Giberto Mitsuyoshi Yuki Junior

Modelagem e simulação da persistência ambiental fotoquímica de poluentes em corpos hídricos

São Paulo

2020

Giberto Mitsuyoshi Yuki Junior

Modelagem e simulação da persistência ambiental fotoquímica de poluentes em corpos hídricos

Trabalho de formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de graduação em engenharia química

Universidade de São Paulo – USP

Escola Politécnica

Graduação em engenharia química

Orientador: Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Giberto Mitsuyoshi Yuki Junior
Modelagem e simulação da persistência ambiental fotoquímica de poluentes em corpos hídricos/ Giberto Mitsuyoshi Yuki Junior. – São Paulo, 2020-
46 p.
Orientador: Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

Tese (Graduação) – Universidade de São Paulo – USP
Escola Politécnica
Graduação em engenharia química, 2020.

1. Modelagem. 2. Persistência fotoquímica. 3. Despoluição solar. I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de engenharia química.

Giberto Mitsuyoshi Yuki Junior

Modelagem e simulação da persistência ambiental fotoquímica de poluentes em corpos hídricos

Trabalho de formatura apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de graduação em engenharia química

Trabalho aprovado. São Paulo, 20 de abril de 2020:

Antonio Carlos Silva Costa Teixeira
Orientador

Arlen Lastren Acosta
Segunda avaliadora

São Paulo
2020

Resumo

Um modelo existente de degradação fotoquímica de poluentes em corpos hídricos foi modificado para considerar efeitos meteorológicos. Com isso a persistência fotoquímica de ibuprofeno e de amicarbazona foram estudadas. No primeiro, estudou-se o efeito de nuvens sobre a cinética da degradação, em que se constatou um aumento de 52,9% no tempo de meia-vida ao incluir a presença de nuvens. Com a amicarbazona, foram analisados os efeitos da localização, da estação do ano e da variação do volume. A localização do teste teve um impacto de 1,61 vezes sobre o tempo de meia-vida ao passar de Sobradinho ($9,715°N$) a Jacareí ($22,983°S$). Uma comparação entre o verão e o inverno em Jacareí, evidenciou um aumento de 51,9% no tempo de meia vida durante o inverno. Por sua vez, a variação do volume, testado com o clima semiárido de Sobradinho, não teve impacto grande sobre os resultados.

Palavras-chave: Amicarbazona. APEX. Degradação fotoquímica. Despoluição solar. Ibuprofeno. Modelagem. Persistência fotoquímica. Poluentes emergentes. SMARTS.

Abstract

An existent model that predicts the photochemical fate of emerging pollutants in surface waters was modified to also consider meteorological effets. Thus, the new model was tested evaluating the fate of ibuprofen and amicarbazone under different climatic conditions. Including clouds presence increased in 52,9% the ibuprofen half-life time compared to a clear-sky simulation. The simulations with amicarbazone were used to evaluate the effect of location, season and water volume fluctuations. The half-life time predicted in Jacareí $(22,983°S)$ was 1,61 fold higher compared to the value evaluated in Sobradinho $(9,715°S)$. In Jacareí, the half-life time predicted for amicarbazone was 51,9% higher during winter compared to summer. The water volume fluctuations, which was tested in a drough cenario in Sobradinho, showed little effects on the photochemical fate of such pollutant.

Keywords: Amicarbazone. APEX. Emerging pollutants. Ibuprofen. Modeling. Photochemical fate. Photochemical transformation. SMARTS. Solar depollution.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Refração do raio de luz incidente sobre a superfície da água. 24
Figura 2 – Irradiâncias horizontais para os dias 15, 16 e 17 de janeiro conforme dados de um ano meteorológico típico do SVGIS. 25
Figura 3 – Delimitação do sistema de controle no modelo. 28
Figura 4 – Diagrama do programa para uma simulação. 30
Figura 5 – Degradação fotoquímica de ibuprofeno. 32
Figura 6 – Logaritmo natural das concentrações de ibuprofeno ao longo da simulação. Não foi inserida uma linha dos valores preditos pela equação da reta por causa da elevada correlação entre os valores da simulação e os da equação da reta, como evidenciado pelo valor de r^2. 33
Figura 7 – Variação da concentração de ibuprofeno segundo a simulação com irradiâncias calculadas pelo modelo SMARTS295. 34
Figura 8 – Irradiâncias espectrais obtidas para o lago Greifensee pelo modelo SMARTS295 em diferentes horas do dia. Os valores utilizados pelos modelo APEX são também exibidos. 35
Figura 9 – Evolução da concentração de ibuprofeno ao longo do primeiro dia da simulação com usa da irradiância estimada pelo SMARTS295. 35
Figura 10 – Quantidade de ibuprofeno e altura do corpo hídrico ao longo da simulação com efeitos meteorológicos. 36
Figura 11 – Irradiância horizontal global no lago Greifensee com base em dados de um ano meteorológico típico para o mês de julho. 37
Figura 12 – Quantidade de amicarbazona e altura do corpo aquático ao longo da simulação em diferente épocas do ano. 39
Figura 13 – Irradiância horizontal global durante o período simulado. As intensidade durante o inverno, em cinza, são em geral menores que as do verão, em preto. Os dados do verão foram obtidos a partir do dia 1 de janeiro e os do inverno a partir de 1 de junho. 39
Figura 14 – Quantidade de amicarbazona no sistema e nível de água ao longo do tempo para dois casos: volume constante e seca prolongada. 40
Figura 15 – Irradiância horizontal global durante o período simulado. Os valores referentes ao reservatório de Jacareí estão em cinza e aqueles referente ao de Sobradinho em preto. Em ambos os casos, os valores foram obtidos a partir do dia 1 de junho. 41

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores dos parâmetros de entrada para simulações da degradação do ibuprofeno 32
Tabela 2 – Valores dos parâmetros de entrada para estimativa da irradiância no lago Greifensee. 33
Tabela 3 – Valores dos parâmetros de entrada para simulações da degradação da amicarbazona 38

Sumário

Introdução **15**

1 REVISÃO DA LITERATURA **17**

2 MODELAGEM **21**
2.1 Balanço dinâmico do poluente **21**
2.2 Uso do modelo SMARTS295 . . . . . **22**
2.2.1 Irradiância espectral 23
2.2.2 Zênite 23
2.3 Efeitos meteorológicos **24**
2.3.1 Variação da irradiância 24
2.3.2 Variação do nível de água 26
2.3.2.1 Precipitação 26
2.3.2.2 Evaporação 26
2.4 Programa Python **28**
2.4.1 Estrutura do programa 29
2.4.2 Métodos numéricos 29

3 RESULTADOS **31**
3.1 Ibuprofeno **31**
3.1.1 Aplicação do balanço dinâmico 31
3.1.2 Simulações com uso do SMARTS295 33
3.1.3 Efeitos meteorológicos 34
3.2 Amicarbazona **37**
3.2.1 Efeito da estação do ano 38
3.2.2 Cenário de seca prolongada 38
3.2.3 Efeito da localização geográfica 40

4 CONCLUSÃO **43**

REFERÊNCIAS **45**

Introdução

A compreensão da persistência ambiental de poluentes em corpos aquáticos é um tema relevante para a saúde pública. Alguns poluentes ou produtos secundários gerados por eles podem ser tóxicos ou apresentar efeitos ambientais adversos mesmo em concentrações baixas. Como esses corpos, que podem ser rios, lagos ou, até mesmo, reservatórios, são geralmente expostos aos intempéries do clima, é importante considerar as variáveis meteorológicas para estimar o tempo necessário para a degradação desses poluentes.

Na literatura, já existe um modelo que estima a degradação fotoquímica de poluentes emergentes a partir das condições do substrato. Nesse modelo, há, todavia, algumas limitações. A radiação solar é fixa e foi configurada para melhor descrever as condições em médias latitudes, próximas de 45°. Além disso, efeitos meteorológicos relevantes, como nuvens e chuvas, não são considerados.

Este trabalho tem, pois, o objetivo de preencher tais lacunas.

1 Revisão da literatura

Em 2014, foi lançado o programa Aqueous Photochemistry of Environmetally occurring Xenobiotics (APEX) (Bodrato e Vione, 2014), que simula a degradação fotoquímica de poluentes em corpos hídricos. Esses contaminantes incluem herbicidas, fármacos, adoçantes, entre outros. A importância ambiental de se estudar essa rota de degradação é o fato de que, em alguns casos, os processos de tratamento de água tradicionais não são efetivos contra esses componentes. Consequentemente, eles podem estar presentes em corpos hídricos naturais, como em rios e lagos, ou em reservatórios de água.

A degradação do poluente ocorre por duas rotas fotoquímicas: a direta e a indireta. No primeiro caso, a transformação do poluente ocorre pela absorção de energia luminosa, sofrendo assim o processo de fotólise. A rota indireta, por sua vez, constitui da reação do poluente com espécies transientes originadas pela absorção da radiação por outros componentes do substrato. Foram considerados os seguintes transientes: radical hidroxila, $\bullet OH$; radical carbonato, $CO_3\bullet^-$; oxigênio singleto, $^1O_2$; e matéria orgância tripleta, $^3CDOM^*$.

O $\bullet OH$ é formado a partir das seguintes espécies presentes no substrato: matéria orgânica dissolvida, DOM; nitrito, NO_2^-; e nitrato, NO_3^-. As equações 1.1-1.3 exibem as rotas de formação desse radical. Além do poluente, as seguintes espécies atuam na remoção do radical hidroxila: DOM, HCO_3^-, CO_3^{2-}, NO_2^- e Br^-.

$$DOM + h\nu + H_2O \rightarrow \bullet OH + DOM^-\bullet + H^+ \tag{1.1}$$

$$NO_2^- + h\nu + H^+ \rightarrow \bullet OH + \bullet NO_2 \tag{1.2}$$

$$NO_3^- + h\nu + H^+ \rightarrow \bullet OH + \bullet NO_3 \tag{1.3}$$

A matéria orgânica tripleta, por sua vez, é formada pela absorção de fótons pela DOM, que a excita ao estado singleto. Após esse processo, ocorre o *intersystem crossing* (ISC), formando assim o estado tripleto, conforme a equação 1.4. O consumo da $^3CDOM^*$ ocorre pela desativação térmica e pela reação com oxigênio dissolvido, levando à formação de $^1O_2$ conforme a equação 1.5. O consumo de $^1O_2$, por sua vez, ocorre pela reação com a água segundo a equação 1.6.

$$DOM + h\nu \rightarrow \ ^1DOM \xrightarrow{ISC} \ ^3CDOM^* \tag{1.4}$$

$$^{3}DOM^{*} + O_2 \rightarrow DOM + \ ^{1}O_2 \tag{1.5}$$

$$^{1}O_2 + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O + \Delta H \tag{1.6}$$

Já o radical carbonato pode ser formado a partir das reações do radical hidroxila com carbonato e bicarbonato, como mostrado nas equações 1.7 e 1.8. Outra rota de formação é a reação do carbonato com $^{3}CDOM^{*}$ conforme a equação 1.9. Além disso, há também a formação a partir do NO_3^-, conforme as equações 1.10-1.12 (Marchetti et al, 2013). Por fim, ele é consumido na reação com DOM, como mostrado na equação 1.13.

$$\bullet OH + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_3^- \bullet \tag{1.7}$$

$$\bullet OH + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^- \bullet \tag{1.8}$$

$$^{3}CDOM^{*} + CO_3^{2-} \rightarrow DOM^- + CO_3^- \bullet \tag{1.9}$$

$$NO_3^- + h\nu + H^+ \rightarrow [\bullet OH + \bullet NO_2] \tag{1.10}$$

$$[\bullet OH + \bullet NO_2] + HCO_3^- \rightarrow CO_3^- \bullet + H_2O + \bullet NO_2 \tag{1.11}$$

$$[\bullet OH + \bullet NO_2] + CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^- \bullet + OH^- + \bullet NO_2 \tag{1.12}$$

$$DOM + CO_3^- \bullet \rightarrow DOM^+ \bullet + CO_3^{2-} \tag{1.13}$$

Do ponto de vista de aplicabilidade, diversos poluentes tiveram sua degradação modelada com o uso do APEX. Para exemplificar, Minella et al (2017) estudaram a fotodegradação do adoçante acessulfame-K. Já Parizi et al (2018) aplicaram o programa para estudar a persistência do hormônio levotiroxina sódica em condições semelhantes aos rios brasileiros. Houve inclusive uso do programa para a inativação da bactéria E. coli (Serna-Galvis et al, 2018) e de vírus (Kohn et al, 2016).

Apesar do interesse ambiental desses estudos, o APEX apresenta algumas limitações. O tempo de meia-vida, por exemplo, é calculado em função da radiação medida no verão em Turim ($45,1°N\ 7,7°L$) (Vione et al, 2006). Além disso, não há variação desse valor ao longo das simulações. Há, contudo, a possibilidade de se multiplicar os valores das

irradiâncias por constantes de forma a realizar uma correção mensal desses valores (Bodrato e Vione, 2014).

Outra limitação é a variação do nível por evaporação ou precipitação, que não é considerada no APEX. Na versão 1.1, foram propostas algumas modificações no programa, que devem ser feitas pelo usuário, para considerar o fenômeno de evaporação (Vione, 2020). Essas alterações constituem de recalcular as concentrações a partir da variação do nível de água com a equação 1.14, em que o subscrito 0 indica o valor inicial. Com isso, os cálculos do tempo de meia-vida ou constantes de pseudo-primeira ordem são realizados em função de h. Como as concentrações das espécies presentes no substrato também variam com a profundidade, isso é utilizado para estimar o efeito de evaporação.

$$[A] = [A]_0 \cdot \left(\frac{h_0}{h}\right)^3 \tag{1.14}$$

Esse procedimento é semelhante ao utilizado por Minella et al (2013). Nesse estudo, eles avaliaram a flutuação do nível de água por dois fenômenos: retirada do solvente e retirada da solução. O primeiro resulta no aumento das concentrações, conforme a equação 1.15. Já o segundo mantém as concentrações constantes, mas reduz a profundidade. Além disso, foi também avaliado o efeito misto dessas duas formas de redução do volume. De forma semelhante, as concentrações e o nível de água são atualizados e são calculados o tempo de meia-vida para cada valor de h.

$$[A] = [A]_0 \cdot \frac{h_0}{h} \tag{1.15}$$

Desse modo, há uma estimativa do comportamento fotoquímico do sistema para cada cenário imposto de variação de profundidade. Não são considerados, porém, outros efeitos meteorológicos que podem estar ligados às flutuações do nível de água. Por exemplo, em um cenário de seca, há menor presença de nuvens. Já em épocas de chuvas, a presença de nuvens é também maior e, com isso, reduz-se também a radiação incidente. Essa variação da irradiância em função de condições climáticas é outro aspecto que não é trabalhado no modelo APEX.

A irradiância incidente no nível do solo varia, sobretudo, em função da presença de nuvens. Considera-se no APEX, a radiação de um dia ensolarado no verão em região de meias-latitudes. Dependendo das condições climáticas, é possível que o efeito das reações fotoquímicas sejam reduzidos à metade[1] (Vione et al, 2011). Logo, as degradações estimadas com base em dados de céu limpo podem ser superestimadas.

[1] TIXIER, C.; SINGER, H. P.; OELLERS, S.; MÜLLER, R. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 1061-1068, fev. 2003.

Embora o APEX tenha sido utilizado para modelar a degradação fotoquímica de diversos poluentes, falta considerar de forma mais completa os efeitos meteorológicos, como nuvens e precipitação, para melhor compreender a persistência ambiental desses contaminantes. Por isso, partiu-se, neste trabalho, do modelo APEX, cujo uso já é consolidado para o estudo das reações fotoquímicas em corpos aquáticos, para a inserção de variáveis meteorológicas nas previsões de degradação fotoquímica de poluentes.

2 Modelagem

O modelo desenvolvido foi baseado no progama APEX. Para isso, foi elaborado um programa em Python 3.7. Nos itens subsequentes serão detalhados as modificações realizadas em relação ao APEX.

2.1 Balanço dinâmico do poluente

O sistema considerado é constituído pelo poluente X, por íons presentes na água, pela matéria orgânica dissolvida e por espécies transientes originadas pela foto-oxidação dos componentes do substrato.

Os íons considerados foram: nitrato, NO_3^-; nitrito, NO_2^-; carbonato, CO_3^{2-}; bicarbonato, HCO_3^-; e brometo, Br^-. A matéria orgânica dissolvida foi considerada como aquela não purgável, $NPOC$ (*non-purgeable organic matter*). As espécies transientes consideradas foram: radical hidroxila, $\bullet OH^-$; radical carbonato, $CO_3^- \bullet$; oxigênio singleto, ${}^1O_2$; e matéria orgânica tripleta, ${}^3CDOM^*$.

Nas simulações, as quantidades dos íons e da matéria orgânica dissolvida foram consideradas constantes. Isso foi adotado em virtude da diferença de ordem de grandeza entre a quantidade desses componentes e a a dos transientes gerados. Como a quantidade presente na água desses últimos é muito inferior a dos primeiros, a geração de transiente não tem um efeito notável sobre a quantidade dissolvida de íons e de matéria orgânica.

Já para as espécies transientes, suas concentrações foram calculadas com o uso de uma abordagem pseudoestacionária, ou seja, para cada instante t, essas concentrações foram calculadas como se o estado estacionário tivesse sido atingido. Esse método foi adotado porque o tempo de vida médio das espécies transientes é da ordem de μs, enquanto que as simulações são realizadas por um período da ordem de alguns dias com passo de integração da ordem de uma hora.

A principal alteração em relação ao APEX é a abordagem em relação ao poluente. Foram considerados as reações de degradação dele com espécies transientes e por fotólise.

As taxas das reações de degradação do poluente com as espécies transientes são dadas por cinéticas de segunda ordem. As equações 2.1-2.4 exibem as taxas de reação calculadas em função das concentrações do poluente, das espécies transientes e das constantes cinéticas.

$$r_{X,\ \bullet OH^-} = k_{X,\ OH} \cdot [X] \cdot [\bullet OH^-] \tag{2.1}$$

$$r_{X,\ ^3CDOM*} = k_{X,\ ^3CDOM^*} \cdot [X] \cdot [^3CDOM^*] \tag{2.2}$$

$$r_{X,\ ^1O_2} = k_{X,\ ^1O_2} \cdot [X] \cdot [^1O_2] \tag{2.3}$$

$$r_{X,\ CO_3^-\bullet} = k_{X,\ CO_3^-\bullet} \cdot [X] \cdot [CO_3^-\bullet] \tag{2.4}$$

A taxa de fotólise é exibida pela equação 2.5. Nessa expressão, S é a superfície pela qual atravessa o feixe de fótons incidente, V é o volume do corpo de água considerado, Φ_X é o rendimento quântico do poluente e $p_{a,\ X}$ é a densidade espectral do fluxo de fótons absorvido por X em $Einstin \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$.

$$r_{fot,\ X} = \frac{S \cdot \int_\lambda \Phi_X(\lambda) \cdot p_{a,\ X}(\lambda) d\lambda}{V} \tag{2.5}$$

Com essas taxas de reações, foi feito o balanço molar do poluente, como mostrado pela equação 2.6.

$$\frac{dN_X}{dt} = \left(-r_{X,\ \bullet OH^-} - r_{X,\ ^3CDOM^*} - r_{X,\ ^1O_2} - r_{X,\ CO_3^-\bullet} - r_{fot,\ X}\right) \cdot V \tag{2.6}$$

2.2 Uso do modelo SMARTS295

No APEX, a radiação incidente utilizada é a de uma lâmpada com emissão de 22 $W \cdot m^{-2}$ no UV, cuja intensidade foi comparada à irradiância incidente em Turim durante o verão (Vione et al, 2006). Isso, porém, implica em algumas limitações quanto ao uso do programa. Para que se possa comparar os impactos da localização geográfica, por exemplo, é necessário realizar medições da irradiância espectral em ambos locais. Além disso, tanto a intensidade quanto a distribuição espectral da irradiância solar variam em relação ao tempo, o que não pode ser considerado dentro do modelo APEX.

Por isso, utilizou-se um modelo de irradiância espectral para realizar tais estimativas. Assim, utilizou-se o *Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine 2.9.5* (SMARTS295). O SMARTS calcula a distribuição espectral em função de diversos parâmetros, entre eles, a data, o horário e a localização. Além desses, a escolha do tipo de atmosfera e da altitude foram também utilizados. Já os demais parâmetros, como a concentração de CO_2 na atmosfera, foram mantidos iguais aos valores padrões do modelo.

Os resultados de uma simulação do SMARTS295 são gerados em dois arquivos texto. Em um deles, constam as propriedades dependentes do comprimento de onda, como, por exemplo, a distribuição espectral da irradiância. No outro, são armazenados os demais valores, como o zênite e as intensidades da radiação solar incidente.

Assim, o uso do SMARTS295 foi para estimar a irradiância em função da localização e do tempo, bem como para integrar o efeito da variação do zênite.

2.2.1 Irradiância espectral

O SMARTS295 foi utilizado para calcular a irradiância horizontal global, que é a soma das parcelas direta e difusa da radiação. Isso foi feito porquanto as reações utilizam os dados globais. Em seguida, foram extraídos desses valores apenas aqueles em função dos comprimentos de onda utilizados no APEX. Com isso, manteve-se a compatibilidade com os arquivos utilizados para as simulações no APEX. Já para os valores de comprimento de onda que não são calculados pelo modelo SMARTS295, a irradiância foi estimada por interpolação linear.

As irradiâncias do SMARTS295 são, porém, calculadas em $W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1}$. Assim foi necessário converter tais valores para $Einstein \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot nm^{-1}$. Para isso, foi calculada a energia de um fóton para cada comprimento de onda segundo a equação 2.7, em que h é a constante de de Planck igual a $6,63 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$, c é a velocidade da luz igual a $2,998 \cdot 10^{8}\ m \cdot s^{-1}$ e λ é o comprimento de onda em m.

$$E_p(\lambda) = \frac{h \cdot c}{\lambda} \tag{2.7}$$

Para realizar a conversão da irradiância para $Einstein \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot nm^{-1}$, utilizou-se a equação 2.8, na qual $p_{0,\ SMARTS}$ é a irradiância resultante do modelo SMARTS295 e NA é a constante de Avogadro, que é igual a $6,022 \cdot 10^{23}$.

$$p_0(\lambda) = \frac{p_{0,\ SMARTS}(\lambda) \cdot 10^4}{NA \cdot E_p(\lambda)} \tag{2.8}$$

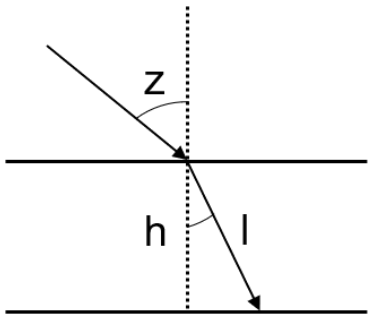
O valor de $p_0(\lambda)$ resultante foi utilizado da mesma maneira que no APEX. A diferença com o uso do SMARTS295 está no fato de que tal valor é obtido em função do tempo e da localização. Assim, é possível simular a variação diária ou por estação do ano ou em diferentes locais.

2.2.2 Zênite

Ao longo do dia, a posição do sol em relação ao solo varia. Isso afeta o comprimento do caminho óptico da luz na água devido à refração.

A figura 1 mostra o efeito do zênite sobre o caminho óptico. O caminho óptico, l, pode ser calculado em função do zênite, z, e da profundidade do corpo d'água, h, com a equação 2.9, em que n é o índice de refração. O valor de n adotado nas simulações foi de $1,34$.

Figura 1 – Refração do raio de luz incidente sobre a superfície da água.



$$l = \frac{h}{\sqrt{1 - \left(\frac{sen(z)}{n}\right)^2}} \tag{2.9}$$

A variação do caminho óptico tem efeito sobre a absorbância calculada para cada espécie, como pode ser observado na equação 2.10. Nessa expressão, j representa o componente, ϵ é o coeficiente de absorção molar em $mol \cdot L^{-1} \cdot cm^{-1}$ e M a concentração molar em $mol \cdot L^{-1}$.

$$A_j = \epsilon_j(\lambda) \cdot l \cdot M_j \cdot 100 \tag{2.10}$$

2.3 Efeitos meteorológicos

Uma das lacunas do modelo APEX para estimativa da persistência ambiental de poluentes é não considerar efeitos meteorológicos em seus cálculos. Nesse sentido, adotou-se o uso de dados de um ano meteorológico típico para estimar os efeitos da variação da irradiância em função da presença de nuvens e do nível de água por precipitação e evaporação.

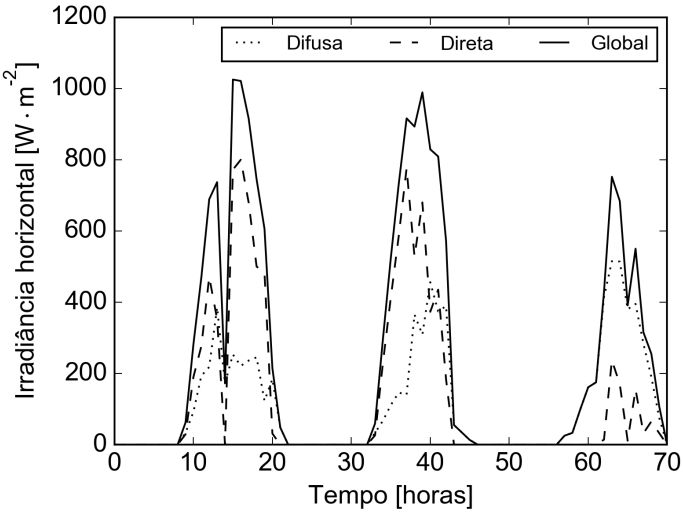
Os dados meteorológicos foram obtidos do portal do *Photovoltaic Geographical Information System* (PVGIS). Nele, a base de dados é formada a partir de imagens de satélites. No modelo, foram utilizados os dados de um ano meteorológico típico, que é formado a partir dos dados de um período de 10 anos. As informações utilizadas foram: irradiância horizontal direta, irradiância horizontal difusa, temperatura, umidade relativa e velocidade do vento.

2.3.1 Variação da irradiância

Durante um dia, a irradiância que chega ao solo terrestre é influenciada por diversos fatores. A presença de nuvens, por exemplo, exerce uma importante influência na radiação incidente. Em dias nublados, a radiação direta é bastante reduzida, em contrapartida,

isso pode levar a um aumento da difusa ou a uma redução global. Esse efeito pode ser observado nos valores de irradiância exibidos na figura 2. Nesse gráfico, foram utilizados dados meteorológicos de um ano típico no reservatório de Jacareí ($22,983°S$ $46,410°O$) nos dias 15, 16 e 17 de janeiro. No primeiro dia, nota-se que há uma queda abrupta da radiação global incidente. No último, por sua vez, pode-se observar uma maior participação da parcela difusa na irradiância global. Desse modo, a estimativa do efeito de nuvens sobre a radiação recebida é importante, visto que isso pode levar a variações importantes da quantidade de energia fornecida às reações.

Figura 2 – Irradiâncias horizontais para os dias 15, 16 e 17 de janeiro conforme dados de um ano meteorológico típico do SVGIS.



Para incluir esses fenômenos, foi introduzido o uso das irradiâncias de um ano meteorológico típico no modelo. Os valores de irradiância disponibilizados pelo PVGIS, todavia, já são integrados no comprimento de onda. Por isso manteve-se o uso do SMARTS295 para a estimativa da distribuição espectral da luz solar. Assim, utilizaram-se os dados do PVGIS para determinar a intensidade e os resultados do SMARTS295 para a distribuição espectral segundo a equação 2.11. Nessa expressão, TMY indica os valores obtidos para o ano meteorológico típico e SMT os provenientes do SMARTS295. Além disso, GHI é a irradiância horizontal global. Os valores sem $'$ já estão integrados em relação ao comprimento de onda, ou seja, indicam a intensidade da radiação solar incidente.

$$GHI'(\lambda) = GHI'_{SMT}(\lambda) \cdot \frac{GHI_{TMY}}{GHI_{SMT}} \tag{2.11}$$

Com a irradiância global obtida da equação 2.11, o valor de p_0, que é utilizado no modelo, pode ser calculado conforme a equação 2.8 como descrito na seção 2.2.1.

2.3.2 Variação do nível de água

Além da variação da irradiância, o nível de água de reservatórios é também influenciado pelo clima. Isso pode ter efeitos importantes em períodos de seca prolongada ou em épocas de chuvas. Assim, a variação do volume de água foi descrita como resultado de dois fenômenos: precipitação e evaporação.

2.3.2.1 Precipitação

Uma dificuldade para considerar a precipitação foi a obtenção de dados que são coerentes entre si. Um dia de chuva, por exemplo, costuma ser associado a uma redução da radiação incidente em decorrência da presença de nuvens. De um lado, o SVGIS não disponibiliza dados horários de precipitação. Por outro lado, outras bases de dados que possuem tais valores não possuem os dados de irradiância. Por essa razão, buscou-se estimar os períodos de chuva a partir dos dados de umidade relativa fornecidos pelo SVGIS.

A precipitação ocorre quando a água atinge a saturação no ar. No modelo, por sua vez, a umidade relativa de 90% foi escolhida como critério para a ocorrência da chuva. Isso foi feito devido à disponibilidade de dados em períodos de uma hora. O uso de um limite elevado levaria a uma subestimação do número de horas de chuva, já que a periodicidade dos dados de umidade não permitiria considerar pequenos períodos de chuva, da ordem de alguns minutos. Um limite demasiadamente baixo levaria, porém, a um efeito contrário: uma quantidade elevada de horas de precipitação.

Para estimar a taxa de precipitação, utilizaram-se dados médios de precipitação acumulada por mês. Com o número de horas de precipitação em um mês, a precipitação mensal acumulada é distribuída homogeneamente nessas horas conforme a equação 2.12, na qual a taxa de precipitação do mês m é dada por $\dot{h}_{m,\ prec}$ em $mm \cdot h^{-1}$. Nessa equação, $H_{m,\ prec}$ é a precipitação acumulada do mês m em mm e $t_{m,\ prec}$ é o tempo em horas de precipitação desse mês. Os dados de precipitação acumulada por mês foram obtidos do portal climate-data.org.

$$\dot{h}_{m,\ prec} = \frac{H_{m,\ prec}}{t_{m,\ prec}} \tag{2.12}$$

2.3.2.2 Evaporação

A evaporação é outro fator importante que deve ser considerado, sobretudo, ao simular por períodos longos. Ela constitui da mudança de fase da água do líquido para a fase vapor e ocorre enquanto o meio vapor não estiver saturado. Para simular tal fenômeno, três dados meteorológicos foram utilizados: umidade relativa e temperatura do ar e velocidade do vento.

Esse fenômeno depende tanto de efeitos térmicos, a vaporização, quanto da transferência de massa na fase vapor. Assim, decidiu-se utilizar uma correlação para simular tal fenômeno em função dos parâmetros supracitados. Bansal e Xie (1998) desenvolveram uma correlação empírica para estimar a taxa de evaporação de pequenos corpos d'água. O objetivo desse estudo era de obter uma expressão que auxiliasse na otimização da evaporação da água no processo de descongelamento de refrigeradores. A equação 2.13 mostra tal correlação, em que $\dot{m}$ é a taxa de evaporação em $kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$, v_a é a velocidade do vento em $m \cdot s^{-1}$, p_w^s e p_w são as pressões parciais da água em $mm\ Hg$ com s indicando saturação.

$$\dot{m} = \left(0,002198 + 0,0398 \cdot v_a^{0,5756}\right) \cdot (p_w^s - p_w) \tag{2.13}$$

Neste trabalho, todavia, realizaram-se simulações para corpos aquáticos grandes, como lagos e reservatórios. Ademais, o intervalo de velocidades válidas é de 0.0 a 5.36 $m \cdot s^{-1}$. Embora a maioria dos dados meteorológicos estivesse dentro desse intervalo, a correlação foi utilizada mesmo para valores que ultrapassaram o valor máximo. Assim, a equação 2.13 foi extrapolada neste modelo, porquanto sua validade era para pequenos corpos dentro de um intervalo de velocidades. Apesar disso, manteve-se seu uso por duas razões. A primeira foi o fato de não ter sido encontrado uma correlação simples para lagos ou reservatórios. A segunda era que, ainda que fora de seu contexto de aplicação, a correlação respondia de forma coerente às variações dos parâmetros meteorológicos. Uma redução da umidade relativa do ar, por exemplo, tinha por consequência um aumento da taxa de vaporização.

A pressão de saturação do vapor da água foi calculada com a equação 2.14 em função da temperatura (Yaws, 1999), com T em K e p_w^s em $mm\ Hg$. Para isso, supôs-se que a temperatura da água é igual à do ar.

$$log_{10}(p_w^s) = A + \frac{B}{T} + C \cdot log_{10}(T) + D \cdot T + E \cdot T^2 \tag{2.14}$$

A pressão de vapor da água no ar foi calculada a partir da pressão de saturação, p_w^s, e da umidade relativa conforme a equação 2.15, em que RH é a umidade relativa.

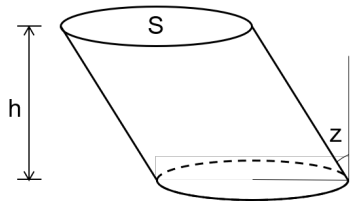
$$p_w = p_w^s \cdot RH \tag{2.15}$$

A taxa de evaporação obtida da equação 2.13 é mássica. Assim, para convertê-la em volumétrica, calculou-se a densidade da água com a equação 2.16 (Yaws, 1999). Nessa expressão, ρ é calculado em $kg \cdot m^{-3}$ e as temperaturas T e T_C, temperatura crítica da água, são fornecidas em K.

$$\rho = A \cdot B^{\left(-\left(1-\frac{T}{T_C}\right)^n\right)} \tag{2.16}$$

Com as taxas de evaporação e de precipitação estimadas, realizou-se um balanço sobre a quantidade de água no sistema. Para isso, foi suposto que o volume total é igual ao volume de água nele contido. Além disso, o sistema estudado tem a forma de um cilindro, cuja inclinação em relação à normal do plano é igual ao zênite. Isso é ilustrado na figura 3, em que h é a profundidade do corpo e S é a superfície da base. Com essa geometria, o caminho óptico da luz é dado pela geratriz do cilindro. Ademais, o volume total é função de apenas da superfície S e da profundidade h.

Figura 3 – Delimitação do sistema de controle no modelo.



Com isso, realizou-se o balanço volumétrico exibido na equação 2.17.

$$\frac{dV}{dt} = \dot{h}_{m,\ prec} \cdot 10^{-3} \cdot S - \frac{\dot{m} \cdot S}{\rho} \tag{2.17}$$

2.4 Programa Python

O modelo desenvolvido neste trabalho foi executado em linguagem Python 3.7. As funções do programa foram distribuídas em diferentes arquivos:

- *dynamic_simulation.py*: realiza os cálculos das simulações dinâmicas;
- *photochemistry.py*: contém as funções de cálculo das taxas de reações, das absorbâncias, dos fluxos de fótons e das concentrações em estado estacionário;
- *pyAPEX.py*: consitui do modelo APEX em linguagem python, utilizado apenas para comparações de resultados;
- *pySMARTS.py*: contém as funções necessárias para chamar o programa SMARTS295 e para converter as unidades das irradiâncias;
- *evaporation.py*: possui as funções utilizadas para estimar a taxa de evaporação;
- *files_management.py*: contém as funções utilizadas para a criação, a remoção e a leitura de arquivos;
- *post_processing.py*: contém as funções para a criação dos gráficos dos resultados das simulações.

2.4.1 Estrutura do programa

Antes de realizar uma simulação, é necessário fornecer diversos dados como entrada. Os parâmetros referentes às espécies presentes na água devem ser fornecidos diretamente no arquivo *dynamic_simulation.py*, com exceção daqueles que são fornecidos no formato .csv no APEX, que contêm os coeficientes de absorção, que devem ser inseridos na pasta junto aos arquivos Python. Os dados utilizados pelo SMARTS295, como a localização, devem ser inseridos diretamente no *files_management.py* para que sejam criados arquivos no formato .txt que serão utilizados pelo SMARTS295. Os únicos dados destinados ao cálculo das irradiâncias que não precisam ser fornecidos manualmente são aqueles referente ao tempo, uma vez que eles serão controlados pelo *dynamic_simulation.py*.

Deve-se também definir as condições iniciais. Em relação às variáveis, precisam ser fornecidos o volume e a concentração do poluente iniciais. Se a simulação utiliza o modelo SMARTS295 para estimar a irradiância,deve ser fornecida também a data inicial.

A figura 4 exibe o diagrama de uma simulação. Com os dados de entrada, estabelecem-se as condições iniciais. Em seguida, se o usuário escolheu utilizar o modelo SMARTS295 para estimar a irradiância espectral, esses cálculos são efetuados. Em caso contrário, os cálculos são efetuados com a irradiância utilizada no APEX.

A próxima decisão é o uso de dados meteorológicos para ajustar a irradiância estimada pelo SMARTS295. Com isso feito, são realizadas os cálculos das concentrações das espécies transientes e taxas de reações. Isso permite obter o sistema diferencial que é resolvido para obter os valores de N_X e V para cada instante t.

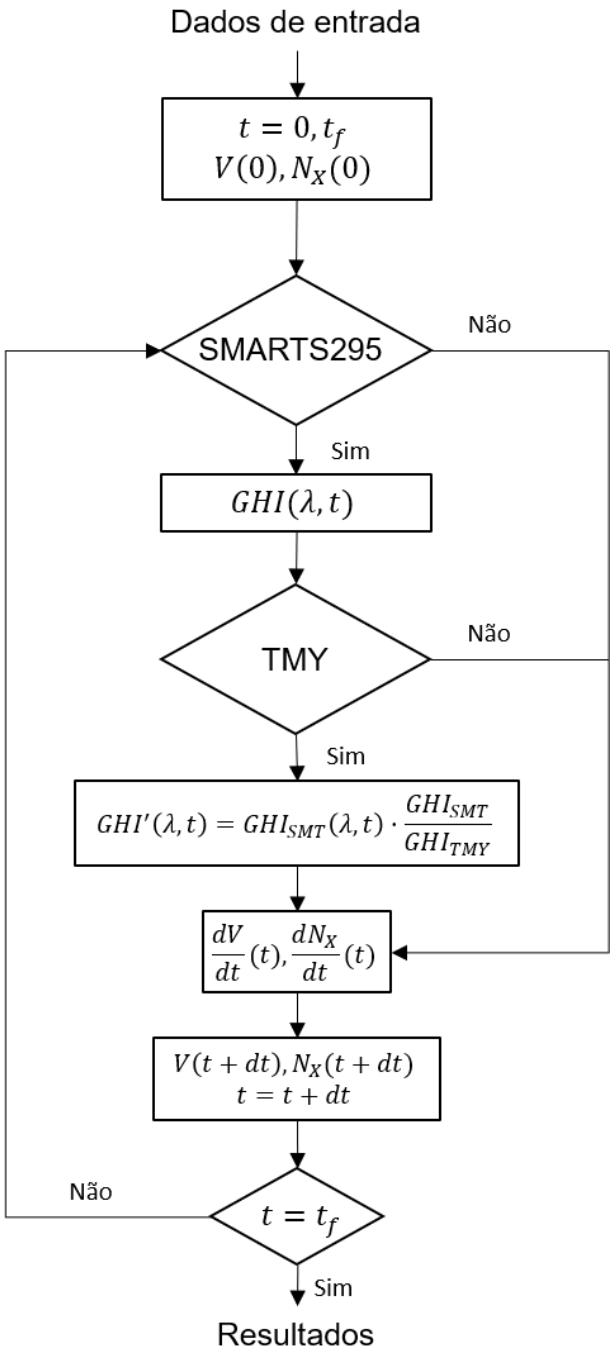
Essas operações são realizadas até que o tempo atinja o valor final. Nesse caso, os resultados são retornados e salvados em formato .csv.

2.4.2 Métodos numéricos

A parte matemática a ser resolvida no modelo constitui de um sistema de duas equações diferenciais ordinárias: $\frac{dN_X}{dt}$ e $\frac{dV}{dt}$. Para resolvê-lo, utilizou-se a função *solve_ivp* da biblioteca *scipy*. Nessa função, empregou-se o método "LSODA", que escolhe entre o método de Adams e o de diferenciação regressiva (BDF) conforme a rigidez do problema. Isso foi útil para se evitar problemas com a diferença da ordem de grandeza entre as duas variáveis: N_X e V.

Além disso, também foi necessário realizar integrações numéricas a partir de um conjunto de pontos. Isso foi feito, por exemplo, para se calcular o número de fótons absorvidos, como foi feito na equação 2.5. Essas operações foram feitas também com a biblioteca *scipy*. A função utilizada foi a *simps*, que aplica o método de Simpson.

Figura 4 – Diagrama do programa para uma simulação.



3 Resultados

3.1 Ibuprofeno

O Ibuprofeno é um anti-inflamatório não esteroidal utilizado contra dor, febre e inflamações. A degradação desse composto por foto-oxidação em águas superficiais foi modelada devido a sua relevância ambiental (Vione et al, 2011). Nesse trabalho, foi utilizado o modelo que é aplicado pelo programa APEX. Com o uso de dados do lago Greifensee (47,35°N, 8,68°E), obteve-se um tempo de meia-vida da ordem de 23 dias.

Neste trabalho, realizaram-se simulações com o Ibuprofeno para comparar os resultados aos obtidos pelo APEX. Além disso, isso permitiu avaliar a pertinência das modificações realizadas no modelo e suas implicações nos resultados obtidos.

3.1.1 Aplicação do balanço dinâmico

A degradação do ibuprofeno foi simulado com o uso dos dados de irradiância fornecidos com o programa APEX. Nesse caso, objetivou-se avaliar o efeito de se aplicar um balanço dinâmico sobre o poluente em vez de se estimar o tempo de meia vida a partir do cálculo da constante cinética de pseudo-primeira ordem.

As cinéticas e parâmetros relacionados à fotoformação de transientes foram obtidos do trabalho de Vione et al (2011) e das planilhas fornecidas com o programa APEX (Bodrato e Vione, 2014).

As simulações consideraram a fotólise do poluente e as reações com radical hidroxila, oxigênio singleto e matéria orgânica tripleta. Para isso foram fornecidos: rendimento quântico da fotólise, $\Phi_{IBP} = 0,33$; constante cinética da reação com $\bullet OH$, $k_{IBP,\ \bullet OH} = 1.0 \cdot 10^{10}\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; constante cinética da reação com $^1O_2$, $k_{IBP,\ ^1O_2} = 6.0 \cdot 10^4\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; e constante cinética da reação com $^3CDOM*$, $k_{IBP,\ ^3CDOM*} = 4,5 \cdot 10^7\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Para os íons e a matéria orgânica dissolvida foram utilizados os valores exibidos na tabela 1, as quais foram escolhidos de forma a serem semelhantes aos do lago Greifensee (Canonica et al, 2005).

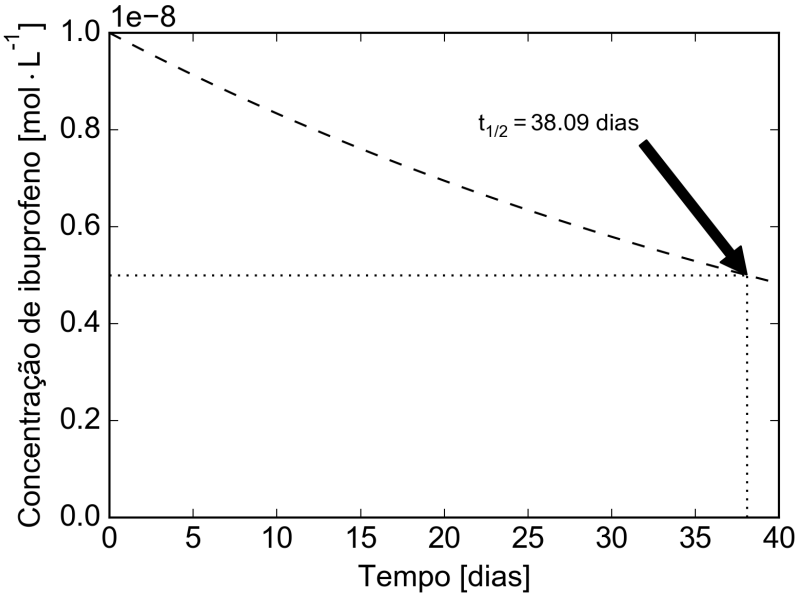
A figura 5 exibe a variação da concentração de ibuprofeno segundo o tempo na simulação realizada com as condições da tabela 1. Com base nesses resultados, o tempo de meia-vida, $t_{1/2}$, foi estimado igual a $38,09$ dias. Com o uso do APEX, esse tempo foi estimado em $37,74$ dias com uma constante de pseudo-primeira ordem igual a $0,0184\ dias^{-1}$. A diferença entre os resultados de tempo de meia-vida obtidos por este modelo e pelo APEX é pequena. Tal variação é provavelmente causada pelas diferentes

Tabela 1 – Valores dos parâmetros de entrada para simulações da degradação do ibuprofeno

Parâmetro	Valor	Unidade
$NPOC$	3.5	$mg \cdot L^{-1}$
$[NO_3^-]$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$mol \cdot L^{-1}$
$[NO_2^-]$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$mol \cdot L^{-1}$
$[CO_3^{-2}]$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$mol \cdot L^{-1}$
$[IBP]$	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$mol \cdot L^{-1}$
pH	8.0	
h	5.0	m

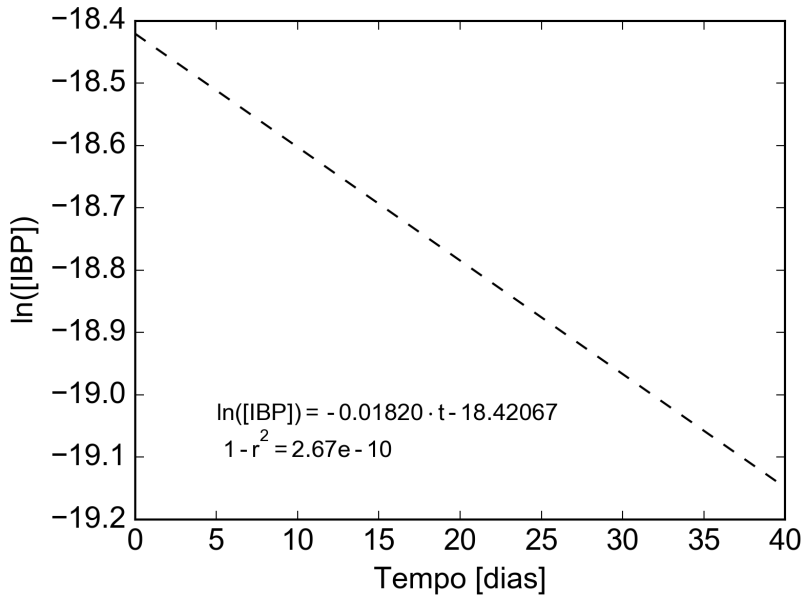
abordagens de estimativa da concentração das espécies transientes. Neste trabalho, essas concentrações foram calculadas sob uma abordagem pseudoestacionária. Assim, a variação da concentração do poluente foi considerada nos cálculos das concentrações dos transientes e, como consequência, essas últimas podem sofrer algumas variações ao longo da simulação. Enquanto que, no APEX, utiliza-se o valor da concentração inicial do poluente e obtém-se um valor fixo para as concentrações dos transientes. A pequena magnitude da diferença obtida entre os modelos indica, porém, que essas variações também são pequenas.

Figura 5 – Degradação fotoquímica de ibuprofeno.



Para avaliar se a evolução da concentração do poluente obtida pelo modelo é coerente com uma cinética de pseudo-primeira ordem, foi feito uma regressão linear do logaritmo natural dos valores das concentrações, como mostrado na figura 6. O valor de r^2 é muito próximo a um. Isso confirma que os valores obtidos seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem. Isso é consequência das concentrações dos transientes que são mantidas aproximadamente constantes, apesar das pequenas variações discutidas anteriormente.

Figura 6 – Logaritmo natural das concentrações de ibuprofeno ao longo da simulação. Não foi inserida uma linha dos valores preditos pela equação da reta por causa da elevada correlação entre os valores da simulação e os da equação da reta, como evidenciado pelo valor de r^2.



3.1.2 Simulações com uso do SMARTS295

Nessas simulações, o SMARTS295 foi utilizado para calcular a irradiância espectral incidente. A tabela 2 exibe os valores dos parâmetros utilizados para esse cálculo. Como a irradiância utilizada no APEX foi calibrada para o verão em latitude próxima de 45°N, as simulações foram realizadas a partir de meia-noite do dia 1 de julho de 2010, período corresponde ao verão no hemisfério norte. A localização e a altitude foram escolhidas para corresponderem ao lago Greifensee, na Suíça.

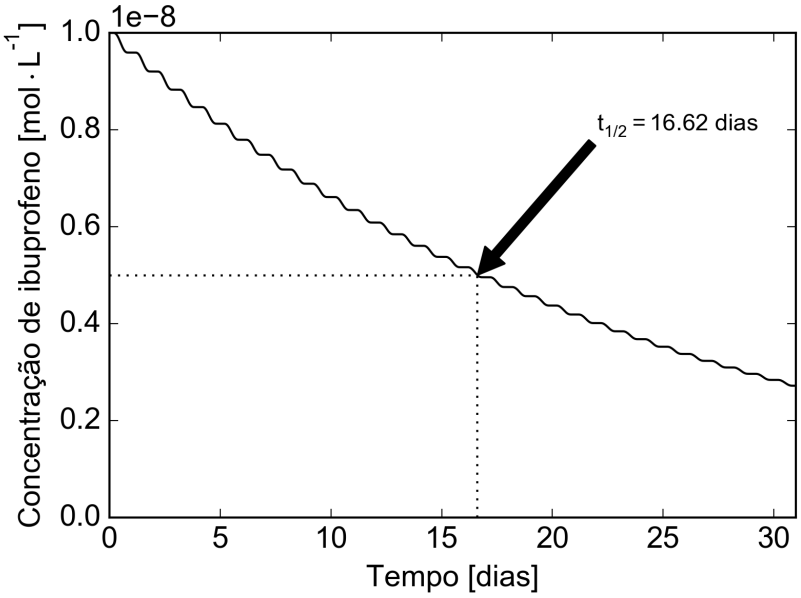
Tabela 2 – Valores dos parâmetros de entrada para estimativa da irradiância no lago Greifensee.

Parâmetro	Valor
Longitude	8,68°E
Latitude	47,35°N
Altitude	0,433 km

Com o uso da irradiância calculada pelo modelo SMARTS295, fez-se a simulação exibida na figura 7. O tempo de meia-vida, nesse caso, foi estimado em 16,62 dias, o que corresponde a uma redução de 56,4% em relação ao resultado obtido com a irradiância utilizada no APEX.

A degradação mais rápida do poluente é devido à diferença de intensidades entre a irradiância utilizada no APEX e as calculadas pelo SMARTS295. Com a irradiância utilizada no primeiro, estimou-se que são necessárias 10 horas de irradiação para que isso

Figura 7 – Variação da concentração de ibuprofeno segundo a simulação com irradiâncias calculadas pelo modelo SMARTS295.



seja equivalente a um dia ensolarado no verão na região de média latitude (Vione et al, 2006). Além disso, nesse estudo constatou-se que a intensidade da irradiância utilizada no modelo era equivalente à solar às 10h da manhã. Os valores obtidos pelo SMARTS295, entretanto, mostram que essa equivalência seria próximo das 8h, como pode ser visto na figura 8. Desse modo, o tempo equivalente a um dia de insolação com a irradiância do APEX seria superior a 10 horas, já que os valores estimados pelo SMARTS295 são também superiores aos medidos por Vione et al, 2006.

Outro aspecto que pôde ser observado na figura 7, é a presença de platôs entre cada dia de simulação. Isso foi causada pela ausência de degradação fotoquímica nos períodos em que não há irradiância solar, como a noite e a madrugada. A figura 9 exibe em detalhe a variação da concentração de ibuprofeno no primeiro de dia de simulação. A maior taxa de degradação ocorre por volta de 12h, enquanto pode-se observar taxas reduzidas no início da manhã e no final da tarde. A integração do SMARTS295 ao modelo permite, portanto, estudar a evolução da concentração em função da variação diária da irradiação solar.

3.1.3 Efeitos meteorológicos

Ainda que com o SMARTS295 tenha sido possível estudar o efeito da variação horária da irradiância, esse modelo possui limitações, pois ele calcula a irradiância de céu claro. Assim, não são considerados efeitos meteorológicos como chuvas ou presença de nuvens. Por isso, foram utilizados dados de um ano típico meteorológico (TMY) do SVGIS para estimar o efeito desses fenômenos sobre a degradação fotoquímica.

Figura 8 – Irradiâncias espectrais obtidas para o lago Greifensee pelo modelo SMARTS295 em diferentes horas do dia. Os valores utilizados pelos modelo APEX são também exibidos.

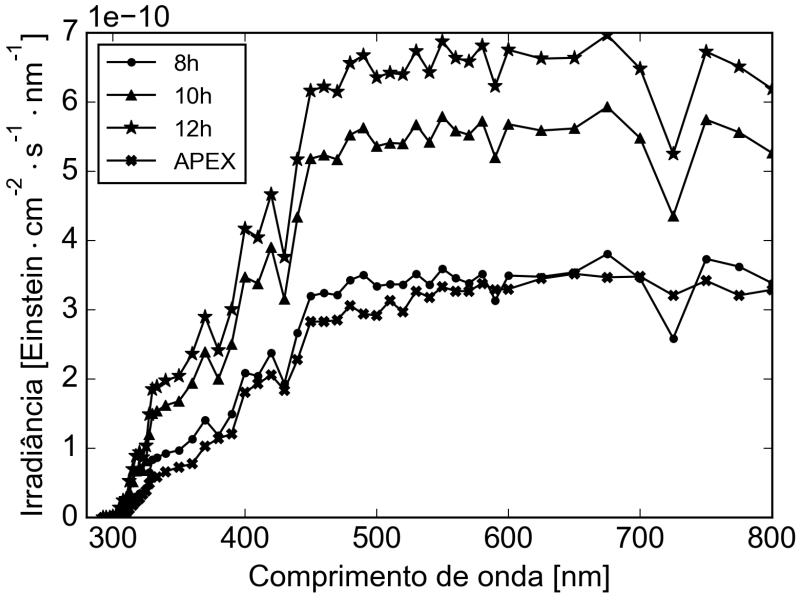
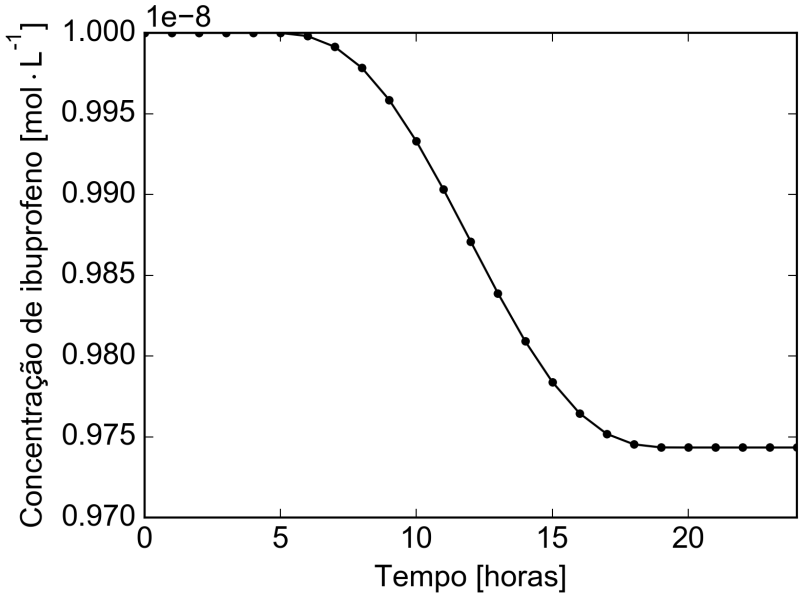
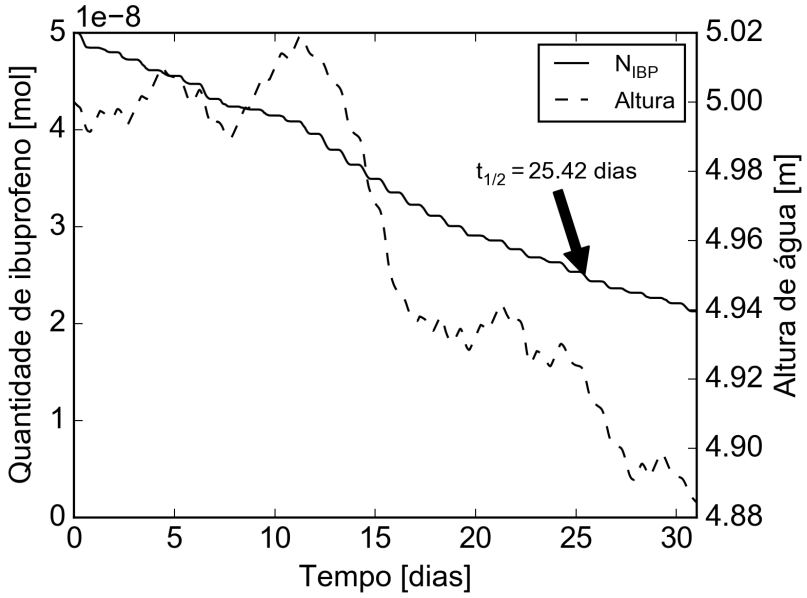


Figura 9 – Evolução da concentração de ibuprofeno ao longo do primeiro dia da simulação com usa da irradiância estimada pelo SMARTS295.



A figura 10 exibe a quantidade de ibuprofeno e a altura da água ao longo da simulação com a integração dos efeitos meteorológicos. Nesse caso, acompanhou-se o número de mols de ibuprofeno em vez de sua concentração por causa da dependência do segundo com o volume. Assim, as reduções da quantidade do poluente são causadas unicamente pelas reações fotoquímicas sem efeito de diluição ou de concentração por variação do volume d'água. Para a precipitação, utilizou-se 121 mm para o mês de julho.

Figura 10 – Quantidade de ibuprofeno e altura do corpo hídrico ao longo da simulação com efeitos meteorológicos.

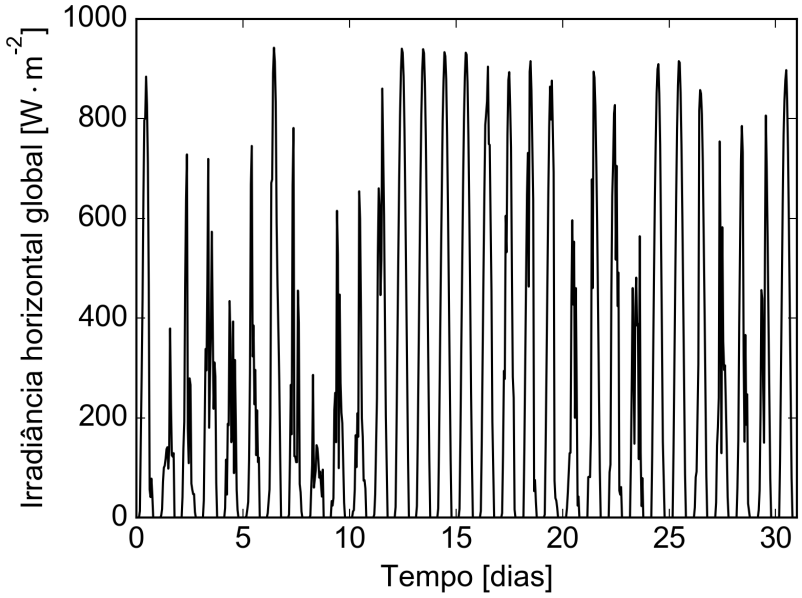


Ao adicionar os efeitos meteorológicos, o tempo de meia-vida foi estimado em 25,42 dias, o que representa um aumento de 52,9% em relação à simulação com radiação de céu limpo. O nível de água, por sua vez, varia relativamente pouco, com flutuações da ordem de 2%. Nessa simulação com as variáveis meteorológicas, há diversos fatores que influenciam na degradação. A redução do nível de água aumenta as taxas das reações de transformação fotoquímica do poluente (Minella et al, 2013). Esse efeito porém deve ter tido pouco efeito nessa simulação, uma vez que as variações de nível d'água foram relativamente pequenas, com uma flutuação máxima da ordem de 2%. A variação da irradiância, entretanto, deve ter tido maior influência sobre os resultados.

Nos primeiros 10 dias, há diversos dias com presença de nuvens, como pode ser verificado pelos menores valores de irradiância na figura 11. Já no restante do mês, há uma predominância de dias ensolarados ou com poucas nuvens. Por isso, a taxa de degradação foi menor nos primeiros dias, como pode ser visto na figura 10.

O modelo APEX, assim como as simulações que utilizaram as irradiâncias calculadas pelo SMARTS295 sem correção meteorológica, calcula o tempo de degradação com base em dias ensolarados. Isso, porém, leva a uma subestimação do tempo de meia-vida, já que a presença de nuvens reduz a intensidade da radiação incidente no nível do solo. Com isso, as reações ocorrem de forma mais lenta. Como pôde ser verificado no caso do ibuprofeno, em que houve um aumento de 52,9% no tempo de meia-vida em relação à simulação de céu claro.

Figura 11 – Irradiância horizontal global no lago Greifensee com base em dados de um ano meteorológico típico para o mês de julho.



3.2 Amicarbazona

A amircabazona (AMZ) é um herbicida utilizado comumente no controle de ervas daninhas. A persistência ambiental em corpos aquáticos desse produto químico foi estudada e modelada com o APEX (Silva et al, 2015). As concentrações utilizadas para os íons e a matéria orgância presentes na água foram baseadas nos valores reportados em rios brasileiros. Dependendo dos valores escolhidos, o tempo de meia-vida variou de cerca de 1 dia a até mais de 2 meses.

Com base nos valores utilizados nesse trabalho, foram escolhidos os valores da tabela 3 para realizar as simulações. O objetivo deste estudo foi de avaliar a influência da localização geográfica, da estação do ano e da variação do nível de água na degradação da AMZ. Foram fornecidas as constantes da reação da AMZ com $\bullet OH$, $k_{AMZ,\ \bullet OH} = 2,05 \cdot 10^{10}\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, e com $^1O_2$, $k_{AMZ,\ ^1O_2} = 5,0 \cdot 10^6\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ com base em Silva et al (2015). Não foram, porém, consideradas as reações com os outros transientes nem a de fotólise.

Dois locais foram escolhidos para as simulações, um em São Paulo e outro em Pernambuco. O primeiro foi a represa de Jacareí, do sistema Cantareira, localizado em $22,983°S$ e $46,412°O$, com altitude de $845m$. Já o segundo foi a represa de Sobradinho em $9,715°S$ e $41,633°O$ em altitude de 385 m. Os dados de pluviometria foram obtidos do portal climate-data.org. Para a represa de Jacareí, foram utilizados os dados referentes a Bragança Paulista e, para a represa de Sobradinho, os dados usados eram de Petrolina.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros de entrada para simulações da degradação da amicarbazona

Parâmetro	Valor	Unidade
$NPOC$	7.5	$mg \cdot L^{-1}$
$[NO_3^-]$	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$mol \cdot L^{-1}$
$[NO_2^-]$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$mol \cdot L^{-1}$
$[HCO_3^-]$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$mol \cdot L^{-1}$
$[AMZ]$	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$mol \cdot L^{-1}$
pH	7.5	
h	5.0	m

3.2.1 Efeito da estação do ano

Para avaliar o efeito da estação do ano, foram feitas simulações com dados meteorológicos de Jacareí no período de inverno e no de verão. Esses cálculos foram feitos por um períodos de 90 dias. No caso dos resultados para o verão, as simulações começaram no dia 1 de janeiro. Já para o inverno, elas começaram no dia 1 de junho.

A figura 12 exibe os resultados dessas simulações. No verão, época de chuvas no Estado de São Paulo, houve um aumento do nível de água: de $5,0\ m$ a $5,24\ m$, um incremento de $4,8\%$. Já no inverno, período de menor pluviosidade, houve uma redução de $10,8\%$.

Em relação ao poluente, no verão a degradação foi mais rápida, com tempo de meia-vida de $48,55$ dias, enquanto que no inverno foi de $73,74$ dias, o que representa um aumento de $51,9\%$. Ao final do período simulado, a quantidade de AMZ no sistema foi de $1,44 \cdot 10^{-8}\ mol$ no verão e de $2,07 \cdot 10^{-8}\ mol$ no inverno. As menores taxas de reação observadas no período de inverno foram causadas pela menor intensidade da radiação incidente, como pode ser observado na figura 13. Além disso, a duração dos dias nessa estação é menor, o que também reduz a degradação do poluente.

3.2.2 Cenário de seca prolongada

Para estudar um caso de seca prolongada, foram utilizados os dados referentes ao reservatório de Sobradinho. Esse local está inserido no clima semiárido característico por baixos índices pluviométricos. Isso é verdade em especial durante o inverno, quando as chuvas são mínimas. O tratamento de dados de um ano típico meteorológico resultou em nenhuma hora com umidade acima de 90% no mês de junho. Ademais, a precipitação média desse mês é de 5 mm em Petrolina. Em julho, esse valor é mais baixo: 3 mm.

Por essas razões, o cenário de seca foi simulado com os dados meteoroólgicos desse local. Na figura 14, são exibidas duas simulações. Em uma delas, manteve-se o volume de água constante. Na outra, simulou-se normalmente com os dados meteorológicos.

Figura 12 – Quantidade de amicarbazona e altura do corpo aquático ao longo da simulação em diferente épocas do ano.

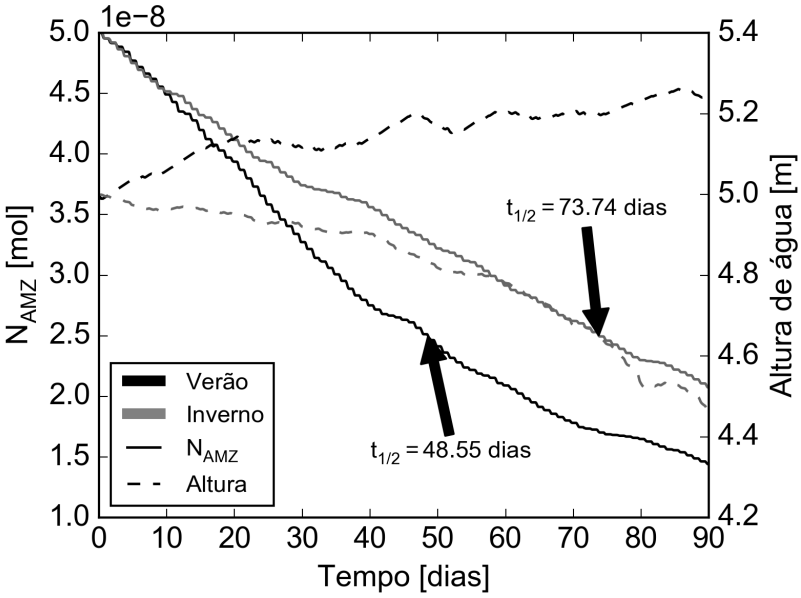
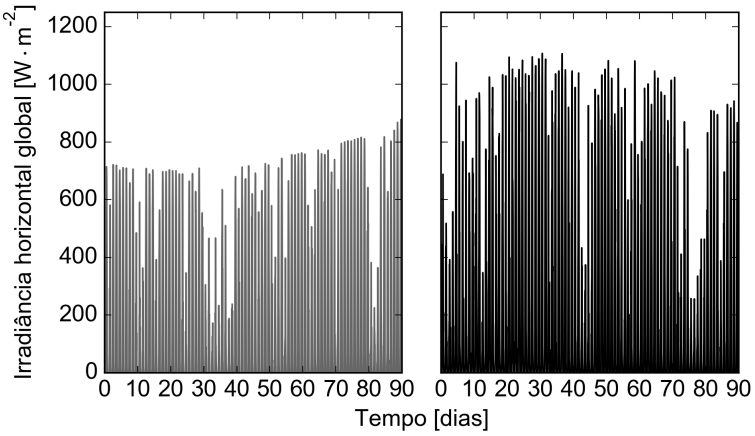


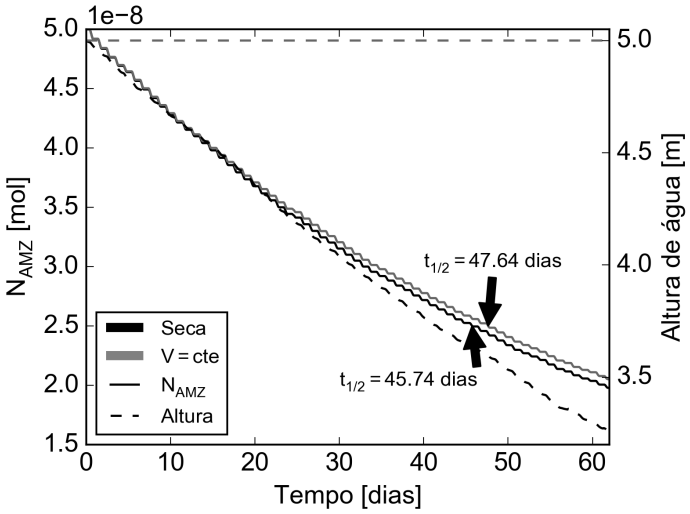
Figura 13 – Irradiância horizontal global durante o período simulado. As intensidade durante o inverno, em cinza, são em geral menores que as do verão, em preto. Os dados do verão foram obtidos a partir do dia 1 de janeiro e os do inverno a partir de 1 de junho.



Nessa última simulação, houve uma redução de $34,7\%$ no nível de água ao longo do período estudado. Isso, no entanto, levou a uma redução de apenas $4,0\%$ no tempo de meia-vida. Uma redução da altura levou, portanto, a uma aceleração da degradação da amicarbazona. Esse efeito, porém, não foi expressivo. Isso pode ser consequência da variação simultânea das concentrações das espécies dissolvidas e do nível de água. Uma redução do nível de água causa uma aceleração das reações fotoquímicas. Além disso, ocorre também um aumento nas concentrações dos íons e da matéria orgânica, o que leva a um aumento do tempo de meia-vida do poluente (Silva et al, 2015). Desse modo, a

variação negativa do volume intensifica efeitos antagônicos sobre a taxa de degradação, com o nível de água de um lado e as concentrações do outro. Por essa razão o efeito observado foi consideravelmente menor que a redução da altura do sistema.

Figura 14 – Quantidade de amicarbazona no sistema e nível de água ao longo do tempo para dois casos: volume constante e seca prolongada.

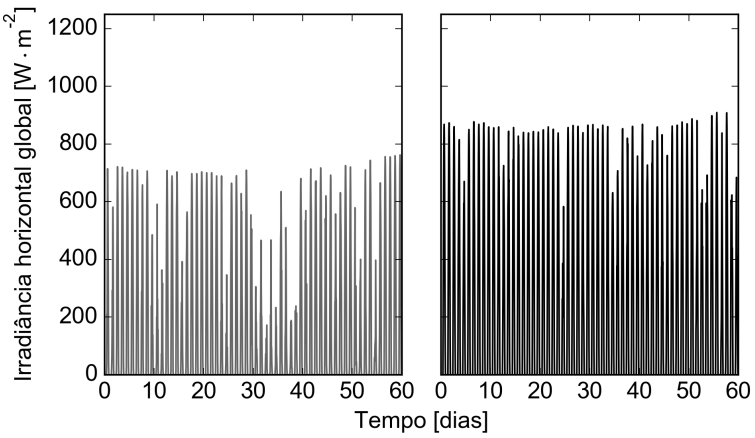


3.2.3 Efeito da localização geográfica

Outro aspecto que pode ser explorado com base nos resultados obtidos é o efeito que a localização do reservatório tem na persistência fotoquímica de poluentes. Isso é especialmente importante se a diferença de latitudes é significativa, já que essa é uma das principais variáveis que determina o clima.

Ao comparar os resultados obtidos para o inverno em Jacareí e em Sobradinho, percebe-se que o tempo de meia-vida no primeiro caso é 1,61 vezes maior que no segundo. Essa diferença é causada por sobretudo a diferença de radiação solar em cada local. Como pode ser visto na figura 15, as irradiâncias em Sobradinho são consistentemente superiores às de Jacareí. Além disso, nota-se uma menor presença de nuvens no reservatório da região nordeste, como é evidenciado pelo menor número de dias com radiação incidente reduzida.

Figura 15 – Irradiância horizontal global durante o período simulado. Os valores referentes ao reservatório de Jacareí estão em cinza e aqueles referente ao de Sobradinho em preto. Em ambos os casos, os valores foram obtidos a partir do dia 1 de junho.



4 Conclusão

O modelo desenvolvido neste trabalho permitiu adicionar variáveis climáticas a um modelo existente de degradação fotoquímica. Um valor constante de irradiância foi substituído por valores calculados em função da localização e do tempo. Com isso, foi possível estimar a persistência ambiental em diferentes locais do globo.

A comparação dos resultados obtidos no inverno para a represa de Jacareí, em São Paulo, e para a represa de Sobradinho, em Pernambuco, mostrou que a diferença de clima sobre a persistência da amicarbazona na água não é desprezível.

A presença de nuvens é outro fator que deve ser considerado ao estimar os tempos da degradação fotoquímica. Isso foi especialmente notável na comparação entre a simulação com irradiância de céu claro e a com irradiância corrigida com dados meteorológicos. Outro aspecto importante em relação à radiação solar é sua sazonalidade ao longo do ano. No caso da amicarbazona, as simulações em Jacareí indicaram maiores taxas durante o verão em virtude das maiores intensidade da irradiância incidente e da maior duração dos dias.

O modelo desenvolvido permite, portanto, simular a degradação fotoquímica em diferentes localizações e em diferentes condições climáticas. Com isso, é possível realizar tais estudos em diferentes cenários e, sobretudo, considerar com maior rigor as particularidades de cada região.

Referências

BANSAL, P. K.; XIE, G. A unified empirical correlation for evaporation of water at low air velocities. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 25, p. 183-190, 1998.

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

KOHN, T.; MATTLE, M. J.; MINELLA, M.; VIONE, D. A modeling approach to estimate the solar disinfection of viral indicator organisms in waste stabilization ponds and surface waters. **Water Research**, v. 88, p. 912-922, 2016.

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

MINELLA, M.; GIANNAKIS, S.; MAZZAVILLANI, A; MAURINO, V.; MINERO, C.; VIONE, C. Phototransformation of acesulfame K in surface waters: comparison of two techniques for the measurement of the second-order rate constants of indirect photodegradation, and modelling of photoreaction kinetics. **Chemosphere**, v. 186, p. 185-192, 2017.

MINELLA, M.; MAURINO, V.; MINERO, C.; VIONE, D. Modelling photochemical transformation of emerging organic pollutants in surface waters: effect of water level fluctuations following outflow or evaporation, relevant to arid and semi-arid environments. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 93, p. 1698-1717, 2013.

PARIZI, M. P. S.; ACOSTA, A. M. L.; ISHIKI, H. M.; ROSSI, R. C.; MAFRA, R. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Environmental photochemical fate and UVC degradation of sodium levothyroxine in aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 4393-4403, 2018.

SERNA-GALVIS, E. A.; TROYON, J. A.; GIANNAKIS, S.; TORRES-PALMA, R. A.; MINERO, C.; VIONE, D.; PULGARIN, C. Photoinduced disinfection in sunlit natural waters: measurement of the second order inactivation rate constants between E. coli and photogenerated transient species. **Water Research**, v. 147, p. 242-253, 2018.

SILVA, M. P.; MOSTAFA, S.; MCKAY, G.; ROSARIO-ORTIZ, F. L.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photochemical fate of amircabazone in aqueous media: laboratory measurements and simulations. **Environmental Engineering Science**, v. 32, p. 730-740, 2015.

VIONE, D. A critical view of the application of the APEX software (Aqueous Photochemistry of Environmentally-Occurring Xenobiotics) to predict photoreaction kinetics in surface freschwaters. **Molecules**, v. 25, 2020.

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

VIONE, D.; MADDIGAPU, P. R.; LAURENTIIS, E. D.; MINELLA, M.; PAZZI, M.; MAURINO, V.; MINERO, C.; KOURAS, S.; RICHARD, C. Modelling the photochemical fate of ibuprofen in surface waters. **Water Research**, v. 45, p. 6725-6736.

YAWS, C. L. **Chemical properties handbook**. 1st edition. New York: 1999.