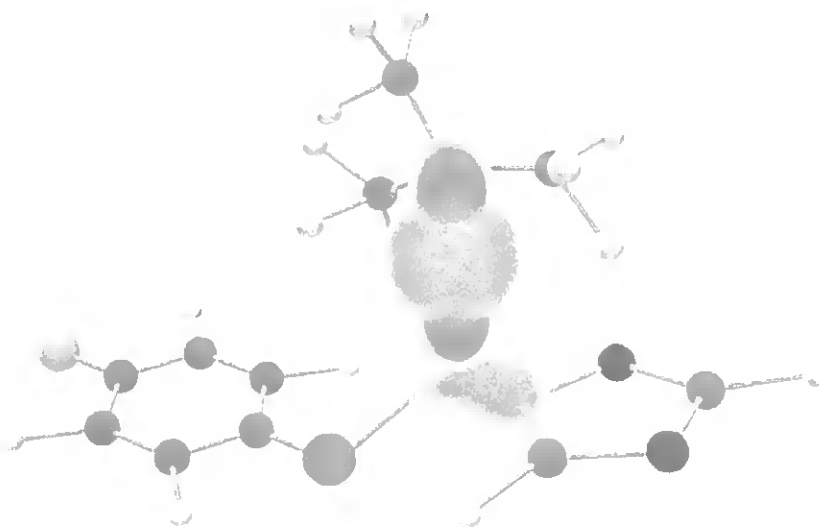


UNIVERSIDADE DO ALGARVE
Unidade de Ciências Exactas e Humanas

DISSIPAÇÃO DE PESTICIDAS
O CASO DO TRIADIMEFÃO



José Paulo da Silva

Dissertação para prestação de provas de doutoramento

FARO, 2000



DISSIPACÃO DE PESTICIDAS

O CASO DO TRIADIMEFÃO

José Paulo da Silva



UNIVERSIDADE DO ALGARVE
SERVIÇO DE DOCUMENTAÇÃO

2677 T

29 05/01 35943

5465

514 x 215

Dissertação para prestação de provas de doutoramento

Unidade de Ciências Exactas e Humanas

UNIVERSIDADE DO ALGARVE

FARO, PORTUGAL

2000

À minha μ família

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a persistência do triadimefão em solução e a partir da interface sólido/gás, em condições naturais e em laboratório. A fotodegradação e a volatilização foram considerados os principais processos de dissipação.

A dissipação do triadimefão a partir da interface sólido/gás é mais lenta em estufa que em ar livre e apresenta uma fase inicial rápida seguida por outra mais lenta. Os resultados são descritos por um modelo que atribui a dissipação rápida a uma diminuição exponencial da velocidade de volatilização e a mais lenta a um conjunto de processos de degradação que no seu conjunto seguem uma cinética de primeira ordem. Foram feitos estudos da volatilização em condições controladas que confirmaram o comportamento proposto no modelo e indicaram que a fase inicial de decaimento rápido não pode ser completamente descrita por um modelo de compartimentos. Verificou-se ainda que este processo aumenta com a temperatura e com a velocidade do ar sobre a superfície. As pressões de vapor foram medidas pelo método da saturação do gás e variam entre $2,25 \times 10^{-4}$ Pa a 25 °C e $8,72 \times 10^{-2}$ Pa a 70 °C.

Foi estudada a cinética de fotodegradação em solução e foram identificados os principais fotoprodutos em todos os substratos. Na interface sólido/gás a reacção principal é a clivagem na posição alfa do grupo carbonilo e o mecanismo envolve a formação de radicais. Em solução aquosa propõe-se que a reacção predominante seja a clivagem heterolítica da ligação C—N do carbono alfa relativamente ao grupo carbonilo. Em solventes orgânicos as reacções principais são a clivagem homolítica das ligações C—N e C—O, do carbono alfa. Foi ainda estudada a transferência intramolecular da energia de excitação electrónica, do tipo singuleto-singuleto, na molécula de triadimefão. Em cicloexano processo é eficiente (rendimento quântico ≈ 1) e rápido (constante de velocidade $\approx 10^{12}$ s⁻¹).

ABSTRACT

The persistence of triadimefon was studied in solution and on the solid/gas boundary, under natural and controlled conditions. Photodegradation and volatilization are the main dissipation processes.

The dissipation rate was found to be slower in greenhouse than field and biphasic, with an initial fast decline followed by a slower second phase. The results were accounted by a model which assumes that the initial fast decline is due to an exponential decay of the volatilization rate and that the slower phase is due to first order degradation processes. The volatilization was studied in controlled conditions and the results confirm the proposed behavior and show that the fast decline can not be accounted by compartmental models. The process is faster at higher temperatures and wind speeds. The vapor pressures were measured by the gas saturation method and ranged from $2,25 \times 10^{-4}$ Pa at 25 °C to $8,72 \times 10^{-2}$ Pa at 70 °C.

The kinetics of photodegradation was studied in solution. The main photoproducts were identified in all the substrates. In the solid/gas boundary the main reaction is the alfa cleavage to the carbonyl group. The process takes place by radical formation. It is proposed that in aqueous solution the main reaction is the cleavage of the C—N bond to the alfa carbon. The process takes place by heterolytic cleavage. In organic solvents the main reactions are the homolytic cleavage of the C—N and C—O bonds, to the alfa carbon. The singlet-singlet electronic energy transfer was also studied. In cyclohexane the process was found to be very efficient (quantum yield ≈ 1) and very fast (rate constant $\approx 10^{12}$ s⁻¹).

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Abílio Marques da Silva, a quem devo a maior parte da minha formação científica e a possibilidade de ter realizado este trabalho.

Ao Prof. Igor Khmelinskii, por ter aceitado colaborar na orientação deste trabalho e por tudo o que me ensinou.

À Prof. Ana Lobo pela ajuda preciosa na interpretação dos espectros de massas.

Ao Prof. J.M. Gaspar Martinho e ao Prof. M.N. Berberan e Santos pela simpatia, pela disponibilização do equipamento e pela ajuda na sua utilização. Ao Dr. Aleksander Fedorov pelo apoio imprescindível na obtenção dos decaimentos.

À Prof. Sílvia Costa e colaboradores e ao Prof. Luís Filipe Ferreira pela disponibilização do equipamento e pelo empenhamento em me ajudar.

Ao Prof. J.C. Brandão e à Prof. M.C. Mateus, sempre prontos para dar uma ajuda.

À Prof. Conceição Abreu por me ter apoiado e incentivado.

Ao João Paulo por ter desenhado o que imaginei.

Ao David e à Ana, por terem esperado.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica, pelo apoio financeiro prestado.

ÍNDICE GERAL

OBJECTIVOS	1
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
1 - Dissipação de pesticidas	
1.1 - A importância dos estudos de dissipação e de modelação de pesticidas no ambiente	3
1.2 - Dissipação na interface sólido/gás	4
2 - Volatilização de pesticidas da interface sólido/gás	6
2.1 - Cinética de volatilização	6
2.2 - Pressão de vapor	7
2.2.1 - Determinação experimental da pressão de vapor	8
2.2.2 - O método da saturação do gás	9
3 - Fotoquímica	10
3.1 - Fotoquímica na interface sólido/gás	11
3.1.1 - Estudos em condições controladas	11
3.1.2 - Estudos em condições ambientais	14
3.2 - Fotoquímica em solução	14
3.2.1 - Cinética	15
3.2.2 - Transferência de energia	
3.2.2.1 - Transferência intermolecular da energia de excitação electrónica	17
3.2.2.2 - Transferência intramolecular da energia de excitação electrónica	19
3.2.2.2.1 - Estudos espectroscópicos da transferência intramolecular da energia electrónica	20
3.2.2.2.2 - A fotodegradação como resultado da transferência intramolecular da energia electrónica	23

3.2.2.2.3 - Transferência intramolecular da energia electrónica em sistemas bicromofóricos contendo o grupo carbonilo e sistemas de electrões π	25
4 - O triadimefão	
4.1 - Propriedades físico-químicas, toxicologia, utilizações, actividade biológica e metodologias de análise	27
4.2 - Dissipação e degradação	29

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

1 - Solventes	31
2 - Compostos orgânicos	31
3 - Compostos inorgânicos	32
4 - Outros materiais	32
5 - Equipamento	33
6 - Métodos de análise de resíduos	
6.1 - Resíduos em solução	34
6.2 - Resíduos em substratos sólidos	35
6.2.1 - Vidro, papel e areia	35
6.2.2 - Folhas	36
6.2.3 - Solo	38
6.3 - Resíduos em amostras gasosas	
6.3.1 - Dispositivo experimental para recolha de vapores	39
6.3.2 - Aplicação, recolha e análise dos resíduos do pesticida	40
7 - Dissipação do triadimefão	
7.1 - Estudo comparativo da dissipação em estufa e ao ar livre	41
7.1.1 - Características da estufa, preparação das plantas e condições climáticas durante o estudo	42
7.1.2 - Aplicação do pesticida e recolha das amostras	42

7.1.3 - Extração e análise das amostras	43
7.2 - Contribuição da volatilização e da fotodegradação para o processo de dissipação	43
8 - Pressão de sublimação e entalpia de sublimação molar	
8.1 - Preparação do sistema experimental	44
8.2 - Determinação das pressões de sublimação do triadimefão	45
8.3 - Determinação da pressão de sublimação do naftaleno	46
9 - Fotodegradação	
9.1 - Estudos fotofísicos	
9.1.1 - Espectroscopia de absorção de ultravioleta-visível	47
9.1.2 – Espectroscopia de reflectância difusa de ultravioleta-visível	47
9.1.3 - Espectroscopia de emissão	
9.1.3.1 - Espectros de emissão e de excitação	48
9.1.3.2 - Rendimentos quânticos de fluorescência	49
9.1.3.3 - Tempos de vida de fluorescência	50
9.2 - Cinética de fotodegradação	
9.2.1 - Cinética de absorção de transientes	51
9.2.2 - Fotorreactor e condições de irradiação	51
9.2.3 - Rendimentos quânticos de fotodegradação	
9.2.3.1 - O actinómetro	52
9.2.3.2 - Preparação das soluções	54
9.2.3.3 - Irradiação e análise das amostras	55
9.2.3.4 - Determinação dos rendimentos quânticos	56
9.3 - Obtenção e caracterização dos fotoprodutos	
9.3.1 - Irradiação e análise dos fotoprodutos do triadimefão e do triadimenol	57
9.3.2 - Concentração, separação e recolha dos fotoprodutos	59
9.3.3 - Caracterização dos fotoprodutos	60

CAPÍTULO III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1 - Métodos de análise de resíduos de triadimefão	61
1.1 - Resíduos em solução e em substratos sólidos	61
1.2 - Resíduos em amostras gasosas	63
2 - Dissipação do triadimefão	
2.1 - Dissipação do triadimefão em estufa e ao ar livre	65
2.2 - Modelo empírico para análise dos resultados da dissipação do triadimefão da interface sólido/gás	66
2.3 - Contribuição da volatilização e da fotodegradação para a dissipação do triadimefão	69
3 - Pressões de sublimação e entalpia de sublimação molar	
3.1 - Resultados experimentais	76
3.2 - Valores estimados	80
4 - Espectroscopia de absorção de ultravioleta-visível	84
5 - Espectroscopia de reflectância difusa	88
6 - Espectroscopia e cinética de emissão	89
7 - Fotodegradação	
7.1 - Cinética	103
7.2 - Fotoprodutos	111
7.2.1 - Espectros de massas do triadimefão e do triadimenol	111
7.2.2 - Fotoprodutos formados em solução	115
7.2.3 - Fotoprodutos formados na interface sólido/gás	123
7.3 - Mecanismos de reacção	
7.3.1 - Mecanismos de reacção em solução	126
7.3.2 - Mecanismos de reacção na interface sólido/gás	132

CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES	135
ANEXO I	139
ANEXO II	141
ANEXO III	148
ANEXO IV	151
ANEXO V	155
BIBLIOGRAFIA	167

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1: Estrutura molecular do triadimefão.	27
Figura II.1: Diagrama esquemático do dispositivo experimental utilizado na recolha de resíduos em amostras gasosas.	40
Figura III.1: Resíduos de triadimefão em folhas, ao ar livre e em estufa. Valores experimentais e modelos.	68
Figura III.2: Dissipação do triadimefão a partir da superfície do vidro. Pesticida puro e na formulação comercial Bayleton 5, no escuro e exposto à radiação solar.	71
Figura III.3: Volatilização do triadimefão puro, sob a acção de diferentes velocidades do ar.	74
Figura III.4: Volatilização do triadimefão, a partir da formulação comercial, a 40 °C. Valores experimentais e modelo.	75
Figura III.5: Logaritmo da pressão de vapor como função do inverso da temperatura absoluta. Valores experimentais e regressão.	79
Figura III.6: Espectro de absorção do triadimefão em acetonitrilo.	84
Figura III.7: Espectros de absorção, em acetonitrilo, do triadimefão, cloroanisol, 3,3-dimetil-2-butanona, 1,2,4-triazol, e soma do do 4-cloroanisol com o da 3,3-dimetil-2-butanona e com o do 1,2,4-triazol.	86

Figura III.8: Espectros de absorção, normalizados à unidade, do triadimefão e do triadimenol, em acetonitrilo.	86
Figura III.9: Espectros de absorção, normalizados à unidade, do triadimefão, do triadimenol e do 4-cloroanisol, em metanol e em cicloexano.	87
Figura III.10: Espectro de absorção do triadimefão, adsorvido à superfície de celulose microcristalina.	89
Figura III.11: Espectros de emissão, normalizados à unidade, do triadimefão e da 3,3-dimetil-2-butanona, em cicloexano, com excitação a 310 nm.	90
Figura III.12: Espectros de emissão do triadimefão, do triadimenol e do 4-cloroanisol, em cicloexano, com excitação a 250 nm.	91
Figura III.13: Espectro de excitação do triadimefão, em cicloexano, com emissão a 410 nm.	91
Figura III.14: Espectros de emissão consecutivos do triadimefão em solução aquosa.	92
Figura III.15: Evolução temporal da emissão de uma solução aquosa de triadimefão. λ de excitação: 310 nm; λ de emissão: 420 nm.	93
Figura III.16: Espectros de fluorescência, normalizados à unidade, do triadimefão em acetonitrilo e em cicloexano.	94

Figura III.17: Espectros de fosforescência, normalizados à unidade, do triadimefão e do triadimenol, a 77 K.	95
Figura III.18: Cinética do decaimento da fluorescência do triadimefão em cicloexano. Excitação: 310 nm; emissão: 410 nm.	97
Figura III.19: Distribuição dos resíduos do ajuste mostrado na figura III.18.	98
Figura III.20: Resultados experimentais e rectas de ajuste para a cinética de fotodegradação, a 313 nm, do triadimefão em água e em metanol.	104
Figura: III.21: Espectro de massas do triadimefão.	112
Figura: III.22: Espectro de massas do triadimenol.	114
Figura III.23: Cromatograma dos fotoprodutos do triadimefão, obtidos em solução aquosa, a 313 nm.	116
Figura III.24: Cromatograma dos fotoprodutos do triadimefão, obtidos em solução aquosa, a 254 nm.	116
Figura III.25: Espectro de absorção da solução aquosa de triadimefão ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) 100 ns, 240 ns, 650 ns, 1300 ns e 3900 ns, após a excitação a 266 nm.	123
Figura III.26: Cromatograma dos fotoprodutos obtidos por irradiação do triadimefão adsorvido à superfície de celulose microcristalina.	124

Figura AIV.1: Cinética do decaimento da emissão do triadimefão em cicloexano (excitação: 285 nm; emissão: 410 nm).	151
Figura AIV.2: Distribuição dos resíduos do ajuste mostrado na figura AIV.1.	151
Figura AIV.3: Cinética do decaimento da emissão do triadimenol em cicloexano (excitação: 285 nm; emissão a 320 nm).	152
Figura AIV.4: Distribuição dos resíduos do ajuste mostrado na figura AIV.3.	152
Figura AIV.5: Cinética do decaimento da emissão do triadimefão em cicloexano (excitação: 285 nm; emissão 305 nm).	153
Figura AIV.6: Distribuição dos resíduos do ajuste mostrado na figura AIV.5.	153
Figura AIV.7: Cinética do decaimento da emissão do triadimefão em água (excitação: 310 nm; emissão: 410 nm).	154
Figura AIV.8: Distribuição dos resíduos do ajuste mostrado na figura AIV.7.	154
Figura AV.1MS: $m/z = 69$	155
Figura AV.2MS: $m/z = 110$	155
Figura AV.3MS: $m/z = 122 a$	155
Figura AV.4MS: $m/z = 122 b$	156
Figura AV.5MS: $m/z = 128$	156

Figura AV.6MS: $m/z = 138$	156
Figura AV.7MS: $m/z = 156 a$	157
Figura AV.8MS: $m/z = 156 b$	157
Figura AV.9MS: $m/z = 167$	157
Figura AV.10MS: $m/z = 179$	158
Figura AV.11MS: $m/z = 186$	158
Figura AV.12MS: $m/z = 190$	158
Figura AV.13MS: $m/z = 192$	159
Figura AV.14MS: $m/z = 206$	159
Figura AV.15MS: $m/z = 207$	159
Figura AV.16MS: $m/z = 208$	160
Figura AV.17MS: $m/z = 209$	160
Figura AV.18MS: $m/z = 212$	160
Figura AV.19MS: $m/z = 224$	161
Figura AV.20MS: $m/z = 226 a$	161

Figura AV.21MS: $m/z = 226$ <i>b</i>	161
Figura AV.22MS: $m/z = 226$ <i>c</i>	162
Figura AV.23MS: $m/z = 240$	162
Figura AV.24MS: $m/z = 242$	162
Figura AV.25MS: $m/z = 265$	163
Figura AV.26UV: $m/z = 128$	164
Figura AV.27UV: $m/z = 192$	164
Figura AV.28UV: $m/z = 226$ <i>a</i> ou 226 <i>c</i>	165
Figura AV.29UV: $m/z = 226$ <i>a</i> ou 226 <i>c</i>	165
Figura AV.30UV: $m/z = 226$ <i>b</i>	166
Figura AV.31UV: $m/z = 265$	166

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Percentagem de recuperação do triadimefão de amostras gasosas, a diferentes temperaturas.	64
Tabela II: Resíduos de triadimefão nos diferentes substratos, em estufa e ao ar livre.	65
Tabela III: Constantes do modelo de dissipação e coeficientes de correlação.	67
Tabela IV: Dissipação do triadimefão, no escuro e exposto à radiação solar, a cerca de 14 °C.	70
Tabela V: Velocidade inicial de dissipação do triadimefão, no escuro e exposto à radiação solar (ar livre), a cerca de 14 °C.	71
Tabela VI: Dissipação do triadimefão a diferentes temperaturas (velocidade do ar: 0,5 m s ⁻¹).	73
Tabela VII: Dissipação do triadimefão, no escuro, sob a acção de diferentes velocidades de ar (temperatura: 30 °C).	74
Tabela VIII: Valores médios e desvios padrão da pressão de sublimação do triadimefão a várias temperaturas.	77
Tabela IX: Parâmetros da regressão do logaritmo da pressão de vapor função do inverso da temperatura absoluta.	79

Tabela X: Resultados do ponto normal de ebulição e dos parâmetros necessários para estimar esta propriedade pelo método de Meissner.	81
Tabela XI: Pressão de sublimação, a 25 °C, encontrada a partir da correlação de Watson modificada.	82
Tabela XII: Pressão de sublimação, a 25 °C, encontrada a partir da correlação de Mackay.	82
Tabela XIII: Máximos de absorção da primeira e da segunda bandas do triadimefão, em diferentes solventes.	85
Tabela XIV: Resultados da análise dos decaimentos da fluorescência para os diferentes compostos e condições de análise.	96
Tabela XV: Rendimentos quânticos de fluorescência e constantes de velocidade para os diferentes compostos e condições de análise.	97
Tabela XVI: Rendimentos quânticos de fotodegradação do triadimefão a 313 nm, em diferentes condições, relativamente ao valor encontrado em água desionizada e destilada.	105
Tabela XVII: Tempos de meia vida do triadimefão, estimados pelo modelo de Zeep e Cline, para as diferentes estações do ano.	108
Tabela XVIII: Rendimentos quânticos de fotodegradação do triadimefão e do triadimenol em solução aquosa e em cicloexano, a 254 nm, na presença de oxigénio.	110

Tabela XIX: Massas e estruturas propostas para os fragmentos do triadimefão, originados por impacto electrónico.	113
Tabela XX: Massas e estruturas propostas para alguns fragmentos do triadimenol, originados por impacto electrónico.	115
Tabela XXI: Estrutura proposta, ião molecular e percentagem relativamente ao fotoproducto mais abundante ($\pm 5\%$), dos principais compostos, após reacção de cerca de 25 % da quantidade inicial de pesticida a 313 nm.	117
Tabela XXII: Estrutura proposta, ião molecular e percentagem relativamente ao fotoproducto mais abundante ($\pm 5\%$), dos principais compostos, após reacção de cerca de 25 % da quantidade inicial de pesticida a 254 nm.	118
Tabela XXIII: Ião molecular e estrutura proposta para alguns fotoproductos encontrados em pequenas quantidades.	121
Tabela XXIV: Fotoproductos não detectados mas observados por outros autores.	122
Tabela XXV: Estrutura proposta e ião molecular dos principais fotoproductos formados na interface sólido gás.	125
Tabela AII.: Coeficientes de absorção do triadimefão e valores da irradiância solar média diária para a latitude de 40° N, para as diferentes estações do ano e em dias de céu limpo, função do intervalo de comprimento de onda.	140

Tabela AIII1: Contribuições para a Refracção Molar.	148
Tabela AIII2: Valores recomendados para o “Parachor”.	149
Tabela AIII3: Valores da constante B para as diferentes classes de compostos.	150

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_p e A_c - absorvências de um composto padrão (p) e de um composto c .

A_i ($i = 1, 2$) - factores pré-exponenciais.

A_λ^{tot} - absorvência total da solução.

b - espessura da célula

$[C]_0$ - concentração inicial do composto c .

$[C]$ - concentração do composto c .

D_E - coeficiente de difusão efectivo.

F_p e F_c - áreas das bandas de emissão de um composto padrão (p) e de um composto c .

$F(R)$ - função de remissão.

I - fluxo de radiação incidente.

$I_{a\lambda}$ - intensidade de radiação absorvida no comprimento de onda λ .

$I_{0\lambda}$ - intensidade de radiação incidente.

J - fluxo de radiação dispersa.

J_V - fluxo de volatilização.

K - coeficiente de absorção de radiação em amostras opacas.

k_d - constante de velocidade de fotodegradação directa.

k_{ET} - constante de velocidade de transferência intramolecular da energia de excitação electrónica.

k_{-ET} - constante de velocidade do processo inverso da transferência intramolecular da energia de excitação electrónica.

k_F - constante de velocidade de fluorescência.

k_i ($i = 1, 2, 3$) - constantes do modelo de dissipação.

k_q - constante de velocidade de supressão bimolecular.

k_{R1} - constante de velocidade de fotodegradação do triadimefão com excitação a 313 nm.

k_{R2} - constante de velocidade de fotodegradação do triadimefão com excitação a 254 nm.

L_λ - irradiância solar média diária.

M - quantidade de pesticida por amostra.

M_0 - quantidade inicial de pesticida por amostra.

n - número de moles.

n_s - índice de refração.

$[P]$ - "parachor"

p - pressão de vapor

p_s - pressão de sublimação.

R - reflectância difusa ou constante dos gases ideais.

$[R_D]$ - refração molar

S - coeficiente de dispersão de radiação em amostras opacas.

t - tempo.

T - temperatura absoluta.

T_B - temperatura normal de ebulição

T_S - temperatura absoluta da coluna de saturação.

$T_{\rho B} = T/T_B$

V_g - volume de gás.

V_i ($i = 1, 2, 3$) - volume

ΔA - variação da absorvência.

$\Delta_{sub}H$ - entalpia de sublimação molar.

ΔV - variação do volume molar por sublimação.

ΔZ_B - diferença entre os factores de compressibilidade da fase gasosa e da fase condensada, no ponto normal de ebulição.

$\alpha(\lambda)$ - coeficiente de absorção neperiano (em amostras opacas).

χ^2 - qui-quadrado.

ε - coeficiente de absorção molar.

$\varepsilon_{C\lambda}$ - coeficiente de absorção molar da espécie C , no comprimento de onda λ .

ε_{\max} - coeficiente de absorção molar no máximo da banda.

ε_{λ} - coeficiente de absorção molar no comprimento de onda λ .

ϕ_{λ} - rendimento quântico de fotodegradação ao comprimento de onda λ .

ϕ_d - rendimento quântico de fotodegradação directa.

$\phi_{d\lambda}$ - rendimento quântico de fotodegradação directa ao comprimento de onda λ .

ϕ_{ET} - rendimento quântico de transferência da energia de excitação electrónica.

ϕ_F - rendimento quântico de fluorescência

ϕ_{fA} - rendimento quântico de fluorescência do grupo aceitador por excitação directa deste grupo, no sistema bicromofórico.

$\phi_{fA \leftarrow D}$ - rendimento quântico de fluorescência do grupo aceitador por excitação do grupo dador.

ϕ_{fD}^{sb} - rendimento quântico de fluorescência do grupo dador no sistema bicromofórico.

ϕ_{fD} - rendimento quântico de fluorescência do grupo dador isolado.

ϕ_{f250C} - rendimento quântico de fluorescência do grupo carbonilo do triadimefão, com excitação a 250 nm.

ϕ_{f310C} - rendimento quântico de fluorescência do grupo carbonilo do triadimefão, com excitação a 310 nm.

ϕ_{isc}^{sb} - rendimento quântico de cruzamento intersistemas do grupo aceitador no sistema bicromofórico.

ϕ_p e ϕ_c - rendimentos quânticos de fluorescência de um composto padrão (p) e de um composto c .

ϕ_r - rendimento quântico de fotodegradação.

$\phi_{rA \leftarrow D}^{sb}$ - rendimento quântico de fotodegradação do grupo aceitador por excitação do grupo dador.

ϕ_{rA}^{sb} - rendimento quântico de fotodegradação do grupo aceitador, no sistema bicromofórico, por excitação apenas deste grupo.

ϕ_{R254} - rendimento quântico de fotodegradação do triadimefão com excitação a 254 nm.

λ_{em} - comprimento de onda de emissão.

λ_{ex} - comprimento de onda de excitação.

λ_{max} - comprimento de onda de emissão máxima.

τ - tempo de vida.

τ_F^0 - tempo de vida de fluorescência natural.

τ_{fD} - tempo de vida do dador isolado.

τ_{fD}^{sb} - tempo de vida do dador no sistema bicromofórico.

GC-MS - cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas.

HPLC - cromatografia líquida de alta resolução.

TEE - transferência da energia electrónica.

TIEE - transferência intramolecular da energia electrónica.

TMG - tempo no meridiano de greenwich.

UV-Vis - ultravioleta e visível.

OBJECTIVOS

"A picture is not something that is completely planned and fixed from the outset. As one works on it, it changes in the same degree as ones thoughts. And when it is complete, it continues to change, corresponding to the frame of mind of he who is at the moment viewing it."

Pablo Picasso

A aplicação de pesticidas com o objectivo de combater as pragas e as doenças das culturas agrícolas constitui a principal via de entrada destes compostos nos sistemas ambientais. É pois natural que grande parte dos pesticidas esteja concentrada na interface sólido/gás dos sistemas agrícolas onde são aplicados. Deste modo, a avaliação do comportamento e efeitos destes produtos no ambiente deve passar pela descrição da dissipação nestes sistemas.

Cientes das dificuldades associadas aos estudos experimentais destes substratos, mesmo em condições controladas, iniciamos o presente trabalho com o objectivo de caracterizar, tanto quanto possível, a dissipação de pesticidas da interface sólido/gás.

Deste modo foi feito um estudo da dissipação, em condições de cultura, de um pesticida, onde procurámos também identificar diferenças de dissipação nos sistemas de cultura ao ar livre e cultura em estufa, este último caso de elevada representatividade na região do Algarve.

Foi escolhido o triadimefão por, na altura do início dos trabalhos, ser um dos pesticidas mais utilizados, ser relativamente pouco estudado e também para dar sequência a estudos anteriores deste composto no nosso laboratório.

Verificámos que os principais processos responsáveis pela dissipação são a volatilização e a fotodegradação pelo que o passo seguinte teve por objectivo a caracterização destes dois processos.

No caso da volatilização o objectivo principal consistiu em isolar o processo, em condições controladas, e caracterizar a sua cinética. Dado o papel preponderante desempenhado pela pressão de sublimação no processo de volatilização,

procurámos também estudar este parâmetro, uma vez que não tinha sido objecto de análise detalhada até então.

No que diz respeito à fotodegradação procurámos estudar a cinética e os fotoprodutos em solução, por ser mais simples, por as suas técnicas estarem bem estabelecidas, por os estudos em solução aquosa serem também muito importantes do ponto de vista ambiental e por os resultados poderem constituir uma primeira aproximação do comportamento na interface sólido/gás. Na interface sólido/gás procurámos também caracterizar estes dois aspectos da fotodegradação de pesticidas.

Durante o estudo fotofísico em solução, foi detectada a possibilidade de transferência intramolecular da energia de excitação electrónica pelo que decidimos caracterizar o processo e analisar o seu impacto sobre a distribuição dos fotoprodutos.

I INTRODUÇÃO

1 - Dissipação de pesticidas

1.1 - A importância dos estudos de dissipação e de modelação de pesticidas no ambiente

Nas últimas duas décadas tem-se assistido a uma progressiva consciencialização da opinião pública para os problemas ambientais. O aumento no controlo e na legislação sobre contaminação ambiental originada por substâncias químicas são o resultado mais visível da crescente preocupação com o impacto ambiental que a actividade humana provoca.

Com a necessidade de se conhecer o comportamento das espécies químicas no solo, na água, na atmosfera e nos organismos vivos, tem vindo a ser desenvolvida investigação em centenas de laboratórios por todo o mundo. Esta pesquisa intensiva viu-se reconhecida pela atribuição do Prémio Nobel da Química de 1995 a F. Sherwood Rowland, Mário Molina e Paul Crutzen pelo trabalho desenvolvido nesta área do conhecimento.

Particular atenção tem sido dada aos pesticidas orgânicos de síntese. Após a descoberta das propriedades insecticidas do DDT em 1939, a utilização destes compostos rapidamente se generalizou, existindo actualmente no mercado mundial centenas de substâncias activas formuladas em milhares de produtos comerciais. O uso de pesticidas trouxe benefícios incalculáveis no domínio da saúde pública, da pecuária e da produção vegetal. No entanto, o perigo potencial que estes compostos representam, traduzido pelos efeitos secundários que a contaminação generalizada do ambiente pôs em evidência, torna este grupo de substâncias objecto de particular importância.

É fundamental que, antes da introdução de um novo pesticida no mercado, seja feita uma avaliação do seu comportamento e efeitos sobre o ambiente. Devido ao aparecimento todos os anos de novas substâncias e à grande complexidade dos sistemas ambientais, torna-se impossível avaliar experimentalmente o impacto ambiental que a utilização destes compostos acarreta. Para contornar esta dificuldade têm sido desenvolvidos modelos matemáticos no sentido de prever as concentrações, transporte, velocidades de transformação e regiões de acumulação destas substâncias. O conhecimento das propriedades físico-químicas destes compostos é essencial para estes modelos. Valores de algumas constantes físico-químicas de pesticidas existem disponíveis em algumas referências[1-3]. No entanto, para muitos destes compostos, algumas propriedades não foram ainda determinadas experimentalmente. O problema tem sido resolvido recorrendo também a modelos para estimar estes parâmetros. O manual dos métodos para estimar propriedades físico-químicas de compostos químicos, publicado pela Sociedade Americana de Química[4], concretiza a importância da estimativa destes parâmetros na ausência de valores experimentais. Nesta publicação são indicados vários métodos para estimar propriedades físico-químicas de compostos puros como o ponto de ebulição, passando pelas que descrevem como um dado composto interage com uma segunda substância, como a solubilidade em água, e até mesmo propriedades que descrevem o comportamento de vestígios destes compostos em situações ambientais específicas, como por exemplo a volatilização a partir do solo.

1.2 - Dissipação na interface sólido/gás

A maior parte dos pesticidas está concentrada na interface sólido/gás nos sistemas agrícolas onde são aplicados[5]. O estudo destes compostos nestes locais, particularmente a evolução temporal dos resíduos, é assim de primordial

importância para compreender o seu comportamento e destino nos sistemas ambientais. Dada a importância do conhecimento dos resíduos, os estudos mais frequentes são aqueles em que é estudada a dissipação do depósito de pesticida, por análise do resíduo ao longo do tempo. Trabalhos deste tipo têm sido feitos em superfícies de frutos[6-11], de folhas[10,12-29], do solo[30-39] e em aerossóis [39-43].

No caso das folhas e dos frutos utilizados para alimentação humana, a maior parte destes estudos têm por objectivo a comparação do resíduo encontrado com a chamada tolerância, parâmetro normalmente definido como a quantidade máxima de um pesticida, que é admissível numa determinada cultura, na altura da colheita, de modo a não provocar intoxicação crónica caso seja ingerida diariamente[44]. Os resultados destes estudos permitem assim definir um intervalo de segurança que é o intervalo de tempo que deve mediar entre a última aplicação de um produto numa determinada cultura e a sua colheita, de modo a que o nível de resíduos seja, nessa altura, inferior à tolerância.

Os resultados são normalmente ajustados a uma cinética de primeira ordem[6,7,12-14,17,24,25,27-29,37,38,40]. Se forem tomadas amostras, em número suficiente, logo a seguir à aplicação, a relação entre o logaritmo da concentração dos resíduos e o tempo não é, normalmente, linear[10,15,20-24,26,30,35,39,45]. Neste caso os resultados da dissipação podem ser interpretados em termos de duas equações separadas, uma descrevendo uma dissipação rápida e outra que descreve uma dissipação mais lenta[10,15]. Ajustes da concentração dos resíduos função da raiz quadrada do tempo[15] ou do logaritmo da concentração dos resíduos função do logaritmo do tempo também já foram utilizados[20,23,24,33]. Outro tipo de abordagem consiste em considerar o sistema constituído por dois ou mais compartimentos ou fases. Segundo este modelo desenvolve-se um esquema cinético considerando a distribuição do pesticida pelas diferentes fases e a sua dissipação a partir de cada uma delas. Os

resultados experimentais são então comparados com as equações resultantes do esquema cinético proposto[21,22,26,36]. Resultados da dissipação de pesticidas no solo têm sido também analisados tendo em conta a variabilidade espacial da constante de velocidade correspondente à cinética de primeira ordem[30].

2 - Volatilização de pesticidas da interface sólido/gás

A volatilização de pesticidas da interface sólido/gás foi subestimada durante muito tempo. Esta situação, atribuída ao facto de a maior parte destes compostos possuírem baixas pressões de vapor, foi responsável pela não contabilização deste processo nos modelos de dissipação e pela pouca importância atribuída à potencial contaminação do ar pelos vapores destes compostos. Actualmente é reconhecido[46-49] que a volatilização desempenha um papel fundamental no comportamento dos resíduos de pesticidas no ambiente. Este processo de dissipação, importante mesmo para compostos com pressões de vapor inferiores a 10^{-4} mmHg[45,47,50], pode ser responsável por 80% das perdas[51].

2.1 - Cinética de volatilização

Dada a importância da volatilização na dissipação de pesticidas é necessário analisar individualmente este processo para prever a evolução temporal do resíduo de pesticida. Em laboratório, as perdas por evaporação de um pesticida a partir do sólido puro são constantes, desde que a superfície do depósito permaneça uniforme. Os sistemas ambientais são bastante mais complexos uma vez que o pesticida está normalmente adsorvido em superfícies heterogéneas cujas propriedades físico-químicas se alteram com o tempo[52]. Tal como para a dissipação, de um modo geral, a evolução do resíduo de pesticida sujeito ao processo de volatilização tem sido analisada utilizando uma lei cinética de

primeira ordem[53-56]. Este tipo de análise tem sido criticado[56,57]. Tal como para a dissipação, a relação entre o logaritmo da concentração dos resíduos e o tempo não é linear, observando-se uma fase inicial em que as perdas são muito rápidas seguida de outra onde são mais lentas[57,58]. A concentração dos resíduos tem também sido analisada considerando vários compartimentos ou fases para a interface sólido/gás[57] e utilizando uma soma de exponenciais[59].

Jury e colaboradores, numa série de publicações[60-64], resolveram a equação do balanço mássico para pesticidas incorporados uniformemente no solo. Este modelo prevê que o fluxo de volatilização máximo, através da superfície do solo, J_V , possa ser determinado a partir da relação

$$J_V = [C]_0 (D_E / \pi t)^{\frac{1}{2}}, \quad \text{I.1}$$

onde C_0 é a concentração inicial, D_E é o coeficiente de difusão efectivo[61] e t o tempo. Esta dependência do tempo está presente na maior parte das relações apontadas para estimar os fluxos de volatilização de pesticidas a partir do solo[4].

Os resultados dos fluxos de volatilização de pesticidas a partir da interface sólido/gás têm também sido ajustados a um lei monoexponencial negativa[52,65,66]. Esta diminuição exponencial do fluxo tem sido utilizada em modelos para simular o nível de resíduos de compostos orgânicos na atmosfera de recintos fechados[67,68].

2.2 – Pressão de vapor

A passagem dos pesticidas à fase gasosa, nomeadamente a volatilização a partir da interface sólido/gás, é determinada pela pressão de vapor. A pressão de vapor de muitos pesticidas aumenta três a quatro vezes por cada 10 °C de acréscimo na temperatura[69]. O conhecimento de valores fidedignos deste parâmetro é

indispensável para que os resultados dos modelos que o utilizam sejam minimamente fiáveis. Infelizmente, existem casos para os quais a variabilidade dos resultados experimentais é elevada (pode atingir factores de dezasseis vezes[69]), e há mesmo pesticidas no mercado para os quais ainda não foi feita qualquer determinação experimental da pressão de vapor. Esta situação, à qual não é alheia a morosidade e a necessidade de controlo rigoroso dos processos utilizados, tem no entanto vindo a ser corrigida por utilização de técnicas analíticas específicas, com limites de detecção cada vez menores.

2.2.1 - Determinação experimental da pressão de vapor

Dos vários processos utilizados para medir a pressão de vapor[70], apenas o método da efusão e o da saturação do gás são normalmente aceites como suficientemente rigorosos para determinar pressões de vapor abaixo de 10^{-2} mmHg[69]. O método da efusão, também conhecido por método de Knudsen, baseia-se na medição da perda de massa, através de um pequeno orifício (diâmetro pelo menos dez vezes inferior ao percurso livre médio[71]), posto em contacto com o vácuo. Este procedimento, utilizado por alguns autores[72,73] para determinar a pressão de sublimação de sólidos, tem como inconvenientes a grande sensibilidade a impurezas[69] e um limite de detecção de 5×10^{-6} mmHg[74]. No método da saturação do gás a pressão de vapor é obtida por determinação da quantidade de vapor em equilíbrio com a fase condensada. O procedimento geral consiste em saturar um fluxo de gás inerte com a substância em estudo, recolher o vapor e analisar a quantidade recolhida. A pressão de vapor é posteriormente calculada recorrendo à equação dos gases ideais, a partir da quantidade encontrada e do volume de gás utilizado. Os métodos para determinação experimental de pressões de vapor de compostos de interesse ambiental, bem como alguns resultados experimentais, foram objecto de análise num artigo de revisão relativamente recente[75].

2.2.2 - O método da saturação do gás

O método da saturação do gás, proposto por Regnault em 1845 e recomendado pela "United States Environmental Protection Agency", tem sido usado por vários autores [71,76-91] para determinar pressões de vapor até 10^{-8} mmHg. Uma das vantagens deste processo é o facto de a presença de impurezas não interferir na medição da pressão de vapor[69], desde que seja utilizado um método analítico específico para o composto em estudo. Quando não há interacção na fase gasosa, podem fazer-se determinações simultâneas de dois ou mais compostos, sendo também possível determinar pressões de vapor de pesticidas a partir de misturas como por exemplo a formulação comercial.

O sistema experimental necessário à determinação da pressão de vapor é constituído por três componentes fundamentais: uma coluna onde se gera o vapor, um dispositivo para recolha do vapor e um método de análise. A coluna é um recipiente que contém a substância a analisar e através do qual flui um gás arrastador. A coluna pode ser de diferentes materiais e formas, mas o seu volume deve, no entanto, possibilitar um tempo de residência do gás de cerca de trinta minutos[69], de modo a garantir a saturação. O enchimento é normalmente constituído por um material inerte revestido pela substância a analisar. Dos diferentes materiais de suporte referenciados, a areia é o mais utilizado [69,71,74,78-80,84,88]. A temperatura da coluna saturadora é controlada recorrendo, normalmente, a banhos termostáticos ou estufas. O fluxo de gás arrastador, geralmente azoto, deve poder ser regulável, permitindo quantidades da ordem de três mililitros por minuto[69], e deve ser constantemente monitorizado. A temperatura e a pressão do gás devem também ser controladas e monitorizadas de modo a fazer as convenientes correcções do volume total, devidas a diferenças de temperatura e pressão entre a coluna e o fluxímetro. O controlo da humidade não é necessário[69].

O vapor deve ser recolhido quantitativamente e numa forma que permita a sua análise. Para alguns compostos têm sido utilizados solventes como o hexano[71,78], e o etilenoglicol[80], contidos em frascos lavadores de gases. Mais recentemente têm vindo a ser utilizados diversos extractores sólidos tais como Florisil[81], ODS[88,89], XAD-2[82], Tenax[83,90,91], carvão[74] e poliuretano esponjoso[79,92], contidos em recipientes, colocados à saída da coluna saturadora. Neste caso o composto retido pode ser removido por dessorção térmica[91] ou por utilização de solventes orgânicos [79,81-83,88,89]. Quando são usados extractores sólidos as diferenças de pressão entre o saturador e o fluxímetro são pouco significativas[69] pelo que, para além de serem mais fáceis de manusear, estes colectores evitam a necessidade de correcções do volume devido a diferenças de pressão.

O método da saturação do gás teve o seu grande desenvolvimento no início da década de sessenta, com o desenvolvimento da cromatografia gasosa como técnica analítica. Até então, a quantidade de substância recolhida era analisada principalmente por espectrofotometria[76,77]. A cromatografia gasosa, pela sua selectividade e sensibilidade tem sido desde então a técnica mais utilizada[71,78-80,81,83,84,90,91]. Outras metodologias também utilizadas para analisar a substância recolhida são a conversão do vapor em dióxido de carbono com posterior análise por infravermelho[86,87], a utilização de compostos marcados radioactivamente e a cromatografia líquida de alta resolução(HPLC)[82,89].

3 – Fotoquímica

É reconhecido que os processos fotoquímicos desempenham um papel fundamental na dissipação de pesticidas em sistemas naturais. Do ponto de vista ambiental o conhecimento da cinética de fotodegradação e a caracterização dos

fotoprodutos são os aspectos mais importantes. O conhecimento da cinética permite prever quantitativamente a evolução do resíduo de um dado pesticida ao longo do tempo e assim avaliar problemas extremamente importantes como a sua toxicidade ou a sua eficácia no combate a pragas ou doenças. Casos há em que os produtos da degradação são tão ou mais tóxicos que o próprio pesticida[93] pelo que se reveste de fundamental importância a sua caracterização. A velocidade destes processos dependerá das propriedades do meio e das propriedades do composto.

3.1 - Fotoquímica na interface sólido/gás

O estudo da fotoquímica de pesticidas na interface sólido/gás, em condições ambientais, recorre necessariamente às técnicas normalmente utilizadas em laboratório para estudos em condições controladas de compostos adsorvidos em superfícies e no estado sólido cristalino.

3.1.1 – Estudos em condições controladas

O interesse nos processos induzidos pela absorção de radiação por compostos na interface sólido/gás teve um grande desenvolvimento com a fotoelectroquímica e a fotocatalise em superfícies sólidas[94]. Para este tipo de amostras o equivalente ao espectro de absorção, normalmente registado em solução, é o espectro de reflectância difusa. Neste caso é registada a reflectância difusa R da amostra função do comprimento de onda. A reflectância difusa, na aproximação de Kubelka-Munk e para amostras opticamente densas, é a razão entre o fluxo de radiação dispersa, J , e o fluxo de radiação incidente, I . A reflectância difusa está relacionada com os coeficientes de absorção, K , e de dispersão, S , pela função de remissão, $F(R)$

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad \text{I.2}$$

com

$$K(\lambda) = 2\alpha(\lambda)[C], \quad \text{I.3}$$

onde $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção neperiano e $[C]$ é a concentração da espécie que absorve. Se uma amostra tiver mais de um cromóforo a absorver, para amostras opticamente densas, podemos escrever

$$K(\lambda) = K_{\text{substrato}} + 2\sum_i \alpha_i(\lambda)[C]_i, \quad \text{I.4}$$

pelo que uma reacção fotoquímica após irradiação do cromóforo adsorvido pode seguir-se temporalmente por um espectro diferença[95]

$$\Delta K = S[F(R)_{\text{irradiado}} - F(R)_{\text{não irradiado}}]. \quad \text{I.5}$$

O estudo dos fotoprocessos em sólidos e superfícies sólidas deve o seu grande desenvolvimento a Wilkinson e colaboradores que, a partir da década de 80, desenvolveram as técnicas de reflectância difusa de fotólise por pulso de laser[96-106]. Nesta técnica é seguida, em tempo real, a modificação da reflectância difusa de uma amostra, provocada pela absorção de transientes gerados por um pulso de laser. Analisando todos os comprimentos de onda em que a espécie excitada absorve e escolhendo tempos de análise adequados obtém-se informação espectroscópica e cinética das amostras opacas. Esta técnica permite ainda registar a emissão deste tipo de amostras e assim determinar o rendimento quântico de emissão pelo método comparativo[107]. Têm sido feitos estudos em superfícies como a alumina[96], a sílica[105,108-110], o óxido de zinco[97,102,], o óxido de titânio[101,103] e a celulose microcristalina[107,111-116], entre outras. A técnica também tem sido utilizada para estudar o comportamento fotoquímico de substâncias puras na forma de pó[98,99,117]. Os resultados encontrados têm mesmo permitido, a partir da utilização de compostos modelo, analisar as características físico-químicas das superfícies[118].

Os mecanismos de fotodegradação em sólidos e superfícies sólidas têm sido objecto de estudo extensivo desde o final do século passado[118,119]. No entanto, só com o aparecimento das técnicas de análise cristalográfica por raios X, se tornou possível investigar as correlações estrutura-reactividade. Os primeiros estudos sistemáticos acerca dos factores que governam a reactividade induzida pela absorção de radiação no estado sólido foram feitos por Schmidt e colaboradores no início da década de sessenta[120-122]. Verificou-se que nestes sistemas a natureza e as propriedades dos produtos de reacção dependem das restrições em termos de mobilidade, impostas pela estrutura periódica tridimensional do cristal. Grande parte dos estudos actuais nestes sistemas recaem sobre os mecanismos de reacção e fotoprodutos, devido à elevada selectividade das reacções fotoquímicas nestas condições[123-133].

O rendimento quântico de fotodegradação é um parâmetro essencial para a compreensão dos mecanismos de fotodegradação em solução. Contudo, são escassos os trabalhos que envolvem a sua determinação para reacções fotoquímicas em superfícies e no estado sólido[134-140]. A aplicação da lei de Beer-Lambert e da lei cinética de primeira ordem a filmes homogêneos de compostos puros permite determinar o rendimento quântico a partir de uma curva que descreva a evolução da reacção ao longo do tempo, a partir da radiação incidente e partir do coeficiente de absorção do composto no filme[134]. A radiação incidente pode ser determinada recorrendo a um actinómetro em solução. O método despreza as diferenças de reflexão da luz entre o filme e a solução. Este método foi utilizado para determinar o rendimento quântico de fotodegradação de complexos de uranilo em superfícies de silicone[140]. Um procedimento semelhante tem sido utilizado para estimar o rendimento quântico de compostos adsorvidos à superfície de quartzo, em condições de completa absorção da radiação incidente[136-138]. O rendimento quântico de fotodegradação em materiais dispersores de luz pode também ser determinado a partir do registo da reflectância difusa ao longo do tempo de irradiação, da radiação incidente, do

coeficiente de difusão do material de suporte e do coeficiente de absorção molar do composto[139].

3.1.2 – Estudos em condições ambientais

A importância da fotodegradação de pesticidas em condições naturais, no estado sólido ou adsorvido, é reconhecida[141,142] pelo que, apesar das dificuldades associadas aos estudos fotoquímicos nestes sistemas, têm sido feitos alguns trabalhos em condições ambientais ou próximas das ambientais[143-162]. O método proposto por Simmons[134] foi utilizado para determinar o rendimento quântico de fotodegradação de pesticidas adsorvidos à superfície de vidro, em laboratório a 313 nm e por acção da radiação solar[143]. Os resultados da fotodegradação, à superfície de folhas e solo, são por vezes ajustados a uma lei cinética de primeira ordem[144,148,153], mas grande parte dos trabalhos pretende apenas determinar o impacto que a fotodegradação tem sobre a dissipação de pesticidas. A irradiação é feita com luz artificial (lâmpadas de mercúrio e xénon com e sem filtros para a região do ultravioleta) e/ou directamente com a radiação solar. Normalmente são feitos estudos simultâneos em superfícies modelo como o vidro[145-148,159] a celulose[156] e a sílica gel[160]. A determinação dos fotoprodutos é feita em praticamente todos os trabalhos e a sua diversidade é por vezes comparada com os resultados encontrados em solução[144,147,150,151-156,158,160,161].

3.2 – Fotoquímica em solução

O estudo da fotoquímica de pesticidas em solução, por ser mais simples e por as suas técnicas estarem bem estabelecidas, permite uma primeira abordagem e de algum modo dar indicações acerca do comportamento destes compostos quer nos

sistemas aquáticos, quer adsorvidos em superfícies, quer ainda no estado sólido, em condições naturais.

3.2.1 – Cinética

A velocidade de fotorreacção de um dado composto C depende da intensidade de absorção de radiação (lei de Grotthus-Draper) e da eficiência com que a radiação absorvida origina produtos (lei de Stark-Einstein). Assim, a velocidade média de decomposição fotoquímica directa, a um determinado comprimento de onda λ , é dada pela expressão

$$-\left(\frac{d[C]}{dt}\right)_{\lambda} = \phi_{\lambda} I_{a\lambda} \quad \text{I.6}$$

onde $[C]$ é a concentração da espécie reagente, ϕ_{λ} o rendimento quântico e $I_{a\lambda}$ a intensidade de radiação absorvida.

Em qualquer estudo da cinética de fotodegradação é pois fundamental conhecer essa intensidade. Para reacções fotoquímicas em solução, a lei de Beer-Lambert pode ser utilizada para determinar este parâmetro. Em sistemas contendo vários componentes capazes de absorver radiação no comprimento de onda de excitação e em que há formação de produtos que também absorvem, a equação I.6 poder ser escrita na forma

$$-\left(\frac{d[C]}{dt}\right)_{\lambda} = \phi_{\lambda} I_{0\lambda} (1 - 10^{-A_{\lambda}^{tot}}) \frac{\epsilon_{C\lambda} b [C]}{A_{\lambda}^{tot}}, \quad \text{I.7}$$

onde $[C]$ é a concentração (M), b é a espessura da célula (cm) e $I_{0\lambda}$, $\epsilon_{C\lambda}$ e A_{λ}^{tot} são, respectivamente, a intensidade de radiação incidente (einstein por unidade de tempo e por unidade de volume), o coeficiente de absorção molar da espécie reagente ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e a absorvência total da solução, no comprimento de onda de excitação. A partir da equação I.7 verificamos que a fotodegradação resultante

directamente da absorção de radiação depende de propriedades do composto, como o coeficiente de absorção no comprimento de onda de excitação e o rendimento quântico, e de propriedades do meio como a intensidade de radiação e absorção por parte de outras substâncias presentes em solução. Da integração desta expressão resulta

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right)_\lambda = -\phi_\lambda I_{0\lambda} \varepsilon_{C\lambda} b \int_{t_0}^{t_i} \left[\frac{1 - 10^{-A_\lambda^{tot}}}{A_\lambda^{tot}} \right] dt, \quad \text{I.8}$$

onde $[C]_0$ é a concentração inicial. O rendimento quântico pode ser obtido a partir

do declive do gráfico de $\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right)_\lambda$ função de $\int_{t_0}^{t_i} \left[\frac{1 - 10^{-A_\lambda^{tot}}}{A_\lambda^{tot}} \right] dt$.

O cálculo do rendimento quântico através desta relação é o mais preciso e tem sido utilizado para o determinar em condições de absorvência significativa por parte de outras espécies químicas, no comprimento de onda de excitação, e/ou situações em que ocorre variação significativa da absorvência da solução, seja ela devida à formação de fotoprodutos seja devida à diminuição da espécie reagente, durante a irradiação[165].

Duas situações limite permitem simplificar a equação I.8: a) baixa absorvência da espécie reagente e baixa absorvência dos outros componentes da solução ($A_\lambda^{tot} < 0,02$ [181]); b) baixa absorvência da espécie reagente e elevada absorvência dos outros componentes da solução ($A_\lambda^{tot} > 2$ [181]). No primeiro caso a equação I.8 toma a forma

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right)_\lambda = -2,303\phi_\lambda I_{0\lambda} \varepsilon_{C\lambda} b t. \quad \text{I.9}$$

No segundo caso a equação I.8 transforma-se em

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right)_\lambda = -\phi_\lambda I_{0\lambda} \varepsilon_{C\lambda} b t / A_{tot}. \quad \text{I.10}$$

Em qualquer dos casos o rendimento quântico pode ser calculado a partir de um gráfico de $\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right)_\lambda$ em função do tempo.

Estas equações, fundamentais nos estudos fotoquímicos em laboratório, têm servido de base para construção de modelos de fotodegradação de pesticidas em meios aquáticos no ambiente. Zeep e Cline desenvolveram um conjunto de equações que descrevem a fotodegradação directa (d) de compostos químicos nestes sistemas[166]. De acordo com estes autores (ver anexo I) a constante de velocidade de fotodegradação directa pode ser escrita na forma

$$k_d = 2,303 \cdot \phi_d \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} L_{\lambda}, \quad \text{I.11}$$

onde ϕ_d é o rendimento quântico de fotodegradação directa e L_{λ} é a irradiância solar média diária.

A constante de velocidade e o tempo de meia vida podem assim ser estimados a partir do espectro de absorção do pesticida, do rendimento quântico de fotodegradação e da irradiância solar média diária.

As informações espectroscópicas e a cinética dos estados electrónicos envolvidos na fotodegradação em solução podem também ser obtidas, na maior parte dos casos, utilizando as técnicas de fotólise por relâmpago[163,164].

3.2.2 - Transferência de energia

3.2.2.1 – Transferência intermolecular da energia de excitação electrónica

A interacção entre o estado excitado e o estado fundamental de cromóforos tem sido e continua a ser objecto de grande investigação[167,168]. Esta interacção manifesta-se em reacções químicas[169-172], na formação de complexos[173-

175] e em fenómenos fotofísicos como a transferência de energia electrónica (TEE)[176-179], processos fundamentais em química, física e biologia.

Os processos de TEE ocorrem a distâncias que variam de 1 Å a mais de 50 Å e em escalas temporais desde os femtosegundos aos milisegundos[167]. A TEE pode ser observada em solução, no estado sólido, na fase gasosa e em sistemas moleculares isolados[168]. A TEE intermolecular é dos processos mais utilizados em fotoquímica e está relativamente bem documentada nos manuais de fotoquímica[163,164]. Neste caso a transferência de energia pode ser interpretada como um processo de supressão bimolecular de acordo com a equação



onde D é a molécula dadora, A é a aceitadora, o asterisco indica a excitação electrónica e k_q é a constante de supressão bimolecular.

Este processo de transferência da energia electrónica desempenha um papel importante na fotoquímica de muitos pesticidas em sistemas aquáticos naturais. De facto, a presença de outras substâncias em solução pode modificar a cinética de fotodegradação através dos fenómenos de fotossensibilização e/ou supressão. Pela sua importância destacamos o oxigénio e matéria orgânica dissolvida.

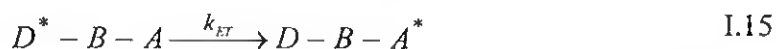
O estado fundamental do oxigénio molecular é um estado fundamental tripleto e é, de um modo geral, um supressor eficiente de estados singuleto e estados tripleto de moléculas orgânicas. A constante de supressão é, normalmente, da ordem de grandeza das constantes das reacções controladas por difusão. Os mecanismos de supressão podem ser químicos ou físicos. Os mecanismos químicos podem ocorrer em simples reacções de adição ou envolver a transferência de electrão com formação de um diradical. Os mecanismos físicos incluem a formação de exciplexo e a transferência de energia[163].

Apesar de ser fundamental analisar o efeito da presença de oxigénio, tanto na cinética como na natureza dos fotoprodutos, nos trabalhos de fotodegradação de pesticidas em sistemas aquosos naturais este aspecto é analisado apenas pontualmente[180].

A presença de matéria orgânica dissolvida, normalmente na forma de ácidos húmicos e fúlvicos, diminui a intensidade da radiação solar que penetra nos meios aquáticos[181] e pode, após absorção de radiação, induzir a reacção de outras substâncias presentes. Este processo pode ocorrer por transferência intermolecular da energia de excitação electrónica ou através da formação de espécies reactivas como o oxigénio singuleto, o peróxido de hidrogénio ou o radical hidroxilo, resultantes da interacção entre a radiação e a matéria orgânica dissolvida[182-189].

3.2.2.2 – Transferência intramolecular da energia de excitação electrónica

A TEE entre cromóforos que fazem parte da mesma molécula (intramolecular, TIEE), apesar de detectada na década de 50 por Weber[190] carece ainda da resolução de problemas básicos[168]. A TIEE em moléculas bicromofóricas é normalmente interpretada em termos do processo



onde a energia de excitação electrónica é transferida de um cromóforo dador D^* para um aceitador A , ligados por um conector B . Do processo resulta a supressão de D^* e a sensibilização de A com uma constante de velocidade k_{ET} .

Se existir diferença de energia entre os dois cromóforos de um sistema bicromofórico pode ocorrer transferência da energia de excitação[167]. A TIEE, em solução, é um processo mais lento que a relaxação vibracional e por isso

ocorre a partir do nível vibracional de menor energia do estado excitado, antes ou depois do cruzamento intersistemas[168]. Além da diferença de energia entre os estados excitados dos dois cromóforos outros factores muito importantes são a distância entre cromóforos e a sua orientação relativa.

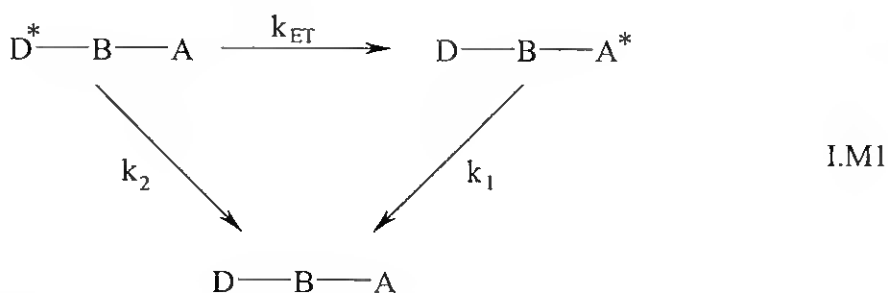
A detecção da transferência da excitação pode ser feita por métodos espectroscópicos ou por reacção do cromóforo aceitador.

3.2.2.2.1 – Estudos espectroscópicos da transferência intramolecular da energia electrónica

Schnepp and Levy[191], num dos primeiros trabalhos sobre TIEE, estudaram sistemas contendo naftaleno e antraceno ligados por cadeias saturadas de 1, 2 e 3 átomos de carbono. Os espectros de fluorescência permitiram determinar a eficiência do processo. Os espectros de emissão por fluorescência e os correspondentes rendimentos quânticos tem sido utilizados na análise dos processos de TIEE do tipo singuleto-singuleto[172-179,192-206]. Espectros de emissão de substâncias bicromofóricas evidenciando intensidade e distribuição espectral diferentes do espectro resultante da mistura equimolar das unidades moleculares que as constituem são, normalmente, um indicador de TIEE do tipo singuleto-singuleto. Por excitação do cromóforo com singuleto de maior energia pode ocorrer emissão apenas do cromóforo excitado, emissão de ambos os cromóforos ou apenas emissão do cromóforo aceitador. No primeiro caso não há transferência de energia, no segundo a constante de transferência de energia é da mesma ordem de grandeza da soma das constantes dos outros processos de desactivação do estado excitado do dador e na terceira o rendimento quântico de TIEE é próximo da unidade. O espectro de emissão pode ainda revelar novas bandas, normalmente não estruturadas e localizadas em regiões espectrais de menor energia, relativamente às bandas atribuíveis aos cromóforos que constituem

a molécula. Neste caso o processo de transferência de energia ocorre por formação de exciplexo, situação detectável pela diminuição da intensidade destas bandas, relativamente às dos cromóforos, com a diminuição da concentração. Esta situação é frequente em sistemas com cromóforos ligados por cadeias flexíveis [173,175,202].

Uma aproximação normalmente tomada para análise quantitativa do processo de emissão em sistemas bicromofóricos consiste em considerar que as constantes dos diferentes processos de desactivação do estado excitado do cromóforo dador, na molécula bicromofórica, são iguais às do dador isolado[171,172,177]. Esta suposição é tomada como boa aproximação no caso em que o espectro de absorção corresponde à sobreposição dos componentes individuais da molécula[171]. No entanto, esta aproximação tem sido também tomada como válida em sistemas onde existem pequenas diferenças entre o espectro de absorção da substância bicromofórica e o da mistura equimolar dos seus constituintes[179]. Considerando o esquema cinético:



se a banda de emissão do dador possibilitar a determinação do rendimento quântico de fluorescência e do tempo de vida deste grupo no sistema bicromofórico, esta aproximação permite encontrar a eficiência da TIEE (ϕ_{ET}) a partir da relação

$$\phi_{ET} = \frac{\phi_{fD} - \phi_{fD}^{sb}}{\phi_{fD}}, \quad \text{I.16}$$

e a constante de velocidade (k_{ET}) a partir da equação

$$k_{ET} = \frac{\phi_{JD} - \phi_{JD}^{sb}}{\phi_{JD} \tau_{JD}^{sb}} \quad \text{I.17}$$

onde ϕ_{JD}^{sb} é o rendimento quântico de fluorescência do dador no sistema bicromofórico, ϕ_{JD} o rendimento quântico de fluorescência do dador isolado e τ_{JD} e τ_{JD}^{sb} são, respectivamente, o tempo de vida do dador isolado e o tempo de vida do dador no sistema bicromofórico[207,208,222]. A equação I.17 é diferente da proposta por Wu e Morrison[208] e pensamos ser a que descreve correctamente o sistema, tal como se demonstra no anexo II. Verificamos assim que, enquanto ϕ_{ET} pode ser calculada a partir dos resultados dos rendimentos quânticos de emissão, o cálculo de k_{ET} necessita ainda da determinação de τ_{JD} .

Estudos de supressão da emissão do dador no sistema bicromofórico permitem, por análise de Stern-Volmer, determinar o produto da constante de supressão da emissão pelo tempo de vida do estado singuleto, em cada uma das situações. Tomando um dado valor para a constante de supressão, pode calcular-se o tempo de vida do dador isolado e assim determinar k_{ET} utilizando a equação I.17. O mesmo tipo de estudo permite encontrar o tempo de vida do dador no sistema bicromofórico. Os tempos de vida do dador isolado e do dador fazendo parte do sistema bicromofórico (τ_{JD}^{sb}) permitem determinar a eficiência e a constante de velocidade de TIEE[208] a partir das relações

$$\phi_{ET} = \frac{\tau_{JD} - \tau_{JD}^{sb}}{\tau_{JD}} \quad \text{I.18}$$

$$k_{ET} = \frac{\tau_{JD} - \tau_{JD}^{sb}}{\tau_{JD} \cdot \tau_{JD}^{sb}} \quad \text{I.19}$$

O tempo de vida de emissão pode ser também medido utilizando técnicas de emissão resolvida no tempo. Estas técnicas, além de possibilitarem a determinação

da constante de TIEE por utilização das equações I.18 e I.19, permitem também analisar esquemas cinéticos mais complexos que I.M1 (ver anexo II)[177].

A TIEE do tipo tripleto-triplete tem sido também observada em diversos sistemas bicromofóricos[17,172,209-221]. Neste caso, espectros de fosforescência de substâncias bicromofóricas evidenciando intensidade e distribuição espectral diferentes do espectro resultante da mistura equimolar das unidades moleculares constituintes são, normalmente, um indicador de TIEE do tipo tripleto-triplete. Tal como para a TIEE do tipo singuleto-singuleto, este tipo de transferência de energia pode, de um modo geral, ser analisado utilizando o mecanismo I.M1 e a partir dos rendimentos quânticos de fosforescência e/ou tempos de vida de fosforescência. O tempo de vida do estado tripleto do dador tem sido determinado a partir de uma análise de Stern-Volmer que envolve a monitorização em tempo real da absorvência do supressor deste estado[205-211,215,216].

3.2.2.2.2 – A fotodegradação como resultado da transferência intramolecular da energia electrónica

A reacção fotoquímica do aceitador tem também sido usada como meio de detecção da TIEE em sistemas bicromofóricos[169-172,192,194,213-218,221-222,223-237]. O estudo da TIEE passa pela análise e caracterização dos fotoprodutos da reacção. Estes resultados permitem, de um modo geral, dar ideia dos possíveis mecanismos de reacção característicos do aceitador e/ou do dador. O mecanismo de reacção permite então detectar a TIEE se por excitação do dador ocorrer reacção do aceitador. Os produtos da fotoreacção são, normalmente, separados e concentrados utilizando técnicas cromatográficas e a sua identificação é feita com base nos resultados dos espectros de massa (GC-MS) e de ressonância magnética nuclear (RMN).

Para sistemas que seguem o mecanismo I.M1 e em que não ocorre reacção fotoquímica do dador, a eficiência da TIEE pode ser determinada a partir dos rendimentos quânticos de fotodegradação obtidos com excitação do dador e com excitação do aceitador. Nesta situação, caso a reacção química ocorra a partir do estado excitado do aceitador que recebeu a energia, o rendimento quântico de transferência de energia pode ser obtido a partir da relação

$$\phi_{ET} = \phi_{rA \leftarrow D}^{sb} / \phi_{rA}^{sb} \quad \text{I.20}$$

onde $\phi_{rA \leftarrow D}^{sb}$ é o rendimento quântico de fotodegradação do aceitador por excitação do dador e ϕ_{rA}^{sb} é o rendimento quântico de fotodegradação do aceitador no sistema bicromofórico, por excitação apenas deste grupo. No caso de a transferência de energia ser do tipo singuleto-singuleto e a reacção química ocorrer apenas a partir do estado tripleto do aceitador, ϕ_{ET} pode ser encontrado a partir da relação

$$\phi_{ET} = \phi_{rA \leftarrow D}^{sb} / (\phi_{rA}^{sb} \cdot \phi_{isc}^{sb}), \quad \text{I.21}$$

onde ϕ_{isc}^{sb} é o rendimento quântico de cruzamento intersistemas do aceitador no sistema bicromofórico.

Para sistemas onde ocorre isomerização cis-trans do aceitador é possível, a partir da determinação dos rendimentos quânticos de fotodegradação na presença de supressores, determinar a constante de velocidade de TIEE[222,224]. No entanto, de um modo geral, os resultados da fotodegradação, por si só, não permitem determinar este parâmetro, sendo necessário recorrer aos estudos fotofísicos para completar a descrição do processo.

3.2.2.2.3 – Transferência intramolecular da energia electrónica em sistemas bicromofóricos contendo o grupo carbonilo e sistemas de electrões π

A transferência intermolecular da energia de excitação electrónica do tipo singuleto-singuleto e do tipo tripleto-triplete, envolvendo o grupo carbonilo e sistemas de electrões π , é bem conhecida e está bem documentada em textos de carácter geral[163]. Os processos de TIEE envolvendo estes dois tipos de cromóforos é relativamente menos estudado. Os primeiros trabalhos datam do início da década de sessenta[169,192].

Resultados de sistemas contendo o grupo carbonilo e um grupo naftilo, separados por um ou dois sistemas biciclo[2.2.2]octano[177], indicaram que a fluorescência residual do dador pode ser interpretada em termos de um equilíbrio de transferência de energia entre o dador o aceitador. Nestes sistemas foram encontradas constantes de velocidade para a TIEE da ordem de 10^9 s^{-1} e constantes de velocidade do processo inverso da ordem de 10^8 s^{-1} .

Os processos de TIEE têm sido particularmente estudados em sistemas contendo o grupo carbonilo e o anel aromático. A análise de sistemas bicromofóricos contendo estes dois grupos funcionais indicou a possibilidade de TIEE do tipo singuleto-singuleto do anel para o carbonilo e TIEE do tipo tripleto-triplete do carbonilo para o anel.

A TIEE do singuleto do anel aromático para o singuleto do carbonilo é frequente em sistemas bicromofóricos[167,168,170-172,175,177-179,192,195,198,200,207, 208,232,233,236]. Em sistemas rígidos como os esteróis polifuncionais [172,195,207,208, 233,236] o processo é bastante eficiente (>70%) e ocorre com constantes de velocidade da ordem de 10^9 s^{-1} . Estes resultados têm sido encontrados por estudos fotofísicos e estudos da fotodegradação do carbonilo por

excitação do anel aromático. Estes sistemas têm sido utilizados para fazer estudos de TIEE em função da distância entre os cromóforos. Os resultados indicam que a TIEE segue um mecanismo de troca de electrão mediado pelas ligações entre os cromóforos, processo conhecido por “superexchange”. A introdução de um grupo alceno nestes compostos bicromofóricos indica que a energia captada pelo anel é transferida para o grupo carbonilo que depois, após cruzamento intersistemas, a transfere para o alceno, funcionando o grupo carbonilo como uma espécie de interruptor singuleto-triplete.

Estudos noutros sistemas rígidos contendo estes dois grupos funcionais (7-ceto-13 β -metil-5,6,7,8,9,10,13 β ,14 α -octaidrofenantreno e o seu isómero 14 β)[171] indicaram que a eficiência deste tipo de TIEE é cerca de 98% e que a constante de velocidade do processo é da ordem de 10^9 s^{-1} .

A TIEE do tipo tripleto-triplete tem sido extensivamente estudada por Scaiano e colaboradores[205-211,215,216] em α -(ariloxi)acetofenonas. Nestes compostos o anel funciona como supressor do estado tripleto da cetona aromática. Tem sido proposto[216] que a constante de velocidade do processo de supressão é determinada pela velocidade do ajuste conformacional da molécula que leva à geometria mais favorável para a supressão intramolecular. As constantes de velocidade para o decaimento do tripleto estão correlacionadas com a constante σ^+ de Hammett indicando transferência de carga do anel para o grupo carbonilo[216,221]. Com base neste resultado foi sugerido que o passo determinante para o decaimento do tripleto é o processo de supressão em si e não os movimentos conformacionais que levam à geometria mais favorável[238]. No entanto, restrições conformacionais que levam à aproximação do grupo carbonilo ao anel influenciam o tempo de vida do tripleto[239]. Nestes compostos ocorre também clivagem na posição β e conseqüente eliminação do grupo supressor, com rendimentos quânticos da ordem de 10^{-3} . A constante de velocidade para este

processo é elevada (desde 10^7 a mais de 10^9 s⁻¹) mas a eficiência do processo de supressão é de tal ordem que limita a fotodegradação.

Estudos da fotoquímica de cetonas alifáticas, contendo o anel aromático na posição β , indicaram que o estado $^3n-\pi^*$ é pouco reactivo, apesar de o rendimento quântico de cruzamento intersistemas e de o tempo de vida deste estado serem elevados [170]. Este resultado foi atribuído a acoplamento dos dois cromóforos no estado excitado.

A TIEE do tipo tripleto-tripletto também já foi registada em esteróis polifuncionais contendo estes dois grupos[208]. Nestes sistemas propõe-se TIEE do tripleto do anel para o do carbonilo, processo em que a energia é transferida através das ligações (“superexchange”).

4 - O triadimefão

4.1 – Propriedades físico-químicas, toxicologia, utilizações, actividade biológica e metodologias de análise

Os triazóis constituem actualmente o grupo de fungicidas sistémicos mais importante[240]. O triadimefão, {1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il) butanona}(ver figura I.1)), apresentado em 1973, foi dos primeiros pesticidas deste grupo a serem comercializados.

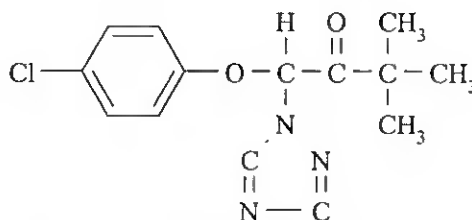


Figura I.1: Estrutura molecular do triadimefão.

Este pesticida é sólido à temperatura ambiente, incolor, possui um ponto de fusão de 82,3 °C[2,241] e massa volúmica 1,22 g cm⁻³ (20°C)[3]. Para a solubilidade em água existem referenciados na literatura os valores de 70 mg L⁻¹[241], de 260 mg L⁻¹[2] e de 71,5 mg L⁻¹[1] a 20 °C. Para a pressão de sublimação são indicados os valores de 1,1 × 10⁻⁴ Pa e 2,0 × 10⁻³ Pa a 20 °C e 40 °C, respectivamente[2]. É também referenciado o valor de 2,1 × 10⁻⁶ Pa a 20 °C[1]. A pressão de sublimação do triadimefão foi por nós determinada de um modo sistemático entre 25 °C e 70 °C. Os resultados permitiram ainda determinar a entalpia de sublimação molar deste composto[242]. A sua estrutura cristalográfica já foi também estudada por raios X[243].

Este pesticida é considerado pouco tóxico[4]. O LD₅₀, dose que mata 50 % dos indivíduos de uma população, situa-se, para ratos do sexo masculino, entre 363 mg kg⁻¹ e 568 mg kg⁻¹, quando o pesticida é administrado por via oral. Se for administrado por via cutânea o valor é superior a 1000 mg kg⁻¹. A ingestão, por ratos do sexo masculino, de 500 mg de pesticida por kg de alimentos, durante dois anos, não tem qualquer efeito nocivo[4].

Neste momento, em Portugal, existem disponíveis no mercado duas formulações comerciais, o “Bayleton 250 EC”, concentrado para emulsão contendo 250 g L⁻¹ de triadimefão, utilizado no combate do oídio e ferrugens de gramíneas e do oídio da vinha, e o “Bayleton Pasta”, formulação utilizada para desinfectar ferimentos em árvores de fruto. A formulação comercial “Bayleton 5”, pó molhável contendo 5% (m/m) de triadimefão, já não está disponível no mercado português.

Este fungicida deve a actividade biológica à sua capacidade de inibir a biossíntese do ergosterol, composto que desempenha um papel fundamental na estrutura e funções das membranas dos fungos[244,245,246]. O pesticida é sistémico (é

translocado na seiva da planta) em plantas jovens de trigo[246] e a sua fitotoxicidade também já foi objecto de estudo[247].

A quantificação do triadimefão é normalmente feita utilizando a cromatografia gasosa, com detector de ionização de chama[249,250], termoiónico para fósforo e azoto[241,247] ou espectrometria de massas[251-253] ou ainda utilizando a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) com detector de ultravioleta-visível[45,242,254-256]. Foi também desenvolvido um método ELISA para este pesticida[257]. A cintilação tem também sido utilizada em estudos envolvendo triadimefão contendo átomos de carbono marcados radioactivamente[258-261]. As metodologias de análise do triadimefão em amostras de folhas e de solo, em que é utilizada a cromatografia como método de análise envolvem, normalmente, a pulverização inicial das amostras, seguida de extracção do pesticida do substrato. A extracção pode ser feita com acetona, metanol, etanol, misturas de ciclohexano/benzeno, misturas acetona/água ou misturas metanol/água[241,247, 250,251,255,256]. Após agitação durante algum tempo a mistura é submetida a filtragem e o pesticida é normalmente reextraído com diclorometano. Após a evaporação do diclorometano, normalmente até à secura, o resíduo é retomado num solvente orgânico e, na maior parte dos casos, submetido a um processo de purificação (“clean-up”). Este processo consiste em fazer passar a amostra por uma coluna cromatográfica preparativa de sílica gel[241,251], ou de óxido de alumínio[247], ou de XAD-2[249], ou ainda de Florisil[250], antes da análise cromatográfica.

4.2 - Dissipação e degradação

O triadimefão é estável durante 7 dias para valores de pH 1 e de pH 13, a 20 °C[2]. É também referido que o seu tempo de vida em soluções com pH entre 3 e 9 é superior a 1 ano, a 22 °C[241]. A dissipação do triadimefão já foi estudada a partir

da superfície de frutos[250,255], folhas[247,251], solo[251,262-265] e soluções aquosas[252]. Os resultados da degradação no solo foram ajustados a uma lei cinética de primeira ordem, tendo sido encontrado um tempo de meia vida de 15 dias. A determinação dos fotoprodutos em folhas e no solo indicam a redução do grupo carbonilo do triadimefão e conseqüente formação do correspondente álcool, o triadimenol, composto também com actividade fungicida e mais persistente que o triadimefão. A transformação do triadimefão em triadimenol é um processo enzimático, originado por vários fungos, inclusive aqueles contra os quais é utilizado[258-260]. O estudo da dissipação do triadimefão a partir de folhas foi também por nós realizado com o objectivo de determinar as diferenças entre a dissipação em condições de cultura ao ar livre e em estufa[45].

Os fotoprodutos resultantes da irradiação do triadimefão em diferentes solventes orgânicos e as correspondentes constantes de velocidade também já foram objecto de estudo[253]. Neste trabalho são sugeridos quinze compostos diferentes como resultantes da fotodegradação directa do triadimefão em diferentes solventes. Verifica-se também que a constante de velocidade é semelhante em hexano e metanol, e em acetona é cerca de quatro vezes superior à encontrada nestes solventes. Noutro trabalho[252] foram determinados os fotoprodutos resultantes da irradiação do triadimefão em solução aquosa e foi analisada a influência da presença de ácidos húmicos e fúlvicos na constante de velocidade de fotodegradação. São encontrados fotoprodutos diferentes dos detectados em solventes orgânicos e verificou-se um aumento na constante de velocidade de 12 % e 22 % na presença de ácidos húmicos e fúlvicos, respectivamente.

II PARTE EXPERIMENTAL

1 - Solventes

- Água destilada.
- Água desionizada e destilada.
- Etanol pro analysis (Merck).
- Acetona pro analysis (Merck).
- Diclorometano pro analysis (Merck).
- Hexano pro analysis (Merck).
- Benzeno pro analysis (Merck).
- Acetonitrilo LiChrosolv (Merck).
- Metanol LiChrosolv (Merck).
- Metanol Uvasol (Merck).
- Etanol Uvasol (Merck).
- Acetonitrilo Uvasol (Merck).
- Hexano Uvasol (Merck).
- Cicloexano Uvasol (Merck).

Estes solventes foram utilizados sem tratamento posterior de purificação.

2 - Compostos orgânicos

- Triadimefão (oferecido pela Bayer Portugal (99,6%).
- Triadimenol (fornecido pela Riedel-de Haën (98%).
- Naftaleno purissimum (Panreac).
- 4-clorofenol (Aldrich (99%).
- 1,2,4-triazol (Fluka (99%).
- 4-cloroanisol (Sigma).

-
- 3,3-dimetil-2-butanona (Fluka (98%)).
 - o-fenantrolina pro analysis (Merck).
 - Ácido sórbico (Aldrich (99%)).

Estes compostos foram utilizados sem tratamento posterior de purificação.

3 - Compostos inorgânicos

- Ácido clorídrico pro analysis (Merck).
- Ácido sulfúrico pro analysis (Merck).
- Hidróxido de sódio pro analysis (Merck).
- Cromato de potássio pro analysis (Merck).
- Carbonato de sódio pro analysis (Merck).
- Acetato de sódio pro analysis (Merck).
- Oxalato de potássio pro analysis (Merck).
- Cloreto férrico pro analysis (Merck).

Estes compostos foram utilizados sem tratamento posterior de purificação.

4 - Outros materiais

- Bayleton 5, pó molhável com 5% (m/m) de triadimefão.
- Tubos para recolha de vapores ORBO™-42SM (Supelco).
- Cartuchos para purificação (“clean-up”) Adsorbex RP-18, 400 mg (Merck).
- Celulose microcristalina em pó, DSO (Fluka).

5 - Equipamento

- O controlo da temperatura e do fluxo de gás, utilizados no desenvolvimento do método de recolha e de análise de resíduos em amostras gasosas e na determinação das pressões de sublimação, foi feito utilizando um cromatógrafo de fase gasosa Shimadzu GC-9A.

- A bombagem de ar, utilizada na recolha de vapores de pesticida em condições naturais, foi feita utilizando uma bomba para recolha de amostras gasosas da SKC Limited.

- Os espectros de absorção foram registados num espectrofotómetro de UV-Visível Shimadzu UV-260.

- Os espectros de reflectância difusa foram traçados num espectrofotómetro de UV-Visível Cintra 40 da GCB Scientific Equipment Pty Ltd, equipado com acessório para o efeito.

- Os espectros de fluorescência foram registados num espectrofluorímetro Jasco FP-777, equipado com sistema de correcção de espectros.

- Os espectros de fosforescência foram registados num espectrofluorímetro Spex Fluorolog 112 (pertencente ao Centro de Química Física Molecular do Instituto Superior Técnico - Lisboa).

- Os tempos de vida de fluorescência foram estimados utilizando um sistema de Single Photon Counting “FL 900 Fluorometer” fabricado pela “Edinburgh Analytical Instruments” e determinados num sistema laser de Nd:YAG (Coherent 76-S), com sincronização de modos (mode locker) associado a um laser de

corantes (Coherent 703-1) acoplado a um modelador fotoacústico (cavity dumper) que permite um limite temporal da ordem dos picosegundos (pertencente ao Centro de Química Física Molecular do Instituto Superior Técnico - Lisboa).

- O estudo da absorção de transientes foi feito utilizando como fonte de excitação um laser de Nd:YAG (Spectra-Physics, Quanta-Ray GCR-3). O registo dos espectros foi feito utilizando um osciloscópio digital Tektronix ligado a um computador PDP 11/73 para adquirir e armazenar os resultados. O detector utilizado foi um fotomultiplicador Hamamatsu R928 e a monitorização foi feita com uma lâmpada de Xénon de 250 W da Applied Photophysics. Este equipamento pertence ao Centro de Química Física Molecular do Instituto Superior Técnico - Lisboa.

- As análises por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) foram realizadas num cromatógrafo Merck-Hitachi 655A-11 equipado com detector UV 655A-22, com detector de multicanais UV-Visível da Shimadzu, modelo SPD-M6A e com detector de fluorescência Jasco 820-FP.

- As análises realizadas por cromatografia gasosa foram feitas num cromatógrafo Hewlett Packard "5890 Series II", associado a um detector de massas "5971 Series".

6 - Métodos de análise de resíduos

6.1 - Resíduos em solução

Foi preparada uma solução de triadimefão 1×10^{-4} M em acetonitrilo, a partir da qual se traçou um espectro de absorção de UV-Vis. Com a absorção a 220 nm fez-

se o estudo em HPLC do tempo de retenção deste pesticida, função da composição do sistema eluente, utilizando uma coluna Lichrospher RP-18 0,2 x 12 cm (5 µm). As análises por HPLC do triadimefão em solução passaram a ser efectuadas nas seguintes condições:

- Coluna: Lichrospher RP-18 0,2 x 12 cm (5 µm).
- Sistema eluente: acetonitrilo 51 %; água 39 %; metanol 10%.
- Fluxo: 1,1 mL min⁻¹.
- Volume injectado: 20 µL.
- Detecção: 220 nm.

Nestas condições o triadimefão tem um tempo de retenção de cerca de 3 min.

6.2 - Resíduos em substratos sólidos

Os resíduos de triadimefão foram analisados após a sua aplicação a uma superfície de vidro, de papel, de folhas de melão (*Cucumis melo*, cv. Gália), a areia e a solo agrícola.

6.2.1 - Vidro, papel e areia

O triadimefão foi aplicado aos diferentes substratos utilizando uma mistura, em água, de 5 g L⁻¹ de Bayleton 5. Duas alíquotas, uma de 250 µL e outra de 50 µL desta mistura, foram aplicadas em amostras de superfície de vidro (base de placa de Petri de 9 cm de diâmetro), de superfície de papel de fotocópia (≈ 50 cm² de área) de superfície de papel de filtro (Whatman, 5 qualitative, com 9 cm de diâmetro) e por amostra de areia (cerca de 50 g). Foi utilizada areia constituída por

partículas com diâmetros entre 0,1mm e 1 mm, previamente lavada com uma solução 0,01 M de ácido clorídrico e enxaguada com água destilada.

O pesticida foi extraído de uma amostra de cada matriz por adição de 25 mL de acetona, seguida de agitação durante cerca de 20 min. Posteriormente procedeu-se a filtragem (quando necessária), recolha e transferência do extracto para uma ampola de decantação. Após adição de 200 mL de água destilada, o triadimefão foi extraído duas vezes com 10 mL de diclorometano, seguidas de duas vezes com 10 mL de hexano. O tempo de agitação para cada extracção foi de cerca de 5 min. Posteriormente procedeu-se à evaporação do extracto, seguida de recolha em acetonitrilo e ajuste a um volume final de 1 mL.

Com a finalidade de detectar impurezas com tempo de retenção igual ao do triadimefão foi feito um estudo cromatográfico (HPLC) da solução resultante, para diferentes composições do sistema eluente. A quantificação foi feita utilizando as condições de análise referidas em 6.1.

Com o objectivo de simplificar a metodologia de análise procedeu-se à quantificação do triadimefão directamente no extracto de acetona, após evaporação e ajuste do volume a 2 mL. A solução resultante foi submetida a um estudo cromatográfico semelhante ao acima referido. A quantificação foi feita utilizando as condições de análise referidas em 6.1. Amostras sem triadimefão foram também submetidas ao procedimento acima descrito.

6.2.2 - Folhas

Foram aplicadas duas alíquotas, uma de 250 µL e outra de 50 µL de uma mistura em água, de 5 g L⁻¹ de Bayleton 5 por cada folha de melão da planta adulta. Cada folha foi extraída com 25 mL de acetona, após moagem (moinho Ultra-Turrax

Jank and Kenkel, IKA Labortechnik), em agitação durante 10 min. A amostra foi posteriormente submetida a filtração (filtro de vidro nº 4) e ao processo de reextração e evaporação descrito para o vidro, papel e areia.

O extracto resultante foi ajustado a um volume de 5 mL contendo 40% de acetonitrilo e 60% de água destilada. A solução resultante foi submetida a purificação, utilizando cartuchos de “clean-up” Adsorbex RP-18 de 400 mg. O cartucho foi lavado com 4 mL de acetonitrilo e com cerca de 5 mL água destilada. Sem deixar secar, filtrou-se a solução por acção de uma trompa de vazio. O cartucho foi posteriormente lavado com 2 mL de uma solução contendo 40% de acetonitrilo e 60% de água. Deixou-se secar o enchimento e eluiu-se o triadimefão com 3 mL de acetonitrilo. O volume foi posteriormente ajustado a 2 mL e a solução resultante foi submetida ao estudo cromatográfico descrito para o vidro, papel e areia. Neste caso houve necessidade de alterar as condições cromatográficas de análise devido à presença de substâncias com tempo de retenção semelhante ao do triadimefão. A composição do sistema eluente foi de 50 % de acetonitrilo e de 50 % de água. As outras condições foram iguais às referidas em 6.1.

Com a finalidade de simplificar a metodologia de análise seguiu-se o procedimento acima descrito mas ajustando o extracto resultante da reextração e evaporação (1 mL) a 5 mL, apenas com água destilada e lavando o cartucho com 5 mL de água destilada. A solução resultante foi submetida a um estudo cromatográfico igual ao efectuado para o vidro, papel e areia. A quantificação foi feita utilizando as condições cromatográficas acima referidas.

Amostras sem triadimefão foram também submetidas ao procedimento acima descrito.

6.2.3 - Solo

Foram aplicadas duas alíquotas, uma de 250 μL e outra de 50 μL de uma mistura em água, de 5 g L^{-1} de Bayleton 5 por cada amostra de 50 g de solo agrícola com as seguintes características:

- matéria orgânica: 4,2 %
- matéria inorgânica:
 - areia: 92,5 %
 - limo: 5,4 %
 - argila: 2,1 %
- pH: 6,8.

Cada amostra foi extraída com 25 mL de acetona (em agitação durante 10 min), submetida a filtração (filtro de vidro nº 4) e ao processo de reextração e evaporação descrito para o vidro, papel e areia.

O extracto resultante (1 mL) foi ajustado a um volume de 5 mL contendo 40% de acetonitrilo e 60% de água destilada. A solução resultante foi submetida a purificação utilizando cartuchos de “clean-up” Adsorbex RP-18 de 400 mg. O cartucho foi lavado com 4 mL de acetonitrilo e com cerca de 5 mL água destilada. Sem deixar secar filtrou-se a solução por acção de uma trompa de vazio. O cartucho foi posteriormente lavado com 2 mL de uma solução contendo 40% de acetonitrilo e 60% de água destilada e com 4 mL de uma solução aquosa de NaOH 0,1 M. Deixou-se secar o enchimento e eluiu-se o triadimefão com 3 mL de acetonitrilo. O volume foi posteriormente ajustado a 2 mL e a solução resultante foi submetida ao estudo cromatográfico descrito para o vidro, papel e areia. A quantificação foi feita utilizando condições cromatográficas iguais às referidas em 6.2.2.

Amostras sem triadimefão foram também submetidas ao procedimento acima descrito.

6.3 - Resíduos em amostras gasosas

6.3.1 - Dispositivo experimental para recolha de vapores

O dispositivo experimental utilizado para recolha de resíduos de compostos orgânicos em amostras gasosas baseia-se no método proposto por Spencer *et.al.*[46] e no gerador de vapor construído por Morabito e colaboradores[266]. Este sistema é constituído por (ver figura II.1):

- Cromatógrafo de gases GC-9A para controlar a temperatura ($\pm 0,1$ °C) e o fluxo de gás ($\pm 0,02$ mL min⁻¹). Os estudos foram conduzidos a 30 °C, 40 °C e 50 °C, o gás utilizado foi azoto R e o fluxo de gás variou entre 3 mL min⁻¹ e 8 mL min⁻¹.
- Sistema fechado de circulação de gás contendo uma quantidade conhecida de pesticida. O composto foi colocado num pequeno recipiente de vidro (≈ 1 mL) colocado por sua vez dentro de um balão de sucção de 50 mL, devidamente vedado e por onde flui o gás. O sistema foi ainda equipado com uma tubagem aquecedora, que permite que o gás entre em contacto com o depósito sólido à temperatura do forno, e com uma tubagem resfriadora, que permite que o fluxo de gás seja medido à temperatura ambiente. À saída do sistema o fluxo de gás foi monitorizado por um fluxímetro de bolha de sabão e a sua temperatura foi medida com um termómetro ($\pm 0,5$ °C).
- Tubo colector do vapor. O vapor foi recolhido por um cartucho ORBOTM-42SM (Supelco) à temperatura do forno.

Com a finalidade de desenvolver um método de recolha de vapores em condições naturais foi ainda montado um dispositivo constituído pelo mesmo sistema de circulação de gás descrito anteriormente mas sem controlo de temperatura (entre

22 °C e 25 °C) e utilizando ar como gás arrastador dos vapores. O fluxo foi mantido por uma bomba de recolha de amostras gasosas da SKC Limited e foi regulado para $300 \pm 15 \text{ mL min}^{-1}$.

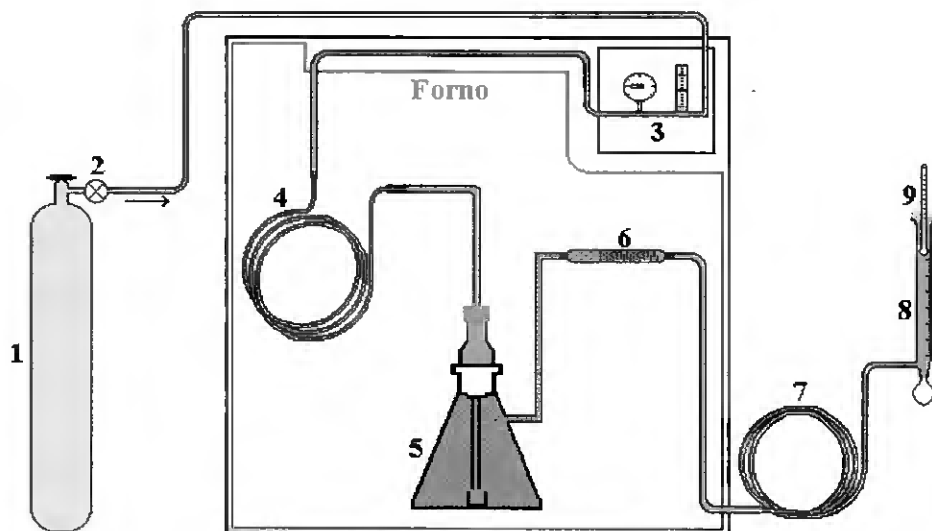


Figura II.1: Diagrama esquemático do dispositivo experimental utilizado na recolha de resíduos em amostras gasosas: (1) garrafa de gás; (2) manómetro; (3) regulador do fluxo; (4) tubagem aquecedora; (5) recipiente com pesticida; (6) cartucho colector de vapor; (7) tubagem resfriadora; (8) fluxímetro; (9) termómetro; — azoto; — triadimefão.

6.3.2 - Aplicação, recolha e análise dos resíduos do pesticida

Foram aplicados $50 \mu\text{L}$ de uma solução de triadimefão em diclorometano, com concentração de cerca de 2 g L^{-1} , no recipiente e deixou-se evaporar o solvente. O recipiente foi colocado dentro do balão de sucção, deixou-se estabilizar a temperatura e deixou-se sob fluxo de gás até recolher no cartucho entre $0,015 \text{ mg}$ e $0,035 \text{ mg}$. Paralelamente procedeu-se à análise por HPLC de $50 \mu\text{L}$ da mesma solução. O pesticida retido foi extraído passando 5 mL de etanol pelo cartucho. A

quantidade retida e o resíduo no recipiente foram também determinados por HPLC. As condições cromatográficas de análise foram as seguintes:

- Coluna: Lichrospher RP-18 0,2 x 12 cm (5 μ m).
- Sistema eluente: acetonitrilo 55 %; água 45 %.
- Fluxo: 1,5 mL min⁻¹.
- Volume injectado: 20 μ L.
- Detecção: 220 nm.

A capacidade de recuperação para o vapor de triadimefão foi determinada por comparação da quantidade recolhida pelo cartucho com a diferença entre a quantidade inicialmente colocada no recipiente e o resíduo nele presente no final da experiência. Com a finalidade de obter um valor de recuperação mais preciso comparou-se também a quantidade recolhida no cartucho com a diferença entre a quantidade de pesticida sujeita à temperatura do forno, durante o intervalo de tempo do estudo, mas sem fluxo de gás, e o resíduo presente no recipiente após a recolha. Estes estudos foram conduzidos a 30 °C, 40 °C e 50 °C, para avaliar o efeito da temperatura na capacidade de recuperação dos vapores pelo cartucho.

7 - Dissipação do triadimefão

7.1 – Estudo comparativo da dissipação em estufa e ao ar livre

Foi feito um estudo comparativo da dissipação em condições de cultura em estufa e ao ar livre, do triadimefão, na formulação comercial Bayleton 5, aplicada sobre vidro, sobre papel de fotocópia, sobre areia, sobre um solo agrícola e sobre folhas de melão (*Cucumis melo*, cv. Gália) da planta adulta.

7.1.1 - Características da estufa, preparação das plantas e condições climáticas durante o estudo

O estudo foi executado em Julho e Agosto de 1990. A dissipação em estufa decorreu numa estufa agrícola de cerca de 100 m², com estrutura em madeira e com cobertura de polietileno térmico com tratamento para o envelhecimento por acção dos raios ultravioletas e com 200 µm de espessura. A dissipação ao ar livre decorreu num campo contíguo à estufa. Foram colocadas 18 plantas em estufa e outras tantas ao ar livre. Em ambos os casos as plantas foram tutoradas até cerca de 2 m de altura, com orientação Norte-Sul e dispostas em quatro linhas. Durante o estudo foram verificadas as seguintes condições climáticas (dados fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica): média das temperaturas mínimas - 20,3 °C; média das temperaturas máximas - 30,6 °C; insolação média - 11,5 horas; humidade relativa às 15 horas (TMG) - 57%; precipitação - não ocorreu.

7.1.2 - Aplicação do pesticida e recolha das amostras

Foram aplicados 250 µL de uma mistura, em água, de 5 g L⁻¹ de Bayleton 5 por cada amostra de superfície de vidro (base de placa de Petri de 9 cm de diâmetro), de superfície de papel de fotocópia (≈ 50 cm² de área), por folha, por amostra de areia (cerca de 50 g) e por amostra de solo agrícola (cerca de 50 g). A areia e o solo agrícola foram os utilizados nos estudos de análise de resíduos. No vidro, papel e nas folhas, a mistura foi espalhada numa área de cerca de 15 cm². Foram recolhidas três placas de Petri, três amostras de papel, uma amostra de areia, uma amostra de solo e dez folhas passados 1, 5, 9, 16, 23 e 30 dias após a aplicação.

7.1.3 - Extracção e análise das amostras

As amostras em vidro, papel, areia e solo foram analisadas de acordo com a metodologia já descrita para a análise de resíduos nestes substratos, sem utilização de reextracção. Cada conjunto de dez folhas foi sujeito a moagem (moinho Ultra-Turrax Jank and Kenkel, IKA Labortechnik), e submetido a extracção com 250 mL de acetona, em agitação durante 10 min. A amostra foi posteriormente submetida a filtração (filtro de vidro nº 4) e o volume ajustado a 250 mL. Foi tomada uma fracção de 25 mL (equivalente a uma folha) e submetida ao processo de reextracção referido em 6.2.1. A purificação das amostras foi conduzida utilizando o método mais simples e a análise foi feita utilizando as condições descritas para resíduos neste substrato (ver 6.2.2).

7.2 - Contribuição da volatilização e da fotodegradação para o processo de dissipação

Foi estudada a dissipação do triadimefão da formulação comercial Bayleton 5 e do depósito sólido do pesticida puro, a partir da superfície do vidro (base de placa de Petri de 6 cm de diâmetro) e em condições de temperatura do substrato e fluxo de ar controlados. O triadimefão na formulação comercial foi aplicado a partir de uma mistura, em água, contendo $1,25 \text{ g L}^{-1}$ deste produto e o triadimefão puro foi aplicado a partir de uma solução aquosa com a mesma concentração em substância activa que a anterior. As placas foram submetidas a lavagem com uma solução de NaOH 0,1 M antes de cada utilização. O controlo da temperatura foi feito utilizando um banho termostato DT Hetotherm fabricado pela “Heto Scandinavian Technology” onde foram colocadas as placas encaixadas numa placa de alumínio e em contacto com a água. O fluxo de ar foi mantido utilizando o exaustor da hotte e foi monitorizado com um anemómetro portátil com precisão de $0,01 \text{ m s}^{-1}$.

Foram aplicadas 7 gotas de 10 μL a cada placa de Petri e foi analisada a evolução do resíduo de pesticida a 25 °C, 30 °C e a 40 °C. À temperatura de 30 °C foi também analisada a evolução temporal do resíduo de pesticida sob fluxos de ar de 0,00 m s^{-1} , 0,10 m s^{-1} , 0,50 m s^{-1} e 1,00 m s^{-1} . Foi analisada uma placa por cada intervalo de tempo e durante um período de 30 horas. Utilizou-se o método de extracção indicado em 6.2.1, sem reextracção, e o método de análise foi o descrito em 6.1.

Amostras preparadas do mesmo modo foram também expostas à radiação solar com o objectivo de estudar o contributo da fotodegradação. A experiência decorreu no dia 1 e 2 de Maio de 1993, a temperatura foi mantida a cerca de 14 °C e o fluxo de ar não foi controlado. Simultaneamente foi feito um estudo no escuro, semelhante ao acima descrito, com fluxo de ar de cerca de 0,1 m s^{-1} e à temperatura de cerca de 14 °C.

O efeito do tipo de superfície de papel foi também analisado fazendo um estudo comparativo da dissipação ao ar livre do triadimefão na formulação comercial Bayleton 5 aplicado sobre papel de fotocópia e papel de filtro (Whatman, 5 qualitativo, com 9 cm de diâmetro). Foram aplicados 250 μL de uma mistura, em água, de 5 g L^{-1} de Bayleton 5 por amostra. O método de extracção utilizado foi o referido em 6.2.1, sem reextracção, o método de análise foi o descrito em 6.1.

8 - Pressão de sublimação e entalpia de sublimação molar

8.1 - Preparação do sistema experimental

A determinação das pressões de sublimação foi feita utilizando o dispositivo experimental usado na análise de resíduos em amostras gasosas, modificado com a

introdução de uma coluna geradora de vapor saturado, no lugar do balão de sucção. A coluna consistiu num frasco lavador de gases de 250 mL dentro do qual foi colocada areia revestida com triadimefão.

O triadimefão utilizado na feitura da coluna geradora foi extraído a partir da formulação comercial Bayleton 5, pó molhável com 5% (m/m) de substância activa. A extracção foi feita com etanol p.a. Merck, tendo sido posteriormente efectuadas várias cristalizações, também neste solvente, de modo a purificar o pesticida.

Para suporte foi utilizada areia constituída por partículas com diâmetros entre 0,1 mm e 1 mm, previamente lavada com uma solução 0,01 M de ácido clorídrico e enxaguada com água destilada. O revestimento foi efectuado num evaporador rotativo Heidolph WB 2000, a 50°C, por adição de 200 mL de diclorometano, contendo 5 g de triadimefão, a 500 g de areia. A areia revestida, após ter sido submetida a secagem à temperatura ambiente durante cerca de 24 horas, foi colocada num frasco lavador de gases de 250 mL.

8.2 - Determinação das pressões de sublimação do triadimefão

As pressões de sublimação foram analisadas entre 25 °C e 70 °C, em intervalos de 5 °C, tendo sido efectuadas quatro repetições para cada temperatura.

Foram efectuados estudos de recuperação a 60 °C e a 70 °C para avaliar a influência da temperaturas na capacidade do adsorvente para os vapores de triadimefão. Este estudo foi semelhante ao descrito em 6.3.

O sistema foi deixado a estabilizar durante alguns dias, com fluxo de gás, antes da primeira medição. Entre medições a diferentes temperaturas o sistema deixou-se a

estabilizar durante um dia. As pressões de sublimação p_s (Pa) foram calculadas a partir da lei dos gases ideais

$$p_s = nRT_s/V_g \quad \text{II.1}$$

onde n é o número de moles do composto retido, T_s é a temperatura absoluta da coluna de saturação, V_g é o volume de gás recolhido à temperatura da coluna de saturação e R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Em cada medição, o volume total de azoto que fluiu através do sistema foi obtido a partir do fluxo médio. Este volume foi corrigido com a variação de temperatura entre a coluna de saturação e a temperatura do fluxímetro, para obter V_g . Não foi feita qualquer correção devida a gradientes de pressão uma vez que foi utilizado um adsorvente sólido[69]. Em todas as medições da pressão de sublimação foram utilizados fluxos entre $3,0$ e $8,0 \text{ mL min}^{-1}$.

8.3 – Determinação da pressão de sublimação do naftaleno

O naftaleno foi utilizado como padrão para avaliar o rigor do método. Foram feitos três estudos da recuperação do naftaleno utilizando o método descrito para o triadimefão. As quantidades recolhidas no cartucho variaram entre $0,006 \text{ mg}$ e $0,012 \text{ mg}$. Foram feitas quatro determinações da pressão de sublimação a $37 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando o sistema descrito para o triadimefão, modificado com uma coluna saturadora consistindo num frasco lavador de gases de 100 mL , cheio com naftaleno puro. O vapor recolhido foi extraído com 5 mL de benzeno. As análises foram feitas por HPLC com um detector de fluorescência Jasco 820-FP. As condições de análise foram as seguintes: comprimento de onda de excitação - 280 nm ; comprimento de onda de emissão - 330 nm ; fase móvel - 85% de metanol e 15% de água; coluna - RP-18 $0,2 \times 12 \text{ cm } 5 \text{ } \mu\text{m}$; fluxo - $1,5 \text{ mL min}^{-1}$.

9 - Fotodegradação

9.1 - Estudos fotofísicos

9.1.1 - Espectroscopia de absorção de ultravioleta-visível

Os espectros de absorção do triadimefão em metanol, acetonitrilo, hexano e cicloexano foram registados a partir de soluções com concentração 1×10^{-3} M, 2×10^{-4} M e 1×10^{-4} M. Foi ainda registado o espectro de absorção de uma solução aquosa de triadimefão (com 2 % de acetonitrilo na qualidade de co-solvente) com concentração 1×10^{-4} M. Os espectros foram traçados entre 200 nm e 400 nm, tendo sido utilizadas células de quartzo de 1 cm e 10 cm.

Com o objectivo de atribuir as bandas do espectro do triadimefão aos grupos químicos que constituem a molécula foi conduzido um estudo comparativo dos espectros de absorção do triadimefão, triadimenol, 1,2,4-triazol, 4-cloroanisol e 3,3-dimetil-2-butanona. As concentrações das soluções foram estequiometricamente equivalentes à presença daquele grupo ou grupos na molécula de triadimefão, com excepção da 3,3-dimetil butanona, que foi preparada numa concentração cinco vezes superior. Para além dos espectros de absorção registou-se também a 2ª derivada dos respectivos espectros.

9.1.2 - Espectroscopia de reflectância difusa de ultravioleta-visível

Foram traçados os espectros de reflectância difusa do triadimefão, adsorvido em celulose microcristalina, nas concentrações de 5 mmol g^{-1} , 10 mmol g^{-1} , 50 mmol g^{-1} , 100 mmol g^{-1} e 250 mmol g^{-1} . As amostras foram preparadas por adição de uma solução de triadimefão em etanol contendo a quantidade de triadimefão necessária para um grama de celulose. Esta quantidade foi adicionada

à celulose já coberta com etanol, foi homogeneizada e deixada evaporar lentamente. As amostras foram homogeneizadas periodicamente durante a evaporação. Para garantir a homogeneização foi posteriormente repetido por três vezes o processo de adição de 10 mL de etanol a cada amostra, seguido de homogeneização e evaporação. Foi ainda preparada uma amostra de celulose, submetida ao mesmo tratamento, mas sem adição de triadimefão. Foi utilizado o mesmo volume de etanol para todas as amostras. As amostras foram finalmente submetidas a um período de secagem de uma hora, numa estufa, a 50 °C.

9.1.3 - Espectroscopia de emissão

9.1.3.1 - Espectros de emissão e excitação

As soluções de triadimefão acima referidas foram excitadas a 310 e a 250 nm e a emissão foi registada nos intervalos de 340 - 550 nm e 280 - 480 nm, respectivamente. Foram utilizadas células de 1 cm, fendas de excitação e emissão de 5 nm e o registo foi feito com uma configuração de 90°. Os estudos foram conduzidos com e sem desarejamento das amostras com fluxo de azoto.

Com o objectivo de analisar a interacção entre os diferentes grupos funcionais que constituem a molécula foram também registados os espectros de emissão do triadimenol, 4-cloroanisol e 3,3-dimetil-2-butanona em cicloexano, nas condições acima referidas. Foi também seguida no tempo a evolução da emissão de uma solução aquosa de triadimefão com concentração 1×10^{-4} M. As fendas de excitação e de emissão foram de 10 nm. Foram ainda traçados espectros de excitação do triadimefão, com emissão a 410 nm, utilizando as condições acima referidas.

Foram também traçados espectros de fosforescência do triadimefão em matriz com 90% de etanol e 10% de metanol (v/v), a 77 K, com excitação a 310 nm e a 250 nm. A emissão foi registada entre 350 nm e 550 nm, com uma configuração de 90°. O tempo de acumulação foi de 2 segundos, a voltagem de 900 V e as fendas de excitação e emissão de 9 nm. As soluções foram ajustadas a um valor de absorvência de 0,070 a 310 nm e 0,080 a 250 nm. Foi ainda registado o espectro de fosforescência do triadimenol nas mesmas condições e com excitação a 290 nm. A absorvência da solução, no comprimento de onda de excitação, foi de cerca de 0,080.

9.1.3.2 Rendimentos quânticos de fluorescência

Os rendimentos quânticos de fluorescência do triadimefão, com excitação a 310 nm e a 250 nm foram determinados pelo método comparativo[267], utilizando como padrão uma solução de acetona em cicloexano[268].

De acordo com este método o rendimento quântico de fluorescência pode ser obtido a partir da relação

$$\phi_c = \frac{A_p F_c n_s^2}{A_c F_p n_{s0}^2} \times \phi_p \quad \text{II.2}$$

onde os subscritos *c* e *p* se referem ao composto em estudo e ao padrão, respectivamente, ϕ designa o rendimento quântico, *F* a área da banda de emissão dos espectros, *A* a absorvência das soluções e *n_s* e *n_{s0}* os índices de refração do solvente do composto em estudo e do solvente do padrão, respectivamente.

O registo da emissão foi feito entre 340 nm e 550 nm ($\lambda_{\text{ex}}=310$ nm) e entre 280 nm e 450 nm ($\lambda_{\text{ex}}=250$ nm) e a absorvência das soluções de triadimefão foi semelhante à do padrão e de valores inferiores a 0,1 (entre 0,08 e 0,06), no

comprimento de onda de excitação. Foi conduzido o mesmo procedimento para o triadimenol e para o 4-cloroanisol em cicloexano mas com excitação a 250 nm, registo da emissão entre 280 e 380 nm e tomando como padrão uma solução de tolueno em hexano[269]. Também neste caso as absorvências do padrão, do triadimenol e do cloroanisol foram semelhantes e inferiores a 0,1 (entre 0,08 e 0,05).

A degasificação das soluções foi feita utilizando um dispositivo constituído por uma linha de vazío associada a uma célula especial de quartzo para realização de ciclos de congelamento/descongelamento. O congelamento foi feito por acção de azoto líquido e as pressões utilizadas foram da ordem de 10^{-4} mmHg. Cada amostra foi submetida a três ciclos de congelamento/descongelamento. O solvente foi também submetido ao mesmo tratamento de degasificação. O espectro do solvente foi subtraído a cada amostra e cada padrão e a área da banda resultante determinada.

9.1.3.3 Tempos de vida de fluorescência

Os tempos de vida de fluorescência do triadimefão em cicloexano (solução 1×10^{-3} M) foram estimados por contagem de monofotão correlacionada temporalmente. A excitação foi conduzida a 310 nm e a 250 nm, com uma lâmpada de fotólise por relâmpago, com resolução temporal da ordem do nanosegundo, utilizando azoto como gás de descarga. A detecção do sinal de emissão foi feita a 410 nm. Foram analisadas amostras com e sem desarejamento. Dada a baixa intensidade do sinal em ambos os casos, foi analisada a cinética de emissão apenas com 200 contagens no máximo e o valor resultante tomado como estimativa. Foi também estimado o tempo de vida de fluorescência do triadimenol, nas condições acima mencionadas, mas com excitação a 250 nm e emissão a 305 nm. Também nestes casos se

verificou baixa intensidade no sinal e se tomou o valor resultante como estimativa. A concentração das soluções foi 1×10^{-3} M.

Os tempos de vida de fluorescência foram determinados por contagem de monofotão correlacionada temporalmente utilizando como fonte de excitação um sistema de lasers que permite um limite temporal da ordem dos picosegundos. Para o triadimefão a excitação foi feita a 310 nm e a emissão foi registada a 410 nm. Para o triadimenol a excitação foi feita a 285 nm e a emissão a 320 nm. Foi utilizada uma escala temporal de 2,75 ps canal⁻¹. As amostras não foram submetidas a desarejamento. O mesmo sistema e condições de análise foram ainda utilizados para determinar os tempos de vida de fluorescência do triadimefão em solução aquosa (1×10^{-4} M), com excitação a 310 nm e emissão a 420 nm.

9.2 - Cinética de fotodegradação

9.2.1 – Cinética da absorção de transientes

A cinética da absorção de transientes do triadimefão em solução aquosa (1×10^{-4} M) foi seguida por fotólise por relâmpago utilizando um sistema constituído por um laser de Nd:YAG que permite uma resolução temporal da ordem dos nanosegundos. A excitação foi feita a 266 nm e a absorção foi registada entre 190 nm e 450 nm. Este registo foi efectuado 100 ns, 240 ns, 650 ns, 1300 ns e 3900 ns, após a excitação.

9.2.2 - Fotorreactor e condições de irradiação

Os estudos cinéticos foram conduzidos num fotorreactor constituído pelos seguintes componentes:

-
- Carrossel capaz de incorporar 16 células de 1 cm e com velocidade de rotação regulável.
 - Lâmpada de mercúrio de média pressão da “Applied Photophysics” de 400 W.
 - Lâmpada de mercúrio de baixa pressão da “Applied Photophysics” de 16 W.
 - Bainha de quartzo com 3 mm de espessura, capaz de incorporar qualquer das lâmpadas.
 - Bomba peristáltica.
 - Sistema de refrigeração constituído por banho termostato DT Hetotherm fabricado pela “Heto Scandinavian Technology”, com circulação de água por um recipiente onde se encontra mergulhado o carrossel.

A irradiação a 313 nm foi efectuada com a lâmpada de 400 W encaixada na bainha, dentro da qual circulava, por acção da bomba peristáltica, uma solução contendo uma solução de K_2CrO_4 e Na_2CO_3 [181,270], com transmitância de 4% a 313 nm. A temperatura foi mantida a $22,0 \pm 0,1$ °C por circulação de água desionizada, arrefecida pelo banho termostato.

A irradiação a 254 nm foi feita utilizando a lâmpada de 16 W encaixada na bainha dentro da qual circulava, por acção da bomba peristáltica, água desionizada. Neste caso não foi utilizado arrefecimento das amostras pelo facto de não se terem observado variações significativas de temperatura ($\pm 0,5$ °C) das soluções com o decorrer da irradiação.

9.2.3 - Rendimentos quânticos de fotodegradação

9.2.3.1 - O actinómetro

A determinação da intensidade de radiação emitida pelas lâmpadas foi feita utilizando o actinómetro de ferrioxalato de potássio com concentração de 0,006

M[181,270-273]. O ferrioxalato de potássio foi preparado a partir de uma solução de oxalato de potássio 1,5 M e cloreto férrico 1,5 M. Depois de recristalizado três vezes foi guardado no escuro. A solução de actinómetro (3 mL) foi irradiada a 313 nm durante 3 minutos e a 254 nm durante 5 minutos, em células de quartzo de 1 cm. A quantidade de ião ferroso resultante da irradiação foi determinada transferindo 1 mL da solução irradiada para um balão de 25 mL ao qual foram também adicionados 1 mL de fenantrolina 0,1 M e 2 mL de tampão de acetato de sódio e ácido sulfúrico. O volume foi ajustado a 25 mL com água desionizada e destilada e a amostra ficou em repouso no escuro durante 30 min. A absorvência da amostra a 510 nm foi lida tendo como referência um branco preparado nas mesmas condições da amostra mas com solução de actinómetro não irradiada.

Nas condições utilizadas todos os fótons emitidos pela lâmpada que chegam à solução de actinómetro são absorvidos. O valor da absorvência a 510 nm permite, utilizando um coeficiente de absorção de $1,11 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [270], calcular a quantidade de Fe^{2+} produzida. A partir deste valor e do valor do rendimento quântico do actinómetro (1,24 [270]) pode determinar-se, o número de fótons recebidos por célula por unidade de tempo, utilizando a diluição, o volume de alíquota tomado para análise, o volume irradiado, o volume analisado e o tempo de irradiação. Estes cálculos são sintetizados pela expressão

$$n_{abs} = \frac{6,023 \times 10^{20} V_1 V_3 A}{\phi_\lambda V_2 l \epsilon t} \quad \text{II.3}$$

onde n_{abs} é o número de fótons absorvidos por célula e por unidade de tempo, V_1 é o volume de solução de actinómetro irradiado (mL), V_2 o volume da alíquota tomado para análise (mL), V_3 o volume final para o qual a alíquota é diluída (mL), A a absorvência da solução final a 510 nm, l a espessura da célula (cm), ϵ o coeficiente de absorção molar do complexo de Fe^{2+} a 510 nm, ϕ_λ o rendimento quântico do actinómetro para o comprimento de onda de irradiação e t o tempo de irradiação.

9.2.3.2 - Preparação das soluções

As soluções de triadimefão e de triadimenol em água (recentemente desionizada e destilada (pH entre 6,0 e 6,5) foram preparadas com concentração 1×10^{-4} M e 2×10^{-5} M, utilizando como co-solvente 2 % de acetonitrilo.

Para estudar a influência da presença/ausência de alguns aditivos na fotodegradação do triadimefão, em solução aquosa, foram ainda preparadas soluções com a mesma concentração de pesticida e

- a) com ácido sórbico na concentração 1×10^{-3} M.
- b) a pH 3 por adição de uma solução 0,1 M em ácido clorídrico e ajustado com medidor de pH Crison micropH 2001;
- c) a pH 11 por adição de uma solução 0,1 M em hidróxido de sódio e ajustado com medidor de pH Crison micropH 2001;
- d) na presença de 1,2,4-triazol na concentração 0,5 M.
- e) desarejada com fluxo de N_2 durante 15 minutos.

Foram traçados os espectros de absorção das diferentes soluções com o objectivo de verificar a existência de eventuais modificações no espectro de absorção da solução e para determinar a absorção para os comprimentos de onda de excitação.

Para estudar a influência do solvente na fotodegradação do triadimefão foram preparadas soluções deste pesticida em metanol, hexano e cicloexano, com concentrações 1×10^{-4} M e 2×10^{-5} M.

Para estudar a influência da presença de um supressor do estado tripleto na fotodegradação do triadimefão em cicloexano foi ainda preparada uma solução

com a mesma concentração de pesticida e com cis-1,3-pentadieno na concentração 0,5 M.

9.2.3.3 - Irradiação e análise das amostras

Antes de iniciar a irradiação das amostras a lâmpada utilizada foi deixada ligada para estabilização da intensidade de emissão durante pelo menos 20 min. A 313 nm foram estudadas as soluções de concentração de pesticida de 1×10^{-4} M e a 254 nm foram estudadas as soluções de concentração 2×10^{-5} M.

A irradiação foi feita em células de quartzo com 1 cm de espessura. As amostras, em número de seis e com volume de 3 mL, foram colocadas no carrossel que rodou à volta da lâmpada a 12 rotações por min. Durante o período de irradiação (cerca 200 min a 313 nm e cerca de 30 min a 254 nm) as células foram tomadas, uma a uma, para análise.

A cinética de fotodegradação foi ainda seguida utilizando uma única célula. Neste caso foram tomados 10 microlitros de amostra após cada intervalo de tempo ao longo do período de irradiação. Este processo permite seguir simultaneamente a cinética de fotodegradação de uma amostra e de uma solução de referência apenas com duas células. Os rendimentos quânticos do triadimefão em água destilada e desionizada a 313 nm e a 254 nm foram estudados pelos dois processos utilizando o actinómetro de ferrioxalato de potássio.

Depois de irradiadas as amostras em solução foram imediatamente analisadas por HPLC, utilizando um cromatógrafo Merck-Hitachi 655A-11, equipado com detector UV 655A-22. Foi ainda utilizada como referência uma amostra de pesticida mantida no escuro durante o período de irradiação das outras amostras.

As condições cromatográficas de análise para o triadimefão e para o triadimenol foram as seguintes:

- Coluna: Lichrospher RP-18 0,2 x 12 cm (5 μm).
- Sistema eluente: acetonitrilo 50 %; água 50 %.
- Fluxo: 1,5 mL min⁻¹.
- Volume injectado: 20 μL .
- Detecção: 220 nm.

Para cada análise foram efectuados três cromatogramas. A quantificação foi feita a partir da área média dos picos.

9.2.3.4 - Determinação dos rendimentos quânticos

O cálculo dos rendimentos quânticos de fotodegradação do triadimefão em água desionizada e destilada, a 313 nm e 254 nm, foi efectuado utilizando o ferrioxalato de potássio como actinómetro [181,270-3]. A absorvência das soluções utilizadas foi de 0,005 a 313 nm e de 0,008 a 254 nm. Nestas condições foi utilizada a equação I.4, cujo declive foi determinado por regressão linear utilizando o método dos mínimos quadrados. Os coeficientes de absorção foram determinados a partir dos correspondentes espectros e a intensidade de radiação incidente foi determinada através do actinómetro irradiado simultaneamente.

Os rendimentos quânticos do triadimefão noutros solventes e na presença de aditivos foram calculados utilizando como actinómetro o triadimefão em água desionizada e destilada e apenas duas células. O processo seguido foi semelhante ao utilizado no caso da solução aquosa e as absorvências das soluções foram sempre inferiores a 0,01. No caso da irradiação na presença de 1,2,4-triazol 0,5 M

o rendimento quântico foi determinado utilizando a equação I.8 e considerado constante o termo abrangido pelo integral.

Foi ainda determinado o rendimento quântico de fotodegradação do triadimenol em solução aquosa a 254 nm e a 313 nm, utilizando o mesmo procedimento descrito acima para o triadimefão. A absorvência da solução utilizada a 254 nm foi 0,006.

9.3 - Obtenção e caracterização dos fotoprodutos

9.3.1 - Irradiação e análise dos fotoprodutos do triadimefão e do triadimenol

A obtenção dos fotoprodutos foi feita irradiando o triadimefão a 313 nm e a 254 nm e o triadimenol a 254 nm.

Para obtenção de fotoprodutos em quantidade suficiente foram irradiadas amostras de cerca de 150 mL (1×10^{-4} M) colocadas em cristalizadores de vidro cobertos com placa de quartzo. As irradiações foram efectuadas até cerca de 25 %, 50% e 80 % de conversão.

Com o objectivo de estudar as diferenças em termos de fotoprodutos em diferentes solventes, foram também irradiadas soluções deste pesticida em metanol, hexano e cicloexano, de concentração 1×10^{-3} M, a 313 nm. Amostras de 4 mL colocadas em células de quartzo foram irradiadas no fotorreactor até cerca de 25 % e cerca de 50 % de conversão.

Foram ainda irradiadas amostras do triadimefão no estado cristalino, depositado à superfície de quartzo, depositado à superfície de celulose microcristalina e na formulação comercial Bayleton 5. A deposição à superfície de quartzo foi feita por

aplicação de 25 μL de soluções com concentração de 2 g L^{-1} em diclorometano, seguida de evaporação do solvente. A irradiação em celulose foi feita utilizando as amostras preparadas de acordo com o descrito em 9.1.2. As amostras na formulação comercial foram preparadas a partir de uma mistura de 5 g de Bayleton 5 por litro de água. 100 μL desta mistura foram aplicados sobre uma superfície de quartzo, foram deixados e evaporar e submetidos posteriormente a irradiação no fotorreactor.

As amostras foram analisadas pelas seguintes técnicas analíticas:

Cromatografia líquida de alta resolução (HPLC):

- Detectores: absorção de UV-Visível; multicanais de UV-Visível.
- Coluna: Lichrospher RP-18 0,2 x 12 cm (5 μm).
- Sistemas eluentes: 50% de acetonitrilo e 50 % de água; 30 % de acetonitrilo e 70 % de água.
- Fluxo: 1,5 mL min^{-1} .
- Volume injectado: 20 μL .
- Detecção: 220 nm.

Cromatografia gasosa associada a detector de espectrometria de massas (GC-MS):

- Colunas: RTX-20, 20 m x 0,18 mm x 0,2 μm (apolar); RTX-2330, 20 m x 0,18 mm x 0,18 μm (polar).
- Gás arrastador: hélio N50
- Temperatura inicial: 50 $^{\circ}\text{C}$ (5 min.)
- Velocidade de aumento da temperatura: 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$
- Temperatura final: 250 $^{\circ}\text{C}$ (5 min.)
- Temperatura do injector: 250 $^{\circ}\text{C}$

-
- Temperatura do detector: 280 °C
 - Volume injectado: 2 µL
 - Split: fechado durante 2,0 min
 - Detector: Hewlett Packard 5971 Series, Mass Selective Detector
 - Ionização: impacto electrónico com 70 eV

9.3.2 - Concentração, separação e recolha dos fotoprodutos

As amostras irradiadas em solução aquosa foram passadas por cartuchos Adsorvex RP-18 de 400 mg da Merck. Os cartuchos foram lavados com cerca de 5 mL de metanol e posteriormente com água desionizada e destilada. Sem deixar secar o cartucho, passou-se a solução irradiada por acção de uma trompa de vazio. Deixou-se secar o enchimento e eluíram-se os fotoprodutos com 2 mL de metanol. A concentração de produtos não retidos foi feita por simples evaporação do solvente. No caso dos solventes orgânicos não foram utilizados cartuchos; todos os fotoprodutos foram concentrados por evaporação do solvente.

Uma vez concentrados, os fotoprodutos foram separados utilizando a HPLC com uma coluna velha Lichrospher RP-18 0,2 x 12 cm (5 µm) e utilizando as condições de análise referidas em 9.3.1. A separação foi feita injectando vários volumes de 20 µL e recolhendo os diferentes fotoprodutos em tubos de ensaio à medida que estes iam saindo do sistema. A recolha foi efectuada entre a primeira meia altura e a segunda meia altura de cada pico. Uma vez separados, os fotoprodutos foram concentrados por evaporação do solvente e/ou utilizando cartuchos RP-18. Em todas as etapas da concentração e da evaporação as soluções resultantes foram analisadas pelos dois métodos cromatográficos. Este estudo foi feito para analisar a eventual decomposição dos produtos da fotodegradação, a formação de outras substâncias, eficiência do processo de separação e para fazer a

correspondência entre os picos cromatográficos registados por HPLC e por GC-MS.

9.3.3 - Caracterização dos fotoprodutos

As fracções obtidas foram analisadas por HPLC com detector de multicanais e por GC-MS seguindo as condições referidas em 9.3.1. O primeiro método permitiu obter os espectros de absorção de ultravioleta-visível e o segundo permitiu obter os espectros de massas. No sentido de concretizar algumas hipóteses relativamente à formação de fotoprodutos como o 4-clorofenol e o 1,2,4-triazol, foram analisados pelos dois métodos e nas condições mencionadas os padrões destas substâncias.

III RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1 - Métodos de análise de resíduos de triadimefão

O primeiro passo de qualquer estudo do comportamento de um novo pesticida em amostras de origem ambiental consiste em estabelecer um método de análise do composto na correspondente matriz ambiental. Actualmente, a pesquisa em bases de dados como a “Current Contents in Physical, Chemical and Earth Sciences” indica que 80 % a 90 % dos trabalhos com palavra-chave “Pesticides” recaem sobre metodologias de análise.

1.1 – Resíduos em solução e em substratos sólidos

O nosso trabalho começou exactamente pelo desenvolvimento de metodologias de análise do triadimefão em diferentes substratos. Pela sua simplicidade e versatilidade foi eleita a Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC) como método de análise. Assim, utilizando uma coluna com enchimento RP-18, já utilizado em estudos anteriores, neste laboratório, para analisar pesticidas, os solventes normalmente utilizados nesta técnica, e a detecção com detector de UV-Visível, foi estabelecido um método de análise de resíduos deste pesticida em solução, cujas condições foram referidas em 6.1 (parte experimental). Nestas condições a resposta do detector (220 nm) é linear entre 1 mg L^{-1} e 1 g L^{-1} e o limite de detecção é cerca de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ($\approx 1 \times 10^{-6} \text{ M}$).

Slahck estabeleceu um método para análise do triadimefão nas formulações comerciais deste pesticida que utiliza a HPLC[254]. Este método envolve a utilização de uma coluna de sílica e uma fase móvel constituída por 99 % de 1-clorobutano e 1 % de etanol. Estas condições permitem separar o triadimefão do

clorofenol, metabolito normalmente encontrado nas formulações comerciais. A coluna e a composição de sistema eluente por nós utilizadas são mais vantajosas uma vez que permitem quantificar o clorofenol e o triadimefão em 3,5 minutos, cerca de metade do tempo necessário utilizando as condições cromatográficas propostas por Slahck.

Moza e colaboradores[252] analisaram o triadimefão em soluções aquosas irradiadas utilizando a mesma coluna que nós, um sistema eluente composto por 60 % de acetonitrilo e 40 % de água e detecção a 235 nm. A detecção a 220 nm permite ir a limites de detecção inferiores, já que o coeficiente de absorção do triadimefão encontrado nestes solventes é cerca de quatro vezes superior ao verificado a 235 nm. Papantoni et. al. [256] propõem a utilização de duas composições de sistema eluente diferentes, para determinar na mesma amostra o triadimefão, o triadimenol e o clorofenol. A coluna e a composição de sistema eluente mencionadas em 6.2.2 (parte experimental) permitem separar estes três compostos em cerca de 4,5 minutos.

A análise de triadimefão na formulação comercial, aplicada em substratos modelo como a superfície do vidro, a superfície de papel e areia, pode ser feita utilizando acetona como solvente extractor e as condições cromatográficas de análise acima indicadas. As recuperações do pesticida destes substratos foram de 99 %, 94 % e 90 % para o vidro, papel e areia, respectivamente.

As metodologias de análise do triadimefão em amostras de solo e folhas envolvem normalmente um passo de purificação do extracto antes da análise cromatográfica[241,249-251]. O método por nós desenvolvido para as folhas envolve a utilização de um cartucho RP-18, preparado de acordo como o descrito em 6.2.2 (parte experimental), pelo qual se faz passar o triadimefão num extracto de acetonitrilo e água, na proporção de 2:3. A passagem posterior de 5 mL de água pelo cartucho seguida de extracção do triadimefão retido com acetonitrilo, permite

obter um extracto final no qual se pode quantificar o triadimefão utilizando as condições cromatográficas descritas em 6.2.2 (parte experimental). Esta metodologia permite recuperar 90 % do triadimefão aplicado na folha. Este processo de purificação permite a detecção a 220 nm. Neste comprimento de onda o coeficiente de absorção do triadimefão é cerca de dez vezes superior ao observado a 275 nm, pelo que esta metodologia permite ir a limites de detecção mais baixos que os permitidos pela metodologia descrita por Papantoni e colaboradores, para análise do triadimefão em folhas[256].

Também no caso do solo houve necessidade de purificação. Este processo foi feito utilizando os mesmos cartuchos, preparados do mesmo modo que para as folhas. Após a passagem pelo cartucho do triadimefão num extracto de acetonitrilo e água na proporção de 2:3, a purificação foi feita fazendo passar mais 2 mL desta mistura de solventes, seguida de 4 mL de uma solução aquosa de NaOH 0,1 M. O segundo passo elimina as impurezas na forma de ácidos húmicos e fúlvicos pela ionização e conseqüente solubilização na água. O primeiro passo origina perdas de cerca de 3,3 %. O segundo não deve originar perdas uma vez que o triadimefão é estável a pH 13 durante uma semana[2]. Esta metodologia permite recuperar 82 % do triadimefão aplicado no solo.

1.2 – Resíduos em amostras gasosas

Os resultados do estudo da capacidade de recuperação do adsorvente sólido para os vapores de triadimefão, a diferentes temperaturas e utilizando a metodologia que envolve o uso de azoto *R* como gás arrastador dos vapores e fluxos entre 3 mL min⁻¹ e 8 mL min⁻¹, encontram-se na tabela I.

A capacidade de recuperação do naftaleno nas mesmas condições, a 37 °C, é (88 ± 3) %.

Tabela I: Percentagem de recuperação do triadimefão de amostras gasosas, a diferentes temperaturas.

$\theta/^{\circ}\text{C}$	Recuperação (%)	$\theta/^{\circ}\text{C}$	Recuperação (%)
30	92	60	83
40	87	70	89
50	90		

A utilização do mesmo tipo de tubos adsorventes permitiu a Thomas e Nishioka[275] encontrar valores de recuperação semelhantes para o DDVP, “pyrethrum” e pentaclorofenol. O adsorvente XAD-2 tem sido utilizado para recolher quantitativamente vapores de 4,4'-bipiridina[82], “pyrethrum”[275,276], e pesticidas organoclorados[275,277], organofosforados[278], e carbamatos [275,279,280]. Este adsorvente é versátil e fácil de manusear. O método por nós utilizado e os resultados das recuperações para o triadimefão e para o naftaleno confirmam estas propriedades e indicam que a eficiência da recuperação não depende da temperatura no intervalo estudado.

A metodologia que utiliza ar como gás arrastador e fluxo de 300 mL min^{-1} permite recuperar cerca de 30 % do triadimefão. Esta baixa recuperação pode ser explicada, em parte, pela degradação do pesticida, uma vez que foi detectado clorofenol, conhecido metabolito do triadimefão, nos extractos. Outra das razões pode ser o elevado fluxo de ar e o conseqüente menor tempo de contacto com o adsorvente e por isso menor adsorção do pesticida. Esta metodologia foi no entanto utilizada com sucesso na recolha de amostras gasosas de diazinão na atmosfera de estufas agrícolas[281].

2 – Dissipação do triadimefão

2.1 – Dissipação do triadimefão em estufa e ao ar livre

A evolução dos resíduos de pesticida em estufa e ao ar livre, nos diferentes substratos, encontra-se representada na tabela II.

Tabela II: Resíduos de triadimefão, nos diferentes substratos, em estufa e ao ar livre.

Tempo (dias)	Vidro		Papel		Folhas		Solo	
	(µg/amostra)		(µg/amostra)		(µg/amostra)		(µg/amostra)	
	Estufa	Ar livre	Estufa	Ar livre	Estufa	Ar livre	Estufa	Ar livre
0	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5
1	15,2	6,4	32,1	12,0	44,9	27,6	43,3	60,3
5	8,4	2,0	20,8	2,0	28,0	12,8	40,9	47,8
9	3,2	Nd	13,2	Nd	18,8	9,6	44,2	54,2
16	2,8	Nd	8,0	Nd	17,6	4,8	42,9	31,9
23	3,2	Nd	5,2	Nd	12,0	3,2	34,7	34,7
30	2,8	Nd	2,8	Nd	9,2	2,0	33,9	23,7

Nd: não detectado

Verifica-se que, excepto no caso do solo, a persistência do triadimefão é maior em estufa. Pensamos que a fotodegradação é o processo responsável por esta diferença. Espera-se que este processo seja menos importante em estufa devido à acção da cobertura de polietileno na intensidade e distribuição espectral da radiação solar que penetra na estufa. Esta diminuição deve-se a reflexão e absorção pelo polietileno[282] e por poeiras nele depositadas.

A comparação de resultados da dissipação em diferentes substratos, nas mesmas condições, indica que a dissipação a partir da superfície de vidro é mais rápida que a partir do papel. Este resultado pode ser atribuído a penetração do pesticida no papel e conseqüente diminuição dos processos de volatilização e de fotodegradação. Na superfície de folhas a dissipação é ainda mais lenta. Neste caso, além da ainda maior penetração que no papel, pensamos que o principal factor responsável pela diferença se deve à menor intensidade de radiação recebida, em média, por folha. De facto, enquanto que as amostras em vidro e em papel foram colocadas na horizontal, recebendo radiação durante todo o dia, folhas cuja face esteja voltada a Norte não recebem radiação directa. Os resultados encontrados no solo não são conclusivos, necessitando este substrato de estudos mais detalhados.

2.2 – Modelo empírico para análise dos resultados da dissipação do triadimefão da interface sólido/gás

Os processos de degradação e fotodegradação de pesticidas em folhas têm sido analisados com modelos de cinética de primeira ordem[25,144]. Alguns autores têm detectado uma diminuição do fluxo de volatilização, a partir de superfícies de origem ambiental, que segue uma diminuição exponencial[52,65,66]. Mais recentemente o nível de resíduos de compostos orgânicos na atmosfera de recintos fechados tem sido analisado utilizando um modelo que considera que a velocidade

de volatilização diminui exponencialmente ao longo do tempo[67,68]. Deste modo, admitindo que a dissipação a partir da superfície de folhas é devida aos processos de degradação, que no seu global seguem uma cinética de primeira ordem, e devida à volatilização, cujo fluxo diminui exponencialmente com o tempo, podemos escrever

$$\frac{dM}{dt} = -(k_1 e^{-k_2 t} + k_3)M \quad \text{III.1}$$

Onde M é a quantidade de pesticida por folha e k_1 , k_2 e k_3 são constantes.

Integrando esta expressão obtemos

$$\ln \frac{M}{M_0} = -\frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}) - k_3 t \quad \text{III.2}$$

Onde M_0 é a quantidade de pesticida aplicada por folha. Os resíduos nas folhas foram ajustados pelo método de Marquardt, utilizando esta equação. As constantes encontradas e os coeficientes de correlação encontram-se na tabela III. Os valores do $\ln(M / M_0)$ função do tempo para as folhas e as correspondentes curvas de regressão encontram-se na figura III.1.

Tabela III: Constantes do modelo de dissipação e coeficientes de correlação.

Condições	k_1/dia^{-1}	k_2/dia^{-1}	k_3/dia^{-1}	Cof. Corr. (r)
Estufa	0,33±0,16	0,44±0,20	0,038±0,006	0,990
Ar livre	1,11±0,21	0,89±0,16	0,074±0,004	0,998

O modelo apresentado justifica a ocorrência de um processo inicial de dissipação rápido, seguido de um segundo mais lento. As perdas por volatilização diminuem rapidamente até uma segunda fase onde predominam os processos de primeira ordem.

É reconhecido[4] que a dissipação de pesticidas a partir da superfície do solo é aumentada pela presença de água. Compostos não polares ou pouco polares não conseguem competir com a água pelas posições de adsorção tornando-se disponíveis para o processo de volatilização. Quando a água evapora os pesticidas ficam adsorvidos no solo seco. Tal como o solo, o adjuvante sólido da formulação comercial Bayleton 5 pode adsorver o triadimefão e formar uma crosta que evita a difusão para a superfície, diminuindo assim o coeficiente de transferência de massa por volatilização.

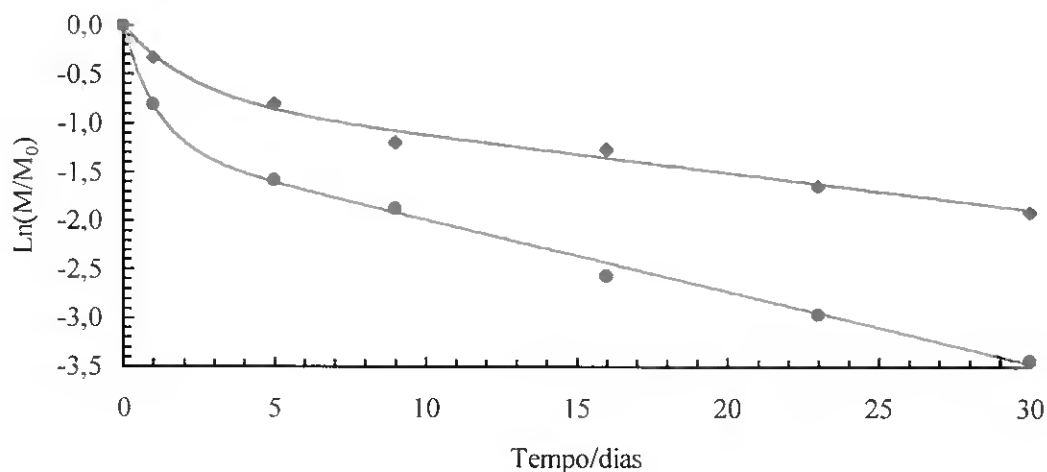


Figura III.1: Resíduos de triadimefão em folhas e em diferentes condições: estufa, ♦; ar livre, ●; modelos, — e —.

Pensamos que o decaimento exponencial da velocidade de volatilização está relacionado com esta secagem rápida do depósito de pesticida e com alguma eventual penetração do triadimefão na folha. Na segunda fase a dissipação deve-se a um conjunto de processos que na sua globalidade seguem um cinética de primeira ordem.

Estes resultados indicam a necessidade de estudos de persistência de pesticidas em estufa com a finalidade de definir intervalos de segurança para alimentos e intervalos de reentrada para os trabalhadores agrícolas.

2.3 – Contribuição da volatilização e da fotodegradação para a dissipação do triadimefão

Os resultados do estudo comparativo da dissipação do triadimefão puro e da formulação comercial, à superfície de vidro, no escuro e por exposição à radiação solar encontram-se na tabela IV. Cada valor é a média de três repetições. Na figura III.2 encontra-se uma representação gráfica destes resultados e na tabela V as velocidades iniciais de dissipação nas diferentes condições.

No escuro, como o pesticida é estável nestas condições, a principal via de dissipação é a volatilização. Os resultados obtidos indicam que, após 11 horas, este processo reduz o triadimefão em cerca de 80 % no caso do depósito sólido puro e em cerca de 20 % no caso de o pesticida se encontrar na formulação comercial Bayleton 5. Esta diferença indica que o suporte sólido da formulação comercial desempenha um papel importante no processo de volatilização.

A adsorção do triadimefão nas partículas sólidas baixa a densidade de vapor em relação à resultante do equilíbrio com o sólido puro, tornando-o menos susceptível ao processo de volatilização.

As perdas por volatilização a partir do sólido puro são constantes até o depósito se reduzir a cerca de 2 µg por amostra. Este resultado previsível indica que, nesta primeira fase, a pressão de sublimação é constante e que o depósito de pesticida permanece uniforme.

Tabela IV: Dissipação do triadimefão, no escuro e exposto à radiação solar, a cerca de 14 °C.

Tempo (horas)	Escuro (µg/amostra)		Ar livre (µg/amostra)	
	Puro	Bayleton 5	Puro	Bayleton 5
0	4,34	4,34	4,34	4,34
0,5			3,88	3,94
1	3,90	4,25	3,60	3,70
2	3,51	4,10	2,86	3,30
3	3,15	3,99	2,06	2,80
4			1,44	2,50
5	2,34	3,88	1,01	
6				2,14
7			0,68	
8	1,78	3,74		1,96
11	0,98	3,51		
16	0,73	3,27		
20	0,69	3,22		
30	0,49	2,84		

A comparação dos resultados no escuro com os encontrados ao ar livre indica que a fotodegradação desempenha também um papel importante na dissipação deste pesticida em condições naturais, principalmente na dissipação a partir da formulação comercial.

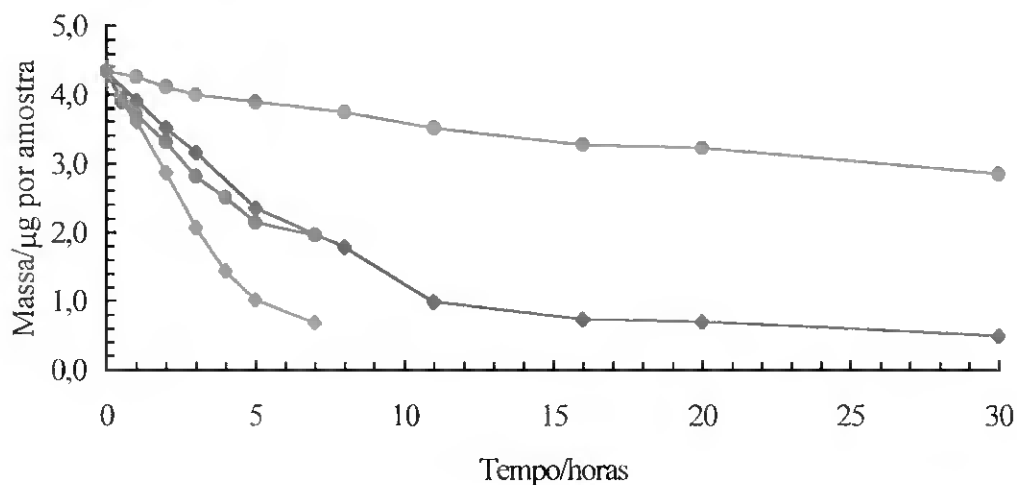


Figura III.2: Dissipação do triadimefão a partir da superfície do vidro: Bayleton 5 no escuro, ●; Bayleton 5 exposto à radiação solar, ●; puro no escuro, ◆; puro exposto à radiação solar, ◆.

Tabela V: Velocidade inicial de dissipação do triadimefão, no escuro e exposto à radiação solar (ar livre), a cerca de 14 °C.

Velocidade inicial ($\mu\text{g amostra}^{-1} \text{ hora}^{-1}$)			
escuro		ar livre	
Puro	Bayleton 5	Puro	Bayleton 5
$0,40 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,04$	$0,50 \pm 0,06$

Os resultados indicam também que o efeito protector do suporte sólido da formulação comercial é menor para o caso da fotodegradação. De facto, a

velocidade inicial de dissipação ao ar livre, a partir da formulação comercial, é cerca de cinco vezes maior que no escuro.

A volatilização e a fotodegradação constituem assim os principais processos de dissipação nestas condições. Estes resultados estão de acordo com a hipótese de que a maior persistência do triadimefão em estufa se deve a menor dissipação por fotodegradação.

Os resultados da volatilização, a diferentes temperaturas e diferentes velocidades do vento, encontram-se nas tabelas VI e VII, respectivamente. Cada valor é a média de três medições. Na figura III.3 encontra-se uma representação gráfica do segundo conjunto de resultados.

Estes estudos indicam que as perdas por volatilização aumentam com o aumento da temperatura. Este resultado pode ser explicado pelo aumento da densidade de vapor do triadimefão com a temperatura, que torna o pesticida mais susceptível ao processo de volatilização.

Na análise do processo de volatilização de um composto a partir de uma superfície admite-se que existe uma camada de ar junto da superfície, através da qual o composto flui apenas por difusão molecular. O aumento da velocidade do ar diminui esta camada originando assim maiores perdas[46]. Os resultados por nós encontrados confirmam esta previsão e sugerem também que, nas condições utilizadas, para velocidades do ar superiores a $1,0 \text{ m s}^{-1}$ o aumento das perdas por volatilização seja pouco significativo.

Os resultados confirmam também a existência de uma fase inicial onde as perdas são muito rápidas, seguida de outra onde são mais lentas.

Tabela VI: Dissipação do triadimefão a diferentes temperaturas (velocidade do ar: $0,5 \text{ m s}^{-1}$).

Tempo (horas)	25 °C		30 °C		40 °C	
	(µg/amostra)		(µg/amostra)		(µg/amostra)	
	Puro	Bayleton 5	Puro	Bayleton 5	Puro	Bayleton 5
0,00	4,34	4,34	4,34	4,34	4,34	4,34
0,25					3,49	3,54
0,50	3,95	4,05	3,61	4,07	2,69	3,05
1,00	3,6	3,85	3,28	3,76	1,62	2,49
2,00	3,01	3,46	2,71	3,18	0,9	1,81
3,00			2,42	2,94	0,77	1,33
5,00	2,19	2,78	1,6	2,56	0,57	0,96
8,00			1,1	2,08	0,39	0,87
11,0	1,15	1,88	0,81	1,92	0,26	0,70
16,0	0,66	1,22	0,53	1,6	0,21	0,73

Tabela VII: Dissipação do triadimefão puro, no escuro, sob a acção de diferentes velocidades do ar (temperatura: 30 °C).

Tempo (horas)	Velocidade do ar (m s ⁻¹)			
	0,0	0,1	0,5	1,0
0	4,34	4,34	4,34	4,34
1	4,07	3,83	3,71	3,64
2	3,82	3,48		2,88
3	3,52	3,1	2,50	2,08
5	2,99	2,24	1,55	1,42
8	2,13	1,27	0,75	0,79

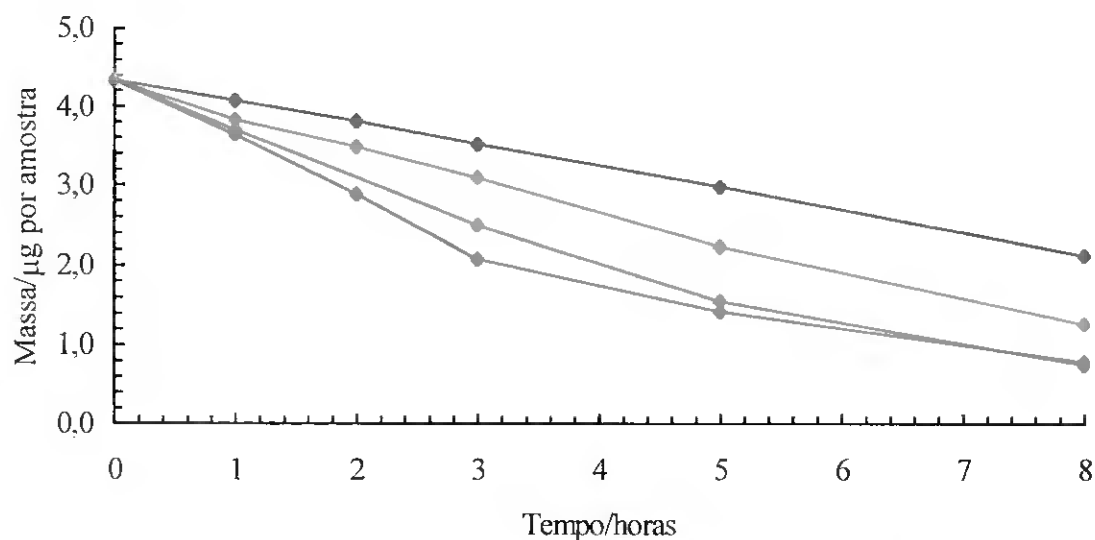


Figura III.3: Volatilização do triadimefão puro sob a acção de diferentes velocidades do ar (30 °C): 0,0 m s⁻¹, ○; 0,1 m s⁻¹, □; 0,5 m s⁻¹, △; 1,0 m s⁻¹, ◇.

Da integração da equação III.1, considerando que só ocorre volatilização, resulta a expressão

$$\ln \frac{M}{M_0} = \frac{k_1}{k_2} (e^{-k_2 t} - 1). \quad \text{III.3}$$

Do ajuste dos resultados da dissipação do triadimefão, por volatilização, a partir da formulação comercial, a 40 °C, obtivemos para as constantes k_1 e k_2 os valores de $(1,79 \pm 0,34) \text{ h}^{-1}$ e $(0,357 \pm 0,021) \text{ h}^{-1}$, respectivamente. O coeficiente de correlação foi 0,995. Os resultados experimentais e a curva resultante encontram-se representados na figura III.4.

Os resultados do ajuste indicam que o modelo por nós proposto descreve a volatilização do triadimefão a partir da formulação comercial nestas condições. A baixa reprodutibilidade dos resultados do resíduo ao longo do tempo, associada à dificuldade em obter depósitos de pesticida uniformes, dificultou o estudo experimental mais detalhado do modelo.

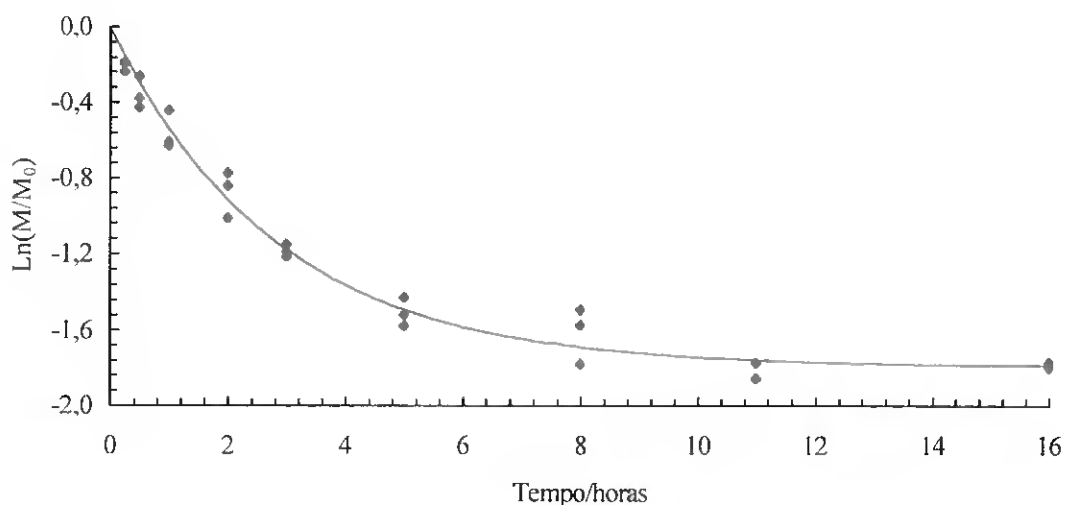


Figura III.4: Volatilização do triadimefão a partir da formulação comercial, a 40 °C: valores experimentais, ◆; modelo, —.

O comportamento bifásico da dissipação do triadimefão nas condições acima mencionadas indica que a análise da volatilização recorrendo a compartimentos [57], embora possa ser considerada em sistemas onde o pesticida migra para outras fases, não inclui o processo preponderante, uma vez que neste caso o pesticida se encontra distribuído uniformemente na formulação comercial e não migra para outras fases.

Pensamos que a diminuição exponencial da dissipação do triadimefão por volatilização se deve à evaporação da água do depósito de pesticida, que disponibiliza posições de adsorção para o triadimefão, diminuindo assim a sua densidade de vapor e conseqüentemente a volatilização. Assim, um estudo da correlação entre a volatilização da água do depósito e a dissipação do pesticida poderá fornecer indicações importantes acerca da origem deste comportamento e também da relação entre as constantes do modelo e os parâmetros físico-químicos do substrato e do pesticida.

3 – Pressões de sublimação e entalpia de sublimação molar

3.1 – Resultados experimentais

O valor encontrado para a pressão de sublimação do naftaleno a 37 °C foi $28,8 \pm 2,5$ Pa (não corrigido com a percentagem de recuperação). O valor referenciado é 34,1 Pa[283] e o nosso valor depois de corrigido com a percentagem de recuperação é $32,9 \pm 3,1$ Pa.

Os resultados da pressão de sublimação (P_a) do triadimefão, quatro repetições para cada temperatura, determinados a partir da quantidade recolhida e por utilização da equação dos gases ideais, encontram-se na tabela VIII.

Tabela VIII. Valores médios e desvios padrão da pressão de sublimação do triadimefão.

$\theta/^{\circ}\text{C}$	p_s/Pa	$\theta/^{\circ}\text{C}$	p_s/Pa
25	$(2,25 \pm 0,24) \times 10^{-4}$	50	$(8,39 \pm 0,22) \times 10^{-3}$
30	$(5,35 \pm 0,56) \times 10^{-4}$	55	$(1,79 \pm 0,16) \times 10^{-2}$
35	$(1,02 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	60	$(2,92 \pm 0,32) \times 10^{-2}$
40	$(2,37 \pm 0,17) \times 10^{-3}$	65	$(5,03 \pm 0,40) \times 10^{-2}$
45	$(4,09 \pm 0,19) \times 10^{-3}$	70	$(8,72 \pm 0,29) \times 10^{-2}$

Uma vez que a percentagem de recuperação não depende da temperatura foi calculado um valor médio de recuperação do triadimefão de 88 %, a partir dos resultados a diferentes temperaturas. Este valor foi utilizado para corrigir os resultados da pressão de sublimação.

Duas das medições a 25 °C foram efectuadas com um fluxo médio de 3 mL min⁻¹. As outras duas foram efectuadas com um fluxo médio de 8 mL min⁻¹. Os valores encontrados e correspondentes desvios padrão foram $(2,32 \pm 0,29) \times 10^{-4}$ Pa e $(2,24 \pm 0,14) \times 10^{-4}$ Pa para o fluxo de 3 mL min⁻¹ e 8 mL min⁻¹, respectivamente. Estes resultados indicam que a percentagem de recuperação é independente do fluxo, no intervalo estudado, e que se verificam as condições de saturação dentro da coluna geradora de vapor.

Os nossos resultados foram comparados com os valores disponíveis na literatura. No seu trabalho de revisão sobre as propriedades físico-químicas de pesticidas

Wauchope e colaboradores[1] citam valores de $1,1 \times 10^{-4}$ Pa e $2,0 \times 10^{-3}$ Pa a 20 °C e 40 °C, respectivamente. Neste trabalho é também mencionado o valor de $2,0 \times 10^{-6}$ Pa para 20 °C. Tomlin[2] referencia os valores de 2×10^{-5} Pa e 6×10^{-5} Pa para 20 °C e 25 °C, respectivamente. Os valores por nós obtidos estão de acordo com os dois primeiros indicados por Wauchope.

O método experimental utilizado pode ser melhorado em três aspectos importantes. Um dos mais importantes seria a utilização de um regulador para fluxos de 3 mL min^{-1} a 8 mL min^{-1} , que simplificaria bastante a execução experimental e o cálculo do volume total eluído. O controlo da pressão dentro da coluna saturadora possibilitaria a correcção do volume total para eventuais diferenças entre o fluxímetro e a coluna. Finalmente a utilização de um sistema de arrefecimento possibilitaria a medição de pressões de sublimação a temperaturas abaixo de 25 °C.

A equação fundamental que relaciona a pressão de sublimação de um sólido (p_s) com a temperatura é a equação de Clapeyron

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta_{sub}H}{T\Delta V} \quad \text{III.4}$$

onde T é a temperatura absoluta, $\Delta_{sub}H$ é a entalpia de sublimação molar e ΔV a variação do volume molar por sublimação. Admitindo que o gás é ideal, que o volume molar do sólido é desprezável comparativamente com o volume molar do gás e que $\Delta_{sub}H$ é independente da temperatura, a integração da equação de Clapeyron leva à expressão

$$\log(p_s / Pa) = A - \frac{B}{(T / K)} \quad \text{III.5}$$

onde A e B são parâmetros. Os resultados da pressão de sublimação do triadimefão foram correlacionados com esta equação, utilizando o método dos mínimos

quadrados com pesos. Os resultados dos coeficientes A e B , dos correspondentes desvios padrão e do coeficiente de correlação, para 95 % de confiança, encontram-se na tabela IX. Os valores do logaritmo da pressão de sublimação função do inverso da temperatura absoluta e a correspondente curva de regressão encontram-se representados na figura III.5.

Tabela IX: Parâmetros da regressão do logaritmo da pressão de vapor função do inverso da temperatura absoluta.

A	B	s_A	s_B	r
15,87	5802	$\pm 0,35$	± 113	0,999

A relação entre $\log p_s$ e $1/T$ é linear, indicando que a entalpia de sublimação molar pode ser considerada constante no intervalo de temperaturas estudado, apesar da proximidade do ponto de fusão (82,3 °C)[2].

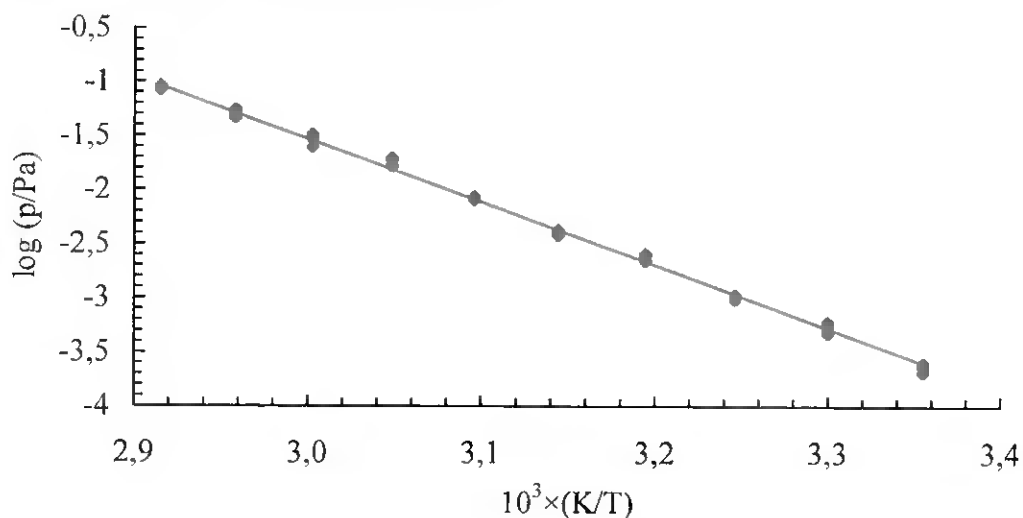


Figura III.5: Logaritmo da pressão de sublimação como função do inverso da temperatura absoluta: valores experimentais, \blacklozenge ; regressão, —.

A entalpia de sublimação molar foi calculada a partir do coeficiente B , utilizando a relação $B = \Delta_{sub} H / 2,303R$. O resultado encontrado foi $(111,1 \pm 2,2) \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.2 - Valores estimados

Dadas as dificuldades e a morosidade associadas à determinação experimental da pressão de sublimação de compostos sólidos à temperatura ambiente, é fundamental desenvolver métodos teóricos para estimar este parâmetro. Com a finalidade de analisar até que ponto os modelos actuais são fiáveis na previsão das pressões de vapor de compostos para os quais este parâmetro não foi determinado experimentalmente, estimámos a pressão de sublimação do triadimefão utilizando a correlação de Watson modificada[4,284] e a relação de Mackay[285].

De acordo com o primeiro método a pressão de vapor, p , está relacionada com a temperatura absoluta, T , pela equação

$$\ln p \approx \frac{K_F (8,75 + R \ln T_B)}{\Delta Z_B R} \left[1 - \frac{(3 - 2T_{\rho B})^m}{T_{\rho B}} - 2m(3 - 2T_{\rho B})^{m-1} \ln T_{\rho B} \right] \quad \text{III.6}$$

onde ΔZ_B é a diferença entre os factores de compressibilidade da fase gasosa e condensada, no ponto normal de ebulição, R é a constante dos gases ideais, T_B é a temperatura normal de ebulição, m é uma constante, $T_{\rho B} = T/T_B$ e K_F é um parâmetro relacionado com o momento de dipolo e existe tabelado[286] para diferentes classes de compostos.

A correlação de Mackay utiliza a expressão

$$\ln p = -(4.40 + \ln T_B) \left[(1 + K) \left(\frac{T_B}{T} - 1 \right) - K \ln \left(\frac{T_B}{T} \right) \right] - 6,81 \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right), \quad \text{III.7}$$

onde T_m é a temperatura de fusão e K é uma constante. Esta relação foi proposta para correlacionar a pressão de vapor de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos

halogenados e como tal deve ser usada com cuidado para compostos contendo oxigénio, azoto, fósforo e enxofre.

Estes métodos necessitam do ponto normal de ebulição pelo que necessitámos de estimar também esta propriedade. Dos vários métodos referenciados para estimar este parâmetro a partir da estrutura molecular, o de Meissner tem dado bons resultados para sólidos[4].

O cálculo de T_B (K) pelo método de Meissner[4] baseia-se na correlação

$$T_B = \frac{637[R_D]^{1,47} + B}{[P]} \quad \text{III.8}$$

onde $[R_D]$ é a refração molar, B uma constante e $[P]$ o “parachor”. Qualquer das incógnitas desta equação pode ser obtida por correlação de grupo. Para a refração molar foi utilizado o método de Eisenlohr (tabela I, anexo III) e para B o método de Meissner (tabela III, anexo III). O “parachor” foi estimado pelo método de Quayle[287] (tabela II, anexo III). O resultado e o erro associado encontram-se na tabela X.

Tabela X: Resultados do ponto normal de ebulição e dos parâmetros necessários para estimar esta propriedade pelo método de Meissner.

$[R_D]$	$[P]$	B	T_B (K)
78,458	631,8	10000	631±57

A correlação de Watson modificada foi utilizada para estimar a pressão de sublimação a 298 K, com $\Delta Z_B = 0,97$, $m = 1,19$ e $K_F = 1,06$ [4]. Os resultados encontram-se na tabela XI.

Tabela XI: Pressão de sublimação, a 25 °C, encontrada a partir da correlação de Watson modificada.

p_s (Pa)	Intervalo de erro em p_s devido a incerteza em T_B (Pa)*
$3,7 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-3} - 1,9 \times 10^{-7}$

*valores encontrados por substituição dos valores máximo e mínimo de T_B na expressão III.6

A correlação de Watson modificada tem sido utilizada para estimar a pressão de sublimação de sólidos com algum sucesso[4,82]. O erro associado a este método, no intervalo de 10^{-5} Pa a 1 Pa, é cerca de 47 %[4]. O valor da pressão de sublimação do triadimefão a 25 °C, estimado por este processo, é inferior ao valor experimental em cerca de cinco vezes. No entanto, o rigor deste método para estimar a pressão de sublimação do triadimefão, não pode ser avaliado devido à incerteza no ponto normal de ebulição, de cujo valor depende.

De acordo com o método de Mackay $K = 0,803$ [284]. O valor da pressão de sublimação, a 25 °C, e o erro associado encontram-se na tabela XII.

Tabela XII: Pressão de sublimação, a 25 °C, encontrada a partir da correlação de Mackay.

p_s (Pa)	Intervalo de erro em p_s devido a incerteza em T_B (Pa)*
$6,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-1} - 2,7 \times 10^{-4}$

*valores encontrados por substituição dos valores máximo e mínimo de T_B na expressão III.7

A correlação de Mackay conduz a um valor da pressão de sublimação, a 25 °C, que é cerca de uma ordem de grandeza superior ao valor experimental. Tal como para a correlação de Watson, a incerteza no ponto normal de ebulição limita a avaliação do método para estimar a pressão de sublimação do triadimefão. O coeficiente K , proposto por Mackay[284], foi obtido para compostos apolares e por isso esta correlação deve ser utilizada com precaução para compostos contendo oxigénio, azoto, fósforo e enxofre. Assim, independentemente do erro introduzido pela incerteza em T_b , quando aplicado ao triadimefão, este método pode conduzir a valores diferentes dos obtidos experimentalmente. Os resultados experimentais que obtivemos podem no entanto ser utilizados para desenvolver outras correlações (outros valores de K), com base no mesmo modelo, nomeadamente para compostos contendo oxigénio, azoto e cloro.

Verificamos assim que, para pesticidas com pressões de vapor desta ordem de grandeza, é indispensável determinar experimentalmente este parâmetro, de modo a garantir que os modelos que o utilizam prevejam resultados fiáveis.

Um exemplo de utilização dos resultados experimentais obtidos é a estimativa da exposição ao vapor de triadimefão, por parte dos aplicadores de pesticidas e outros trabalhadores agrícolas, em estufa. O triadimefão é um fungicida anti-oidio que foi muito utilizado para culturas hortícolas em estufa. Esta doença aparece na Primavera-Verão, com o aumento da temperatura do ar e com a diminuição da humidade relativa, época do ano em que, durante o dia, a temperatura dentro das estufas facilmente atinge 35 °C - 40 °C. Admitindo que, em primeira aproximação, a pressão de sublimação do triadimefão na formulação comercial é semelhante à do pesticida puro, para 35 °C, a concentração do vapor é cerca de 0,1 mg m⁻³. Considerando a inalação de um metro cúbico de ar por hora[288], cinco horas de permanência na estufa, num dia normal de trabalho, correspondem à passagem e eventual retenção nos pulmões até 0,5 mg de pesticida por dia. Dada a baixa

toxicidade crónica do triadimefão (ver o ponto 4.1 da Introdução), este nível de resíduos do pesticida é, aparentemente, inofensivo. No entanto este valor só pode ser comparado com resultados de estudos da toxicidade por inalação, valores que não encontramos na literatura.

4 - Espectroscopia de absorção de ultravioleta-visível

O registo dos espectros de absorção do triadimefão em acetonitrilo permitiu compor um espectro que apresenta três bandas de absorção (ver figura III.6):

1^a - uma banda de baixa intensidade entre os 290 nm e 340 nm

2^a - uma banda de intensidade intermédia entre os 250 nm e 290 nm

3^a - uma banda de maior intensidade entre os 200 nm e 250 nm.

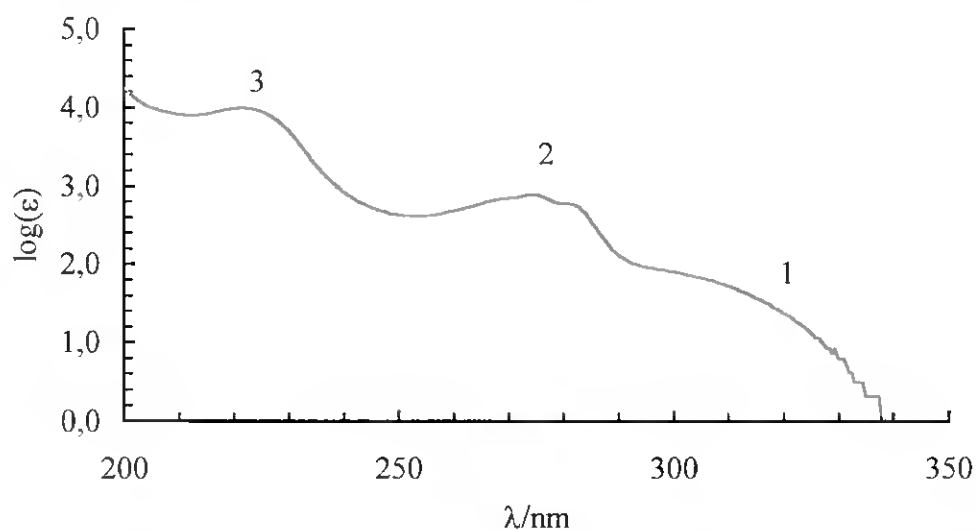


Figura III.6: Espectro do triadimefão, em acetonitrilo, evidenciando três bandas de absorção.

Os mínimos dos gráficos da segunda derivada dos espectros de absorção do triadimefão, em diferentes solventes, permitiram identificar os máximos das

bandas 1 e 2 bem como o seu comportamento espectral função da polaridade do solvente (ver tabela XIII).

Tabela XIII: Máximos de absorção da primeira e da segunda bandas do triadimefão, em diferentes solventes.

Solvente	λ/nm							
Água	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	282,5	274,9	267,4	260,2	253,0
Metanol	324,7	312,3	301,5	283,3	275,6	267,9	260,9	254,5
Acetonitrilo	325,3	311,3	302,5	283,3	275,5	268,1	260,4	254,4
Cicloexano	329,0	316,3	304,8	284,7	277,0	269,2	262,1	255,2

^a Não detectado nas condições utilizadas.

A partir destes resultados encontrou-se um espaçamento médio entre os máximos de absorção cerca de 1200 cm^{-1} para a banda 1 e cerca de 1000 cm^{-1} para a banda 2.

A caracterização da transição correspondente à banda 1, pelas razões que a seguir se indicam, poderá ser atribuída a uma transição $n \rightarrow \pi^*$, para o primeiro estado singuleto do grupo carbonilo. Esta atribuição baseia-se na localização espectral entre 250 nm e 350 nm, geralmente referida como banda do grupo carbonilo, na ordem de grandeza dos coeficientes de absorção molar, no deslocamento hipsocrómico com o aumento da polaridade do solvente e na distância entre os máximos vibracionais (cerca de 1200 cm^{-1})[163]. Resultados semelhantes são normalmente observados em cetonas alifáticas (ver figura III.7)[163]. A ausência desta banda no espectro de absorção do triadimenol também corrobora esta hipótese (ver figura III.8).

Para comparação encontram-se na figura III.7 os espectros de absorção, em acetonitrilo, do triadimefão, do 4-cloroanisol, do 1,2,4-triazol e da 3,3-dimetil-2-butanona.

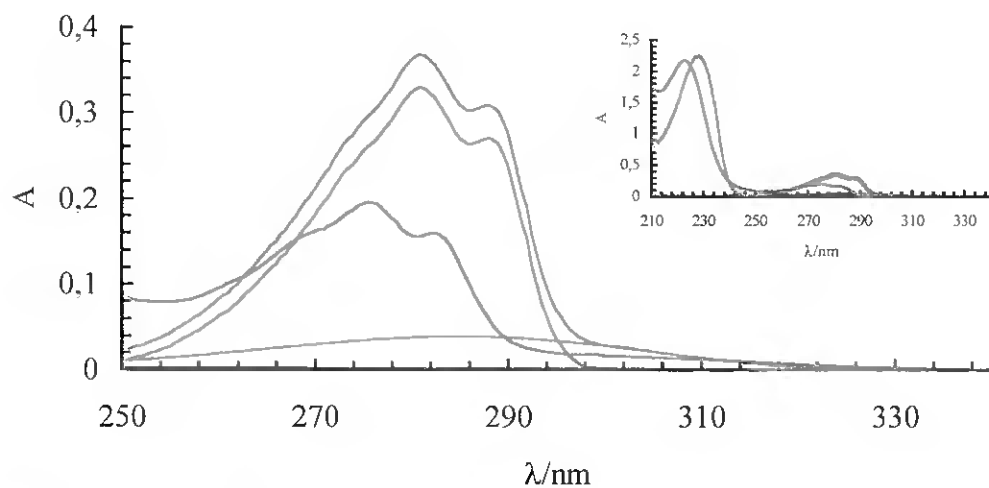


Figura III.7: Espectros de absorção, em acetonitrilo, do triadimefão — ($2 \times 10^{-4} M$), cloroanisol — ($2 \times 10^{-4} M$), 3,3-dimetil-2-butanona — ($1 \times 10^{-3} M$), 1,2,4-triazol — ($2 \times 10^{-4} M$) e soma do 4-cloroanisol com o da 3,3-dimetil-2-butanona e com o do 1,2,4-triazol —.

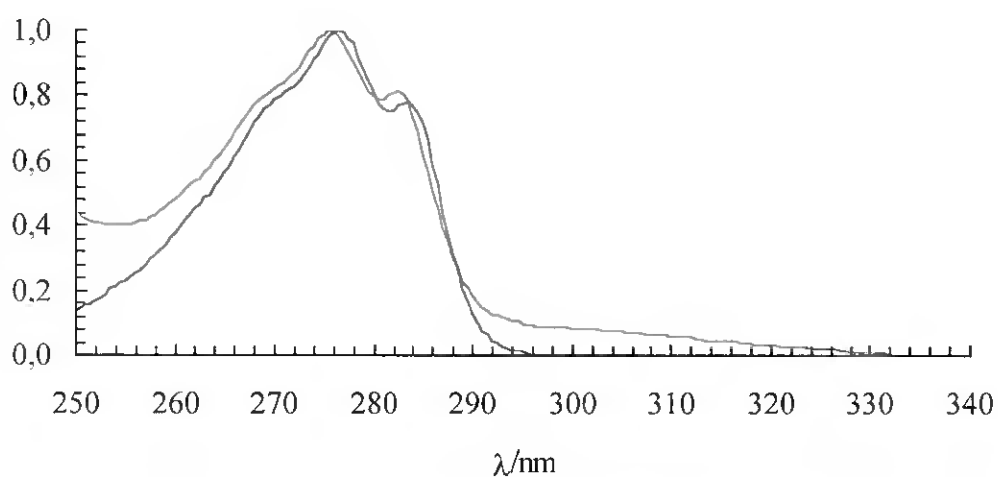


Figura III.8: Espectros de absorção, normalizados à unidade, do triadimefão, —, e do triadimenol, —, em acetonitrilo.

A localização da banda 2, a grandeza dos seus coeficientes de absorção e o espaçamento entre os seus máximos são semelhantes aos encontrados derivados do benzeno (ver tabela XII e figura III.7)[163]. Estes resultados levam-nos a admitir que se trata da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo clorofenoxi. Esta banda apresenta um deslocamento hipsocrómico com o aumento da polaridade do solvente (ver tabela XII e figura III.9). Este comportamento é contrário ao que normalmente se observa para a maior parte das moléculas aromáticas polares em que o estado excitado singuleto de menor energia resulta de uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ [289]. O mesmo resultado foi observado no triadimenol e no 4-cloroanisol (ver figura III.9) pelo que não poderá ser justificado pela interacção entre os grupos funcionais que compõem a molécula de triadimefão. O deslocamento batocrómico normalmente observado é devido ao aumento da polaridade com a excitação electrónica e consequente estabilização do estado excitado em solventes polares[289]. O comportamento da banda 2 sugere portanto a ocorrência de uma diminuição do momento dipolar do grupo clorofenoxi com a excitação electrónica, resultado também encontrado para substâncias como a 4-nitroanilina[163].

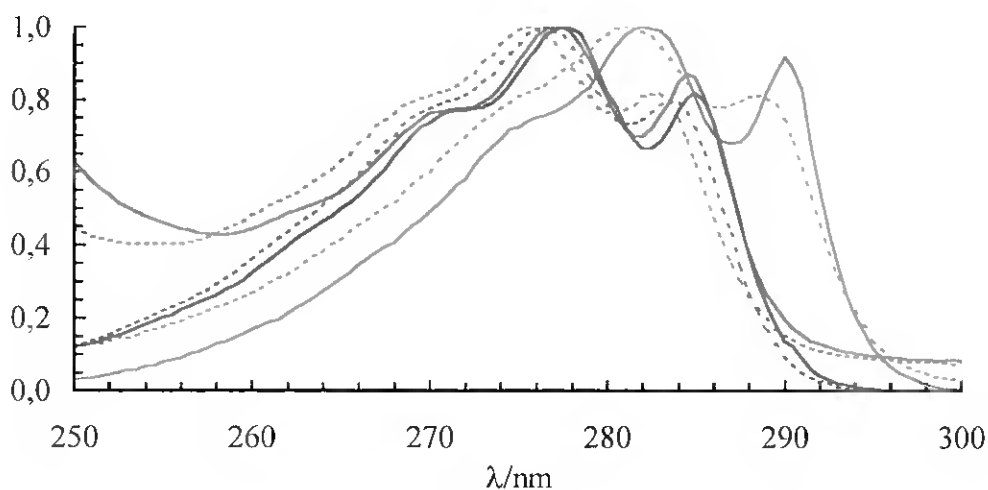


Figura III.9: Espectros de absorção, normalizados à unidade, do triadimefão em metanol ---- e em cicloexano —, do triadimenol em metanol ---- e em cicloexano — e do 4-cloroanisol em metanol ---- e em cicloexano —.

A banda 3 deverá corresponder essencialmente a absorção pelo grupo clorofenoxi e conseqüente formação do segundo estado singuleto (π, π^*). Esta atribuição está de acordo com a localização espectral entre 200 nm e 250 nm e com a ordem de grandeza dos coeficientes de absorção molar, normalmente observados para este tipo de derivados do benzeno (ver figura III.7)[163].

Os coeficientes de absorção molar da banda 1 do triadimefão são superiores aos da 3,3-dimetil-2-butanona. Esta diferença pode ser justificada por maior sobreposição entre a orbital não ligante n e a anti-ligante π^* e por razões de simetria[163].

A segunda e terceira bandas têm menor intensidade e apresentam-se deslocadas para o azul, comparativamente com as correspondentes no 4-cloroanisol. Estas diferenças são evidenciadas pela comparação entre o espectro de absorção do triadimefão e o resultante da soma dos espectros dos grupos individuais que o constituem. Este resultado deve-se principalmente a interação entre os grupos 1,2,4-triazol e clorofenoxi no estado fundamental, já que estas bandas no triadimenol têm aproximadamente a mesma intensidade e distribuição espectral que no triadimefão (ver figura III.9).

Do ponto de vista do comportamento fotoquímico do triadimefão por exposição à luz em condições naturais, prevê-se que a primeira banda desempenhe um papel preponderante devido à sua sobreposição com o espectro da radiação solar.

5 – Espectroscopia de reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa do triadimefão adsorvido à superfície de celulose microcristalina indicam a presença das mesmas bandas de absorção que

em solução, podendo a primeira ser atribuída a absorção pelo grupo carbonilo e a segunda a absorção pelo grupo clorofenoxi (ver figura III.10).

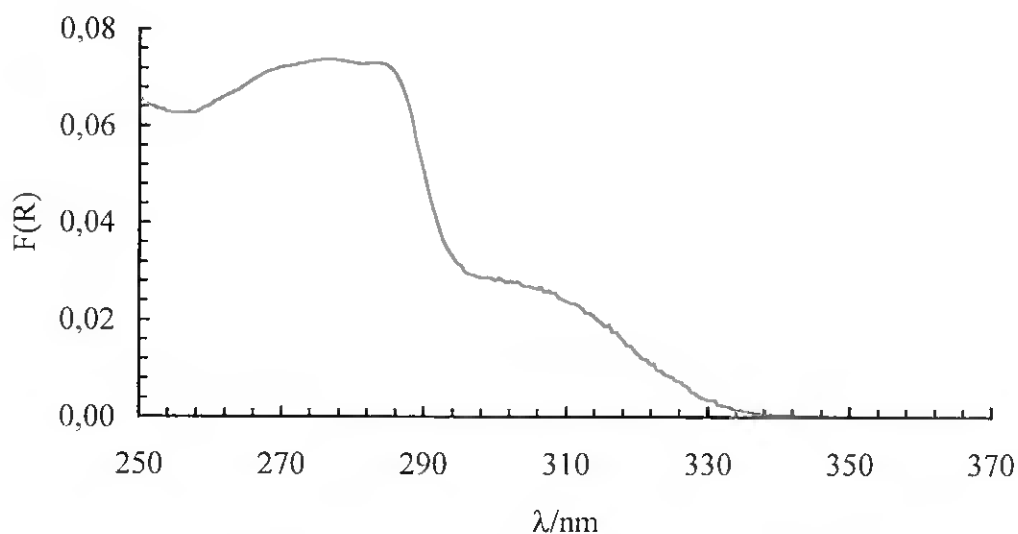


Figura III.10: Espectro de absorção do triadimefão, adsorvido à superfície de celulose microcristalina (100 mmol g^{-1}).

6 – Espectroscopia e cinética de emissão:

Com o objectivo de atribuir as bandas de emissão aos grupos que constituem o triadimefão foram traçados, em cicloexano, espectros de emissão deste pesticida, do triadimenol, do 4-cloroanisol e da 3,3,-dimetil-2-butanona. Os espectros de emissão do triadimefão e da 3,3,-dimetil-2-butanona, com excitação a 310 nm encontram-se na figura III.11.

A 310 nm é excitado selectivamente o grupo carbonilo (ver figura III.6), pelo que a emissão registada corresponde a fluorescência deste grupo. Esta atribuição é fundamentada ainda pela ausência de estrutura, pela baixa intensidade e pela

localização espectral ($\lambda_{\text{max}} \sim 410$ nm em cicloexano) desta banda, resultados normalmente observados para cetonas alifáticas (ver figura III.11)[163].

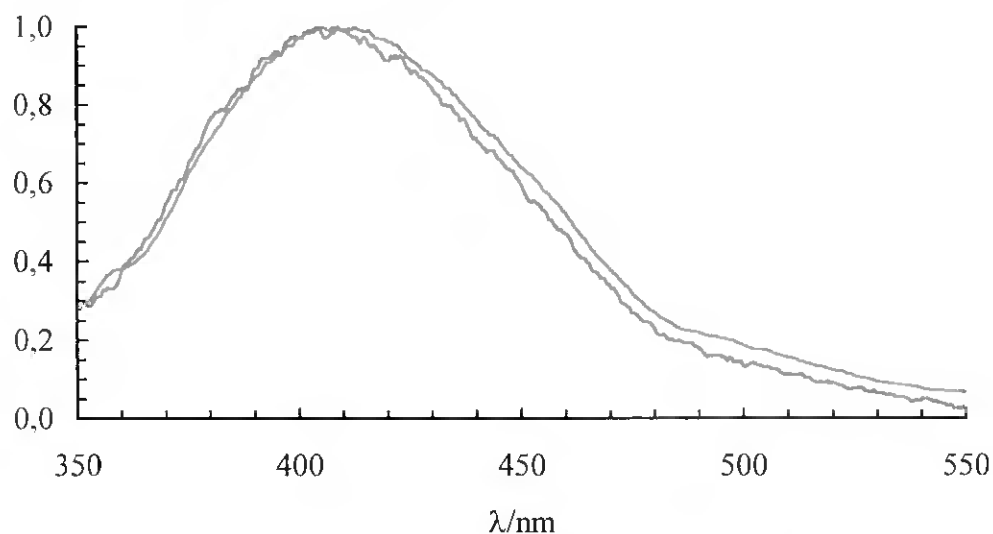


Figura III.11: Espectros de emissão, normalizados à unidade, do triadimefão — e da 3,3-dimetil-2-butanona —, em cicloexano, com excitação a 310 nm.

O espectro de emissão do triadimefão, com excitação a 250 nm, apresenta duas bandas de emissão (ver figura III.12). Uma situada a maiores comprimentos de onda com ausência de estrutura e com características de intensidade e localização espectral idênticas à que resulta da excitação a 310 nm. Outra com intensidade cerca de quatro vezes inferior à primeira, situada entre 280 nm e 340 nm ($\lambda_{\text{max}} \sim 305$ nm). O espectro de excitação, com emissão a 410 nm, tem uma distribuição espectral semelhante à do espectro de absorção (ver figura III.13).

A banda registada a maiores comprimentos de onda pode assim ser atribuída ao grupo carbonilo. A segunda banda, apesar da sua baixa intensidade, pode ser atribuída ao grupo clorofenoxi uma vez que este grupo apresenta emissão característica nesta região espectral (ver figura III.12).

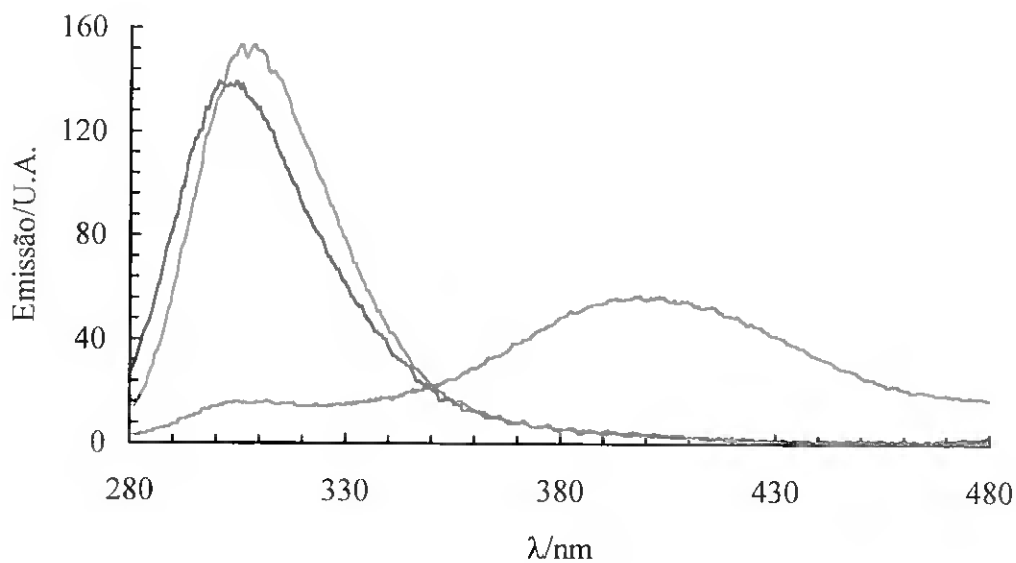


Figura III.12: Espectros de emissão do triadimefão — ($1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$), do triadimenol — ($5,0 \times 10^{-6} \text{ M}$) e do 4-cloroanisol ($5,0 \times 10^{-6} \text{ M}$) —, em cicloexano, com excitação a 250 nm.

Não foram detectadas outras bandas de emissão.

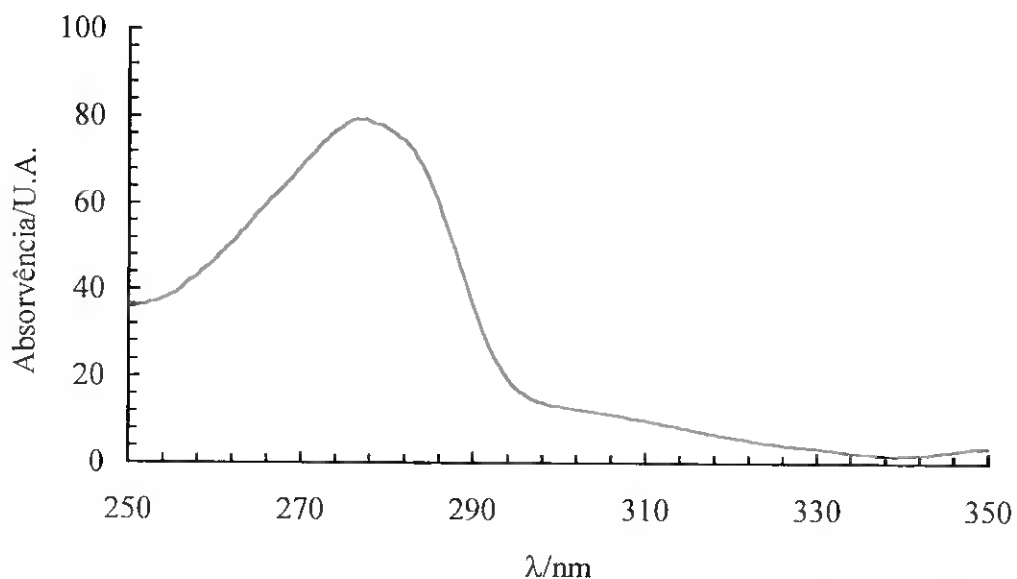


Figura III.13: Espectro de excitação do triadimefão, em cicloexano ($1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$), com emissão a 410 nm. Fendas de excitação e emissão: 5 nm.

Os estudos da emissão do triadimefão em solventes hidroxílicos indicaram a ocorrência de fotodegradação do composto durante o registro do espectro e a formação de produtos que emitem na mesma região espectral que o triadimefão. Este resultado inviabilizou a utilização deste tipo de solventes no estudo comparativo da emissão em função do solvente.

Na figura III.14 encontram-se dois espectros de emissão seguidos (o registro de cada espectro demorou cerca de 40 segundos), com excitação a 250 nm, de uma solução aquosa $1,0 \times 10^{-4}$ M de triadimefão. Este resultado foi também observado com excitação a 310 nm.

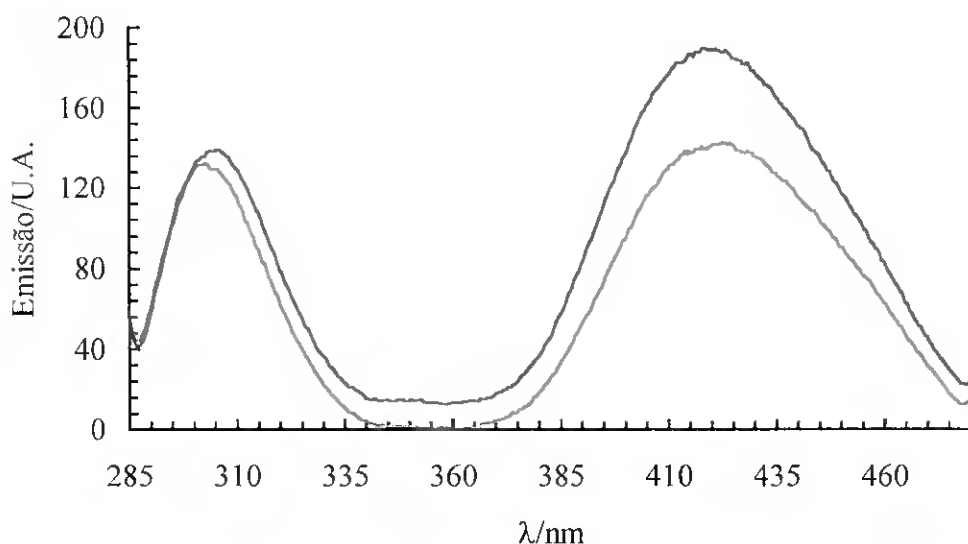


Figura III.14: Espectros de emissão consecutivos do triadimefão em solução aquosa $1,0 \times 10^{-4}$ M: — primeiro espectro; — segundo espectro.

Na figura III.15 encontram-se os resultados da evolução temporal da emissão de uma solução aquosa de triadimefão com concentração $1,0 \times 10^{-4}$ M (λ de excitação: 310 nm; λ de emissão: 420 nm).

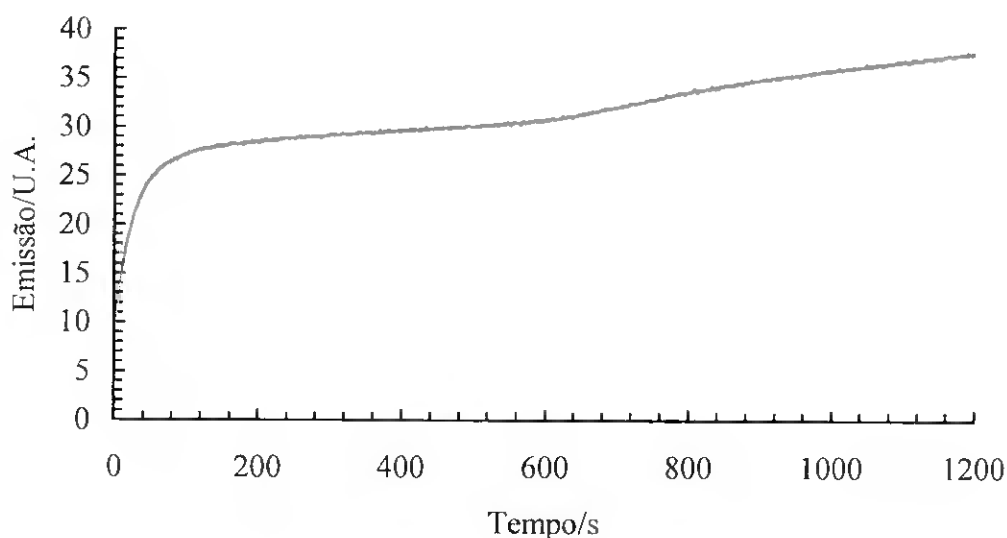


Figura III.15: Evolução temporal da emissão de uma solução aquosa $1,0 \times 10^{-4}$ M de triadimefão. Fendas de excitação e de emissão: 10 nm; λ de excitação: 310 nm; λ de emissão: 420 nm.

Verificamos que a emissão da solução aquosa de triadimefão aumenta rapidamente numa fase inicial, estabiliza numa fase intermédia e aumenta posteriormente numa terceira fase.

Na figura III.16 encontram-se os espectros de emissão, normalizados à unidade, do triadimefão em acetonitrilo e em cicloexano. Observa-se um ligeiro deslocamento da emissão para maiores comprimentos de onda com o aumento da polaridade do solvente.

A energia do estado singuleto é a energia correspondente à transição $S_1(v=0) \rightarrow S_0(v=0)$. Esta energia pode ser determinada a partir da frequência da banda vibracional de maior energia no espectro de emissão. Quando o espectro de emissão é não estruturado, como por exemplo o da acetona, os resultados apenas permitem estimar esta energia[163]. A energia do primeiro estado singuleto do

grupo carbonilo do triadimefão foi estimada em 330 kJ mol^{-1} ($\lambda \sim 360 \text{ nm}$), em cicloexano.

A banda de emissão do anel aparece também não estruturada e por isso a energia do primeiro estado singuleto foi estimada do mesmo modo. O valor estimado em cicloexano foi 410 kJ mol^{-1} ($\lambda \sim 290 \text{ nm}$).

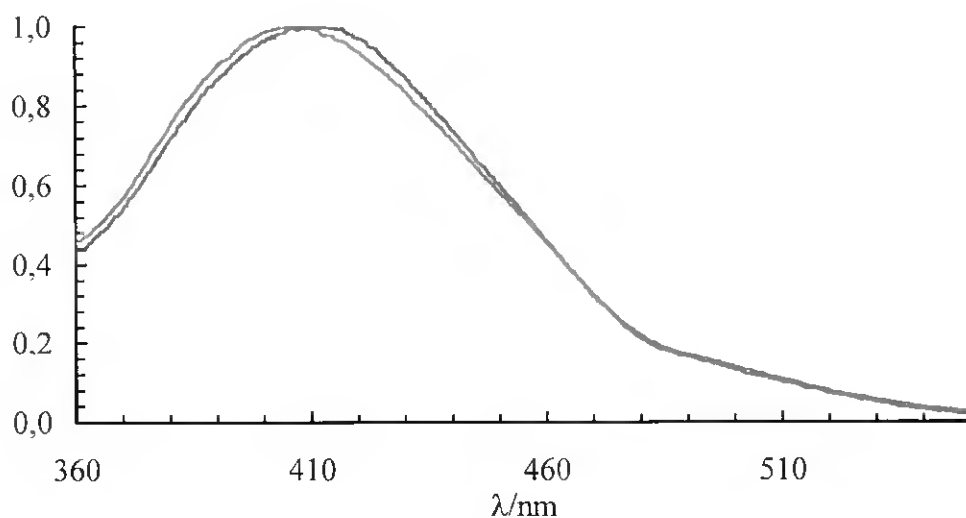


Figura III.16: Espectros de fluorescência, normalizados à unidade, do triadimefão em acetonitrilo, —, em cicloexano, —.

Os espectros de fosforescência do triadimefão e do triadimenol, normalizados à unidade, encontram-se na figura III.17. Os espectros de fosforescência do triadimefão apresenta duas bandas cuja distribuição espectral não depende do comprimento de onda de excitação, entre 260 nm e 330 nm. A primeira banda, por comparação com o espectro de fosforescência do triadimenol, pode, em princípio, ser atribuída ao grupo clorofenoxi. A segunda banda poderá ser atribuída, em parte, ao grupo carbonilo do triadimefão.

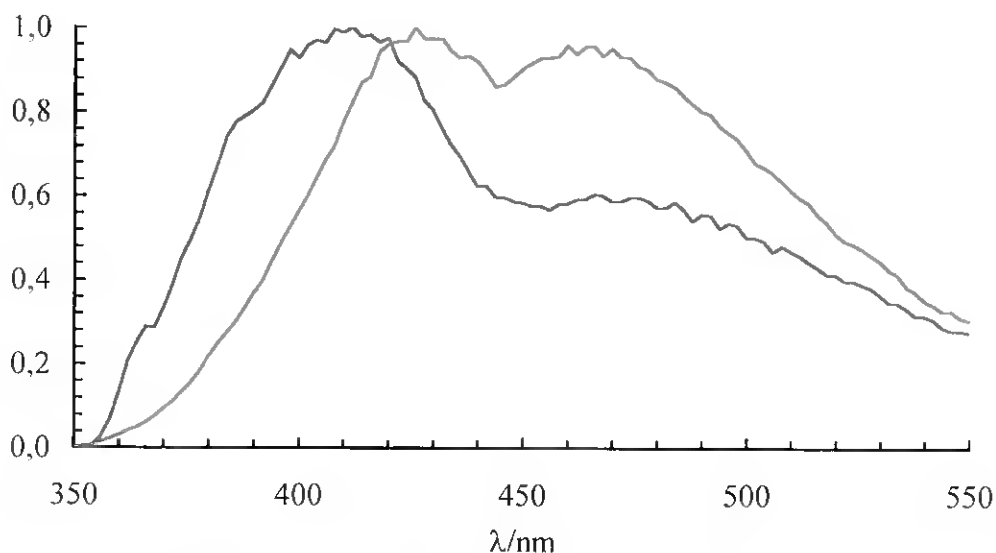


Figura III.17: Espectros de fosforescência, normalizados à unidade, do triadimefão (excitação a 310 nm), —, e do triadimenol (excitação a 290 nm), —, a 77 K. Fendas de excitação e de emissão: 9 nm.

Os resultados das análises dos decaimentos da emissão (factores pré-exponenciais (A_1 e A_2), tempos de vida e χ^2) para os diferentes compostos e condições de análise, encontrados por ajuste a uma ou duas exponenciais, encontram-se na tabela XIV. Os valores encontrados para o triadimefão foram obtidos utilizando a emissão observada até 1237,5 ps. A análise dos decaimentos com mais exponenciais não melhorou a qualidade dos ajustes.

Os dados experimentais para o triadimefão, o correspondente ajuste e a curva de resposta do aparelho, com excitação a 310 nm e emissão a 410 nm, encontram-se representados na figura III.18. A correspondente distribuição dos resíduos encontra-se na figura III.19. As figuras dos outros decaimentos e correspondentes distribuições dos resíduos encontram-se no anexo IV.

Tabela XIV: Resultados da análise dos decaimentos da fluorescência, para os diferentes compostos e condições de análise.

Composto/solvente	λ_{cx}/nm	λ_{em}/nm	A_1	A_2	τ_1/ps	τ_2/ps	χ^2
Triadimefão/ C_6H_{12}	310	410	26,5	-	252	-	1,25
Triadimefão/ C_6H_{12}	285	410	25,8	-	258	-	1,06
Triadimenol/ C_6H_{12}	285	320	22,3	-	725	-	1,19
Triadimefão/ C_6H_{12}	285	305	129	2,50	2	463	1,56
Triadimefão/ H_2O	310	420	8,79	1,55	118	878	1,19

Os resultados dos rendimentos quânticos de fluorescência e da constante de fluorescência, para os diferentes compostos e condições experimentais, encontram-se na tabela XV.

Os rendimentos quânticos de emissão das cetonas situam-se, em geral, entre 0,01 e 0,0001[163]. Os resultados encontrados para o grupo carbonilo do triadimefão estão dentro deste intervalo. Estes baixos rendimentos quânticos resultam do facto de as cetonas possuírem elevadas constantes de velocidade para o cruzamento intersistemas ($\sim 10^8 s^{-1}$), comparativamente com as constantes de fluorescência ($\sim 10^5 s^{-1}$)[163].

Tabela XV: Rendimentos quânticos de fluorescência e constantes de velocidade para os diferentes compostos e condições de análise.

Composto	λ_{ex}/nm	ϕ_F		k_F/s^{-1}
		Com O ₂	Sem O ₂	Com O ₂
Triadimefão	310	$(3,2 \pm 1,5)10^{-4}$	-	$(1,3 \pm 0,6) \times 10^6$
Triadimefão	250	$(2,1 \pm 1,6)10^{-4}$	-	-
Triadimenol	250	$(1,17 \pm 0,09)10^{-2}$	$(1,28 \pm 0,07)10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^7$
4-cloroanisol	250	$(1,08 \pm 0,03)10^{-2}$	$(1,26 \pm 0,07)10^{-2}$	-

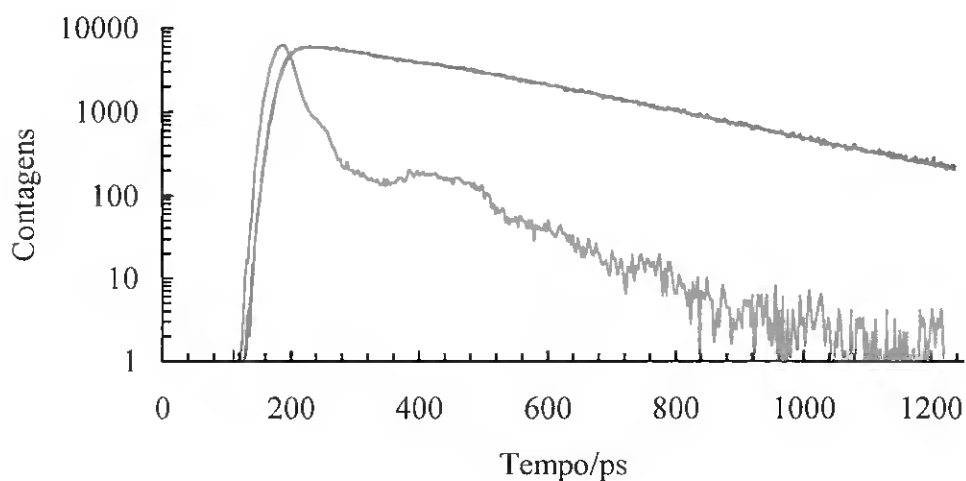


Figura III.18: Cinética do decaimento da fluorescência do triadimefão em cicloexano (1×10^{-3} M): — resposta do aparelho; — decaimento; — ajuste a uma exponencial.

O valor do rendimento quântico de emissão do 4-cloroanisol é semelhante ao do triadimenol e encontra-se dentro dos valores esperados para este tipo de derivados do benzeno ($\sim 10^{-2}$)[270]. O resultado encontrado para o triadimenol indica que a

interacção entre o grupo clorofenoxi e o 1,2,4-triazol, se ocorrer no estado excitado, não se manifesta na eficiência do processo de emissão. As constantes de velocidade de fluorescência, determinadas a partir dos rendimentos quânticos e dos tempos de vida, também estão dentro do intervalo de resultados normalmente observados para os compostos em questão[163].

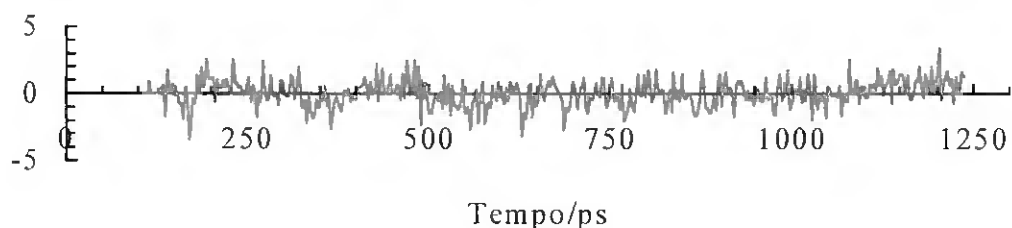


Figura III.19: Distribuição dos resíduos do ajuste mostrado na figura III.18.

Em primeira aproximação, a constante de velocidade de fluorescência, k_F , e o correspondente tempo de vida natural, τ_F^0 , podem ser calculados utilizando a relação[163]

$$k_F = \frac{1}{\tau_F^0} \approx 10^4 \varepsilon_{\max}, \quad \text{III.9}$$

onde ε_{\max} é o coeficiente de extinção molar no máximo de absorção da banda. Utilizando um valor de $100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para ε_{\max} do grupo carbonilo do triadimefão, encontramos os valores de $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ e de $1 \times 10^{-6} \text{ s}$, para a constante de velocidade e para o tempo de vida, respectivamente. O tempo de vida natural, calculado a partir do valor experimental de k_F é $0,77 \times 10^{-6} \text{ s}$. Verificamos assim que os valores calculados utilizando a relação III.9 são muito próximos dos valores experimentais.

A mesma relação, para o triadimenol, permite encontrar os valores de $1,1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ e de $9,1 \times 10^{-8} \text{ s}$, respectivamente para a constante de velocidade e para o tempo de vida, utilizando como coeficiente de extinção molar no máximo de absorção o valor de $1100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O tempo de vida natural, calculado a partir do valor

experimental de k_F é $6,3 \times 10^{-8}$ s. Também neste caso os valores encontrados são muito próximos dos experimentais, podendo as diferenças existentes ser atribuídas às aproximações envolvidas na dedução da expressão III.9.

Os tempos de vida encontrados para o triadimefão e para o triadimenol confirmam que não há necessidade de eliminar o oxigénio dissolvido na solução para efectuar os estudos da cinética de emissão. De facto, considerando que este processo é controlado por difusão, com constantes de velocidade da ordem de $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e que a concentração do oxigénio em cicloexano é cerca de 10^{-3} M [270], a constante de supressão k_Q virá $2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor cerca de duas ordens de grandeza inferior às constantes de velocidade dos decaimentos da emissão destes dois compostos.

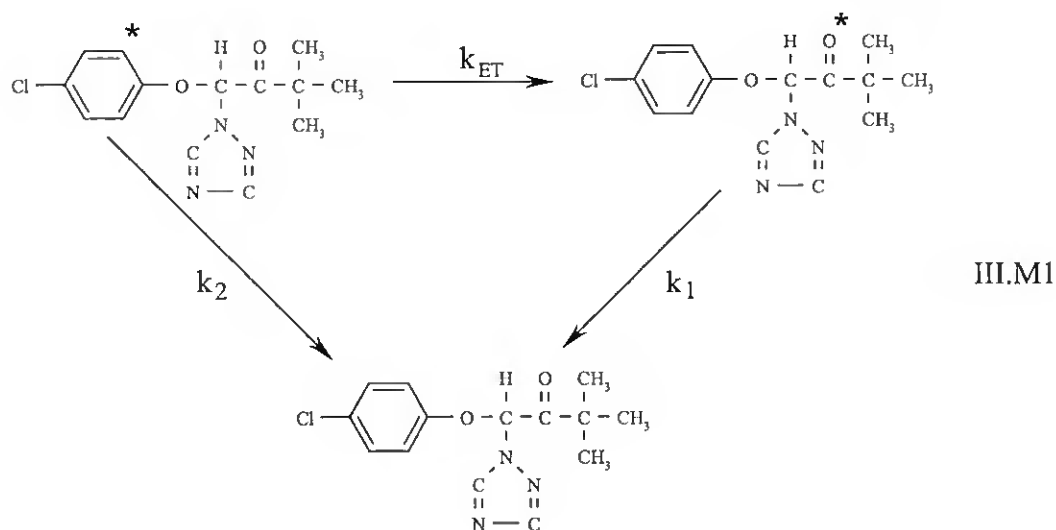
Os resultados do decaimento da emissão do triadimefão a 305 nm com excitação a 285 nm não permitem determinar o tempo de vida do grupo clorofenoxi no triadimefão devido à baixa intensidade de emissão e à rapidez do processo (ver anexo IV).

A análise do decaimento da emissão em água revela um bom ajuste a duas exponenciais. Apesar de ocorrer aumento da emissão total da amostra no decorrer da análise, a presença de um fotoproducto apenas se vai reflectir nos coeficientes pré-exponenciais. Deste modo atribuímos o decaimento mais rápido ao triadimefão.

A atribuição das bandas de emissão do triadimefão, detectadas com excitação a 250 nm, levanta uma questão importante. Admitindo que a absorção do carbonilo no triadimefão segue a mesma distribuição espectral que na 3,3-dimetil-2-butanona, podemos estimar a fracção da absorção do triadimefão correspondente a este grupo, a partir da relação entre os coeficientes de absorção dos dois

compostos a 310 nm. A 250 nm o coeficiente de absorção do anel é cerca de vinte vezes superior ao do carbonilo. Apesar disso, a emissão do grupo carbonilo é muito superior à do anel. Somos assim levados a concluir que a energia electrónica de excitação é transferida do anel aromático, que absorve a maior parte da energia de excitação, para o grupo carbonilo. Este processo de transferência de energia singuleto-singuleto explica também a emissão anormalmente baixa do grupo clorofenoxi do triadimefão, comparativamente com a de outros compostos contendo o mesmo grupo, como são os casos do triadimenol e do 4-cloroanisol.

Os espectros e os rendimentos quânticos de emissão sugerem que a excitação do anel aromático e conseqüente formação do primeiro estado singuleto (S_{1A}) leva a transferência de energia para o primeiro estado singuleto do carbonilo (S_{1C}) e posterior decaimento para o estado fundamental (S_0). Este decaimento pode ser radiativo ou não radiativo. A análise da cinética da emissão envolve estes três estados. Com base no mecanismo proposto por Zimmerman e colaboradores[177] (ver anexo II) para a transferência de energia singuleto-singuleto em compostos bicromofóricos propomos, para o triadimefão, o esquema cinético III.M1.



onde k_1 e k_2 são constantes e o asterisco indica a excitação electrónica.

Neste mecanismo foi considerada desprezável a constante de velocidade correspondente ao processo de transferência de energia singuleto-singuleto do carbonilo para o anel (k_{ET}). Esta suposição baseia-se na baixa intensidade de emissão do anel do triadimefão (ver figura III.12). A baixa reversibilidade da transferência de energia tem sido atribuída[208] à endotermicidade do processo em compostos cuja diferença de energias entre os estados envolvidos é cerca de 50 kJ mol⁻¹. No triadimefão este processo é ainda mais endotérmico (~ 80 kJ mol⁻¹) pelo que julgamos ser esta a principal razão pela qual este processo é pouco importante. A análise do decaimento da emissão do carbonilo, com excitação a 310 nm, revela que o decaimento é monoexponencial. Este resultado fundamenta também a nossa suposição dado que o mecanismo proposto por Zimmerman e colaboradores prevê que o decaimento da emissão do carbonilo com excitação inicial deste grupo se ajuste a duas exponenciais (ver anexo II).

A baixa emissão do grupo dador no sistema bicromofórico não possibilita a determinação experimental do respectivo rendimento quântico. A eficiência do processo de TIEE e a respectiva constante de velocidade não podem assim ser determinadas recorrendo às equações I.16 e I.17, respectivamente. O rendimento quântico de transferência de energia no triadimefão pode no entanto ser calculado atendendo a que o rendimento quântico de emissão do grupo carbonilo com excitação a 250 nm (ϕ_{f250C}), é igual ao produto entre o rendimento quântico de transferência de energia do anel e o rendimento quântico de emissão do grupo carbonilo por excitação a 310 nm (ϕ_{f310C}) (ver anexo II):

$$\phi_{f250C} = \phi_{ET}\phi_{f310C} \quad \text{III.10}$$

A constante de transferência de energia pode também ser determinada utilizando o triadimenol como dador isolado. Deste modo k_{ET} pode ser determinada a partir da relação (ver anexo II)

$$\phi_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + \frac{1}{\tau_D}} \quad \text{III.11}$$

onde τ_D é o tempo de vida de emissão do dador isolado.

A baixa intensidade de emissão do grupo clorofenoxi no triadimefão indica que a constante de transferência de energia é elevada pelo que se esperam valores de ϕ_{f250C} e ϕ_{f310C} próximos.

O valor encontrado para o rendimento quântico de TIEE é $0,65 \pm 0,59$. Verificamos assim que a incerteza nas determinações deste parâmetro, consequência do facto de a intensidade de emissão estar próxima dos limites de detecção instrumental[163], não permite o cálculo de um valor fiável de ϕ_{ET} por utilização da equação III.10. Pelas mesmas razões k_{ET} não pode ser calculada a partir da equação III.11.

Os resultados da emissão a 410 nm por excitação a 285 nm ajustam-se bem a uma exponencial e o tempo de vida encontrado é praticamente igual ao calculado a partir dos resultados da emissão a 410 nm por excitação a 310 nm. Este resultado confirma que k_{ET} é muito mais elevada que k_I ($3,97 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$), de acordo com o mecanismo desenvolvido no anexo II.

Ajustámos a duas exponenciais os resultados do decaimento da emissão a 410 nm com excitação a 285 nm, utilizando factores pé-exponenciais iguais e simétricos e fixando o tempo de vida associado à exponencial com factor pré-exponencial positivo em 252 ps. Esta análise não permitiu detectar a exponencial que descreve o hipotético decaimento rápido. Por comparação da intensidade de emissão do grupo clorofenoxi no triadimefão e no triadimenol (ver figura III.12), com excitação a 250 nm, e dos correspondentes valores dos coeficientes de absorção,

verificamos que o rendimento quântico do anel no triadimefão seja cerca de três ordens de grandeza inferior ao do triadimenol. Estimamos assim que o rendimento quântico para a transferência da energia de excitação electrónica seja bastante próximo da unidade e que a correspondente constante de velocidade seja da ordem de 10^{12} s^{-1} . Verificamos também que o tempo de vida do estado excitado S_{IA} do grupo clorofenoxi no triadimefão é da ordem dos fentosegundos. Assim, um estudo do decaimento da emissão com resolução de fentosegundos, permitirá calcular ϕ_{ET} e k_{ET} utilizando as relações I.18 e I.19.

7 – Fotodegradação

7.1 – Rendimentos quânticos

No sentido de privilegiar a obtenção de informação do comportamento fotoquímico do triadimefão em condições próximas das do ambiente, começámos por determinar o rendimento quântico de fotodegradação deste pesticida em solução aquosa.

A heterogeneidade dos resultados da solubilidade do triadimefão em solução aquosa levaram-nos a fazer primeiro a determinação deste parâmetro em água desionizada e destilada. Foi encontrado o valor de $(2,4 \pm 0,1) 10^{-4} \text{ M}$, a $20 \pm 0,5$ °C. Este resultado está de acordo com o valor indicado por Brennecke[241] e por Wauchop e colaboradores[1].

A determinação do rendimento quântico foi feita seguindo a cinética de fotodegradação do pesticida, utilizando seis células no fotorreactor e utilizando apenas duas células (ver 9.2.3.3 da Parte Experimental). Verificámos que qualquer dos métodos é válido para a determinação do rendimento quântico de

fotodegradação. O valor do rendimento quântico de fotodegradação do triadimefão a 313 nm é $0,131 \pm 0,008$. A utilização de apenas duas células na determinação dos rendimentos quânticos, quando se utiliza o triadimefão como actinómetro, simplifica bastante a execução experimental. Seguir a cinética de fotodegradação do actinómetro simultaneamente, assegura igualdade de condições de irradiação do composto a estudar e do actinómetro, fundamental na determinação de rendimentos quânticos fiáveis. Assim, o triadimefão, nestas condições, foi utilizado como actinómetro para a determinação dos rendimentos quânticos de fotodegradação na presença/ausência de aditivos e em diferentes solventes.

Os ajustes foram feitos utilizando a equação I.9, excepto no caso da irradiação na presença de 1,2,4-triazol, em que foi utilizada a equação I.8 e considerado constante o termo abrangido pelo integral. Na figura III.20 encontram-se representados os resultados experimentais e o ajuste para a cinética de fotodegradação do triadimefão a 313 nm, em água e em metanol. Os valores dos rendimentos quânticos relativos ao encontrado em água desionizada e destilada encontram-se na tabela XVI.

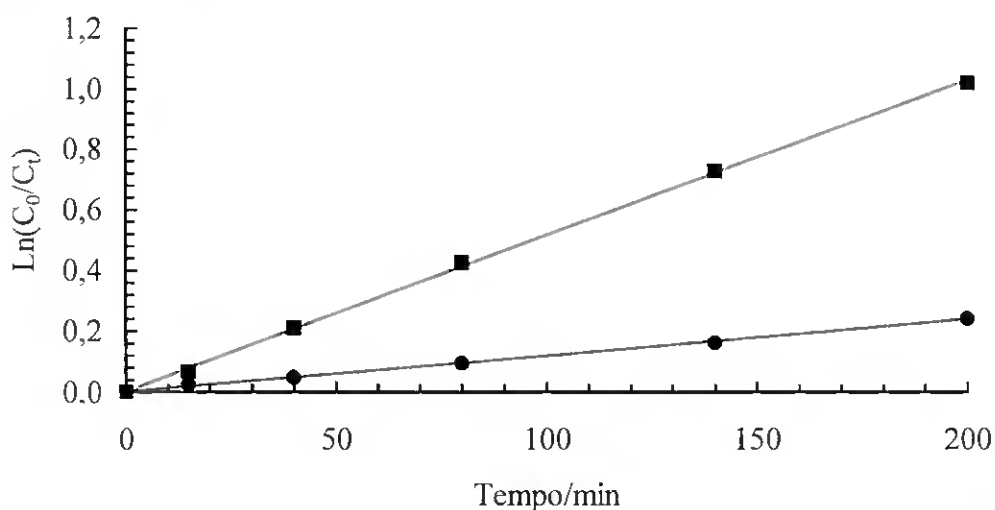


Figura III.20: Resultados experimentais e rectas de ajuste para a cinética de fotodegradação, a 313 nm, do triadimefão em água, ■ — e em metanol, • —.

Tabela XVI: Rendimentos quânticos de fotodegradação do triadimefão a 313 nm, em diferentes condições, relativamente ao valor encontrado em água desionizada e destilada.

Condições	ϕ_r
Solução aquosa desarejada	≈ 1
Solução aquosa com pH = 3	≈ 1
Solução aquosa com pH = 11	≈ 1
Solução aquosa de ácido sórbico 1 mM	≈ 1
Solução aquosa de 1,2,4-triazol 0,5 M	≈ 1
Metanol	0,21
Hexano	0,16
Cicloexano	0,17

Os coeficientes de correlação dos ajustes dos resíduos de triadimefão ao longo do tempo, utilizando a equação 1.9, apresentaram, em todas as situações, um valor igual ou superior a 0,999. Este resultado confirma a validade da aproximação feita e indica também que o ligeiro aumento da absorvência ($\Delta A \approx 0.025$ para 65 % de conversão), no comprimento de onda de excitação, observado no decorrer da reacção, não afecta significativamente os resultados.

O ajuste dos resíduos de triadimefão ao longo do tempo, na presença de 1,2,4-triazol na concentração 0,5 M, também apresenta um coeficiente de correlação de 0,999. No entanto a constante de velocidade encontrada é menor que a obtida por irradiação do actinómetro, resultado da absorvência do 1,2,4-triazol no comprimento de onda de excitação. De facto, apesar do coeficiente de absorção

molar deste composto ser inferior a $1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a absorvência, a 313 nm, de uma solução contendo triadimefão na concentração $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ e este composto na concentração 0,5 M, apresenta uma absorvência de 0,150. Também neste caso foi considerado desprezável o ligeiro aumento da absorvência ao longo da irradiação, pelo que considerámos o seu valor constante e utilizámos a equação I.8 para obter o rendimento quântico de fotodegradação nestas condições.

O rendimento quântico de fotodegradação do triadimefão em solução aquosa, irradiado a 313 nm, não é influenciado nem pela presença de oxigénio, supressor do estado tripleto e do estado singuleto, nem pela presença de ácido sórbico, conhecido supressor do estado tripleto.

Tomando um valor da concentração de oxigénio em água de $2,6 \times 10^{-4} \text{ M}$ e um valor para a constante de supressão (kq) de $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [163], vem $kq[\text{O}_2] = 2,6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ e $kq[\text{ácido sórbico}] = 1,0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Verificamos assim que a constante de velocidade de fotodegradação a partir do singuleto terá que ser superior a 10^7 s^{-1} e a partir do tripleto superior a 10^8 s^{-1} .

A partir do tempo de vida do triadimefão em água encontrámos o valor de $1,1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ para a constante de velocidade de fotodegradação neste solvente. Constantes de velocidade desta ordem de grandeza tem sido referidas para a clivagem beta em cetonas [216].

A partir do tempo de vida em cicloexano obtivemos o valor de $8,8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ para a constante de velocidade de fotodegradação neste solvente. Valor semelhante ($6,7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) foi encontrado por Scaiano e colaboradores [216] para a clivagem beta da α -(4-clorofenoxi)acetofenona, a partir do estado tripleto.

A determinação do rendimento quântico na presença de 1,2,4-triazol foi feita para avaliar até que ponto este composto poderia influenciar a fotodegradação, já que a sua eliminação é indicada pela estrutura dos fotoprodutos encontrados (ver 7.2). O resultado sugere que o processo de fotodegradação não envolve o contacto entre o anel triazólico e o estado excitado do grupo carbonilo.

O rendimento quântico também não varia em soluções com pH entre 3 e 11 e também não é sensível à presença de Na⁺ e Cl⁻ em concentrações da ordem de 1×10⁻³ M.

Moza e colaboradores[252] demonstraram que o triadimefão se decompõe por fotossensibilização na presença de ácidos húmicos e de ácidos fúlvicos. Os resultados indicam que 1 ppm destes compostos pode aumentar a constante de velocidade em cerca de 20%.

Nestes intervalos de pH, de concentração de sais, de concentração de oxigénio e de concentração de ácidos húmicos e/ou fúlvicos situam-se grande parte dos sistemas aquosos naturais de águas doces. O valor do rendimento quântico de fotodegradação por nós determinado pode assim ser utilizado na modelação da dissipação do pesticida triadimefão em sistemas aquosos naturais com estas características.

O modelo de Zeep e Cline[166] foi aplicado para o triadimefão, utilizando o valor do rendimento quântico por nós determinado, os coeficientes de absorção molar do triadimefão em água desionizada e destilada da região de sobreposição com o espectro da radiação solar, e a irradiância solar média para a latitude de 40° N (ver anexo I). Os resultados dos tempos de meia vida encontram-se na tabela XVII.

Tabela XVII: Tempos de meia vida do triadimefão, estimados pelo modelo de Zeep e Cline, para as diferentes estações do ano.

Estação do ano	Tempo de meia vida / dias
Primavera	1,6
Verão	1,2
Outono	2,9
Inverno	5,9

O triadimenol, tal como se previa, é fotoestável a 313 nm uma vez que o seu coeficiente de absorção neste comprimento de onda é praticamente nulo (ver figura III.8).

Os valores dos rendimentos quânticos em solventes orgânicos sugerem um mecanismo de reacção diferente daquele que ocorre em solução aquosa. O estudo da fotodegradação do triadimefão em cicloexano, na presença do supressor do estado tripleto cis-1,3-pentadieno, na concentração 0,5 M, indicou a ocorrência de fotorreacção. Este resultado e os do rendimento quântico em água na presença de diferentes aditivos sugerem que a reacção ocorre, pelos menos em parte, a partir do estado singuleto.

Espera-se baixa reactividade a partir do estado tripleto do grupo carbonilo do triadimefão, devido à possibilidade de interacção deste estado com o grupo clorofenoxi. Esta situação é amplamente conhecida, particularmente a supressão de estados tripleto de cetonas aromáticas por grupos substituídos de benzeno, nomeadamente o grupo clorofenoxi[205-211,215,216]. Nestes compostos o processo envolve transferência de carga e uma conformação da molécula em que o grupo carbonilo interage directamente com o sistema de electrões π do anel. A

baixa reactividade do estado tripleto do grupo carbonilo foi também observada em diversas fenil cetonas não conjugadas[170], onde a energia deste estado é inferior à do estado tripleto do anel. Este resultado foi atribuído a acoplamento dos cromóforos, através do espaço, no estado excitado. Pensamos que o triadimefão, a 313 nm, reage principalmente a partir do estado singuleto do grupo carbonilo e que a menor reactividade a partir do estado tripleto se deve a transferência de energia para o estado tripleto do anel e/ou a acoplamento destes cromóforos, através do espaço, no estado excitado. A sobreposição das bandas de fosforescência dos dois grupos corrobora esta hipótese (ver figura III.17).

Nag e Dureja[253] encontraram constantes de fotorreacção semelhantes para o triadimefão em hexano e em metanol, por irradiação com um lâmpada de mercúrio de média pressão sem filtro. Os nossos resultados indicam que os rendimentos quânticos nestes solventes têm valores relativamente próximos (ver tabela XVI), embora a irradiação tenha sido feita a 313 nm. Estes autores verificaram também que a constante de fotodegradação do triadimefão em acetona, nas condições acima mencionadas, é cerca de quatro vezes maior que a registada em metanol e em hexano. Esta diferença é justificada pela acção de fotossensibilização do triadimefão pelo estado tripleto da acetona. Este resultado indica que o triadimefão, pode reagir a partir do estado tripleto e, embora não estando em desacordo com a hipótese de supressão pelo grupo clorofenoxi, indica que o papel dos estados tripleto do triadimefão na fotodegradação deve ser objecto de análise mais detalhada.

Do ponto de vista ambiental estes resultados sugerem que os estudos da fotodegradação em laboratório devem ser feitos o mais próximo possível das condições naturais. A utilização de resultados da fotodegradação em solventes orgânicos e por utilização de lâmpadas de mercúrio sem filtro como informação básica para a fotodegradação em condições ambientais, tal como tem sido sugerida por alguns autores[253], deve ser por isso cautelosa.

Com o objectivo de detectar a transferência intramolecular de energia determinou-se também o rendimento quântico de fotodegradação do triadimefão e do triadimenol em solução aquosa, com irradiação a 254 nm. Estes resultados encontram-se na tabela XVIII e foram determinados utilizando o ferrioxalato de potássio como actinómetro.

Tabela XVIII: Rendimentos quânticos de fotodegradação do triadimefão e do triadimenol, em solução aquosa e em cicloexano, a 254 nm, na presença de oxigénio.

Pesticida/solvente	ϕ
Triadimefão/água	$0,24 \pm 0,02$
Triadimenol/água	$0,41 \pm 0,02$

A 254 nm o rendimento quântico de fotodegradação do triadimefão em solução aquosa é superior, em cerca de duas vezes, ao observado com irradiação a 313 nm. A partir do esquema cinético III.M1 verificamos que o rendimento quântico de fotodegradação do triadimefão com irradiação a 254 nm (ϕ_{R254}) é dado pela expressão

$$\phi_{R254} = \frac{k_{R2}}{k_{ET} + k_{R2} + k'_2} + \frac{k_{ET}}{k_{ET} + k_{R2} + k'_2} \cdot \frac{k_{R1}}{k_{R1} + k'_1} \quad \text{III.12}$$

onde k_{R2} é a constante de fotodegradação a partir do anel, k_{R1} é a constante de fotodegradação a partir do grupo carbonilo, $k'_2 = k_2 - k_{R2}$ e $k'_1 = k_1 - k_{R1}$. A partir desta relação verificamos que o rendimento quântico seria cerca de 0,131 se a constante de transferência de energia fosse muito elevada ($k_{ET} \gg k_{R2} + k'_2$). O

resultado encontrado indica que, neste solvente, o processo de fotodegradação a partir do anel consegue competir com o de TIEE.

7.2 – Fotoprodutos

Do ponto de vista ambiental a identificação dos fotoprodutos é de primordial importância para determinar se o processo de fotodegradação origina produtos potencialmente tóxicos e para verificar até que ponto este processo pode ser utilizado para eliminar resíduos de triadimefão. O conhecimento dos fotoprodutos constitui ainda a base na qual assentam todas as propostas para o mecanismo de reacção.

7.2.1 – Espectros de massas do triadimefão e do triadimenol

A informação dada pelos espectros de massas do triadimefão e do triadimenol, particularmente a estrutura dos fragmentos formados, constitui o ponto de partida para a identificação dos correspondentes fotoprodutos. Estes resultados permitem detectar a presença/ausência de determinados grupos nos fotoprodutos, contribuindo decisivamente para a sua identificação. Os resultados dos espectros de massas podem ainda fornecer pistas importantes sobre o mecanismo de fotodegradação[290,291] e mesmo sobre a degradação em geral[292].

O espectro de massas do triadimefão encontra-se na figura III.21. As massas e as estruturas propostas para alguns fragmentos do triadimefão, originados por impacto electrónico, encontram-se na tabela XIX.

O ião molecular do espectro de massas do triadimefão apresenta um valor ímpar ($M^+ = 293$), correspondente à soma das massas dos isótopos de maior abundância (^{12}C , ^{16}O , ^{14}N , ^{35}Cl , ^1H), indicativo da presença de átomos de azoto em número também ímpar.

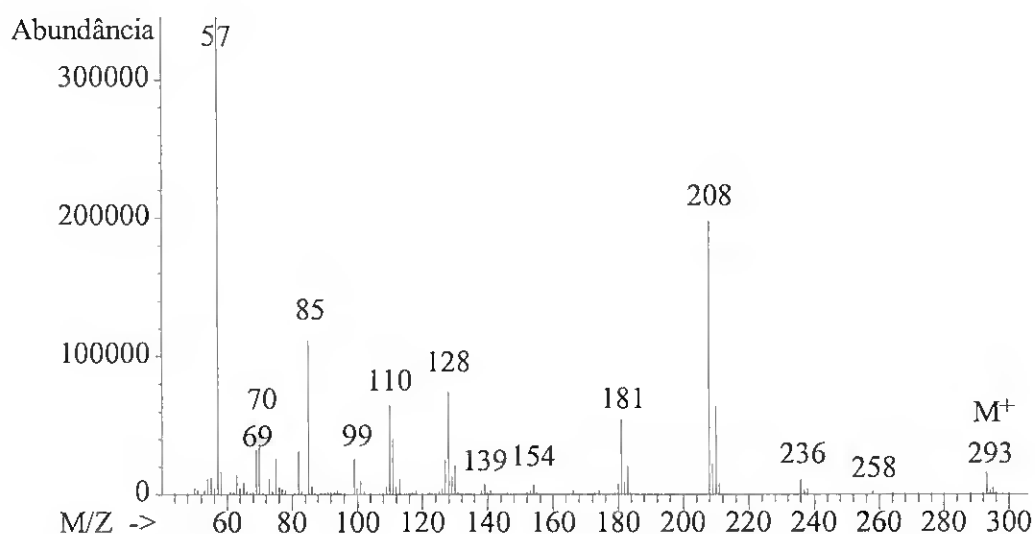


Figura: III.21: Espectro de massas do triadimefão.

A presença, na região molecular, de um pico com $m/z = M^+ + 2$, com abundância cerca de três vezes menor que M^+ indica a presença de um átomo de cloro. De facto o cloro apresenta dois isótopos, ^{35}Cl e ^{37}Cl , com abundâncias relativas respectivamente de 67,5 % e 32,5 %, que permitem detectar a presença deste elemento no ião molecular e também em fragmentos[291] como $m/z = 236$, $m/z = 208$, $m/z = 181$, $m/z = 128$ e $m/z = 111$.

Os fragmentos indicam que a clivagem nas posições alfa e a clivagem nas posições beta do grupo carbonilo são as reacções mais importantes.

Tabela XIX: Massas e estruturas propostas para os fragmentos do triadimefão, originados por impacto electrónico.

Massa	Estrutura
293	
236	
208	
181*	
154	
128	
111	
99	
85	
70	
69	
57	

* estrutura proposta por Clark et. al.[251].

As massas e abundâncias relativas destes fragmentos têm sido também observadas por vários autores[251-253] e constam no espectro do triadimefão de bases de dados como as bibliotecas de espectros da “Hewlett Packard” (GC/MSP, e GC/NBS54K, HP 5970) e a “NIST Standard Reference Database” (<http://webbook.nist.gov/chemistry/default.htm>).

As estruturas dos fragmentos com m/z 57, 85, 128, 208 e 236 também já foram propostas por Clark e colaboradores[251].

Esta análise também foi feita para o triadimenol. O espectro de massas deste pesticida encontra-se na figura III.22. Na tabela XX encontram-se as massas e as estruturas propostas para alguns fragmentos deste pesticida, originados por impacto electrónico.

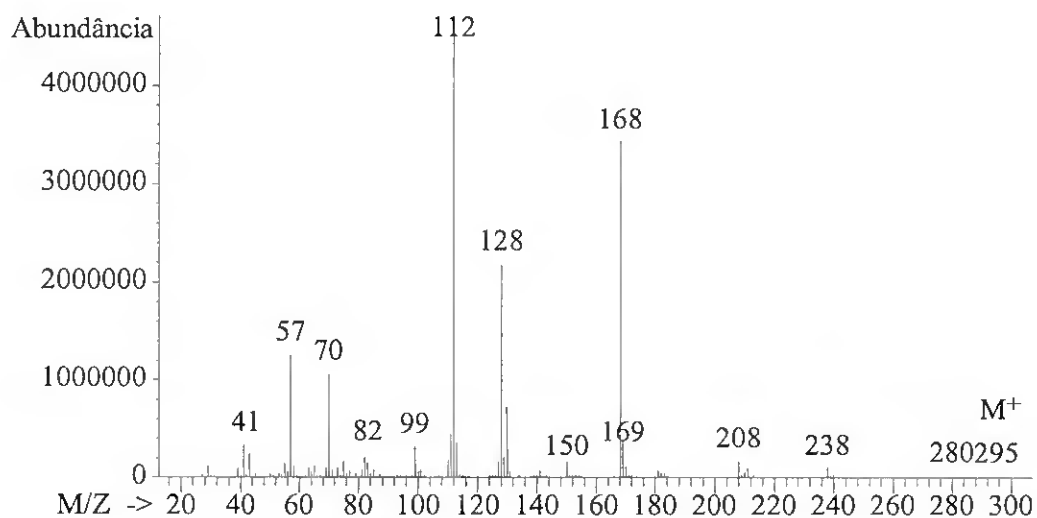


Figura: III.22: Espectro de massas do triadimenol.

O ião molecular ($m/z = 295$) é muito pouco abundante, situação normalmente encontrada para álcoois, e indica a presença de átomos de azoto em número ímpar.

A baixa abundância do íon molecular não permite detectar a existência de cloro. No entanto a presença deste elemento é evidente em fragmentos como $m/z = 208$ e $m/z = 128$. As reacções principais são as clivagens que originam a eliminação do íon clorofenoxi ($m/z = 128$) e do íon t-butilo ($m/z = 57$). Neste composto a formação do íon 1,2,4-triazol ($m/z = 69$) é praticamente inexistente.

Tabela XX: Massas e estruturas propostas para alguns fragmentos do triadimenol, originados por impacto electrónico.

Massa	Estrutura
295	
238	
208	
168	
128	
112	
57	

7.2.2 - Fotoprodutos formados em solução

Com base essencialmente nos espectros de massas foram propostas estruturas para os três ou quatro principais fotoprodutos em água desionizada e destilada,

metanol, hexano e cicloexano, resultantes da irradiação a 313 nm e a 254 nm. Nas figuras III.23 e III.24 encontram-se os cromatogramas das soluções aquosas irradiadas a 313 nm e a 254 nm, respectivamente, após cerca de 10 % de degradação do pesticida.

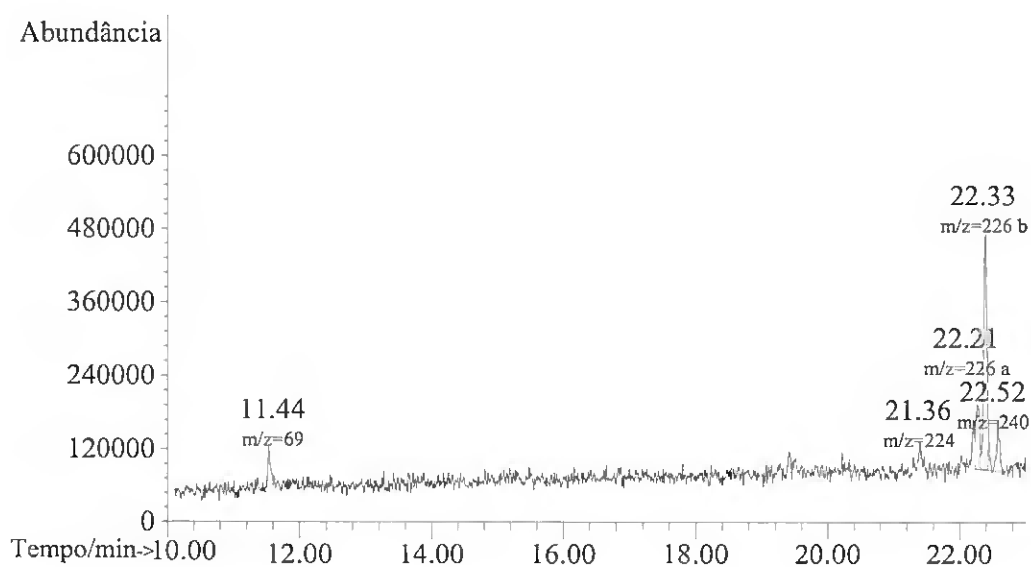


Figura III.23: Cromatograma dos fotoprodutos do triadimefão, obtidos em solução aquosa, a 313 nm.

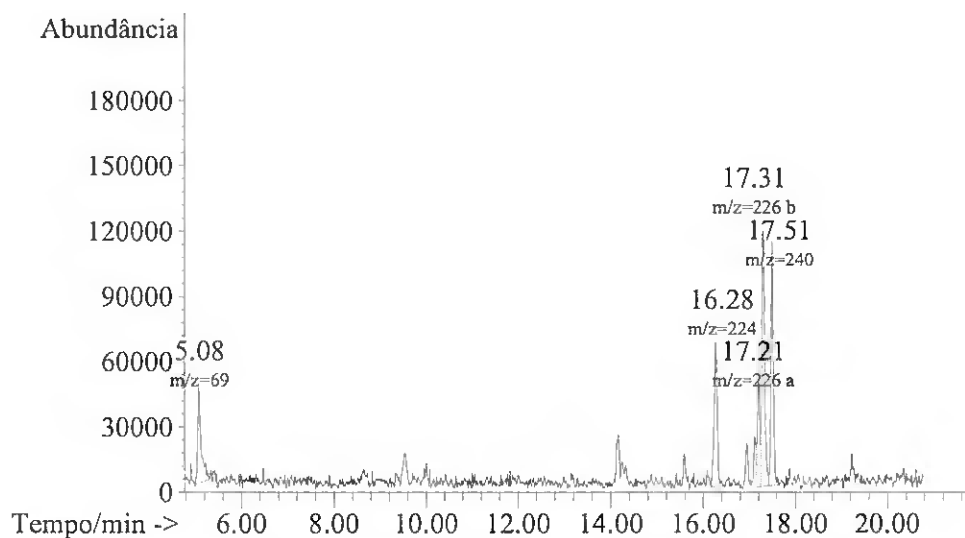
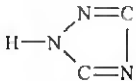
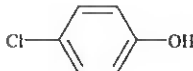
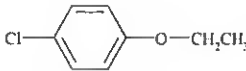
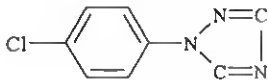
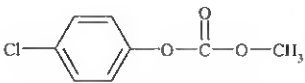
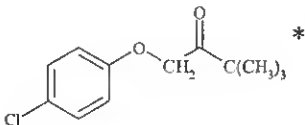
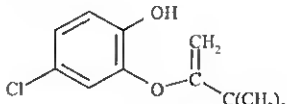
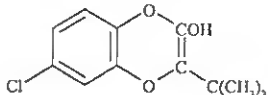


Figura III.24: Cromatograma dos fotoprodutos do triadimefão, obtidos em solução aquosa, a 254 nm.

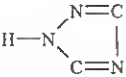

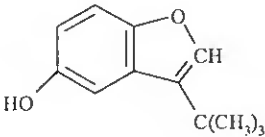
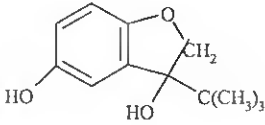
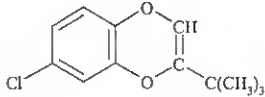
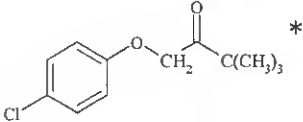
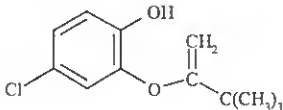
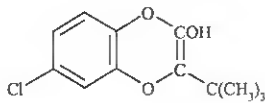
As estruturas propostas para os principais fotoprodutos (os de maior sinal em GC-MS) resultantes da irradiação a 313 nm, em diferentes solventes, na presença de oxigénio, encontram-se na tabela XXI. Na tabela XXII encontram-se as estruturas propostas para os principais fotoprodutos do triadimefão e do triadimenol, em água a 254 nm.

Tabela XXI: Estrutura proposta, ião molecular e percentagem relativamente ao fotoproduto mais abundante ($\pm 5\%$), dos principais compostos, após reacção de cerca de 25 % da quantidade inicial de pesticida a 313 nm.

Estrutura proposta	M^+	água	metanol	hexano	cicloexano
	69	25	35		
	128		100	95	100
	156		20	100	75
	179			35	45
	186		15		
	226 <i>a,c</i>	30			
	226 <i>b</i>	100			
	240	20			

* estrutura atribuível a qualquer dos compostos.

Tabela XXII: Estrutura proposta, íon molecular e percentagem relativamente ao fotoproduto mais abundante ($\pm 5\%$), dos principais compostos, após reacção de cerca de 25 % da quantidade inicial de pesticida a 254 nm.

Estrutura proposta	M^+	Triadimenol	Triadimefão
	69	50	40
	110	50	
	190	55	
	208	100	
	224		55
	226 <i>a,c</i>		30
	226 <i>b</i>		100
	240		75

* estrutura atribuível a qualquer dos compostos.

Os espectros de massas das substâncias padrão, os dos principais fotoprodutos do triadimefão e do triadimenol, e os espectros de absorção de ultravioleta-visível de alguns destes produtos encontram-se no anexo V.

O composto com $m/z = 69$, identificado como sendo o 1,2,4-triazol por comparação com o tempo de retenção e com o espectro de massas de uma amostra do composto puro, já foi referido por outros autores como fotoproducto do triadimefão em metanol[251,253]. Este composto foi detectado por nós como resultado da fotodegradação do triadimefão em solução aquosa, nos dois comprimentos de onda utilizados. No entanto, estudos anteriores deste pesticida em solução aquosa não detectaram a formação deste composto[252]. A não detecção deste fotoproducto por estes autores pode ser resultado da utilização de deficientes condições cromatográficas de análise. A formação deste fotoproducto também já foi detectada em hexano[253]. Também detectámos vestígios deste composto em hexano e em cicloexano.

O composto com $m/z = 128$ foi identificado como sendo o 4-clorofenol, por comparação com o tempo de retenção e com o espectro de massas de uma amostra do composto puro.

Este fotoproducto tem sido detectado em todos os solventes[251-253]. Os nossos estudos confirmam estes resultados e indicam que o 4-clorofenol é o principal produto da fotodegradação do triadimefão em solventes orgânicos. Em solução aquosa este composto só se forma em quantidade apreciável com irradiação a 254 nm, o que sugere uma via alternativa de decomposição do triadimefão neste comprimento de onda e neste solvente.

O composto com $m/z = 156$ *a* foi por nós detectado em todos os solventes orgânicos e a sua percentagem diminui com o aumento da polaridade do solvente. Este fotoproducto não foi indicado, em estudos anteriores, como resultante da fotodegradação do triadimefão. O composto com $m/z = 179$ só aparece em solventes apolares e também nunca foi indicado como fotoproducto do triadimefão. O fotoproducto com $m/z = 185$, por nós detectado apenas em metanol, também já foi encontrado neste solvente por outros autores[251,253].

A estrutura atribuível aos compostos com $m/z = 226$ *a* e $m/z = 226$ *c* também já foi sugerida por Nag e Dureja em metanol[253]. Estes fotoprodutos, por nós detectados em metanol e também em água, não foram detectados por Moza e colaboradores[252] no estudo da fotodegradação do triadimefão em solução aquosa. Os compostos com $m/z = 226$ *b* e $m/z = 240$ também nunca foram indicados por outros autores.

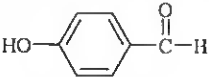
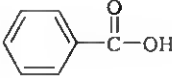
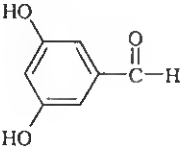
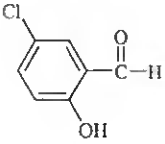
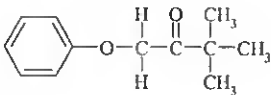
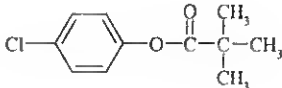
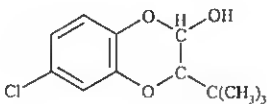
Fotoprodutos com $m/z = 156$ *b*, $m/z = 192$, $m/z = 206$, $m/z = 212$, $m/z = 242$ também foram detectados em solução aquosa a 313 nm, mas em pequenas quantidades (inferior a 10% relativamente ao mais abundante em GC-MS).

A 254 nm, em solução aquosa, foram detectados, além dos mencionados a 313 nm, os compostos com $m/z = 122$ *a*, $m/z = 122$ *b* e $m/z = 138$, também em pequenas quantidades. Os fotoprodutos com $m/z = 122$ *b*, $m/z = 190$, $m/z = 206$, $m/z = 212$ e $m/z = 242$ nunca foram detectados por outros autores. Os compostos com $m/z = 122$ *a*, $m/z = 138$ e $m/z = 156$ *b* já foram detectados em água[252]. O composto com $m/z = 192$ já foi detectado em metanol e acetona[253]. Dos fotoprodutos acima mencionados apenas foi possível encontrar nas bibliotecas de espectros os compostos com $m/z = 110$, 122 *a*, 122 *b*, 138 , 156 *a*, 156 *b* e 186 . As estruturas dos restantes são propostas apenas com base nos espectros de massas por nós obtidos. As estruturas de alguns destes fotoprodutos encontram-se na tabela XXIII.

A informação que se pode retirar dos espectros de absorção de UV-Vis acerca das estruturas dos correspondentes fotoprodutos é bastante limitada. No entanto os espectros traçados para alguns deles (ver anexo V) estão de acordo com a estrutura proposta. No nosso caso o elemento mais importante é a detecção da presença/ausência do grupo carbonilo. Deste modo, nos compostos com $m/z = 128$ e $m/z = 226$ *b* o carbonilo não está presente, de acordo com as estruturas

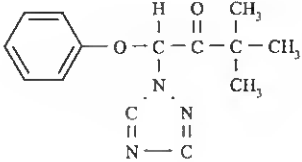
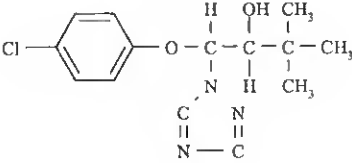
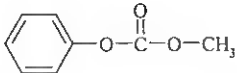
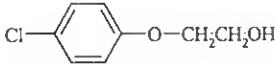
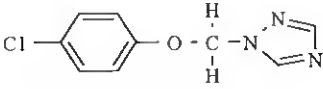
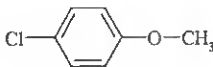
propostas. Nos fotoprodutos com $m/z = 192$, 226 *a* e 226 *c* consegue detectar-se uma pequena banda atribuível ao grupo carbonilo, também de acordo com as estruturas propostas.

Tabela XXIII: Ião molecular e estrutura proposta para alguns fotoprodutos encontrados em pequenas quantidades.

M^+	Estrutura proposta
122 <i>a</i>	
122 <i>b</i>	
138	
156 <i>b</i>	
192	
212	
242	

Os fotoprodutos representados na tabela XXIV foram observados por outros autores mas não foram detectados por nós.

Tabela XXIV: Fotoprodutos não detectados mas observados por outros autores[252,253].

Solvente	Estrutura proposta
Água, Metanol, Hexano, Acetona	
Metanol	
Metanol	
Metanol	
Metanol, Hexano	
Hexano	

A razão pela qual não detectámos estes produtos deve-se, provavelmente, ao facto de se formarem em pequenas quantidades, tendo o nosso estudo privilegiado os produtos mais abundantes.

Os produtos com $m/z = 208$, $m/z = 190$ e $m/z = 110$, tanto quanto conhecemos, nunca foram indicados como fotoprodutos do triadimenol. Os compostos com $m/z = 69$ e $m/z = 128$ já foram detectados em metanol[293]. Outro fotoproducto do triadimenol em solução aquosa é o triadimefão[293]. Vestígios deste composto foram também detectados por nós.

O estudo da fotodegradação do triadimefão em solução aquosa, utilizando a técnica de fotólise por relâmpago, não forneceu indicações acerca da cinética e dos fotoprodutos primários envolvidos. Os resultados encontram-se representados na figura III.25. Dentro da resolução temporal utilizada (\sim ns) não foi registada variação na absorvência atribuível a transientes, apenas variação no intervalo de comprimentos de onda de excitação (266 nm), que podemos atribuir à radiação de excitação. Este resultado pode ser devido às limitações associadas à resolução temporal do equipamento e/ou à baixa concentração da solução utilizada (1×10^{-4} M; $\epsilon \sim 700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), imposta pela baixa solubilidade do triadimefão.

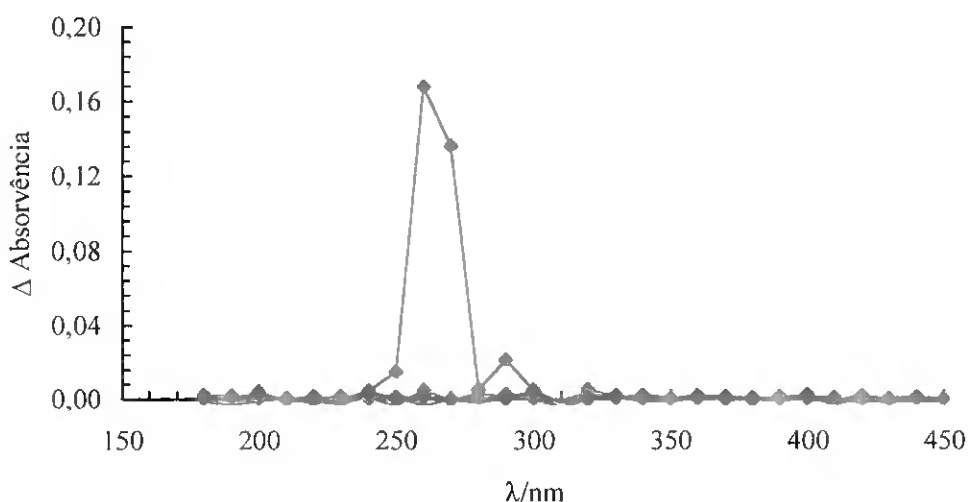


Figura III.25: Espectro de absorção da solução aquosa do triadimefão (1×10^{-4} M) 100 ns (\blacklozenge), 240 ns (\blacklozenge), 650 ns (\blacklozenge), 1300 ns (\blacklozenge) e 3900 ns (\blacklozenge), após a excitação a 266 nm.

7.2.3 – Fotoprodutos formados na interface sólido/gás

Com base essencialmente nos espectros de massas foram propostas estruturas para os três ou quatro principais fotoprodutos encontrados por irradiação de cristais de triadimefão, de triadimefão depositado à superfície de vidro, de triadimefão

depositado à superfície de celulose microcristalina e de triadimefão na formulação comercial Bayleton 5. Na figura III.26 encontra-se o cromatograma dos fotoprodutos do triadimefão depositado à superfície de celulose microcristalina, por irradiação a 313 nm.

As estruturas propostas para os principais fotoprodutos (os de maior sinal em GC-MS) resultantes da irradiação a 313 nm e a 254 nm, em diferentes condições, encontram-se na tabela XXV. Os espectros de massas dos principais fotoprodutos do triadimefão os espectros de absorção de ultravioleta-visível de alguns destes produtos encontram-se no anexo V.

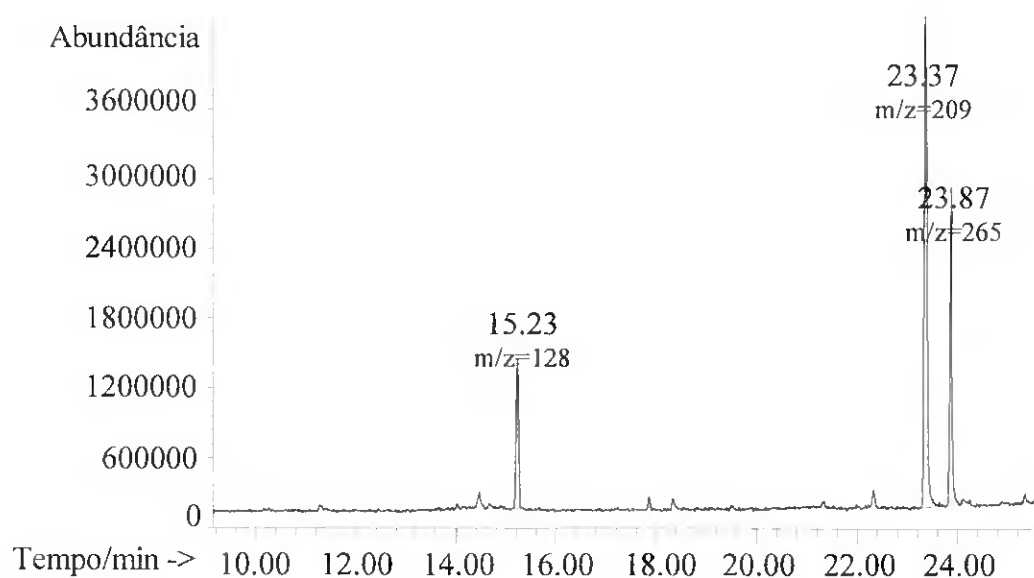
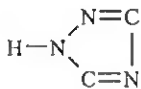

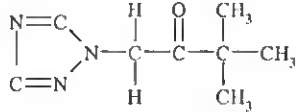
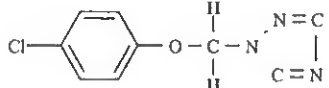
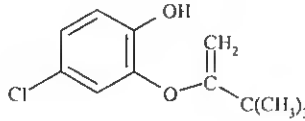
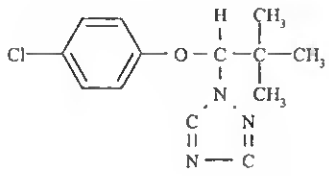


Figura III.26: Cromatograma dos fotoprodutos obtidos por irradiação do triadimefão depositado à superfície de celulose microcristalina.

O composto com $m/z = 128$ forma-se em todas as situações e é dos mais abundantes. Os compostos com $m/z = 209$ e $m/z = 165$ também são dos mais abundantes em todas as situações, excepto para os cristais de triadimefão. Neste caso os mais abundantes, além do $m/z = 128$, são os compostos com $m/z = 167$ e com $m/z = 207$.

Tabela XXV: Estrutura proposta e íon molecular dos principais fotoprodutos formados na interface sólido gás.

M^+	Estrutura proposta
69	
128	
167	
209	
226 <i>b</i>	
265	

Foram detectados vestígios de compostos com $m/z = 69$ e $m/z = 226$ em todas as situações excepto no caso dos cristais. Dos fotoprodutos acima mencionados apenas foi possível encontrar nas bibliotecas de espectros os compostos com $m/z = 69$ e 128 . As estruturas dos restantes são propostas apenas com base nos espectros de massas por nós obtidos. As diferenças entre os fotoprodutos encontrados por irradiação a 313 nm e a 254 nm são praticamente inexistentes,

notando-se apenas uma menor quantidade de 4-clorofenol por irradiação a 254 nm, provavelmente devido a fotodegradação deste fotoproduto.

A estrutura proposta para o composto com $m/z = 265$ está de acordo com o espectro de absorção de UV-Vis, onde se verifica a ausência da banda correspondente ao grupo carbonilo. A primeira banda de absorção deste composto está deslocada para menores comprimentos de onda relativamente à correspondente banda nos outros fotoprodutos (ver anexo V). Este resultado, observado para o triadimefão e para o triadimenol (ver figuras III.7 e III.8) confirma a presença do grupo 1,2,4-triazol.

7.3 - Mecanismos de reacção

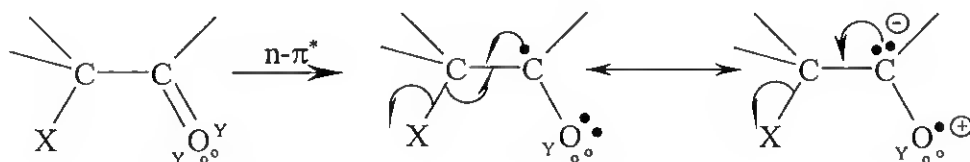
7.3.1 – Mecanismos de reacção em solução

As cetonas são provavelmente o grupo de compostos cuja fotoquímica é mais bem conhecida. As principais reacções fotoquímicas são a clivagem na posição α relativamente ao grupo carbonilo (reacção de Norrish do tipo I), a fotoabstracção de hidrogénio intramolecular e intermolecular (reacção de Norrish do tipo II) e a cicloadição (reacção de Paterno-Büchi). Estas reacções encontram-se bem documentadas na literatura[163], tanto do ponto de vista experimental como teórico[294].

Os fotoprodutos encontrados em água, por irradiação a 313 nm, sugerem a clivagem na posição β do carbonilo e conseqüente eliminação do grupo 1,2,4-triazol como reacção mais importante.

A clivagem na posição β , iniciada por outro processo que não a fotoabstracção intramolecular de hidrogénio, é relativamente pouco frequente[164]. O processo

foi analisado por Zimmerman para α -halocarbonilos e considerado como seguindo o mecanismo III.M2[295].

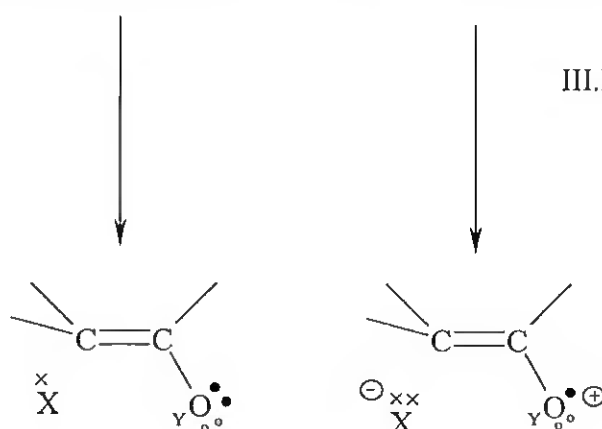


Legenda:

- X grupo abandonante
- electrão na orbital π
- electrão na orbital com características s
- γ electrão na orbital $p\gamma$
- \times electrão em orbital do grupo abandonante

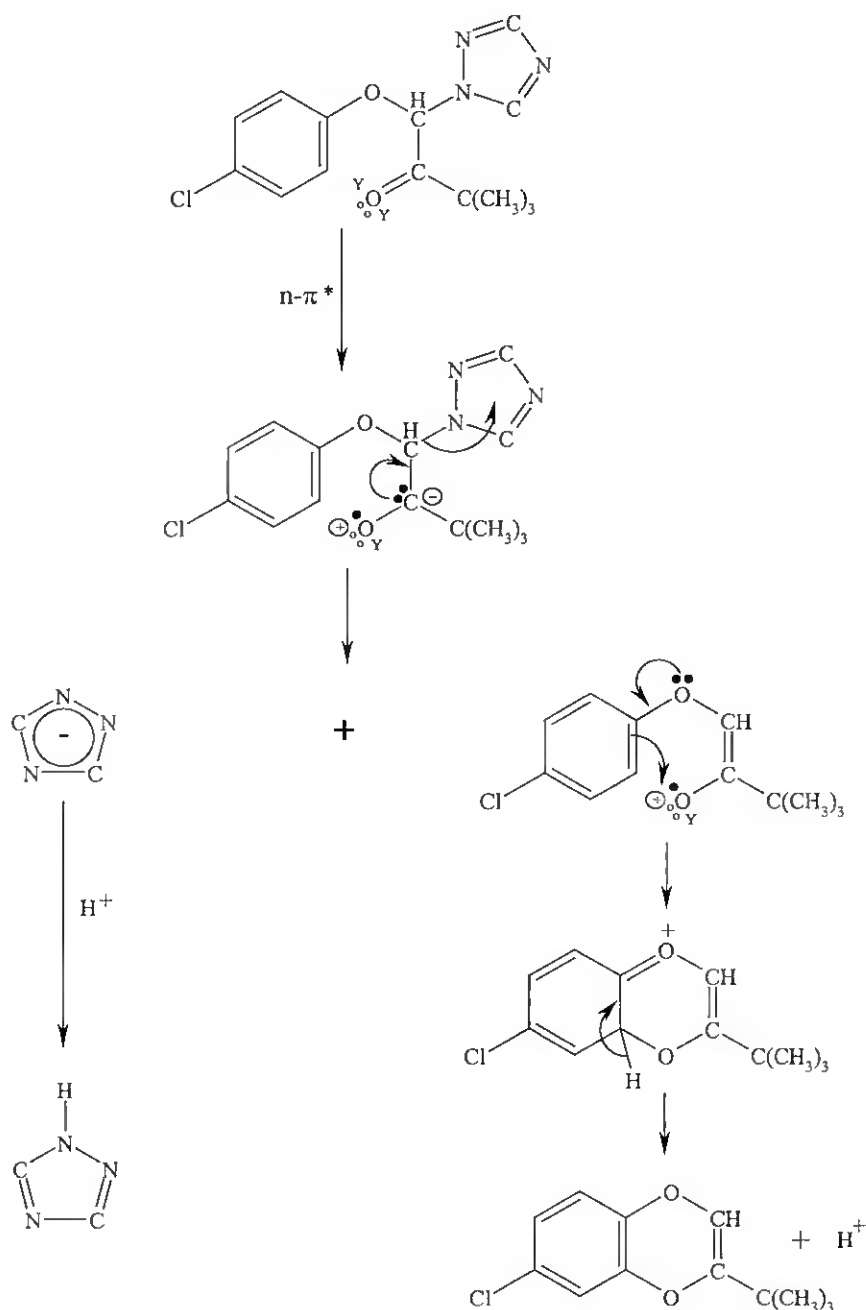
Clivagem homolítica

Clivagem heterolítica



O processo iónico é favorecido em solventes polares, a homólise é favorecida na fase gasosa e em solventes apolares[295]. Além de depender do solvente, o processo depende também da natureza do grupo X e da orientação espacial deste grupo relativamente ao carbonilo[295-297]. A reacção tem sido observada em compostos carbonílicos em que X é um bom grupo abandonante[216,296-301]. O 1,2,4-triazol é considerado um bom grupo abandonante[302] esperando-se por isso que seja um produto da fotodegradação de moléculas polifuncionais que o contêm. Este resultado está de acordo com a observação de que este composto é insensível à fotólise e de que resulta da fotodegradação de outros compostos heterocíclicos [303].

De acordo com esta hipótese a absorção de radiação pelo triadimefão em solução aquosa leva à fotoeliminação do anel triazólico, com conseqüente formação do 1,2,4-triazol e, por exemplo, do composto com $m/z = 224$ (ver III.M3).



Neste mecanismo propomos que reacção fotoquímica primária seja a clivagem heterolítica da ligação C—N na posição beta e conseqüente eliminação do anião

triazólico que posteriormente forma o 1,2,4-triazol. O catião centrado no oxigénio carbonílico reagirá por substituição electrofílica, processo estabilizado pelo átomo de oxigénio ligado ao anel, originando o composto com $m/z = 224$.

Os outros fotoprodutos mais abundantes poderão resultar de diferentes recombinações do radical ou do ião e/ou reacções secundárias dos produtos formados. Um exemplo de reacção secundária é a que origina o aumento da percentagem relativa do fotoproduto com $m/z = 242$ durante o processo de evaporação. Este produto pode resultar da adição de H_2O ao composto com $m/z = 224$.

A melhor compreensão do mecanismo de reacção, nomeadamente o que envolve a reacção do intermediário que resulta da eliminação do grupo triazólico, necessita de investigação mais detalhada. Pensamos que um estudo preciso do balanço mássico dos diferentes produtos a diferentes valores de pH poderá fornecer indicações importantes.

O facto de o rendimento quântico de fotodegradação não diminuir na presença de 1,2,4-triazol está de acordo com III.M3 uma vez que, de acordo com este mecanismo, não se prevê uma via de supressão da reacção por este composto.

A menor eficiência de fotodegradação em solventes orgânicos (o rendimento quântico diminui cerca de cinco vezes) sugere um mecanismo de reacção diferente. A clivagem na posição β e consequente eliminação do grupo triazólico ocorre mas é menos eficiente. Pela natureza dos fotoprodutos, por exemplo o de $m/z = 179$, verificamos que em solventes orgânicos o mecanismo envolve a formação de radicais. Assim propomos que nestes solventes a eliminação do grupo triazólico ocorra por clivagem homolítica, processo menos eficiente que a clivagem heterolítica. Esta explicação está de acordo com a observação de que, nestes solventes, a eliminação do grupo 4-clorofenoxi compete com a do 1,2,4-

triazol, constituindo mesmo a principal reacção (ver tabelas XXI e XXII). Este resultado pode ser interpretado considerando que a reacção segue o processo homolítico representado em III.M2, onde X é o grupo clorofenoxi. A clivagem homolítica e consequente eliminação do grupo clorofenoxi da posição β relativamente ao grupo carbonilo já foi observada mas em cetonas aromáticas[216].

Em solventes apolares a fotodegradação origina a formação de um precipitado. Este resultado sugere a formação de fotoprodutos de natureza polar. A análise do resíduo de fotoprodutos, após evaporação do solvente, indica a presença do 1,2,4-triazol, pelo que pensamos ser este composto um dos responsáveis pela formação do precipitado.

Os fotoprodutos encontrados em solução aquosa a 254 nm também sugerem a eliminação do radical triazólico como a principal reacção. Embora esta reacção também ocorra por excitação do grupo carbonilo este resultado não é conclusivo acerca da TIEE. De facto, a absorção pelo anel benzénico em compostos polifuncionais também pode induzir a eliminação de grupos de posições não adjacentes ao cromóforo. Situações deste tipo têm sido observadas para compostos onde o grupo abandonante é precisamente o 1,2,4-triazol[304] ou derivados[305]. Neste último caso foram observados produtos da degradação, que sugerem a ocorrência simultânea do processo aniónico e da clivagem homolítica. Os fotoprodutos do triadimenol estão de acordo com este resultado. De facto uma das reacções principais deste pesticida é a que leva à eliminação do grupo triazólico. Assim, a eliminação deste grupo no triadimefão pode acontecer tanto a partir do grupo clorofenoxi como a partir do grupo carbonilo.

Outra das reacções do triadimenol é a que leva à substituição do cloro por um grupo hidroxilo, processo pouco importante no triadimefão. Este resultado está de acordo com a hipótese da TIEE. Assim, o menor rendimento quântico do

triadimefão relativamente ao triadimenol, pode estar relacionado com a presença do grupo carbonilo que poderá, de algum modo, suprimir esta reacção.

Podemos assim verificar que a presença dos dois anéis no triadimefão, qualquer um deles tido como bom grupo abandonante[216,302], modifica decisivamente a fotoquímica do triadimefão. De facto, no estudo de várias fenil cetonas não conjugadas, por irradiação a 313 nm, Carlson e colaboradores[170] verificaram que a principal reacção fotoquímica é a reacção de Norrish do tipo II.

A proposta de mecanismos de reacção acima apresentada foi feita apenas com base nos rendimentos quânticos e nos fotoprodutos. Os mecanismos de reacção devem ser sujeitos a mais estudos, nomeadamente de EPR, para verificar se processo envolve ou não a formação de radicais. O balanço mássico permite determinar o rendimento quântico de formação dos diferentes fotoprodutos, resultados que poderão confirmar a eliminação do grupo triazólico como processo fotoquímico primário mais importante.

Do ponto de vista ambiental verificamos que a radiação solar pode desempenhar um papel determinante na dissipação deste pesticida em sistemas aquosos naturais. A fotodegradação directa será o processo mais importante na maior parte dos sistemas naturais de águas doces. Assim, o seu papel dependerá principalmente da distribuição e intensidade espectrais da radiação solar incidente e da sua modificação por absorção de outras substâncias em solução.

Pelos fotoprodutos podemos constatar a formação de compostos fotoquimicamente mais estáveis por acção da radiação solar e persistentes de um modo geral. A maior estabilidade fotoquímica prende-se com a formação de compostos que não absorvem significativamente acima dos 290 nm, não sendo por isso susceptíveis a fotodegradação pela radiação solar. O triadimenol é um bom exemplo disso. Este pesticida, de reconhecida estabilidade à degradação de um

modo geral, praticamente não absorve na região espectral da radiação solar que atinge a superfície da Terra. Além disso a absorção pelo triadimefão a 313 nm não induz a eliminação do átomo de cloro do grupo clorofenoxi, formando-se diferentes fotoprodutos organoclorados, conhecidos como bastante persistentes no ambiente[81]. Actualmente estamos a desenvolver trabalho no nosso laboratório no sentido de analisar a fotodegradação destes pesticidas, por acção da radiação solar, na presença de dióxido de titânio, composto conhecido pela sua capacidade fotocatalítica. Este trabalho permitirá avaliar a capacidade da luz natural para despoluir soluções aquosas destes pesticidas.

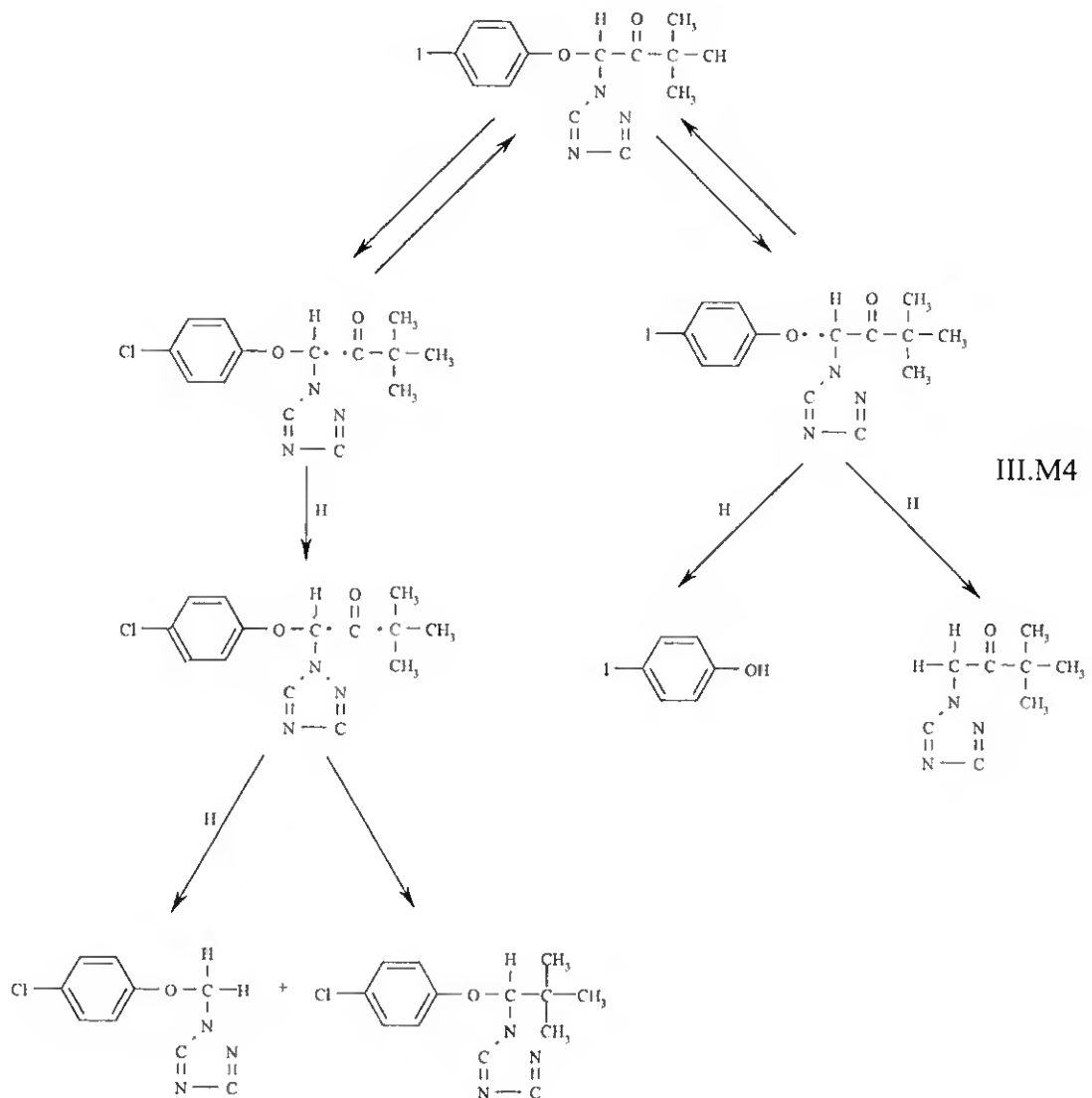
A 254 nm o resultado é completamente diferente. Nas condições utilizadas, após a irradiação neste comprimento de onda durante cerca de 10 horas, tanto do triadimefão como do triadimenol, o único fotoproducto que se detecta é o 1,2,4-triazol, resultado que confirma a grande estabilidade fotoquímica deste composto. A irradiação a este comprimento de onda pode assim ser utilizada para despoluir soluções aquosas destes pesticidas como por exemplo restos de pesticida não utilizados nas aplicações agrícolas.

A eliminação do grupo triazólico indica que a radiação solar é um potencial desactivador da actividade biológica deste pesticida uma vez que esta capacidade está relacionada com a presença deste grupo[244-246].

7.3.2 – Mecanismos de reacção na interface sólido/gás

O mecanismo III.M4 descreve as principais reacções do triadimefão no estado sólido e no estado adsorvido.

A clivagem homolítica da ligação α do grupo carbonilo, característica das cetonas, e a clivagem homolítica da ligação β ao grupo clorofenoxi constituem as reacções principais, competindo entre si para a degradação do triadimefão.



A rigidez e conseqüente baixa mobilidade no estado sólido e no estado adsorvido constitui um parâmetro chave para interpretar a fotodegradação do triadimefão nestas condições. O menor número de fotoprodutos, conseqüência das também menores possibilidades de recombinação dos transientes formados, são um sintoma desta restrição.

O composto com $m/z = 265$ sugere a clivagem do radical cetilo com eliminação de monóxido de carbono e posterior recombinação dos radicais formados, reacção já observada no estado sólido em alguns compostos carbonílicos[140,306-308]. Esta reacção, ausente em solução, ocorre devido à baixa mobilidade dos radicais e por isso à possibilidade de se recombinarem. Este composto não se forma por irradiação de cristais de triadimefão. Este resultado está de acordo com a ainda menor mobilidade associada ao estado cristalino[309].

Do ponto de vista ambiental espera-se maior inactividade fotoquímica do triadimefão na interface sólido/gás do que em solução aquosa. Esta situação foi confirmada pela necessidade de irradiar durante bastante tempo para conseguir detectar os fotoprodutos nestas condições. Este resultado prende-se com a baixa mobilidade do pesticida e conseqüente menor possibilidade de ocorrência de combinações de radicais e maior possibilidade da reacção reversa. A menor penetração da radiação solar também contribui para este resultado. A eliminação do grupo triazólico não é uma reacção muito importante nestas condições. Aparentemente a radiação solar não levará à desactivação biológica do pesticida. Fica no entanto por saber a capacidade fungicida dos fotoprodutos formados.

IV CONCLUSÕES

*"A work such as this is actually never complete.
One must declare it to be complete when one has
done all that is possible given the time and the
circumstances.*

Johann Wolfgang von Goethe

Os estudos de dissipação do fungicida triadimefão permitiram obter informações que vamos procurar interligar e sintetizar.

A dissipação de pesticidas de um modo geral e do triadimefão em particular, em condições ambientais, é bastante complexa. Das várias razões que contribuem para esta complexidade destacamos a heterogeneidade dos substractos e dificuldade no controlo das variáveis de que dependem os processos envolvidos.

Os principais processos que contribuem para a dissipação do triadimefão a partir da interface sólido/gás são a volatilização e a fotodegradação.

A dissipação por volatilização é um processo importante apesar de a pressão de sublimação do triadimefão ser da ordem de 10^{-4} Pa à temperatura ambiente. As perdas por volatilização aumentam com a temperatura, consequência do aumento da densidade de vapor acima da superfície sólida. A volatilização também aumenta com a velocidade do ar sobre a superfície. Este resultado é consequência da diminuição da camada de saturação (camada limite) acima da superfície sólida.

O processo de volatilização apresenta um comportamento bifásico com uma fase inicial rápida seguida de outra mais lenta. Este resultado não pode ser completamente descrito por um modelo de compartimentos. Os resultados são no entanto descritos por um modelo empírico que admite uma diminuição exponencial do fluxo de volatilização com o tempo. O substracto, neste caso o suporte sólido que faz parte da formulação comercial, desempenha um papel decisivo na diminuição deste processo.

A fotodegradação desempenha também um papel importante na dissipação do triadimefão da interface sólido/gás. Em condições de ar livre e a partir da

formulação comercial o processo é preponderante, verificando-se uma menor protecção por parte do suporte sólido. O modelo proposto também inclui este processo.

A dissipação do triadimefão em estufa é menor que em condições de ar livre. Este resultado deve-se à diminuição da fotodegradação em condições de estufa, devida à acção da cobertura que diminui a intensidade e a distribuição espectral da radiação potencialmente capaz de degradar o pesticida.

É fundamental estudar a cinética de dissipação em estufa caso o pesticida seja utilizado nestas condições. Este estudo é importante para indicar correctamente intervalos de segurança e intervalos de reentrada.

A pressão de vapor, parâmetro essencial para todos os modelos de volatilização, deve ser determinada experimentalmente já que ainda não existem métodos satisfatórios para estimar este parâmetro com a precisão exigida pelos modelos.

Os estudos de emissão sugerem a ocorrência de transferência de energia, do tipo singuleto-singuleto, do grupo clorofenoxi para o grupo carbonilo. O processo é eficiente (rendimento quântico próximo de um) e muito rápido (constante de velocidade da ordem de 10^{12} s^{-1}). A análise dos fotoprodutos está de acordo com a hipótese de transferência intramolecular da energia de excitação electrónica.

Os estudos fotofísicos indicaram que a radiação solar interage predominantemente com o triadimefão através do grupo carbonilo, uma vez que é a banda de absorção deste grupo que apresenta maior sobreposição com o desta fonte natural de radiação.

Os estudos de supressão da fotorreacção indicam que a reacção ocorre, pelo menos em parte, a partir do estado singuleto.

O rendimento quântico de fotodegradação, a 313 nm, em solução aquosa é da ordem de 0,1 e em solventes orgânicos é da ordem de 0,02, indicando que a extrapolação dos resultados obtidos em solventes orgânicos para condições ambientais deve ser cautelosa. A natureza e distribuição dos fotoprodutos encontrados em solução aquosa e em solventes orgânicos é também diferente confirmando que também a este nível a extrapolação para as condições ambientais deve ser cuidadosa.

O rendimento quântico de fotodegradação e a percentagem relativa dos fotoprodutos é diferente com irradiação a 313 nm e com irradiação a 254 nm. Este resultado indica que os estudos de fotodegradação com importância ambiental, quando conduzidos em laboratório, devem ser feitos irradiando com luz do espectro da radiação solar.

A natureza e distribuição dos fotoprodutos em solução, no estado sólido e no estado adsorvido também é diferente, indicando que uma correcta descrição dos fotoprodutos na interface sólido/gás não é possível sem estudos experimentais nestes sistemas.

Em solução aquosa o processo de fotodegradação preponderante envolve a clivagem heterolítica da ligação C—N do carbono alfa relativamente ao grupo carbonilo. Em solventes orgânicos a eficiência desta reacção é menor e compete com a clivagem da ligação C—O do carbono alfa relativamente a este grupo. Em solventes orgânicos o processo envolve a formação de radicais.

No estado sólido e adsorvido a reacção principal é a clivagem da ligação alfa ao grupo carbonilo. O processo também envolve a formação de radicais.

Do ponto de vista ambiental a radiação solar pode ser utilizada para eliminar o triadimefão de sistemas aquosos naturais. No entanto a radiação solar não elimina os fotoprodutos do triadimefão, dado que alguns não absorvem esta radiação.

Antes da introdução de um novo pesticida no ambiente propomos que sejam feitos os seguintes estudos, de modo a compreender o seu comportamento na interface sólido/gás:

- 1 – Estabelecer métodos de análise do pesticida nas diferentes matrizes ambientais.
- 2 – Identificar as principais vias de dissipação, particularmente o papel da volatilização e da fotodegradação.
- 3 – Determinar experimentalmente a pressão de vapor.
- 4 – Identificar os principais fotoprodutos.
- 5 – Determinar o rendimento quântico de fotodegradação.
- 6 – Fazer estudos de campo.

Do “número infinito” de trabalhos de investigação que ficaram por fazer, gostávamos de ver realizados os que estão directamente relacionados com o desenvolvimento do modelo de dissipação proposto. Pensamos que as constantes da componente volatilização poderão ser correlacionadas com os parâmetros físico-químicos do pesticida e do substrato e que a constante da componente fotodegradação pode ser relacionada com o rendimento quântico deste processo na interface sólido/gás.

ANEXOS

ANEXO I

Zeep e Cline[166] desenvolveram um conjunto de equações que descrevem a cinética de fotodegradação directa (d) de pesticidas em sistema aquáticos, no ambiente. De acordo com estes autores, a velocidade de fotorreacção de um dado composto C , a um determinado comprimento de onda λ , pode ser escrita na forma

$$\left(\frac{d[C]}{dt}\right)_{d\lambda} = -2,303 \cdot \phi_{d\lambda} \varepsilon_{\lambda} L_{\lambda} [C] \quad \text{AI.1}$$

onde ε_{λ} é o coeficiente de absorção molar, $\phi_{d\lambda}$ é o rendimento quântico de fotodegradação e L_{λ} é a irradiância solar média diária, parâmetro que depende da latitude e da época do ano e existe tabelado.

Somando para todos os comprimentos de onda onde o pesticida absorve radiação solar podemos escrever

$$\sum_{\lambda} \left(\frac{d[C]}{dt}\right)_{d\lambda} = -2,303 \cdot \sum_{\lambda} \phi_{d\lambda} \varepsilon_{\lambda} L_{\lambda} [C]. \quad \text{AI.2}$$

Considerando que o rendimento quântico não depende do comprimento de onda, a equação da velocidade total de fotodegradação pode ser escrita na forma

$$\left(d[C]/dt\right)_d = \phi_d k_d [C], \quad \text{AI.3}$$

onde

$$k_d = 2,303 \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} L_{\lambda}. \quad \text{AI.4}$$

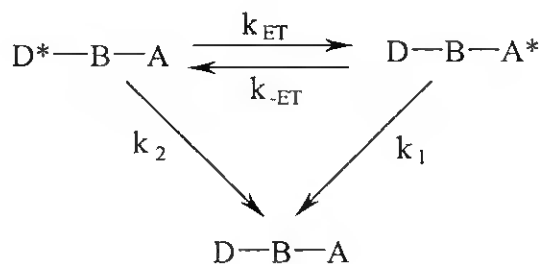
A constante de velocidade e o tempo de meia vida podem assim ser estimados a partir do espectro de absorção do pesticida, do rendimento quântico de fotodegradação e da irradiância solar média diária para a latitude e época do ano pretendidas.

Tabela A11.: Coeficientes de absorção do triadimefão e valores da irradiância solar média diária para a latitude de 40° N, para as diferentes estações do ano e em dias de céu limpo, função do intervalo de comprimento de onda[181].

λ/nm (centro)	$\varepsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Irradiância solar média diária/ milieinstein $\text{cm}^{-2} \text{dia}^{-1}$,			
		Primavera	Verão	Outono	Inverno
297,5	93,98	1,85E-05	6,17E-05	7,83E-06	5,49E-07
300,0	87,42	1,06E-04	2,69E-04	4,76E-05	5,13E-06
302,5	79,77	3,99E-04	8,30E-04	1,89E-04	3,02E-05
305,0	73,22	1,09E-03	1,95E-03	5,40E-04	1,19E-04
307,5	65,57	2,34E-03	3,74E-03	1,19E-03	3,38E-04
310,0	56,83	4,17E-03	6,17E-03	2,19E-03	7,53E-04
312,5	49,18	6,51E-03	9,07E-03	3,47E-03	1,39E-03
315,0	40,43	9,18E-03	1,22E-02	4,97E-03	2,22E-03
317,5	32,78	1,20E-02	1,55E-02	6,57E-03	3,19E-03
320,0	26,23	1,48E-02	1,87E-02	8,18E-03	4,23E-03
323,1	18,58	2,71E-02	3,35E-02	1,51E-02	8,25E-03
330,0	7,65	9,59E-02	1,16E-01	5,44E-02	3,16E-02
340,0	1,09	1,23E-01	0,146	7,09E-02	4,31E-02
350,0	0	1,37E-01	0,162	8,04E-02	4,98E-02

ANEXO II

O mecanismo proposto por Zimmerman e colaboradores no estudo da transferência intramolecular de energia do tipo singuleto-singuleto, em compostos contendo dois cromóforos, é o seguinte:



AII.M1

onde D é o cromóforo dador, B é um grupo conector, A é o cromóforo aceitador, k_{ET} , k_{-ET} , k_1 e k_2 são as constantes de velocidade correspondentes aos diferentes processos entre estados e o asterisco indica a excitação electrónica. Deste mecanismo podemos escrever o sistema de equações

$$\begin{aligned}
 \frac{d[D^* - B - A]}{dt} &= -(k_{ET} + k_2)[D^* - B - A] + k_{-ET}[D - B - A^*] \\
 \frac{d[D - B - A^*]}{dt} &= k_{ET}[D^* - B - A] - (k_{-ET} + k_1)[D - B - A^*]
 \end{aligned}
 \tag{AII.1}$$

Da resolução deste sistema de equações diferenciais, quando a concentração inicial de $D^* - B - A$ é $[D^* - B - A]_0$ e a de $D - B - A^*$ é zero, obtém-se

$$[D^* - B - A] = L_1 e^{-m_1 t} + L_2 e^{-m_2 t} \tag{AII.2}$$

$$[D - B - A^*] = L_3 (e^{-m_2 t} - e^{-m_1 t}) \tag{AII.3}$$

onde

$$\begin{aligned}
 m_1 &= 1/2 \left\{ (k_{ET} + k_{-ET} + k_1 + k_2) + \left[(k_{ET} + k_{-ET} + k_1 + k_2)^2 - 4(k_{-ET}k_2 + k_{ET}k_1 + k_1k_2) \right]^{1/2} \right\} \\
 m_2 &= 1/2 \left\{ (k_{ET} + k_{-ET} + k_1 + k_2) - \left[(k_{ET} + k_{-ET} + k_1 + k_2)^2 - 4(k_{-ET}k_2 + k_{ET}k_1 + k_1k_2) \right]^{1/2} \right\}
 \end{aligned} \tag{AII.4}$$

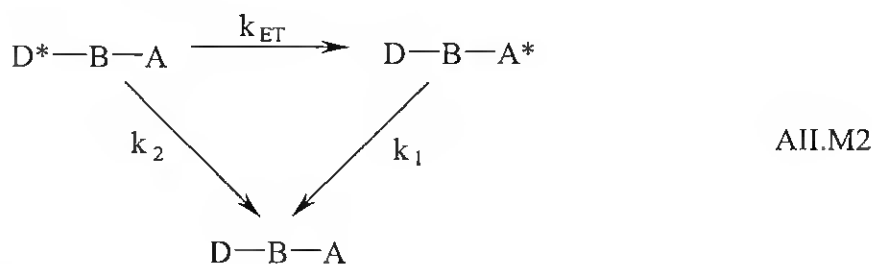
$$L_1 = (k_1 + k_4 - m_2) [D^* - B - A]_0 / m_1 - m_2$$

$$L_2 = (k_1 + k_4 - m_1) [D^* - B - A]_0 / m_2 - m_1$$

$$L_3 = (k_1 + k_4 - m_1)(k_1 + k_4 - m_2) [D^* - B - A]_0 / k_2 (m_1 - m_2)$$

Os resultados dos estudos em tempo real para este tipo de sistemas devem portanto ajustar-se a duas exponenciais (equações AII.2 e AII.3). Do ajuste obtêm-se os parâmetros m_1 , m_2 , L_1 , L_2 e L_3 , a partir dos quais se podem determinar as diferentes constantes, utilizando as equações AII.4.

Caso se possa desprezar k_{-ET} , o mecanismo AII.M1 fica



Neste caso temos para $D^* - B - A$

$$\frac{d[D^* - B - A]}{dt} = -(k_{ET} + k_2) [D^* - B - A], \tag{AII.5}$$

de cuja resolução se obtém

$$[D^* - B - A] = [D^* - B - A]_0 \cdot e^{-(k_{ET} + k_2)t}. \tag{AII.6}$$

Para $D - B - A^*$ temos

$$\frac{d[D - B - A^*]}{dt} = k_{ET}[D^* - B - A] - k_1[D - B - A^*]. \quad \text{AII.7}$$

Substituindo AII.6 em AII.7 fica

$$\frac{d[D - B - A^*]}{dt} + k_1[D - B - A^*] = k_{ET}[D^* - B - A]_0 e^{-(k_{ET}+k_2)t}, \quad \text{AII.8}$$

equação cuja solução pode ser escrita na forma:

$$[D - B - A^*] = \frac{k_{ET}[D^* - B - A]_0}{k_1 - k_2 - k_{ET}} \cdot e^{-(k_{ET}+k_2)t} + C e^{-k_1 t}, \quad \text{AII.9}$$

onde C é a constante de integração. Se para $t = 0$ a concentração inicial de $D^* - B - A$ for $[D^* - B - A]_0$ e a de $D - B - A^*$ for $[D - B - A^*]_0$, a constante de integração C é dada pela relação

$$C = [D - B - A^*]_0 - \frac{k_{ET}[D^* - B - A]_0}{k_1 - k_2 - k_{ET}}. \quad \text{AII.10}$$

Substituindo em AII.9 vem finalmente

$$[D - B - A^*] = \frac{k_{ET}[D^* - B - A]_0}{k_1 - k_2 - k_{ET}} (e^{-(k_{ET}+k_2)t} - e^{-k_1 t}) + [D - B - A^*]_0 e^{-k_1 t} \quad \text{AII.11}$$

Se para $t = 0$ a concentração inicial de $D - B - A^*$ for zero a sua evolução temporal é dada por

$$[D - B - A^*] = \frac{k_{ET}[D^* - B - A]_0}{k_1 - k_2 - k_{ET}} \cdot (e^{-(k_{ET}+k_2)t} - e^{-k_1 t}). \quad \text{AII.12}$$

Assim, o estudo do decaimento da emissão do aceitador por excitação do dador deve ajustar-se a uma soma de duas exponenciais com factores pré-exponenciais iguais e simétricos.

Se $k_{ET} \gg k_1$ vem

$$[D - B - A^*] = \frac{k_{ET} [D^* - B - A]_0}{k_2 + k_{ET}} \cdot e^{-k_1 t} \quad \text{AII.13}$$

Caso se excite apenas o cromóforo aceitador a concentração inicial de $D^* - B - A$ é zero e a equação AII.11 fica

$$[D - B - A^*] = [D - B - A^*]_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad \text{AII.14}$$

Verificamos assim que, tal como se previa, se a constante de TIEE for muito elevada, os resultados da emissão ajustam-se a uma exponencial. Os tempos de vida de emissão do aceitador por excitação do dador e por excitação directa do aceitador devem ser semelhantes.

O rendimento quântico de fluorescência do dador (D) no sistema bicromofórico (ϕ_{fD}^{sb}) é dado pela relação

$$\phi_{fD}^{sb} = \frac{k_{fD}^{sb}}{k_{ET} + k_2} \quad \text{AII.15}$$

onde k_{fD}^{sb} é a constante de fluorescência do dador no sistema bicromofórico e está incluída em k_2 . Caso as constantes de velocidade dos processos de desactivação do estado excitado do dador isolado tenham o mesmo valor quando este grupo faz parte do sistema bicromofórico, o rendimento quântico de fluorescência do dador isolado (ϕ_{fD}) pode ser obtido a partir da relação

$$\phi_{fD} = \frac{k_{fD}}{k_2} \quad \text{AII.16}$$

onde k_{fD} é a constante de fluorescência do dador isolado. O rendimento quântico de TIEE (ϕ_{ET}) é dado pela relação

$$\phi_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + k_2}. \quad \text{AII.17}$$

Se $k_{fD} = k_{fD}^{sb}$ podemos escrever

$$\phi_{fD} - \phi_{fD}^{sb} = \frac{k_{fD}k_{ET}}{k_2(k_{ET} + k_2)} = \phi_{fD}\phi_{ET}. \quad \text{AII.18}$$

Deste modo, o rendimento quântico de TIEE pode ser calculado a partir da relação

$$\phi_{ET} = \frac{\phi_{fD} - \phi_{fD}^{sb}}{\phi_{fD}}. \quad \text{AII.19}$$

Dividindo o numerador e o denominador por k_{fD} podemos ainda escrever

$$\phi_{ET} = \frac{\tau_{fD} - \tau_{fD}^{sb}}{\tau_{fD}}. \quad \text{AII.20}$$

Verificamos assim que o rendimento quântico de TIEE pode ser calculado a partir de dados dos rendimentos quânticos de emissão ou de dados do tempo de vida de fluorescência.

Atendendo a que $\phi_{ET} = k_{ET}\tau_{fD}^{sb}$ podemos calcular a constante de TIEE a partir da relação

$$k_{ET} = \frac{\tau_{fD} - \tau_{fD}^{sb}}{\tau_{fD}\tau_{fD}^{sb}}. \quad \text{AII.21}$$

A partir de AII.19 podemos escrever

$$k_{ET} = \frac{\phi_{fD} - \phi_{fD}^{sb}}{\phi_{fD}\tau_{fD}^{sb}}. \quad \text{AII.22}$$

Assim, a constante de TIEE não pode ser calculada apenas a partir de resultados do rendimento quântico, necessita do tempo de vida do dador no sistema bicromofórico. As equações AII.19, AII.20 e AII.21 foram propostas por Wu e

Morrison para determinar a constante e o rendimento quântico de TIEE em sistemas bicromofóricos. Estes autores propõem a relação

$$k_{ET} = \frac{\phi_{fD} - \phi_{fD}^{sb}}{\phi_{fD}^{sb} \tau_{fD}} \quad \text{AII.23}$$

em vez da AII.22. Neste trabalho calcula-se k_{ET} utilizando a equação AII.21 e AII.23, compara-se os resultados e encontram-se diferenças que vão de 30 % a 50 %. Da comparação dos resultados obtidos a partir da equação AII.21 e da equação AII.22 podemos verificar que as diferenças são menores.

Caso seja possível determinar o rendimento quântico de emissão do aceitador por excitação do dador e por excitação apenas do aceitador, a eficiência e a constante de velocidade de TIEE podem ser calculadas de outro modo. O rendimento quântico de emissão do aceitador por excitação do dador, $\phi_{fA \leftarrow D}$, é dado pela relação

$$\phi_{fA \leftarrow D} = \phi_{ET} \phi_{fA} \quad \text{AII.24}$$

onde ϕ_{fA} é o rendimento quântico de emissão do aceitador por excitação deste grupo no sistema bicromofórico. Assim, o rendimento quântico de TIEE é dado pela relação

$$\phi_{ET} = \frac{\phi_{fA \leftarrow D}}{\phi_{fA}} \quad \text{AII.25}$$

A partir da equação AII.17 e verificamos que o ϕ_{ET} pode ser calculado a partir da relação

$$\phi_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + \frac{1}{\tau_{fD}}} \quad \text{AII.26}$$

pelo que podemos obter a constante de velocidade a partir da expressão

$$k_{ET} = \frac{\phi_{ET}}{\tau_{JD}(1 - \phi_{ET})}. \quad \text{AII.27}$$

Neste caso necessitamos do tempo de vida do dador isolado.

O seguimento, em tempo real, da cinética de emissão do aceitador por excitação do dador permite também determinar a constante de velocidade e a eficiência de TIEE. O ajuste a duas exponenciais permite determinar $k_{ET} + k_2$ (ver equação AII.12). A partir deste valor pode determinar-se a constante de velocidade de TIEE conhecida k_2 (composto de referência). Conhecida k_{ET} , o rendimento quântico de TIEE pode calcular-se a partir da relação AII.26.

ANEXO III

Tabela AIII1: Contribuições para a Refracção Molar

Característica Molecular	Refracção molar [R _D]
C (ligação simples)	2,418
H	1,100
O (hidroxilo)	1,525
O (éteres e ésteres)	1,643
O (carbonilo)	2,211 ^(a)
O ₂ (ésteres)	3,736
F	0,95 ^(b)
Cl	5,967
Br	8,865
I	13,900
N (amina primária)	2,322
N (amina secundária)	2,502
N (amina terciária ou em anel)	2,840
N (nitrilo)	5,516 ^(c)
S	7,960 ^(d)
P	(e)
Outros elementos	(e)
Anel de 3 átomos	0
Anel de 4 átomos	0
Anel de 5 átomos	0
Anel de 6 átomos	0
Anel de 7 átomos	0
Ligação dupla	1,733
Ligação dupla semipolar	1,733
Ligação tripla	2,398

(a) Inclui a contribuição para a ligação dupla.

(b) Só no caso de 1 átomo de F por cada carbono. Para polifluoretos usar 1,1 por cada F.

(c) Inclui a contribuição para a ligação tripla.

(d) SH: 7,69; RSR: 7,97; RCNS: 7,91; RSSR: 8,11.

(e) O valor depende do tipo de composto.

Fonte: Handbook of Chemical Property Estimation Methods[4].

TABELA AIII2: Valores recomendados para o "Parachor"^(a)

Grupo	Incremento	Grupo	Incremento
C.....	9,0	Ponte de hidrogénio.....	-14,4
H.....	15,5	Grupo carbonilo em cetonas:	
Em OH.....	10,0	R+R' = 2.....	22,3
Em HN.....	12,5	3.....	20,0
O.....	19,8	4.....	18,5
O ₂ em ésteres.....	54,8	5.....	17,3
N.....	17,5	6.....	17,3
S.....	49,1	7.....	15,1
P.....	40,5	8.....	14,1
F.....	26,1	9.....	13,0
Cl.....	55,2	10.....	12,6
Br.....	68,0	Ramificação da cadeia, por ramificação ^(c)	-3,7
I.....	90,3	Sec.-Sec. adjacentes....	-1,6
Se.....	63,0	Sec.-Terc. adjacentes...	-2,0
Si.....	31,0	Terc.-Terc. adjacentes..	-4,5
Al.....	55,0	Grupos alquilo ^(d) :	
Sn.....	64,5	1-metiletil.....	133,3
As.....	54,0	1-metilpropil.....	171,9
Ligação simples.....	0,0	1-metilbutil.....	211,7
Ligação semipolar.....	0,0	2-metilpropil.....	173,3
Ligação singuleto ^(b)	-9,5	1-etilpropil.....	209,5
Ligação tripla.....	40,6	1,1-dimetiletil.....	170,4
Ligação dupla:		1,1-dimetilpropil.....	207,5
Terminal	19,1	1,2-dimetilpropil.....	207,9
Posição 2,3	17,7	1,1,2-trimetilpropil.....	243,5
Posição 3,4	16,3	Tamanho do anel	
CH ₂ em -(CH ₂) _n :		3 átomos.....	12,5
n<12.....	40,0	4 átomos.....	6,0
n>12.....	40,3	5 átomos.....	3,0
Diferenças de posição no benzeno		6 átomos.....	0,8
orto-meta.....	1,8-3,4	7 átomos.....	4,0
meta-para.....	0,2-0,5		
orto-para.....	2,0-3,8		

(a) Valores médios.

(b) Ligação contendo um electrão desemparelhado.

(c) Varia de -2,1 a -6,5.

(d) Grupo completo, incluindo a ramificação.

Fonte: Quayle[287]

TABELA AIII3: Valores da constante B para as diferentes classes de compostos^(a)

Composto	B
Ácidos (monocarboxílicos).....	28000
Álcoois (monoidroxi), incluindo fenóis, cresóis, etc.....	16500
Aminas:	
Primárias.....	6500
Secundárias.....	2000
Terciárias.....	-3000
Ésteres de ácidos monocarboxílicos com álcoois monohidroxi	15000
Ésteres de diácidos com álcoois monohidroxi.....	30000
Éteres e mercaptanos.....	4000
Hidrocarbonetos:	
Acetilénicos.....	-500
Aromáticos.....	-2500
Parafínicos e nafténicos.....	-2500
Oleofínicos.....	-4500
Cetonas e Aldeídos.....	15000
Parafinas monocloradas.....	4000
Nitrilos.....	20000

(a) Para compostos com grupos funcionais múltiplos deve usar-se para B a soma dos valores correspondentes a cada grupo, excluindo os valores relativos a hidrocarbonetos.

Fonte: Meissner[310]

ANEXO IV

Os resultados experimentais do decaimento da emissão do triadimefão em cicloexano, o correspondente ajuste e a curva de resposta do aparelho, com excitação a 285 nm e emissão a 410 nm, encontram-se representados na figura AIV.1. A correspondente distribuição dos resíduos encontra-se na figura AIV.2.

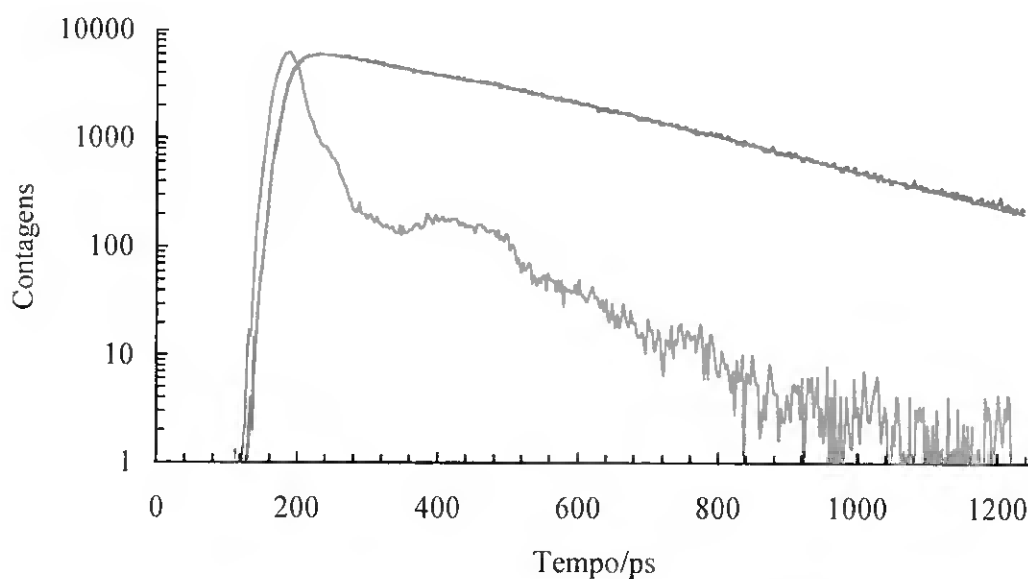


Figura AIV.1: Cinética do decaimento da emissão do triadimefão em cicloexano (1×10^{-3} M): — resposta do aparelho; — decaimento; — ajuste a uma exponencial.

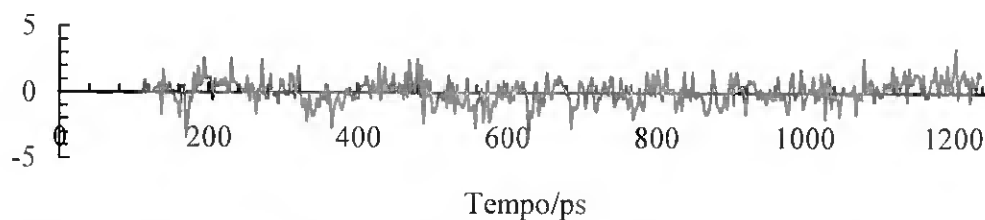


Figura AIV.2: Distribuição dos resíduos do ajuste mostrado na figura AIV.1.

Os resultados experimentais do decaimento da emissão do triadimenol em cicloexano, o correspondente ajuste e a curva de resposta do aparelho, com excitação a 285 nm e emissão a 320 nm, encontram-se representados na figura AIV.3. A correspondente distribuição dos resíduos encontra-se na figura AIV.4.

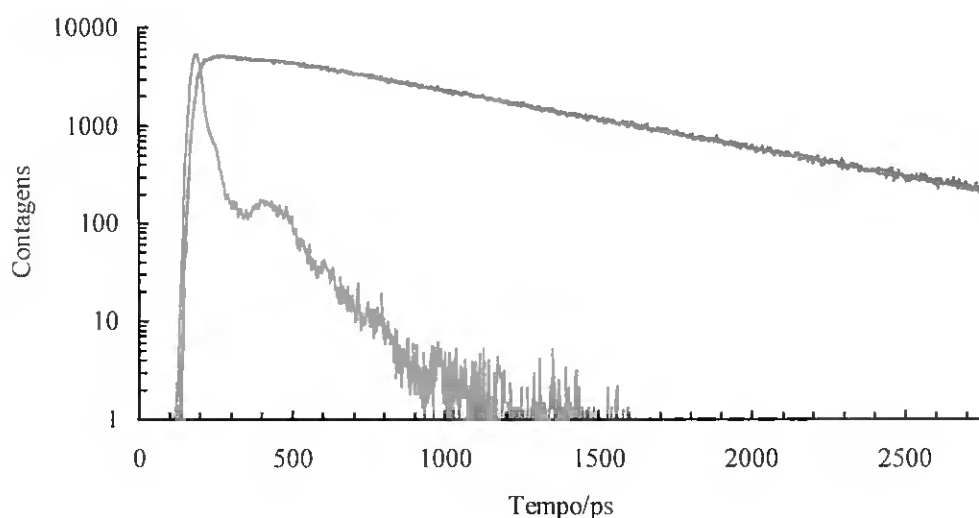


Figura AIV.3: Cinética do decaimento da emissão do triadimenol em cicloexano (1×10^{-3} M): — resposta do aparelho; — decaimento; — ajuste a uma exponencial.

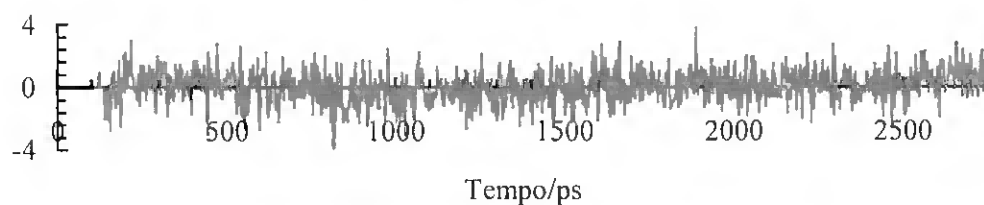


Figura AIV.4: Distribuição dos resíduos do ajuste mostrado na figura AIV.3.

Os resultados experimentais do decaimento da emissão do triadimefão em cicloexano, o correspondente ajuste e a curva de resposta do aparelho, com excitação a 285 nm e emissão a 305 nm, encontram-se representados na figura AIV.5. A correspondente distribuição dos resíduos encontra-se na figura AIV.6.

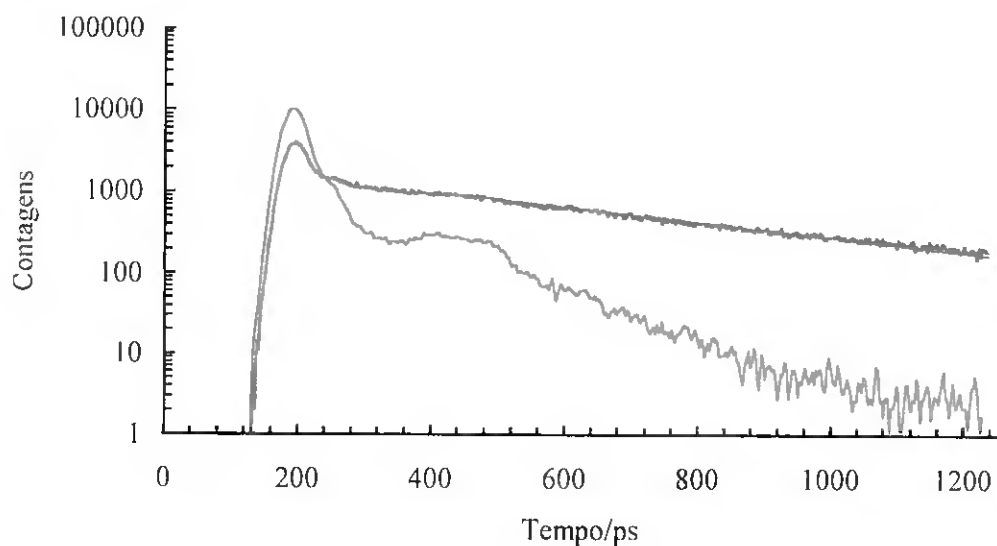


Figura AIV.5: Cinética do decaimento da emissão do triadimefão em cicloexano (1×10^{-3} M) com excitação a 285 nm e emissão a 305 nm — resposta do aparelho; — decaimento; — ajuste a 2 exponenciais.

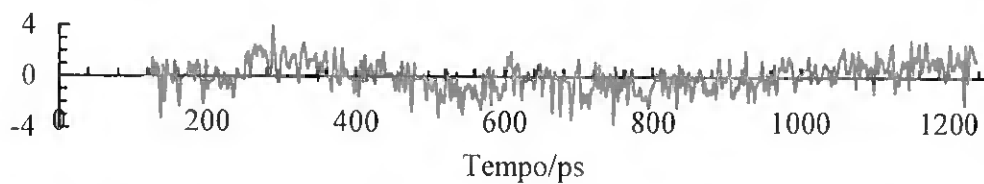


Figura AIV.6: Distribuição dos resíduos do ajuste mostrado na figura AIV.5.

Os resultados experimentais para o decaimento da emissão do triadimefão em água, o correspondente ajuste e a curva de resposta do aparelho, com excitação a 310 nm e emissão a 410 nm, encontram-se representados na figura AIV.7. A correspondente distribuição dos resíduos encontra-se na figura AIV.8.

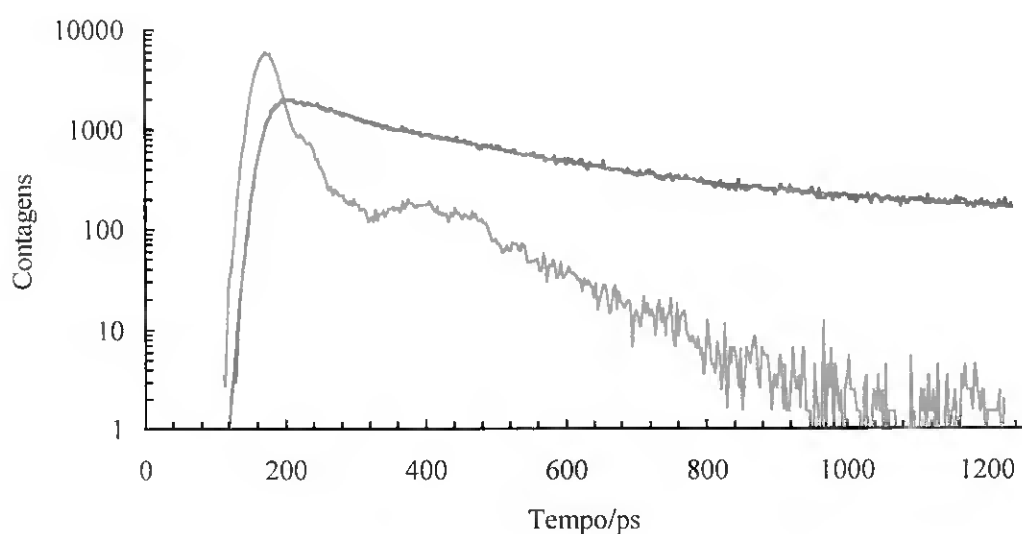


Figura AIV.7: Cinética do decaimento da emissão do triadimefão em água (1×10^{-4} M): — resposta do aparelho; — decaimento; — ajuste a 2 exponenciais.

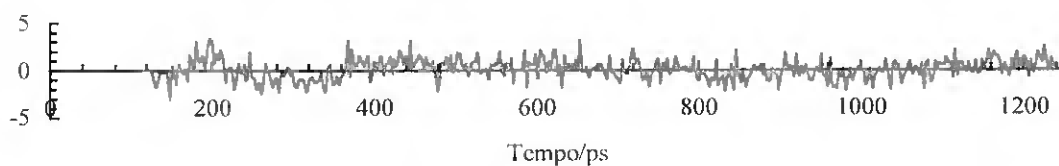


Figura AIV.8: Distribuição dos resíduos do ajuste mostrado na figura AIV.7.

ANEXO V

ESPECTROS DE MASSAS DOS FOTOPRODUTOS

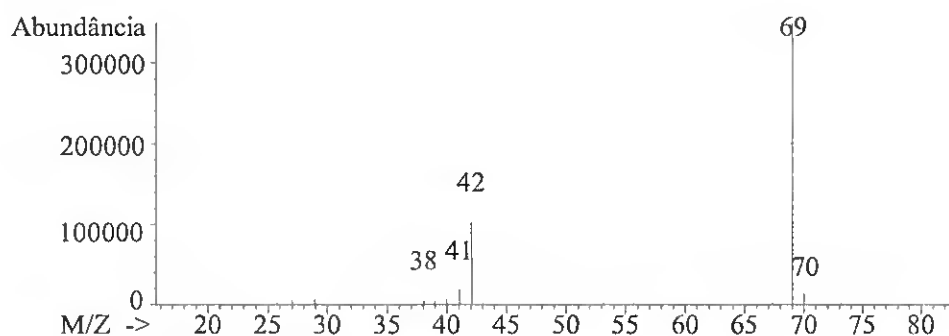


Figura AV.1MS: m/z = 69

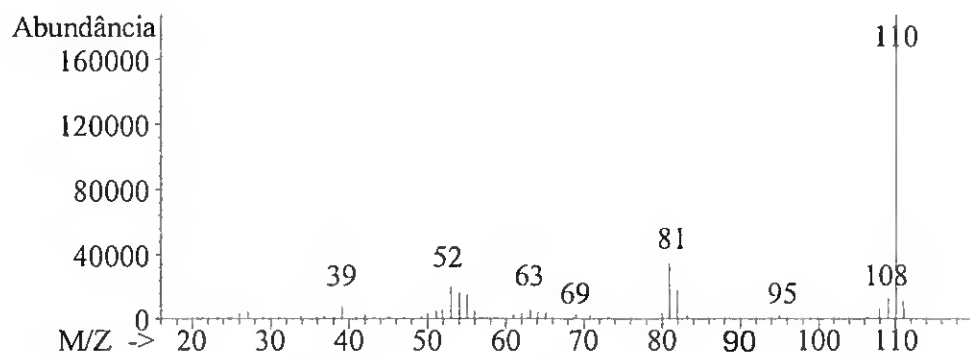


Figura AV.2MS: m/z = 110

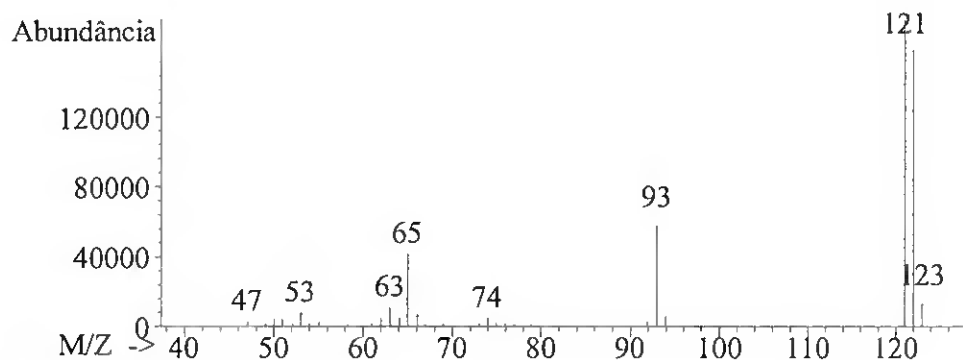


Figura AV.3MS: m/z = 122 a

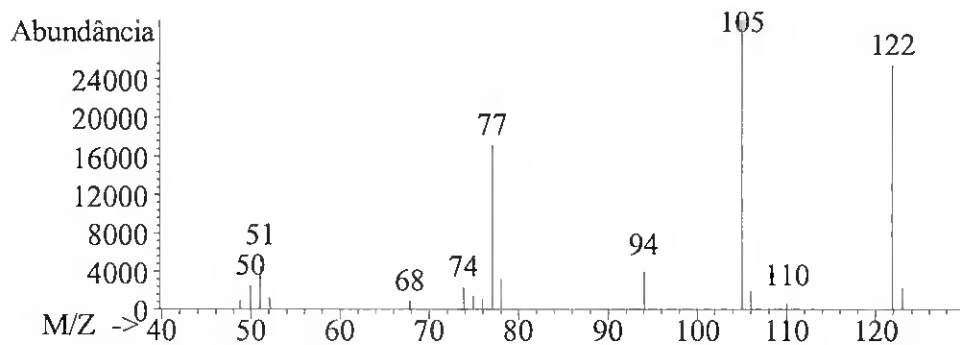


Figura AV.4MS: m/z = 122 b

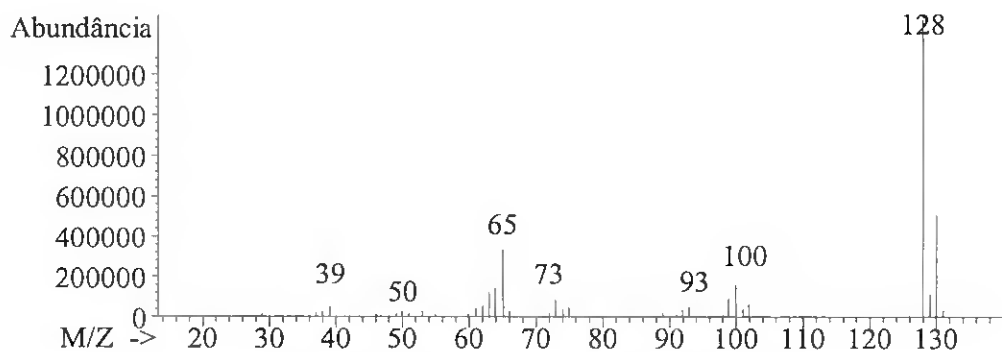


Figura AV.5MS: m/z = 128

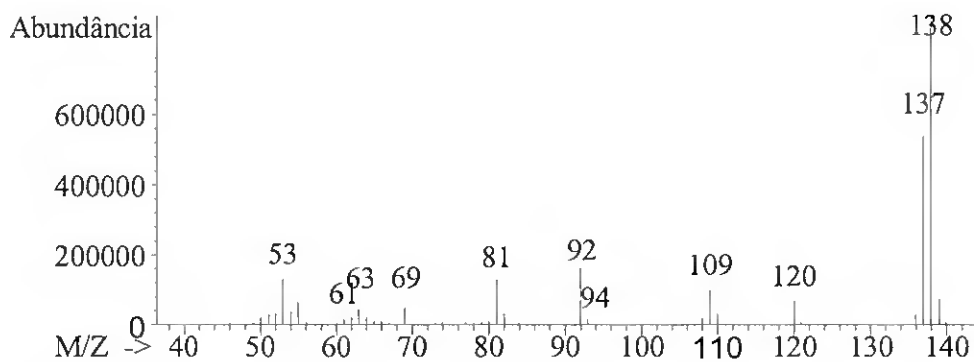


Figura AV.6MS: m/z = 138

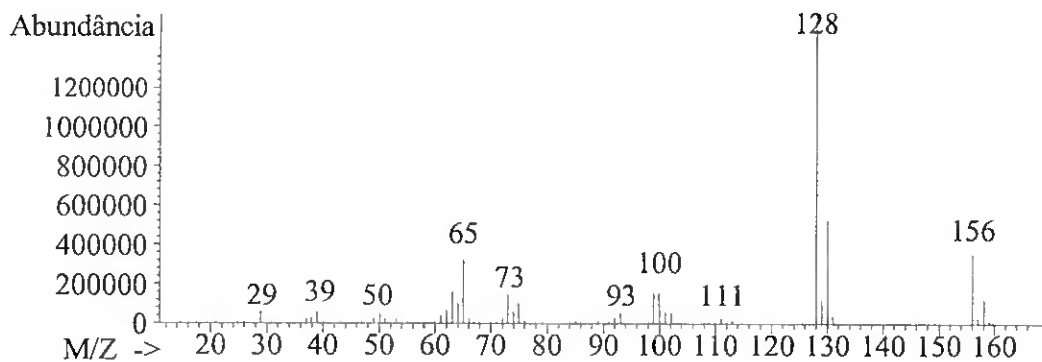


Figura AV.7MS: m/z = 156 a

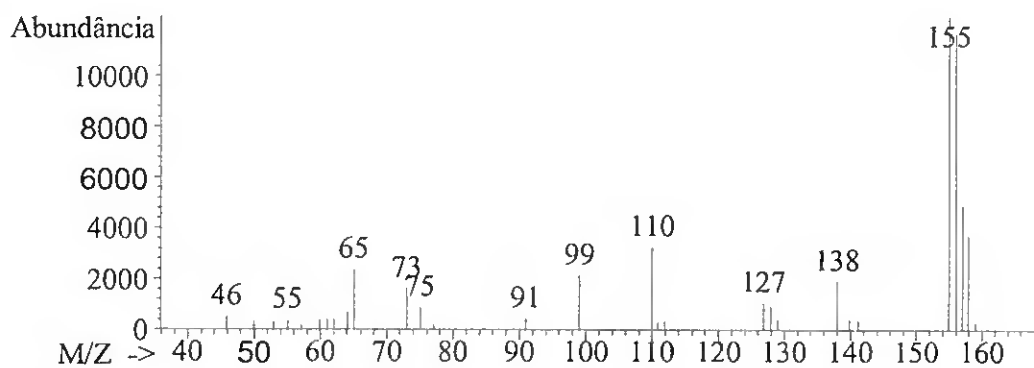


Figura AV.8MS: m/z = 156 b

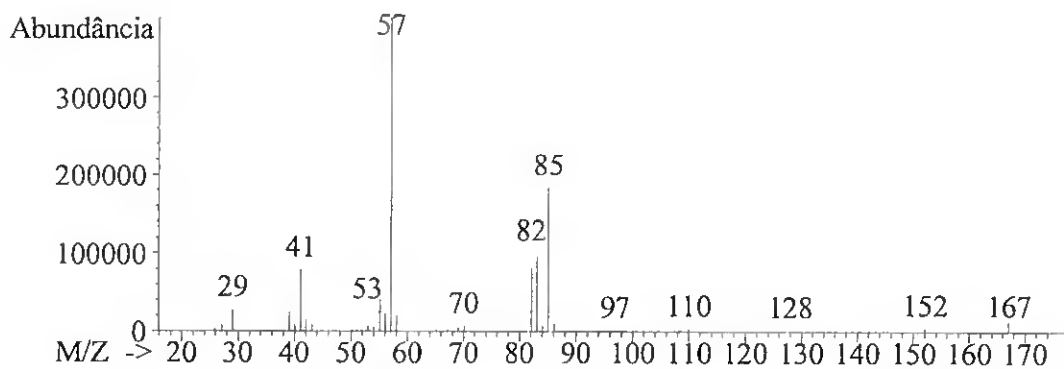


Figura AV.9MS: m/z = 167

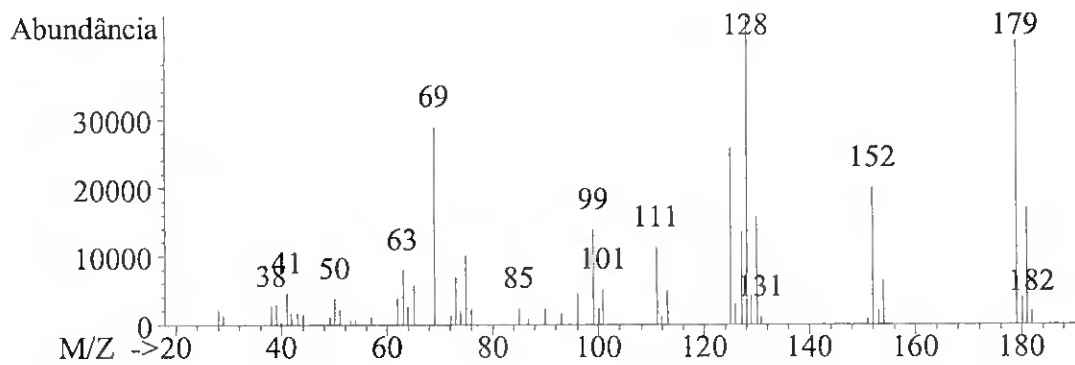


Figura AV.10MS: m/z = 179

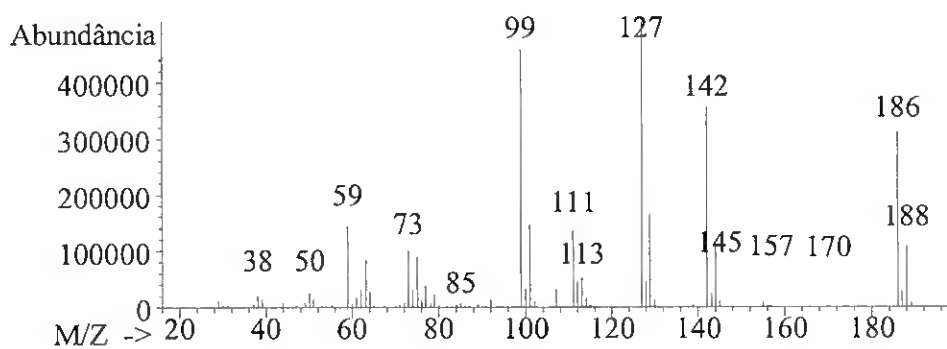


Figura AV.11MS: m/z = 186

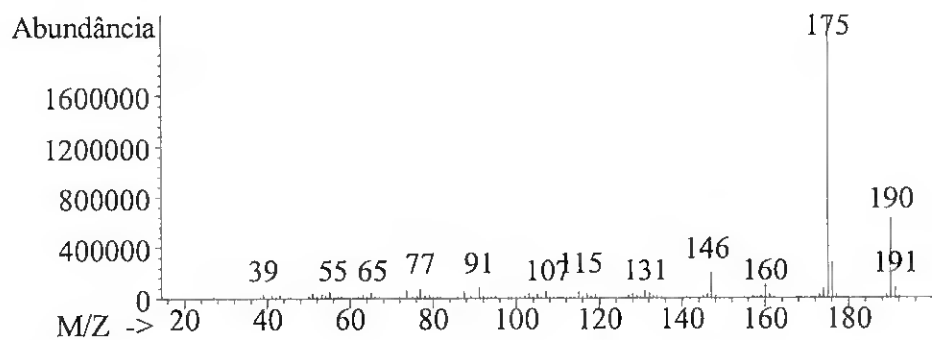


Figura AV.12MS: m/z = 190

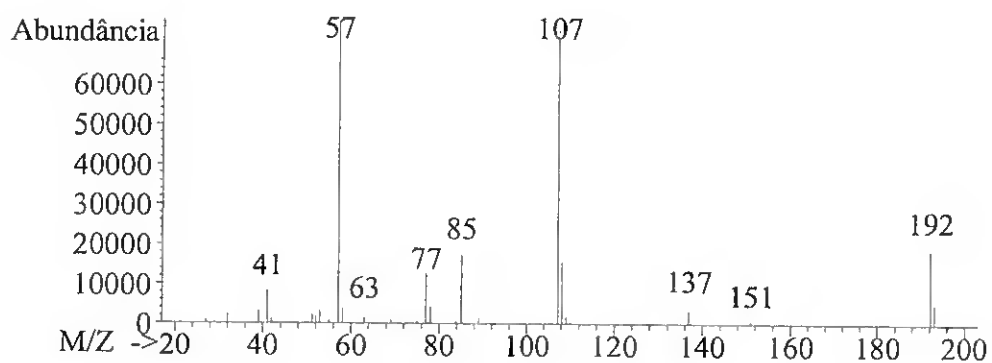


Figura AV.13MS: m/z = 192

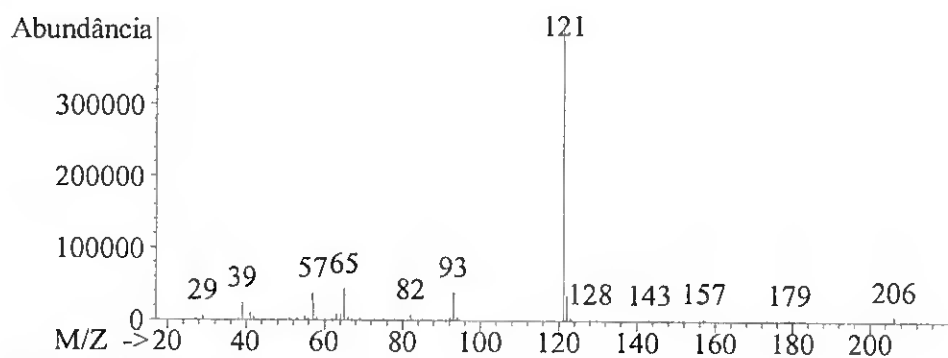


Figura AV.14MS: m/z = 206

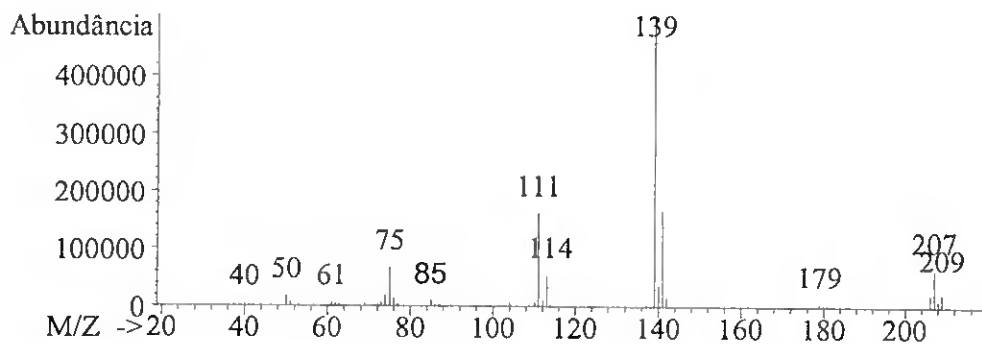


Figura AV.15MS: m/z = 207

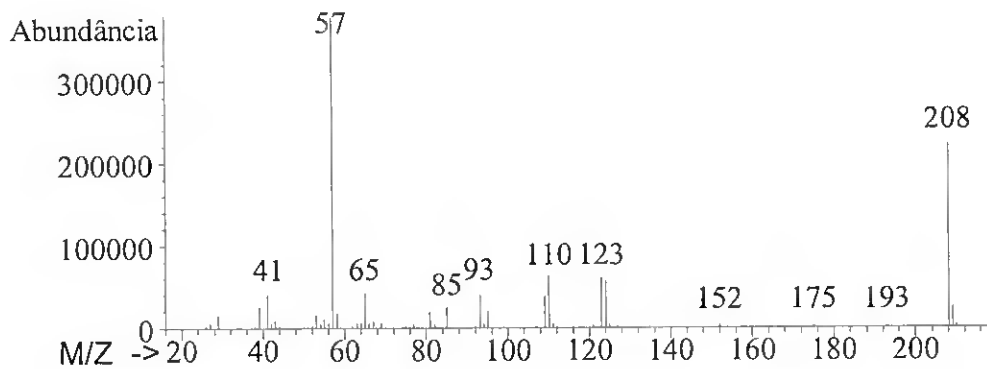


Figura AV.16MS: m/z = 208

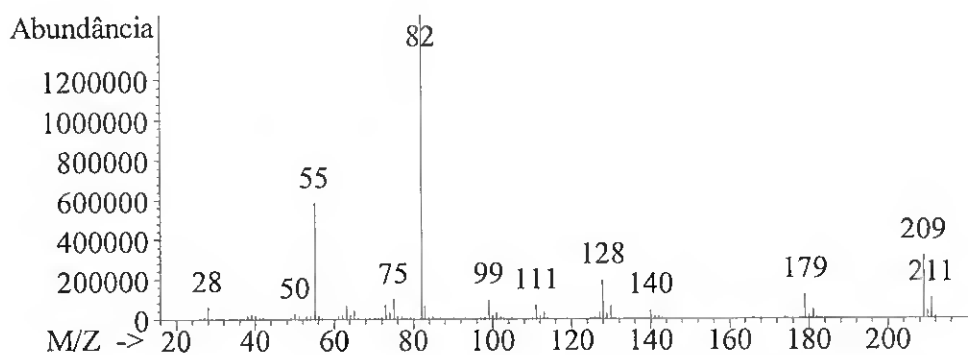


Figura AV.17MS: m/z = 209

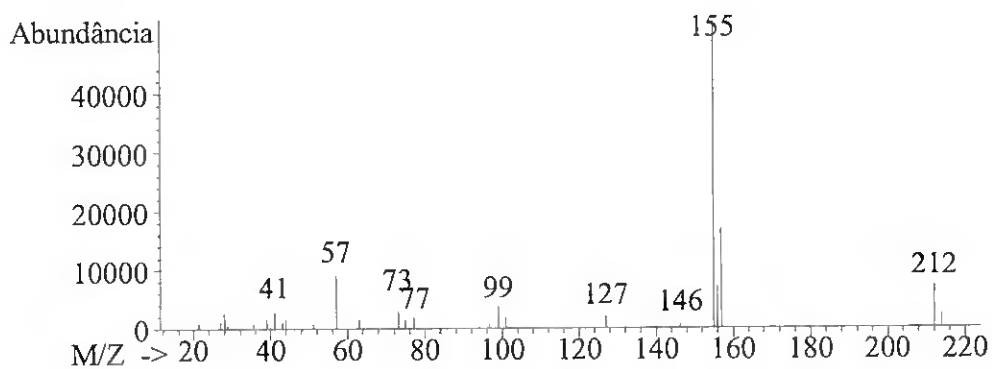


Figura AV.18MS: m/z = 212

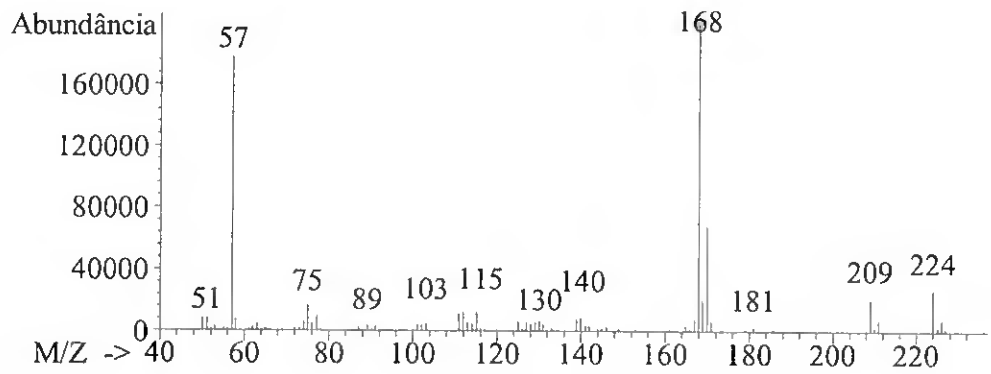


Figura AV.19MS: m/z = 224

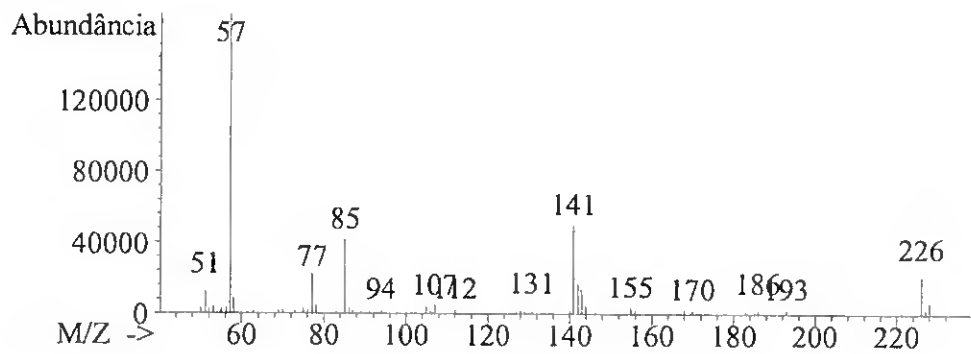


Figura AV.20MS: m/z = 226 a

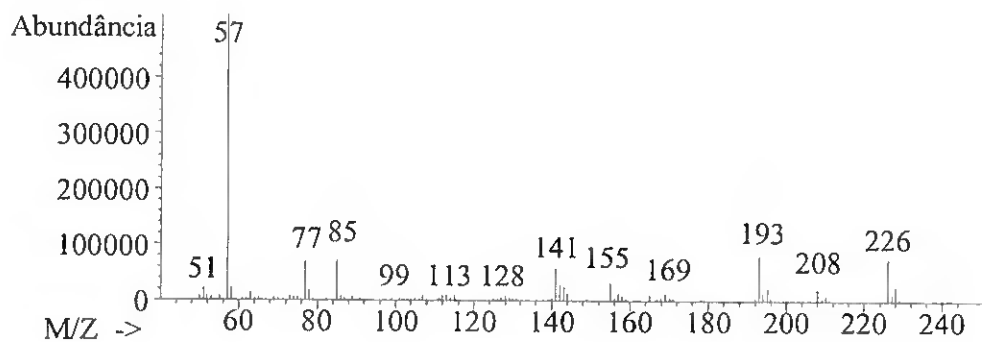


Figura AV.21MS: m/z = 226 b

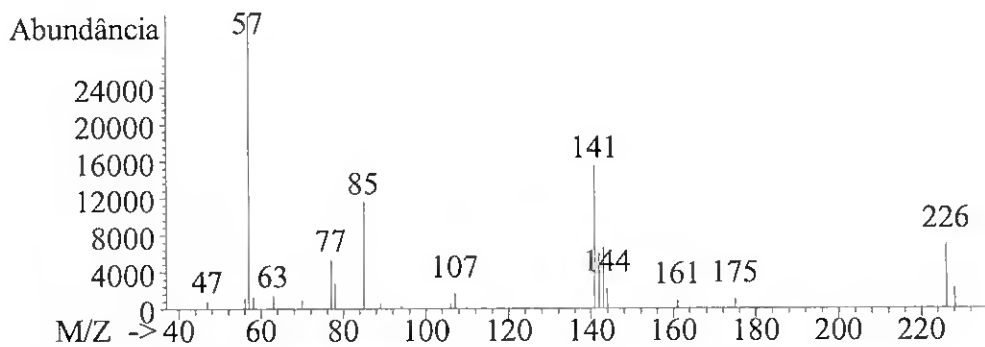


Figura AV.22MS: m/z = 226 c

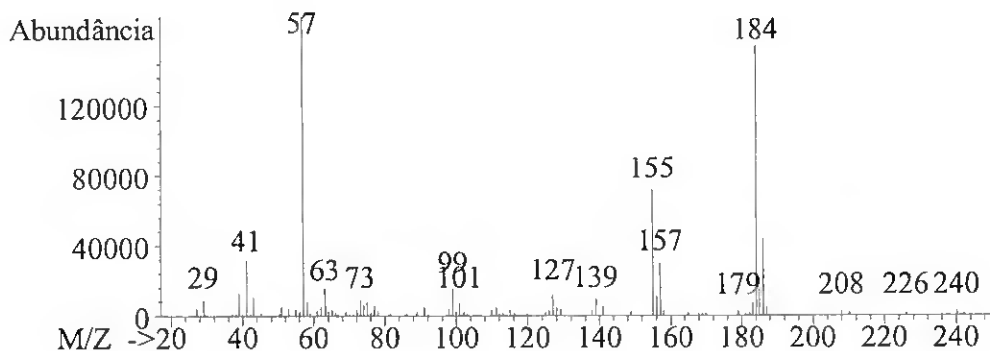


Figura AV.23MS: m/z = 240

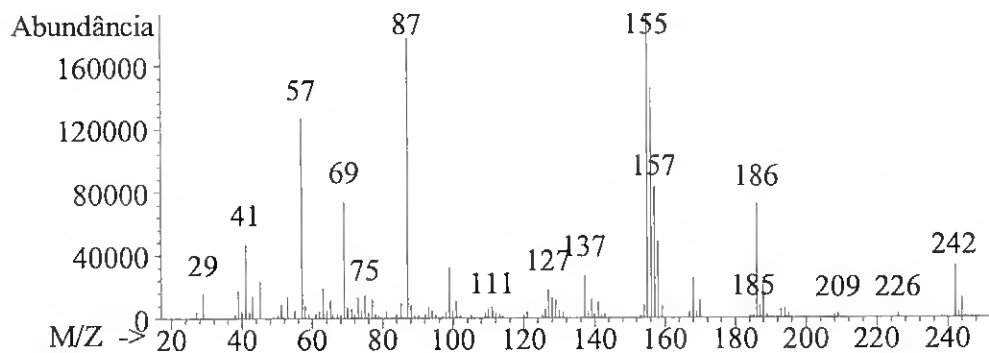


Figura AV.24MS: m/z = 242

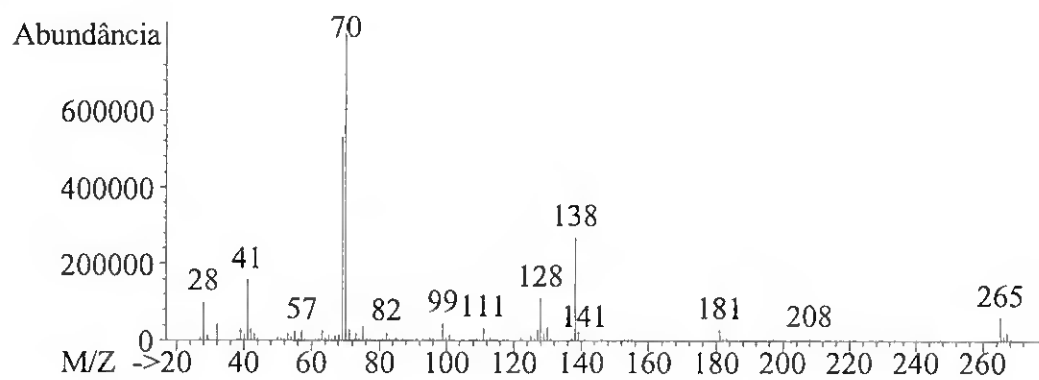


Figura AV.25MS: m/z = 265

ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL DOS FOTOPRODUTOS

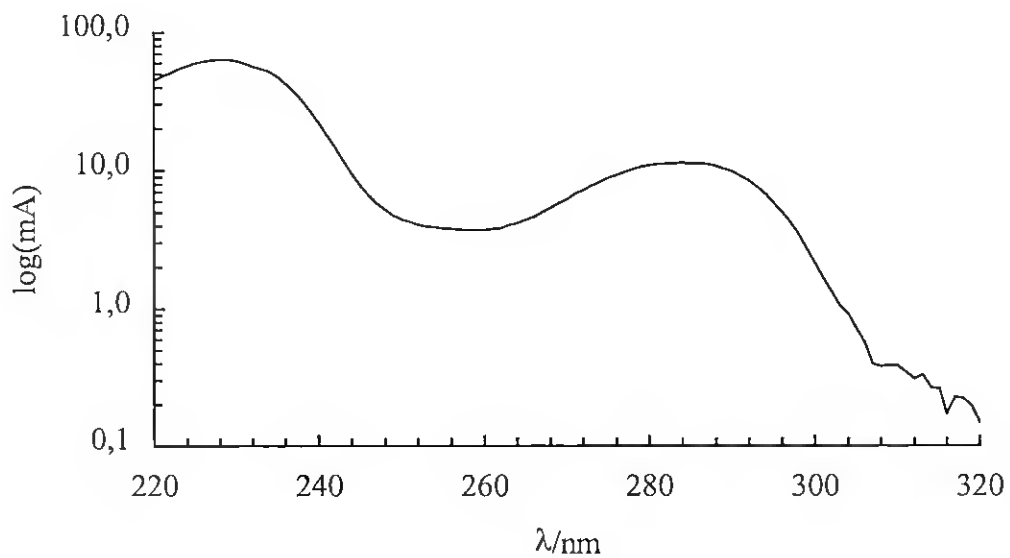


Figura AV.26UV: m/z = 128

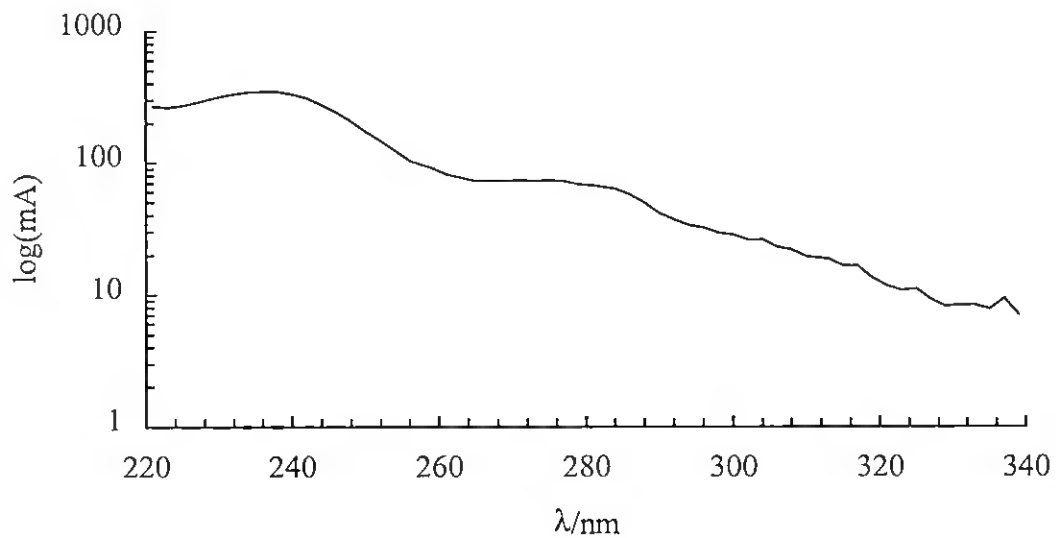


Figura AV.27UV: m/z = 192

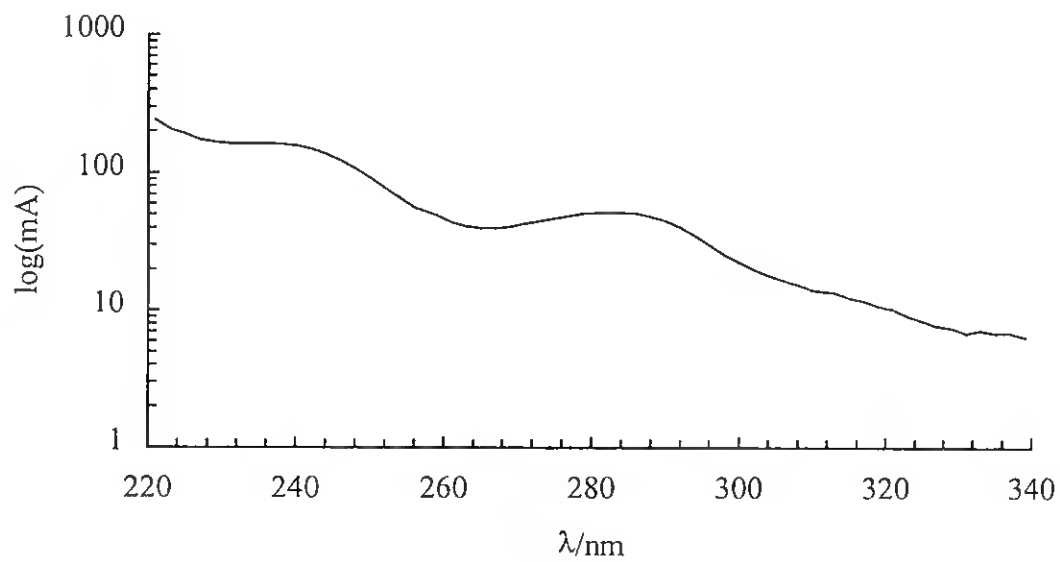


Figura AV.28UV: $m/z = 226$ a ou 226 c

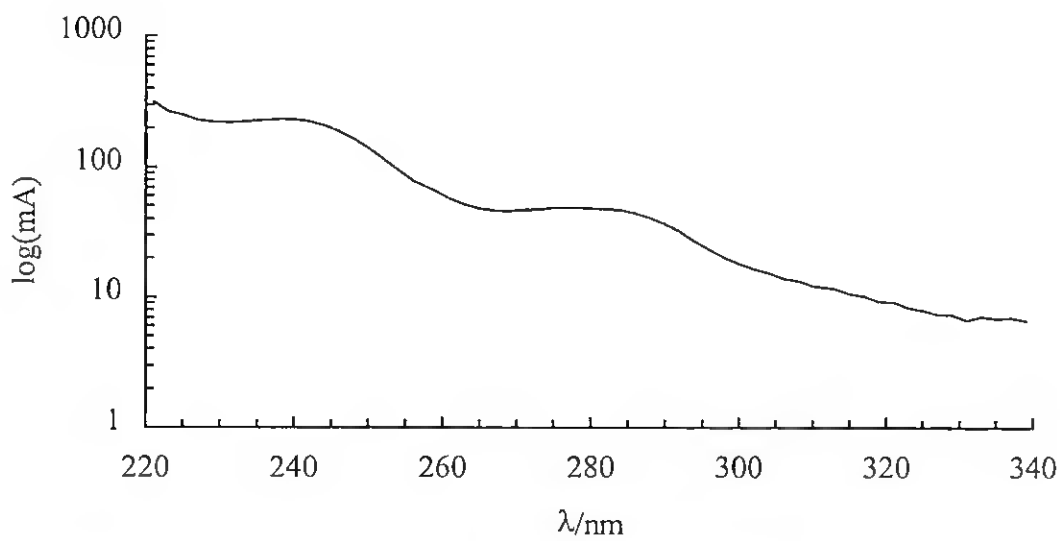


Figura AV.29UV: $m/z = 226$ a ou 226 c

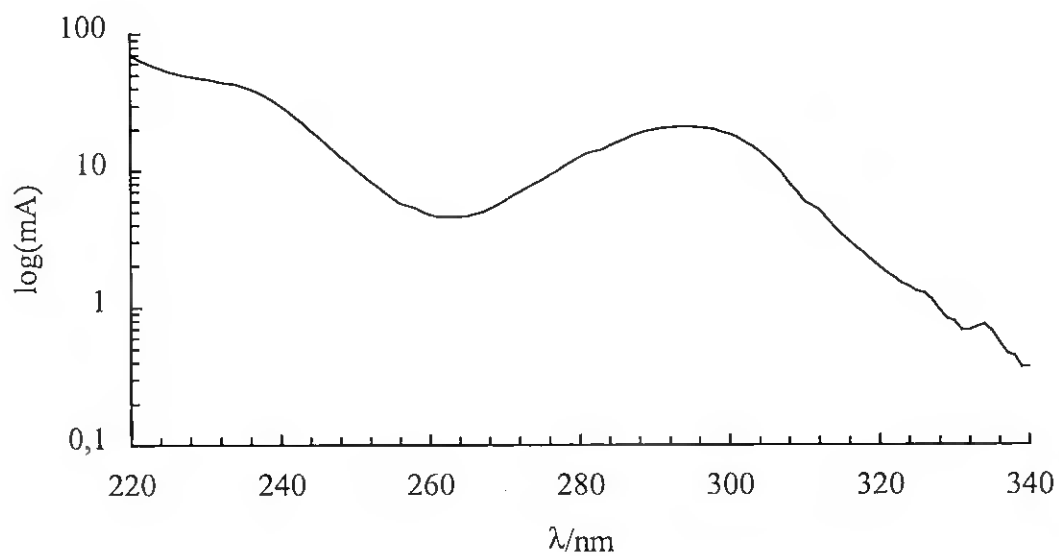


Figura AV.30UV: $m/z = 226 b$

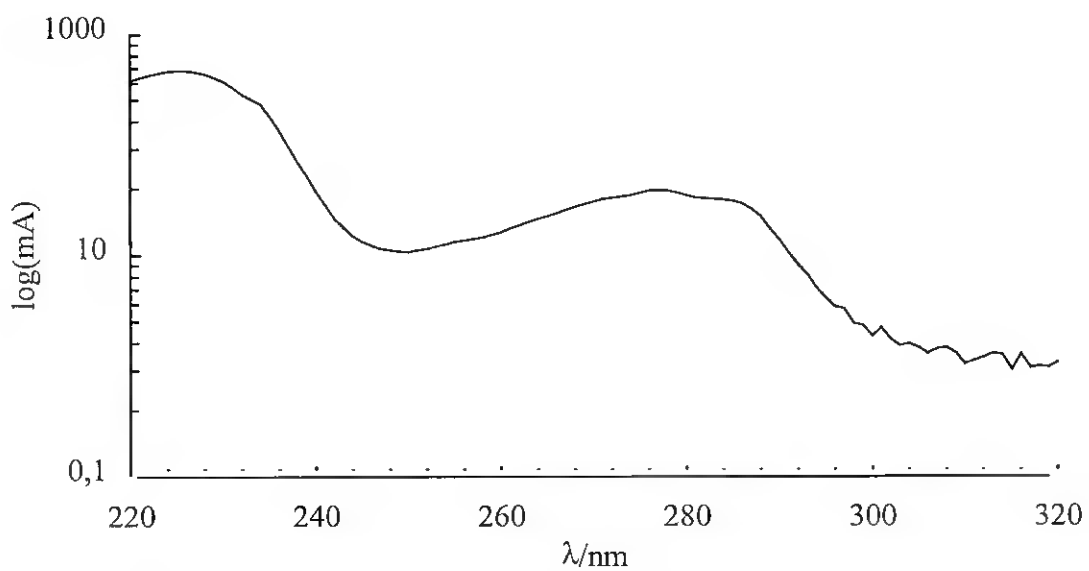


Figura AV.31UV: $m/z = 265$

BIBLIOGRAFIA

-
- [1] Wauchop, R.D.; Buttler, T.M.; Hornsby, A.G.; Beckers, P.W.; Burt, J.P., The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision-Making, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 123, 1, 1992.
- [2] Tomlin, C. Ed., "The Pesticide Manual, Incorporating the Agrochemicals Handbook", 10th ed., British Crop Protection Council Publ., Surrey, U.K., 1994.
- [3] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed., CRC Press, 3-17, (1995).
- [4] Lyman, W.J.; Reehl, W.F.; Rosenblatt, D.H., "Handbook of Chemical Property Estimation Methods", McGraw-Hill, New York, 1990.
- [5] Parler, H., "Mechanisms for the Behavior of Pesticides", em: "Chemistry of Plant Protection", Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [6] Cabras, P.; Garau, V.L.; Melis, M.; Pirisi, F.M.; Spanedda, L, *J. Agric. Food Chem.*, 41, 2431, 1993.
- [7] Northover, J.; Frank, R.; Brau, H.E., *J. Agric. Food Chem.*, 34, 525, 1986.
- [8] Archer, T.E.; Stokes, J.D.; Bringhurst, R.S., *J. Agric. Food Chem.*, 25, 536, 1977.
- [9] Westcott, N.D.; Reichle, R.A., *J. Agric. Food Chem.*, 41, 2153, 1993.
- [10] Iwata, Y.; O'Neal, J.R.; Barkley, J.H.; Dinoff, T.M.; Düs ch, M.E., *J. Agric. Food Chem.*, 31, 603, 1983.
- [11] Clavijo, M.P.; Medina, M.P.; Asensio, J.S.; Bernal, J.G., *J. Chromatogr. A*, 740, 1996.
- [12] Nigg, H.N.; Allen, J.C., *Environ. Sci. Technol.*, 13, 231, 1979.
- [13] Iwata, Y.; Knaak, J.B.; O'Neal, J.R.; Düs ch, M.E.; Pappas, J.L., *J. Agric. Food Chem.*, 31, 1131, 1983.
- [14] Hill, B.D.; Inaba, D.J.; Schaalje, G.B., *J. Agric. Food Chem.*, 40, 2493, 1992.
- [15] Willis, G.H.; McDowell, L.L.; Southwick, L.M.; Smith, S., *J. Environ. Qual.*, 14, 446, 1985.
- [16] Cole, L.M.; Casida, J.E.; Ruzo, L.O., *J. Agric. Food Chem.*, 30, 916, 1982.
- [17] Spear, R.C.; Pependorf, W.J.; Leffigwell, J.T.; Jenkins, D., *J. Agric. Food Chem.*, 23, 808, 1975.

-
- [18] Paterson, S.; Mackay, D.; Bacci, E.; Calamari, D., *Environ. Sci. Technol.*, 25, 866, 1991.
- [19] Ruzo, L.O.; Casida, J.E., *J. Agric. Food Chem.*, 27, 572, 1979.
- [20] Stamper, J.H.; Nigg, H.N.; Allen, J.C., *Environ. Sci. Technol.*, 11, 1402, 1979.
- [21] Bostanian, N.J.; Bélanger, A.; Boudreau, F.; Maillox, G., *J. Agric. Food Chem.*, 41, 292, 1993.
- [22] Nigg, H.N.; Albrigo, L.G.; Nordby, H.E.; Stamper, J.H., *J. Agric. Food Chem.*, 29, 750, 1981.
- [23] Nigg, H.N.; Stamper, J.H., *Chemosphere*, 9, 343, 1980.
- [24] Nash, R.G.; Beall, M.J.; Harris, W.G., *J. Agric. Food Chem.*, 25, 336, 1977.
- [25] Cabras, P.; Spanedda, L.; Cabitza, F.; Cubeddu, M.; Martini, M.G.; Brandolini, V., *J. Agric. Food Chem.*, 38, 879, 1990.
- [26] McCall, P.J.; Stafford, L.E.; Gavit, P.D., *J. Agric. Food Chem.*, 34, 229, 1986.
- [27] Valverde-García, A.; González-Pradas, E.; Aguilera-del real, *J. Agric. Food Chem.*, 41, 2319, 1993.
- [28] Sundaram, K.M.; Helson, B.V.; Payne, N.J., *J. Agric. Food Chem.*, 40, 2523, 1992.
- [29] Giles, D.K., *J. Agric. Food Chem.*, 40, 2510, 1992.
- [30] Gustafson, D.I.; Holden, L.R., *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1032, 1990.
- [31] Somasundaram, L.; Jayachandran, K.; Kruger, E.L.; Rache, K.D.; Moorman, T.B.; Dvorak, T.; Coats, J.R., *J. Agric. Food Chem.*, 41, 313, 1993.
- [32] Szeto, S.Y.; Price, P.M., *J. Agric. Food Chem.*, 39, 1679, 1991.
- [33] Stephenson, G.R.; Solomon, K.R.; Bowhey, C.S.; Liber, K., *J. Agric. Food Chem.*, 38, 584, 1990.
- [34] Lee, P.W., *J. Agric. Food Chem.*, 33, 993, 1985.
- [35] Harter, R.D., *Soil Sci.*, 147, 97, 1989.
- [36] Hill, B.D.; Schaalje, G.B., *J. Agric. Food Chem.*, 33, 1001, 1985.
- [37] Walker, A., *Pestic. Sci.*, 7, 50, 1976.

-
- [38] Smith, C.A.; Iwata, Y.; Gunther, F.A., *J. Agric. Food Chem.*, 26, 959, 1978.
- [39] Kempson-Jones, G.F.; Hance, R.J., *Pestic. Sci.*, 10, 449, 1979.
- [40] Brower, D.H.; Vreede, J.A.; Ravensberg, J.C.; Engel, R.; Van-Hammen, J.J., *Chemosphere*, 24, 1157, 1992.
- [41] Bidleman, T.F., *Environ. Sci. Technol.*, 22, 361, 1988.
- [42] Pankow, J.F., *Atmos. Environ.*, 22, 1405, 1988.
- [43] Van-Vaeck, L.; Van-Cawenberghe, K.; Janssens, J., *Atmos. Environ.*, 18, 417, 1984.
- [44] Fernandes, A.M., *Revista Agronómica*, 49, 1, 1966.
- [45] Da Silva, J.P.; Da Silva, A.M., *Toxicol. Environ. Chem.*, 66, 229, 1998.
- [46] Spencer, W.F.; Farmer, W.J.; Cliath, M.M., *Res. Rev.*, 49, 1, 1973.
- [47] Kilzer, L.; Scheunert, I.; Geyer, H.; Klein, W.; Korte, F., *Chemosphere*, 8, 751, 1979.
- [48] Jury, W.A.; Winer, A.M.; Spencer, W.F.; Focht, D.D., *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 99, 119, 1987.
- [49] Scheunert, I., "Physical and Physico-Chemical Processes Governing the Residual Behavior of pesticides in Terrestrial Ecosystems", em: *Chemistry of Plant Protection*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-20, 1992.
- [50] Da Silva, J.P.; Da Silva, A.M., *Proceedings of the International Conference on Environmental Pollution*, 2^o vol., 533, Barcelona 1993.
- [51] Plimmer, J.R., "Dissipation of Pesticides in the Environment", em: "Fate of Pesticides and Chemicals in the Environment", J.L.Schnoor Ed., Wiley-Interscience Series of Texts and Monographs in Environmental Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., 79-89, 1992.
- [52] Singh, N.C.; Dasgupta, T.P.; Roberts, E.V.; Mansingh, A., *J. Agric. Food Chem.*, 39, 575, 1991.
- [53] Harper, L.A.; McDowell, L.L.; Willis, G.H.; Smith, S.; Southwick, L.M., *Agron. J.*, 75, 295, 1983.
- [54] Dörfler, U.; Adler-Köler, R.; Schneider, P.; Schneurt, I.; Korte, F., *Chemosphere*, 23, 485, 1991.

-
- [55] Riederer, M., *Environ. Sci. Technol.*, 24, 829, 1990.
- [56] Sleicher, C.A.; Hocraft, J., *Environ. Sci. Technol.*, 18, 514, 1984.
- [57] Nash, R.G.; Hill, B.D., "Modeling Pesticide Volatilization and Soil decline Under Controlled Conditions", em: "Long Range Transport of Pesticides", Editado por D.A. Kurtz, Lewis Publishers, 1990.
- [58] Grover, R.; Smith, A.E.; Shewqchuk, S.R.; Cessna, A.J.; Hunter, J.H., *J. Environ. Qual.*, 17, 543, 1998.
- [59] Phillips, F.T., *Pestic. Sci.*, 2, 255, 1971.
- [60] Jury, W.A.; Grover, R.; Spencer, W.F.; Farmer, W.J., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 445, 1980.
- [61] Jury, W.A.; Spencer, W.F.; Farmer, W.J., *J. Environ. Qual.*, 12, 558, 1983.
- [62] Jury, W.A.; Spencer, W.F.; Farmer, W.J., *J. Environ. Qual.*, 13, 567, 1984.
- [63] Jury, W.A.; Spencer, W.F.; Farmer, W.J., *J. Environ. Qual.*, 13, 573, 1984.
- [64] Jury, W.A.; Spencer, W.F.; Farmer, W.J., *J. Environ. Qual.*, 13, 580, 1984.
- [65] Nash, R.G., *J. Agric. Food Chem.*, 31, 210, 1983.
- [66] Willis, G.H.; McDowell, L.L.; Harper, L.A.; Southwick, L.M.; Smith, S., *J. Environ. Qual.*, 12, 80, 1983.
- [67] Sparks, L.E., "Computer Model for the Analysis of Indoor Air Pollutant Sources on Individual Exposures. Exposure Version 2, EPA Report EPA-600/8-91-013, U.S.EPA, Research Triangle Park, NC.
- [68] Bukowsky, J.A.; Mayer, L.W., *Environ. Sci. Technol.*, 29, 673, 1995.
- [69] Spencer, W.F.; Cliath, M.M., *Res. Rev.*, 85, 57, 1983.
- [70] Glasstone, S., "Tratado de Química Física", 2ª ed., Aguilar S.A. edições, 1976.
- [71] Murray, J. J.; Pottie, R. F.; Pupp, C., *Can. J. Chem.*, 52, 557, 1974.
- [72] Kelley, J. J.; Rice, F. O., *J. Phys. Chem.*, 68, 3794, 1964.
- [73] Edwards, D.R.; Macknick, A. B.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20, 280, 1981.
- [74] Rothman, A. M., *J. Agric. Food Chem.*, 28, 1225, 1980.
- [75] Delle Site, a., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 157, 1997.
- [76] Williams, E. F., *Ind. Eng. Chem.*, 43, 950, 1951.

-
- [77] Dickinson, W., *Trans. Faraday Soc.*, 52, 31, 1956.
- [78] Spencer, W. F.; Cliath, M. M., *J. Agric. Food Chem.*, 20, 645, 1972.
- [79] Spencer, W.F.; Shoup, T.D.; Cliath, M.M.; Farmer, W.F.; Haque, R., *J. Agric. Food Chem.*, 27, 273, 1979.
- [80] Farmer, W. J.; Yang, M.S.; Letey, J.; Spencer, W.F., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 676, 1980.
- [81] Westcott, J. W.; Simon, C. G.; Bidleman, T. F., *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1375, 1981.
- [82] Kuo, H.-W.; Wang, J.-D.; Lin, J.-M., *Chemosphere*, 25, 1679, 1992.
- [83] Liu, K; Dickhut, R.M.; *Chemosphere*, 29, 581, 1994.
- [84] Friedrich, K.; Stambach, K., *J. Chromatography*, 16, 22, 1964.
- [85] Eggertsen, F.T.; Seibert, E.E.; Stross, S.H., *Anal. Chem.*, 41, 1175, 1969.
- [86] Sinke, G.C., *J. Chem. Thermodynamics.*, 6, 311, 1974.
- [87] Macknick, A.B.; Prausnitz, J.M., *J. Chem. Eng. Data*, 24, 175, 1979.
- [88] Wasik, S.P.; Miller, M.M.; Tewary, Y.B.; May, W.E.; Sonnefeld, W.J.; De Voe, H.; Zoller, W.H., *Res. Rev.*, 85, 29, 1983.
- [89] Sonnefeld, W.J.; Zoller, W.H.; May, W.E., *Anal. Chem.*, 55, 275, 1983.
- [90] Skenc, W.G.; Krzymien, M.E., *J. Chem. Eng. Data*, 40, 394, 1995.
- [91] Wania, F.; Shiu, W.Y.; Mackay, D., *J. Chem. Eng. Data*, 39, 572, 1994.
- [92] Turner, B.C.; Glotfelty, D.E., *Anal. Chem.*, 49, 7, 1977.
- [93] Moore, J.W. e Moore, E.A., "Environmental Chemistry", Academic Press Inc., New York, 1976.
- [94] Ho, W., *Surface Sci.*, 299/300, 996, 1994.
- [95] Ferreira, L.F.; Netto-Ferreira, J.C.; Oliveira, A.S.; Costa, S.M., *Química*, 60, 2, 1996.
- [96] Kessler, R.W.; Wilkinson, F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77, 309, 1981.
- [97] Kessler, R.W.; Oelkrug, D.; Wilkinson, F., *Appl. Spectr.*, 36, 673, 1982.
- [98] Wilkinson, F.; Willsher, C.J., *Appl. Spectr.*, 38, 897, 1984.
- [99] Wilkinson, F.; Willsher, C.J., *Chem. Phys. Lett.*, 104, 272, 1984.

-
- [100] Wilkinson, F.; Willsher, C.J., *J. Lumin.*, 33, 187, 1985.
- [101] Wilkinson, F.; Willsher, C.J., *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 142, 1985.
- [102] Pouliquen, J.; Fichou, D.; Valat, P.; Kossanyi, J.; Wilkinson, F.; Willsher, C.J., *J. Photochem.*, 35, 381, 1986.
- [103] Wilkinson, F.; Willsher, C.J.; Uhl, S.; Honnen, W.; Oelkrug, D., *J. Photochem.*, 33, 273, 1986.
- [104] Wilkinson, F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 82, 2073, 1986.
- [105] Wilkinson, F.; Willsher; Leicester, P.A.; Barr, J.R.; Smith, M.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1216, 1986.
- [106] Oelkrug, D.; Honnen, W.; Wilkinson, F.; Willsher, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 83, 2081, 1987.
- [107] Ferreira, L.F.; Garcia, A.R.; Freixo, M.R.; Costa, S.M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89, 1937, 1993.
- [108] Lednev, I.K.; Mathivanan, N.; Jonhston, L.J., *J. Phys. Chem.*, 98, 11444, 1994.
- [109] Levin, P.P.; Costa, S.M.; Ferreira, L.F., *J. Phys. Chem.*, 100, 15171, 1996.
- [110] Wilkinson, F.; Worrall, D.R.; Williams, S.L., *J. Phys. Chem.*, 99, 6689, 1995.
- [111] Wilkinson, F.; Worrall, D.R.; Ferreira, L.F., *Spectrochimica Acta*, 48A, 135, 1992.
- [112] Ferreira, L.F.; Freixo, M.R.; Garcia, A.R., Wilkinson, F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88, 15, 1992.
- [113] Levin, P.P.; Ferreira, L.F.; Costa, S.M., *Langmuir*, 9, 1001, 1993.
- [114] Ferreira, L.F.; Netto-Ferreira, J.C.; Khemlinskii, I.V.; Garcia, A.R.; Costa, S.M., *Langmuir*, 11, 231, 1995.
- [115] Netto-Ferreira, J.C.; Ferreira, L.F.; Costa, S.M., *Química Nova*, 19, 230, 1996.
- [116] Oliveira, A.S.; Ferreira, L.F.; Worrall, D.R.; Wilkinson, F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 4809, 1996.
- [117] Boch, R.; Bohne, C.; Scaiano, J.C., *J. Org. Chem.*, 61, 1423, 1996.

-
- [118] Ramamurthy, V., "Photochemistry in Organized and Constrained Media", VCH Publishers, 1991.
- [119] Ramamurthy, V.; Venkatesan, K., *Chem. Rev.*, 87, 433, 1987.
- [120] Cohen, M.D.; Schmidt, G.M., *J. Chem. Soc.*, 1996, 1964.
- [121] Cohen, M.D.; Schmidt, G.M.; Sonntag, F.I., *J. Chem. Soc.*, 2000, 1964.
- [122] Schmidt, G.M., *J. Chem. Soc.*, 2014, 1964.
- [123] Evans, S.; Omkaram, N.; Scheffer, J.R.; Trotter, J., *Tetrahedron Lett.*, 26, 5903, 1985.
- [124] Evans, S.; Omkaram, N.; Scheffer, J.R.; Trotter, J., *Tetrahedron Lett.*, 27, 1419, 1986.
- [125] Zimmerman, H.E.; Zhu, Z., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 9757, 1994.
- [126] Ariel, S.; Askari, S.; Scheffer, J.R.; Trotter, J.; Walsh, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5726, 1984.
- [127] Liang, Y.-L.; Fang, J.-M.; Chow, T.; Ho, T.-I.; Lee, C.-R.; Wang, Y., *J. Org. Chem.*, 59, 5742, 1994.
- [128] Ito, Y.; Asaoka, S.; Saito, I.; Ohba, S., *Tetrahedron Lett.*, 35, 8193, 1994.
- [129] Zimmerman, H.E.; Zhu, Z., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5245, 1995.
- [130] Avey, A.A.; Hill, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 273, 1996.
- [131] Gudmundsdottir, A.D.; Lewis, T.J.; Randall, L.H.; Scheffer, J.R.; Retting, S.J.; Trotter, J.; Wu, C.-H., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 6167, 1996.
- [132] Fu, T.Y.; Scheffer, J.R.; Trotter, J., *Tetrahedron Lett.*, 37, 2125, 1996.
- Kinbara, K.; Takezaki, H.; Kai, A.; Saiogo, K., *Chem. Lett.*, 217, 1996.
- [133] Leibovitch, M.; Olovsson, G.; Scheffer, J.R.; Trotter, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1462, 1997.
- [134] Simmons, E.L., *J. Phys. Chem.*, 75, 588, 1971.
- [135] Oelkrug, D.; Flemming, W.; Füllemann, R.; Günter, R.; Honnen, W.; Krabichler, G.; Schäfer, M.; Uhl, S., *Pure Appl. Chem.*, 58, 1207, 1986.
- [136] Ito, Y.; Matsuura, T., *Tetrahedron Lett.*, 29, 3087, 1988.
- [137] Ito, Y.; Matsuura, T., *Tetrahedron Lett.*, 29, 3091, 1988.
- [138] Ito, Y.; Matsuura, T., *J. Photochem. Photob. A*, 50, 141, 1989.
-

-
- [139] Gade, R., *Z. Phys. Chem.*, 189, 99, 1995.
- [140] Gao, M.; Hill, R.H., *J. Photochem. Photob. A*, 97, 73, 1996.
- [141] Lemaire, J.; Campbell, I.; Hulpke, H.; Guth, J.A.; Merz, W.; Philip, J.; Waldow, C., *Chemosphere*, 11, 119, 1982.
- [142] Parlar, H., "The Role of Photolysis in the Fate of Pesticides", em: "Environmental Fate of pesticides", Editado por D.H. Hutson e T.R. Roberts, Jonh wiley and Sons Ltd, 1990.
- [143] Samsonov, Y.N.; Makarov, V.I., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 56, 903, 1996.
- [144] Takahashi, N.; Mikami, N.; Yamada, H.; Miyamoto, J.; *Pestic. Sci.*, 16, 119, 1985.
- [145] Bentson, K.P.; Norris, L.A., *J. Agric. Food Chem.*, 39, 622, 1991.
- [146] Liang, T.T.; Lichtenstein, E.P., *J. Agric. Food Chem.*, 24, 1205, 1976.
- [147] Freiberg, M.B.; Crosby, D.G., *J. Agric. Food Chem.*, 34, 92, 1986.
- [148] Klehr, M.; Iwan, J.; Reimann, J., *Pestic. Sci.*, 14, 359, 1983.
- [149] Schwack, W., *J. Agric. Food Chem.*, 36, 645, 1988.
- [150] Benson, W.R., *J. Agric. Food Chem.*, 19, 66, 1971.
- [151] Katagi, T., *J. Agric. Food Chem.*, 39, 1351, 1991.
- [152] Kieatiwong, S.; Nguyen, L.V.; Hebert, V.R.; Hackett, M.; Miller, G.C.; Miille, M.J.; Mitzel, R., *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1575, 1990.
- [153] Dougherty, E.J.; McPeters, A.L.; Overcash, M.R., *Chemosphere*, 23, 589, 1991.
- [154] Burkhard, N.; Guth, J.A., *Pestic. Sci.*, 10, 313, 1979.
- [155] Anderegg, B.; Lichtenstein, E.P., *J. Agric. Food Chem.*, 32, 610, 1984.
- [156] Pirisi, F.M.; Cabras, P.; Garau, V.L.; Melis, M.; Secchi, E., *J. Agric. Food Chem.*, 44, 2417, 1996.
- [157] Gohre, K.; Miller, G.C., *J. Agric. Food Chem.*, 34, 709, 1986.
- [158] Miller, G.C.; Zeep, R.G., *Res. Rev.*, 85, 89, 1983.
- [159] Chukwubede, A.; March, R.B.; Othman, M.; Fukuto, T.R., *J. Agric. Food Chem.*, 37, 539, 1989.

-
- [160] Katagi, T., *J. Agric. Food Chem.*, 40, 1269, 1992.
- [161] Allmaier, G.; Schmid, E.R., *J. Agric. Food Chem.*, 33, 90, 1985.
- [162] McCrady, J.K.; Maggard, S.P., *Environ. Sci. Technol.*, 27, 343, 1993.
- [163] Turro, N.J., "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin: London, 1978.
- [164] Gilbert, A., Baggott, J., *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Pub., Oxford, 1991.
- [165] Lees, A.J., *Anal. Chem.*, 68, 226, 1996.
- [166] Zeep, R.G.; Cline, D.M., *Environ. Sci. Technol.*, 11, 359, 1977.
- [167] De Schryver, F.C.; Boens, N.; Put, J., *Adv. Photochem.*, 10, 359, 1977.
- [168] Speiser, S., *Chem. Rev.*, 96, 1953, 1996.
- [169] Morrison, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 932, 1965.
- [170] Carlson, G.L.; Quina, F.H.; Zarnegar, B.M.; Whitten, D.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 347, 1975.
- [171] Morrison, H.; Pallmer, M.; Loeschen, R.; Pandey, B.; Muthuramu, K; Maxwell, B.; *J. Org. Chem.*, 51, 4676, 1986.
- [172] Jiang, S.A.; Xiao, C.; Morrison, H., *J. Org. Chem.*, 61, 7045, 1996.
- [173] Hirayama, F., *J. Chem. Phys.*, 42, 3163, 1965.
- [174] Hui, M.-H.; Ware, W.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4718, 1976.
- [175] Kawakami, J.; Iwamura, M., *J. Phys. Org. Chem.*, 7, 31, 1994.
- [176] Bowen, E.J.; Livingston, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 6300, 1954.
- [177] Zimmerman, H.E.; Goldman, T.D.; Hirzel, T.K.; Schmidt, S.P.; *J. Org. Chem.*, 45, 3933, 1980.
- [178] Getz, D.; Ron, A.; Rubin, M.B.; Speiser, S., *J. Phys. Chem.*, 84, 768, 1980.
- [179] Levy, S.T.; Rubin, M.B.; Speiser, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10747, 1992.
- [180] Ruzo, L.O.; Casida, J.E., *J. Agric. Food Chem.*, 33, 272, 1985.
- [181] Leifer, A., "The Kinetics of Environmental Aquatic Photochemistry", ACS Professional Reference Book, U.S.A., 1988.
- [182] Zafiriou, O.C.; Jousot-Dubien, J.; Zeep, R.G.; Zika, R.G., *Environ. Sci. Technol.*, 18, 359A, 1984.

-
- [183] Zeep, R.G.; Schlotzhauer, P.F.; Sink, R.M., *Environ. Sci. Technol.*, 19, 74, 1985.
- [184] Simmons, M.S.; Zeep, R.G., *Wat. Res.*, 20, 899, 1986.
- [185] Cooper, W.J.; Zika, R.G., *Science*, 20, 711, 1983.
- [186] Zeep, R.G.; Baughman, G.L.; Schlotzhauer, P.F., *Chemosphere*, 10, 119, 1981.
- [187] Friesen, K.J.; Muir, D.C.; Webster, G.R., *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1739, 1990.
- [188] Cooper, W.J.; Zika, R.G.; Petasne, R.G.; Plane, J.M., *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1156, 1988.
- [189] Bachman, J.; Patterson, H.H., *Environ. Sci. Technol.*, 33, 874, 1999.
- [190] Weber, G., *Nature*, 180, 1409, 1957.
- [191] Schnepf O.; Levy, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 172, 1961.
- [192] Lamola, A.A.; Leermakers, P.A.; byers, G.W.; Hammond, G.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2322, 1965.
- [193] Rauh, R.D.; Evans, T.R.; Leermakers, P.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6897, 1968.
- [194] Tyer, N.W.; Becker, R.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1295, 1970
- [195] Weinreb, A.; Werner, A., *Chem. Phys. Lett.*, 3, 231, 1969.
- [196] Zimmerman, H.E.; McKelvey, R.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3638, 1971.
- [197] Nairn, J.A.; Braun, C.L.; Caluwe, P.; Szwarc, M., *Chem. Phys. Lett.*, 54, 469, 1978.
- [198] Speiser, S.; Katrarro, R.; Welner, S.; Rubin, M., *Chem. Phys. Lett.*, 61, 199, 1979.
- [199] Bourson, J.; Mugnier, J.; Valeur, B., *Chem. Phys. Lett.*, 92, 430, 1982.
- [200] Speiser, S.; Katriel, J., *Chem. Phys. Lett.*, 102, 88, 1983.
- [201] Speiser, S., *J. Photochem.*, 22, 195, 1983.
- [202] De Schryver, F.C.; Collart, P.; Vandendriessche, J.; Goedeweck, R.; Swinnen, A.; Auweraer, V.; *Acc. Chem. Res.*, 20, 159, 1987.

-
- [203] Hermant, R.M.; Bakker, N.A.; Scherer, T.; Krijnen, B.; Verhoeven, J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1214, 1990.
- [204] Scholes, G.D.; Ghiggino, K.P.; Oliver, A.M.; Paddon-Row, M.N., *J. Phys. Chem.*, 97, 11871, 1993.
- [205] Schael, F.; Rubin, M.B.; Speiser, S., *J. Photochem. Photob. A*, 115, 99, 1998.
- [206] Rosenblum, G.; Speiser, S., *J. Photochem. Photob. A*, 112, 117, 1998.
- [207] Wu, Z.-Z.; Nash, J.; Morrison, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 6640, 1992.
- [208] Wu, Z.-Z.; Nash, J.; Morrison, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 4119, 1992.
- [209] Breen D.E.; Keller, R.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1935, 1968.
- [210] Keller, R.A.; Dolby, L.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1293, 1969.
- [211] Scaiano, J.C.; Perkins, M.J.; Sheppard, J.W.; Platz, M.S.; Barcus, R.L., *J. Photochem.*, 21,137, 1983.
- [212] Netto-Ferreira, J.C.; Leigh, W.J.; Scaiano, J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 2617, 1985.
- [213] Scaiano, J.C.; Netto-Ferreira, J.C., *J. Photochem.*, 32, 253, 1986.
- [214] Speiser, S.; Hassoon, S.; Rubin, M.B., *J. Phys. Chem.*, 90, 5085, 1986.
- [215] Netto-Ferreira, J.C.; Scaiano, J.C., *Tetrahedron Lett.*, 30, 443, 1989.
- [216] Netto-Ferreira, J.C.; Avellar, I.G.; Scaiano, J.C., *J. Org. Chem.*, 55, 89, 1990.
- [217] Ren, Y.; Wang, Z.; Zhu, H.; Weininger, S.J.; McGimbsey, W.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 4367, 1995.
- [218] Tung, C.-H.; Zhang, L.-P.; Li, Y.; Cao, H.; Tanimoto, Y., *J. Phys. Chem.*, 100, 4480, 1996.
- [219] Tung, C.-H.; Zhang, L.-P.; Li, Y.; Cao, H.; Tanimoto, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 5348, 1997.
- [220] Fossum, R.D.; Fox, M.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1197, 1977.
- [221] Moorthy, J.N.; Monahan, S.L.; Sunoj, R.B.; Chandrasekhar, J.; Bohne, C., *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 3093, 1999.
- [222] Morrison, H.; Peiffer, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3428, 1968.

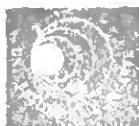
-
- [223] Nakagawa, C.S.; Sigal, P., *J. Chem. Phys.*, 53, 2993, 1970.
- [224] Nakagawa, C.S.; Sigal, P., *J. Chem. Phys.*, 53, 3278, 1970.
- [225] Ferree, W.; Grutzner, J.B.; Morrison, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3502, 1971.
- [226] Kurowsky, S.R.; Morrison, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 507, 1972.
- [227] Sauers, R.R.; Paolis, A.M., *J. Org. Chem.*, 38, 639, 1973.
- [228] Schaffner, K.; Jeger, O., *Tetrahedron*, 30, 1891, 1974.
- [229] Morrison, H.; *Acc. Chem. Res.*, 12, 383, 1979.
- [230] Morrison, H.; Miller, A.; Bigot, B., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 2398, 1983.
- [231] Maeda, Y.; Okada, T.; Mataga, N., *J. Phys. Chem.*, 88, 2714, 1984.
- [232] Zhu, Y.; Schuster, G.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 2129, 1993.
- [233] Agyin, J.K.; Morrison, H.; Siemiarz, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 3875, 1995.
- [234] Wang, Y.; Lucia, L.A.; Schanze, K.S., *J. Phys. Chem.*, 99, 1961, 1995.
- [235] Jiménez, M.C.; Leal, P.; Miranda, M.A.; Tormos, R., *J. Org. Chem.*, 60, 3243, 1995.
- [236] Agyin, J.K.; Timberlake, L.D.; Morrison, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 7945, 1997.
- [237] Lucas, N.C.; Netto-Ferreira, J.C., *J. Photochem. Photob. A*, 103, 137, 1997.
- [238] Leigh, W.J.; Banisch, J.H.; Workentin, M.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 988, 1993.
- [239] Boch, R.; Bohne, C.; Scaiano, J.C., *J. Org. Chem.*, 61, 1423, 1996.
- [240] Menn, J.J.; Christy, A.L., "New Directions in Pest Management", Em: Fate of Pesticides and Chemicals in the Environment, J.L.Schnoor Ed., Wiley-Interscience Series of Texts and Monographs in Environmental Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc., 409-30, (1992).
- [241] Brennecke, R., *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer*, 37, 68, 1984.
- [242] Da Silva, J.P.; Da Silva, A.M., *J. Chem. Eng. Data*, 42, 538, 1997.
- [243] Nowell, I.W.; Walker, P.E., *Acta Cryst. B*, 38, 1857, 1982.
- [244] Buchenauer, H., *Pestic. Biochem. Physiol.*, 7, 309, 1977.

-
- [245] Berg, D.; Born, L.; Büchel, K.-H.; Holmwood, G.; Kaulen, J., *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer*, 40, 111, 1987.
- [246] Rawlinson, C.J.; Muthylau, G.; Cayley, G.R., *Plant Pathology*, 31, 143, 1982.
- [247] Kuck, K.H., *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer*, 40, 1, 1987.
- [248] Buchenauer, H.; Röhner, E., *Pestic. Biochem. Physiol.*, 15, 58, 1981.
- [249] Nickless, G.; Spitzer, T., *J. Chromatogr.*, 208, 409, 1981.
- [250] Kepczynska, E.K., *Fruit Sci. Reports*, 16, 17, 1989.
- [251] Clark, T.; Clifford, D.R.; Deas, A.H.; Gendle, P.; Watkins, D.A., *Pestic. Sci.*, 9, 497, 1978.
- [252] Moza, P.N.; Hustert, K.; Feich, E.; Kettrup, A., *Chemosphere*, 30, 605, 1995.
- [253] Nag, S.K.; Dureja, P., *J. Agric. Food Chem.*, 45, 294, 1997.
- [254] Slack, S.C., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 68, 586, 1985.
- [255] Cabras, P.; Cabitza, F.; Meloni, M.; Pirisi, F.M., *J. Agric. Food Chem.*, 33, 935, 1985
- [256] Papantoni, M.; Mathiasson, L.; Nilsson, U., *J. Agric. Food Chem.*, 43, 157, 1995.
- [257] Forlani, F.; Arnoldi, A.; Pagani, S., *J. Agric. Food Chem.*, 40, 328, 1992.
- [258] Gasztony, M., *Pestic. Sci.*, 12, 433, 1981.
- [259] Deas, A.H.; Clark, T.; Carter, G.A., *Pestic. Sci.*, 15, 63, 1984.
- [260] Deas, A.H.; Clark, T.; Carter, G.A., *Pestic. Sci.*, 15, 71, 1984.
- [261] Celis, R.; Koskinen, W.C.; Hermosin, M.C.; Comejo, J., *J. Agric. Food Chem.*, 47, 776, 1999.
- [262] Patil, S.G.; Nicholls, P.H.; Chamberlain, K.; Briggs, G.G.; Bromilow, R.H., *Pestic. Sci.*, 22, 333, 1988.
- [263] Jarczyk, H.J., *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer*, 40, 49, 1987.
- [264] Petrovic, A.M.; Young, R.G.; Ebel, J.G.; Lisk, D.J., *Chemosphere*, 26, 1549, 1993.

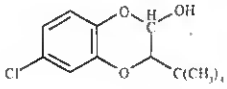
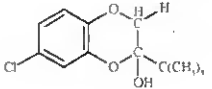
-
- [265] Petrovic, A.M.; Young, R.G.; Sanchirico, C.A.; Lisk, D.J., *Chemosphere*, 29, 415, 1994.
- [266] Morabito, P.L.; Ormand, J.R.; Nestruck, T.J., *Chemosphere*, 21, 991, 1990.
- [267] Eaton, D.F., *J. Photochem. Photob. B*, 2, 523, 1988.
- [268] Halpern, A.M.; Ware, W.R., *J. Chem. Phys.*, 54, 1271, 1971.
- [269] Birks, J.B., "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience, New York, 1970.
- [270] Murov, S.L., "Handbook of Photochemistry", M. Dekker Inc., New York, 1973; Da Silva, A.M.; Formosinho, S.J.; Martins, C.T., *J. Chromatogr. Sci.*, 18, 180, 1980.
- [271] Bunce, N.J., "Actinometry". Em: "Handbook of Organic Photochemistry", CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1989.
- [272] Lee, J.; Seliger, H.H., *J. Chem. Phys.*, 40, 519, 1964.
- [273] Kurien, K.C., *J. Chem. Soc. B.*, 2082, 1971.
- [274] Mateus, M.C.; Silva, A.M.; Burrows, H.D., *J. Photochem. Photobiol. A*, 80, 409, 1994.
- [275] Thomas, T.C.; Nishioka, Y.A., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 35, 460, 1985.
- [276] OSHA Analytical Methods Manual, Method 70, Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, Utah, USA, 1988.
- [277] OSHA Analytical Methods Manual, Method 67, Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, Utah, USA, 1987.
- [278] OSHA Analytical Methods Manual, Method 62, Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, Utah, USA, 1986.
- [279] OSHA Analytical Methods Manual, Method 63, Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, Utah, USA, 1987.

-
- [280] OSHA Analytical Methods Manual, Method 74, Organic Methods Evaluation Branch, OSHA Analytical Laboratory, Salt Lake City, Utah, USA, 1988.
- [281] Da Silva, J.P.; Da Silva, A.M.; Vassalo, A.M., XIII Encontro Galego Português de Química, 1999.
- [282] Carvalho, M.E., “Fotodegradação Natural e Artificial de Filmes de Polietileno de Interesse Industrial”, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Braga, 1992.
- [283] Ambrose, D., “Pressure-Volume-Temperature”. Em: Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical properties, Marsh, K.N., Ed., Blackwell Sci. Pub., Oxford, U.K., 1987.
- [284] Watson, K.M., *Ind. Eng. Chem.*, 35, 398, 1943.
- [285] Mackay, D.; Bobra, A.; Chan, D.W.; Shiu, W.Y., *Environ. Sci. Technol.*, 16, 645, 1982.
- [286] Fishtine, S.H., *Ind. Eng. Chem.*, 55, 47, 1963.
- [287] Quayle, O.R., *Chem. Rev.*, 53, 439, 1953.
- [288] Stamper, J.H.; Nigg, H.N.; Mahon, W.D.; Nielsen, A.P.; Royer, M.D., *J. Agric. Food Chem.*, 37, 240, 1989.
- [289] Wehry, E.L., “Structural and Environmental Factors in Fluorescence”, em : Fluorescence, Teory, Instrumentation and Practice, Guilbault, G.G., Ed., Dep. Chem, Louisiana State University, New Orleans, Louisiana, USA, 1967.
- [290] Schulte-Elte, K.H.; Willhalm, B.; Thomas, A.F.; Stoll, M.; Ohloff, G., *Helv. Chim. Acta*, 54, 187, 1971.
- [291] McLafferty, F.W., “Interpretation of mass Spectra”, Turro, N.J., Ed., University Science Books, Mill valley, California, USA, 1980.
- [292] Tremolada, P.; Di Guardo, A.; Calamari, D.; Davoli, E.; Fanelli, R., *Chemosphere*, 24, 1473, 1992.
- [293] Clark, T.; Watkins, D.A., *Chemosphere*, 15, 765, 1986.
- [294] Formosinho, S.J.; Arnaut, L.G., *Adv. Photochem.*, 16, 67, 1991.
- [295] Zimmerman, H.E., *Adv. Photochem.*, 1, 393, 1963.

-
- [296] Schaffner, K., *Pure Appl. Chem.*, 16, 75, 1967.
- [297] Schaffner, K., *Tetrahedron*, 30, 1891, 1974.
- [298] Sheean, J.C.; Wilson, R.M.; Oxford, A.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7222, 1971.
- [299] Givens, R.S.; Streckowski, L.; Devonshire, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1631, 1974.
- [300] Wagner, P.J.; Lindstrom, M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3062, 1987.
- [301] Wagner, P.J.; Zhou, B.; Hasegawa, T.; Ward, D.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 9640, 1991.
- [302] Rentzea, C.N., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20, 885, 1981.
- [303] Polya, J.B., "1,2,4-triazoles", em: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Volume 5, Potts, K.T., Ed., Pergamon Press, 1988.
- [304] Clark, T.; Watkins, D.A.; Weerasinghe, D.K., *Pestic. Sci.*, 14, 449, 1983.
- [305] Er-Rhaimini, A.; Mornet, R., *J. Heterocyclic Chem.*, 29, 1561, 1992.
- [306] Quinkert, G.; Palmowski, J.; Lorenz, H.-P.; Wiersdorff, W.-W.; Finke, M., *Angew. Chem. Int. Edit.*, 10, 198, 1971.
- [307] Turro, N.J.; Lei, X.; Cheng, C.-C.; Corbin, D.R.; Abrams, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5824, 1985.
- [308] Choi, T.; Cizmeciyan, D.; Khan, S.I.; Gracia-garibay, M.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 12893, 1995.
- [309] Hollingsworth, M.D.; McBride, J.M., *Adv. Photochem.*,
- [310] Meissner, H.P., *Chem. Eng. Prog.*, 45, 149, 1949.



ERRATA

Página/linha	Onde se lê	Deve ler-se
13/20	incidente e partir	incidente e a partir
22/4	bicromofórico[207,208,222].	bicromofórico[207,208].
22/8	τ_{fl}	τ_{fl}^{sb}
23/13	estado[205-211,215,216].	estado[211-213,215,216].
26/14	colaboradores[205-211,215,216]	colaboradores[211-213,215,216]
33/21-22	de Nd:YAG (Coherent 76-S),	de ião de argon (Coherent Innova 400-10),
45/20	da temperaturas	da temperatura
52/13	contendo uma solução de K_2CrO_4	contendo K_2CrO_4
53/14	de $1,11 \times 10^{-4} M^{-1} cm^{-1}$	de $1,11 \times 10^4 M^{-1} cm^{-1}$
56/15	equação I.4	equação I.9
57/13	As irradiações forma efectuadas	As irradiações foram efectuadas
87/2	encontrados derivados	encontrados em derivados
61/13	neste laboratório	neste laboratório[274]
110/7	solução aquosa e em cicloexano	solução aquosa
121/T. XXIII		
134/1	radical cetilo	radical acetilo
140/T. A11	Irradiância solar média diária	Irradiância solar média diária $\times 2,303$
170/20	Triangle Park, NC.	Triangle Park, NC (1991).
181/30	<i>Adv. Photochem.</i> , 1, 393, 1963.	<i>Adv. Photochem.</i> , 1, 183, 1963.
182/21	<i>Adv. Photochem.</i> ,	<i>Adv. Photochem.</i> , 15, 1990.