

CAPÍTULO 28

PERSISTÊNCIA FOTOQUÍMICA AMBIENTAL DE PESTICIDAS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS: UMA ABORDAGEM HÍBRIDA EXPERIMENTAL- COMPUTACIONAL

Carolina Mendes Rocha¹
Arlen Mabel Lastre-Acosta²
Bruno Ramos³
Isadora Luiza Climaco Cunha⁴
Antonio Carlos Silva Costa Teixeira⁵

¹Mestranda em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, e-mail: carolinamr@usp.br, ID Lattes: 2334815207284041.

²Pesquisadora do Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, e-mail: arlenlastre@gmail.com, ID Lattes: 5647666321325132.

³Pesquisador do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, e-mail: bruno.ramos@usp.br, ID Lattes: 12345678910111215.

⁴Doutoranda em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, e-mail: isadoracunha@usp.br, ID Lattes: 0384845192757658.

⁵Professor do Departamento de Engenharia, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, e-mail: acscteix@usp.br, ID Lattes: 0487846437293173.

PERSISTÊNCIA FOTOQUÍMICA AMBIENTAL DE PESTICIDAS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS: UMA ABORDAGEM HÍBRIDA EXPERIMENTAL-COMPUTACIONAL

RESUMO

Os pesticidas são considerados poluentes de preocupação emergente. 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 intermediárias reativas (radicais hidroxila, HO^\bullet ; oxigênio singlete, ${}^1\text{O}_2$; e estados excitados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida, ${}^3\text{CDOM}^*$) têm papel fundamental na persistência de poluentes em águas naturais. Dessa forma, esta revisão da literatura busca contribuir para o entendimento da persistência fotoquímica ambiental desses poluentes. A revisão foi estruturada em quatro seções: pesticidas; degradação fotoquímica de poluentes orgânicos; determinação de constantes cinéticas das reações entre pesticidas e espécies intermediárias reativas; e persistência fotoquímica dos pesticidas.

Palavras-chave: Pesticidas. Fotodegradação. Espécies Intermediárias Reativas. Águas Superficiais. Persistência Fotoquímica Ambiental.

ENVIRONMENTAL PHOTOCHEMICAL PERSISTENCE OF PESTICIDES IN SURFACE WATER: AN EXPERIMENTAL-COMPUTATIONAL HYBRID APPROACH

ABSTRACT

Pesticides are considered pollutants of emerging concern. When released into water bodies, they can cause adverse effects to human health and the environment, even in residual concentrations. Photochemical degradation promoted by solar radiation and the action of reactive intermediate species (hydroxyl radicals, HO^\bullet ; singlet oxygen, ${}^1\text{O}_2$; and the triplet excited states of chromophoric dissolved organic matter, ${}^3\text{CDOM}^*$) play a fundamental role in the persistence of pollutants in natural waters. In this context, this literature review seeks to contribute to the understanding of the persistence of environmental photochemistry of these pollutants. The review was structured in four sections: pesticides; photochemical degradation of organic pollutants; determination of the kinetic constants of the reactions between pesticides and reactive intermediate species; and photochemical persistence of pesticides.

Key-words: Pesticides. Photodegradation. Reactive Photo-Induced Species. Surface Water. Environmental Photochemical Persistent.

1. 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).

Em relação à 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). Muitos 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 sua interação com os compostos encontrados no ambiente aquático (Parizi et al., 2018). 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, esta revisão tem como objetivo descrever a persistência dos pesticidas em águas superficiais por meio do entendimento de sua degradação fotoquímica.

2. PESTICIDAS

2.1. Vias de entrada e ocorrência de pesticidas no meio ambiente

Concentrações residuais de pesticidas vêm 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 possui tecnologias necessárias para a remoção dos mesmos. Essa situação é agravada, muitas vezes, pelo descumprimento às normas de segurança para manipulação e aplicação (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 (Melo et al., 2010; Dores e Freire, 1999;). O carreamento de pesticidas em solo ocorre por escoamento superficial, em razão do excesso de água de chuva não absorvida, que escoa sobre sua superfície, carregando resíduos de pesticidas para regiões mais baixas, tais como lençóis freáticos (Dores e Freire, 1999).

Com relação à frequência de pesticidas no ambiente, essa se relaciona ao relevo e ao 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). Além disso, os resíduos de embalagens descartadas de forma irregular e/ou deixadas de forma incorreta em aterros e lixões podem contaminar os solos pela ação da chuva, podendo ser carreados para águas superficiais e subterrâneas (Carneiro et al., 2015).

2.2. Ocorrência de pesticidas em águas superficiais no Brasil

A presença de pesticidas em águas naturais no Brasil vem sendo descrita em diferentes estudos, alguns dos quais estão compilados na Tabela 1.

Tabela 1: Ocorrência de pesticidas em águas fluviais no Brasil.

Matriz	Faixa de concentração	Referência
Água de abastecimento (Corsan) Venâncio Aires-RS	Atrazina: 4,95 µg L ⁻¹	Rubbo e Zini (2017)
Rio Pardo-SP	Ametrina: 0,21-0,27 µg L ⁻¹	Machado et al. (2016)
Bacia do Tijunqueiro-GO	Imidacloprido: 107-123 ng L ⁻¹	Rocha et al. (2015)
Rio Cocó-CE	Cipermetrina: 6,7-38 ng L ⁻¹	Duavi et al. (2015)

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 efeitos em áreas distantes daquelas em que os pesticidas 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 desreguladoras endócrinas (Biondo e Zanetti, 2021).

3. DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE POLUENTES ORGÂNICOS

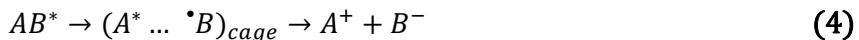
3.1. Degradação fotoquímica ambiental de pesticidas em águas superficiais

A persistência de compostos no meio ambiente depende, entre outros fatores, da cinética de transformação oriunda de processo bióticos e abióticos (hidrólise, fotólise, 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 em sua degradação, conhecida como fotólise direta. Podem ocorrer também pela fotólise indireta, segundo a qual espécies químicas presentes em águas naturais são precursoras de outras 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 por um 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 (Parsons, 2004; Oppenländer, 2003). As Equações 1-4 mostram o conjunto de reações químicas envolvendo o estado excitado de um composto genérico AB:



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 (*solvente cage*). Reações de oxidação/redução podem ocorrer quando os radicais escapam do invólucro de solvente e, com isso, há 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 emissão solar, ou seja, essa via só é importante para compostos que absorvem luz no espectro solar ($\lambda > 290$ 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).

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

3.2. Reação entre os pesticidas e as espécies intermediárias reativas (HO^\bullet , ${}^1\text{O}_2$ e ${}^3\text{CDOM}^*$)

A fotodegradação de contaminantes, como já mencionado anteriormente, também pode ocorrer pela reação com espécies reativas (RPS), como radicais hidroxila (HO^\bullet), oxigênio singlete (${}^1\text{O}_2$) e estados excitados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida (${}^3\text{CDOM}^*$). Essas espécies são geradas pela absorção de luz por espécies químicas presentes em corpos d'água, como a matéria orgânica dissolvida cromofórica (CDOM) e espécies iônicas, 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 (Gadelha,

2005).

O radical hidroxila (HO^\bullet) ($E_0 = 2,80 \text{ V EPH}$) (Oppenländer, 2003) é considerado a espécie reativa com maior capacidade oxidante, é formado principalmente pela fotólise de nitrito e nitrato, 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 $10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ (Dell'Arciprete et al., 2009). Com relação ao rendimento quântico da formação de radicais HO^\bullet , a partir da irradiação de íons nitrato o valor fica em torno de $9,2 \times 10^{-3} \text{ mol Einstein}^{-1}$ para comprimentos de onda acima de 290 nm. Já pela irradiação de nitrito, esse valor fica em torno de $0,025$ - $0,07 \text{ mol Einstein}^{-1}$ 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 radicais HO^\bullet formados 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 radicais HO^\bullet ainda não é completamente conhecido, contudo, sabe-se que pode envolver oxidação da água por estados excitados triplete da CDOM.

Por sua vez, o oxigênio singlete (${}^1\text{O}_2$) é formado majoritariamente pela transferência de energia entre estados excitados triplete da matéria orgânica e o oxigênio (${}^3\text{O}_2$). Devido a isso, as concentrações no estado estacionário próximas à superfície dos corpos d'água são proporcionais à concentração de CDOM, com valores de ordem de 10^{-14} a $10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ (Schwarzenbach et al., 2003).

Estados excitados triplete da matéria orgânica cromofórica (${}^3\text{CDOM}^*$) são formados a partir da absorção de luz pela matéria orgânica cromofórica dissolvida. Tais espécies têm capacidade de oxidar contaminantes no meio aquático, reagindo com O_2 dissolvido, por meio de mecanismos de transferência de energia ou transferência de elétrons, sendo essa a principal fonte de desativação da ${}^3\text{CDOM}^*$ (Lester et al., 2013; Schwarzenbach et al., 2003).

Igualmente às outras espécies reativas, a concentração de ${}^3\text{CDOM}^*$ depende da concentração de matéria orgânica presente na matriz aquosa, considerando o balanço entre a sua taxa de formação e taxa de consumo por processos naturais. Dessa forma, as concentrações no estado estacionário são da ordem de 10^{-14} a $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ (Mcneill e Canonica, 2016).

4. DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES CINÉTICAS ENTRE PESTICIDAS E ESPÉCIES INTERMEDIARIAS REATIVAS (HO^\bullet , ${}^1\text{O}_2$ E ${}^3\text{CDOM}^*$)

A degradação fotoquímica de pesticidas em solução sintética e/ou águas superficiais em condições ambientalmente relevantes vem sendo alvo de alguns estudos. 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 singlete (${}^1\text{O}_2$) e estados excitados triplete da matéria orgânica cromofórica dissolvida (${}^3\text{CDOM}^*$) podem ser determinadas por diferentes métodos, descritos nos tópicos a seguir.

4.1. Competição cinética

As taxas de fotólise indireta no ambiente aquático podem ser estimadas a partir da determinação das constantes cinéticas das reações entre os pesticidas e as espécies reativas (RPS). 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 as RPS, em condições idênticas ao sistema experimental, é conhecida) (Shemer et al., 2006). Os experimentos de fotodegradação podem ser realizados com o auxílio de fontes radiantes que emitem radiação em comprimentos de onda superiores a 290 nm e, principalmente, com o emprego 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 RPS de interesse e o pesticida pode ser calculada por:

$$k_{\text{pest},\text{RPS}} = \frac{(k_{\text{pest(obs)}} - k_{\text{pest(fot.dir)}})}{(k_{\text{ref(obs)}} - k_{\text{ref(fot.dir)}})} \times k_{\text{ref,RPS}} \quad (6)$$

Em que $k_{\text{pest},\text{RPS}}$ é a constante da taxa de reação entre o pesticida e a RPS em particular (HO^\bullet , ${}^1\text{O}_2$ ou ${}^3\text{CDOM}^*$); $k_{\text{pest(obs)}}$ é a constante da taxa de degradação do pesticida, medida experimentalmente; $k_{\text{ref(obs)}}$ é a constante da taxa de remoção do composto de referência, medida experimentalmente; $k_{\text{ref,RPS}}$ é a constante da taxa de reação entre as RPS e o composto de referência, cujo valor é conhecido. As principais fontes geradoras das RPS são o peróxido de hidrogênio para os radicais hidroxila;

azul de metileno ou alaranjado de metila para o oxigênio singlete; e antraquinona-2-sulfonato (AQ2S) ou benzoilbenzóico (CBBP) para o estado triplete da matéria orgânica. A Tabela 2 apresenta alguns valores de constantes de segunda ordem das reações entre pesticidas e espécies reativas.

Tabela 2: Constantes cinéticas de segunda ordem das reações entre pesticidas com RPS e rendimentos quânticos de fotólise direta.

Composto	k_{p, HO_\bullet} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{p,102}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{p,3\text{CDOM}^*}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Φ (mol Einstein ⁻¹)	Referência
Herbicida					
Propanil	$(7,0 \pm 0,5) \times 10^9$	$(7,1 \pm 1,8) \times 10^4$	$(4,6 \pm 0,4) \times 10^9$	$0,16 \pm 0,03$	Carena et al. (2017)
Atrazina	$(2,7 \pm 0,3) \times 10^9$	4×10^4	$(1,43 \pm 0,07) \times 10^9$	$(1,58 \pm 0,19) \times 10^{-2}$	Marchetti et al. 2013
Bentazon	$5,7 \times 10^9$	$3,1 \times 10^7$	$9,7 \times 10^8$	$4,4 \times 10^{-4}$	Carena et al. (2020)
Inseticida					
Imidacloprido	-	$(5,5 \pm 0,5) \times 10^6$	$(4,8 \pm 1) \times 10^7$	-	Dell'Arciprete et al. (2010)
Tiacloprido	-	$(3,9 \pm 1) \times 10^7$	$(1,5 \pm 1) \times 10^8$	-	
Carbaril	$(14,8 \pm 0,64) \times 10^9$	$(2,98 \pm 0,10)$	-	-	Derbalah et al. (2020)

4.2. 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 a persistência fotoquímica ambiental de poluentes de interesse em águas superficiais. Nestes casos, é possível lançar mão de ferramentas computacionais para predição das constantes desejadas.

Atualmente, estimativas computacionais de constantes cinéticas podem ser obtidas por três rotas principais, apresentadas brevemente a seguir.

Dinâmica Molecular. As reações químicas são descritas, de maneira clássica, como resultado 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 resolvem-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_i); 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 diversos potenciais de interação – foram desenvolvidos, com base em sistemas ou aplicações específicas. Monticelli e Tieleman (2013) trazem um excelente resumo sobre os fundamentos dos 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 et al., 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 et al., 2016), com estudos descritos na literatura de cinéticas de adsorção e decomposição (Sengul et al., 2018), de velocidade e composição de combustão (Gonçalves et al., 2018) e de síntese (Jian et al., 2021).

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

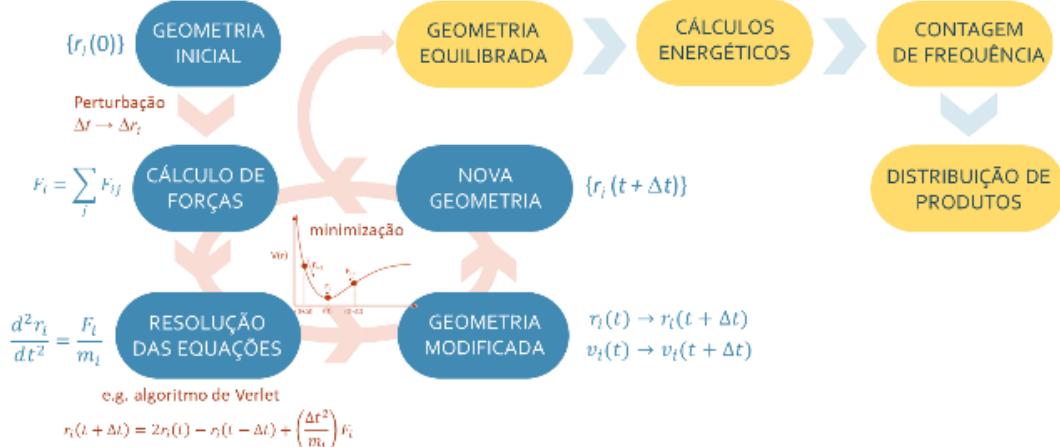
$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (7)$$

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*, σ_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 1 ilustra um algoritmo típico de dinâmica molecular.

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 confiáveis (Filipe et al., 2018; Jian et al., 2021).

Operacionalmente, são utilizados *softwares* de simulação molecular para execução dos cálculos.

Figura 1: Algoritmo típico de dinâmica molecular para simulação de reações químicas.



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 quase-equilíbrio entre os reagentes e o estado de transição (Arnaut et al., 2007). Para uma reação bimolecular $A + B \rightleftharpoons TS \rightarrow P$, a velocidade de reação na formulação TET é expressa como:

$$\nu = \sqrt{\frac{k_b T}{2\pi m}} \frac{1}{\Delta s} K^{TS}[A][B] \quad (8)$$

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

$$K^{TS} = \frac{Q_{TS}}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (9)$$

K^{TS} é função das *funções de partição molares* Q da molécula no estado de transição e dos reagentes, bem como do fator energético ΔE_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 $T=0$ K) do estado de transição e dos reagentes, $\Delta E_0 = E_{0,TS} - (E_{0,A} + E_{0,B})$. Considerando as Equações 8 e 9, e fazendo uma fatoração da função de partição do estado de transição (cf. Arnaut et al., 2007) para mais detalhes) pode-se determinar a

constante cinética k como:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{TS}}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (10)$$

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. 7).

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 et al. (2020), por exemplo, estudaram a reatividade do radical 1-hidroxi-peroxipentila, formado na oxidação do *n*-pentanol, enquanto Liao et al. (2020) estudaram a oxidação atmosférica de PCBs iniciada por radicais hidroxila. Já Bo et al. (2020) e Khan et al. (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 et al. (2020), em que se fez um sólido estudo teórico do mecanismo de degradação do diuron. Outros autores também estudaram a degradação de pesticidas carbamados (metomil, temik e oxamil) (Sun et al., 2015), além do inseticida forato (Dang et al., 2014), diazinon (Zhou et al., 2011), triclorfon (Bao et al., 2012) e picloram (Sanches-Neto et al., 2021).

Aprendizado de Máquina. O aprendizado de máquina (*machine learning*, ML) 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). 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 1970, com o emprego de métodos quimiométricos (QSAR) para o desenvolvimento de fármacos; apenas recentemente, com a facilidade de acesso a bases de dados extensas, algoritmos de ML vêm sendo aplicados a estudos de reatividade. Singh et al. (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 e V. Komp e Valleau (2020) relataram o treinamento de redes neurais profundas (DNN) para a predição de constantes de reação moleculares 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 et al., 2021), e – devido a sua natureza computacional e estatística – podem ser aplicados para o estudo de reações mesmo em meios quimicamente complexos, como líquidos iônicos (Greaves et al., 2021).

Na área de predição cinética de reações de interesse ambiental, os métodos de ML têm sido usados no estudo de reações atmosféricas de poluentes gasosos com radicais hidroxila e ozônio (Gupta et al., 2016), na predição de taxas de degradação photocatalíticas de poluentes em TiO₂ (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 (Rodriguez-Galiano et al., 2014; Baudron et al., 2013). Diversos estudos aplicam algoritmos de ML para previsões 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. 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/>).

5. PERSISTÊNCIA FOTOQUÍMICA AMBIENTAL DOS PESTICIDAS

A persistência fotoquímica de pesticidas em águas superficiais, como rios, lagos

e reservatórios de abastecimento, pode ser avaliada com base nos dados experimentais obtidos do comportamento fotoquímico desses poluentes. A partir desses dados, 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 cinéticos.

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) e validado para diferentes poluentes (Vione, 2020). 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 NO_3^- , NO_2^- , HCO_3^- e 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 (HO^\bullet , ${}^1\text{O}_2$, 3CDOM*). O modelo considera a energia solar chegando à superfície da Terra em um dia ensolarado no verão, correspondendo a 10 horas contínuas de irradiação a 22 W m^{-2} de irradiância. Mais detalhes do modelo são encontrados no trabalho mais recente de Vione (2020).

A persistência fotoquímica de pesticidas também tem sido simulada por meio do modelo APEX. Carena et al. (2020) avaliaram a degradação do herbicida bentazon, utilizando as características de lagos da região de Peidmont, na Itália. Os autores verificaram que a fotólise direta desempenha o papel principal na fotodegradação do pesticida, cujo tempo de meia-vida foi estimado entre 5-15 dias, dependendo da profundidade (1,5-3 m). Por sua vez, Silva et al. (2015) estimaram os tempos de meia-vida para outro herbicida, a amicarbacona (AMZ), considerado o intervalo de valores das concentrações de nitrito, nitrato e CDOM normalmente encontrados em corpo d'água do Brasil. Os autores verificaram que a degradação da AMZ é favorecida em corpos d'água rasos e em baixas concentrações de CDOM, com tempo de meia-vida variando entre 1 dia até 2 meses.

6. CONCLUSÕES

As reações fotoinduzidas representam uma das principais vias de degradação de compostos em água, promovidas pela radiação solar e pela ação de espécies reativas foto-induzidas (RPS), ou seja, pela fotólise direta e indireta. Posto isto, neste capítulo buscou-se enfatizar 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. Nesse contexto, discutiram-se os fundamentos de métodos experimentais e teórico-computacionais para predição de constantes cinéticas de reações responsáveis pela degradação de pesticidas que, em conjunto, constituem abordagens importantes e complementares para compreensão da persistência desses poluentes em águas superficiais.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores expressam seus agradecimentos ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, processo 311230/2020-2) e à FAPESP (processo 2019/24158-9).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, A.F.; RIBEIRO, J.S.; KUMMROW, F.; NOGUEIRA, A.J.A.; MONTAGNER, C. C.; UMBUZEIRO, G. A. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 8,779-787, 2016
- ARNAUT, Luis e FORMOSINHO, Sebastiao e BURROWS, Hugh. *Chemical Kinetics: From molecular structure to chemical reactivity*. Oxford: Elsevier, 2007. <http://dx.doi.org/10.1039/c6em00268d>.
- BAGHERI, M.; AL-JABERY, K.; WUNSCH, D.C.; BURKEN, J.G. A deeper look at plant uptake of environmental contaminants using intelligent approaches. *Science of the Total Environment*, 651, 561–569, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.048>.
- BAO, Y.; ZHANG, C.; YANG, W.; HU, J.; SUN, X. Mechanism and kinetics study on the OH-initiated oxidation of organophosphorus pesticide trichlorfon in atmosphere. *Science of the Total Environment*, 419:144–150, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.004>.
- BAUDRON, P.; ALONSO-SARRÍA, F.; GARCÍA-ARÓSTEGUI, J.L.; CÁNOVAS-GARCÍA, F.; MARTÍNES-VICENTE, D.; MORENO-BROTÓNS, J. Identifying the origin of groundwater samples in a multi-layer aquifer system with Random Forest classification. *Journal of Hydrology*, 499, 303–315, 2013. <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, X.; SUN, J.; MEI, Q.; WEI, B.; AN, Z.; HAN, D.; LI, Z.; XIE, J.; ZHAN, J.; HE, M. Degradation of prosulfocarb by hydroxyl radicals in gas and aqueous phase: Mechanisms, kinetics and toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 191:110175, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110175>.
- BROWN, David e CLARKE, Julian H.R. On the determination of rate constants from equilibrium molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 93, 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*, 246:125705, 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*, 51:5, 2695–2704. 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05053>.
- CARNEIRO, F.F.; AUGUSTO, L. G. S.; RIGOTTO, R. M.; FRIEDRICH, K.; BÚRIGO, A. C. (Org.). *Dossiê Abrasco: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde*. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015.
- CHIANG, L.; LU, B.; CASTILLO, I. Big data analytics in chemical engineering. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 8, 63–85, 2017. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060816-101555>.
- CUTLER, J. e DICKENSON, M. *Introduction to Machine Learning with Python*. [S.l: s.n.], 2020.
- DANG, J.; DING, L.; SUN, X.; ZHANG, Q.; WANG, W. Mechanism for OH-initiated atmospheric oxidation of the organophosphorus insecticide phorate. *Structural Chemistry*, 25:1, p. 275–284, 2014.
- DELL'ARCIPRETE, M. L.; SOLER, J. M.; JUANES, L. S.; ARQUES, A.; MARTIRE, D. O.; FURLONG, J. P.; GONZALES, M. C. Reactivity of neonicotinoid insecticides with carbonate radicals. *Water Research*, 46:11, 3479-3489, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.051>.
- DELL'ARCIPRETE, M. L.; SANTOS-JUANES, L.; ARQES, 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*, 151, 137-142, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.020>.
- DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 18:12, 1296-1301, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n12p1296-1301>.
- 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*, 244, 125464, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125464>.
- 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*, 9, 1-18, 2019. <http://dx.doi.org/10.5380/pes.v9i0.39598>.
- DUAN, Y. MONGE-PALACIOS, M.; GRAJALES-GONZALEZ, E.; HAN, D.; MOLLER, K.H.; KJAERGAARD, H. G.; SARATHY, S. M. Oxidation kinetics of n-pentanol: A theoretical study of the reactivity of the 1-hydroxy-1-peroxypentyl radical. *Combustion and Flame*, 219, 20–32, 2020.

- [https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.05.014.](https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.05.014)
- DUAVI, W.C.; GAMA; A.F.; MORAIS, P.C.V.; OLIVEIRA, A.H.B.; NASCIMENTO, R.F.; CAVALCANTE, R.M. Contaminação de ambientes aquáticos por “agrotóxicos urbanos”: O caso dos rios Cocó e Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil. *Química Nova*, 38:5, 622-630, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150055>.
- FILIPE, H.A.L.; JAVANAINEN, M.; SALVADOR, A.; GALVÃO, A. L.; VATTULAINEN, I.; LOURA, L. M.S.; MORENO, M.J. 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*, 14: 7, 3840–3848, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00150>.
- FRENKEL, D. *Understanding Molecular Simulation*. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2002.
- GANDELHA, 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*, 57, 2005.
- GONÇALVES, R.F.B.; IHA, K. ROCCO, J.A.F.F. Reactive molecular dynamics simulation and chemical kinetic evaluation of combustion of triethylaluminium (TEA). *Química Nova*, 41:5. 507–511, 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170200>.
- GREAVES, T.L.; MCHALE, K.S.S.; BURKART-RADKE, R. F.; HARPER, J.; LE, T.C. Machine learning approaches to understand and predict rate constants for organic processes in mixtures containing ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23:4, 2742–2752, 2021. <http://dx.doi.org/10.1039/d0cp04227g>
- GUPTA, S.; BASANT, N.; MOHAN, D.; SINGH, K.P. Modeling the reactivities of hydroxyl radical and ozone towards atmospheric organic chemicals using quantitative structure-reactivity relationship approaches. *Environmental Science and Pollution Research*, 23:14, 14034–14046, 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-6527-2>.
- HE, L.; XIAO, K.; ZHOU, C.; LI, G.; YANG, H. LI, Z.; CHENG, J. Insights into pesticide toxicity against aquatic organism: QSTR models on *Daphnia Magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 173, 285–292, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.014>.
- HELZ, G. R.; ZEPP, R G.; GROSBY, D. G. *Aquatic and surface photochemistry*. 2^a 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>. Acesso em: 30 jan. 2021.
- JIAN, C.; ADAMS, J.J.; GROSSMAN, J.C.; FERRALIS, N. Carbon fiber synthesis from pitch: Insights from ReaxFF based molecular dynamics simulations. *Carbon*, 176, 569–579, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.151>.
- JIANG, Z.; HU, J.; ZHANG, X.; ZHAO, Y.; XUNDONG, F.; ZHONG, S.; ZHANG, H.; YU, X. A generalized predictive model for TiO₂-Catalyzed photo-degradation rate constants of water contaminants through artificial neural network. *Environmental Research*, 187, 109697, 2020. <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, K.; BRINCK, T.; NORRBY, P.; BUTTAR, D. Machine learning meets mechanistic modelling for accurate prediction of experimental activation energies. *Chemical Science*, 12:3, 1163–1175, 2021. <https://doi.org/10.1039/DOSC04896H>.
- KHAN, M. Y. SO, S.; DA SILVA, G. Decomposition kinetics of perfluorinated sulfonic acids. *Chemosphere*, 238, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124615>.
- KNIGHT, C.; LINDBERG, G.E.; VOTH, G.A. Multiscale reactive molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 137:22, 1–11, 2012. <https://doi.org/10.1063/1.4743958>.
- KOBAYASHI, Y.; UCHIDA, T.; YOSHIDA, K. Prediction of Soil Adsorption Coefficient in Pesticides Using Physicochemical Properties and Molecular Descriptors by Machine Learning Models. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39: 7, 1451–1459, 2020. <https://doi.org/10.1002/etc.4724>.
- KOMP, E. VALLEAU, S. Machine Learning Quantum Reaction Rate Constants. *Journal of Physical Chemistry A*, 124: 41, 8607–8613, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c05992>.
- 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*, 47, 11726–11733, 2013. <https://doi.org/10.1021/es402879x>.
- LI, F.; FAN, D.; WANG, H.; YANG, H.; LI, W.; TANG, Y.; LIU, G. In silico prediction of pesticide aquatic toxicity with chemical category approaches. *Toxicology Research*, 6:6, 831–842, 2017. <https://doi.org/10.1039/C4TX00174E>.
- LIAO, Z.; ZENG, M.; WANG, L. Atmospheric oxidation mechanism of polychlorinated biphenyls (PCBs) initiated by OH radicals. *Chemosphere*, 240, 124756, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124756>.
- LUNGHINI, F.; MARCOU, G.; AZAM, P.; ENRICI, M.H.; MIERT, E.V.; VARNEK, A. Publicly available QSPR models for environmental media persistence. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 31:7, 493–510, 2020. <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. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.046>.
- MANONMANI, G.; SANDHIYA, L.; SENTHILKUMAR, K. Mechanism and kinetics of diuron oxidation by hydroxyl radical addition reaction. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 12080–12095, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07806-4>.
- MARTIN, T.M.; LILAVOIS, C.R.; BARRON, M.G. Prediction of pesticide acute chemical toxicity using two-dimensional chemical descriptors and target species classification. *SAR QSAR Environmental Research*, 28, 525, 2017. <https://doi.org/10.1080/1062936X.2017.1343204>.
- 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*, 47, 6211-6222, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.038>.

- MONTICELLI, L.; TIELEMAN, D. P. Force fields for classical molecular dynamics. *Methods in Molecular Biology*, 924, 197–213, 2013. https://doi.org/10.1007/978-1-62703-017-5_8
- MCNEILL, K.; CANONICA, S. Triplet state dissolved organic matter in aquatic photochemistry: reaction mechanisms, substrate scope, and photophysical properties. *Environment Science: Processes Impacts*, 18:11, 1381 - 1399, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6EM00408C>.
- 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, 101-136, 2010.
- MIRANDA, J. M. G.; GONZÁLEZ, C. G.; BRAVO, E. J. B.; CHÁVEZ, G. M.; BECERRIL, E. L.; RODRÍGUEZ, R. V. Occurrence of emerging contaminants in environmental surface waters and their analytical methodology – a review. *Water Supply*, 19:7, 1871-1883, 2019. <https://doi.org/10.2166/ws.2019.087>.
- 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*, 30:3, 614-632, 2019. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180232>.
- 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*, 9:1, 6-18, 2014. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1292>.
- 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*, 19, 4123-4130, 2014. <https://doi.org/10.1590/1413-812320141910.08512014>.
- OPPENLÄNDER, T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VCH, 2003.
- PARIZI, M.P.S.; LASTRE-ACOSTA, A. M.; ISHIKI, H.M.; ROSSI, R.C.; MAFRA, R.C.; TEIXEIRA, A.C.S.C. Environmental photochemical fate and UVC degradation of sodium levothyroxine in aqueous medium. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 4393-44403, 2018. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-2907-0>.
- PARSONS, S. (Ed.) Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. London: IWA Publishing, 2005.
- PEDREGOSA, F.; VAROQUAUX, G.; GRAMFORT, A.; MICHEL, V.; THIRION, B. Scikit-learn: Machine Learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*, 12, 2825–2830, 2011.
- 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*, 29:1, 113–120, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322012000100013>.
- REMUCAL, C. T. The role of indirect photochemical degradation in the environmental fate of pesticides: a review. *Environmental Science: Processes Impacts*, 16, 628-653, 2014.

- [http://dx.doi.org/10.1039/c3em00549f.](http://dx.doi.org/10.1039/c3em00549f)
- 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*, 26:11, 2269-2278, 2015. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150215>.
- RODRIGUEZ-GALIANO, V.; MENDES, M.P.; GARCIA-SOLDADO, M.J.; CHICA-OLMO, M.; RIBEIRO, L. 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*, 476-477, 189-206, 2014. <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, 26:1, 17-27, 2017.
- SANCHES-NETO, F.; RAMOS, B.; LASTRE-ACOSTA, A.M.; TEIXEIRA, A.C.S.C. Aqueous picloram degradation by hydroxyl radicals: Unveiling mechanism, kinetics, and ecotoxicity through experimental and theoretical approaches. *Chemosphere*, 278, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130401>.
- 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*, 8, 1016-1023, 2009. <https://doi.org/10.1039/b900960d>.
- SCHWARZENBACH, R. P. *Environmental Organic Chemistry*. Segunda edição. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
- SENFTLE, T.P.; HONG, S.; ISLAM, M.M.; KYLASA, S.B.; ZHENG, Y.; SHIN, Y.K.; JUNKERMEIER, C.; ENGEL-HERBERT, R.; JANIK, M.J.; AKTULGA, H.M.; VERSTRAELEN, A.G.; DUIN, A.C.T. The ReaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, 2, 2016. <http://dx.doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>.
- SENGUL, M.Y.; RANDALL, C.A.; VAN DUIN, 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*, 10: 43, 37717-37724, 2018. <http://dx.doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>
- SERINO, T.; TAKIGAWA, Y.; NAKUMURA, S.; HUANG, M.; ONO, N.; ALTAF-UI-AMIN, KANAYA, S. Chemoinformatics Approach for Estimating Recovery Rates of Pesticides in Fruits and Vegetables. *Journal of Computer Aided Chemistry*, 20, 92-103, 2019. <https://doi.org/10.2751/jcac.20.92>.
- 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*, 40, 4460-4466, 2006. <https://doi.org/10.1021/es0602602>.
- 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*, 32:8, 730-740, 2015. <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0127>

- SINGH, A.R.; ROHR, B.A.; GAUTHIER, J.A.; NORSHOV, J.K. Predicting Chemical Reaction Barriers with a Machine Learning Model. *Catalysis Letters*, 149: 9, 2347–2354, 2019.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10562-019-02705-x>.
- 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*, 209, 696-704, 2018.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.046>
- SUN, S.; ZHANG, K.; ZHANG, H. Theoretical study on the degradation mechanism of carbamate pesticides with OH radicals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 134:3, 2015.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00214-015-1626-6>.
- VENKATASUBRAMANIAN, V. The promise of artificial intelligence in chemical engineering: Is it here, finally? *AIChE Journal*, 65:2, 466–478, 2019. <https://doi.org/10.1002/aic.16489>.
- 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*, 25:1, 9, 2020. <https://doi.org/10.3390/molecules25010009>.
- 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*, 90:3-6, 260-275, 2010. <https://doi.org/10.1080/03067310902894218>.
- ZHOU, Q.; SUN, X.; GAO, R.; HU, J. Mechanism and kinetic properties for OH-initiated atmospheric degradation of the organophosphorus pesticide diazinon. *Atmospheric Environment*, 45:18, 3141–3148, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.064>.