE, Thomas P. e colab. **The ReaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions**. npj Computational Materials, v. 2, n. September 2015, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>>.
- SENGUL, Mert Y. e RANDALL, Clive A. e VAN DUIN, Adri C.T. **ReaxFF Molecular Dynamics Study on the Influence of Temperature on Adsorption, Desorption, and Decomposition at the Acetic Acid/Water/ZnO(1010) Interface Enabling Cold Sintering**. ACS Applied Materials and Interfaces, v. 10, n. 43, p. 37717–37724, 2018.
- SENNERT, Daniel. On the Action, Passion and Mixture of Elements. Thirteen Books of Natural Philosophy. London: Peter Cole Printer and Book-seller, 1665. p. 156.
- SERINO, Takeshi e colab. **Chemoinformatics Approach for Estimating Recovery Rates of Pesticides in Fruits and Vegetables**. Journal of Computer Aided Chemistry, v. 20, p. 92–103, 2019.
- SHEMER, H.; SHARPLESS, C. M.; ELOVITZ, M. S.; LINDEN, K. G. Relative rate constants of contaminant candidate list pesticides with hydroxyl radicals. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 4460-4466, 2006.
- SILVA, M. P.; MOSTAFA, S.; MCKAY, G.; ROSARIO-ORTIZ, F. L.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photochemical fate of amicarbazone in aqueous media: laboratory measurement and simulations. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 8, p. 730-740, 2015.
- SINGH, Aayush R. e colab. **Predicting Chemical Reaction Barriers with a Machine Learning Model**. Catalysis Letters, v. 149, n. 9, p. 2347–2354, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10562-019-02705-x>>.
- SINKKONEN, S.; PAASIVIRTA, J. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. **Chemosphere**, v. 40, p. 943-949. 2000.
- SPOSITO, J. C. V., MONTAGNER, C. C., CASADO, M., NAVARRO-MARTÍN, L., JUT SOLÓRZANO, J. C., PIÑA, B., & GRISOLIA, A. B. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, v. 209, p. 696-704, 2018.
- SUN, Shengmin e ZHANG, Kun e ZHANG, Hui. **Theoretical study on the degradation mechanism of carbamate pesticides with OH radicals**. Theoretical Chemistry Accounts, v. 134, n. 3, 2015.
- VENKATASUBRAMANIAN, Venkat. **The promise of artificial intelligence in chemical engineering: Is it here, finally?** AIChE Journal, v. 65, n. 2, p. 466–478, 2019.
- 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. A test of the potentialities of the APEX software (Aqueous Photochemistry of Environmentally occurring Xenobiotics). Modelling the photochemical persistence of the herbicide cycloxydim in surface waters, based on literature kinetic data. **Chemosphere**, v. 99, p. 272-275, 2014.
- VIONE, D. A Critical View of the Application of the APEX Software (Aqueous Photochemistry of Environmentally-Occurring Xenobiotics) to Predict Photoreaction Kinetics in Surface Freshwaters. **Molecules**, v. 25, n. 1, p. 9, 2020.
- ZHOU, Qin e colab. **Mechanism and kinetic properties for OH-initiated atmospheric degradation of the organophosphorus pesticide diazinon**. Atmospheric Environment, v. 45, n. 18, p. 3141–3148, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.064>>.