

Claudia Pereira

**ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO DO PESTICIDA
CLORPIRIFÓS**

Florianópolis/SC
2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Claudia Pereira

**ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO DO PESTICIDA
CLORPIRIFÓS**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Faruk Nome

Co-orientadora: Prof^ª Dr^ª. Haidi D. Fiedler

Florianópolis/SC
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca
Universitária da UFSC.

Pereira, Claudia

Estudo de fotodegradação do pesticida clorpirifós /

Claudia Pereira ; orientador, Faruk José Nome Aguilera ; coorientadora, Haidi Dálida Lentz Fiedler. - Florianópolis, SC, 2014.

81 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. fotodegradação. 3. triéster de fosfato. 4. pesticidas. 5. fotólise por flash. I. Nome Aguilera, Faruk José. II. Lentz Fiedler, Haidi Dálida. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Dedico à minha mãe Terezinha, ao meu pai Pedro, aos meus irmãos:
Artur e Cristiane e ao meu amor Guilherme.

AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço ao Prof. Faruk e à Profa. Haidi pela oportunidade de trabalhar no grupo de pesquisa. Agradeço pela orientação, pelo apoio, pela confiança estabelecida e pela amizade.

Aos meus pais, Pedro e Terezinha pelo amor incondicional e apoio em todos os momentos da minha vida.

Ao meu irmão Artur e à minha irmã Cristiane, por estarem sempre me incentivando e ajudando.

Agradeço ao meu marido Guilherme, sempre presente, pelo amor, apoio e paciência, sem você nada disso seria possível.

Às pessoas especiais do grupo LACFI, que sempre se prontificaram a ajudar em qualquer situação, em especial, Alex Molina e Elder Corrêa que considero grandes amigos. Agradeço também ao Muhammad Idrees e Jorge A. Pedro por termos compartilhado experiências, pela amizade e pela grande ajuda na rotina de laboratório.

Agradeço de forma especial aos colegas e amigos:

Juliana Dreyer, Eduardo H. Wanderlind, Guilherme Formigueri e Suelen Buratto e Alexandra Lindner por estarem sempre ao meu lado e pela amizade, por tornarem os dias cansativos mais divertidos.

Agradeço em especial à Alexandra Lindner, uma amiga muito especial, por ter auxiliado de maneira excepcional com sugestões e correções para o trabalho, pela sua disponibilidade e importante participação na discussão dos resultados e pelo grande auxílio com as análises, além da companhia que certamente tornou os dias mais fáceis.

Ao Tiago Pacheco e ao Cebime, responsável pelas análises de espectrometria de massas.

Aos amigos especiais de cada dia, Laís Sottili, Janh Rodrigues, Antonio Joussef e Alana Carolina.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, INCT-catálise e FAPESC, ao Departamento de Química da UFSC com um agradecimento especial à Graça e ao Jadir da Secretaria de Pós- Graduação, pelo empenho, dedicação, disposição, pelo trabalho sério que faz toda a diferença, e também pela amizade.

Aos membros da banca: Prof. Dr. Santiago Francisco Yunes, Prof^ª Dr^ª. Maria Da Graça Nascimento e Prof. Dr.Marçal José Rodrigues Pires que se dispuseram a contribuir e avaliar o trabalho.

" Se enxerguei mais longe, foi porque estava sobre os ombros de gigantes." (Isaac Newton).

" A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu tamanho original." (Albert Einstein).

RESUMO

A indústria química, em particular, é considerada pela sociedade em geral, como um dos maiores contaminantes do planeta. As consequências ambientais da expansão do uso de produtos químicos sintéticos, principalmente aqueles cuja toxicidade pode afetar a saúde humana, tais como os pesticidas, trazem um apelo para o desenvolvimento de técnicas que atuam na quebra da ligação entre fósforo e oxigênio, devido às características de estabilidade química de tais ligações. Estas ligações estão presentes em grande parte dos mais utilizados pesticidas na atualidade, como o clorpirifós, da classe dos organofosforados. A proposta deste trabalho enfoca a utilização da Fotólise por Flash, no estudo da quebra de ligações da molécula do pesticida clorpirifós por fotólise induzida a *laser*. Foram realizados os experimentos em soluções aquosa, etanólica e propanólica. A utilização dos diferentes solventes tem como finalidade estudar a quebra das ligações na presença de diferentes nucleófilos para verificar o efeito desses na fotodegradação e no mecanismo da reação. A degradação do clorpirifós em solução etanólica, foi monitorada espectrofotometricamente e, dessa forma, conseguiu-se determinar que com 4 pulsos de laser em 266 nm, com duração de 4 ns e potência de 65 mJ é detectada a destruição parcial do pesticida. A partir de 100 pulsos é detectada a formação de uma nova espécie que absorve em comprimento de onda superior ao do reagente de partida e com fórmula química $C_{15}H_{26}NO_6PS$. Em solução propanólica, o pesticida mostrou comportamento semelhante, formando outras espécies na fragmentação e a espécie $C_{28}H_{44}N_2O_7$, após 100 pulsos de laser. Na presença de água, notou-se a formação de uma espécie que absorve no mesmo comprimento de onda com uma absorvância mais elevada que atribuiu-se a formação de um isômero. Em soluções alcoólicas sem a presença de luz o pesticida não sofre degradação na escala de tempo estudada. A espécie transiente tem um tempo de vida maior em água, seguido de propanol e por último em solução etanólica. Os estudos mostraram que a fotodegradação induzida a *laser* degrada efetivamente os triésteres de fosfato, quebrando a ligação fosfato de forma eficiente.

Palavras-chave: fotodegradação, clorpirifós, organofosforado, flash fotólise.

ABSTRACT

The chemical industry, in particular, is considered by society in general as one of the most contaminants of the planet. The environmental consequences of expanding the use of synthetic chemicals, especially those whose toxicity can affect the human health, such as pesticides, brings an appeal to the development of techniques focused in breaking the bond between phosphorus and oxygen due to the characteristics of chemical stability of these bonds. Such bonds are present in most pesticides used today, as in chlorpyrifos, within the class of organophosphates. The purpose of this work focuses on the use of flash photolysis for the study of the cleavage of the pesticide chlorpyrifos molecule induced by laser photolysis. Experiments were performed in aqueous, ethanolic and propanolic solutions. The use of different solvents aims to study the breaking of bonds in the presence of different nucleophiles to determine the effect of these on the photodegradation and the reaction mechanism. Degradation of chlorpyrifos in ethanolic solution was monitored spectrophotometrically and thus we were able to determine that with 4 Nd:YAG laser pulses at 266 nm (4th harmonic) of 4 ns and 65 mJ power each one, partial destruction of the pesticide is detected. With 100 pulses the formation of a new species that absorbs at longer wavelength than the starting reagent and has chemical formula $C_{28}H_{44}N_2O_7$ is detected. In propanolic solution, the pesticide showed similar behavior, forming other fragmentation species and also $C_{28}H_{44}N_2O_7$ species after 100 laser pulses. In the presence of water, it was observed the formation of a species that absorbs in the same wavelength than for chlorpyrifos, but with a higher absorbance attributed to the formation of an isomer. In the alcoholic solutions and absence of light, it was not observed degradation of the pesticide in the studied timescales. The transient species shows longer lifetime in water, followed by propanol and ethanol. Studies have shown that the laser induced photodegradation effectively degrades phosphate triesters, through the breaking of the phosphate bond (P-O).

Keywords: photodegradation, chlorpyrifos, organophosphorus, flash photolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmulas estruturais de inseticidas organofosforados.	27
Figura 2. Classes de ésteres de fosfato.	28
Figura 3. Agentes do tipo G e V usados como armas químicas.	28
Figura 4. Estruturas e nomenclatura comercial dos principais agrotóxicos.	29
Figura 5. Estrutura Molecular do Clorpirifós.	30
Figura 6. Diagrama de energia de Perrin Jablonski.	35
.....	37
Figura 7. Ilustração do equipamento <i>Laser Flash Photolysis</i> (LFP). a.) Esquema de um equipamento de fotólise por flash espectroscópico onde: C, compartimento da amostra; fp, lâmpada de flash fotolítica; fa, lâmpada de flash analítica; Cp e Ca, capacitores de alta voltagem; t, fenda centelhador; d, detector de luz; D.	37
Figura 8. Exemplo de cinética de formação e decaimento obtido por fotólise por flash ou <i>Laser Flash Photolysis</i> (LFP).	38
Figura 9. Espectro eletrônico do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de etanol.	43
Figura 10. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de etanol na ausência de luz.	44
Figura 11. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de etanol da amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts.	45
Figura 12. Espectro eletromagnético UV-Vis selecionadas com um filtro de $\lambda < 320$ nm.	45
Figura 13. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de etanol com a amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts e com um filtro para cortar a luz com $\lambda < 320$ nm.	46
Figura 14. Espectro de absorção do transiente no tempo em solução de etanol, em 266 nm, com pulso de 4 ns de duração e intensidade de 65 mJ. (A) Antes de 200 pulsos de laser e (B) após 200 pulsos de laser. ..	47
Figura 15. Espectro de absorção do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) resolvido no tempo em solução de etanol em 266 nm, com pulsos de 4 ns de duração e intensidade de 65 mJ.	48
Figura 16. Espectro de emissão de fluorescência do clorpirifós ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução de etanol e $\lambda_{exc} = 290$ nm. Experimento realizado com uma voltagem da fotomultiplicadora de 540 volts, e com fendas de emissão e de excitação de 10 nm e 10 nm, respectivamente.	49

Figura 17. Espectros de massas do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de etanol. (A) clorpirifós sem pulsos de laser; (B) após 4 pulsos; (C) após 20 pulsos; (D) após 40 pulsos; (E) após 100 pulsos; (F) após 200 pulsos e (G) após 300 pulsos.....	51
Figura 18. Possíveis produtos identificados a partir da análise de espectrometria de massas para a fotólise do clorpirifós em etanol.	51
Figura 19. Espectro eletrônico do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de n-propanol.	53
Figura 20. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de n-propanol na ausência de luz.	54
Figura 21. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de n-propanol da amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts.	55
Figura 22. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de n- propanol com a amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts e com um filtro para cortar a luz com $\lambda < 320$ nm.	56
Figura 23. Espectro de absorção do transiente no tempo em n-propanol, em 266 nm, com pulso de 4 ns de duração e intensidade de 65 mJ. (A) Antes de 200 pulsos de laser e (B) após 200 pulsos de laser.	57
Figura 24. Espectro de absorção do clorpirifós (1×10^{-4}) resolvido no tempo em solução de n-propanol em 266 nm, com pulsos de 4 ns de duração e intensidade de 65 mJ.....	58
Figura 25. Espectro de emissão de fluorescência do clorpirifós ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução de propanol e etanol com $\lambda_{exc} = 290$ nm. Experimento realizado com uma voltagem da fotomultiplicadora de 540 volts, e com fendas de emissão e de excitação de 10 nm e 10 nm respectivamente.....	59
Figura 26. Espectros de massas do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de n- propanol (A) clorpirifós sem pulsos de laser; (B) após 4 pulsos; (C) após 40 pulsos; (D) após 100 pulsos; (E) após 200 pulsos e (F) após 300 pulsos.	61
Figura 27. Possíveis produtos identificados a partir da análise de espectrometria de Massas para a fotólise do clorpirifós em n-propanol.....	62
Figura 28. Espectro eletrônico do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L), em função do tempo, em solução aquosa, após irradiação com o laser.	64
Figura 29. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-3} mol/L), em função do tempo, em solução aquosa na ausência de luz.....	65

Figura 30. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução aquosa, para uma amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts.....	66
Figura 31. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução aquosa com a amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts e com um filtro para cortar a luz com $\lambda < 320$ nm.....	67
Figura 32. Espectro de absorção do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) resolvido no tempo em solução aquosa em 266 nm, com pulsos de 4 ns de duração e intensidade de 65 mJ.....	68
Figura 33. Espectro de emissão de fluorescência do clorpirifós ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução aquosa com $\lambda_{exc} = 290$ nm. Experimento realizado com uma voltagem da fotomultiplicadora de 540 volts, e com fendas de emissão e de excitação de 10 nm e 10 nm respectivamente.....	69
Figura 35. Possíveis produtos identificados a partir da análise de espectrometria de Massas para a fotólise do clorpirifós em água.	71

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Proposta simplificada para a degradação fotolítica do clorpirifós em etanol.....	52
Esquema 2. Proposta simplificada para a degradação fotolítica do Clorpirifós em n-propanol.....	63
Esquema 3. Proposta simplificada para a degradação fotolítica do Clorpirifós em solução aquosa.....	72

SUMÁRIO

JUSTIFICATIVAS	23
1. INTRODUÇÃO	25
1.1. Os pesticidas e o meio ambiente.....	25
1.2. Pesticidas organofosforados	26
1.3. Ésteres de fosfato.....	28
1.4. Clorpirifós	30
1.5. Fotoquímica.....	33
1.6. Espectrometria de Fotólise por flash	36
2. OBJETIVOS	39
2.1. Objetivo Geral	39
2.2. Objetivos Específicos	39
3.MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1. Materiais e Reagentes.....	40
3.2. Instrumentação	40
3.2.1. Espectrofotometria UV-Vis	40
3.2.2. Espectrofotometria de fotólise a laser	40
3.2.3. Espectrometria de Massas	41
3.2.4. Espectrofotometria de fluorescência em estado estacionário	41
3.2.5. Sistema desionizador de água	41
3.3.1. Preparação da solução de clorpirifós 0,0001 M.....	41
3.3.2. Análise por UV-Vis	42
3.3.3. Acompanhamento de Transientes	42
3.3.4. Determinação das medidas de Fluorescência.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1. Reações do clorpirifós em etanol.....	43
4.1.1. Espectroscopia Eletrônica UV-Vis.....	43
4.1.2. Degradação do clorpirifós na ausência de luz.....	44
4.1.3. Degradação do clorpirifós sob irradiação contínua.....	44
4.1.4. Degradação do clorpirifós sob irradiação contínua utilizando um filtro de 320 nm	45

4.1.5. Fotólise por flash	46
4.1.6. Fluorescência molecular	48
4.1.7. Espectrometria de massas	49
4.2. Clorpirifós em propanol	52
4.2.1. Espectroscopia eletrônica UV-Vis	52
4.2.2. Degradação do clorpirifós na ausência de luz.....	53
4.2.3. Degradação do clorpirifós sob irradiação contínua.....	54
4.2.4. Degradação do clorpirifós sob irradiação contínua utilizando um filtro de 320 nm	55
4.2.5. Fotólise por flash	56
4.2.6. Fluorescência molecular	58
4.2.7. Espectrometria de Massas.....	59
4.3. Clorpirifós em Água.....	63
4.3.1. Espectroscopia Eletrônica UV-Vis	63
4.3.2. Degradação do clorpirifós na ausência de luz.....	64
4.3.3. Degradação do Clorpirifós sob irradiação contínua.....	65
4.3.4. Degradação do Clorpirifós sob irradiação contínua utilizando um filtro de 320 nm	66
4.3.5. Fotólise por flash	67
4.3.6. Fluorescência molecular	68
4.3.7. Espectrometria de Massas.....	69
5.CONCLUSÕES	73
6.REFERÊNCIAS.....	75

JUSTIFICATIVAS

A decomposição eficiente de compostos organofosforados representa um desafio de longa data,^{1,2} já que os mesmos são amplamente utilizados em diferentes processos industriais e atividades humanas que geram efluentes tóxicos. Os triésteres de fosfato não apresentam funções biológicas conhecidas em nenhuma espécie. Entretanto, alguns deles, são extremamente tóxicos, utilizados como agrotóxicos e inseticidas, obviamente sendo danosos ao meio ambiente devido à toxicidade e persistência.^{1,2}

Uma ação recorrente é a clivagem desses compostos a fim de torná-los menos tóxicos. Com base nesses fatos e visto que um dos pesticidas mais utilizados na agricultura é o clorpirifós, no presente trabalho analisa-se a utilização da fotólise para degradar este composto e/ou transformá-lo em outros compostos de menor toxicidade.

Os processos fotoquímicos e fotocatalíticos têm amplo potencial para tratamento de água contaminada, já que permitem converter os pesticidas em substâncias com menor ou nenhuma toxicidade.¹

Assim, é necessário compreender a química do processo de degradação e do produto final, afim de assegurar que não produza intermediários tóxicos ou mais tóxicos que o pesticida de interesse.

1. INTRODUÇÃO

Os pesticidas são substâncias que podem matar diretamente um organismo indesejável ou controlá-lo de alguma maneira, por exemplo, interferindo em seu processo reprodutivo. Os pesticidas químicos têm a propriedade comum de bloquear um processo metabólico vital dos organismos para os quais são tóxicos. De fato, a capacidade atual dos países produzirem e colherem alimentos em áreas relativamente pequenas tem sido possível graças ao uso dos pesticidas. Atualmente, seu maior emprego ocorre nas plantações de algodão, enquanto que o dos herbicidas se dá nas plantações de milho e soja. Na maioria das residências, encontra-se pelo menos um pesticida sintético, como os eliminadores de ervas para o gramado ou o jardim, os controladores de algas ou algicidas, para piscinas, os talcos antipulgas para animais de estimação, e os aerossóis para matar insetos.¹

Os pesticidas sintéticos constituem um problema, devido ao seu impacto potencial sobre a saúde humana em virtude da ingestão de alimentos contaminados com esses produtos químicos. Cerca da metade dos alimentos consumidos nos Estados Unidos contém níveis mensuráveis de, no mínimo, um tipo de pesticida. Por essa razão, muitos deles foram banidos ou tiveram seu uso limitado.^{1,2}

1.1. Os pesticidas e o meio ambiente

Poucas regiões do planeta possuem reservas de água potável abundantes e mais de um bilhão de habitantes não tem acesso à água potável. A poluição das águas naturais por contaminantes tanto biológicos como químicos é um problema de âmbito mundial; poucas áreas povoadas, seja em países desenvolvidos ou não desenvolvidos, não sofrem de uma ou outra forma de poluição.²

Em geral, os processos de tratamento convencionais de efluentes industriais com baixa concentração de substâncias orgânicas são economicamente inviáveis. Assim, por exemplo, a eliminação de contaminantes por absorção em carvão ativado até então eficaz, exige lavagens e recuperação contínua ou incineração do carvão, simplesmente transferindo o contaminante de uma fase para outra.³

Nesse contexto, os processos fotoquímicos têm um potencial significativo para novos processos de tratamento de água e efluentes nas

zonas de concentração industrial. A tecnologia fotoquímica atualmente disponível permite a conversão de contaminantes orgânicos com uma alta variedade de estruturas químicas em substâncias que são menos tóxicas ou mais facilmente biodegradáveis. Em casos favoráveis, é possível provocar a total decomposição da constituição da parte orgânica do contaminante, o que se denomina “mineralização total” (oxidação completa a dióxido de carbono e água, mais os sais inorgânicos de todos os heteroátomos distintos do oxigênio).²

1.2. Pesticidas organofosforados

Os pesticidas organofosforados são não-persistentes e, nesse aspecto, representam um avanço sobre os organoclorados. Contudo, eles apresentam um efeito tóxico mais agudo para seres humanos e outros mamíferos do que os organoclorados. Muitos organofosforados apresentam um grave perigo para a saúde daqueles que os aplicam e para qualquer pessoa que possa entrar em contato com os mesmos. A exposição a esses produtos por inalação, ingestão oral ou absorção através da pele, pode resultar em intoxicação. Os organofosforados concentram-se nos tecidos gordurosos, entretanto, se decompõem em dias ou semanas, sendo por esse motivo raramente encontrados nas cadeias alimentares.¹

Os pesticidas organofosforados contêm, sem exceção, um átomo de fósforo pentavalente ao qual estão conectados:

- ✓ um átomo de oxigênio ou enxofre, unido ao átomo de fósforo mediante uma dupla ligação;
- ✓ dois grupos metóxi (-OCH₃) ou etoxi (-OCH₂CH₃) unidos ao átomo de fósforo por uma ligação simples;
- ✓ um grupo alquílico de cadeia longa e mais complexa, conectado ao átomo de fósforo, usualmente através de um átomo de oxigênio ou enxofre mediante uma ligação simples.

As três subclasses principais de organofosforados estão representadas na Figura 1. Aquelas que contêm um grupo P=S convertem-se no interior do inseto nas moléculas correspondentes com um grupo P=O, que são mais tóxicas; porém, têm menor estabilidade e menor capacidade de penetração. Estes organofosforados decompõem-se com relativa rapidez no meio ambiente, visto que o oxigênio do ar altera as ligações P=S convertendo-as em P=O e as moléculas de água podem adicionar-se com o conseqüente rompimento das ligações P-O,

dando lugar finalmente a substâncias atóxicas como ácido fosfórico, $O=P(OH)_3$, seus íons e alcoóis.¹

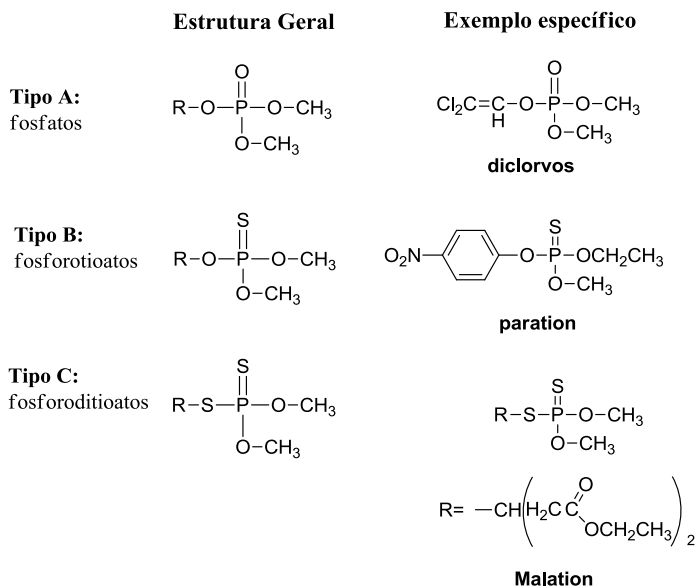


Figura 1. Fórmulas estruturais de inseticidas organofosforados.

Os organofosforados são tóxicos para insetos, pois inibem enzimas do sistema nervoso. Os organofosforados interrompem a comunicação entre neurônios que é intermediada pela acetilcolina. Essa transmissão não pode operar adequadamente a menos que a molécula de acetilcolina seja destruída após ter executado sua função. Os organofosforados ligam-se seletivamente às enzimas que destroem a acetilcolina, o que resulta na acumulação da mesma e conseqüente colapso da comunicação entre neurônios. A molécula de inseticida, então, interrompe a comunicação entre as células nervosas, o que é essencial para a coordenação dos processos vitais dos organismos, provocando assim a morte (em nível molecular, é o átomo de fósforo do organofosforado que liga-se à enzima, formando uma ligação estável durante horas).¹

1.3. Ésteres de fosfato

Os ésteres de fosfato subdividem-se em três classes: monoésteres, diésteres e triésteres, conforme as substituições dos grupos hidroxila no ácido fosfórico (Figura 2).

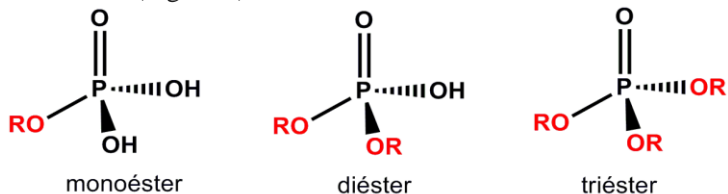


Figura 2. Classes de ésteres de fosfato.

A importância química de cada uma das classes está relacionada com a reatividade, a ocorrência natural e as funções que exercem em sistemas biológicos. Os monoésteres e diésteres ocorrem naturalmente e estão ligados a inúmeros processos biológicos.⁴⁻⁵ Os triésteres de fosfato e derivados são aqueles utilizados como pesticidas e, nesta introdução, o enfoque é essencialmente nesse tipo de compostos. A Figura 3 apresenta o nome usual e as estruturas de alguns triésteres de ação tóxica utilizados como armas químicas.

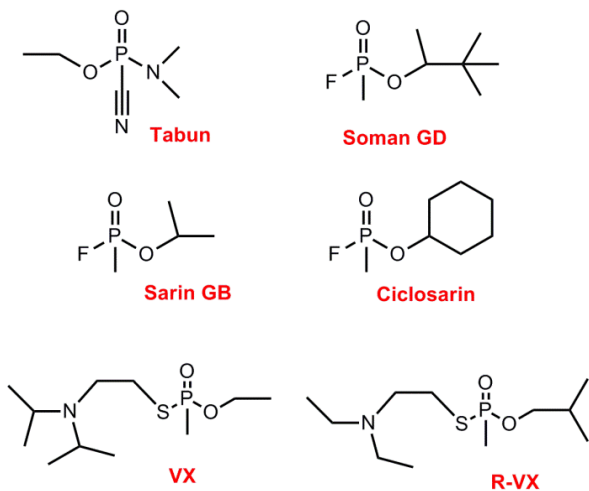


Figura 3. Agentes do tipo G e V usados como armas químicas.

Triésteres de fosfato tóxicos foram desenvolvidos de forma secreta na Alemanha entre 1930 e 1950 (veja Figura 3). Estes agentes neurotóxicos, do tipo G (Germantype),²⁰ incluem o tabun (1936), o sarin (1938), o soman (1944) e o ciclosarin (1948). Na Grã-Bretanha no início da década de 1950 surgiu o primeiro composto da classe VX (Venomous-type), o etil *S*-diisopropilaminoetil metil fosfotioato.⁶ A ação do composto organofosforado tóxico está relacionada com sua persistência no ambiente. A persistência se refere à resistência às reações de hidrólise e à baixa volatilidade. Nesse quesito, os agentes V são bastante persistentes, enquanto os do tipo G não o são.⁷ Em 29 de abril de 1997 entrou em vigor o tratado da Convenção Internacional Mundial sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Armazenamento e Uso de Armas Químicas.⁷ Esse tratado visa a total destruição e detoxificação das armas,⁸ bem como o desenvolvimento de métodos apropriados para a detecção⁹, degradação¹⁰ e detoxificação das substâncias nocivas para o ambiente.

O uso de agrotóxicos como inseticidas e herbicidas de triésteres de fosfato trouxe sérios agravantes para o ambiente, a saúde e a vida.¹¹ As estruturas e a nomenclatura de alguns agrotóxicos estão representadas na Figura 4.

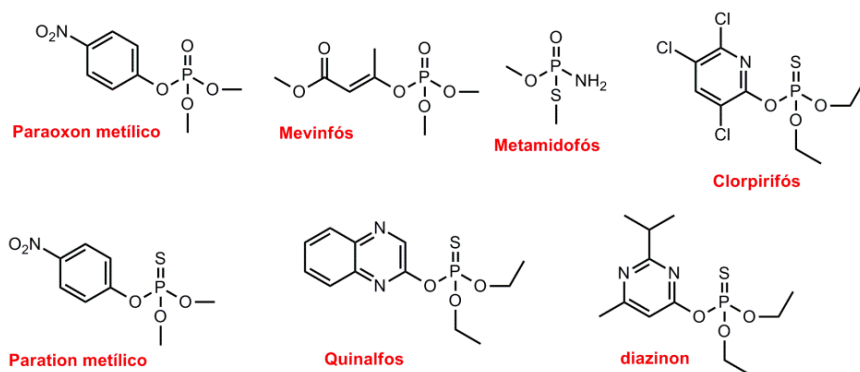


Figura 4. Estruturas e nomenclatura comercial dos principais agrotóxicos.

As vias pelas quais os ésteres de fosfato sofrem degradação são de interesse químico, tanto pela óptica de se compreender os mecanismos, como pela importância de se obter produtos de menor toxicidade. Os

processos de hidrólise espontânea têm recebido especial atenção e muitos estão bem reportados na literatura. Entretanto, o desenvolvimento de estratégias para fotólise, com a finalidade de quebrar ligações em ésteres de fosfato em um tempo reduzido, dada a rapidez do processo, estão sempre trazendo novas descobertas e contribuições. Uma técnica que permite o estudo de mecanismos de reações por fotólise é conhecida como Laser flash fotólise, onde a utilização de um laser para excitação da amostra dá à técnica a especificidade de excitação em comprimento de onda único e tempo de resolução de nanossegundos.¹²

1.4. Clorpirifós

O clorpirifós é um dos agrotóxicos mais utilizados atualmente. É um pesticida clorado, organofosforado (OP) do tipo inseticida, acaricida e nematocida, tendo sua estrutura molecular mostrada na Figura 5. No ambiente, a ligação tiofosforil (P=S) pode ser facilmente oxidada para a forma oxon (P=O), que é potencialmente mais tóxica.

Clorpirifós é o nome comum para o composto químico O,O-dietil-O-(3,5,6-tricloro-2-piridinil-) fosforotioato. O clorpirifós é um sólido branco cristalino,^{13,14} tem um odor semelhante ao aroma dos compostos de enxofre encontrados no ovo podre, cebolas e alho.^{14,15}

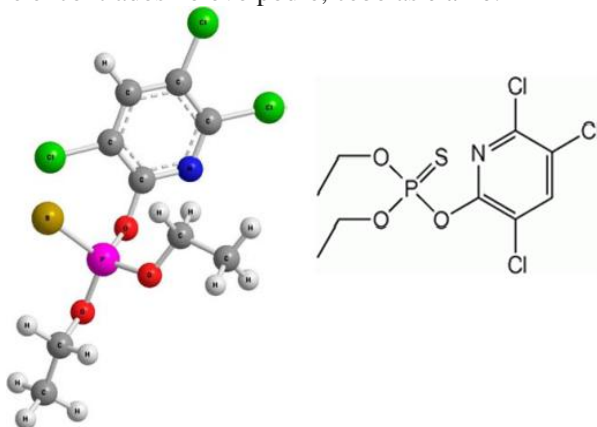


Figura 5. Estrutura Molecular do Clorpirifós.

Este pesticida é usado em culturas de alimentos e rações agrícolas, plantas industriais e veículos, tratamentos de madeira não-estrutural incluindo produtos de madeira processada, mourões e postes e controle de pragas da saúde pública, tais como mosquitos e formigas de fogo. O clorpirifós é registrado para uso residencial interno somente na forma de “iscas”.¹³ É um inseticida não sistêmico projetado para ser eficaz por contato direto, ingestão e/ou inalação pela praga.¹⁴ O modo de ação deste pesticida se dá devido ao seu amplo espectro, matando insetos mesmo por contato por afetar a função normal do sistema nervoso.¹⁶ O sistema nervoso é afetado através da inibição da quebra da acetilcolina (ACh), neurotransmissor do sistema nervoso.¹⁷ Quando os insetos são expostos, o clorpirifós liga-se ao sítio ativo da enzima colinesterase (ChE), o que impede a quebra da ACh na fenda sináptica. O acúmulo resultante de ACh na fenda sináptica provoca superestimulação das células neuronais, o que leva à neurotoxicidade e eventualmente a morte.^{18,19} A acetilcolina é encontrada em todo o sistema nervoso dos mamíferos,^{20,21} dessa maneira o clorpirifós afeta os níveis de ChE de forma diferente em vários sistemas por todo o corpo. Os cientistas observaram a inibição da ChE no plasma e nos glóbulos vermelhos de animais submetidos aos testes em doses menores do que as necessárias para causar a inibição da ChE no cérebro.¹⁷

A degradação do clorpirifós é importante, como citado anteriormente, porque este composto vem sendo largamente utilizado como inseticida e pesticida, sendo muito persistente nos ambientes, principalmente nos sistemas aquáticos, onde apresenta uma constante de hidrólise espontânea para a forma tiofosfato de $5,7(\pm 2,8) \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ²² e para a forma oxon de $6,1(\pm 4,8) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.²³

Comercialmente, o clorpirifós encontra-se na forma “oxon” (P=O) e como um tiofosfato (P=S). A forma “oxon” é mais suscetível à hidrólise neutra e alcalina²⁴ e apresenta como grupo de saída o 3,5,6-tricloro-2-piridinolato (TCP) com um pKa bastante baixo, de 4,55.²⁵ As principais vias de transformação química de clorpirifós e seus análogos são a **oxidação, a hidrólise e as reações de substituição nucleofílica.**²⁶

Encontram-se na literatura diversas reações de oxidação como via de transformação química para esse pesticida. O estudo da tecnologia de irradiação de ultra-som (US) combinado com ozônio (O₃), mostrou que essa tecnologia reduz de forma eficaz uma grande variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos²⁷ e as suas cavidades acústicas geram muitos “hot spots”, com temperatura e pressão elevadas, que

causa a sonólise das moléculas de água . Consequentemente, espécies de radicais como $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{OOH}$ são formadas, podendo destruir directamente os produtos químicos em solução aquosa. Notou-se que US e O_3 , aplicado em combinação teve um efeito sinérgico na redução da concentração de clorpirifós com maior degradação, o que ocorre dentro dos primeiros 10 min. Cloreto, nitrato e sulfato de ânions liberados da estrutura do clorpirifós durante a decomposição, podem estar relacionados com a oxidação por ozônio e com a oxidação indireta de OH gerados por ultra-som. O pH do clorpirifós tratado com o sistema US/ O_3 diminuiu acentuadamente de 7,46-4,49, sugerindo que a degradação clorpirifós pode ocorrer com liberação de HCl durante o processo. Essa reação reduziu significativamente a toxicidade do clorpirifós.²⁸

Foram reportados na literatura também estudos sobre novas perspectivas na degradação de clorpirifós por hidrólise, podendo esta, ocorrer em vários centros reativos da molécula do pesticida, na presença de OH ou H_2O , atuando como reagentes nucleófilos.²⁹ A forma de degradação do clorpirifós em ambientes aquáticos envolve a quebra do éster tiofosfórico, formando 3,5,6 - tricloropiridinol (TCP) e clorpirifós desetil (CDE) como metabólitos principais. Concluiu-se que o clorpirifós é relativamente estável em meio ácido. A taxa de degradação aumentou à medida que o pH aumentou . A temperatura mostrou um efeito significativo sobre a taxa de hidrólise . A hidrólise de clorpirifóss em água segue uma cinética de primeira ordem. A meia-vida de clorpirifós em soluções aquosas foi curta (meias-vidas variando 4,57-14,0 dias), dependendo da concentração inicial de clorpirifós e o tipo das soluções aquosas. A taxa de degradação é mais lenta em solução 0,02 M de CaCl_2 , contendo inicialmente maior concentração de clorpirifós. A comparação entre a taxa de hidrólise de clorpirifós em água destilada e não-destilada não mostrou contribuição significativa da biodegradação do pesticida. Estes resultados indicam que o pH por si só não pode ser usado como um único parâmetro para prever a hidrólise de clorpirifós.

Bons resultados para a degradação de pesticidas organofosforados têm sido reportados na literatura com o uso de nanopartículas de ouro, prata e com a presença de íons Cu^{2+} .³¹ A atividade catalítica do uso de nanopartículas (NP) é explicada devido à complexação dos átomos de enxofre e nitrogênio da molécula do substrato com a superfície das nanopartículas (NP), aumentando a eletrofilicidade do átomo de fósforo.

³¹A interação do clorpirifós com superfícies de NP foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão, análise de energia dispersiva de raios-X, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios -X (XPS). A XPS não revelou nenhuma mudança no estado de oxidação de Ag^{2+} após a degradação do clorpirifós. Propõe-se que a degradação desse pesticida prossegue através da formação de um complexo AgNP-S , o que é confirmado por espectroscopia de Raman. Neste complexo, a ligação P-O é quebrada para se obter uma espécie aromática estável, o 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP). A taxa de degradação de clorpirifós por NPs de Ag é maior do que a de NPs de Au. Os resultados têm implicações para a aplicação de nanopartículas de metais nobres para purificação de água potável, tendo em vista que a contaminação por pesticidas é prevalente em muitas partes do mundo. O estudo mostra que o suporte de nanopartículas de Ag e Au pode ser empregado na recuperação do meio ambiente sustentável, já que podem ser utilizados à temperatura ambiente em soluções aquosas, sem o uso de um estímulo adicional tal como a luz UV.³¹

Visando a degradação de pesticidas organofosforados, tem-se estudado a fotodegradação desses compostos, já que a luz provoca a degradação fotolítica de vários compostos organofosforados.^{32,33} A degradação pode ocorrer pela fotólise direta e indireta. Na fotólise direta, o pesticida absorve a luz UV e depois reage com substâncias no ambiente ou decompõe-se por si só. A fotólise indireta é mais comum, sendo causada por radicais livres de oxigênio, hidróxi- ou peróxi, que são produzidos por reações fotolíticas.³⁴ Reações fotoquímicas de pesticidas são frequentemente observadas no meio ambiente e, as investigações dos processos de fotodegradação podem proporcionar um melhor conhecimento em transformações e processos de degradação dos pesticidas OP no ambiente.³⁵

1.5. Fotoquímica

As reações fotoquímicas são iniciadas pela absorção de radiação eletromagnética em forma de luz por parte da molécula de interesse e podem ser melhor entendidas através do diagrama de Perrin Jablonski (Figura 6), onde são mostrados os vários níveis de energia de uma molécula fotoluminescente. O nível S_0 corresponde ao estado eletrônico singlete fundamental, enquanto que S_1 e S_2 são estados singletes excitados, e T_1 o primeiro estado triplete excitado. Dentro de cada nível de energia eletrônico, há níveis vibracionais (v_0, v_1, v_2 , etc) com

energias levemente diferenciadas.^{36,43} A absorção de luz promove um elétron de um orbital ligante ou não ligante da molécula para um dos orbitais antiligantes, formando assim, o estado eletrônico excitado da molécula. Os estados excitados possuem um tempo de vida curtos e decaem, ou perdem sua energia de excitação por diferentes caminhos. Esses vários caminhos incluem processos radiantes como fluorescência ou fosforescência, nas quais o decaimento do estado excitado está acompanhado por uma reemissão de luz, e processos não radiantes nos quais a energia de excitação é eventualmente convertida em calor. Nesse caso os processos não radiantes mais importantes são as reações fotoquímicas, nessas reações a energia da luz induz uma transformação química da molécula excitada inicial em um fotoproduto.²

Os comprimento de onda na faixa de 250-400 nm, correspondentes à região do ultra-violeta (UV), são as mais utilizadas no processo de degradação fotoquímica. Visto que a luz ultravioleta é um componente natural da radiação solar, o sol proporciona uma fonte de fótons ultravioleta para processos fotoquímicos de baixo custo e renovável. Assim, na grande maioria das regiões tropicais e sub-tropicais do planeta o uso de reatores solares fotoquímicos é uma opção extremamente interessante, desde o custo, para o tratamento de efluentes. Em locais com menor intensidade de radiação, podem ser empregados reatores fotoquímicos convencionais com lâmpadas de radiação ultravioleta ou reatores híbridos (luz solar/luz artificial).²

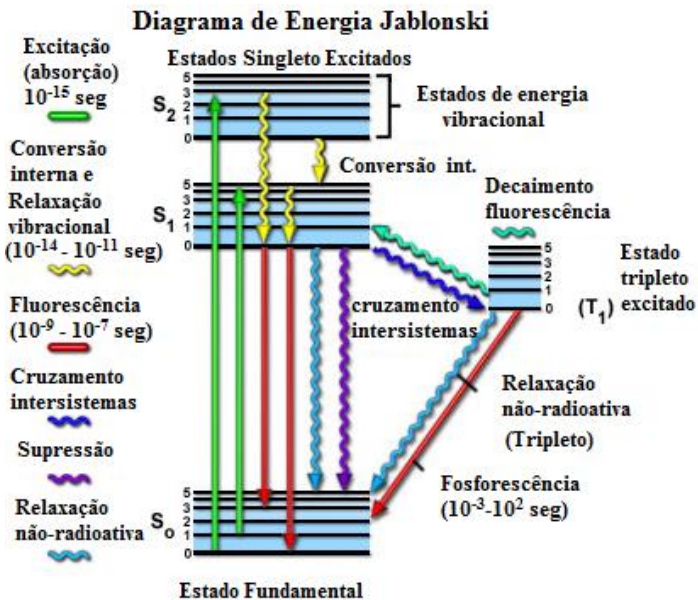


Figura 6. Diagrama de energia de Perrin Jablonski

As reações químicas das moléculas fotoexcitadas devem ocorrer antes que aconteçam outras perdas de energia com ou sem emissão de luz e são interessantes por uma série de razões, entre elas:³⁷

- ✓ Estados excitados têm excesso de energia e podem, portanto, sofrer reações que seriam altamente endotérmicas se iniciadas a partir do estado fundamental. Por exemplo, a partir da relação $E = hv$ podemos calcular que a excitação pela luz de 350 nm corresponde a 82 kcal/mol em transferência de energia.
- ✓ A população de um ou mais orbitais antiligantes no estado excitado permite transformações químicas que são proibidas eletronicamente para espécies no estado fundamental.
- ✓ Ambos estados excitados singleto e tripleto têm elétrons desemparelhados, enquanto espécies de orbitais preenchidos estão envolvidas na maioria das vezes em processos térmicos. Isto permite a formação de intermediários que não estão disponíveis em condições térmicas.³⁷

Para reações de degradação de fenóis, uma série de trabalhos e aplicações já foram desenvolvidos utilizando-se radiação

ultravioleta,^{38,39} frequência também presente na radiação solar, e portanto, interessante dada sua disponibilidade. Para aplicações novas e mais eficientes, portanto, há de se entender melhor os mecanismos pelos quais moléculas potencialmente tóxicas têm suas propriedades reacionais modificadas quando excitadas por luz de frequência energética suficiente.

Desde o ponto de vista da eficácia na degradação, são conhecidas diversas reações iniciadas fotoquimicamente que podem oxidar indiscriminadamente ou não seletivamente uma ampla gama de compostos orgânicos com grande diversidade de estruturas químicas ou grupos funcionais. Essas reações, quando são aplicadas na degradação de contaminantes, são normalmente chamadas pelo nome de Processos de Oxidação Avançada (POA) ou Tecnologias de Oxidação Avançada (TOA). Juntamente com luz, os POAs mais comuns utilizam concentrações moderadas de reativos químicos baratos e quimicamente compatíveis com o meio ambiente e são capazes, em casos favoráveis, de conseguir a completa mineralização do constituinte orgânico de efluentes aquosos.²

O Laser flash fotólise ou fotólise por flash é uma técnica que permite o estudo de mecanismos de reações por fotólise, onde a utilização de um laser para excitação da amostra dá à técnica a especificidade de excitação em comprimento de onda único e tempo de resolução de nanossegundos.¹²

1.6. Espectrometria de Fotólise por flash

A técnica espectrométrica de fotólise a laser realizada no equipamento ilustrado na Figura 7 A fornece um dos métodos mais eficazes para o estudo por medição direta das reações de espécies transientes, tais como os radicais livres, estados excitados ou íons, em sistemas químicos e biológicos. A elevada reprodutibilidade de saída de luz pulsada a partir da fonte de análise permite a geração de rotina de espectros resolvidos no tempo ao longo das escalas de tempo.¹²

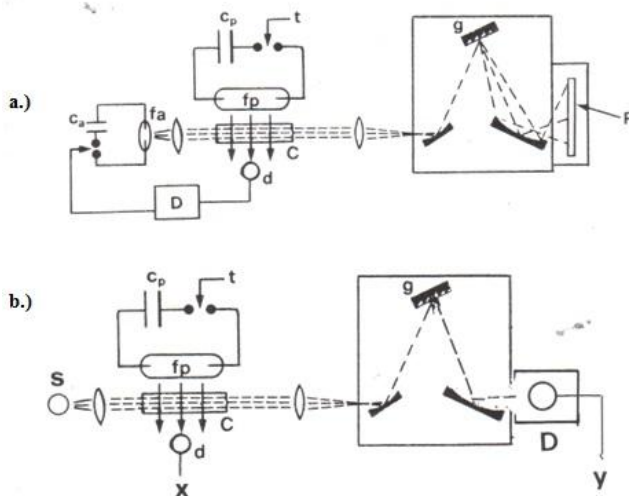


Figura 7. Ilustração do equipamento *Laser Flash Photolysis* (LFP). a.) Esquema de um equipamento de fotólise por flash espectroscópico onde: C, compartimento da amostra; fp, lâmpada de flash fotolítica; fa, lâmpada de flash analítica; Cp e Ca, capacitores de alta tensão; t, fenda centelhador; d, detector de luz; D

A fim de medir pequenas alterações de absorvância a uma escala de tempo de nanossegundos, uma fonte de luz pulsada é utilizada. Um sistema óptico cuidadosamente projetado é usado para maximizar a coleta de luz que passa através do volume de irradiação, minimizando a dispersão da mesma.¹² O método de fotólise por flash é então utilizado para obter concentrações relativamente altas de moléculas eletronicamente excitadas e uma variedade de intermediários reativos, permitindo a observação de espécies transitentes de tempos de vida curtos. Nele, um intenso *flash* de luz é utilizado e pode dar início a uma reação fotoquímica, e a duração do pulso deve ser menor do que o tempo de vida da espécie que é investigada através de alguma técnica espectroscópica, medindo-se, por exemplo, a sua absorvância ou fluorescência quando incidida uma segunda fonte de luz. Variando-se o intervalo de tempo entre o pulso de luz de excitação e a observação da

espécie estudada, pode-se obter informações quanto ao seu tempo de vida e respectivos dados cinéticos de decaimento. Com o surgimento do *laser*, foram possíveis aplicações de pulsos cada vez mais curtos de luz coerente, permitindo o estudo de espécies de tempos de vida cada vez mais curtos, da ordem de nano- a femtosegundos.⁴⁰

A espectrometria de fotólise por flash ou “*Laser Flash Photolysis*” (LFP) permite a aquisição de dados cinéticos (Figura 8) e espectrais. No modo cinético, a absorção dos transientes, gerados pelo pulso intenso do *laser*, é registrada em um comprimento de onda único e fornece dados cinéticos precisos em uma única medição completa resolvida no tempo. No modo de espectro, espectros de absorção completos são medidos em um intervalo de tempo específico após o pulso de excitação, o que é útil, por exemplo, no acompanhamento da fotodegradação de moléculas orgânicas.⁴¹

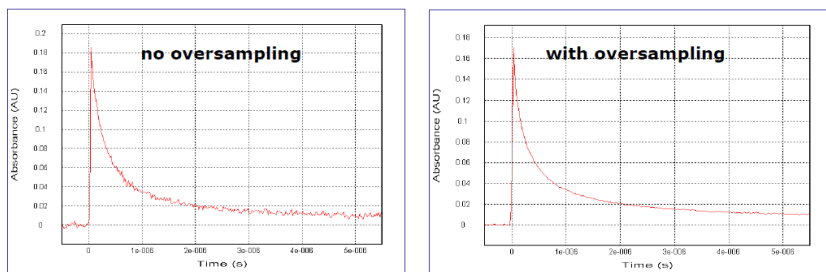


Figura 8. Exemplo de cinética de formação e decaimento obtido por fotólise por flash ou *Laser Flash Photolysis* (LFP)

Outros dados que o método permite obter incluem: i) a quantidade de fótons envolvidos por molécula na geração de uma espécie com estrutura alterada (rendimento quântico); ii) a natureza aniônica ou catiônica de intermediários formados; iii) a interação de transientes com o solvente; iv) identificar outras espécies e/ou fragmentos moleculares formados e determinar os coeficientes de extinção.⁴²

Contudo, pode-se notar a importância do estudo de degradação de compostos organofosforados a partir de técnica de fotólise por flash, tendo em vista a possível obtenção de compostos de menor toxicidade ou mais biodegradáveis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o comportamento do Clorpirifós em diferentes solventes e acompanhar sua fotodegradação induzida a laser, determinando o possível mecanismo de reação e os intermediários formados durante a fotólise.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Identificar os produtos das cinéticas de degradação do pesticida por espectrofotometria de UV-vis, fluorescência molecular e espectrometria de massas (MS).
- ✓ Acompanhar a fotodegradação do clorpirifós em água induzida a laser em comprimento de onda único.
- ✓ Determinar as possíveis espécies transientes de tempos de vida curtos presentes.
- ✓ Caracterizar através da espectrometria de Fluorescência Molecular as possíveis espécies fluorescentes formadas após a fotodegradação.
- ✓ Avaliar também o comportamento do pesticida em diferentes solventes como água, etanol e n-propanol, determinando os possíveis efeitos desses solventes durante a fotólise.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais e Reagentes

Os solventes e reagentes utilizados nos experimentos foram sempre da melhor qualidade disponível no mercado. Os solventes utilizados são todos de grau espectroscópico ou para cromatografia: etanol, n-propanol, acetonitrila (ACN). A água utilizada foi destilada e desionizada por um sistema NANOpure® (Barnstead). Os reagentes utilizados como o clorpirifós, foram adquiridos comercialmente com alto grau de pureza (Aldrich). Foram também utilizadas celas de quartzo com capacidade para 4 mL e 1 cm de caminho óptico, micropipetas e seringas de vidro.

3.2. Instrumentação

3.2.1. Espectrofotometria UV-Vis

As medidas de absorvância foram realizadas num espectrofotômetro de absorção da Varian modelo Cary 50 BIO, equipado com uma fonte de luz de xenônio, calibrado com Material de Referência Certificado NIST (filtros óticos para validação de resultados para absorvância e % transmitância AMINCO, FA-113 Calibration). Este equipamento está acoplado a um microcomputador com um software capaz de registrar os resultados na forma de espectros de UV/Vis. As análises foram realizadas utilizando-se solventes de grau espectroscópico e celas de quartzo com capacidade para 4 mL e 1 cm de caminho óptico.

3.2.2. Espectrofotometria de fotólise a laser

As medidas espectrais para a fotodegradação do pesticida foram avaliadas por espectrometria de fotólise a laser ou “*Laser Flash Photolysis*”, utilizando o espectrômetro LKS80 da *Applied Photophysics* e gerador de laser Quantel. As reações foram realizadas sob laser de comprimento de onda de 266 nm, com 4 ns de duração e 65 mJ de intensidade, utilizando o 4º harmônico gerador de frequência a partir de 1064 nm. As medidas foram realizadas em cubetas de quartzo com capacidade para 3,5 mL e caminho óptico de 1,0 cm. As espécies transientes geradas foram acompanhadas por espectrofotometria resolvida no tempo. Os dados foram obtidos utilizando-se o software de

operação Pro-Data LKS e o software Pro-Data Viever para as análises espectrais.

3.2.3. *Espectrometria de Massas*

Os espectros de massas foram realizados no Centro de Biologia Molecular Estrutural – CEBIME da Universidade Federal de Santa Catarina. As análises de espectrometria de massas com ionização via eletrospray (ESI-MS) dos compostos foram realizadas em um equipamento Amazon - Ions Trap MS. Foram feitas com injeção direta e em soluções de Acetonitrila, Acetonitrila/Água (1:1) no modo positivo com concentrações entre 1-5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e fluxo de 180 $\mu\text{L.min}^{-1}$. A temperatura do capilar foi mantida entre 180 e 200°C e a voltagem do capilar entre -400 e -500 V.

3.2.4. *Espectrofotometria de fluorescência em estado estacionário*

O espectro de emissão de fluorescência foi registrado em um espectrofluorímetro Varian modelo Cary Eclipse utilizando cubetas de quartzo de 1 cm. Este equipamento utiliza como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W, podendo ajustar a fenda entre 1 e 20 nm e as voltagens aplicadas ao fotomultiplicador entre 450 e 900 V.

3.2.5. *Sistema desionizador de água*

A água necessária para preparação das soluções reagentes e lavagem final de todas as vidrarias foi obtida utilizando um sistema desionizador Milli-Q NANOpure, modelo D 4744 (Millipore®) com condutividade máxima de 17 $\mu\Omega \text{ cm}^{-1}$.

3.3. Procedimento analítico

3.3.1. *Preparação da solução de clorpirifós 0,0001 M*

Pesou-se 0,35 mg de clorpirifós (Aldrich, PM = 350,6 g/mol) e colocou-se em um balão volumétrico de 10 mL completando o volume com acetonitrila.

3.3.2. Análise por UV-Vis

A fim de se estabelecer comprimentos de onda de excitação adequados para a obtenção de transientes, foram obtidos espectros de absorvância UV-Vis do clorpirifós. Realizaram-se leituras por espectrofotometria de UV-Vis após os ensaios de fotólise a *laser* com o objetivo de observar alterações do espectro após o decaimento das espécies transientes.

3.3.3. Acompanhamento de Transientes

Foram preparadas soluções aquosas (Milli-Q) nas condições experimentais desejadas e alíquotas das mesmas foram transferidas para cubetas de quartzo a com um volume final de 3,0 mL. As reações foram acompanhadas pelo aumento ou diminuição de absorvância após incidência de pulsos de *laser* pré-definidos. Foram registrados espectros sucessivos das espécies geradas, em função do tempo e do comprimento de onda. As constantes de velocidade de decaimento observadas (k_{obs}) foram calculadas pelo ajuste dos perfis de absorvância e decaimento contra o tempo, diretamente nos programas do espectrômetro. Os transientes foram acompanhados, até que fosse alcançado à absorvância “zero”, ou seja, a volta da espécie ao estado fundamental ou até um novo patamar correspondente a outro composto com novas propriedades eletrônicas.

3.3.4. Determinação das medidas de Fluorescência

Para a determinação dos comprimentos de onda máximos de emissão e excitação utilizou-se o espectrofluorímetro (Varian / Cary Eclipse). Inicialmente, foi realizada uma pré-varredura, onde colocou-se 3 mL da solução de clorpirifós [1×10^{-4} M] após sua fotodegradação no equipamento de fotólise por flash em uma cubeta de quartzo. Com base nesta pré-varredura, selecionaram-se os comprimentos de onda adequados para excitação e emissão e assim determinar a presença ou não de espécies fluorescentes após a fotodegradação do pesticida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Reações do clorpirifós em etanol

4.1.1. Espectroscopia Eletrônica UV-Vis

O espectro ultravioleta-visível do clorpirifós (Figura 9) apresenta uma banda centrada em 290 nm com intensidade relativamente alta ($\epsilon = 6940 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) que corresponde a transição $\pi - \pi^*$ da molécula de clorpirifós. Quando o substrato é irradiado pelo laser, observa-se a diminuição na absorvância de 0,697 para 0,220 aplicando 300 pulsos de laser, denotando dessa maneira a decomposição gradativa da molécula do pesticida. A banda em 380 nm é atribuída ao aparecimento de uma nova espécie, observando-se um aumento de 0,125 para 0,616 após a irradiação com 300 pulsos de laser. A estrutura da espécie desconhecida foi investigada através da espectrometria de massas. Nota-se também, em torno de 325 nm, a partir de 100 pulsos de laser o aumento de um sinal referente à molécula de TCP (3,5,6-tricloro-2-piridinolato), possível intermediário da reação.

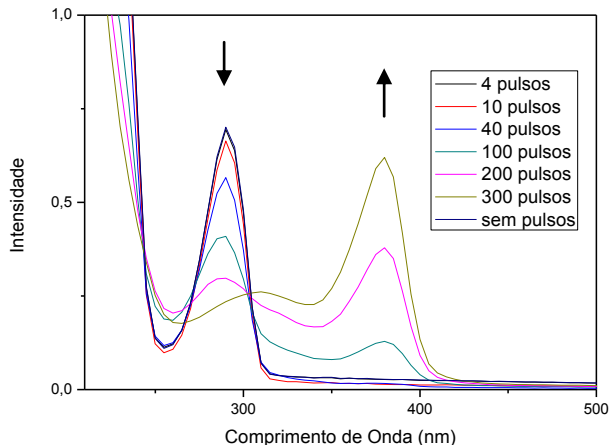


Figura 9. Espectro eletrônico do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de etanol.

4.1.2. Degradação do clorpirifós na ausência de luz

Um experimento de cinética de degradação do clorpirifós foi realizado no escuro, ou seja, mantendo a solução ausente de qualquer exposição à luz com o objetivo de comprovar que o pesticida não sofre solvólise espontânea. Dessa forma obteve-se a comprovação de que em etanol o pesticida é estável em solução por tempos superiores a 140 minutos, que é um tempo superior ao necessário para realizar os estudos fotoquímicos (Figura 10).

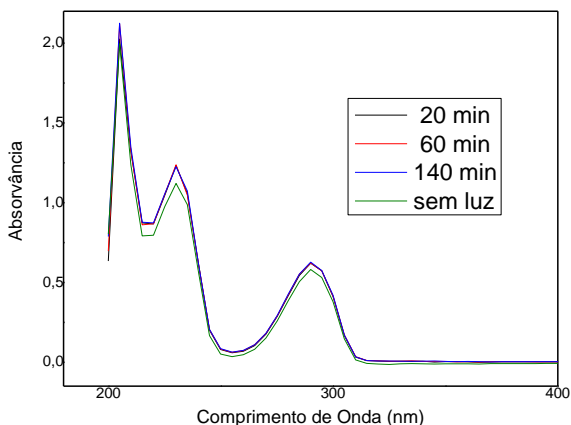


Figura 10. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de etanol na ausência de luz.

4.1.3. Degradação do clorpirifós sob irradiação contínua

A Figura 11 mostra um conjunto de espectros sucessivos de uma solução de clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de etanol, para uma amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts. Como pode ser visualizado a absorvância em 290 nm diminui com deslocamento do máximo de absorção para menor comprimento de onda, com um espectro final (após 40 minutos) equivalente daquele obtido com 100 pulsos do laser. A mudança espectral observada é

consistente com uma constante de velocidade observada $k_{\text{obs}} = 2,20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

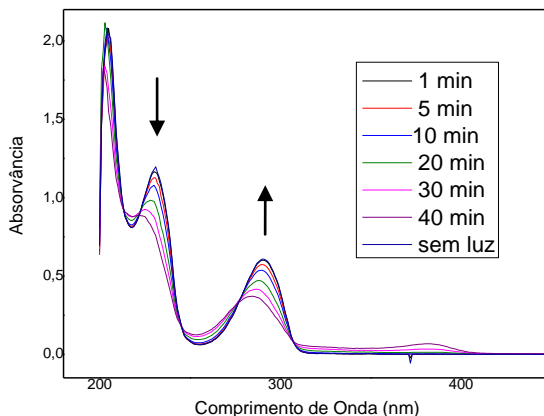


Figura 11. Espectros sucessivos do clorpirifós ($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) em solução de etanol da amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts.

4.1.4. Degradação do clorpirifós sob irradiação contínua utilizando um filtro de 320 nm

Utilizando um filtro para cortar a luz com $\lambda < 320 \text{ nm}$, é possível observar o efeito da luz visível, veja na Figura 13, na degradação do clorpirifós ($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$) em solução de etanol com a amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts.

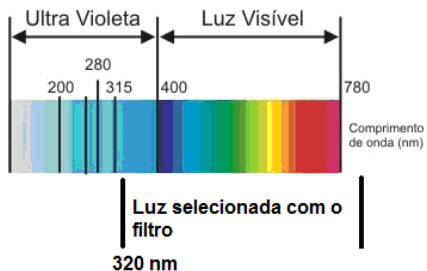


Figura 12. Espectro eletromagnético UV-Vis selecionadas com um filtro de $\lambda < 320 \text{ nm}$.

O objetivo da utilização do filtro de 320 nm é filtrar a luz UV e deixar o pesticida em exposição apenas à luz visível, Figura 12. Como pode ser observado, em 20 minutos de irradiação não houve mudança no espectro, confirmando que apenas excitação da banda $\pi-\pi^*$ permite ativar eletronicamente a molécula de clorpirifós para reações de solvólise em etanol.

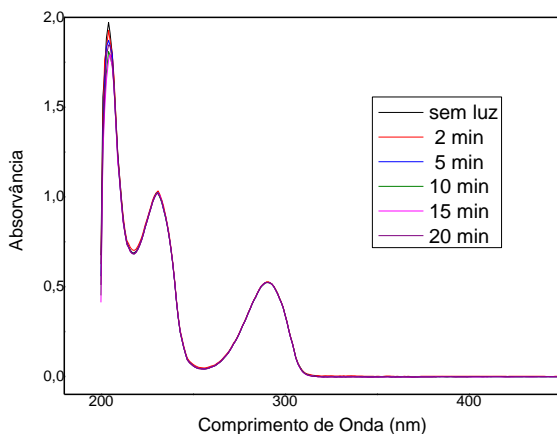


Figura 13. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de etanol com a amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts e com um filtro para cortar a luz com $\lambda < 320$ nm.

4.1.5. *Fotólise por flash*

Inicialmente foram determinadas por fotólise por flash as absorvâncias em função do tempo, para poder caracterizar o espectro de absorção da espécie transiente em etanol, excitando com um laser em 266 nm, utilizando um pulso de 4 ns de duração e intensidade de 65 mJ (Figuras 14 A e B). Os espectros observados antes e depois de 200 pulsos de laser mostram um máximo de absorção do transiente em torno de 320-325 nm. Provavelmente este máximo de absorção deve corresponder a um intermediário (ou produto inicial) da reação de fotólise por flash.

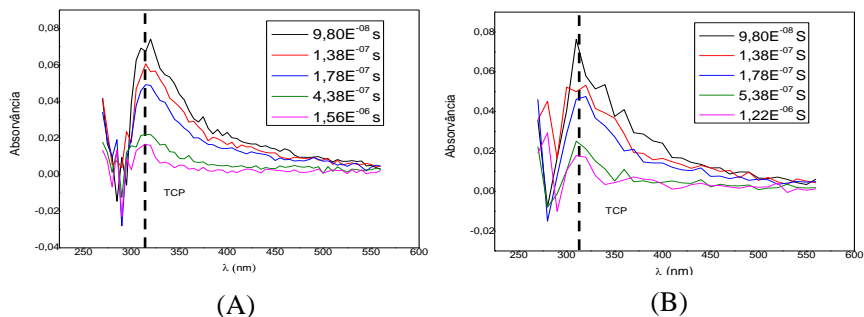


Figura 14. Espectro de absorção do transiente no tempo em solução de etanol, em 266 nm, com pulso de 4 ns de duração e intensidade de 65 mJ. (A) Antes de 200 pulsos de laser e (B) após 200 pulsos de laser.

Utilizando os dados espectroscópicos foi possível acompanhar a reação de formação e decaimento da espécie TCP (3,5,6-tricloro-2-piridinolato) no estado excitado em alguns intervalos de tempo. Através dos espectros obtidos pela técnica de fotólise por flash pode-se observar o perfil cinético da espécie transiente (Figura 15). O espectro de absorção resolvido no tempo mostra que a pré-dissociação inicia com aparecimento de fluorescência, seguido de um aumento de absorvância. O decaimento da absorvância provavelmente corresponde a protonação do TCP e, como esperado o decaimento não retorna ao 0. O tempo de vida média do transiente é de $2,13 \times 10^{-7}$ s e a constante de decaimento observada para a reação de reprotonação k_{dec} foi de $4,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

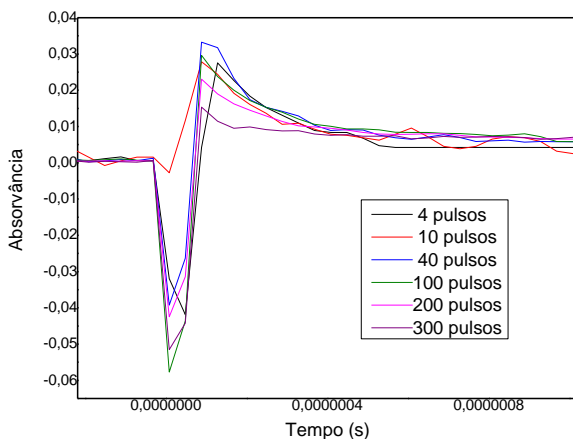


Figura 15. Espectro de absorção do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) resolvido no tempo em solução de etanol em 266 nm, com pulsos de 4 ns de duração e intensidade de 65 mJ.

4.1.6. Fluorescência molecular

Foram determinados os espectros de emissão do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em etanol antes de o pesticida ser exposto ao laser e após 40 pulsos e 80 pulsos, dos quais podem-se obter os picos máximo de emissão (Figura 16).

O espectro obtido apresentou emissão de fluorescência com uma banda em 333 nm. A intensidade de fluorescência da molécula do pesticida é diminuída à medida que a amostra é irradiada com pulsos de laser. Dessa maneira pode-se concluir que a molécula de clorpirifós apresenta emissão de fluorescência com supressão da mesma pela fotólise da molécula.

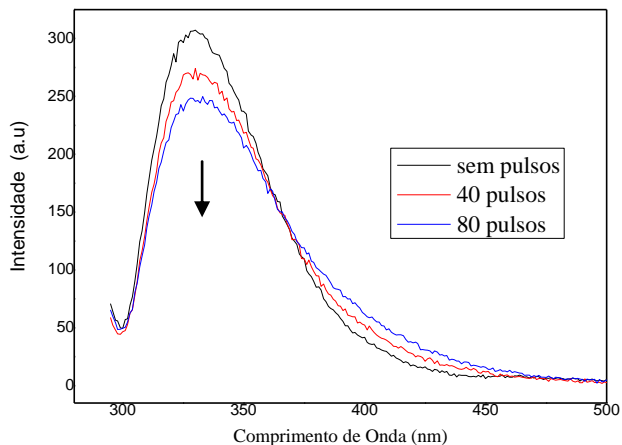
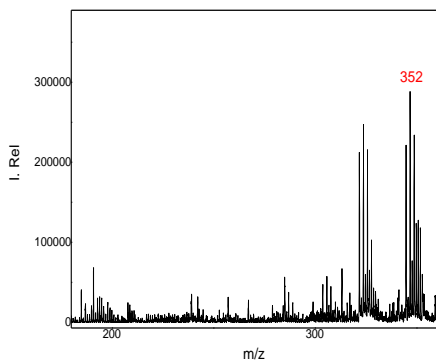


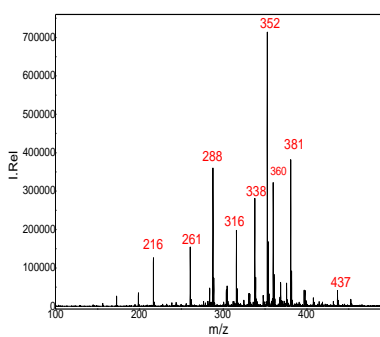
Figura 16. Espectro de emissão de fluorescência do clorpirifós ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução de etanol e $\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm. Experimento realizado com uma voltagem da fotomultiplicadora de 540 volts, e com fendas de emissão e de excitação de 10 nm e 10 nm, respectivamente.

4.1.7. *Espectrometria de massas*

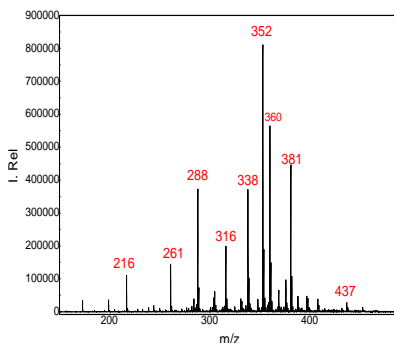
Os resultados dos experimentos por espectrometria de massas permitem identificar uma série de intermediários e produtos de reação. A Figura 17 mostra os espectrogramas obtidos em solução etanólica para o clorpirifós antes da irradiação (Figura 17 A) e após fotólise com um número de pulsos que aumentam sequencialmente de 4 pulsos (Figura 17 B); para 20 pulsos (Figura 17 C); 40 pulsos (Figura 17 D); 100 pulsos (Figura 17 E); 200 pulsos (Figura 17 F) e 300 pulsos (Figura 17 G). Analisando os picos obtidos para as diferentes razões massa/carga (m/z) permitem identificar uma série de compostos formados em solução e que estão listados na Figura 18.



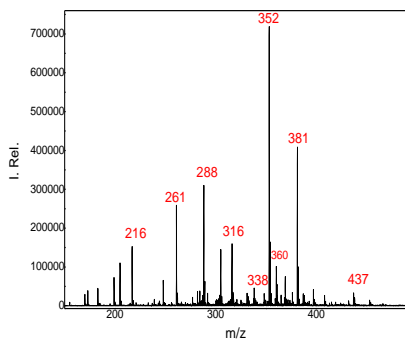
(A)



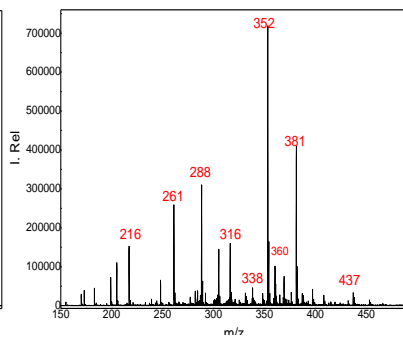
(B)



(C)



(D)



(E)

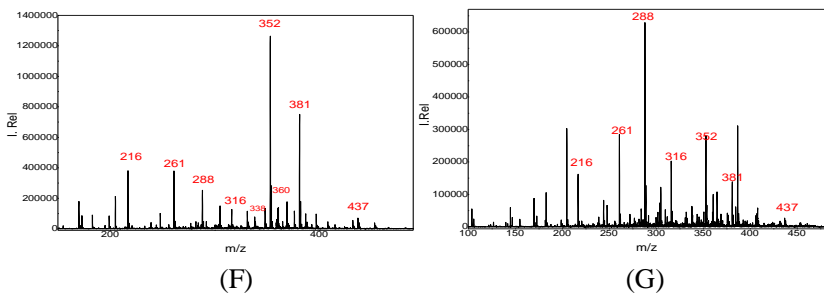


Figura 17. Espectros de massas do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de etanol. (A) clorpirifós sem pulsos de laser; (B) após 4 pulsos; (C) após 20 pulsos; (D) após 40 pulsos; (E) após 100 pulsos; (F) após 200 pulsos e (G) após 300 pulsos.

Através dos espectros de massas foram encontradas as fragmentações e possíveis as espécies geradas pela reação de fotólise induzida a laser do clorpirifós em etanol.

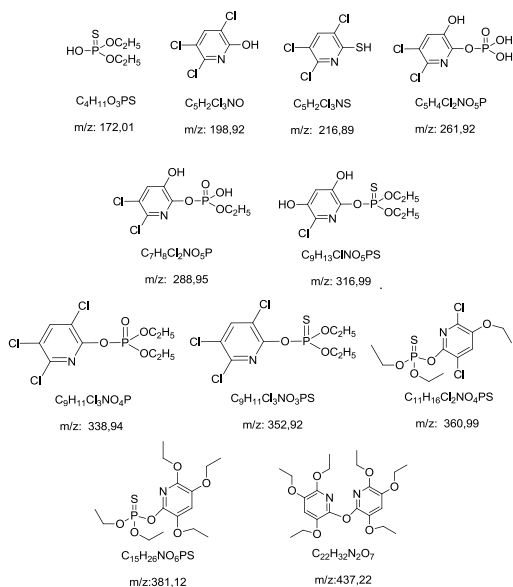
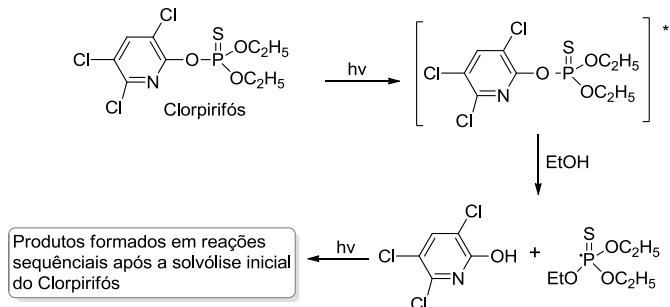


Figura 18. Possíveis produtos identificados a partir da análise de espectrometria de Massas para a fotólise do clorpirifós em etanol.

O possível mecanismo da reação é complexo e pode acontecer em muitas etapas sequenciais. Entretanto, os resultados experimentais indicam que, provavelmente, a etapa inicial deve ser a fotólise do clorpirifós para gerar o **TCP** e o trietiltiofosfato, conforme mostrado no esquema abaixo.



Esquema 1. Proposta simplificada para a degradação fotolítica do clorpirifós em etanol.

As reações de solvólise de haletos aromáticos estão muito bem documentadas na literatura e ocorrem com facilidade em reações fotoquímicas. Este comportamento não é comum em reações térmicas, entretanto permite explicar a grande maioria dos produtos descritos anteriormente.

4.2. Clorpirifós em propanol

4.2.1. Espectroscopia eletrônica UV-Vis

O espectro ultravioleta-visível do clorpirifós (Figura 19) apresenta uma banda centrada em 290 nm com intensidade relativamente alta ($\epsilon = 6940 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) que corresponde a transição $\pi - \pi^*$ da molécula de clorpirifós. Quando o substrato é irradiado pelo laser, observa-se um decaimento na absorvância de 0,687 para 0,225 aplicando 300 pulsos de laser, denotando dessa maneira a decomposição gradativa da molécula do pesticida. A banda em 380 nm é atribuída a formação de uma nova espécie, observando-se um aumento de 0,081 para 0,601 após a irradiação com 100 pulsos de laser. A estrutura da espécie desconhecida é investigada através da espectrometria de massas. Nota-se também, em torno de 325 nm, a partir de 100 pulsos de laser o aumento de um sinal

referente à molécula de TCP (3,5,6-tricloro-2-piridinolato), possível intermediário da reação.

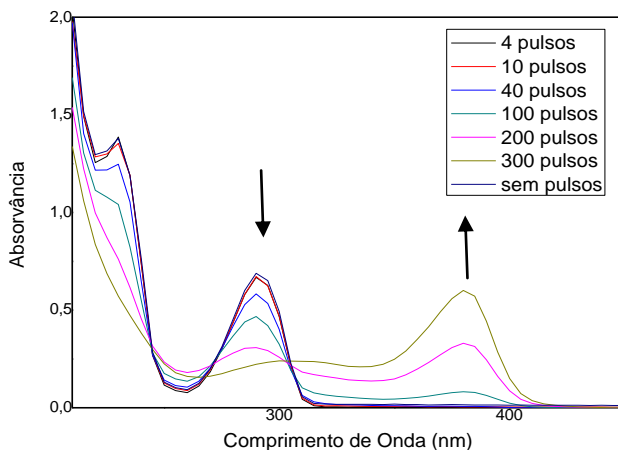


Figura 19. Espectro eletrônico do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de n-propanol.

4.2.2. *Degradação do clorpirifós na ausência de luz*

Um experimento de cinética de degradação do clorpirifós foi realizado no escuro, ou seja, mantendo a solução ausente de qualquer exposição à luz com o objetivo de comprovar que o pesticida não sofre solvólise espontânea. Dessa forma obteve-se a comprovação de que em propanol o pesticida é estável em solução por tempos superiores a 100 minutos, que é um tempo superior ao necessário para realizar os estudos fotoquímicos.

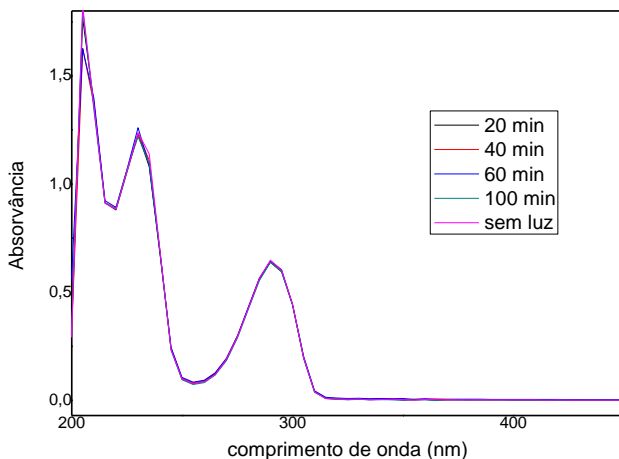


Figura 20. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de n-propanol na ausência de luz.

4.2.3. *Degradação do clorpirifós sob irradiação contínua*

A Figura 21 mostra um conjunto de espectros sucessivos de uma solução de clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de propanol, para uma amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts. Como pode ser visualizado a absorvância em 290 nm diminui com deslocamento do máximo de absorção para menor comprimento de onda, com um espectro final (após 50 minutos) equivalente daquele obtido com 100 pulsos do laser e, a mudança espectral observada é consistente com uma constante de velocidade observada $k_{\text{obs}} = 1,44 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

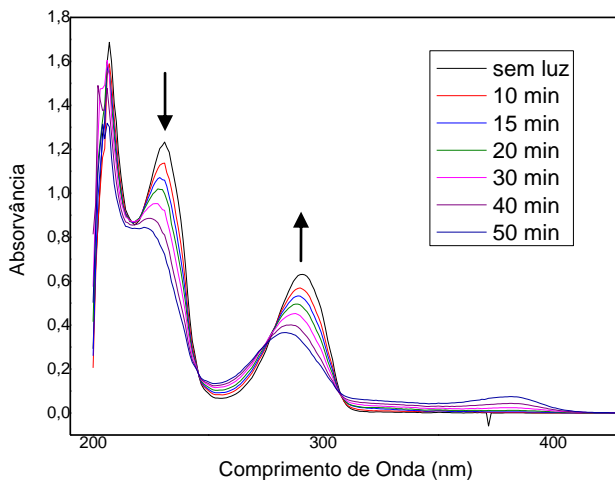


Figura 21. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de n-propanol da amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts.

4.2.4. *Degradação do clorpirifós sob irradiação contínua utilizando um filtro de 320 nm*

O objetivo da utilização do filtro de 320 nm é filtrar a luz UV e deixar o pesticida em exposição apenas à luz visível (Figura 22). Como pode ser observado, em 50 minutos de irradiação não houve mudança no espectro, confirmando que apenas excitação da banda $\pi-\pi^*$ permite ativar eletronicamente a molécula de clorpirifós para reações de solvólise em propanol.

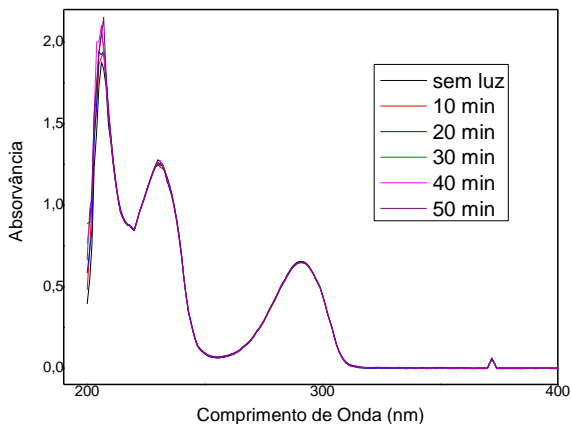


Figura 22. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de n- propanol com a amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts e com um filtro para cortar a luz com $\lambda < 320$ nm.

4.2.5. *Fotólise por flash*

Inicialmente foram determinadas por fotólise por flash as absorvâncias em função do tempo, para poder caracterizar o espectro de absorção da espécie transiente em propanol, excitando com um laser em 266nm, utilizando um pulso de 4 ns de duração e intensidade de 65 mJ (Figuras 23 A e B). Os espectros observados antes e depois de 200 pulsos de laser mostram um máximo de absorção do transiente em torno de 320-325 nm. Provavelmente este máximo de absorção deve corresponder a um intermediário (ou produto inicial) da reação de fotólise por flash.

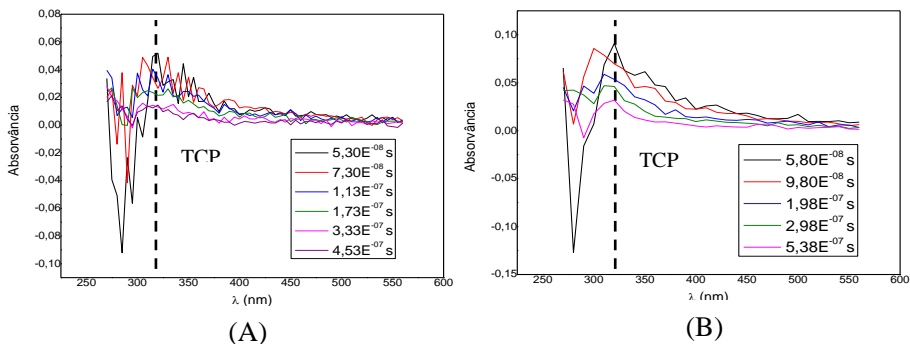


Figura 23. Espectro de absorção do transiente no tempo em n-propanol, em 266 nm, com pulso de 4 ns de duração e intensidade de 65 mJ. (A) Antes de 200 pulsos de laser e (B) após 200 pulsos de laser.

Utilizando os dados espectroscópicos foi possível acompanhar a reação de formação e decaimento da espécie TCP (3,5,6-tricloro-2-piridinolato) no estado excitado em alguns intervalos de tempo. Através dos espectros obtidos pela técnica de fotólise por flash pode-se observar o perfil cinético da espécie transiente (**Figura 24**). O espectro de absorção resolvido no tempo mostra que a pré-dissociação inicia com aparecimento de fluorescência, seguido de um aumento de absorvância. O decaimento da absorvância provavelmente corresponde a protonação do TCP e, como esperado o decaimento não retorna ao 0. O tempo de vida média do transiente é de $2,48 \times 10^{-7}$ s e a constante de decaimento observada para a reação de reprotonação k_{dec} foi de 401784 s^{-1} .

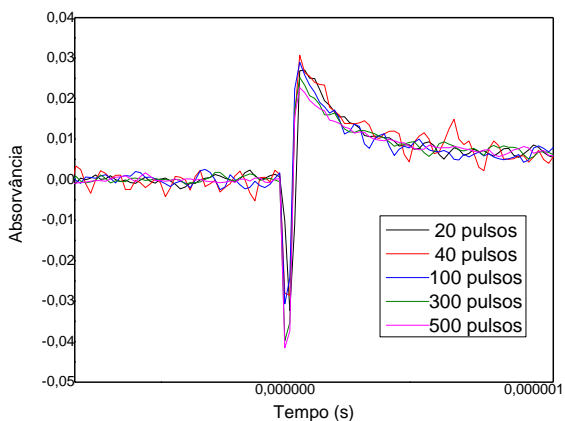


Figura 24. Espectro de absorção do clorpirifós (1×10^{-4}) resolvido no tempo em solução de n-propanol em 266 nm, com pulsos de 4 ns de duração e intensidade de 65 mJ.

4.2.6. *Fluorescência molecular*

Foi determinado o espectro de emissão do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em propanol, afim de se obter o pico máximo de emissão (Figura 25). O espectro obtido apresentou perfil semelhante ao observado em etanol, com emissão de fluorescência em 33nm. A intensidade de fluorescência da molécula do pesticida em propanol difere de maneira pouco significativa comparada com etanol.

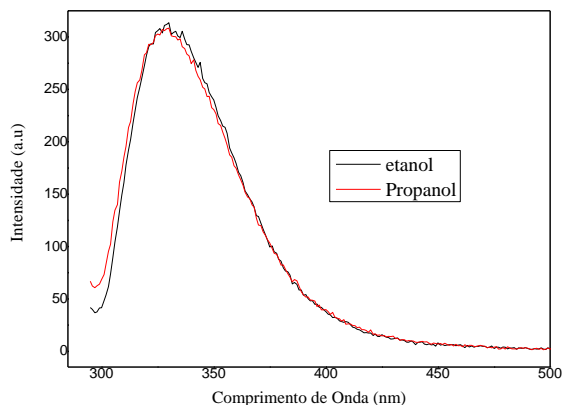
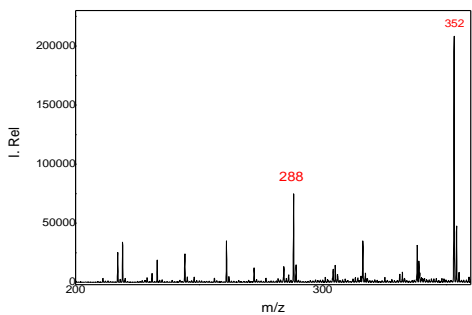


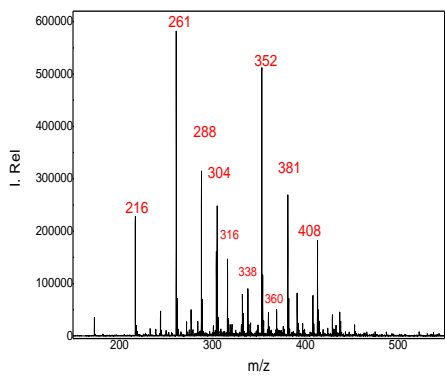
Figura 25. Espectro de emissão de fluorescência do clorpirifós ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução de propanol e etanol com $\lambda_{\text{exc}} = 290$ nm. Experimento realizado com uma voltagem da fotomultiplicadora de 540 volts, e com fendas de emissão e de excitação de 10 nm e 10 nm respectivamente.

4.2.7. *Espectrometria de Massas*

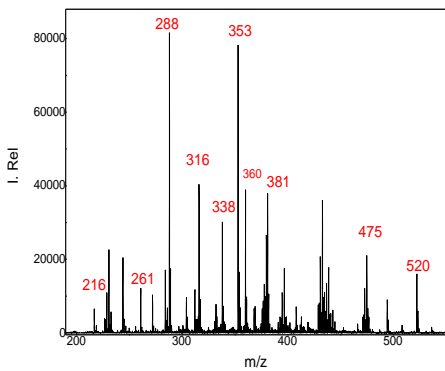
Os resultados dos experimentos por espectrometria de massas permitem identificar uma série de intermediários e produtos de reação. A Figura 26 mostra os espectrogramas obtidos em solução propanólica para o clorpirifós antes da irradiação (Figura 26 A) e após fotólise com um número de pulsos que aumentam sequencialmente de 4 pulsos (Figura 26 B); para 40 pulsos (Figura 26 C); 100 pulsos (Figura 26 D); 200 pulsos (Figura 26 E); 300 pulsos (Figura 26 F). Analisando os picos obtidos para as diferentes razões massa/carga (m/z) permitem identificar uma série de compostos formados em solução e que estão listados na Figura 27.



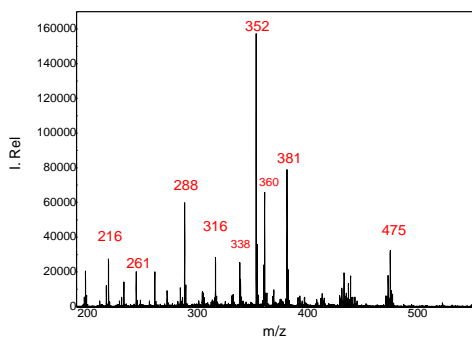
(A)



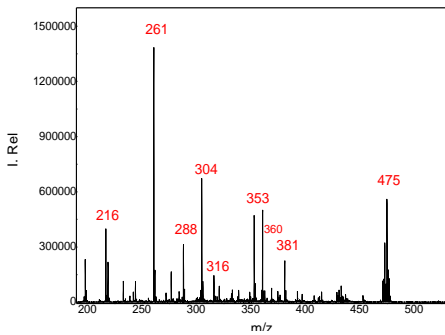
(B)



(C)



(D)



(E)

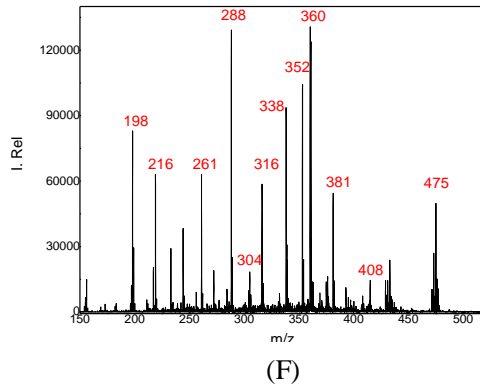


Figura 26. Espectros de massas do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução de n- propanol (A) clorpirifós sem pulsos de laser; (B) após 4 pulsos; (C) após 40 pulsos; (D) após 100 pulsos; (E) após 200 pulsos e (F) após 300 pulsos.

Através dos espectros de massas foram encontradas as fragmentações e as possíveis espécies geradas pela reação de fotólise induzida a laser do clorpirifós em n-propanol.

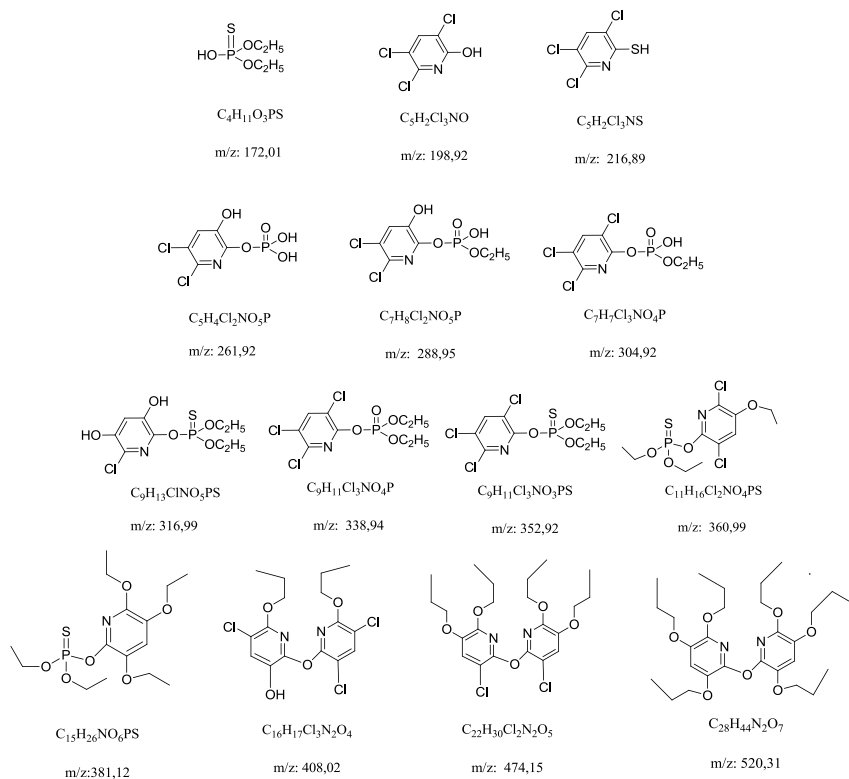
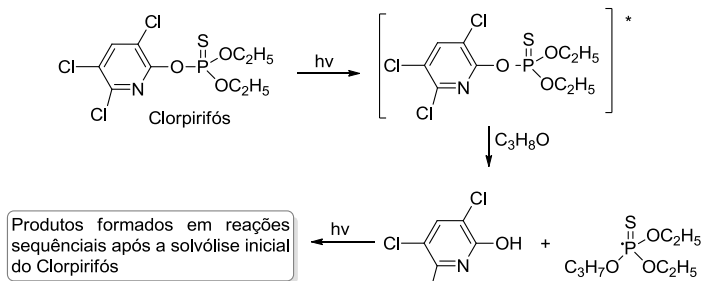


Figura 27. Possíveis produtos identificados a partir da análise de espectrometria de Massas para a fotólise do clorpirifós em n-propanol.

O possível mecanismo da reação é complexo e pode acontecer em muitas etapas sequenciais. Entretanto, os resultados experimentais indicam que, provavelmente, a etapa inicial deve ser a fotólise do clorpirifós para gerar o TCP e o trietiltiofosfato, conforme mostrado no esquema abaixo.



Esquema 2. Proposta simplificada para a degradação fotolítica do Clorpirifós em n-propanol.

As reações de solvólise de haletos aromáticos estão muito bem documentadas na literatura e ocorrem com facilidade em reações fotoquímicas. Este comportamento não é comum em reações térmicas, entretanto permite explicar a grande maioria dos produtos descritos anteriormente.

4.3. Clorpirifós em Água

4.3.1. Espectroscopia Eletrônica UV-Vis

O espectro eletrônico do clorpirifós (Figura 28) apresentou uma banda. A banda centrada em 290 nm ($\epsilon = 406 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) é atribuída à molécula de clorpirifós e apresentou um aumento na absorvância de 0,0401 para 0,069 de 0 a 200 pulsos de laser respectivamente, indicando a formação de agregados e provavelmente a precipitação dos mesmos em solução aquosa.

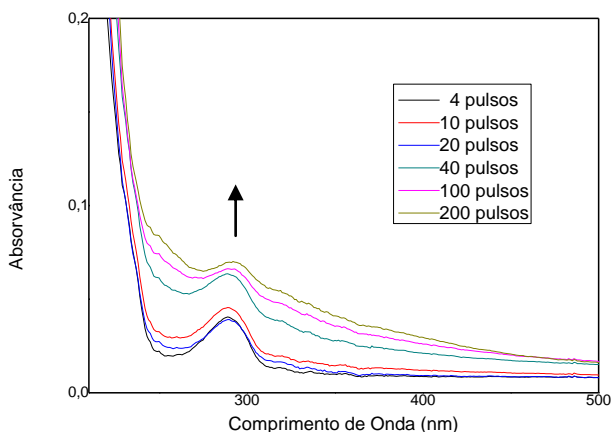


Figura 28. Espectro eletrônico do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L), em função do tempo, em solução aquosa, após irradiação com o laser.

4.3.2. *Degradação do clorpirifós na ausência de luz*

Um experimento de cinética de degradação do clorpirifós foi realizado no escuro, ou seja, mantendo a solução ausente de qualquer exposição à luz com o objetivo de comprovar que o pesticida não sofre solvólise espontânea. Foi possível observar o decaimento da banda centrada em 300 nm, como mostra a Figura 29, denotando uma menor estabilidade do pesticida em solução aquosa se comparado com os outros solventes.

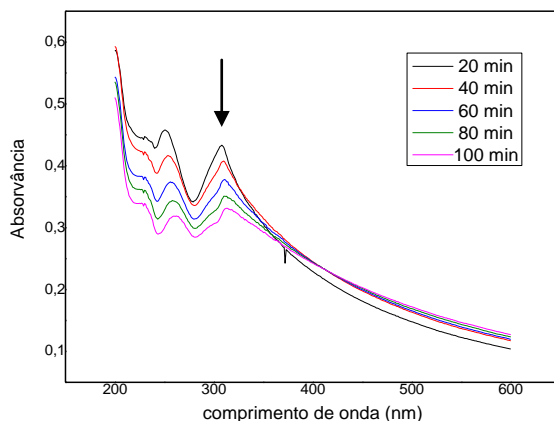


Figura 29. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-3} mol/L), em função do tempo, em solução aquosa na ausência de luz.

4.3.3. *Degradação do Clorpirifós sob irradiação contínua*

A Figura 30 mostra um conjunto de espectros sucessivos de uma solução de clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução aquosa, para uma amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts. Como pode ser visualizado, a absorvância em 290 nm diminui e, observa-se um pequeno deslocamento do máximo de absorção para menor comprimento de onda, com uma constante de velocidade observada $k_{\text{obs}} = 2,51 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

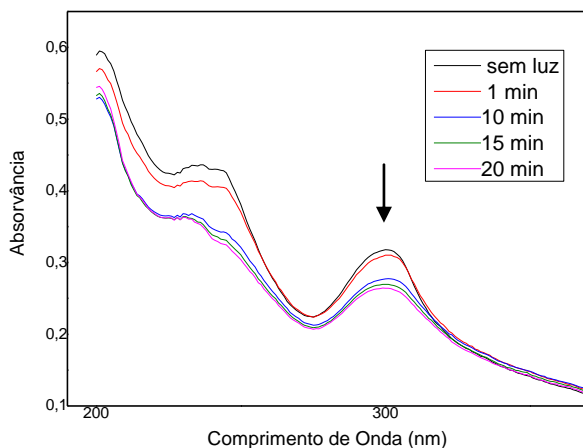


Figura 30. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução aquosa, para uma amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts.

4.3.4. Degradação do Clorpirifós sob irradiação contínua utilizando um filtro de 320 nm

O objetivo da utilização do filtro de 320 nm é filtrar a luz UV e deixar o pesticida em exposição apenas à luz de comprimento de onda > 320 nm, Figura 31. Como pode ser observado, em 35 minutos de irradiação o espectro apresentou um decaimento na banda centrada em 300 nm, a k_{obs} de decomposição obtida foi de $4,59 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, confirmando que a excitação da transição $\pi-\pi^*$ não é a única a ativar eletronicamente a molécula de clorpirifós para reações de solvólise em solução aquosa.

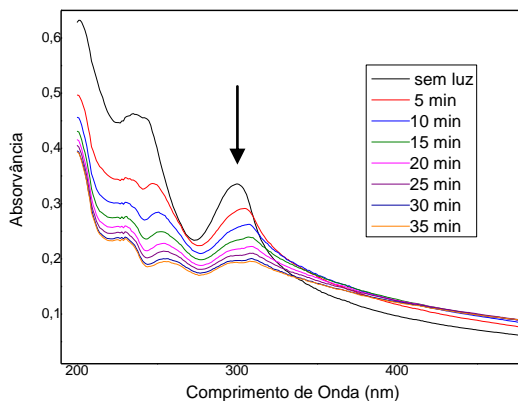


Figura 31. Espectros sucessivos do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução aquosa com a amostra irradiada com uma lâmpada de xenônio de 450 watts e com um filtro para cortar a luz com $\lambda < 320$ nm.

4.3.5. *Fotólise por flash*

O espectro de absorção resolvido no tempo (Figura 32) mostra que a pré-dissociação inicia com aparecimento de fluorescência, seguido de um aumento de absorvância. O decaimento da absorvância provavelmente corresponde a protonação do TCP e, como esperado o decaimento não retorna ao 0. O tempo de vida média do transiente é de $8,38 \times 10^{-7}$ s e a constante de decaimento observada k_{dec} foi de 1192296 s^{-1} . Esses valores atribuíram à água a característica de o solvente onde a espécie transiente persiste por mais tempo entre os solventes estudados. Os espectros de absorção do transiente para a água não obtiveram boa resolução em suas diversas tentativas devido a pouca solubilidade do pesticida em água.

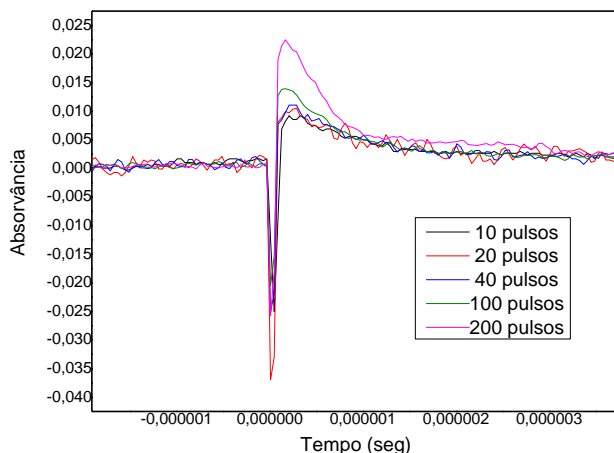


Figura 32. Espectro de absorção do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) resolvido no tempo em solução aquosa em 266 nm, com pulsos de 4 ns de duração e intensidade de 65 mJ.

4.3.6. *Fluorescência molecular*

Foi determinado o espectro de emissão do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em água, afim de se obter o pico máximo de emissão e comparar com os demais solventes (Figura 33).

O espectro obtido apresentou perfil semelhante ao visto em etanol e propanol com emissão de fluorescência em 333 nm. A intensidade de fluorescência da molécula do pesticida em água é muito menor que as intensidades do mesmo pesticida em etanol e propanol.

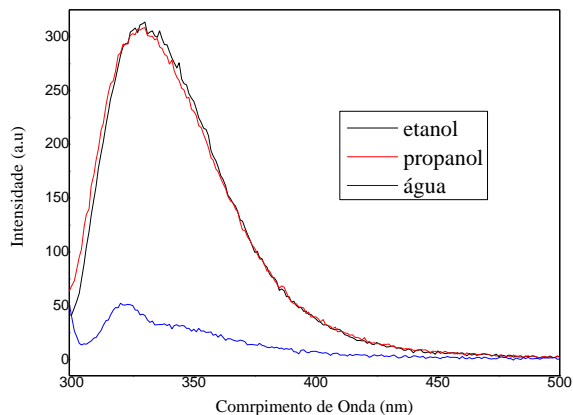


Figura 33. Espectro de emissão de fluorescência do clorpirifós ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/L) em solução aquosa com $\lambda_{exc} = 290$ nm. Experimento realizado com uma voltagem da fotomultiplicadora de 540 volts, e com fendas de emissão e de excitação de 10 nm e 10 nm respectivamente.

4.3.7. *Espectrometria de Massas*

Os resultados dos experimentos por espectrometria de massas permitem identificar uma série de intermediários e produtos de reação. A Figura 34 mostra os espectrogramas obtidos em solução aquosa para o clorpirifós antes da irradiação (Figura 34 A) e após fotólise com um número de pulsos que aumentam sequencialmente de 4 pulsos (Figura 34 B); para 10 pulsos (Figura 34 C); 40 pulsos (Figura 34 D); 100 pulsos (Figura 34 E). Analisando os picos obtidos para as diferentes razões massa/carga (m/z) permitem identificar uma série de compostos formados em solução e que estão listados na Figura 35. O mecanismo da reação é complexo.

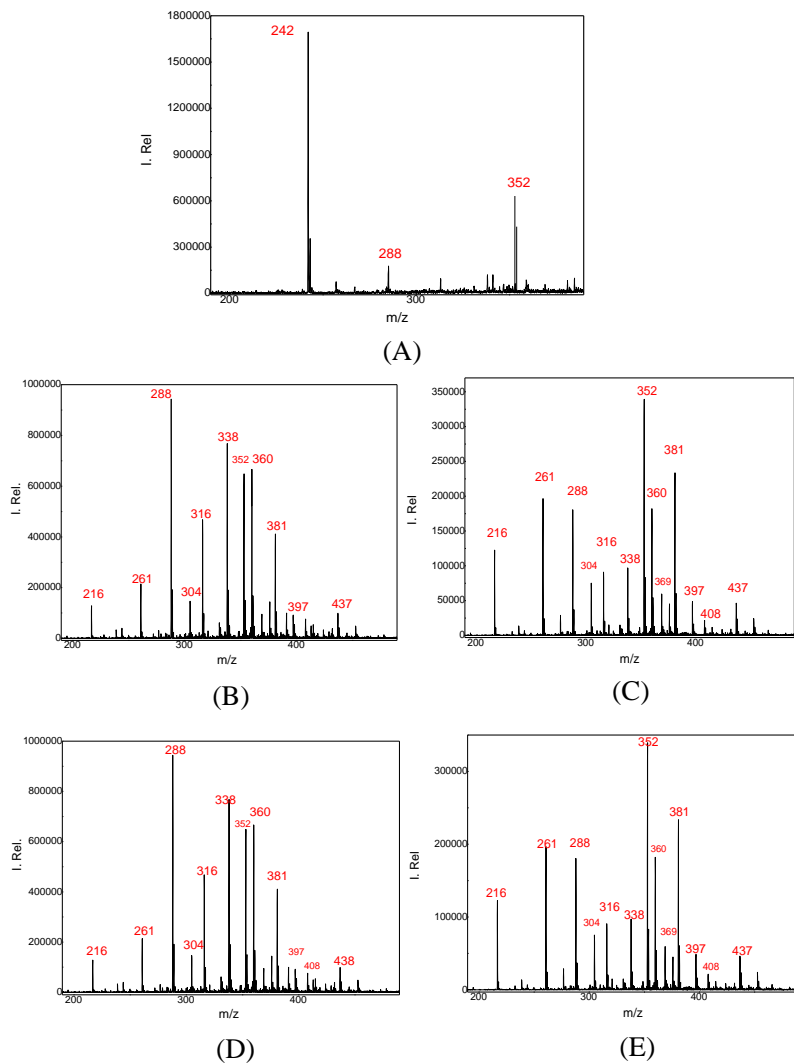


Figura 34. Espectros de massa do clorpirifós (1×10^{-4} mol/L) em solução aquosa. (A) clorpirifós sem pulsos de laser; (B) após 4 pulsos; (C) após 10 pulsos; (D) após 40 pulsos e (E) após 100 pulsos.

Através dos espectros de massa foram encontradas as fragmentações e as possíveis espécies geradas pela reação de fotólise induzida a laser do clorpirifós em água.

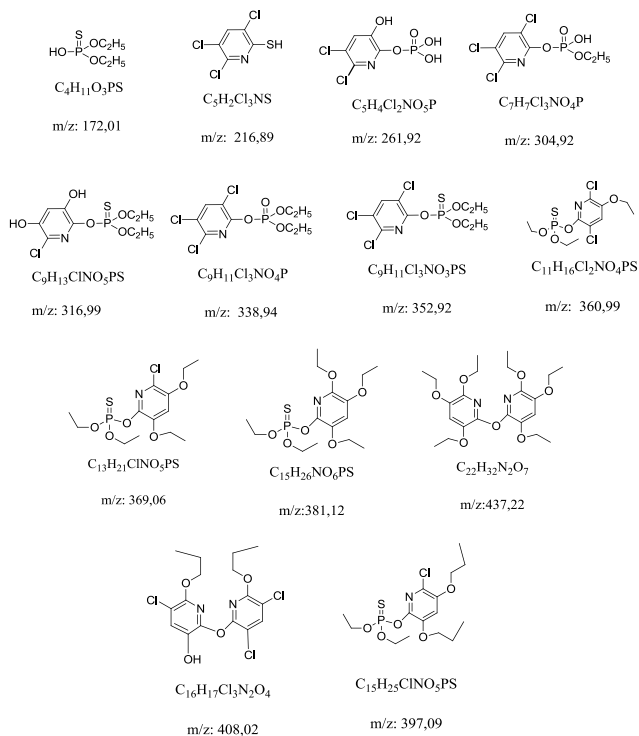
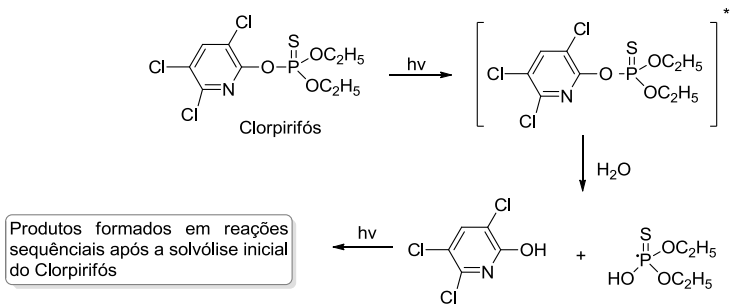


Figura 35. Possíveis produtos identificados a partir da análise de espectrometria de Massas para a fotólise do clorpirifós em água.

O possível mecanismo da reação é complexo e pode acontecer em muitas etapas sequenciais. Entretanto, os resultados experimentais indicam que, provavelmente, a etapa inicial deve ser a fotólise do clorpirifós para gerar o TCP e o trietiltofossato, conforme mostrado no esquema abaixo.



Esquema 3. Proposta simplificada para a degradação fotolítica do Clorpirifós em solução aquosa.

5. CONCLUSÕES

- ✓ O estudo da fotodegradação do pesticida clorpirifós em etanol foi monitorado espectrofotometricamente com quantidades crescentes de pulsos de laser, e apresentou duas bandas de absorção. O decaimento da banda em 290 nm é atribuído a decomposição do pesticida. O aumento de absorvância em 380 nm é atribuída a formação de uma nova espécie com massa molar de 381 g.mol^{-1} e com fórmula química $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{NO}_6\text{PS}$.
- ✓ A formação da nova espécie é acompanhada pelo aparecimento de uma banda mal definida em torno de 325 nm, comprimento de onda com absorção característica do composto TCP (3,5,6-tricloro-2-piridinolato), considerado após as caracterizações de espectrometria de massas como o intermediário da reação.
- ✓ Em solução propanólica o pesticida mostrou comportamento semelhante, formando outras espécies na fragmentação e também a espécie $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_7$ após 100 pulsos de laser. A degradação do pesticida em etanol e propanol é semelhante produzindo produtos diferentes.
- ✓ Na presença de água, o comportamento do pesticida mostrou comportamento diferente, já esperado devido a baixa solubilidade do composto neste solvente.
- ✓ Os acompanhamentos cinéticos após a fotodegradação e também na ausência de luz mostraram que em soluções alcoólicas sem a presença de luz o pesticida não sofre nenhum tipo de solvólise e em solução aquosa o mesmo torna-se menos estável podendo ocorrer degradação da molécula mesmo sem exposição à luz.
- ✓ Por espectrometria de massas foram identificados os produtos da reação, o que permite propor mecanismos das reações nos diferentes solventes estudados.
- ✓ As constantes de velocidade observadas nos diferentes solventes, foram de $2,20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ em etanol, $1,44 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ em propanol e $4,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ em água.
- ✓ As espécies transientes em água apresentam um tempo de vida médio de $8,38 \times 10^{-7} \text{ s}$, seguido do propanol que foi de $2,48 \times 10^{-7} \text{ s}$ e por último o do etanol que apresentou o valor $2,13 \times 10^{-7} \text{ s}$. Esses valores mostraram que a espécie transiente é um pouco mais estável em solução aquosa.

- ✓ Por fim, os estudos mostraram que o método de fotodegradação induzida a laser atua eficientemente na degradação de triésteres de fosfato.

6. REFERÊNCIAS

1. Baird, C. **Química Ambiental**- 2 ed. Boolman, 2002.
2. Monteiro, J. L. F.; Pereda, S.; Rubio, M. A.; Varela, O.; Correa, C. M.; Nudelman, N. et al. **Química sustentable**. Ed. Norma Nudelman; Santa Fe, Argentina, 2004.
3. Bem-Naim, A., **water and aqueous solutions-Introduction to a molecular Theor**, *Plenum Press*, London, 1975.
4. Vincent, J. B.; Crowder, M. W.; Averill, B. A. **Hydrolysis of Phosphate Monoesters - a Biological Problem with Multiple Chemical Solutions**. *Trends in Biochemical Sciences*, v. 17, n. 3, p. 105-110. 1992.
5. Chin, J.; Williams, N. H.; Stranix, B.; Williams, D. **Structure and nuclease activity of simple dinuclear metal complexes: quantitative dissection of the role of metal ions**. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 74, n. 1-4, p. 17-17. 1999.
6. Kim, K.; Tsay, O. G.; Atwood, D. A.; Churchill, D. G. **Destruction and Detection of Chemical Warfare Agents**. *Chemical Reviews*, v. 111, n. 9, p. 5345- 5403. 2011.
7. Machado, V. G.; Giusti, L. A. **Dos compostos ricos em energia aos gases de guerra: uma revisão sobre a química dos compostos orgânicos fosfatados**. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 1, n. 1, p. 101-137. 2009.
8. Smith, B. M. **Catalytic methods for the destruction of chemical warfare agents under ambient conditions**. *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 3, p. 470-478. 2008.
9. Lee, J.; Seo, S.; Kim, J. **Colorimetric Detection of Warfare Gases by Polydiacetylenes Toward Equipment-Free**

- Detection.** *Advanced Functional Materials*, v. 22, n. 8, p. 1632-1638. 2012.
10. Sampieri, A.; Fetter, G.; Villafuerte-Castrejon, M. E.; Tejada-Cruz, A.; Bosch, P. **Twofold role of calcined hydrotalcites in the degradation of methyl parathion pesticide.** *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 2, p. 99-103. 2011.
 11. Krieger, R. I. **Handbook of pesticide toxicology**; 2nd ed.; *Academic Press*: San Diego, 2001.
 12. **Applied Photophysics Limited- Manual técnico.**
 13. **Reregistration Eligibility Decision (RED) for Chlorpyrifos**; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Printing Office: Washington, DC: 2006.
 14. Tomlin, C. D. S. **The Pesticide Manual, A World Compendium**, 14th ed.; *British Crop Protection Council*: Alton, Hampshire, UK; p 186-187, 2006.
 15. Lewis, R. A. **Lewis' Dictionary of Toxicology**; Lewis Publishers: New York; pp 681, 1030, 1998.
 16. **Reregistration Eligibility Science Chapter for Chlorpyrifos Fate and Environmental Risk Assessment Chapter**; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, *Office of Pesticide Programs, Environmental Fate and Effects Division, U.S. Government Printing Office*: Washington, DC, 1999.
 17. Smegal, D. C. **Human Health Risk Assessment Chlorpyrifos**; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, *Office of Pesticide Programs, Health Effects Division, U.S. Government Printing Office*: Washington, DC, 2000; pp 1-131.
 18. Karanth, S.; Pope, C. **Carbosylesterase and A-Esterase Activities during Maturation and Aging: Relationship to the**

Toxicity of Chlorpyrifos and Parathion in Rats. *Toxicol. Sci.*, 58, 282-289, 2000.

19. **Toxicological Profile for Chlorpyrifos;** U.S. Department of Health and Human Services, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service:* Atlanta, 1997.
20. Reigart, J. R.; Roberts, J. R. **Organophosphate Insecticides.** Recognition and Management of Pesticide Poisonings, 5th ed.; U.S Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1999.
21. Blodgett, D. J. **Organophosphate and Carbamate Insecticides.** *Small Animal Toxicology*, 2nd ed.; Peterson, M. E.; Talcott, P. A., Eds.; Elsevier Saunders: St. Louis; pp 941-947, 2006.
22. Macalady, D. L.; Wolfe, N. L. **New Perspectives on the Hydrolytic Degradation of the Organophosphorothioate Insecticide Chlorpyrifos.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 31, n. 6, p. 1139-1147. 1983.
23. Duirk, S. E.; Collette, T. W. In *EPA/600/R-05/103* United States, 2005. **in the development of coordination skills and locomotor activity.** *Dev. Brain Res.*, 121, 179-187, 2000.
24. Wolfe, N. L. **Organo-Phosphate and Organophosphorothionate Esters - Application of Linear Free-Energy Relationships to Estimate Hydrolysis Rate Constants for Use in Environmental Fate Assessment.** *Chemosphere*, v. 9, n. 9, p. 571-579. 1980.
25. Liu, B.; McConnell, L. L.; Torrents, A. **Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay.** *Chemosphere*, v. 44, n. 6, p. 1315-1323. 2001.
26. Wu, T.; Jans, U. **Nucleophilic substitution reactions of chlorpyrifos-methyl with sulfur species,** *Envirom. Sci. Technol.*, 40, 784-790, 2006.

27. Weavers, L. K., Ling, F. H., & Hoffmann, M. R. **Aromatic compound degradation in water using a combination of sonolysis and ozonolysis.** *Environmental Science & Technology*, 32(18), 2727-2733, 1998.
28. Pengphol, S.; Uthaibutra, J.; Arquero, O.; Nomura, N.; Whangchai, K. **Oxidative Degradation and Detoxification of Chlorpyrifos by Ultrasonic And Ozone Treatments.** *Journal of Agricultural Science*: Vol. 4, n. 8;2012.
29. Zamy, C., Mazellier, P. & Legube, B. **Analytical and kinetic study of the aqueous hydrolysis of four organophosphorus and two carbamate pesticides.** *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 84, No.14-15; 1059-1068, 2004.
30. Rasmussen, M. K.; Meinander, K.; Besenbacher, F.; Lauritsen, J. V. **Noncontact atomic force microscopy study of the spinel MgAl₂O₄ surface.** *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 3, p. 192-197. 2012.
31. Bootharaju, M. S.; Pradeep, T. **Understanding the Degradation Pathway of the Pesticide, Chlorpyrifos by Noble Metal Nanoparticles.** *Langmuir*, v. 28, n. 5, p. 2671-2679. 2012.
32. Givens, R. S; Kueper, L. W. **Photochemistry of phosphate esters,** *Chem. Rev.* 93, 55–66, 1993.
33. Doong, R.; Chang, W. J. **Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide.** *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 107, 239–244, 1997.
34. Pehkonen, S. O.; Zhang , Q. **The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters: a critical review.***Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32 (1), 17–72, 2002.
35. Mladen Franko, M.; Sarakha, M.; Cibej, A.; Boskin, A.; Bavcon, M.; Trebse, P. **Photodegradation of pesticides and application**

- of bioanalytical methods for their detection**, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 77, No. 10, pp. 1727–1736, 2005.
36. Hernández, L.H., Pérez, C.G., **Introducción al análisis instrumental**, Madrid: *Ariel Ciencia*, 2002.
 37. Carey, A. F.; Sundberg, R. J.; **Advanced Organic Chemistry Part A: Structure And Mechanisms**, cap..2, Ed. Springer, 5^a Ed.
 38. Chen, D.; Ray, A.; **Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension**. *Water Research*, v. 32, p. 3223-3234, 1998.
 39. WANG, I. T.; WANG, J.; PLATZ, M. S.; NOVAK, M.; **Direct Detection of a Transient Oxenium Ion in Water Generated by Laser Flash Photolysis**. *Journal of the American Chemical Society*, v 129, p. 14566-14567, 2005.
 40. Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A.; **Modern Physical Organic Chemistry**, *University Science Book*, C. 8, p. 480-481, 2006.
 41. LP920 - **Laser Flash Photolysis Spectrometer (Brochure)**, Informativo Técnico - Edinburgh Photonics.
 42. Zhao, S.; Ma, H.; Wang, M.; Cao, C.; Xiong, J.; Xu, Y.; Yao, S.; **Study on the mechanism of photo-degradation of p-nitrophenol exposed to 254 nm UV light**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, p. 85-90, 2010.
 43. Suppan, P, **Chemistry and light**, *Royal Society of chemistry*, Cambridge, 1994.