

UFMG 737
T. 302

ANA PAULA FONSECA MAIA DE URZEDO

***Degradação de Substâncias de Relevância Ambiental por
Processos Oxidativos e Redutivos com Monitoramento
por Espectrometria de Massas com Ionização
Electrospray***

Tese apresentada ao Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal
de Minas Gerais, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Ciências-Química.

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

2008

Urzedo, Ana Paula Fonseca Maia de

Degradação de substâncias de relevância ambiental por processos oxidativos e redutivos com monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray.
/ Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo. 2008.

Xiii, 156 f. : il.

Orientador: Rodinei Augusti.

Co-Orientadora: Clésia Cristina Nascentes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Espectrometria de massas - Teses 3. Ionização - Teses 3. Pesticidas - Teses 4. Corantes - Teses I. Augusti, Rodinei, Orientador II. Nascentes, Clésia Cristina, Co-Orientadora II. Título.

CDU 043

O trabalho descrito nesta tese foi realizado sob a orientação do professor Dr. Rodinei Augusti e co-orientação da professora Dra. Clésia Cristina Nascentes.

Você nasce sem pedir.....

Você morre sem querer.....

Vamos aproveitar este intervalo!

Hermes Pardini

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Darcy e Adilson, e à minha estimada irmã, Flávia, por todo amor e apoio que me deram no decorrer dessa jornada.

Agradecimentos

À Deus por ter me dado a chance de viver e ter me sustentado com seu braço forte em toda minha vida. Sem Ele, este sonho seria impossível!

Aos meus amados pais, Darcy de Souza Maia e Adilson da Fonseca Urzedo, que sempre torceram e pediram à Deus por mim. Sou muito grata a eles, em especial, à minha mãe, que sempre me apoiou incondicionalmente.

À minha querida irmã, companheira e muito amada, que sempre me incentivou e apoiou em todas as decisões.

Ao Luiz Augusto, presença constante em minha vida. Jamais te esquecerei!

À tia Dina e tio Erimar, que sempre torceram por mim. E, aos demais membros da minha família, obrigada pelo apoio!

Ao professor Rodinei Augusti, por ter me recebido tão bem e ter me orientado com toda a paciência do mundo. Obrigada pela atenção, pelos ensinamentos e sobretudo, pela amizade e dedicação.

À professora Clésia, que sempre me ajudou, me apoiou, ensinou e se fez presente como co-orientadora e amiga.

Ao professor Guerreiro pela amizade, incentivo e encorajamento à realização deste trabalho. Obrigada também por ter me recebido tão bem todas as vezes que precisei utilizar a aparelhagem da Universidade Federal de Lavras.

Ao professor Renê Rigitano, que me acolheu com muita atenção e carinho em Lavras. Obrigada pelos ensinamentos, incentivos e pela amizade.

Ao professor Luis Carlos Oliveira, pela amizade, acolhimento e atenção na utilização da aparelhagem da Universidade Federal de Lavras.

À Maráisa, por ter nos recebido tão bem na Universidade Federal de Lavras e ter nos auxiliado nas análises por electrospray.

Aos professores da Universidade do Uruguai, que tão bem me receberam para a execução de alguns trabalhos.

Ao professor José Mauro, que muito me inspirou para a realização deste trabalho.

À professora Édna Almeida, que gentilmente nos auxiliou nos testes com *Artemia salina*.

Às amigas Valéria, Flaviana e Adriana, que foram minha família neste período. A elas agradeço pela paciência, carinho e companheirismo.

Às minhas amigas e companheiras inseparáveis de laboratório, Renata e Karla.
Obrigada por tudo!

Aos amigos que conquistei e pude contar nesta longa jornada: Daniela, Lucília, Rodrigo, Gilberto, Amauri, Jaqueline, Júnia, Helvécio, Paterson, Marcelo, Ilza, Josiane, Lucas, Claudinha, Liliane, Cláudia, Júnia, Isabela, Érika, Mário e Leandro.

Aos alunos e amigos de iniciação científica, Maria Eliza e Glayson, obrigada pelo apoio em todos os momentos.

Aos amigos Lavrenses inesquecíveis: Derson, Nélio, Josimar e Luiz Carlos.

Aos professores Maria Helena e Rochel por terem me acolhido com muito carinho nesta Universidade. Obrigada pela amizade, atenção e apoio de vocês.

À Flávia Moura e Fabiano, pela paciência, ensinamentos, apoio e amizade.

Ao grupo do professor Rochel, por ter nos permitido utilizar o TOC.

À Patrícia e Andrei Leitão, pelos ensinamentos, incentivos e amizade.

Ao professor Francisco Barbosa e à técnica do laboratório do Instituto de Ciências Biológicas, Simone, pela realização das análises de Carbono Orgânico Total.

Aos professores Ione e Cláudio Donnici, por ter nos cedido gentilmente o espectrofotômetro e o HPLC de seus laboratórios.

À Vany, pelos ensinamentos em Cromatografia.

À professora Zezé, pelo incentivo, ensinamentos, apoio e amizade.

Às secretárias, Paulete, Kátia e Liliam, por terem me ajudado com os aspectos burocráticos do curso.

Ao Dr. Roberto, que sempre cuidou de mim e foi muito atencioso com minha saúde mental e corporal. Obrigada pelo carinho e atenção!

À Dra. Ieda, que me orientou e ajudou em momentos complicados e difíceis de minha vida.

Aos amigos Sérgio, Luciano, Cleyde e Maria José, que sempre me incentivaram no decorrer desta jornada.

Às minhas sempre amigas, Manoelina, Débora e Fabiane. Apesar da distância, sempre estiveram presentes em minha vida.

À Marilene, que cuidou de minha mãe em momentos tão difíceis de nossas vidas.

À Florzinha, minha princesinha, que tanto me diverte e me aborrece.

Enfim, agradeço a todos que me ajudaram e incentivaram na realização deste trabalho.

Muito obrigada!

Sumário

Sumário de Figuras.....	x
Sumário de Esquemas.....	xv
Sumário de Tabelas.....	xvii
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xix
Resumo.....	1
Abstract.....	2
Capítulo 1.....	3
1. Introdução.....	4
1.1 Processos Oxidativos Avançados.....	4
1.1.1 Sistema UV e UV/H ₂ O ₂	6
1.1.2 Ozonólise.....	7
1.1.3 Fotocatálise Heterogênea.....	9
1.1.4 Energia Ultra sônica.....	10
1.1.5 Sistema Fenton.....	11
1.2 Processos de degradação utilizando Fe ⁰ e óxidos de ferro.....	12
1.3 Técnicas analíticas utilizadas.....	13
1.4 Espectrometria de massas.....	14
1.4.1. Métodos de ionização.....	14
1.4.1.1 Ionização por elétrons (EI).....	14
1.4.1.2 Ionização Química (CI).....	15
1.4.1.3 Ionização por Electrospray (ESI).....	16
1.4.2 Analisadores de massa.....	19
1.5 Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do Ultravioleta-Visível (EAM-UV-Vis).....	21

Capítulo 2.....	25
2.1 Introdução.....	26
2.1.1 O inseticida Thiamethoxam.....	27
2.1.2 O inseticida Imidacloprid.....	29
2.1.3 O inseticida Methomyl.....	31
2.2 Objetivos.....	35
2.3 Materiais e Métodos.....	36
2.3.1 Síntese dos catalisadores	36
2.3.1.1 Caracterização da Magnetita (Fe_3O_4) e Hematita (Fe_2O_3)	37
2.3.1.2 Obtenção dos compósitos de $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$	37
2.3.2 Reações de degradação.....	37
2.3.2.1 Inseticida Thiamethoxam.....	37
2.3.2.2 Inseticida imidacloprid.....	40
2.3.2.3 Inseticida Methomyl.....	40
2.3.3 Otimização dos processos de degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid por meio de planejamentos fatoriais.....	40
2.3.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	40
2.3.5 Cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC-MS)	41
2.3.6 Análises de TOC.....	42
2.3.7 Espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS)	42
2.3.8 Testes de ecotoxicidade.....	42
2.4 Resultados e Discussão.....	44
2.4.1 Degradação do Thiamethoxam por Processos Oxidativos Avançados.....	44
2.4.1.1 Análise por GC-NCI/MS.....	53
2.4.1.2 Análise por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray.....	56
2.4.1.3 Teste de Ecotoxicidade.....	68
2.4.2 Degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid utilizando-se o compósito $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$	70
2.4.3 Degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid por Fe^0 e elucidação dos produtos de degradação por ESI-MS.....	77

2.4.4	Degradação do inseticida Methomyl.....	88
2.4.4.1	Teste de ecotoxicidade.....	90
2.4.5	Análise de Carbono Orgânico Total (TOC)	92
2.5	Conclusões.....	92
 Capítulo 3.....		93
3.1	Introdução.....	94
3.1.1	Classificação dos corantes artificiais.....	97
3.1.2	Degradação dos corantes sintéticos.....	99
3.2	Materiais e Métodos.....	102
3.2.1	Estudos de degradação dos corantes.....	103
3.2.2	Análises por espectrometria de massas com ionização electrospray.....	103
3.2.3	Testes de ecotoxicidade.....	105
3.3	Resultados e Discussão.....	105
3.3.1	Degradação dos corantes Azo: Ponceau 4R, Vermelho 40, Tartrazina, Amaranço e Amarelo Crepúsculo.	105
3.3.2	Degradação do corante Índigo Carmim.....	109
3.3.3	Degradação do corante Azul Brillhante.....	112
3.3.4	Degradação do corante Eritrosina.....	116
3.3.5	Análise de Carbono Orgânico Total.....	118
3.3.6	Análises por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (ESI-MS).....	119
3.3.6.1	Índigo Carmim.....	119
3.3.6.1.1	Tratamento com O ₃	119
3.3.6.1.2	Tratamento com NaClO.....	125
3.3.6.2	Ponceau 4R.....	131
3.3.6.2.1	Tratamento com O ₃	131
3.3.6.2.2	Tratamento com NaClO.....	139
3.3.6.3	Demais corantes azo: Amaranço, Amarelo Crepúsculo, Tartrazina, Vermelho 40.	143
3.3.7	Teste de ecotoxicidade.....	144
3.4	Conclusões	145

Conclusões Gerais.....	147
Referências Bibliográficas.....	148

Sumário de Figuras

Figura 1.1- Representação esquemática da técnica ESI.....	15
Figura 1.2 – Espectro eletromagnético.....	19
Figura 1.3 – Esquema de um espectrofotômetro que opera na região do visível.....	21
Figura 2.1 – Estrutura química da inseticida Thiamethoxam.....	30
Figura 2.2- Estrutura química do Imidacloprid.....	31
Figura 2.3- Esquema de degradação proposto por Aguera et al. para a degradação fotocatalítica do Imidacloprid com TiO ₂ em solução aquosa.....	32
Figura 2.4- Estrutura química do Methomyl.....	33
Figura 2.5- Rota de degradação fotocatalítica do Methomyl.....	35
Figura 2.6- Rota proposta para a degradação metabólica do Methomyl.....	36
Figura 2.7 - Efeito da energia ultra sônica (US), radiação ultra-violeta (UV), ozonização (O ₃) e dos sistemas hematita (Hem) e magnetita (Mag) na degradação do Thiamethoxam. Condições reacionais: 15 mL de solução aquosa de Thiamethoxam (50 mg.L ⁻¹); 20 mg de hematita ou magnetita na presença de H ₂ O ₂ ; fluxo de ozônio (1,2 x 10 ⁻⁶ mols de ozônio/min); agitação constante; reações com tempo de duração de 30 min.....	45
Figura 2.8- Efeito das variáveis estudadas no planejamento fatorial para a degradação do Thiamethoxam: (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico dos Efeitos Principais.....	47
Figura 2.9- Efeito das variáveis estudadas no planejamento fatorial para a degradação do Thiamethoxam: (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico dos Efeitos Principais.....	50
Figura 2.10- Efeito das variáveis estudadas no planejamento fatorial para a degradação do Thiamethoxam: (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico dos Efeitos Principais.....	53
Figura 2.11 - (a) Cromatograma referente ao padrão do Thiamethoxam; (b) Espectro de massas com ionização química negativa (NCI) referente ao pico com tempo de retenção igual a 22,43 minutos.	55
Figura 2.12- Taxa de degradação do Thiamethoxam sob exposição à radiação ultra-violeta. A ₀ e A representam as áreas dos picos cromatográficos no início e após um determinado tempo de exposição à radiação UV, respectivamente.	56
Figura 2.13 – ESI(+)-MS de uma solução aquosa de Thiamethoxam (1).	57
Figura 2.14 – ESI(+)- MS/MS para o íon [1 + H] ⁺ de m/z 292.	58

Figura 2.15 – ESI(+)-MS da solução aquosa de Thiamethoxam (1) exposta à radiação UV por 2 horas.....	60
Figura 2.16 – ESI(+)-MS da solução aquosa de Thiamethoxam (1) exposta à radiação UV por 4 horas.	60
Figura 2.17 - ESI(+)-MS/MS para o íon $[2 + H]^+$ de m/z 247 cuja estrutura proposta é representada no Esquema 2.2.....	61
Figura 2.18 - ESI(+)-MS/MS para o íon $[6 + H]^+$ de m/z 197 cuja estrutura proposta é representada no Esquema 2.3.....	63
Figura 2.19 – Espectro de massas dos íons-produto formados pela fragmentação do íon precursor de m/z 168.	64
Figura 2.20 – Espectro de massas dos íons-produto formados pela fragmentação do íon precursor de m/z 116.....	64
Figura 2.21 – ESI(+)-MS da solução aquosa de Thiamethoxam (1) exposta à radiação UV por 1 hora obtido num espectrômetro de massas com analisador “ion trap”.....	68
Figura 2.22- Gráfico de Pareto para a degradação do: (a) Thiamethoxam; e (b) Imidacloprid. Estes resultados foram obtidos usando-se os dados mostrados na Tabela 2.8.....	75
Figure 2.23 – Figura em cubo mostrando as respostas de degradação previstas sob condições experimentais especificadas na Tabela 2.8 para: (a) Thiamethoxan; e (b) Imidacloprid.....	77
Figura 2.24- Degradação dos inseticidas (a) Thiamethoxam e (b) Imidacloprid em função do tempo de reação. As concentrações encontram-se normalizadas e as reações foram conduzidas em meio ácido (pH = 2), na presença de Fe^0 , com ou sem radiação US. Os dados foram obtidos por HPLC.....	79
Figura 2.25 - ESI(+)-MS da solução aquosa de Thiamethoxam 50 mg.L^{-1} (1) tratada com 10 mg de Fe^0 em pH 2: (a) 0 min de reação; (b) 30 min de reação.	81
Figura 2.26- ESI(+)-MS da solução aquosa de Imidacloprid (2) tratada por Fe^0 em pH 2: (a) 0 min de reação; (b) 30 min de reação.	86
Figura 2.27 - Efeito da radiação ultra-violeta (UV), H_2O_2 , ozonização (US), Fe^0 em meio ácido, composto Fe^0/Fe_3O_4 e H_2O_2 na degradação do Methomyl. Condições reacionais: 15 mL de solução aquosa de Methomyl (35 mg.L^{-1}); pH ajustado gotejando-se H_2SO_4 (1:1); 1 mL de H_2O_2 (0,1 mol/L); fluxo de ozônio de $1,2 \times 10^{-6}$ mols de ozônio/min; 10 mg de Fe^0 ou Fe^0/Fe_3O_4 ; agitação constante; tempo reacional de 30 minutos.	90

Figura 2.28- Degradação do inseticida Methomyl em função do tempo, submetido à ozonólise ou à radiação ultra-violeta (UV). Os dados foram obtidos por HPLC. Condições reacionais:15 mL de solução aquosa de Methomyl (35 mg.L ⁻¹); fluxo de ozônio de 1,2 x 10 ⁻⁶ mols de ozônio/min; radiação UV (tubo de quartzo); agitação constante.....	91
Figura 3.1- Estrutura química dos corantes alimentícios: amaranço, amarelo crepúsculo, azul brilhante, eritrosina, índigo carmim, ponceau 4R, tartrazina e vermelho 40. O grupo cromóforo destes corantes encontra-se em destaque.....	105
Figura 3.2 - Porcentagem de degradação do Ponceau 4R em diferentes processos de oxidação.	112
Figura 3.3 – 1) Solução do corante Ponceau 4R. 2) Solução do Ponceau 4R após 30 min de reação com NaClO 0,05 mol/L. 3) Solução do Ponceau 4R após 30 min de reação com UV/H ₂ O ₂ 0,20 mol/L. 4) Solução do Vermelho 40 após 10 min de reação com O ₃	113
Figura 3.4 - Degradação do Ponceau 4R utilizando os sistemas NaClO (0,05 mol/L) e UV/H ₂ O ₂ (0,20 mol/L) em função do tempo.....	114
Figura 3.5 - Porcentagem de degradação do Índigo Carmim em diferentes processos de oxidação.	116
Figura 3.6 – 1) Solução do corante Índigo Carmim 2) Solução do Índigo Carmim após 30 min de reação com NaClO 0,02 mol/L. 3) Solução do Índigo Carmim após 30 min de reação com UV/H ₂ O ₂ 0,30 mol/L. 4) Solução do Índigo Carmim após 2 min de reação com O ₃	117
Figura 3.7 - Degradação do Índigo Carmim utilizando o sistema NaClO (0,02 mol/L) em função do tempo.	117
Figura 3.8 - Degradação do Índigo Carmim utilizando o sistema UV/H ₂ O ₂ (0,30 mol/L) em função do tempo.	118
Figura 3.9 - Porcentagem de degradação do Azul Brilhante em diferentes processos de oxidação.....	119
Figura 3.10 – 1) Solução do corante Azul Brilhante 2) Solução do Azul Brilhante após 30 min de reação com NaClO 0,20 mol/L. 3) Solução do Azul Brilhante após 30 min de reação com UV/H ₂ O ₂ 0,05 mol/L 4) Solução do Azul Brilhante após 5 min de reação com O ₃	119
Figura 3.11 - Degradação do Azul Brilhante utilizando os sistemas NaClO (0,20 mol/L) e UV/H ₂ O ₂ (0,05 mol/L) em função do tempo.	120

Figura 3.12 – Rota de degradação do Azul Brillhante na presença de persulfato de potássio.....	121
Figura 3.13 - Porcentagem de degradação da Eritrosina em diferentes processos de oxidação.	122
Figura 3.14 – 1) Solução do corante Eritrosina 2) Solução do Eritrosina após 30 min de reação com NaClO 0,805 mol/L. 3) Solução da Eritrosina após 30 min de reação com UV/H ₂ O ₂ 0,200 mol/L 4) Solução da Eritrosina após 20 min de reação com O ₃	123
Figura 3.15 - Degradação da Eritrosina utilizando o sistema UV/H ₂ O ₂ (0,200 mol/L) em função do tempo.....	124
Figura 3.16 – ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante Índigo Carmim, onde se observa a presença predominante do ânion 1	126
Figura 3.17 – ESI(-)-MS/MS para o ânion 1 de <i>m/z</i> 210.	127
Figura 3.18 – ESI(-)-MS da solução aquosa de Índigo Carmim tratada com ozônio por 10 minutos.	127
Figura 3.19 - ESI(-)-MS/MS para o ânion de <i>m/z</i> 244 cuja estrutura proposta (1b) é representada no Esquema 3.2.	129
Figura 3.20 - ESI(-)-MS/MS para o ânion de <i>m/z</i> 216 cuja estrutura proposta (1c) é representada no Esquema 3.2.	130
Figura 3.21 - ESI(-)-MS/MS para o ânion [1b – H + Na] ⁻ de <i>m/z</i> 266.....	130
Figura 3.22 - ESI(-)-MS/MS para o ânion [1b – H] ²⁻ de <i>m/z</i> 121.5.	131
Figura 3.23 - ESI(-)-MS/MS para o ânion [1c – H] ²⁻ de <i>m/z</i> 107.5.	131
Figura 3.24 - ESI(-)-MS da solução aquosa de Índigo Carmim tratada com NaClO por 10 minutos.	132
Figura 3.25 - ESI(-)-MS/MS para o ânion 1d de <i>m/z</i> 243.	133
Figura 3.26 – ESI(-)-MS/MS para o ânion 1e de <i>m/z</i> 235.	137
Figura 3.27 – ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante Ponceau 4R, onde se observa a presença predominante do ânion 2	138
Figura 3.28 - ESI(-)-MS/MS para o ânion 2 de <i>m/z</i> 268.	139
Figura 3.29a - ESI(-)-MS da solução aquosa de Ponceau 4R tratada com ozônio por 10 minutos.	140
Figura 3.29b – Visão ampliada do ESI(-)-MS da solução aquosa de Ponceau 4R tratada com ozônio por 10 minutos (<i>m/z</i> de 120 a 200).	140
Figura 3.30 - ESI(-)-MS/MS para o ânion [2HSO ₄ + H] ⁻ de <i>m/z</i> 195.	141

Figura 3.31 - ESI(-)-MS/MS para o ânion de m/z 153 (2h).	143
Figura 3.32a - ESI(-)-MS da solução aquosa de Ponceau 4R tratada com NaClO.....	146
Figura 3.32b – Visão ampliada do ESI(-)-MS da solução aquosa de Ponceau 4R tratada com NaClO (m/z de 90 a 250).	146
Figura 3.33- ESI(-)-MS/MS para o ânion de m/z 161 (2k).	147

Sumário de Esquemas

Esquema 2.1 – Proposta para a fragmentação do íon $[1 + H]^+$ de m/z 292.....	59
Esquema 2.2 – Proposta para a fragmentação do íon $[2 + H]^+$ de m/z 247. O espectro de fragmentação, ESI(+)-MS/MS, é mostrado na Figura 2.18.....	62
Esquema 2.3 – Proposta para a fragmentação do íon $[6 + H]^+$ de m/z 197. O espectro de fragmentação, ESI(+)-MS/MS, é mostrado na Figura 2.19.....	63
Esquema 2.4- Fragmentação proposta para os íons $[7 + H]^+$ de m/z 168 e $[4 + H]^+$ de m/z 116.....	65
Esquema 2.5 – Possível rota para a degradação fotolítica do Thiamethoxam (1), com a formação dos produtos 2-7	66
Esquema 2.6 – Formação dos produtos voláteis sulfeto de carbonila (S=C=O) e ácido isociânico (HN=C=O) a partir do composto 4	68
Esquema 2.7- Proposta para a rota de degradação do Thiamethoxam em solução aquosa, promovida pelo Fe^0 em meio ácido (pH = 2).	82
Esquema 2.8- Propostas para a fragmentação dos íons $[1b + H]^+$, $[1c + H]^+$, e $[1d + H]^+$	84
Esquema 2.9- Proposta de degradação do Imidacloprid (2) promovida pelo Fe^0 em solução aquosa ácida.	87
Esquema 2.10- Proposta para a fragmentação dos íons $[2b + H]^+$, $[2c + H]^+$, $[2d + H]^+$ e $[2e + H]^+$	88
Esquema 3.1 – Estrutura dos corantes Índigo Carmim e Ponceau 4R (formas aniônicas 1 e 2 , respectivamente).....	125
Esquema 3.2- Rota proposta para a degradação do Índigo Carmim por O_3 em solução aquosa.....	128
Esquema 3.3 – Fragmentações sugeridas para o ânion 1d	134
Esquema 3.4 – Rota proposta para a degradação do Índigo Carmim por NaClO em solução aquosa.....	136
Esquema 3.5 – Rota proposta para a formação de 1e de m/z 235 e subsequente decomposição dos ânions 1g , 1h e 1i	137
Esquema 3.6 - Fragmentações sugeridas para o ânion 2	139
Esquema 3.7 – Decomposição do intermediário ozonídeo supostamente formado na reação do corante Ponceau 4R com ozônio.....	142

Esquema 3.8 – Possíveis produtos formados na degradação do corante Ponceau 4R por ozônio a partir dos ânions 2a e 2b	144
Esquema 3.9 – Possíveis produtos formados na degradação do corante Ponceau 4R por NaClO em solução aquosa.....	148
Esquema 3.10 - Fragmentações sugeridas para o ânion 2k	149

Sumário de Tabelas

Tabela 1.1 – Potenciais padrão de redução de várias substâncias.....	3
Tabela 2.1 - Planejamento Fatorial (2^3), mostrando as porcentagens de degradação do inseticida Thiamethoxam. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Os símbolos (+) e (-) indicam os níveis de máximo e mínimo, respectivamente, usados para cada variável.	46
Tabela 2.2 – Segundo Planejamento Fatorial (2^3), realizado para otimização das condições para a degradação do Thiamethoxam, empregando frasco de quartzo. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e a média das porcentagens de degradação do inseticida thiamethoxam para cada sistema é apresentada. Os símbolos (+) e (-) indicam os níveis de máximo e mínimo, respectivamente, usados para cada variável.	49
Tabela 2.3 - Planejamento Fatorial (2^2), utilizado para avaliar o efeito do catalisador hematita e da radiação ultra-violeta na degradação do Thiamethoxam. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Os símbolos (+) e (-) indicam os níveis de máximo e mínimo, respectivamente, usados para cada variável.....	52
Tabela 2.4 - Resultados dos testes de ecotoxicidade do produto comercial Actara e seus produtos de degradação para <i>Artemia salina</i>	70
Tabela 2.5- Resultados dos testes de ecotoxicidade do padrão do Thiamethoxam e seus produtos de degradação para <i>Artemia salina</i>	71
Tabela 2.6- Planejamento fatorial (2^2) mostrando as porcentagens de degradação para os inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid, obtidas após reações de 30 minutos. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Os símbolos (+) e (-) indicam os níveis de máximo e mínimo, respectivamente, usados para cada variável.	72
Tabela 2.7 - Efeito das variáveis $[H_2O_2]$ e pH e suas interações na degradação do Thiamethoxam e Imidacloprid.....	73
Tabela 2.8 – Planejamento fatorial (2^3) mostrando a porcentagem de degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid em solução aquosa, após 30 minutos de reação. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Os símbolos (+) e (-) indicam os níveis máximo e mínimo, respectivamente, usados para cada variável.	74

Tabela 2.9- Principais fragmentos gerados por CID dos íons [1b + H] ⁺ , [1c + H] ⁺ , e [1d + H] ⁺ detectados no ESI(+)-MS de uma solução aquosa de Thiamethoxam (1) tratada com o Fe ⁰ em meio ácido (pH = 2).....	83
Tabela 2.10- Principais fragmentos gerados por CID dos íons [2b + H] ⁺ , [2c + H] ⁺ , [2d + H] ⁺ e [2e + H] ⁺ detectados no ESI(+)-MS de uma solução aquosa de Imidacloprid (2) tratada com Fe ⁰ em pH igual a 2.....	88
Tabela 2.11 - Resultados dos testes de ecotoxicidade do padrão analítico de Methomyl e seus produtos de degradação para <i>Artemia salina</i>	92
Tabela 3.1 – Origem, aplicação e efeitos adversos de alguns corantes sintéticos permitidos pela legislação brasileira.....	102
Tabela 3.2 – Concentrações e valores de $\lambda_{\text{máx}}$ para os corantes estudados.....	109
Tabela 3.3- Resultados dos testes de ecotoxicidade de corantes usados na indústria alimentícia em <i>Artemia salina</i>	149

Lista de Símbolos e Abreviaturas

POAs - Processos Oxidativos Avançados

OH^\bullet - radical hidroxila

UV - ultra-violeta

TiO_2 – dióxido de titânio

BV - bandas de valência BC – bandas de condução

US – ultra-som

BTX - Benzeno, Tolueno e Xileno

EM – espectrometria de massas

ESI-MS – espectrometria de massas com ionização electrospray

ESI(+)-MS – espectrometria de massas com ionização electrospray no modo positivo

m/z – razão massa/carga

EI - ionização por elétrons

CI - ionização química

ESI - ionização por electrospray.

MS/MS – espectrometria de massas tandem

DL_{50} - dose letal a 50% dos indivíduos tratados

DL_{100} - dose letal a 100% dos indivíduos

GC-MS – espectrometria de massas acoplada a cromatografia gasosa

APCI – ionização química a pressão atmosférica

EPA- Agência de Proteção Ambiental

HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência

RMN – ressonância magnética nuclear

LC/MS – espectrometria de massas acoplada a cromatografia líquida

CID - dissociação induzida por colisão

HAF - hidroxiacetato de ferro III

Fe_3O_4 – magnetita

Fe_2O_3 - hematita

TOC - carbono orgânico total

Q-TOF - espectrômetro de massas com analisador por tempo de voo

Hem - hematita

Mag - magnetita
CI- ionização química
NCI - ionização química no modo negativo
THI - thiamethoxam
IMI - imidacloprid
DPP - Polarografia de Pulso Diferencial
MECC - Cromatografia Eletrocinética Micelar Capilar
ANVISA- Agência de Vigilância Sanitária
ABIA – Associação Brasileira de Indústrias Alimentícias
FAO - Food and Agriculture Organization
OMS- Organização Mundial de Saúde
JECFA - Joint Expert Committee on Food Additives
IDA- Ingestão Diária Aceitável
UV-vis – ultra-violeta - visível
COD - demanda química de oxigênio
ESI(-)-MS - espectrometria de massas com ionização electrospray no modo negativo

Resumo

Inicialmente, estudou-se a degradação dos inseticidas Thiamethoxam, Imidacloprid e Methomyl em solução aquosa através de vários processos. Verificou-se que a radiação UV foi altamente efetiva na degradação do Thiamethoxam, enquanto que os sistemas combinados UV/catalisador e UV/US/catalisador (catalisador = Fe_2O_3 ou Fe_3O_4) apresentaram menor eficiência. Outros sistemas, tais como Fe^0 , $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, também foram eficientes em promover a degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid em meio aquoso ácido (pH = 2). Os dados experimentais também revelaram que os sistemas $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, promoveram a redução e oxidação de ambos inseticidas, respectivamente. Finalmente, o inseticida Methomyl atingiu 100% de degradação quando submetido à radiação UV.

Também foi estudada a degradação de corantes alimentícios típicos por vários processos. Foi verificado que os sistemas UV/ H_2O_2 , O_3 e NaClO foram eficientes na remoção da cor das soluções de tais corantes.

As análises de COT (carbono orgânico total) indicaram que os processos de degradação não promoveram a mineralização completa dos inseticidas e corantes. Deste modo, os produtos formados nestas condições foram caracterizados por espectrometria de massas (e espectrometria de massas sequencial) com ionização electrospray, a qual mostrou ser uma técnica eficiente no monitoramento de processos de degradação ocorrendo em solução aquosa.

Abstract

Firstly, the degradation of the insecticides Thiamethoxam, Imidacloprid and Methomyl in aqueous solutions by a number of processes was studied. It was verified that although the UV radiation was highly efficient in promoting the degradation of Thiamethoxam, the combined systems, i. e. UV/catalyst and UV/US/catalyst (catalyst = Fe_2O_3 or Fe_3O_4), showed to be much less efficient. Other systems, i. e. Fe^0 , $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$, and $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, were also able to cause the degradation of the insecticides Thiamethoxam and Imidacloprid in acidic aqueous solution (pH = 2). In addition, the experimental data revealed that the $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ systems lead to the reduction and oxidation of both insecticides, respectively. Finally, the insecticide Methomyl reached 100% of degradation when submitted to the UV radiation.

The degradation of prototype food dyes by a number of oxidative processes was also investigated. The UV/ H_2O_2 , O_3 , and NaClO systems were able to promote a quick and intense discoloration of the aqueous solutions of such dyes.

The analyses of TOC (total organic carbon) revealed that the degradation processes were not able to promote a complete mineralization of pesticides and dyes. The degradation products formed under such assorted conditions were characterized via electrospray ionization mass (and tandem mass) spectrometry, which thus demonstrated to be a suitable technique to monitor degradation processes in aqueous solution.

CAPÍTULO 1

Este capítulo descreve os tratamentos utilizados na degradação de poluentes emergentes e persistentes, bem como algumas técnicas utilizadas para o monitoramento e identificação dessas substâncias, como a Espectrometria de Massas com fonte de Ionização Electrospray e Espectrofotometria UV-Visível.

1. Introdução

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. O aumento inadvertido na produção e utilização de produtos químicos, verificado nas últimas décadas, tem causado problemas de poluição ambiental de maneira generalizada, praticamente em todas as partes do mundo.¹

São muitas as substâncias químicas ou poluentes que têm sido lançadas de modo indiscriminado no meio ambiente. Entre elas, estão os agrotóxicos, surfactantes, aditivos de gasolina, drogas utilizadas nas indústrias farmacêuticas e corantes utilizados na indústria têxtil, de papel e alimentos.² A preocupação com esses poluentes abrange desde a ocorrência, comportamento, destino, persistência nos meios aquático e terrestre, até a interação com os ecossistemas.¹

O uso intensivo desses poluentes, aliado à natureza persistente de muitos deles, resulta na contaminação de lagos, rios, lençóis freáticos, bem como em outros impactos ambientais e uma série de efeitos na saúde. Estudos recentes mostram que vários corantes e pesticidas apresentam elevada toxicidade para peixes e outras espécies, contribuindo para o desequilíbrio do ecossistema. Além do mais, as pesquisas apontam que vários corantes sintéticos podem ser tóxicos à saúde humana, podendo provocar dermatites, alergias, rinites, alterações carcinogênicas e mutagênicas.³

Vários processos convencionais de tratamentos de efluentes domésticos e industriais têm sido utilizados com o objetivo de tentar minimizar o impacto ambiental causado por essas substâncias tóxicas, entretanto, os mesmos têm sido insuficientes na remoção e destruição desses poluentes. Entre os novos processos atualmente em desenvolvimento, os processos oxidativos avançados (POAs) são considerados as alternativas mais promissoras aos métodos convencionais utilizados. Os POAs são caracterizados pela alta eficiência e versatilidade, podendo mineralizar uma grande variedade de compostos orgânicos.⁴

1.1 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) compreendem uma série de tecnologias que tem em comum a participação de radicais livres, especialmente o radical hidroxila (OH^\bullet), na oxidação de contaminantes presentes em matrizes de interesse ambiental.

Os radicais hidroxila apresentam um elevado poder oxidante, que permite a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, em tempos relativamente curtos.⁵ A Tabela 1.1 lista os potenciais de redução de várias espécies. Observa-se que o radical OH• é um forte oxidante ($E^0=2,8V$), superando o permanganato, o Cr (VI), o O₃ e o H₂O₂. Por outro lado, os radicais O₂^{-•} e HO₂[•] são agentes redutores.⁶

Tabela 1.1 – Potenciais-padrão de redução de várias substâncias⁶.

Substâncias	Potencial-padrão de redução (V)
OH•	2,80
O ₃	2,07
Peróxido de Hidrogênio, H ₂ O ₂	1,77
Permanganato, MnO ₄ ⁻	1,67
Hipoclorito, ClO ₄ ⁻	1,43
Cloro, Cl ₂	1,36
Cromo (VI)	1,33
O ₂	1,23
HO ₂ [•]	-0,30
O ₂ ^{-•}	-0,33

Apesar de serem importantes ferramentas do ponto de vista ambiental, poucos processos oxidativos avançados têm sido pesquisados a fundo em escala industrial. Ainda existem muitas incertezas sobre o mecanismo químico exato, custo e viabilidade dos equipamentos e do processo. No entanto, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas na tentativa de elucidar não só os mecanismos das reações, como também a eficiência comparativa dos diferentes processos oxidativos avançados.⁷

Os processos avançados de oxidação mais comuns envolvem o uso de radiação ultra-violeta aplicada ou não com H₂O₂, reagentes de Fenton, ozonólise, sonólise e a fotocatalise heterogênea. As combinações destes processos oxidativos têm sido testadas como alternativas aos processos de tratamento, com muitos resultados promissores.

1.1.1 Sistema UV e UV/H₂O₂

Quando contaminantes orgânicos absorvem luz, principalmente na região do ultravioleta, eles podem estar susceptíveis à degradação. A luz ultra-violeta é muito energética e pode romper muitas ligações químicas com degradação da molécula, podendo levar à formação de intermediários ou a sua total mineralização.⁸

A fotólise pode promover reações de oxidação/redução se a energia eletromagnética fornecida for equivalente à energia necessária para promover os elétrons do estado fundamental para o estado excitado. As reações fotolíticas podem ser induzidas diretamente, se os compostos absorventes forem as espécies a serem degradadas, ou indiretamente, se os compostos absorventes estiverem disponíveis para transferir a energia de um fóton para as espécies a serem remediadas.⁸ Entretanto, tem sido verificado que a fotólise de poluentes orgânicos no ambiente tem se mostrado difícil, uma vez que ela depende fortemente da reatividade e da fotosensibilidade do composto contaminante. Além disso, a maior parte dessas substâncias são freqüentemente resistentes à luz.

A combinação do peróxido de hidrogênio com a radiação ultra-violeta tem alcançado grande êxito em descontaminações ambientais. O sistema H₂O₂/UV se baseia no fato da molécula de H₂O₂ absorver radiação ultravioleta e se dissociar formando radicais •OH altamente reativos, como citado acima e mostrado na equação abaixo:



Em muitos casos, a radiação UV pode degradar um poluente orgânico. Entretanto, o tempo requerido de irradiação para se obter uma boa eficiência de degradação é muito grande, o que tornaria o processo inviável. Da mesma forma, muitas substâncias são susceptíveis a oxidação com H₂O₂ na ausência de radiação, mesmo em temperatura ambiente. A desvantagem deste processo é que o tempo de reação é freqüentemente muito longo. Se o H₂O₂ é aplicado simultaneamente com a radiação UV, ocorre um drástico aumento da taxa de degradação dessas substâncias se comparada com a taxa de degradação dos poluentes orgânicos quando H₂O₂ e UV são aplicados isoladamente.⁹

Vários trabalhos relatam que o processo de oxidação UV/H₂O₂ é capaz de destruir totalmente a estrutura cromófora dos azo corantes.¹⁰

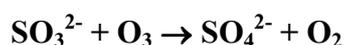
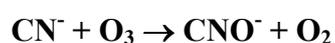
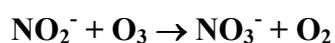
A combinação de H₂O₂ e radiação solar ou ultravioleta para a degradação fotoquímica de corantes têxteis, sem a utilização de um catalisador sólido, tem se mostrado muito eficiente. A fotooxidação dos corantes Yellow Procion H-4R, Bright Blue Remazol (blue reagent-19), Red Procion HE7B e a mistura dos dois últimos foi investigada por Costa e colaboradores.¹¹ A eficiência da fotooxidação foi comparada utilizando peróxido de hidrogênio (30%) com radiação solar ou radiação ultra-violeta. A cor do corante Bright Blue Remazol, bem como a cor da solução em que se tinha uma mistura dos corantes Red Procion e Bright Blue Remazol foi praticamente removida depois de 3 horas, seja por radiação solar ou ultravioleta, com 70% de mineralização. Já para os corantes Red Procion ou Yellow Procion, a remoção de 93% da cor foi obtida depois de 6 horas, usando-se o sistema UV/H₂O₂, com uma mineralização de aproximadamente 20-25%. Neste caso houve a produção de intermediários coloridos que requereram um maior tempo de fotooxidação para a completa mineralização.

1.1.2 Ozonólise

A ozonização da água para tratamento, com ou sem ação da radiação UV, tem sido extensivamente relatada na literatura.¹²

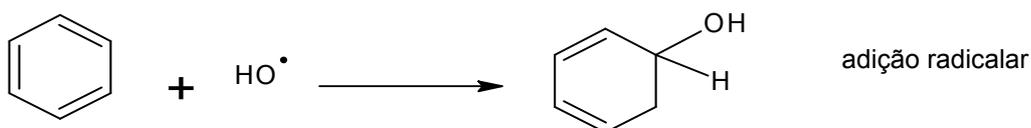
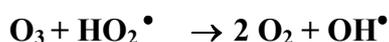
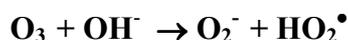
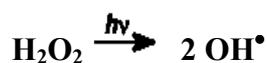
O ozônio, a forma triatômica do oxigênio, é um gás incolor de odor pungente. Além disso, é um agente oxidante poderoso ($E^0 = 2,08$ V) quando comparado a outros agentes oxidantes conhecidos, como por exemplo H₂O₂ ($E^0 = 1,78$ V), o que permite que esta espécie reaja com uma numerosa classe de compostos.¹³ Em fase aquosa, o ozônio se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radiculares. Dessa forma, quando um efluente tratado com ozônio é lançado no meio ambiente, não haverá resíduos de oxidante que possa ser danoso à biota aquática.

A oxidação de poluentes por ozônio pode ocorrer de maneira direta ou indireta.¹³ Na oxidação direta, a molécula de ozônio pode reagir diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas via adição eletrofílica, como mostrado a seguir.¹⁴ O ataque eletrofílico do ozônio pode acontecer a átomos com uma densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos) ou a ligações duplas e triplas do tipo carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio.





Indiretamente, o ozônio pode reagir através de reação radicalar, principalmente pelo OH^\bullet , que é gerado pela decomposição do ozônio.¹⁴ O radical hidroxila é um oxidante poderoso e não seletivo, que pode reagir através de três mecanismos distintos: *i)* abstração de hidrogênio *ii)* transferência de elétrons ou *iii)* adição radicalar.¹⁴ Os radicais secundários formados durante estas reações podem novamente reagir com ozônio ou outros compostos.



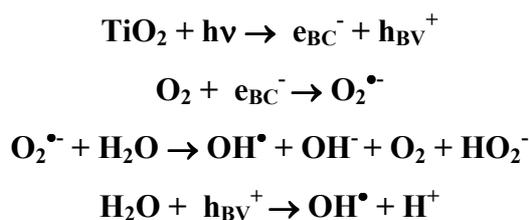
Para o tratamento de efluente têxtil, o ozônio se mostra muito atrativo. Geralmente, os cromóforos encontrados neste efluente são compostos orgânicos com grande conjugação de ligações duplas. Estas ligações podem ser rompidas por ozônio (direta ou indiretamente) formando moléculas menores e descolorindo o efluente. Neste sentido, vários estudos têm sido realizados demonstrando a eficiência do ozônio na remoção de cor em efluentes têxteis. Hung-Yee e Ming-Chin¹⁵ investigaram a descoloração de azo corantes utilizando a ozonólise, bem como o sistema UV/O₃. Os autores observaram que durante o processo de oxidação de alguns corantes dessa classe, ocorria uma diminuição do pH, tornando o meio mais ácido. Este aumento da acidez resulta da oxidação e quebra da ligação $\text{R}^+ - (\text{SO}_3^-)$ da estrutura dos azo corantes, resultando na formação de H_2SO_4 . Em ambos os processos, a taxa de descoloração dos corantes seguiu uma reação de pseudo-primeira ordem com respeito a concentração do corante. Hung-Yee Shu¹⁶ observou a efetiva descoloração do corante Direct Blue 199 pelos processos de ozonização, UV/H₂O₂ e ozonização com UV/H₂O₂

sequencialmente. Os resultados mostraram que os três processos de oxidação são adequados para a completa descoloração deste corante proveniente da indústria têxtil. A ozonização reduziu rapidamente a cor, alcançando um máximo de 83% de descoloração, mas diminuiu apenas 4% no conteúdo de carbono orgânico total. Por outro lado, o processo empregando O₃ e UV/H₂O₂, reduziu 99% da cor e removeu 92% do conteúdo de carbono orgânico. Além disso, a combinação dos dois processos diminuiu também o tempo de degradação.

1.1.3 Fotocatálise Heterogênea

O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO₂) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência.¹⁷

A lacuna, então, possuirá potencial bastante elevado e suficientemente positivo para gerar radicais OH[•] a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do condutor, os quais podem então oxidar o contaminante orgânico até a completa mineralização. O elétron da banda de condução é capturado pelo oxigênio, gerando radicais superóxidos que também podem promover a oxidação de compostos orgânicos, como pode ser visto nas equações abaixo:



A aplicação da fotocatálise em contaminantes de relevância ambiental tem sido estudada. Guettay e Amar¹⁸ estudaram a cinética de degradação fotocatalítica do corante Metil Orange e verificaram uma rápida descoloração do composto. Zhang e colaboradores¹⁹ investigaram a degradação do corante Eritrosina, utilizado na indústria alimentícia, através da fotocatálise heterogênea. Observaram conversão de 28,1 e 8,0% da eritrosina em CO₂ nas soluções irradiadas com luz visível na presença e ausência de TiO₂, respectivamente. Os processos oxidativos combinados fotocatálise

heterogênea/ozônio, utilizando TiO_2 como catalisador, proporcionaram um rápido decréscimo da concentração dos pesticidas Alaclor, Atrazine, Clorfenvifos e Diuron em solução aquosa, nas investigações de Farré e colaboradores.²⁰ O processo de degradação se deu através da oxidação das moléculas orgânicas por meio de suas reações com os radicais hidroxila gerados.

O TiO_2 tem sido o catalisador mais empregado na fotocatalise, embora sua aplicação para o tratamento de efluentes seja ainda inviável. Este semicondutor tem demonstrado alta atividade fotocatalítica e uma grande resistência à foto corrosão.²¹ Apresentando um amplo “bandgap” de energia ($E_g = 3,2 \text{ eV}$), o TiO_2 absorve apenas radiação com comprimento de onda abaixo de 400 nm para gerar o par e^-/h^+ . Como menos de 5% da energia solar que alcança a superfície da terra é luz ultravioleta, fontes de luz artificial, como lâmpadas de mercúrio e Xe precisam ser utilizadas, dificultando a aplicação do processo catalítico.²¹

Outras limitações encontradas na fotocatalise também têm dificultado a sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala. Dentre as mais importantes destacam-se as dificuldades da penetração da radiação no meio de reação, na separação dos fotocatalisadores²² (uma vez que estes são utilizados na forma de finas suspensões) e na implementação de sistemas contínuos em grande escala.

Alguns estudos têm tentado contornar os problemas encontrados na fotocatalise heterogênea. Dentre as várias alternativas estudadas encontram-se o desenvolvimento de fotocatalisadores de maior eficiência (catalisadores dopados com íons metálicos)²², a implementação de sistemas que operem com fotocatalisadores imobilizados²³ e a utilização de fotocatalisadores passíveis de ativação por luz solar.^{14 24 25}

1.1.4 Energia Ultra Sônica

Dentre os processos avançados de oxidação encontra-se, também, os que utilizam a energia ultrasônica. Os métodos de degradação sonoquímica são relativamente novos e envolvem a exposição da solução aquosa contendo o poluente orgânico ao ultra-som.²⁶

A principal vantagem da utilização do ultra-som permanece na simplicidade de seu uso. A propagação de ondas do ultra-som leva a formação de bolhas de cavitação. Um pré-requisito para a formação destas bolhas é a presença de gás dissolvido. O colapso destas bolhas gera condições extremas como altas temperaturas e pressões, levando a dissociação da H_2O e a produção de espécies radicalares tais como OH^\bullet e

HOO•. Estes radicais podem então se recombinar ou reagir com outras espécies químicas presentes no meio.²⁶

Algumas frequências do ultra-som são especialmente mais favoráveis para a geração de radicais hidroxila, possivelmente devido a taxas de produção mais rápidas. A frequência ótima de sonicação para uma produção máxima de radicais hidroxila é cerca de 500-600 kHz.²⁶

A degradação do corante têxtil Remazol Black B foi investigada usando-se um gerador ultrasônico de alta frequência.²⁶ Os radicais OH• iniciaram a degradação oxidativa do corante, resultando em 65% da sua mineralização, como indicado pelas medidas de carbono orgânico total. A cromatografia indicou que os componentes remanescentes foram oxalatos, sulfatos e íons nitrato.

1.1.5 Sistema Fenton

O sistema Fenton é um dos sistemas mais ativos e promissores para a oxidação de compostos orgânicos em água.²⁷

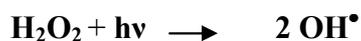
Na reação de Fenton, o íon Fe²⁺ reage com H₂O₂ gerando *in situ* radicais hidroxila²⁷, como mostrado na equação abaixo:



Os radicais livres podem então atacar os compostos orgânicos presentes na água, levando à oxidação e produzindo CO₂ e H₂O.



Outro sistema muito utilizado na remediação de corpos d'água é o processo Foto-Fenton, que tem atraído grande interesse devido a sua alta eficiência em gerar radicais hidroxila (OH•) durante a decomposição do H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido e irradiação UV.²⁸



Apresenta como vantagem a utilização de reagentes de custo relativamente baixo, sais de Fe(II) e H₂O₂, além da irradiação solar, que é intensa na maior parte do país e pode ser usada no sistema Foto-Fenton.

Este processo tem sido aplicado na degradação de soluções aquosas contendo Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX).²⁸ Os resultados indicam que o tratamento permite a mineralização parcial de BTX, com remoção de mais de 80% de intermediários fenólicos, num tempo de reação de 30 min.

A utilização de reações Foto-Fenton no tratamento de efluentes com resíduos agrícolas tem sido estudada. O processo foi aplicado ao tratamento de água de lavagem de vasilhame dos herbicidas Diuron e Tebutiuron. Dependendo da fonte de ferro utilizada, pôde-se obter aproximadamente 100% de mineralização, tanto para os herbicidas individuais quanto para a mistura dos mesmos, o que evidencia a potencialidade de aplicação deste processo sob ação da luz solar para tratamento de águas contaminadas com estes compostos.²⁹

Diferentes tipos de resinas (catiônicas, aniônicas e polímeros anfotéricos) têm sido utilizadas como suporte de espécies de ferro fotoativos para melhorar a catálise de corantes catiônicos e aniônicos em meio aquoso.³⁰

Embora possa mineralizar vários compostos orgânicos, o sistema Fenton clássico também apresenta muitas desvantagens. Neste tipo de sistema, o pH do meio influencia a extensão da oxidação, sendo que o pH ótimo de operação do sistema Fenton é próximo a 3. Neste pH, evita-se que os íons ferro sejam precipitados na forma de hidróxidos. Para se ajustar o pH do meio a 3, são utilizados grandes volumes de ácido, normalmente ácido sulfúrico. Assim, antes desse sistema ser descartado, são realizadas neutralizações com uma base, como NaOH, levando à formação de grandes quantidades de resíduo (lodo), que também deverão ser descartados.³¹

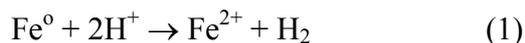
Além disso, a reação Fenton é favorecida pelo aumento da temperatura. Entretanto, para valores superiores a 40-50°C, H₂O₂ é decomposto rapidamente em água e oxigênio, diminuindo a eficiência do processo.³¹

1.2 Processos de degradação utilizando Fe⁰ e óxidos de ferro

Metais de valência zero têm sido utilizados na degradação redutiva de substâncias de interesse ambiental. Durante os últimos anos, o ferro metálico tem ganhado popularidade com um tratamento opcional para a remediação de compostos químicos antropogênicos, devido ao seu baixo custo, eficiência e não toxicidade.³² O Fe⁰ tem sido capaz de promover a degradação de um grande número de moléculas alvo, via a redução de seus grupos funcionais. Por exemplo, a literatura cita a utilização do

Fe⁰ na dechlorinação de pesticidas, na degradação redutiva do tetracloreto, nitrobenzenos e corantes do grupo azo.^{33,34,35}

Apesar da maioria dos estudos de degradação de moléculas orgânicas por Fe⁰, focarem em mecanismos redutivos, partículas de Fe⁰ também podem ser usadas para iniciar reações oxidativas. No trabalho de Joo et al.³⁶, os pesquisadores verificaram a formação de radicais hidroxila, via reação direta de Fe⁰ com H₂O₂, em meio ácido, via um mecanismo tipo Fenton:



Mais recentemente, um novo compósito, Fe⁰/Fe₃O₄, na presença de H₂O₂, tem sido reportado como um eficiente sistema na degradação de moléculas orgânicas em solução aquosa.³⁷ Neste sistema, tipo Fenton heterogêneo, os autores propuseram que os radicais hidroxila poderiam ser formados via a reação de H₂O₂ e Fe²⁺. O Fe²⁺ seria gerado por meio de uma reação direta entre Fe⁰ e Fe³⁺ na superfície do compósito.

Os sistemas Fenton heterogêneo mostram várias vantagens com relação ao sistema Fenton homogêneo clássico, como por exemplo operação em pH neutro, não necessitando das etapas de acidificação (para pH 3) e posterior neutralização, evitando a geração de lodo, além do sistema poder ser reciclado/regenerado.³⁸

No trabalho de Moura, compósitos do tipo Fe⁰/Fe₃O₄ proporcionaram um grande aumento na atividade de decomposição de H₂O₂ e oxidação da molécula Azul de Metileno, quando comparado com as atividades de Fe⁰ e Fe₃O₄ individualmente³⁷.

Em outro estudo, foi investigada a eficiência de compósitos de Fe⁰ com óxidos do tipo perovskitas (LaMnO₃ e LaFeO₃) na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio.³⁹ Na presença de ambas as perovskitas puras, LaMnO₃ e LaFeO₃, a decomposição de H₂O₂ foi bastante lenta, com constantes de velocidade k = 9,1 e 13,3 x 10⁻⁴ min⁻¹, respectivamente. No entanto, a adição de Fe⁰ na preparação do compósito Fe⁰/LaMnO₃ resultou num grande aumento na velocidade de reação. Já o compósito Fe⁰/LaFeO₃, não apresentou diferença significativa em relação a LaFeO₃, mostrando atividade muito baixa na decomposição do H₂O₂.

1.3 Técnicas analíticas utilizadas

São inúmeras as técnicas que podem ser utilizadas na identificação e monitoramento da degradação de compostos orgânicos. Entretanto, neste trabalho,

destacam-se a Espectrometria de Massas com fonte de Ionização por Electrospray e a Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do Ultravioleta-Visível.

1.4 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas é, essencialmente, uma técnica de ionização e de medidas de massas.⁴¹

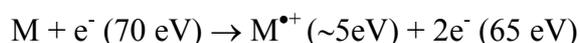
Um espectrômetro de massas pode ser entendido, via de regra, como um instrumento contendo uma fonte de íons, um analisador de massas, um detector e um registrador.⁴⁰ O analisador de massas mede os íons de acordo com sua razão massa/carga (m/z) que, chegando ao detector, geram um sinal elétrico interpretado na forma de espectro de massas. A partir do valor de m/z , consegue-se estimar ou obter o valor exato da massa molar da substância. Quase todas as substâncias podem ser analisadas por EM, já que existem diversos tipos de fontes de ionização, analisadores de massas e detectores.

1.4.1. Métodos de ionização

Na fonte de íons, as amostras analisadas são ionizadas para posterior análise no espectrômetro de massas. Algumas técnicas de ionização são muito energéticas e causam extensivas fragmentações. Outras técnicas são mais suaves e produzem somente espécies moleculares. Os métodos de geração de íons em espectrometria de massas utilizados neste trabalho foram: ionização por elétrons (EI), ionização química (CI) e ionização por electrospray (ESI).

1.4.1.1 Ionização por elétrons (EI)

Na ionização por elétrons, moléculas neutras na fase gasosa, obtidas por dessorção térmica, a uma pressão de aproximadamente 10^{-5} torr, são bombardeadas por elétrons, com energia típica de 70 eV. Assim, ocorre a retirada ou captura de um elétron, formando íons $M^{\bullet+}$ ou $M^{\bullet-}$. A geração de íons positivos é predominante, cerca de 100 vezes mais que íons negativos.



A ionização por impacto de elétrons pode produzir tanto o íon molecular como também fragmentos, uma vez que os íons moleculares $M^{\bullet+}$ são formados com excesso de energia interna e podem se fragmentar, total ou parcialmente. Esta fragmentação pode ser proveitosa, porque fornece informações necessárias para a elucidação da estrutura de um analito não conhecido.⁴¹

Geralmente, EI aplica-se a moléculas de média e baixa polaridade, relativamente pequenas, voláteis e termo-estáveis. Este tipo de ionização é bastante popular, fácil de operar, além de apresentar alta sensibilidade e estabilidade.⁴¹

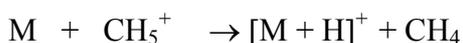
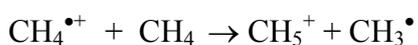
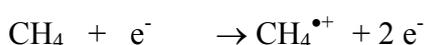
1.4.1.2 Ionização Química (CI)

A ionização química é uma técnica que produz íons com pequeno excesso de energia interna. Deste modo, esta técnica apresenta a vantagem de produzir um espectro com menos fragmentação, no qual o íon molecular é facilmente reconhecido.⁴¹

Consiste da produção de íons através da colisão da molécula a ser analisada com gás reagente introduzido na fonte a uma pressão de 1 Torr. Os gases reagentes mais comuns são o metano, amônia e isobutano.⁴¹

Convém lembrar que, primeiramente, uma parte das moléculas do gás reagente é ionizada por elétrons. Os íons resultantes colidem com outras moléculas de gás reagente, gerando um plasma de ionização através de uma série de reações. Posteriormente, os íons da substância a ser analisada são formados por reações químicas com íons deste plasma.⁴¹ Este fenômeno pode causar transferência de próton, transferência de cargas, abstração de hidreto, além da formação de adutos entre a molécula neutra (M) e o íon reagente (por exemplo $M-NH_4^+$).

A ionização do metano e conseqüente reação íon-molécula formando o íon $[M + H]^+$ é mostrada abaixo:⁴¹



Assim como na ionização por elétrons, a CI aplica-se a moléculas de média e baixa polaridade, de baixo peso molecular, voláteis e termo-estáveis.⁴¹

Em alguns casos, a ionização química no modo negativo (NCI) apresenta maior sensibilidade analítica que a ionização por elétrons. A NCI tem sido muito empregada para amostras com grupos de alta afinidade eletrônica, como halogênios, hidrocarbonetos poliaromáticos, nitrocompostos, pesticidas clorados e fosforados.⁴¹

As desvantagens apresentadas pela ionização química referem-se ao fato de que as interações entre o gás reagente e a amostra podem complicar a análise do espectro, além de diminuir o tempo de vida do filamento.

1.4.1.3 Ionização por Electrospray (ESI)

Em 1968, Dole⁴² sugeriu o “electrospray” como um possível modo de ionização para espectrometria de massas, mas, infelizmente, seus experimentos não foram convincentes. Yamashita e Fenn, em 1984, demonstraram a aplicabilidade da fonte de “electrospray” como um método de ionização branda.⁴³ Em 2002, John Fenn recebeu o prêmio Nobel em Química devido aos avanços proporcionados pela técnica, como o sequenciamento de peptídeos.

Este tipo de ionização surgiu como uma alternativa para a geração de íons a partir de espécies pouco voláteis presentes em fase líquida. Embora seja considerada como uma fonte de ionização, o “electrospray” é, na realidade, um processo de transferência de íons pré-existentes em solução para a fase gasosa.

A ionização por “electrospray” envolve a formação de um “spray” eletrolítico, a partir do qual são geradas pequenas gotas carregadas e destas são liberados os íons. Sob pressão atmosférica, uma fonte de alta tensão (1000 a 7000 V) é aplicada à solução contendo eletrólitos. Tipicamente, esta solução é bombeada através de um capilar com vazão inferior a 10 $\mu\text{L}/\text{min}$.⁴⁰ A voltagem aplicada à solução pode ser positiva ou negativa, dependendo das características da amostra. Um fino spray se forma na presença do campo elétrico e gotas com excesso de carga (positiva ou negativa) são formadas. Conforme a densidade de carga aumenta na gota, o campo elétrico formado entre o capilar e o contra eletrodo aumenta, provocando a deformação da gota. A gota ganha, então, a forma de um cone que é denominado de cone de Taylor. Esta gota, na forma de cone, permanece “presa” ao capilar até o momento em que a densidade de

carga na superfície da gota e o aumento da repulsão entre os íons vençam a tensão superficial do líquido, ocorrendo então a liberação de pequenas gotas com alta densidade de carga (Figura 1.1). Estas gotas passam pela região entre a ponta do capilar e o contra eletrodo e vão sofrendo dessolvatações.⁴⁰ Dessa forma, novamente a densidade de carga aumenta e ocorre a liberação de íons (positivos ou negativos) para a fase gasosa. Estes são direcionados para uma região de pressão intermediária e conduzidos para o analisador de massas que opera numa região de alto vácuo.

A evaporação do solvente é favorecida pela energia térmica do ambiente e pelo auxílio de um gás secante, normalmente nitrogênio. A dessolvatação ocorre gradualmente em temperaturas relativamente baixas (tipicamente, a temperatura ambiente até 80 °C), de forma a não gerar fragmentos. Assim, muitos dos íons gerados na fase gasosa mantêm exatamente a mesma estrutura e carga das espécies em solução, o que é perfeito para análise de espécies não voláteis e para estudos de especiação.⁴⁴

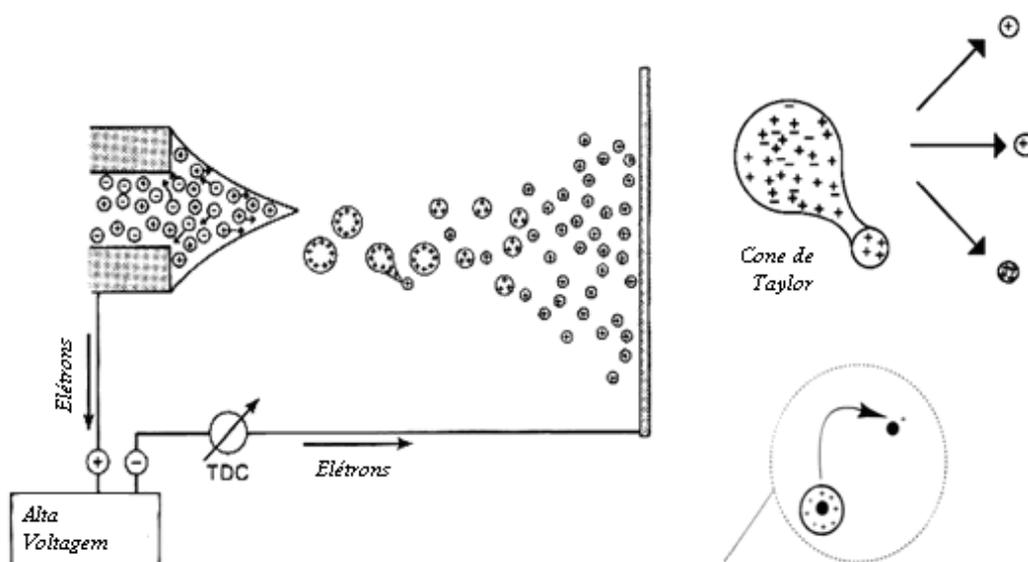


Figura 1.1- Representação esquemática da técnica ESI.

Existem dois diferentes mecanismos que foram propostos para a formação dos íons na fase gasosa. O primeiro foi proposto por Dole em 1968⁴² e defende a formação de gotas extremamente pequenas, com raios de 1 nm e que contenham somente um íon. Nesta teoria, considera-se que à medida que o solvente evapora com o auxílio do gás, a densidade de carga na superfície da gota aumentará até que as forças repulsivas entre as cargas iguais superem a tensão superficial, levando à divisão da gota inicial. Esse

processo de divisão continua até que seja alcançado um estado no qual cada gota conterá apenas um íon. O outro mecanismo foi proposto por Thomson e Iribarne⁴⁵ e sugere um processo de evaporação do solvente, conduzindo a uma instabilidade das gotas devido à forças de repulsão de Coulomb entre cargas de mesmo sinal. Como resultado, ocorre a explosão das gotas e a expulsão dos íons para a fase gasosa. Atualmente, acredita-se que ambos os processos provavelmente estejam ocorrendo simultaneamente.

A técnica ESI é bastante sensível e permite a análise de compostos não-voláteis, com média e alta polaridade, com peso molecular de até 200.000 Da.⁴¹

Nos últimos anos, a ionização por electrospray tem sido extensivamente empregada. A literatura cita diferentes trabalhos que utilizam a técnica electrospray com objetivos diversos, dentre eles a identificação de substâncias em soluções aquosas, determinação de resíduos de agrotóxicos em água e alimentos, identificação de produtos de degradação de relevância ambiental, mapeamento proteômico, screening de drogas e adulteração em bebidas.⁴⁶⁻⁵⁰

A detecção de Estrogênio e Bisfenol A (um intermediário químico na síntese de resinas de policarbonato e poliéster estireno) em amostras de águas de rios, mesmo depois de submetidas aos processos de tratamento de água convencionais, foram identificados em concentrações relativamente baixas, utilizando-se a técnica ESI acoplada com espectrometria de massas (ESI-MS).⁴⁶

Venkateswarlu e colaboradores⁴⁷ realizaram o monitoramento de diversos resíduos de pesticidas, dentre eles, o Methomyl, Thiamethoxam e Imidacloprid em amostras de uvas frescas utilizando a técnica ESI-MS.

A determinação do peso molecular e o número total de grupos sulfônicos, bem como a identificação de corantes em solução aquosa, foram realizados utilizando a espectrometria de massas com ionização electrospray no modo negativo. Em muitos casos, a determinação do peso molecular e o número total de grupos ácidos foram suficientes para a elucidação da estrutura de impurezas não conhecidas ou dos produtos de degradação.^{48, 49}

Em um trabalho sobre determinação de resíduos de inseticidas em mel, ESI(+)-MS foi usada para identificar diversos pesticidas, exibindo aceitável recuperação, reprodutibilidade e baixo limite de detecção.⁵⁰ Seccia Serenella et al.⁵¹ desenvolveram um método para a determinação e quantificação de resíduos de quatro

inseticidas neonicotinóides: Acetamiprid, Imidacloprid, Thiacloprid e Thiamethoxam em água tratada para consumo. Estes inseticidas foram extraídos da água por extração em fase sólida (SPE) e a determinação e quantificação dos mesmos foram realizadas pela técnica LC-ESI-MS. A média de recuperação dos quatro analitos nas amostras de água variou de 95 a 104%, com desvio de padrão relativo menor que 20%.

Ortelli e colaboradores⁵² aperfeiçoaram um método para a determinação de 74 pesticidas em frutos e vegetais, incluindo carbamatos, benzimidazoles, fungicidas e inseticidas. Resíduos de pesticidas foram extraídos das amostras com acetato de etila e as análises foram realizadas por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray. Foram obtidas boa sensibilidade e seletividade, com limites de quantificação de 0,01 mg/kg em quase todos os casos. Mais de 2500 amostras de frutos e vegetais tem sido controladas por este método, como parte do programa de monitoramento de pesticidas do "Service de Protection de la Consommation" em Geneva. Ferrer e Thurman⁵³ também utilizaram com êxito a técnica ESI-MS para a análise de 101 pesticidas e seus metabólitos em amostras de águas e alimentos.

Como pôde ser observado, a técnica ESI-MS permite a análise de diferentes classes de compostos simultaneamente, reduzindo os custos e o tempo necessário para as análises de rotina em diversas empresas e instituições.

1.4.2 Analisadores de massa

Após serem ionizados, os íons são acelerados através de campos elétricos e lentes para uma região sob alto vácuo, denominada analisador de massas. Existem vários tipos de analisadores. Os mais comuns são os quadrupolos, *ion trap* e tempo de voo.

Um analisador quadrupolo consiste de quatro barras metálicas paralelas sujeitas a uma diferença de potencial constante e um potencial de radiofrequência oscilante. O campo elétrico desvia os íons numa trajetória complexa e permite que somente íons de uma determinada razão m/z alcancem o detector. Os demais íons (íons não ressonantes) colidem com os pólos e são neutralizados.⁵⁴

Instrumentos que combinam vários analisadores em seqüência, tais como na espectrometria de massas sequencial (MS/MS), são muito comuns.⁴¹ Eles permitem

obter um espectro de massas resultante da fragmentação de um íon selecionado no primeiro analisador. Por exemplo, em um espectrômetro de massas com um triplo quadrupolo, um determinado íon é isolado em Q1, colide com moléculas de gás inerte em Q2 e os fragmentos formados são analisados em Q3.

Nos analisadores quadrupolares tridimensionais, denominados “*ion trap*” (armadilha de íons), íons de diferentes massas ficam aprisionados no *trap* e, após algum tempo, são liberados sequencialmente para o detector por uma varredura do campo elétrico.⁵⁴

Neste caso, também é possível realizar experimentos de espectrometria de massas seqüencial, MS/MS. Após fazer uma varredura completa de determinada substância, é possível isolar um único íon no *ion trap*, fragmentá-lo por colisão com gás inerte, geralmente hélio ou argônio, e originar íons filhos. Além disso, também é possível selecionar um íon filho e fragmentá-lo sequencialmente. Este recurso é uma ótima ferramenta, que pode fornecer informações preciosas na análise de várias substâncias.

Nos espectrômetros de massas que medem o tempo de voo, as partículas são submetidas a uma diferença de potencial e atingem uma mesma energia cinética. Entretanto, como os íons apresentam diferentes valores de m/z , também possuirão diferentes velocidades. Íons leves viajam mais rápido e alcançam o detector antes dos íons mais pesados, ou seja, os íons alcançam o detector de acordo com a ordem crescente de suas massas.⁵⁴

Em todos os analisadores, três principais características devem ser observadas: limite de massa medido, transmissão e resolução. O limite de massa determina o mais alto valor de razão m/z que pode ser medido. A transmissão é a razão entre o número de íons que alcançam o detector e o número de íons produzidos na fonte. O poder de resolução é a habilidade em distinguir sinais para dois íons com uma pequena diferença de massa.⁴¹

1.5 Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do Ultravioleta-Visível (EAM-UV-Vis).

A espectrofotometria é um processo de medida que, basicamente, emprega as propriedades dos átomos e moléculas de absorver e/ou emitir energia eletromagnética em uma das regiões do espectro eletromagnético⁵⁵, que é apresentado na figura abaixo.

Raios Cósmiticos	Raios γ	Raios X	Ultra-violeta	Visível	Infra-vermelho	Microondas	Rádio
10^{-12}	10^{-11}	10^{-8}		10^{-6}	10^{-3}	10^{-1}	
Comprimento de onda (metros)							
↓							
Violeta	Azul	Verde	Amarelo	Laranja	Vermelho	Roxo	
400	500		600		700	800	
Comprimento de onda (nm)							

Figura 1.2- Espectro eletromagnético.

A porção do espectro eletromagnético compreendida entre 380 e 780 nm é denominada região “visível”. Esta região é utilizada com frequência na determinação de inúmeras substâncias que formam soluções coloridas.⁵⁵

A luz visível é a radiação à qual o olho humano é sensível. Em comprimentos de onda diferentes, a radiação dá origem às diferentes cores. A mistura destes comprimentos de onda constitui a luz branca, que cobre o chamado espectro visível.⁴¹

A parte de uma molécula responsável pela absorção de luz é chamada de cromóforo. Qualquer substância que absorve a luz visível aparece colorida quando a luz branca é transmitida por ela ou refletida a partir dela. A substância absorve certos

comprimentos da onda de luz branca e nossos olhos detectam os comprimentos de onda que não são absorvidos. A cor observada é chamada de complementar da cor absorvida.⁵⁶

A região do ultra-violeta próximo estende-se de 200 a 380 nm.⁵⁷ Muitos compostos absorvem luz nesta região do espectro eletromagnético.

Cada região espectral está associada a um determinado tipo de transição quântica sendo que, a região UV-visível relaciona-se às transições de elétrons de valência. As cores de muitos complexos metálicos, com ligantes orgânicos, são provocadas por transições eletrônicas $d \rightarrow d$ no íon metálico e por transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ no ligante.

O equipamento utilizado para medir a absorbância da luz é o espectrofotômetro. As partes principais deste equipamento são uma fonte de energia radiante, um monocromador, isto é, um dispositivo capaz de isolar um feixe de luz monocromática, células de vidro ou de quartzo e um dispositivo para receber ou medir o feixe de energia radiante que passa pelo solvente ou pela solução.⁵⁶ A fonte de luz mais apropriada para a região do ultra-violeta (200-380 nm) é a lâmpada de descarga de hidrogênio ou de deutério. Na região visível, usa-se uma lâmpada de filamento de tungstênio (380-780 nm).⁴¹

A fim de se obter uma informação útil do espectro de um composto no ultra-violeta ou no visível, devemos medir cuidadosamente o comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) e a intensidade da absorção. No comprimento de máxima absorbância, a curva é relativamente achatada no máximo, de forma que ocorre apenas uma pequena variação na absorbância se o monocromador se deslocar um pouco ou se a largura da banda selecionada mudar ligeiramente.⁵⁶

O composto a ser analisado deve ser dissolvido em um solvente apropriado que não absorva luz na região estudada. Os solventes mais utilizados em determinações espectrais são: água, álcool etílico 95% e hexano. As posições dos picos de absorção de um composto são geralmente deslocadas se forem usados solventes diferentes.

Instrumentos superiores são dotados de aperfeiçoamentos mecânicos que prolongam a região de menor comprimento de onda até 195 nm. A maior limitação nesta região de menor comprimento de onda é a presença de ar no instrumento. O oxigênio absorve fortemente em $\lambda < 200$ nm. A técnica de usar um espectrofotômetro a

vácuo permite o estudo da região inferior a 200 nm. Esta região é frequentemente chamada região do vácuo ultra-violeta.⁴¹

A Figura 1.3 mostra um esquema da aparelhagem utilizada na análise espectrofotométrica na região visível.

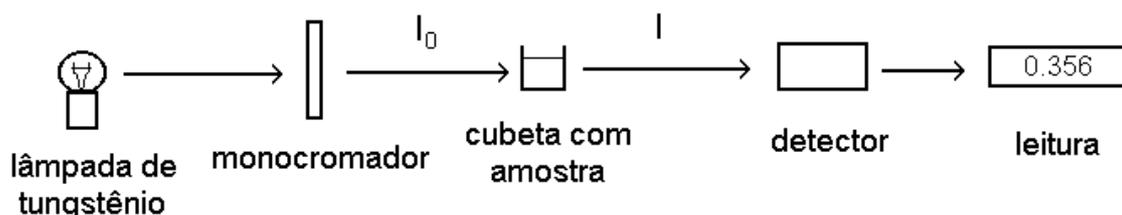


Figura 1.3 – Esquema de um espectrofotômetro que opera na região do visível.

Os espectrofotômetros fornecem resultados em termos do comprimento de onda em função da intensidade de absorção (absorbância) de uma substância.⁵⁷ Isto só é possível se tal substância possuir em sua estrutura, grupos e ou ligações que sejam absorventes dentro da faixa de varredura do comprimento de onda.

A lei de Lambert–Beer, ou simplesmente Lei de Beer, mostra que a absorbância de uma solução, em um dado comprimento de onda, é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente quando o comprimento do percurso é fixo⁴¹, e é expressa pela equação:

$$A = \varepsilon b c$$

A = absorbância

ε = constante de absorvidade molar da espécie

b = caminho ótico ou espessura da célula

c = concentração da espécie

Portanto, obtendo uma curva de intensidade da absorção (absorbância) em função da concentração, conhecida como curva de calibração para uma dada substância, é possível determinar concentrações de soluções da espécie absorvente.

Em geral, a Lei de Beer é aplicável em um intervalo grande de concentração quando a estrutura da espécie colorida em solução não se altera com a concentração. Grandes quantidades de eletrólitos podem provocar um deslocamento do máximo de absorção e também alterar o valor do coeficiente de absorvidade. Outras discrepâncias podem acontecer quando o analito colorido sofre ionização, dissociação ou associação em solução, pois a natureza das espécies em solução varia com a concentração.⁴¹

CAPÍTULO 2

Neste capítulo são apresentados os estudos realizados sobre a degradação dos inseticidas Thiamethoxam, Imidacloprid e Methomyl em meio aquoso, utilizando-se processos oxidativos e redutivos. A cromatografia líquida foi usada para monitorar a degradação desses inseticidas. A espectrometria de massas com ionização electrospray foi utilizada para investigar os possíveis produtos de degradação do Thiamethoxam e do Imidacloprid. Testes para avaliar a ecotoxicidade dos inseticidas neonicotinóides (Thiamethoxam) e carbamatos (Methomyl) e seus produtos de degradação para Artemia salina também foram realizados.

2.1 Introdução

Com o objetivo de aumentar a produção de alimentos e reduzir a ocorrência de pragas e doenças, o uso de pesticidas aumenta anualmente e as preocupações com seu destino no ambiente, bem como seus efeitos sobre os organismos não alvo, vêm se acentuando.

O uso intensivo de produtos agrícolas, em especial pesticidas, é fato inquestionável no Brasil, pois o mesmo encontra-se entre os cinco principais consumidores de pesticidas do mundo⁵⁸, uma vez que o controle de pragas e ervas daninhas é feito quase que exclusivamente por meio da aplicação destes produtos.

Em suas diferentes formas, os pesticidas apresentam-se como inseticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas e outros. Preocupações por parte de governantes, pesquisadores e sociedade civil têm sido constantes quanto ao uso desses produtos devido aos diferentes processos que governam seus destinos no ambiente.

Entre os motivos de preocupação está o fato de que resíduos de muitos pesticidas têm sido encontrados em águas superficiais e subsuperficiais de diferentes países. Resíduos do inseticida/nematicida Aldicarbe, extremamente tóxico ao homem, foram encontrados em quantidades relativamente altas em poços e minas de água em algumas áreas agrícolas dos Estados Unidos.⁵⁹ No Brasil, detectou-se a presença de resíduos de Aldicarbe em mananciais na região de Maria da Fé, MG.⁶⁰

Apesar da toxicidade apresentada por estes compostos, o risco potencial é ainda aumentado pela possibilidade de gerar compostos organohalogenados por meio de suas reações com derivados de cloro, os quais são muito utilizados na desinfecção de águas contaminadas.⁶¹ Além do mais, alguns contaminantes são especialmente resistentes aos tratamentos de oxidação convencionais, e os métodos baseados na cloração são incapazes de removê-los da água. Tratamentos baseados em processos biológicos são freqüentemente utilizados, já que podem permitir a mineralização de compostos tóxicos. Contudo, além de requererem um longo tempo de execução, muitas vezes não eliminam totalmente os compostos tóxicos dos recursos hídricos.

Nos últimos anos, uma das maiores contribuições para a questão do tratamento de resíduos foi o desenvolvimento dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) que são, por definição, sistemas que se fundamentam na geração de radical hidroxila, de características fortemente oxidantes. As vantagens mais significativas deste tipo de

procedimento são a relativa simplicidade operacional dos sistemas e a grande eficiência de degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes.⁶²

A elevada reatividade do radical hidroxila e seu curto tempo de meia-vida, faz com que seja necessária a sua produção no próprio meio reacional. Com este propósito, várias alternativas têm sido estudadas, dentre as quais destacam-se o reagente Fenton, a fotocatalise heterogênea, a ozonização e a radiação ultra-violeta, bem como a combinação destes processos.

A utilização de metais de valência zero também tem sido empregada na degradação de substâncias perigosas ao meio ambiente, particularmente compostos nitrogenados e polihalogenados.⁶³ Entre os metais avaliados, o ferro tem apresentado características atrativas, como alta eficiência, baixo custo e não tóxico (quando utilizado em proporções adequadas). Entre os compostos submetidos à degradação reductiva por Fe^0 , temos tetracloreto de carbono, pentaclorofenol, nitrobenzeno, corantes azo e vários pesticidas.^{64,65}

Apesar da infinidade de processos que podem ser usados no tratamento de resíduos de pesticidas e outras substâncias tóxicas, a utilização dos mesmos nem sempre implica na degradação total das espécies poluentes. O tratamento destas substâncias demanda um grande conhecimento das técnicas existentes e do próprio ambiente que se pretende tratar. Além disso, é importante salientar que o desaparecimento de espécies químicas consideradas poluentes nem sempre é um critério seguro, pois outras espécies mais tóxicas que o composto original podem ser geradas durante o tratamento. Dessa forma, a utilização dos processos de degradação demanda cuidados e muitos estudos para que os métodos de tratamento possam conduzir a uma completa mineralização dessas substâncias.

2.1.1 O inseticida Thiamethoxam

O Thiamethoxam é um inseticida sistêmico, capaz de penetrar nas raízes das plantas e ser translocado até as folhas, junto à corrente transpiratória, através dos vasos do xilema. É comercializado sob os nomes de Actara®, para aplicação no solo e pulverização foliar, e Cruiser®, para o tratamento de sementes.

A fórmula estrutural da molécula do Thiamethoxam (3-(2-cloro-tiazol-5-ilmetil-(1,3,5)oxadiazinan-4-ilideno-N-nitroamina), é mostrada na Figura 2.1:

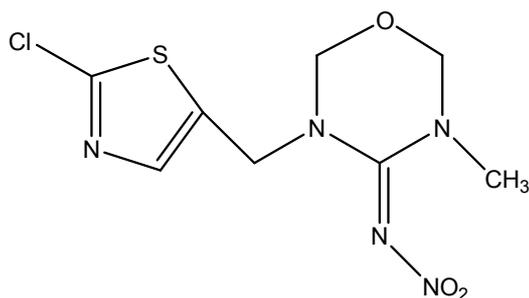


Figura 2.1 – Estrutura química da inseticida Thiamethoxam.

O inseticida Thiamethoxam foi recentemente registrado no Brasil para o controle de pragas de várias culturas, especialmente do cafeeiro, onde o composto é aplicado via solo. O uso desse inseticida em regiões cafeeiras vem aumentando rapidamente, muito embora este composto apresente alto potencial de lixiviação (solubilidade de $4,1 \text{ g L}^{-1}$ em água à 25 C°). Devido a isso, a contaminação de lençóis freáticos e águas superficiais por este composto deve ser considerada.

Algumas vantagens desse inseticida são o controle de uma grande variedade de pragas, baixa taxa de aplicação no campo, excelente translocação na planta, flexibilidade quanto ao método de aplicação e bom efeito residual sobre as culturas.⁶⁶

O Thiamethoxam é altamente tóxico a insetos e pouco tóxico a mamíferos, apresentando DL_{50} para ratos (Dose Letal a 50% dos indivíduos tratados) em torno de 1500 mg Kg^{-1} de peso corporal. Entretanto, o Thiamethoxam é muito tóxico a certos invertebrados aquáticos.⁶⁶

De acordo com Robinson⁶⁷, o tempo de meia-vida do Thiamethoxam em material de um solo não especificado em condições de laboratório, incubado em ambiente aeróbico, foi de aproximadamente 300 dias. Segundo esse mesmo autor, em condições de campo, o produto apresenta meia-vida entre 7 a 109 dias. Em amostras de um Latossolo da região de Lavras, MG, mantidas a 25°C e umidade a 80% da capacidade de campo, o Thiamethoxam apresentou degradação muito lenta, com valores de meia-vida entre 173 e 533 dias.⁶⁸

A sorção e degradação do Thiamethoxam também foram investigadas em amostras de solos representativos do Brasil. Neste trabalho, o Thiamethoxam apresentou baixa sorção nos solos, indicando tratar-se de um inseticida com alto

potencial de lixiviação em condições de campo. Além disso, o composto revelou alta estabilidade, apresentando tempo de meia vida variando entre 117 e 301 dias.⁶⁹

2.1.2 O inseticida Imidacloprid

O Imidacloprid 1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenoamino é um inseticida relativamente novo pertencente à classe dos neonicotinóides.⁷⁰ Foi introduzido no comércio somente na última década e hoje tem sido mundialmente usado sob os nomes comerciais de Confidor[®] e Gaucho[®]. O Imidacloprid é um dos mais importantes inseticidas sistêmicos e apresenta uma grande diversidade de aplicações seja na agricultura, como acaricida, ou contra pestes domésticas.⁷¹ Sua estrutura química pode ser vista na Figura 2.2.

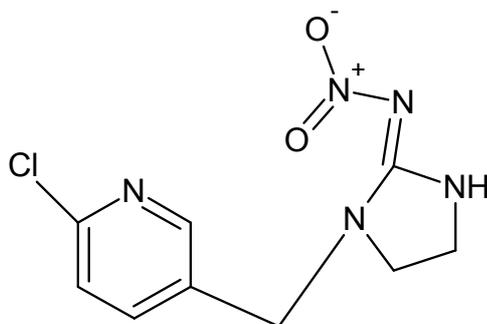


Figura 2.2- Estrutura química do Imidacloprid

O Imidacloprid age no sistema nervoso central como um agonista da acetilcolina, causando o bloqueio do sítio receptor da mesma. É moderadamente tóxico, com DL 50 de 150 mg kg⁻¹ para ratos. Assim como o inseticida Thiamethoxam, o Imidacloprid também apresenta alta mobilidade no solo⁷², o que pode ser um inconveniente ambiental em áreas planas, com solos arenosos e lençol freático raso.

Apresentando solubilidade em água de 0,61 g L⁻¹ e tempo de meia vida relativamente longo, o Imidacloprid já foi encontrado em mananciais de águas superficiais⁷², o que justifica a grande preocupação em relação ao seu uso indiscriminado. Vários trabalhos têm sido realizados a fim de detectar o Imidacloprid e seus metabólitos em solos, frutos, águas e até mesmo em amostras de origem humana.^{73,74} Proença e colaboradores⁷⁴ publicaram um trabalho que relata dois casos de suicídio em que foram utilizadas doses orais de Imidacloprid. Em ambos os casos, foi

possível detectar a presença do inseticida em amostras do suco gástrico, amostra de sangue e urina dos indivíduos mortos.

A degradação do Imidacloprid em solução aquosa por sistemas fotocatalíticos foi estudada por Aguera e colaboradores.⁷⁵ Os pesquisadores investigaram a degradação do inseticida em escala piloto por sistemas nos quais a luz UV natural pôde ser utilizada: fotocátalise heterogênea com dióxido de titânio e sistema foto-fenton. As condições de campo equivalentes utilizadas nas escalas piloto permitiram uma comparação adequada do grau de mineralização e toxicidade dos produtos de degradação gerados em ambos os sistemas. 95% de mineralização foi alcançado depois de 250 min de tratamento fotocatalítico com o sistema Fenton e 450 min com TiO₂, indicando que o teor de carbono orgânico total desaparece 2,4 vezes mais rápido com o tratamento foto-Fenton do que com o tratamento com TiO₂. Os produtos de degradação detectados em ambos os processos foram os mesmos. Testes de toxicidade destes produtos de degradação à *Daphnia magna* não revelaram qualquer comportamento tóxico. Em outro trabalho, Aguera et al.⁷⁶ estudaram os produtos da degradação fotocatalítica do Methomyl com partículas de TiO₂ irradiadas pela luz solar com o auxílio das técnicas GC-MS com os modos de ionização EI e CI e LC-APCI-MS. Estas técnicas permitiram a identificação de 5 produtos de degradação, os quais podem ser vistos na Figura 2.3:

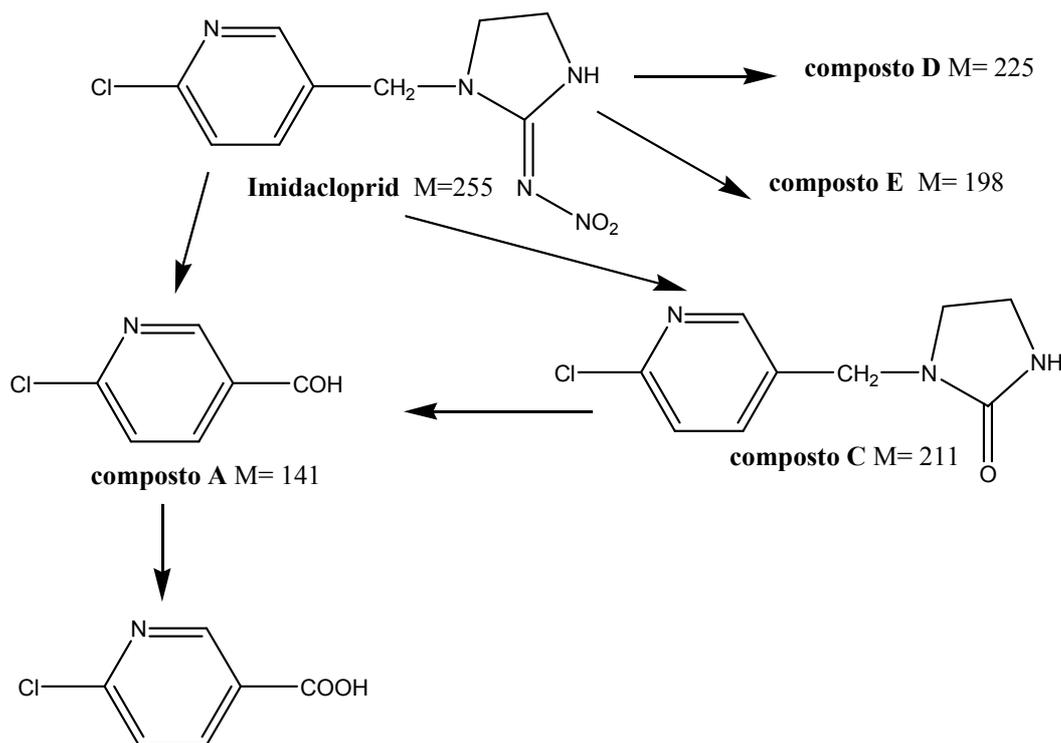


Figura 2.3- Esquema de degradação proposto por Aguera et al.⁷⁶ para a degradação fotocatalítica do Imidacloprid com TiO₂ em solução aquosa.

2.1.3 O inseticida Methomyl

O Methomyl, pesticida pertencente à classe dos metilcarbamatos de oxima, é um inseticida amplamente usado no controle de insetos e pestes nematóides, pela inibição da enzima acetilcolinesterase. Este inseticida tem sido utilizado em culturas de algodão, batata, couve, brócolis, repolho, milho, soja, tomate e trigo.

O nome IUPAC do Methomyl é [S-metil N-(metilcarbamoxil) tiocetamida] e a formulação mais utilizada do mesmo é comercializada sob o nome de Lannate®. O Methomyl tem sido classificado pela Organização Mundial da Saúde, pela Agência de Proteção Ambiental (EPA, USA) e pela Comissão Europeia como um pesticida perigoso ao meio ambiente pois, por apresentar alta solubilidade em água (57,9 g L⁻¹ a 25 °C) e baixa afinidade por solos⁷⁷, o Methomyl pode facilmente contaminar fontes de água superficiais e subsuperficiais.⁷⁸ Além disso, este inseticida é altamente tóxico para microcrustáceos e muito tóxico para abelhas. Em humanos, o produto pode causar

irritação da pele, dos olhos, do trato respiratório e do trato gastrointestinal. Também pode causar inibição das colinesterases e depressão do sistema nervoso central.⁷⁹ A Figura 2.4 apresenta a estrutura química do Methomyl:

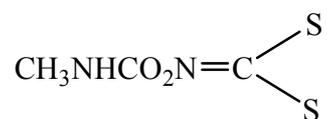


Figura 2.4- Estrutura química do Methomyl

Recentemente, tem sido mostrado que tratamentos fotocatalíticos como a fotocatalise heterogênea e o sistema foto-Fenton, usando luz UV proveniente da radiação solar, têm sido utilizados para a degradação de pesticidas em solução aquosa, dentre eles, o Methomyl.^{78,79,80} Por exemplo, Oller e colaboradores⁸¹ estudaram a degradação do Methomyl, bem como sua taxa de mineralização, utilizando processos fotocatalíticos, como os sistemas foto-Fenton e TiO₂, irradiados pela luz solar. Os pesquisadores obtiveram cerca de 80% de mineralização em ambos os experimentos fotocatalíticos; entretanto, o tempo de iluminação necessário para o sistema foto-Fenton mostrou ser quatro vezes menor que o tempo necessário utilizado para degradar o Methomyl com as partículas de TiO₂.

Tamimi e colaboradores⁷⁹ estudaram a degradação do Methomyl em solução aquosa na presença de radiação UV e partículas de TiO₂. Sob estas condições, houve a completa degradação do composto em 45 minutos de reação e 80% de remoção do teor de carbono orgânico total em menos de 4 horas. A identificação dos produtos intermediários da reação foi realizada usando as técnicas acopladas HPLC-MS, com fonte de ionização electrospray no modo positivo. Três principais intermediários foram identificados resultando de: 1) ruptura da ligação éster, 2) hidroxilação do grupo metil e 3) decarboxilação do grupo metil hidroxilado. A rota de degradação fotocatalítica do Methomyl, proposta por Tamimi et al.⁷⁹ pode ser vista na Figura 2.5:

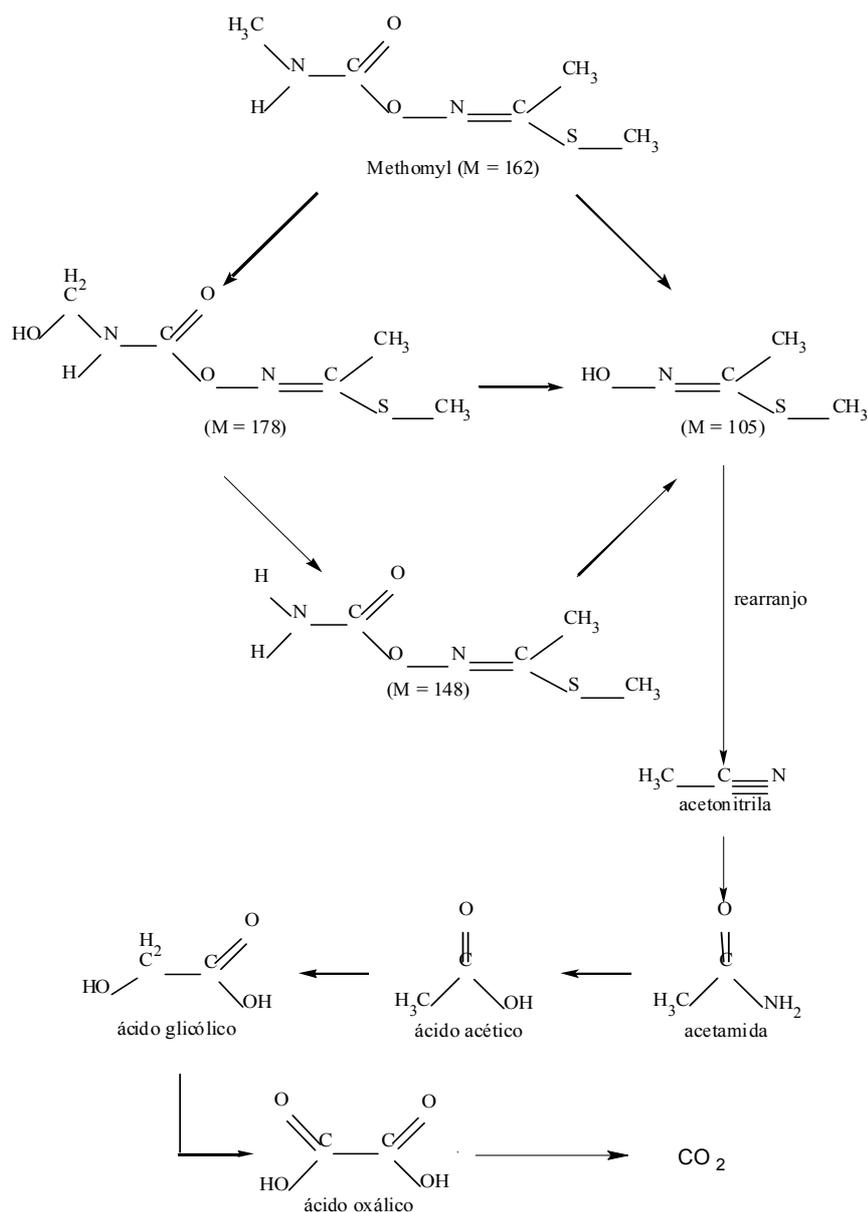


Figura 2.5- Rota de degradação fotocatalítica do Methomyl.⁷⁹

Em outro estudo, a degradação do Methomyl foi realizada usando-se uma zeólita suportada com ferro e montmorillonita de Al/Fe piralisada como catalisadores.⁸² Todas as reações foram feitas na presença de peróxido de hidrogênio, à temperatura ambiente, em um reator de vidro sob fluxo constante de ar e lâmpada de halogênio. Ambos os catalisadores apresentaram atividade significativa na reação de degradação da solução de Methomyl ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); entretanto, um melhor desempenho foi obtido usando-se a zeólita, devido a sua maior atividade, estabilidade e facilidade de separação da mistura reacional. Testes de teor de carbono orgânico total não foram realizados nestes experimentos. Estudos sobre a fotólise e hidrólise do Methomyl também tem sido realizados por outros pesquisadores.⁸³ Entretanto, estes experimentos mostraram que

praticamente não ocorre degradação do Methomyl. Testes de hidrólise à pH 2,7 e 5 não degradaram o inseticida. Apenas em pH 1,5 houve a degradação de cerca de 10% do Methomyl.

Robert Reiser et al.⁸⁴ conduziram estudos para determinar o comportamento do Methomyl em animais, como cabras, galinhas e macacos. Utilizando técnicas como o RMN e LC/MS os pesquisadores encontraram um metabólito altamente polar do Methomyl excretado na urina destes animais. O peso molecular deste metabólito ácido proveniente do inseticida foi determinado usando LC/ESI-MS, nos modos positivo e negativo. Os íons obtidos em ambos os modos tiveram suas estruturas elucidadas através da dissociação induzida por colisão (CID). Uma rota para a degradação metabólica do Methomyl é mostrada na Figura 2.6.

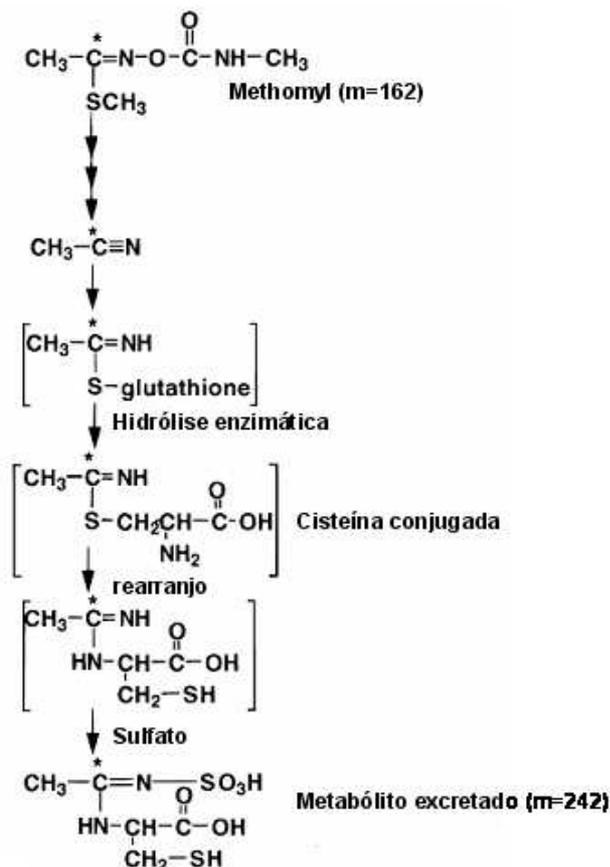


Figura 2.6- Rota proposta para a degradação metabólica do Methomyl.

A rota metabólica proposta pelos autores é baseada no fato da acetonitrila ser um dos principais metabólitos em ratos, macacos, cabras e galinhas. Posteriormente, seguem-se reações de conjugação e hidrólise.

2.2 Objetivos

Face ao exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar a degradação dos inseticidas Thiamethoxam, Imidacloprid e Methomyl em meio aquoso sob a ação de diferentes processos de degradação, além de identificar os prováveis produtos de degradação desses inseticidas. Além disso, testes de ecotoxicidade frente a *Artemia Salina* foram realizados a fim de se avaliar o impacto ambiental causado por esses compostos e por seus produtos de degradação.

2.3 Materiais e Métodos

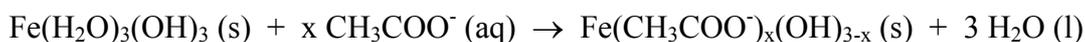
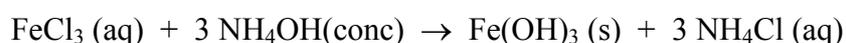
2.3.1 Síntese dos catalisadores

Para a realização de testes com os sistemas Fenton heterogêneo e compósitos de $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}^0/\text{Fe}_2\text{O}_3$, foram sintetizados catalisadores à base de óxido de ferro. Abaixo são descritos os procedimentos realizados.

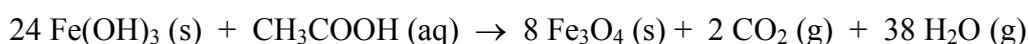
Síntese da Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita foi preparada através do método de precipitação do precursor hidroxiacetato de ferro III (HAF).⁸⁵

Produção do precipitado HAF: em 85,0 mL de uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,65 mol/L) foram adicionados lentamente sob agitação, 100,0 mL de NH_4OH concentrado e 60,0 mL de H_2O , para diminuir a viscosidade do precipitado. Após 15 minutos, a mistura foi centrifugada (1800 rpm) durante 5 minutos. O sobrenadante foi descartado e o precipitado lavado 6 vezes com 100,0 mL de uma solução de acetato de amônio a 20% m/v, a fim de promover a impregnação do acetato pelo sólido. As reações envolvidas no processo são as seguintes:

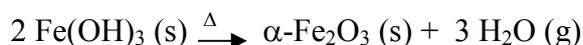


O precipitado foi seco em estufa por 12 horas a 80°C e posteriormente triturado. A magnetita foi obtida através de tratamento térmico do precursor hidroxiacetato de ferro (III) $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_x(\text{OH})_{3-x}]$ amorfo, sob aquecimento a 400°C em fluxo de N_2 (30 mL min^{-1}) por um período de 2 horas, utilizando o forno BLUE M. Lindberg. Com o aquecimento a 400°C , ocorre a decomposição do hidroxiacetato de ferro (III), levando à formação de CO_2 e H_2O e pequenas quantidades de acetona e ácido acético, promovendo a redução de parte do Fe^{3+} para Fe^{2+} . Este processo pode ser representado simplificadaamente pela equação:



Síntese da Hematita (α -Fe₂O₃) ⁸⁶

Para obtenção da hematita, seguiu-se o mesmo procedimento anterior para a magnetita, no qual à 85,0 mL de uma solução de FeCl₃.6H₂O (1,65 mol L⁻¹) foram adicionados lentamente sob agitação, 100,0 mL de NH₄OH concentrado e 60,0 mL de H₂O, para diminuir a viscosidade do precipitado. Após 15 minutos, a mistura foi centrifugada (1800 rpm) durante 5 minutos. O precipitado foi seco em estufa por 12 horas a 80 °C e posteriormente triturado. O sólido Fe(OH)₃ foi calcinado a 800 °C em atmosfera de ar por 4 horas.



2.3.1.1 Caracterização da Magnetita (Fe₃O₄) e Hematita (Fe₂O₃)

A caracterização dos óxidos de ferro foi realizada através da espectroscopia Mössbauer no modo de transmissão, no qual são detectados os fótons transmitidos através do absorvedor. A análise dos espectros permitiu verificar que os óxidos de ferro tratavam-se, respectivamente, de uma hematita 100% pura e de uma magnetita, com área relativa de 83%, indicando que parte do Fe²⁺ presente em sua estrutura havia se oxidado a Fe³⁺. Os dados para a caracterização de ambos os óxidos foram similares aos obtidos por Moura e colaboradores.⁸⁷

2.3.1.2 Obtenção dos compósitos de Fe⁰/Fe₃O₄ e Fe⁰/Fe₂O₃

Para a obtenção dos compósitos, quantidades iguais (50%/50%) de Fe⁰ e Fe₃O₄ ou Fe₂O₃ foram macerados com o auxílio de um gral e pistilo, por um tempo de aproximadamente 2 minutos.

2.3.2 Reações de degradação

2.3.2.1 Inseticida Thiamethoxam

A degradação do inseticida Thiamethoxam foi investigada empregando-se vários processos de degradação: Fe⁰ em meio ácido, Fe₃O₄/H₂O₂, Fe₂O₃/H₂O₂, Fe⁰/Fe₃O₄/H₂O₂, radiação ultra-sônica (US), radiação ultra-violeta (UV) e ozonólise (O₃), além de combinações entre eles. Detalhes específicos sobre cada reação realizada são descritos no item 2.4 (Resultados e Discussão) deste trabalho.

Sistema em meio ácido

Num experimento típico, 10 mg de Fe^0 em pó foram adicionados a 20 mL de uma solução aquosa de Thiamethoxam (50 mg L^{-1}). Sob agitação constante, o pH do meio foi ajustado para 2, gotejando-se H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Alíquotas foram tomadas em intervalos de 6 minutos e filtradas utilizando-se filtro Millipore ($0,45 \mu\text{m}$).

Sistema $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

Num experimento típico, preparou-se 20,0 mL de uma solução aquosa contendo H_2O_2 ($0,06 \text{ mol L}^{-1}$) e Thiamethoxam (50 mg L^{-1}). O pH da solução foi ajustado para 2 gotejando-se HCl (1 mol L^{-1}). A esta solução foram adicionados 10 mg do composto $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$. A suspensão resultante foi mantida sob constante agitação por 30 minutos. Alíquotas de 5 mL foram retiradas e filtradas usando-se filtro Millipore ($0,45 \mu\text{m}$).

Sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Num experimento típico, reações com tempo de duração de 30 minutos, submetidas à agitação constante, foram realizadas com 15,0 mL de solução aquosa de Thiamethoxam (50 mg L^{-1}) e 1,00 mL de solução de H_2O_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). A esta solução foram adicionados 20,0 mg de hematita (Fe_2O_3) ou magnetita (Fe_3O_4).

Radiação ultra-violeta

Neste processo, 15,0 mL de uma solução aquosa de Thiamethoxam (50 mg L^{-1}) em tubo de quartzo, foram submetidos à radiação ultra-violeta por 30 minutos, sob agitação constante.

A radiação ultra-violeta foi obtida usando-se um reator UV. O reator foi construído em uma caixa de madeira de dimensões 60 cm x 50 cm x 45 cm e revestida internamente com folhas de papel alumínio. Instalou-se na parte superior interna da caixa de madeira, de forma centralizada, uma lâmpada (Philips TUV G5T8), que emite radiação UV com emissão máxima em 254 nm e 15 W de potência.

Energia ultra-sônica

A energia ultra-sônica foi obtida por meio de um banho de ultra-som marca Neytech, modelo 28 H. Para se obter maior eficiência da energia ultra-sônica, o banho foi mapeado para se determinar a posição de maior incidência de cavitação. Para isso utilizou-se uma solução $0,29 \text{ mol L}^{-1}$ de KI, a qual foi sonicada em várias posições no

banho, com diferentes volumes de água. A solução de KI, exposta à energia ultra-sônica, proporciona a formação de I₂. Assim, pela absorbância na espectrofotometria UV-vis, apresentada pela solução de KI sonicada, verificou-se que a posição em que ocorre maior cavitação, e, conseqüentemente, maior formação de I₂, se encontra na região central do banho de ultra-som. Da mesma forma, foi observado que um volume de 1,5 L de água é o que proporciona melhor reprodutibilidade e maior cavitação da solução.

Portanto, para todos os experimentos que envolveram a energia ultra-sônica, as reações foram efetuadas com a amostra na região central do bojo do ultra-som, tendo este o volume de 1,5 L de água.

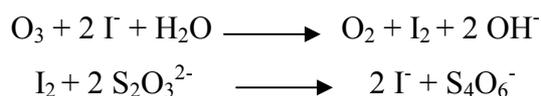
Ozonólise

Num experimento típico, em pH do meio, 15,0 mL de solução aquosa de Thiamethoxam (50 mg L⁻¹) foram borbulhados com um fluxo de ozônio.

A produção de ozônio foi obtida por meio de um fluxo contínuo de ar sintético (pureza 99,999%) no ozonizador (Eletrozon). Para se calcular o fluxo de ozônio utilizado em cada reação, realizou-se a ozonização da solução de KI para posterior titulação com Na₂S₂O₃. O procedimento seguido⁸⁸ está descrito abaixo:

- Preparou-se uma solução 0,001 mol L⁻¹ de Na₂S₂O₃.5H₂O.
- Preparou-se uma solução de KI (utilizou-se uma ponta de espátula de KI para 200 mL de água).
- Preparou-se uma solução de amido (amassou-se 1 grama de amido solúvel com pequena quantidade de água. Em seguida, despejou-se 105 mL de água em fervura e deixou-se ferver por 5 minutos. Após resfriamento, filtrou-se a solução em algodão).
- Realizou-se a ozonização da solução de KI.
- Retirou-se as alíquotas ozonizadas (10,0 ml) de 15 em 15 minutos
- Acrescentou-se 20,00 mL de solução de ácido acético (1:3) v v⁻¹
- Titulou-se as alíquotas ozonizadas com a solução de Na₂S₂O₃ 0,001 mol L⁻¹, até que a solução se tornou ligeiramente amarela.
- Acrescentou-se 2,00 mL de solução de amido e titulou-se até que a solução se tornou incolor.
- Calculou-se o número de mols de Na₂S₂O₃ gastos e, conseqüentemente, obteve-se o número de mols de ozônio e o fluxo de ozônio utilizado em cada reação.

As reações envolvidas são as seguintes:



2.3.2.2 Inseticida Imidacloprid

Foram utilizados 20,0 mL de solução aquosa de Imidacloprid na concentração de 35 mg L⁻¹ em todas as reações. A degradação deste inseticida foi investigada empregando-se os seguintes processos de degradação: Fe⁰ em meio ácido, composto de Fe⁰/Fe₃O₄ e energia ultra-sônica. As condições em que estes sistemas foram utilizados são as mesmas descritas no item anterior, para o inseticida Thiamethoxam.

2.3.2.3 Inseticida Methomyl

A degradação do inseticida Methomyl foi estudada empregando-se os seguintes processos: radiação UV, H₂O₂, ozonólise, Fe⁰ em meio ácido e Fe⁰/Fe₃O₄/H₂O₂. As reações foram efetuadas em tubos de ensaio, utilizando-se 15,0 mL de solução aquosa do inseticida Methomyl (35 mg L⁻¹). Foram realizadas reações com duração de 30 minutos. As condições destes experimentos foram semelhantes às utilizadas para o inseticida Thiamethoxam. De foram geral, foram usados:

- 15,0 mL de solução de Methomyl na concentração de 35 mg L⁻¹.
- 1,00 mL de H₂O₂ 0,1 mol L⁻¹.
- 10,00 mg de Fe⁰ ou Fe⁰/Fe₃O₄.

2.4.3 Otimização dos processos de degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid por meio de planejamentos fatoriais

Foram realizados planejamentos fatoriais com o objetivo de se determinar as melhores condições para a degradação do Thiamethoxam e Imidacloprid. O uso de planejamentos fatoriais permite verificar a interação entre os fatores estudados, utilizando-se um pequeno número de experimentos. Os detalhes de cada planejamento encontram-se descritos no item Resultados e Discussões deste trabalho.

2.4.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Para a determinação quantitativa dos inseticidas Thiamethoxam, Imidacloprid e Methomyl foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O

equipamento Shimadzu, equipado com detector UV-Vis, pertence à infra-estrutura do Departamento de Química- UFMG.

A coluna utilizada durante as análises foi a Supelco LC18 (25 cm x 4,6 mm, 5 μm), com fluxo da fase móvel de 1 ml min^{-1} e volume de injeção igual a 20 μL . Os inseticidas Thiamethoxam, Imidacloprid e Methomyl foram monitorados nos λ_{max} de 254, 275 e 235 nm, respectivamente. As fases móveis utilizadas foram: H_2O milli-Q/acetonitrila (70/30), H_2O milliQ/metanol (90/10) e H_2O milliQ/acetonitrila (60/40) para o Thiamethoxam, Imidacloprid e Methomyl, respectivamente. A quantificação dos compostos foi realizada por meio de uma curva de calibração utilizando-se a área do pico de soluções padrão de concentrações crescentes.

2.4.5 Cromatografia gasosa/espectrometria de massas (GC-MS)

Estudos sobre a degradação do Thiamethoxam em função do tempo foram efetuados empregando-se um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas. O aparelho utilizado, Trace GC Ultra-Polaris Q, Thermo Electron, foi equipado com uma coluna Crossbond 5% - Diphenyl 95% (dimethyl polysiloxane), de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. Utilizou-se He como gás de arraste. O injetor foi programado para uma temperatura de 100 $^{\circ}\text{C}$ e o volume de injeção igual a 1 μL . Montou-se uma rampa de aquecimento, com temperatura inicial de 100 $^{\circ}\text{C}$, por 2 minutos e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir 180 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos. Finalmente, uma nova rampa de 12 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi estabelecida, com temperatura final de 250 $^{\circ}\text{C}$. Nestas condições, o tempo de retenção do Thiamethoxam foi aproximadamente 22 minutos.

Empregou-se a ionização química no modo negativo, utilizando-se gás metano, com fluxo de 1 mL min^{-1} , como gás reagente. As temperaturas da interface e fonte de íons foram 200 e 275 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

As reações de degradação do Thiamethoxam foram realizadas em meio aquoso. Dessa forma, para serem injetadas no GC, as alíquotas foram evaporadas (foram colocadas em eppendorfs e deixadas em repouso, ao ar atmosférico por um período de aproximadamente 2 dias) e posteriormente diluídas em diclorometano. Além disso, curvas de calibração foram preparadas a partir do padrão e diluídas também neste solvente.

2.4.6 Análises de TOC

Para se verificar a taxa de mineralização das soluções, realizou-se a análise de carbono orgânico total (TOC) das amostras. As medidas foram realizadas num aparelho TOC (Shimadzu), alocado no Instituto de Ciências Biológicas da UFMG.

2.4.7 Espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS)

A espectrometria de massas com ionização electrospray foi utilizada para se identificar os intermediários e produtos de degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid.

Essas análises foram realizadas em dois aparelhos: 1) espectrômetro de massas com analisador por tempo de voo - Q-TOF, Micromass e 2) espectrômetro de massas com analisador “íon trap” Agilent, série 1100. Estes equipamentos estão instalados, respectivamente, no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas e no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

Os espectrômetros de massas foram operados nos modos positivo ou negativo. A voltagem do cone e do extrator e demais parâmetros foram ajustados para se obter uma resposta otimizada. As amostras foram analisadas por infusão direta por meio do bombeamento com uma seringa num fluxo de 10 $\mu\text{L min}^{-1}$. A varredura empregada variou de acordo com as m/z dos íons em estudo. Nos experimentos MS/MS, um íon de interesse foi selecionado e fragmentado por colisão com argônio, para gerar fragmentos com intensidades mensuráveis.

2.3.8 Testes de ecotoxicidade

Para se avaliar a toxicidade das classes dos inseticidas estudados, bem como seus produtos de degradação, o Thiamethoxam e o Methomyl foram submetidos à testes de ecotoxicidade com *Artemia salina*. A montagem dos testes seguiu o procedimento descrito por McLaughlin, Colman-Saizarbitoria e Anderson.⁸⁹

Preparou-se o meio de cultura dos ovos de *Artemia salina*. Foram utilizados 38 gramas de sal marinho para cada litro de água. Filtrou-se o meio de cultura e este foi colocado em um pequeno tanque semi-aberto. Nesse caso, foi utilizada uma saboneteira,

com parte de sua tampa superior cortada. Uma pequena porção de ovos de *Artemia* foi colocada no meio salino. Estes ovos ficaram sob ação de luz artificial para que pudessem eclodir. Para isso, ligou-se uma lâmpada que foi presa a um suporte próximo à saboneteira.

Esperou-se 24 horas para que os ovos pudessem eclodir e finalmente montar os bio-ensaios. Para o inseticida Thiamethoxam, foram analisadas soluções com concentrações iniciais de 50 e 200 mg L⁻¹, bem como de seus produtos de degradação sob ação da radiação ultra-violeta (20,00 mL de cada solução foram colocados em tubos de quartzo e expostos à radiação UV por 30 minutos). Além disso, avaliou-se também a toxicidade do produto comercial Actara (que tem como princípio ativo o Thiamethoxam), com concentração inicial de 1000 mg L⁻¹. Para se examinar a toxicidade dos produtos de degradação do Actara, 20,00 mL dessa solução também foram expostos à radiação UV por uma hora. Para o inseticida Methomyl, fez-se uma solução de partida de 150 mg L⁻¹, sendo que 20 mL desta solução também foi exposta à radiação UV para que os testes de ecotoxicidade pudessem ser realizados com os produtos de degradação deste composto. Para cada teste de ecotoxicidade, três concentrações distintas destas soluções foram analisadas.

Foram utilizados 12 frascos para cada bio-ensaio, referentes a 3 concentrações feitas em triplicata e 3 frascos como controle. Tendo em vista que o volume final em cada frasco seria 5,00 mL e necessitando fazer diluições de 50, 25 e 10% das soluções em estudo, foram pipetados 2,50, 1,25 e 0,50 mL, respectivamente, destas soluções e colocados em frascos. Finalmente, a cada frasco foram adicionadas 10 Artemias e o volume completado para 5,00 mL com a solução de sal marinho.

Uma vez montado o experimento, os frascos, incubados com as *Artemias*, foram deixados em repouso e novamente iluminados pela lâmpada fixada ao suporte por um período de 24 horas. Cessado este tempo, realizou-se a contagem do número de crustáceos mortos e sobreviventes.

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 Degradação do Thiamethoxam por Processos Oxidativos Avançados

Trabalhos recentes⁸⁷ têm mostrado a eficiência dos compósitos de Fe^0 e óxidos de ferro na degradação de moléculas orgânicas. Uma das vantagens da utilização destes compósitos em relação ao sistema Fenton clássico, é que o mesmo pode ser regenerado/reciclado, além de operar em pH neutro, evitando a geração de lodo. Sendo assim, neste trabalho, foram testados a eficiência dos óxidos magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3), ambos na presença de peróxido, na degradação de uma solução aquosa de Thiamethoxam, bem como a eficiência do compósito $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ na degradação deste inseticida. Além destes sistemas, a degradação do Thiamethoxam também foi investigada utilizando-se a radiação ultra-violeta (UV), a energia ultra sônica (US) e a ozonização (O_3).

Inicialmente, foi realizado um estudo para se avaliar o efeito isolado dos sistemas hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), radiação UV, energia ultra sônica (US) e ozonização sobre a degradação de uma solução aquosa de Thiamethoxam. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.7.

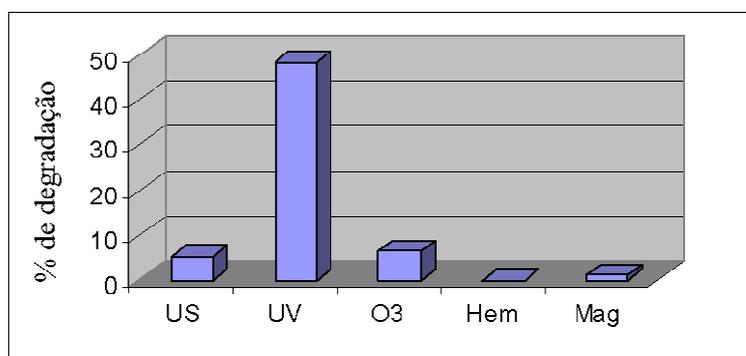


Figura 2.7 - Efeito da energia ultra sônica (US), radiação ultra-violeta (UV), ozonização (O_3) e dos sistemas hematita (Hem) e magnetita (Mag) na degradação do Thiamethoxam. Condições reacionais: 15,0 mL de solução aquosa de Thiamethoxam (50 mg L^{-1}); 20,0 mg de hematita ou magnetita na presença de H_2O_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$); fluxo de ozônio ($1,2 \times 10^{-6} \text{ mols de ozônio min}^{-1}$); exposição à radiação UV e US de 30 minutos, agitação constante; reações com tempo de duração de 30 min. A degradação foi monitorada por HPLC.

Verificou-se que apenas a radiação UV foi eficaz no processo de degradação, promovendo cerca de 48% de degradação do Thiamethoxam após 30 min de exposição. Com relação aos outros POAs empregados isoladamente, observou-se que tanto a ozonólise, quanto o ultra-som não produziram degradação significativa após o mesmo tempo de reação. Os sistemas a base de óxido de ferro (magnetita e hematita) na presença de H₂O₂ também não foram eficientes na degradação do composto. Além disso, verificou-se por este experimento, que não ocorre adsorção do Thiamethoxam em ambos os óxidos.

A fim de melhorar os resultados, realizou-se um planejamento fatorial (2³) para se estudar os efeitos de algumas variáveis e suas interações no processo de degradação deste inseticida. Foram estudadas as variáveis: óxidos de ferro (hematita e magnetita), ultra-som (10 e 30 min) e radiação ultra-violeta (10 e 30 min).

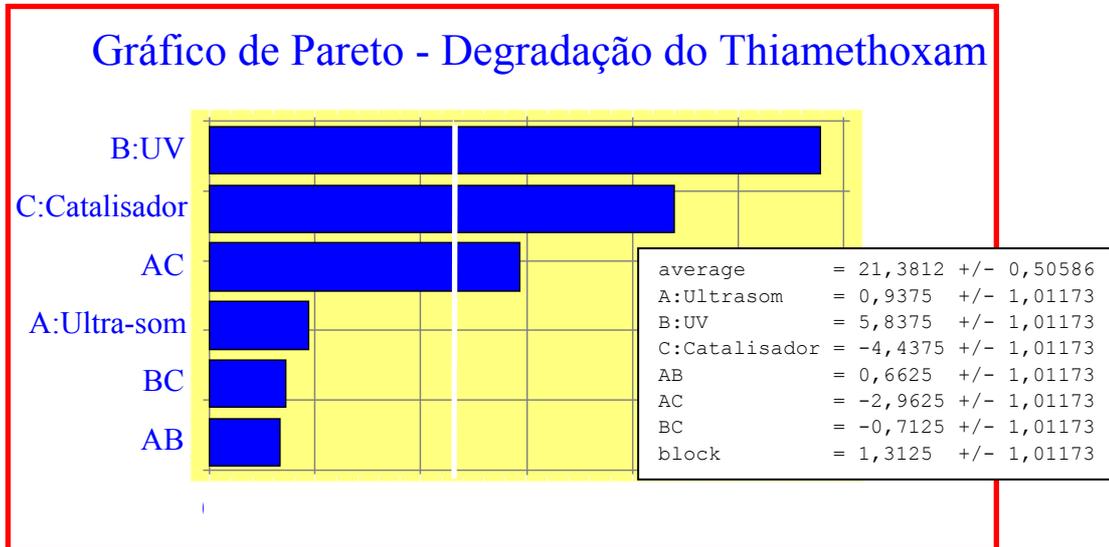
Os experimentos realizados nesse planejamento, bem como as porcentagens de degradação obtidas em cada sistema, são mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Planejamento Fatorial (2³), mostrando as porcentagens médias de degradação do inseticida Thiamethoxam. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Os símbolos (+) e (-) indicam os níveis de máximo e mínimo, respectivamente, usados para cada variável.

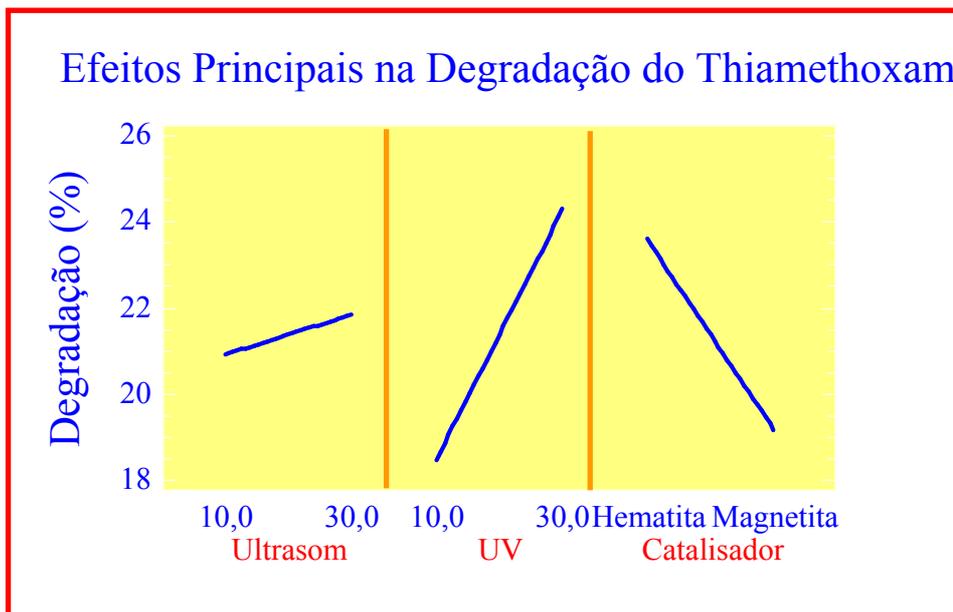
Experimento	US / min	UV / min	Catalisadores/ H ₂ O ₂	Degradação / %
1	10 (-)	10 (-)	Magnetita	18,2
2	10 (-)	10 (-)	Hematita	18,4
3	30 (+)	10 (-)	Magnetita	15,0
4	30 (+)	30 (+)	Magnetita	21,4
5	10 (-)	30 (+)	Magnetita	22,1
6	30 (+)	30 (+)	Hematita	28,9
7	10 (-)	30 (+)	Hematita	24,9
8	30 (+)	10 (-)	Hematita	22,3

Condições Reacionais: 15 mL de solução aquosa de Thiamethoxam (50 mg L⁻¹); 1,00 mL de H₂O₂ (0,5 mol L⁻¹), 20 mg de hematita (Fe₂O₃) ou magnetita (Fe₃O₄); radiação UV; ultra-som (US); tempo reacional de 10 ou 30 minutos. Monitoramento da reação por HPLC.

Tomando como base a tabela 2.1, os efeitos dessas variáveis na degradação do Thiamethoxam podem ser melhor observados no Gráfico de Pareto e no Gráfico dos Efeitos Principais das Figura 2.8 (a) e (b) , respectivamente.



(a)



(b)

Figura 2.8- Efeito das variáveis estudadas no planejamento fatorial para a degradação do Thiamethoxam: (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico dos Efeitos Principais.

Os Gráficos de Pareto são utilizados para representar os efeitos obtidos em planejamentos fatoriais. Um efeito positivo indica que o nível alto estudado conduz à

maior degradação. Da mesma forma, um efeito negativo indica que o nível baixo é mais adequado. Quanto maior o efeito, maior a influência da variável sobre o sistema.

Pelo Gráfico de Pareto mostrado na Figura 2.8, verifica-se que as variáveis radiação UV, catalisador e a interação US/catalisador afetaram a degradação do Thiamethoxam significativamente ao nível de 95%.

Constatou-se, também, que a energia ultra sônica, bem como as interações US/UV e UV/catalisador, não tiveram efeito significativo na degradação do Thiamethoxam. Portanto, o tempo de interação do composto com o ultra-som ou a radiação UV praticamente não influenciaram o processo de interação.

A radiação UV teve maior influência na degradação do composto que os demais sistemas. Analisando o Gráfico dos Efeitos Principais (Figura 2.8 (b)), observa-se que o tempo de exposição à radiação UV afetou a taxa de degradação, sendo que quanto maior o tempo, maior a degradação do composto. Com relação aos catalisadores, o efeito foi negativo, uma vez que o emprego da hematita (adotada como nível inferior) foi o que possibilitou uma maior porcentagem de degradação. Apesar do efeito do ultra-som não ter sido significativo, observa-se, pelo Gráfico dos Efeitos Principais, que o tempo de 30 minutos de sonicação apresentou resultados um pouco melhores.

A interação US/catalisador mostrou um efeito negativo, principalmente quando o catalisador utilizado foi a magnetita. Neste caso, talvez a energia ultra-sônica tenha proporcionado maior superfície de contato entre a hematita e o Thiamethoxam, alterando levemente a taxa de degradação quando se usa este catalisador.

Tendo em vista que a radiação UV foi a variável mais significativa, outros experimentos foram realizados com o objetivo de aumentar a taxa de degradação desse inseticida. Para isso, utilizou-se um frasco de quartzo para se realizar as reações, a fim de maximizar a incidência da radiação ultra-violeta (vidro absorve radiação UV).

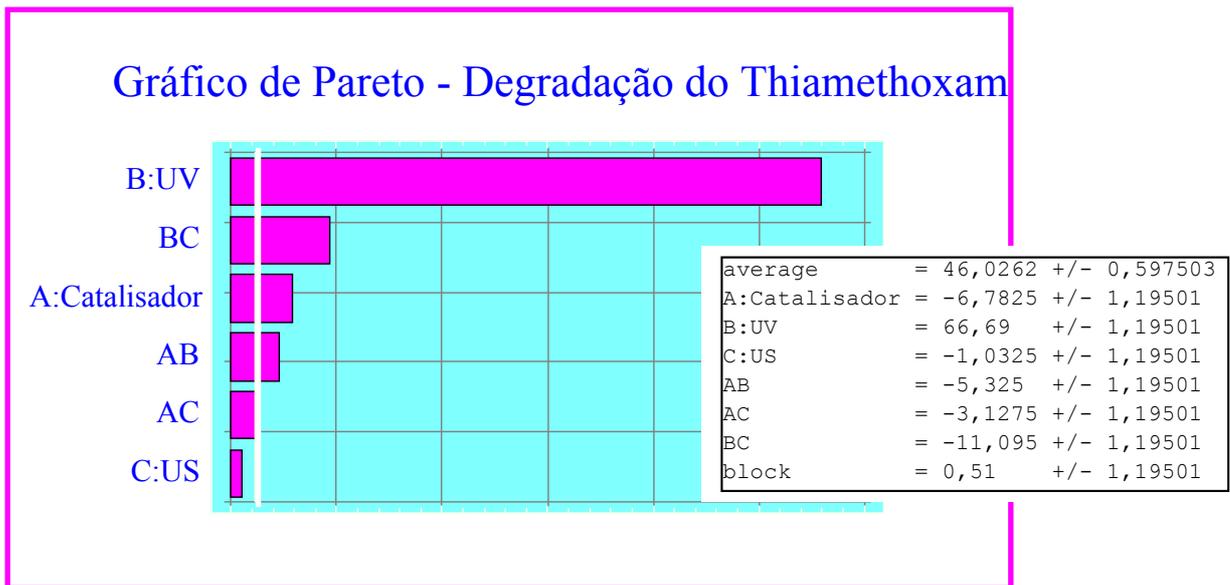
Efetou-se um novo planejamento experimental (Tabela 2.2), onde foram estudadas as seguintes variáveis: catalisadores (hematita/H₂O₂ e magnetita/H₂O₂), ultra-som (0 e 30 minutos) e radiação UV (0 e 30 min).

Tabela 2.2 – Segundo Planejamento Fatorial (2^3), realizado para otimização das condições para a degradação do Thiamethoxam, empregando frasco de quartzo. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e a média das porcentagens de degradação do inseticida thiamethoxam para cada sistema é apresentada. Os símbolos (+) e (-) indicam os níveis de máximo e mínimo, respectivamente, usados para cada variável.

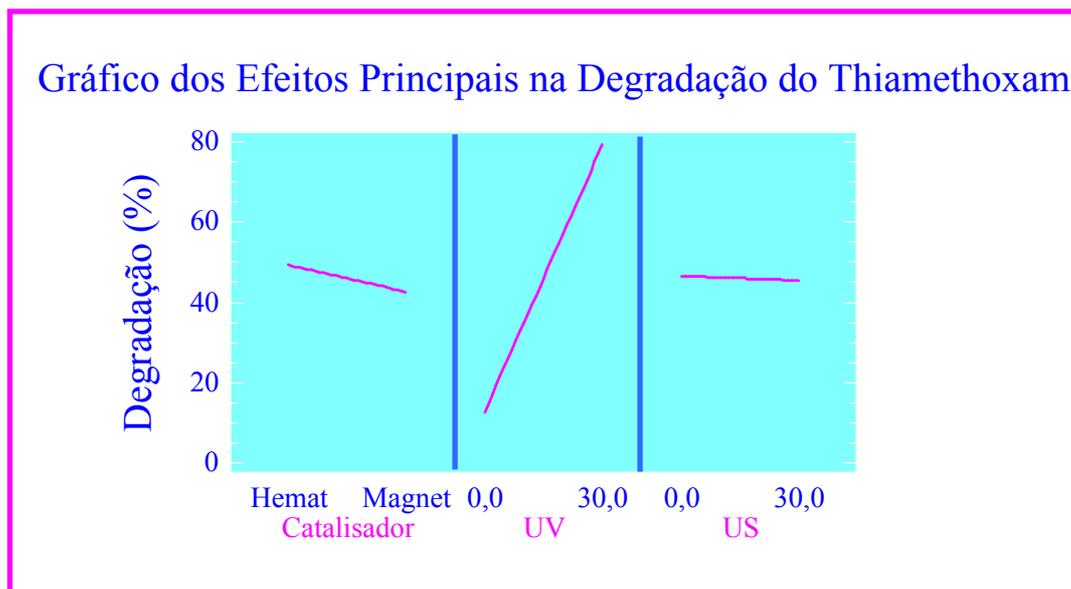
Experimento	UV / min	US / min	Catalisadores/ H ₂ O ₂	Degradação / %
1	0 (-)	0 (-)	Hematita	6,2
2	0 (-)	0 (-)	Magnetita	9,1
3	30 (+)	0 (-)	Hematita	90,5
4	30 (+)	30 (+)	Hematita	80,3
5	0 (-)	30 (+)	Hematita	20,6
6	0 (-)	30 (+)	Magnetita	14,8
7	30 (+)	30 (+)	Magnetita	66,3
8	30 (+)	0 (-)	Magnetita	80,3

Condições Reacionais: 15,0 mL de solução aquosa de Thiamethoxam (50 mg L^{-1}); 1,00 mL de H₂O₂ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), 20,0 mg de hematita (Fe₂O₃) ou magnetita (Fe₃O₄); radiação UV, ultra-som (US), agitação constante; frascos de quartzo; tempo reacional de 30 minutos; monitoramento da reação por HPLC.

Os resultados obtidos neste planejamento fatorial são apresentados no Gráfico de Pareto e de Efeitos Principais, que podem ser vistos na Figura 2.9, (a) e (b), respectivamente.



(a)



(b)

Figura 2.9- Efeito das variáveis estudadas no planejamento fatorial para a degradação do Thiamethoxam: (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico dos Efeitos Principais.

A partir deste novo planejamento fatorial verificou-se, mais uma vez, que a radiação UV foi a variável mais significativa. A utilização do frasco de quartzo acentuou o efeito da radiação UV frente aos outros fatores. Foi observado que quanto maior o tempo de exposição do Thiamethoxam à luz ultra-violeta, maior a sua

degradação. A luz ultra-violeta é muito energética e pode romper muitas ligações químicas, podendo levar à formação de intermediários e produtos de degradação. O tipo de catalisador utilizado também influenciou significativamente a degradação do Thiamethoxam, sendo que a hematita conduziu a melhores resultados.

As interações UV/US e catalisador/UV também afetaram significativamente a taxa de degradação. Entretanto, estas interações foram negativas, ou seja, os sistemas combinados catalisador/H₂O₂/UV/US promoveram degradação inferior em comparação ao sistema UV isolado. Provavelmente, as partículas de óxido de ferro em suspensão bloquearam parcialmente a passagem da radiação UV, proporcionando, portanto, uma menor interação com o substrato e, conseqüentemente, menor degradação.

A energia ultra sônica isolada não teve influência significativa enquanto que a interação US/catalisador apresentou um pequeno efeito na taxa de degradação do composto.

Os catalisadores à base de óxido de ferro (magnetita e hematita) foram pouco eficazes na degradação do Thiamethoxam em solução aquosa na presença de H₂O₂, sendo que os sistemas combinados magnetita/H₂O₂/US e hematita/H₂O₂/US apresentaram eficiência ligeiramente superior. Tais resultados sugeriram que a presença do US provavelmente induz a uma maior interação entre os catalisadores heterogêneos e o substrato, visto que essa energia é capaz de reduzir o tamanho das partículas por meio do processo de cavitação. Como a superfície de contato é maior, causa conseqüentemente, uma maior degradação. Além disso, a formação de bolhas de cavitação pela energia ultra-sônica leva à dissociação da H₂O e do H₂O₂ e à produção de espécies radicais tais como o OH[•], que podem então agir como oxidantes.

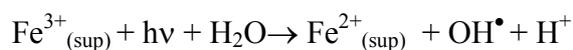
No Gráfico de Efeitos Principais verificou-se, ainda, que a hematita mostrou-se mais eficiente que a magnetita para a degradação do Thiamethoxam.

A magnetita apresenta certa quantidade de Fe²⁺, enquanto a hematita apresenta apenas Fe³⁺. Em contato com H₂O₂, o Fe²⁺ da magnetita se oxida a Fe³⁺ e ocorre a formação de radicais hidroxilas, como mostra o mecanismo abaixo:

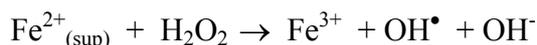


Neste caso esperava-se, portanto, que a magnetita fosse mais eficiente que a hematita. Entretanto, como é conhecido, a Fe₃O₄ normalmente está oxidada na superfície e, portanto, é pouca ativa. No planejamento experimental pôde se verificar que as porcentagens de degradação obtidas para os sistemas magnetita/H₂O₂ e hematita/H₂O₂ foram pequenas e similares.

Nos sistemas combinados a hematita apresentou-se como o melhor catalisador. Como a radiação UV é capaz de reduzir Fe^{3+} a Fe^{2+} na superfície da hematita, pode ocorrer o seguinte mecanismo:



O Fe^{2+} superficial gerado é, então, capaz de gerar radicais hidroxila, como mostrado a seguir:



Dessa forma, tanto a magnetita quanto a hematita deveriam agir da mesma forma em relação à degradação do Thiamethoxam. Como a hematita apresentou um resultado ligeiramente superior, talvez suas partículas estivessem mais aglomeradas, permitindo uma maior penetração da radiação UV do que no sistema em que foi utilizado a magnetita.

Visando avaliar o verdadeiro efeito da hematita na degradação do Thiamethoxam, realizou-se outro Planejamento Fatorial (2^2), o qual é apresentado na Tabela 2.3.

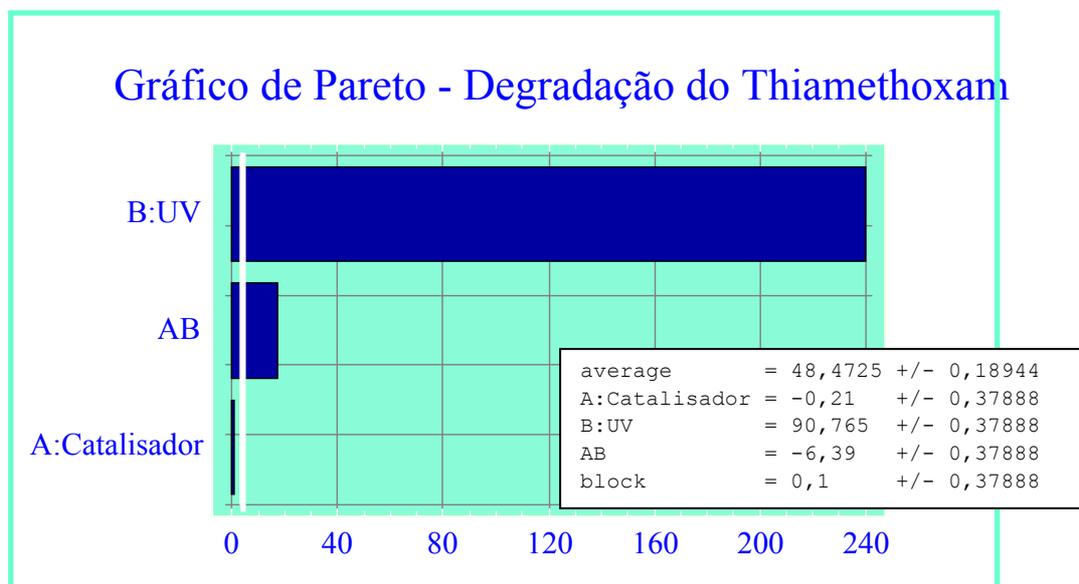
Tabela 2.3 - Planejamento Fatorial (2^2), utilizado para avaliar o efeito do catalisador hematita e da radiação ultra-violeta na degradação do Thiamethoxam. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Os símbolos (+) e (-) indicam os níveis de máximo e mínimo, respectivamente, usados para cada variável.

Experimento	UV / min	Catalisador	Degradação / %
1	30 (+)	nenhum (-)	97,1
2	30 (+)	hematita (+)	90,5
3	0 (-)	nenhum (-)	0,0
4	0 (-)	hematita (+)	6,2

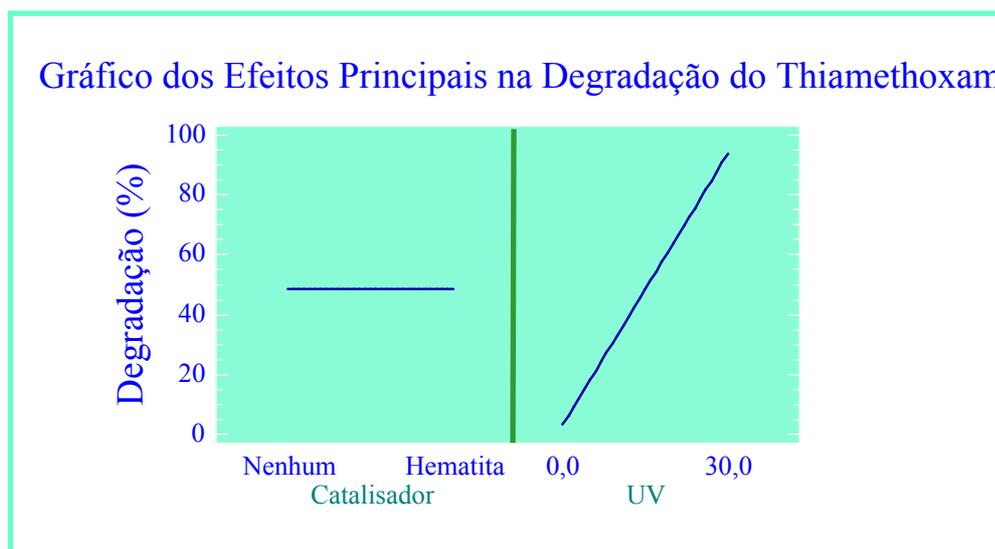
Condições Reacionais: 15,0 mL de solução aquosa de Thiamethoxam (50 mg L^{-1}); 1,00 mL de H_2O_2 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), 20,0 mg de hematita (Fe_2O_3); radiação UV; agitação constante; frascos de quartzo; tempo reacional de 30 minutos; monitoramento da reação por HPLC.

Pelos Gráficos de Pareto e de Efeitos Principais (Figura 2.10 (a) e (b)), verificou-se que a hematita não apresentou efeito significativo na degradação do

Thiamethoxam. Apenas a radiação ultra-violeta mostrou ser eficiente no processo de degradação, sendo evidenciado que com 30 minutos de exposição à radiação UV, cerca de 97% do composto foi degradado.



(a)



(b)

Figura 2.10- Efeito das variáveis estudadas no planejamento fatorial para a degradação do Thiamethoxam: (a) Gráfico de Pareto e (b) Gráfico dos Efeitos Principais.

A interação UV/hematita apresentou um pequeno efeito na degradação, entretanto, este efeito foi negativo, mostrando mais uma vez que provavelmente as

partículas do catalisador impedem parcialmente a penetração da radiação ultra-violeta, diminuindo, portanto, a eficiência do processo.

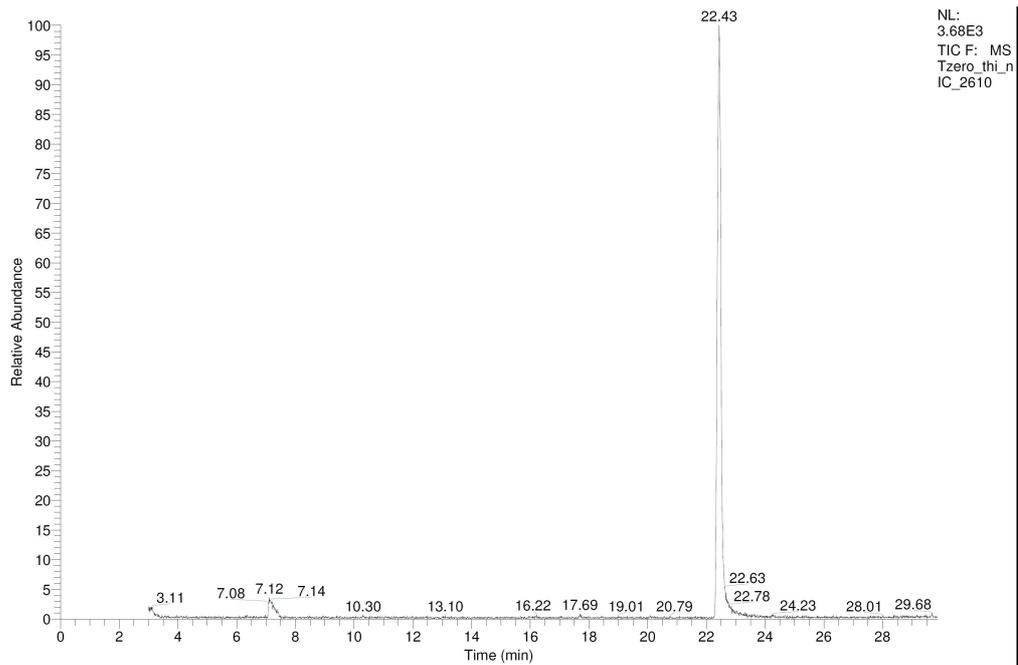
Enfim, pôde-se concluir que a radiação UV isolada mostrou ser um excelente método de degradação. Para este inseticida, interações da radiação UV com os processos estudados neste trabalho devem ser descartados, pois os mesmos reduzem a eficiência apresentada pela radiação ultra-violeta.

Assim como o Thiamethoxam, muitos compostos também são susceptíveis à fotodegradação. A literatura relata a degradação de vários pesticidas quando submetidos à exposição por radiação ultra-violeta.^{90 91 92} O pesticida Triadimefon, por exemplo, é degradado quando exposto à radiação UV, sendo que a fotodegradação deste composto é fortemente dependente das condições de irradiação.⁹⁰ O Triadimefon apresenta uma cinética de degradação mais rápida quando exposto à luz com $\lambda = 254$ nm do que $\lambda = 313$ nm. O inseticida organofosforado Fenthion, em solução aquosa, também é fotodegradado pela radiação UV, com comprimento de onda na faixa de 280-320 nm, gerando produtos de degradação provenientes da quebra do composto pela fotólise⁹¹. Outro trabalho⁹² também relata que produtos de degradação do pesticida Alaclor foram os mesmos quando este foi exposto à radiação ultra-violeta ou submetido à fotocatalise com TiO_2 e FeCl_3 .

2.4.1.1 Análise por GC-NCI/MS

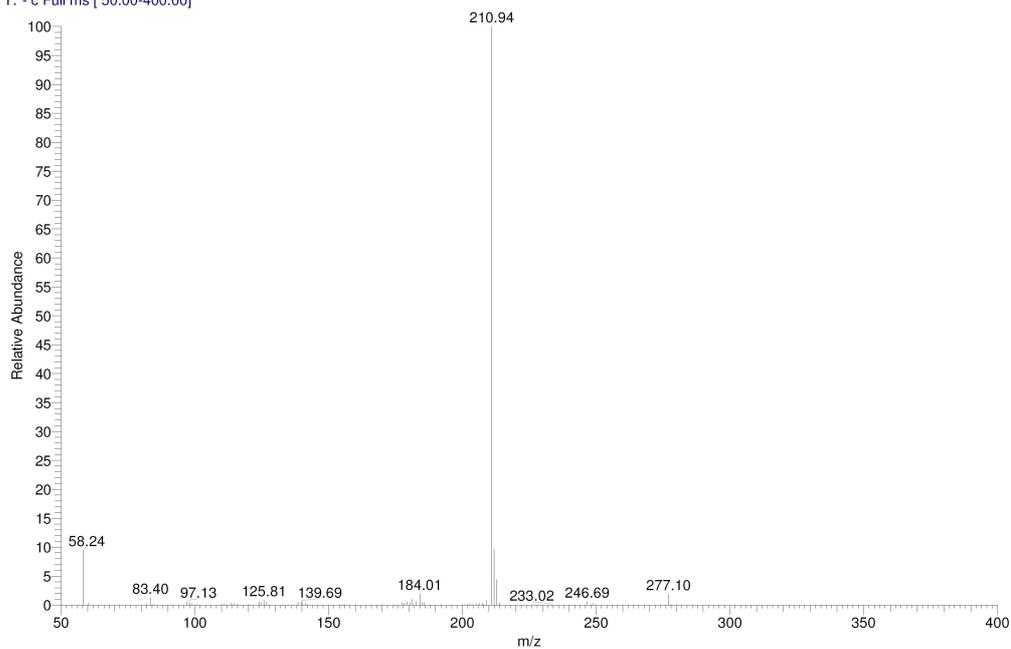
Para se realizar um estudo sobre a taxa de degradação do Thiamethoxam em função do tempo, utilizou-se a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com analisador *ion trap*, uma vez que tínhamos esta técnica à disposição. Para a realização deste experimento, uma solução aquosa de Thiamethoxam (50 mg L^{-1}) em tubo de quartzo, foi exposta à radiação ultra-violeta e alíquotas foram retiradas de 10 em 10 minutos. As análises foram feitas com ionização química no modo negativo (NCI). Neste experimento, não foram monitorados os produtos de degradação.

Na Figura 2.11 ((a) e (b)) são mostrados o cromatograma (tempo de retenção do Thiamethoxam de 22,4 minutos) e o espectro de massas referentes à injeção de um padrão do Thiamethoxam. Pôde-se observar que, por ionização química negativa, o íon molecular do composto não aparece, indicando que essa espécie é instável nestas condições. Todavia, o íon de m/z 211 [$\text{Thiamethoxam} - \text{NO}_2 - \text{HCl}$]⁻ apresenta-se bastante intenso.



(a)

Tzero_thi_nIC_2610 #2562 RT: 22.44 AV: 1 NL: 2.53E3
T: - c Full ms [50.00-400.00]



(b)

Figura 2.11 - (a) Cromatograma referente ao padrão do Thiamethoxam; (b) Espectro de massas com ionização química negativa (NCI) referente ao pico com tempo de retenção igual a 22,43 minutos.

A taxa de degradação do composto exposto à radiação ultra-violeta em função do tempo é apresentada na Figura 2.12.

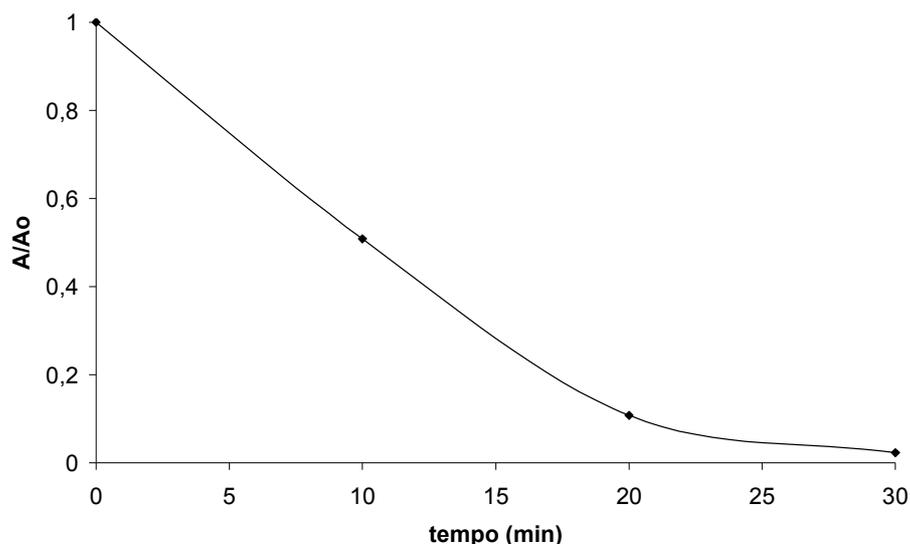


Figura 2.12- Taxa de degradação do Thiamethoxam sob exposição à radiação ultravioleta. A_0 e A representam as áreas dos picos cromatográficos no início e após um determinado tempo de exposição à radiação UV, respectivamente.

Apesar do Thiamethoxam ter sofrido degradação significativa num intervalo de 20 minutos, este composto apresentou tempo de meia vida de aproximadamente 40 dias em solução num tubo de quartzo exposto à luz solar num período de aproximadamente 3 meses.

Em condições de campo, o thiamethoxam também mostrou ser muito estável. Urzedo⁶⁹ verificou que o Thiamethoxam apresentou tempo de meia-vida variando de 117 a 301 dias em solos representativos do Brasil, com variações da atividade microbiana, umidade, calagem e fosfatagem dos mesmos. Em amostras de um latossolo de Minas Gerais, mantidas a 25°C e umidade a 80% da capacidade de campo, o Thiamethoxam apresentou degradação muito lenta, com valores de meia-vida entre 173 e 533 dias.⁶⁸

Embora o composto demonstre baixa toxicidade a mamíferos, a contaminação de recursos hídricos com resíduos desse inseticida pode afetar organismos aquáticos e alguns artrópodes. Tendo em vista a grande estabilidade deste composto em solos, bem como o alto potencial de lixiviação apresentado por este pesticida, é necessária a conscientização de que este inseticida não pode ser usado de forma indiscriminada. A utilização adequada do Thiamethoxam requer um prévio estudo sobre o solo em que será aplicado, além de ser importante o fato de não existirem rios ou mananciais hídricos próximos da área em que o produto será manuseado.

2.4.1.2 Análise por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray

A técnica ESI-MS (espectrometria de massas com ionização electrospray) foi utilizada com o objetivo de se detectar os possíveis intermediários e produtos de reação formados no processo de fotodegradação do Thiamethoxam.

Como foi verificado, a radiação UV mostrou ser um excelente método de degradação para este composto. Portanto, foram retiradas alíquotas de uma solução aquosa de Thiamethoxam após sucessivos tempos de exposição à radiação UV e estas foram analisadas por espectrometria de massas com ionização electrospray no modo positivo, ESI(+)-MS. Espectros de fragmentação de íons precursores, ESI(+)-MS/MS, também foram obtidos para alguns íons de interesse com o intuito de se obter informação a respeito de suas estruturas químicas.

A molécula de Thiamethoxam (**1**, $C_8H_{10}N_5O_3SCl$) possui massa nominal de 291 Da (para o isótopo ^{35}Cl) e 293 Da (para o isótopo ^{37}Cl). O espectro de massas da solução aquosa de Thiamethoxam, por ESI(+), mostra a presença predominante do aduto protonado, $[1 + H]^+$, de m/z 292/ 294, além dos adutos $[1 + Na]^+$ e $[1 + K]^+$ de m/z 314/ 316 e 330/ 332, respectivamente (Figura 2.13). Deve-se mencionar que num trabalho anterior sobre determinação de resíduos de inseticidas em mel⁹³, o Thiamethoxam foi determinado por ESI(+)-MS através do monitoramento dos íons de m/z 292/ 294.

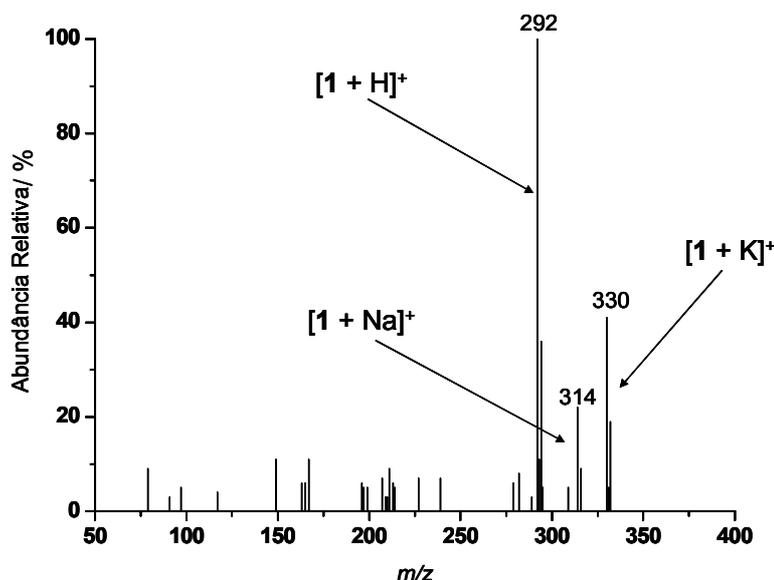


Figura 2.13 – ESI(+)-MS de uma solução aquosa de Thiamethoxam (**1**).

A seleção por massas e fragmentação do íon $[1 + H]^+$ (m/z 292) mostrou as presenças características de íons provenientes de perdas de NO_2 (m/z 246) e $NO_2 + Cl$

(m/z 211), como observado na Figura 2.14. Uma interpretação para a fragmentação do íon $[1 + H]^+$ é proposta no Esquema 2.1.

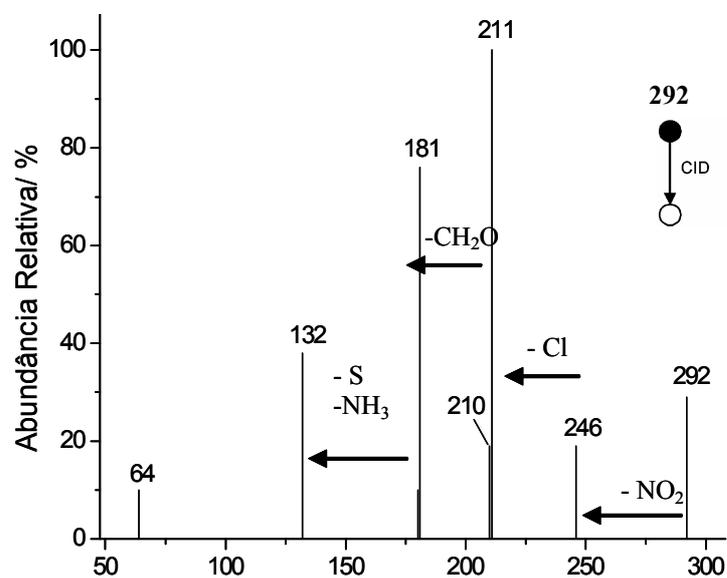
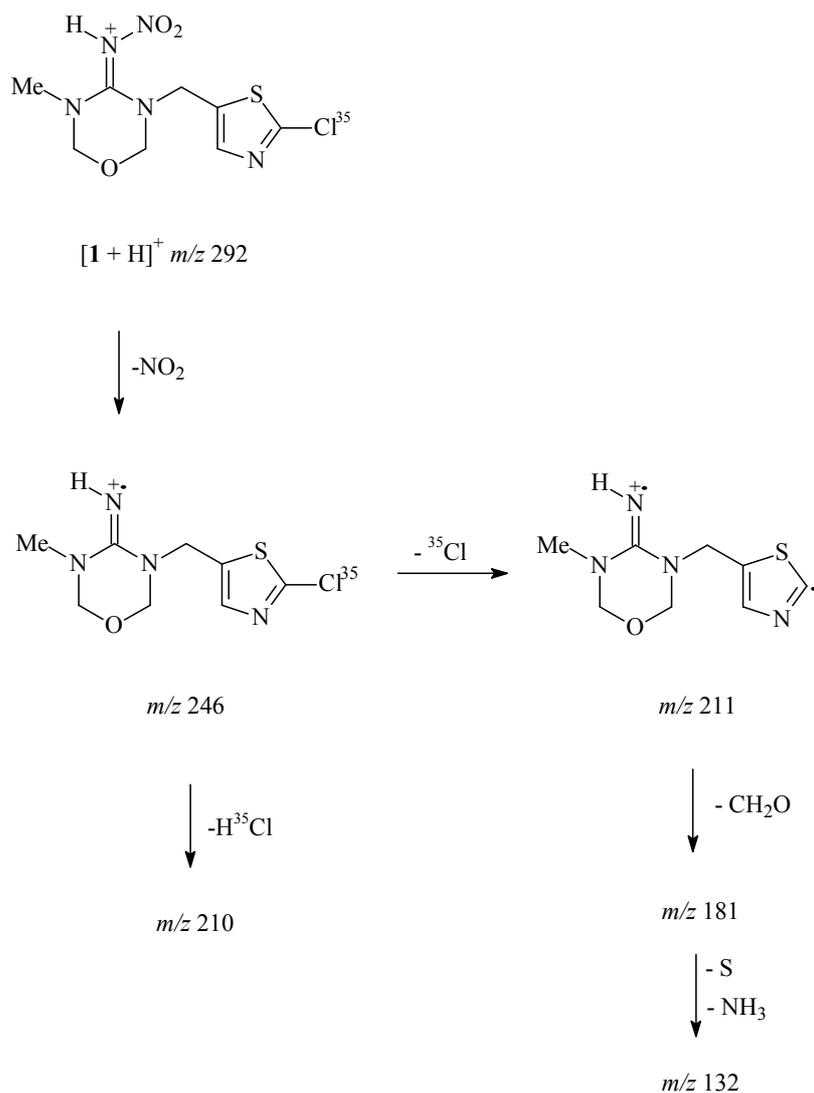


Figura 2.14 – ESI(+)- MS/MS para o íon $[1 + H]^+$ de m/z 292.



Esquema 2.1 – Proposta para a fragmentação do íon $[1 + H]^+$ de m/z 292.

Após 2 horas de exposição à radiação UV detectou-se, no ESI(+)-MS, o surgimento de sinais de m/z 247/ 249, 197, 168 e 116 (Figura 2.15). A intensidade do íon de m/z 249 é aproximadamente 1/3 da intensidade do íon de m/z 247 indicando, deste modo, que este íon possui um átomo de cloro em sua estrutura. O mesmo padrão isotópico não é verificado para os pares 197/ 199, 168/ 170 e 116/ 118 sugerindo a ausência de cloro na estrutura de tais íons.

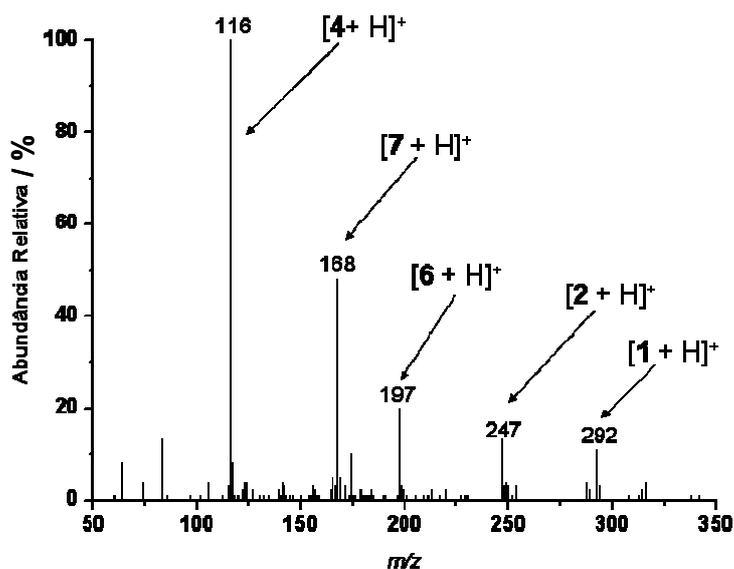


Figura 2.15 – ESI(+)-MS da solução aquosa de Thiamethoxam (1) exposta à radiação UV por 2 horas.

Após 4 horas de exposição, notou-se o quase desaparecimento dos sinais de m/z 292/ 294, [1 + H]⁺, 314/ 316, [1 + Na]⁺, e 330/ 332, [1 + K]⁺ indicando uma degradação completa do Thiamethoxam (Figura 2.16).

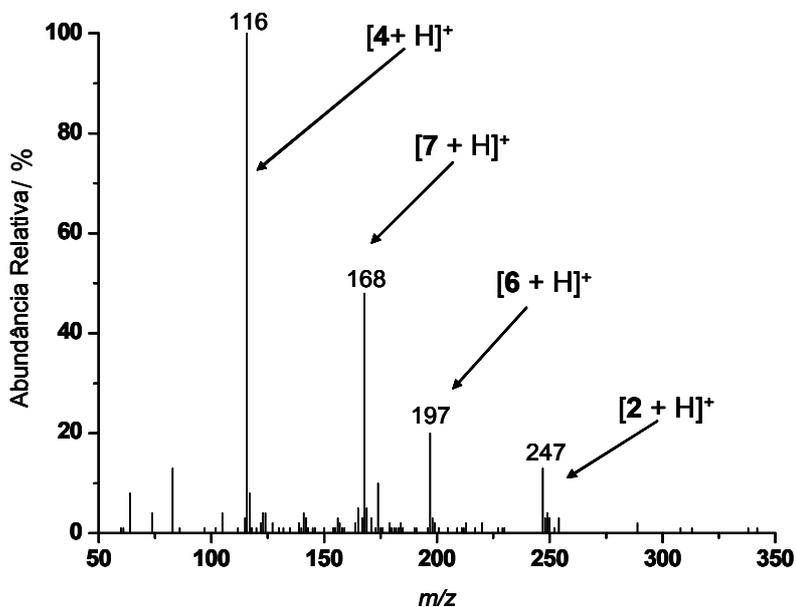


Figura 2.16 – ESI(+)-MS da solução aquosa de Thiamethoxam (1) exposta à radiação UV por 4 horas.

Para a determinação da estrutura dos produtos provenientes da degradação fotolítica do Thiamethoxam (**1**), analisou-se os íons de m/z 247, 197, 168 e 116 por ESI(+)-MS/MS. A seleção por massas e fragmentação por CID (collision-induced dissociation) do íon de m/z 247 gerou uma série de íons produto, tais como: 217, 174, 161 e 132 (Figura 2.17). Com base nestes dados, a estrutura $[2 + H]^+$ foi proposta para este íon, a qual é consistente com o padrão de fragmentação observado (Esquema 2.2).

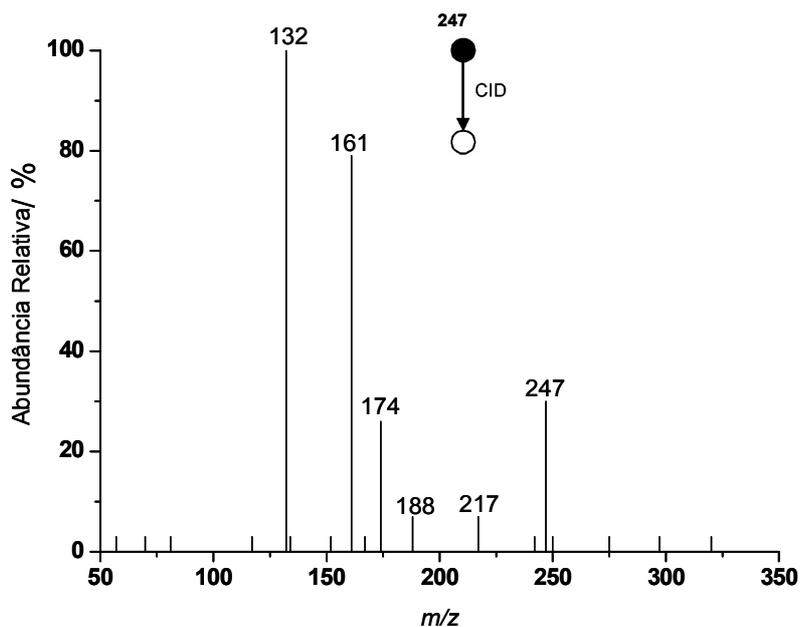
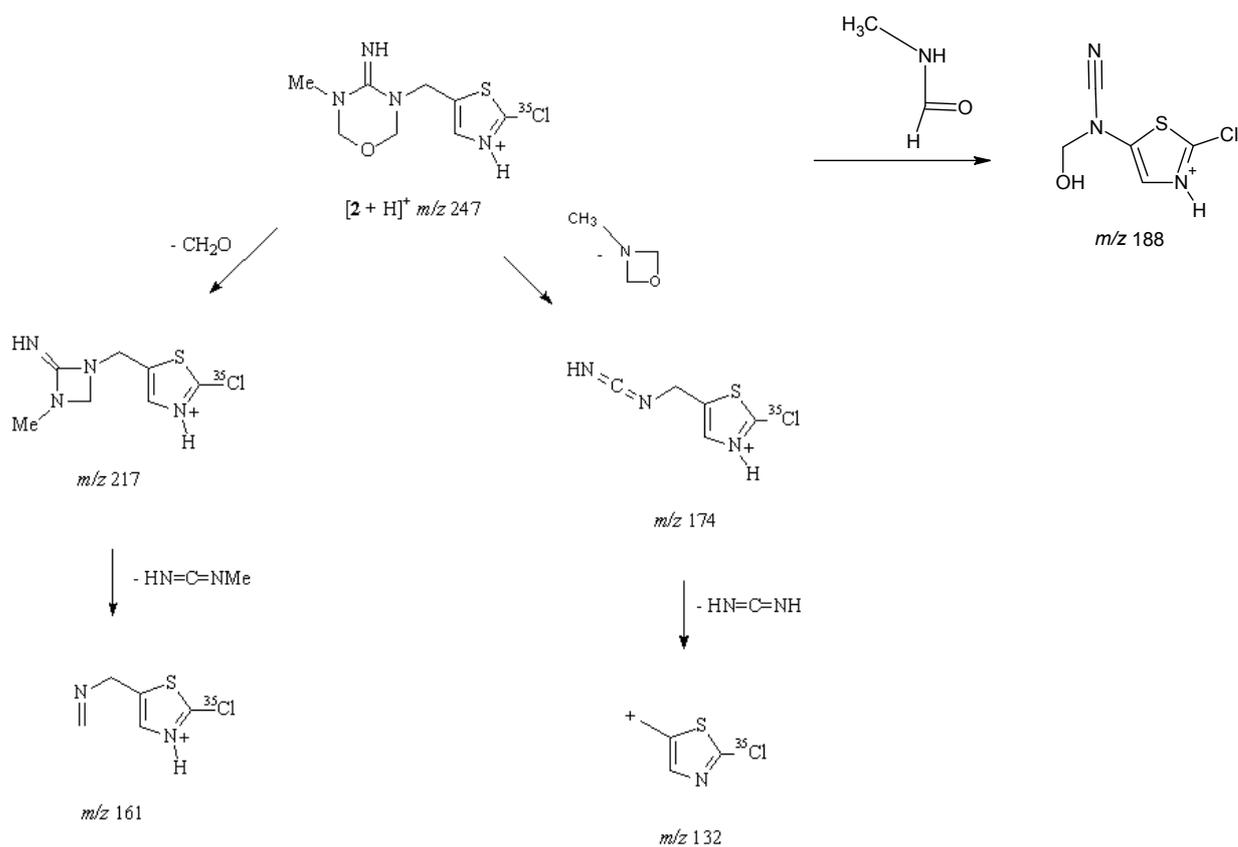


Figura 2.17 - ESI(+)-MS/MS para o íon $[2 + H]^+$ de m/z 247 cuja estrutura proposta é representada no Esquema 2.2.



Esquema 2.2 – Proposta para a fragmentação do íon $[2 + H]^+$ de m/z 247. O espectro de fragmentação, ESI(+)-MS/MS, é mostrado na Figura 2.18.

Na fragmentação do íon de m/z 197 (Figura 2.18) observou-se, principalmente, íons-produto formados por perdas de $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ (m/z 154) e $\text{HN}=\text{C}=\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$ (m/z 124). Com base neste padrão de fragmentação, a estrutura $[6 + H]^+$ foi sugerida para este íon (Esquema 2.3).

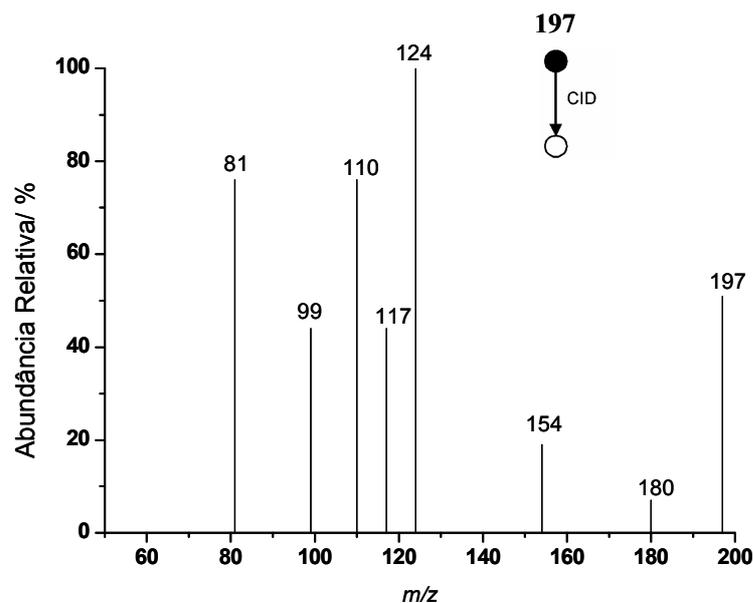
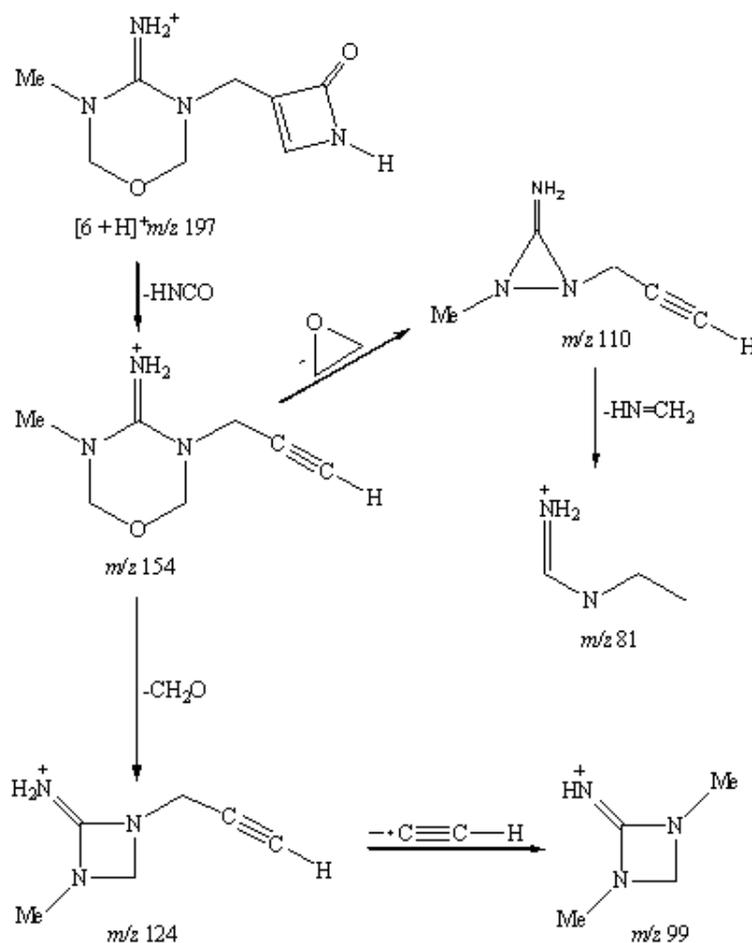


Figura 2.18 - ESI(+)-MS/MS para o íon $[6 + H]^+$ de m/z 197 cuja estrutura proposta é representada no Esquema 2.3.



Esquema 2.3 – Proposta para a fragmentação do íon $[6 + H]^+$ de m/z 197. O espectro de fragmentação, ESI(+)-MS/MS, é mostrado na Figura 2.18.

A fragmentação por CID do íon de m/z 168 gerou, exclusivamente, o íon produto de m/z 138 (perda de 30 Da, Figura 2.19), enquanto que o ESI(+)-MS/MS do íon de m/z 116 mostrou a presença de um íon produto de m/z 86 (perda de 30 Da, Figura 2.20). Uma sugestão para as estruturas de ambos íons precursores, $[7 + H]^+$ e $[4 + H]^+$, respectivamente, bem como dos produtos de fragmentação, é mostrada no Esquema 2.4.

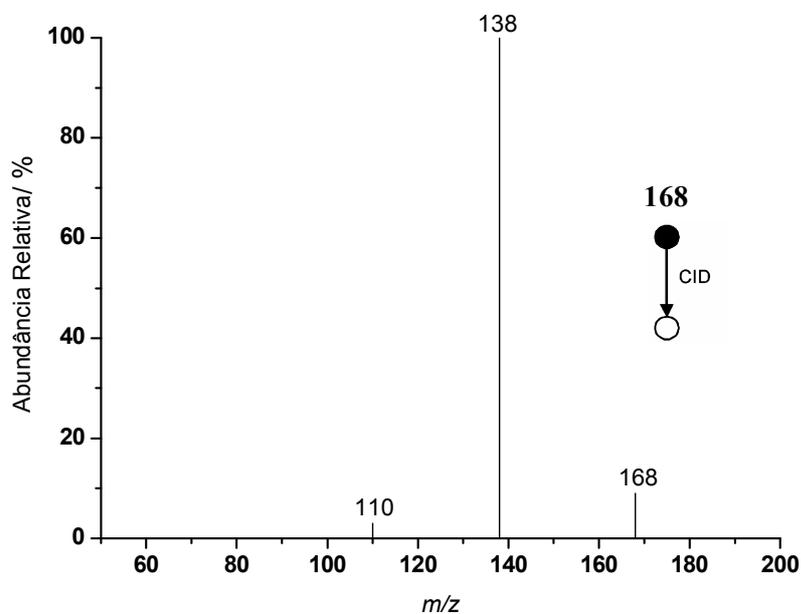


Figura 2.19 – Espectro de massas dos íons-produto formados pela fragmentação do íon precursor de m/z 168.

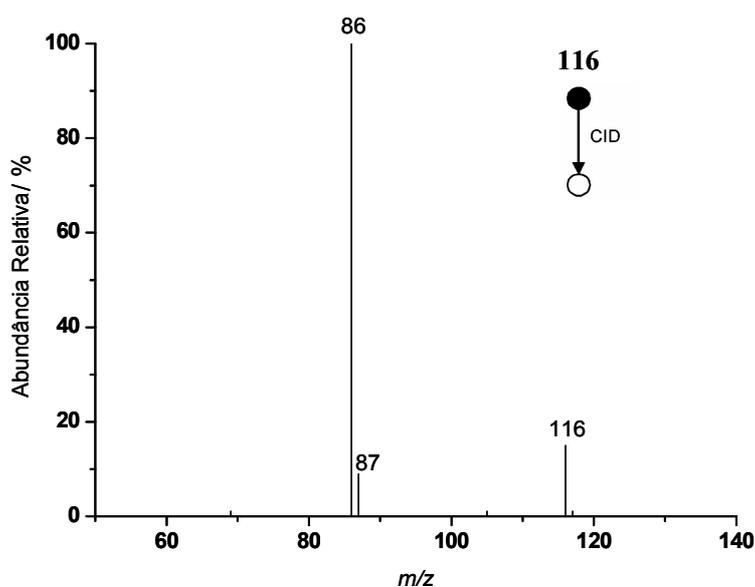
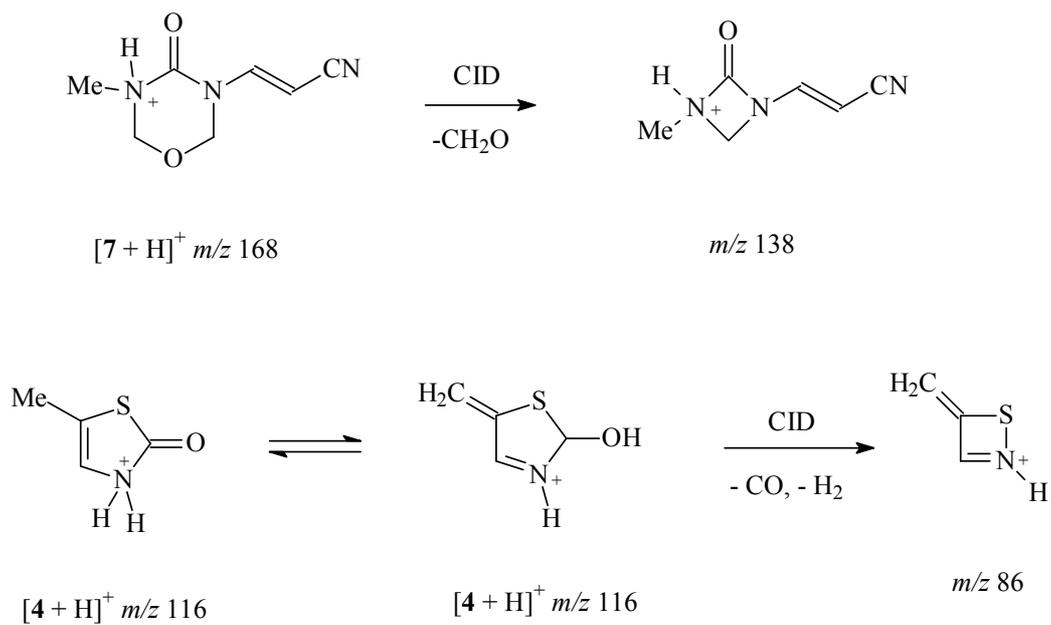
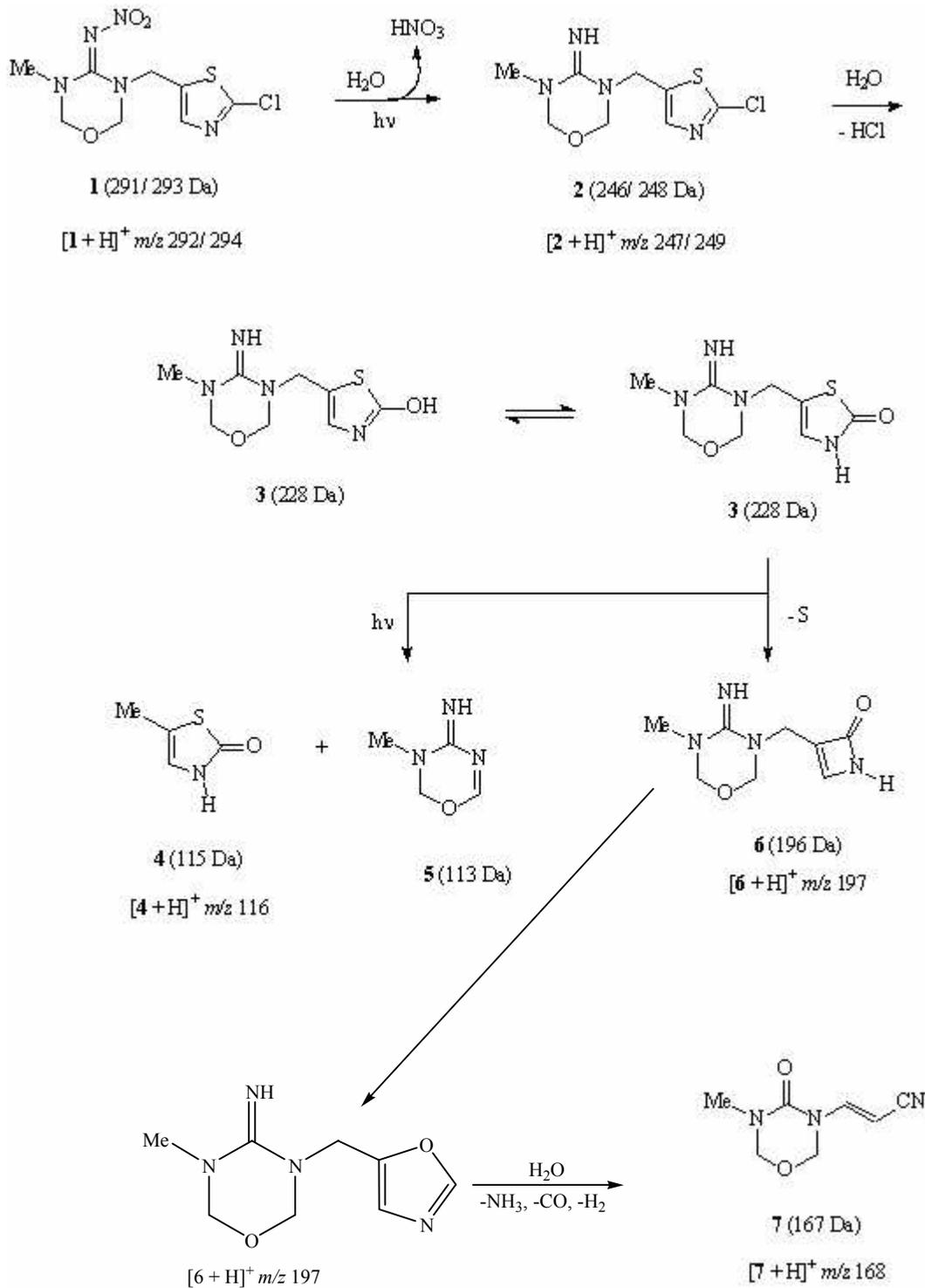


Figura 2.20 – Espectro de massas dos íons-produto formados pela fragmentação do íon precursor de m/z 116.



Esquema 2.4- Fragmentação proposta para os íons $[7 + \text{H}]^+$ de m/z 168 e $[4 + \text{H}]^+$ de m/z 116.

Com base nestes resultados, foi possível sugerir uma rota para a fotodegradação do Thiamethoxam, a qual está mostrada no Esquema 2.5.



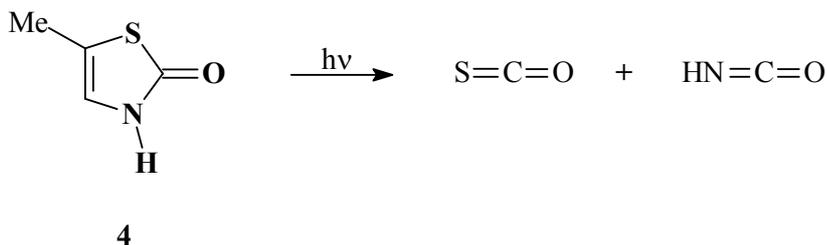
Esquema 2.5 – Possível rota para a degradação fotolítica do Thiamethoxam (1), com a formação dos produtos 2-7.

Na rota de degradação do Thiamethoxam (**1**) descrita no Esquema 2.5 sugere-se, como etapa inicial, um ataque nucleofílico de uma molécula de água sobre o nitrogênio do grupo nitro com a conseqüente eliminação de HNO₃ e formação da imina **2**. Experimentos controle mostraram que a radiação UV é essencial para induzir tal transformação: de fato, na ausência de radiação UV, o Thiamethoxam permanece indefinidamente estável em solução aquosa, mesmo quando ozônio, um poderoso oxidante, é borbulhado ao sistema (ver Figura 2.7). O composto **2** é, então, rapidamente convertido ao **3** através da substituição nucleofílica de Cl por OH no anel tiazólico. A formação dos produtos **4** (5-metil-2(3H)-tiazolona) e **5** é sugerida ocorrer a partir da decomposição fotolítica da forma enólica de **3**, como representado no Esquema 2.5. Analogamente, um átomo de enxofre pode ser eliminado a partir a forma enólica de **3**, num processo conhecido como extrusão, para gerar a lactama **6**. Finalmente, a nitrila conjugada **7** é sugerida ser formada a partir de **6** via uma hidrólise do grupamento imínico e, concomitantemente, perdas de moléculas de CO e H₂ do anel lactama.

Os compostos em solução aquosa (**1-7**) estão em equilíbrio com suas formas protonadas as quais, sob as condições ESI, podem ser transferidas para a fonte de ionização (fase gasosa) e detectadas pelo espectrômetro de massas. Tais espécies ionizadas usualmente possuem baixa energia interna e não se fragmentam nesta região. Deste modo, a distribuição dos íons observada nos espectros de massas ESI(+) refletem a composição dos compostos em solução. Note que, curiosamente, apenas os compostos **1**, **2**, **4**, **6** e **7** (Esquema 2.5) foram detectados em suas respectivas formas protonadas nos ESI(+)-MS. Os compostos **3** e **5** são provavelmente formados nestas condições mas, devido sua instabilidade e alta reatividade, são rapidamente degradados gerando moléculas de baixo peso molecular (composto **5**) ou convertidos em outros produtos (composto **3**).

A proposta de formação do produto **4** proveniente da fotólise do Thiamethoxam (**1**) está consistente com resultados obtidos por Schwaerz e colaboradores⁹⁴, que investigaram os produtos voláteis formados na fotólise de **1** em solução aquosa. Neste trabalho, uma solução aquosa de Thiamethoxam foi exposta à radiação solar por períodos de 12 horas, durante 30 dias. As frações voláteis das amostras irradiadas foram recolhidas, derivatizadas e analisadas por GC/MS. Foi verificado que estas frações eram constituídas por uma mistura de sulfeto de carbonila (S=C=O) e ácido isociânico (HN=C=O). A análise da estrutura química do composto **4** permite, indubitavelmente,

sugerir que a decomposição de **4** possa estar gerando tais produtos voláteis, como mostrado no Esquema 2.6.



Esquema 2.6 – Formação dos produtos voláteis sulfeto de carbonila (S=C=O) e ácido isocianico (HN=C=O) a partir do composto **4**.

Quando o monitoramento da degradação fotolítica do Thiamethoxam (**1**) foi realizado através da utilização de um outro espectrômetro de massas (com analisador do tipo “*ion trap*”), espectros de massas com perfis muito similares aos anteriores foram obtidos. Por exemplo, a Figura 2.21 mostra o ESI(+)-MS, obtido em tal instrumento, para uma solução aquosa de **1** submetida à exposição de radiação UV por uma hora. Observe a presença majoritária dos íons de m/z 247/ 249, 197, 168 e 116 e a ausência dos íons de m/z 292/294. Além disso, a fragmentação de tais íons precursores gerou íons-produto com as mesmas m/z anteriormente descritos. Tais resultados indicam, deste modo, que os íons detectados nos ESI(+)-MS são, realmente, relativos a produtos de degradação do Thiamethoxam, e não a contaminantes porventura presentes no equipamento.

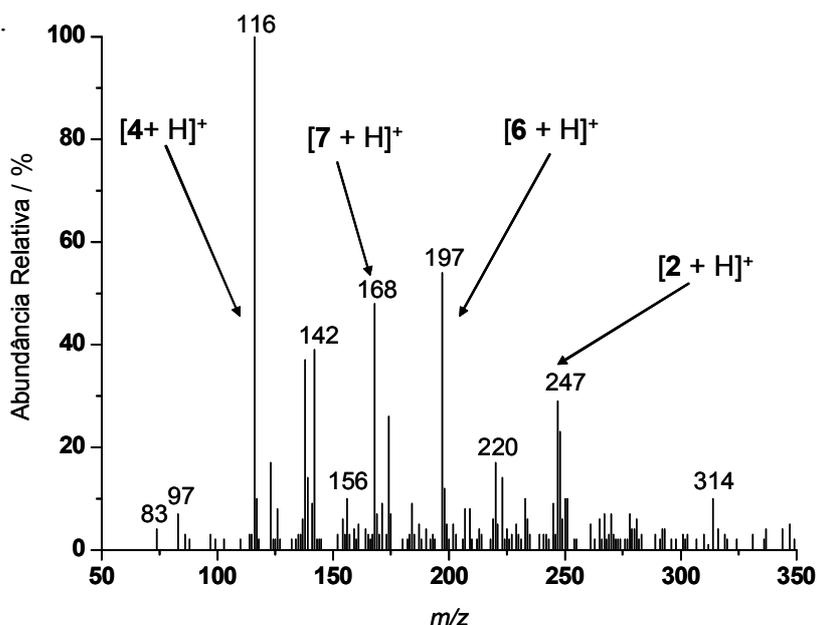


Figura 2.21 – ESI(+)-MS da solução aquosa de Thiamethoxam (**1**) exposta à radiação UV por 1 hora obtido num espectrômetro de massas com analisador “*ion trap*”.

Concluindo, pode-se dizer que três produtos de degradação do Thiamethoxam foram detectados por ESI(+)-MS e suas estruturas propostas a partir dos dados de ESI(+)-MS/MS, as quais não haviam sido relatadas previamente. Um estudo mais detalhado sobre o potencial toxicológico dessas substâncias torna-se necessário para que seja possível avaliar o impacto ambiental que possam causar quando presentes em águas superficiais e subterrâneas. Um estudo sobre a ecotoxicidade do Thiamethoxam e seus produtos de degradação fotolítica é descrito no item 2.4.1.3 deste capítulo.

2.4.1.3 Teste de Ecotoxicidade

Recentemente, testes de ecotoxicidade utilizando *Artemia salina* tem ganhado grande atenção dos pesquisadores. Este organismo vive em águas salinas, exibindo alta tolerância a íons cloro. Além disso, este crustáceo é facilmente obtido e a efetuação do teste, bem como o procedimento e equipamentos necessários para sua realização são muito simples.

Artemia salina foi utilizada como organismo teste por Svensson e colaboradores⁹⁵ ao analisarem a toxicidade aguda de águas lixiviadas de três aterros. Foram realizados testes de ecotoxicidade com amostras de água lixiviada, água lixiviada purificada com carbono ativado e água lixiviada filtrada e percolada em colunas catiônicas e aniônicas. Os resultados mostraram que a água lixiviada foi tóxica à *Artemia salina*, entretanto, após tratamento com carbono ativado ou colunas de troca iônica, as amostras de água foram consideravelmente menos tóxicas. Mediante a análise química da água lixiviada, foi investigada quais as classes de compostos presentes na água estavam sendo tóxicas ao crustáceo. Para isso, testes de toxicidade foram realizados com amostras aquosas contendo amônia, amostras contendo compostos fenólicos e amostras contendo metais pesados. Foi verificado que apenas as amostras contendo amônia foram tóxicas à *Artemia salina*. Os resultados mostraram que quanto maior a concentração de amônia, maior a toxicidade apresentada.

Neste trabalho, *Artemia salina* também foi utilizada para se avaliar a ecotoxicidade do Thiamethoxam e seus produtos de degradação fotolítica.

Testes preliminares foram efetuados com soluções padrão do Thiamethoxam nas concentrações de 25,0 12,5 e 5,0 mg L⁻¹, expostas ou não à radiação UV por 30 minutos. Nestas condições, pôde-se verificar que tanto o Thiamethoxam quanto seus produtos de degradação pela radiação UV não foram tóxicos à *Artemia salina*. Como as concentrações estudadas foram baixas, realizou-se novos testes com concentrações mais

elevadas. Para isso, foi utilizado o produto comercial Actara, que possui 250 gramas de ingrediente ativo (Thiamethoxam) para cada 1000 gramas de sua formulação. Os resultados podem ser observados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Resultados dos testes de ecotoxicidade do produto comercial Actara e seus produtos de degradação para *Artemia salina*

Concentrações/ mg L ⁻¹	Nº de artemias mortas (produto comercial Actara)	Nº de artemias mortas (produtos de degradação do Actara - solução exposta à radiação UV)
500,0	10	10
	10	10
	10	10
250,0	10	9
	10	10
	10	10
100,0	10	10
	10	10
	10	10
0,0 (solução controle – sal marinho)	0	1
	0	0
	0	0

Percebeu-se que tanto o Actara, como a solução de Actara exposta à radiação ultra-violeta, nas concentrações de 500, 250 e 100 mg L⁻¹, foram extremamente tóxicos à *Artemia salina*.

Como existem muitas outras substâncias na composição do Actara, outros testes se fizeram necessários para confirmar se a toxicidade apresentada realmente foi originada do Thiamethoxam.

Assim, realizaram-se testes com uma solução do padrão analítico do Thiamethoxam com concentração inicial de 100 mg L⁻¹. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5- Resultados dos testes de ecotoxicidade do padrão do Thiamethoxam e seus produtos de degradação para *Artemia salina* .

Concentrações/ mg L ⁻¹	Nº de artemias mortas (Thiamethoxam)	Nº de artemias mortas (produtos de degradação do Thiamethoxam – solução exposta à radiação UV por 30 min)
100,0	0	0
	0	0
	0	0
50,0	0	0
	0	0
	0	0
20,0	1	0
	0	0
	0	0
0,0 (solução controle – sal marinho)	0	0
	0	0
	0	0

Pela análise dos dados, pôde-se inferir que o Thiamethoxam e seus produtos de degradação não mostraram toxicidade à *Artemia salina* nas concentrações de 100, 50 e 20 mg L⁻¹. Portanto, foi comprovado que nos testes que exibiram alta toxicidade, a mortalidade das *Artemias* ocorreu devido aos demais componentes da formulação do produto comercial. A composição do Actara é patenteada, portanto, sua formulação não é divulgada. Entretanto, no rótulo do produto comercial está escrito que os demais componentes da fórmula são substâncias inertes. Todavia, este trabalho comprovou que algumas destas substâncias são tóxicas, podendo afetar organismos aquáticos e causar impactos ambientais.

2.4.2 Degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid utilizando-se o compósito Fe⁰/Fe₃O₄

Como visto previamente, os óxidos de ferro Fe₃O₄ (magnetita) e Fe₂O₃ (hematita), na presença de H₂O₂, não foram muito eficientes na degradação do Thiamethoxam. Dessa forma, testes foram efetuados para se avaliar a eficiência de um novo sistema, composto por Fe⁰ e Fe₃O₄ na degradação de inseticidas. Assim, o compósito Fe⁰/Fe₃O₄ foi utilizado para a degradação do Thiamethoxam e Imidacloprid em soluções aquosas.

Inicialmente, verificou-se a influência da concentração de H_2O_2 e do pH do meio na degradação. Para isso, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , com as variáveis concentração de H_2O_2 e pH, conduzido na ausência do composto Fe^0/Fe_3O_4 . A Tabela 2.6 mostra os valores de nível mínimo e máximo para cada variável, bem como a porcentagem de degradação obtida para cada inseticida, após um tempo reacional de 30 minutos.

Tabela 2.6. Planejamento fatorial (2^2) mostrando a porcentagem média de degradação para os inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid, obtidas após 30 minutos de reação. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Os símbolos (+) e (-) indicam os níveis de alto e baixo, respectivamente, usados para cada variável. (n=2)

Valores das variáveis (níveis codificados)		Degradação / %	
$[H_2O_2]$ / mol L ⁻¹	pH	Thiamethoxam	Imidacloprid
0,00 (-)	2 (-)	1,2	6,7
0,06 (+)	2 (-)	3,1	23,6
0,00 (-)	5 (+)	1,5	0,0
0,06 (+)	5 (+)	4,5	8,9

Condições Reacionais: 20,0 mL de solução aquosa de Thiamethoxam (50 mg L⁻¹) ou Imidacloprid (35 mgL⁻¹); 1,00 mL de solução de H_2O_2 (0,06 mol L⁻¹); pH ajustado para 2 (HCl 1 mol L⁻¹); agitação constante por 30 minutos; reação monitorada por HPLC.

A Tabela 2.6 revela que sob estas condições experimentais, a degradação de ambos os inseticidas foi muito modesta. Por exemplo, os melhores resultados foram obtidos para o Imidacloprid quando usado H_2O_2 na concentração de 0,06 mol L⁻¹ e pH 2, obtendo-se uma taxa média de 23,6 %. Os efeitos das variáveis estudadas são apresentadas na Tabela 2.7. Pode-se perceber que somente a $[H_2O_2]$ teve um efeito estatisticamente significativo, embora pequeno, sobre a degradação do Thiamethoxam. Para o Imidacloprid, entretanto, efeitos maiores de ambas as variáveis foram observados. O decréscimo do pH da solução de 5 para 2 e a elevação da $[H_2O_2]$ de 0,00 para to 0,06 mol L⁻¹ promoveram um aumento na degradação do Imidacloprid de 10,7 e

12,9%, respectivamente. Além disso, contrariamente ao observado para o Thiamethoxam, a interação entre as variáveis foi significativa na degradação do Imidacloprid (Tabela 2.7). Deste modo, estes resultados indicam que ambos os inseticidas não são extensivamente degradados pela presença de meio ácido ou por H₂O₂. Entretanto, pode-se notar que, sob estas condições, o Imidacloprid é mais susceptível à degradação que o Thiamethoxam.

Tabela 2.7 - Efeito das variáveis [H₂O₂] e pH e suas interações na degradação do Thiamethoxam e Imidacloprid.

Variável	Efeito / % ^a	
	Thiamethoxam	Imidacloprid
[H ₂ O ₂]	2,4 ± 1	12,9 ± 1,6
pH	0,8 ± 1	-10,7 ± 1,6
[H ₂ O ₂] / pH ^b	0,5 ± 1	-4,0 ± 1,6

^a Ao nível de 95% de confiança; ^b Interação entre as variáveis.

Para verificar a influência do compósito Fe⁰/Fe₃O₄ na degradação do Thiamethoxam e Imidacloprid, um segundo planejamento fatorial foi realizado e os resultados são mostrados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Planejamento fatorial (2^3) mostrando a porcentagem média de degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid em solução aquosa, após 30 minutos de reação. Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Os símbolos (+) e (-) indicam os níveis alta e baixo, respectivamente, usados para cada variável. (n=2)

Ensaio	Níveis das Variáveis (valores codificados)			Degradação / %	
	[H ₂ O ₂]/ mol L ⁻¹	pH	m(Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄)/ mg	Thiamethoxam	Imidacloprid
1	0,06 (+)	2 (-)	1 (-)	99,5	99,0
2	0,00 (-)	5 (+)	10 (+)	2,2	1,8
3	0,00 (-)	2 (-)	1 (-)	12,8	32,5
4	0,06 (+)	2 (-)	10 (+)	99,0	99,0
5	0,06 (+)	5 (+)	1 (-)	5,6	5,8
6	0,00 (-)	5 (+)	1 (-)	1,5	7,5
7	0,00 (-)	2 (-)	10 (+)	87,5	98,5
8	0,06 (+)	5 (+)	10 (+)	5,9	6,5

Condições Reacionais: 20,0 ml de solução aquosa de Thiamethoxam (50 mg L⁻¹) ou Imidacloprid (35 mg L⁻¹); 1,00 mL de solução de H₂O₂ (0,06 mol L⁻¹); pH ajustado para 2 (HCl 1 mol L⁻¹); 1,0 ou 10,0 mg de Fe⁰/Fe₃O₄; agitação constante por 30 minutos; reação monitorada por HPLC

Estes resultados indicam que maiores porcentagens de degradação (>90 %) para ambos os inseticidas foram obtidas quando o pH da solução foi ajustado para 2, indicando que esta variável possui um importante papel neste processo. O efeito do pH pode ser melhor visualizado no gráfico de Pareto, mostrado na Figura 2.22.

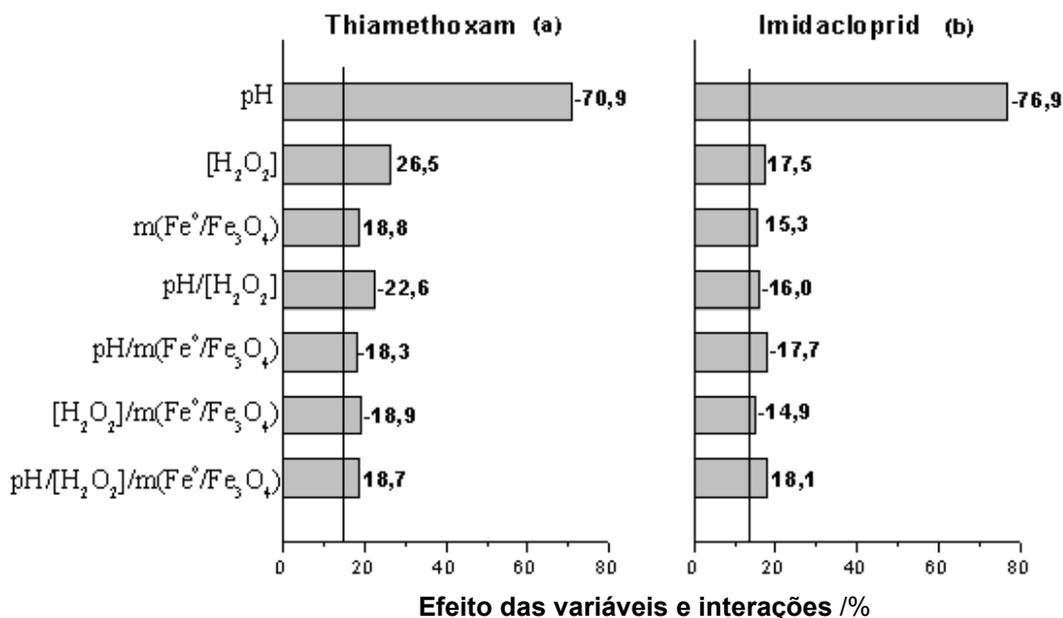


Figura 2.22- Gráfico de Pareto para a degradação do: (a) Thiamethoxam; e (b) Imidacloprid. Estes resultados foram obtidos usando-se os dados mostrados na Tabela 2.8.

A Figura 2.22 indica que o decréscimo do pH de 5 (ensaios 2, 5, 6, e 8, para os quais foram obtidas pequenas porcentagens de degradação) para 2 (ensaios 1, 3, 4 e 7), implica em um aumento na porcentagem de degradação de cerca de 71 e 77% para o Thiamethoxam e o Imidacloprid, respectivamente. Este fato pode ser explicado, levando-se em consideração que em maiores valores de pH, a formação de óxidos e hidróxidos de ferro insolúveis, reduzem a quantidade de Fe²⁺ disponível, diminuindo, dessa forma, a produção de radicais hidroxila via um mecanismo Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{HO}^-$). De fato, recentes exemplos descritos na literatura têm mostrado que o pH da solução é de vital importância para a eficiência de sistemas de degradação heterogêneos.^{96,97,98} As demais variáveis, bem como suas interações parecem ter menor efeito, embora estatisticamente significativos, na degradação de ambos os inseticidas, como pode ser visto na Figura 2.22. O efeito das variáveis concentração de H₂O₂ e massa de compósito foi positivo, indicando que a presença de H₂O₂ e massas maiores conduzem a uma maior taxa de degradação para os dois inseticidas estudados.

Os resultados do ensaio 7 ([H₂O₂] = 0 mol L⁻¹; pH = 2; m(Fe⁰/Fe₃O₄) = 10 mg) indicam que o compósito Fe⁰/Fe₃O₄ foi altamente eficiente na promoção da degradação

dos inseticidas, mesmo na ausência de H_2O_2 , com uma porcentagem média de degradação de 87,5 e 98,5% para o Thiamethoxam e Imidacloprid, respectivamente. Neste caso, provavelmente ocorre uma degradação redutiva de ambos os inseticidas, supostamente via uma transferência de elétrons da superfície do Fe^0 para as moléculas alvo. De fato, o uso de uma menor massa do composto $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (ensaio 3: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 2$; $m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1 \text{ mg}$) causou um decréscimo proporcional na porcentagem de degradação de ambos os inseticidas (médias de 12,8 e 32,5% para o Thiamethoxam e Imidacloprid, respectivamente).

Reciprocamente, no ensaio 1 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,06 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 2$; $m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1 \text{ mg}$), onde $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4)$ foram empregados nos níveis mais alto e mais baixo, respectivamente, foi obtida uma completa degradação de ambos os inseticidas. Este resultado, sugere fortemente que o composto $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$, na presença de um excesso de H_2O_2 e em $\text{pH} 2$, pode facilmente promover a oxidação de ambas as moléculas alvo, via um ataque inicial por radicais hidroxila gerados *in situ*.

Finalmente, as condições utilizadas no ensaio 4 ($\text{pH} = 2$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4)$ em seus níveis máximos), também proporcionaram a quase completa degradação de ambos os inseticidas. Sob estas condições, em que a relação entre as variáveis $[\text{H}_2\text{O}_2]/m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,006$ não é tão alta como a que foi verificada no ensaio 1 ($[\text{H}_2\text{O}_2]/m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,06$) e nem tão baixa com a encontrada no ensaio 7 ($[\text{H}_2\text{O}_2]/m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0$), pôde-se inferir que ambos os substratos podem ser degradados via uma redução promovida pelas partículas de Fe^0 na superfície do composto ou por uma oxidação causada pelos radicais hidroxila. Efeitos similares foram previamente reportados por Boussahel e colaboradores⁹⁹, os quais sugeriram que a degradação de uma solução aquosa de DDT (um pesticida clorado) em meio ácido, por Fe^0 e na presença de H_2O_2 , semelhantemente ocorreu via um processo redutivo (transferência de elétrons da superfície do Fe^0 para os átomos de cloro) ou oxidativo (ataque de radicais hidroxila).

Modelo Matemático

Para prever os resultados de experimentos conduzidos sob condições um pouco distintas das que foram empregadas neste trabalho e até mesmo para se ter uma resposta otimizada, os dados mostrados na Tabela 2.8 foram compilados para que se pudesse gerar uma equação matemática que correlacionasse a porcentagem de degradação do Thiamethoxam (THI) e Imidacloprid (IMI) com as variáveis $[\text{H}_2\text{O}_2]$, pH ,

e $m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4)$. Os modelos matemáticos resultantes para o THI e o IMI são mostrados nas equações abaixo:

$$\text{THI} = 33,1 + 1706,5*[\text{H}_2\text{O}_2] - 8,6*\text{pH} + 8,9*m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4) - 251,3*[\text{H}_2\text{O}_2]*\text{pH} - 70,1*[\text{H}_2\text{O}_2]*m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4) - 1,4*\text{pH}*m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4)$$

$$\text{IMI} = 62,4 + 1217,4*[\text{H}_2\text{O}_2] - 13,1*\text{pH} + 8,0*m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4) - 177,9*[\text{H}_2\text{O}_2]*\text{pH} - 55,1*[\text{H}_2\text{O}_2]*m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4) - 1,3*\text{pH}*m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4)$$

Estes modelos lineares simples, apesar de não incluírem termos quadráticos ou interações de terceira ordem, isto é $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{pH}/m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4)$, foram capazes de explicar mais que 90% da variância total dos dados experimentais.

A Figura 2.23 mostra o gráfico em cubo com as respostas (porcentagens de degradação) previstas pelos modelos lineares simples (Equações para o THI e IMI) sob condições experimentais específicas (descritas na Tabela 2.8). Uma boa concordância entre as respostas experimentais e calculadas pode ser observada em todas as oito condições experimentais avaliadas neste trabalho. Por exemplo, a porcentagem média de degradação observada para o Thiamethoxam no ensaio 7 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,00 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 2$; $m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4) = 10,0 \text{ mg}$) foi 87,5% (Tabela 2.8) contra um valor previsto de 78,1% (Figura 2.23a, vértice com *). Similarmente, pôde-se observar que a porcentagem média de degradação do Imidacloprid no ensaio 1 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,06 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 2$; $m(\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4) = 1,0 \text{ mg}$) foi igual a 99% (Tabela 2.8), sendo que o valor previsto pela Equação do IMI foi igual a 89,9% (Figure 2.23b, vértice com *).

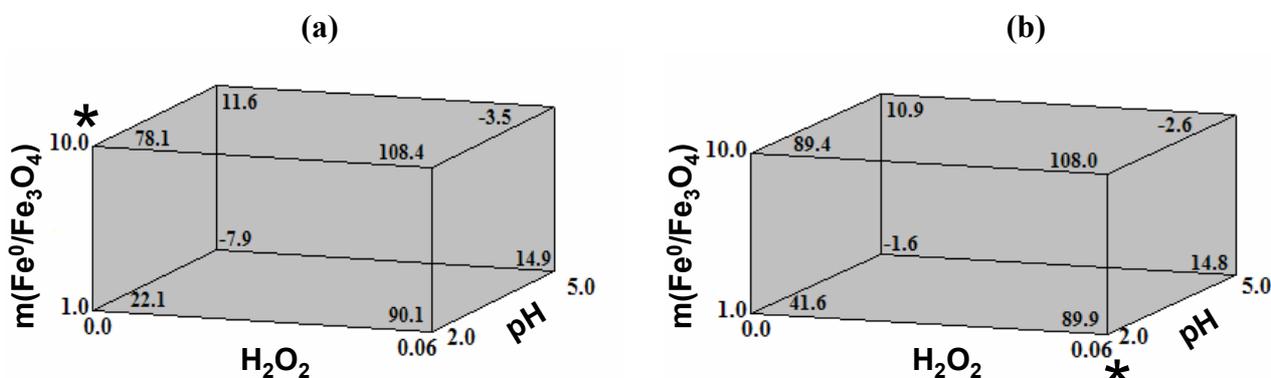


Figure 2.23 – Figura em cubo mostrando as respostas de degradação previstas sob condições experimentais especificadas na Tabela 2.8 para: (a) Thiamethoxam; e (b) Imidacloprid. As respostas foram calculadas usando as equações acima.

2.4.3 Degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid por Fe⁰ e elucidação dos produtos de degradação por ESI-MS

Vários trabalhos têm mostrado bons resultados em relação à utilização de Fe⁰ na degradação de moléculas orgânicas. Por exemplo, Ghauch¹⁰⁰ estudou a degradação redutiva dos pesticidas Benomyl, Picloram e Dicamba utilizando ferro metálico e obteve-se elevadas taxas de degradação em poucos minutos de reação. Souza e Zamora¹⁰¹ investigaram a degradação redutiva de corantes azo, utilizando esponja de aço como fonte de ferro metálico. Os pesquisadores obtiveram resultados promissores quanto à descoloração dos corantes estudados. Dados da literatura também reportam que a degradação redutiva de moléculas orgânicas seria favorecida em valores mais baixos de pH. Valores mais altos de pH favorecem a formação de óxidos/hidróxidos que passivam o metal, impedindo que a superfície metálica doe elétrons para o substrato, não ocorrendo degradação significativa das moléculas alvo¹⁰².

Assim, neste trabalho, avaliou-se a eficiência do Fe⁰ em meio ácido na degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid. Os produtos de degradação de ambos os inseticidas também foram investigados utilizando-se a técnica ESI-MS.

As Figuras 2.24a e b, mostram a degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid, respectivamente, em solução aquosa, induzida por Fe⁰ em pH 2, com a presença ou não da energia ultrassônica. Apesar do US não ter sido utilizado nos últimos experimentos, avaliou-se novamente a influência do mesmo, uma vez que a literatura mostra que para alguns metais, a energia ultrassônica impede a passivação do mesmos, aumentando, portanto, a eficiência do processo de degradação.^{64,100, 103}

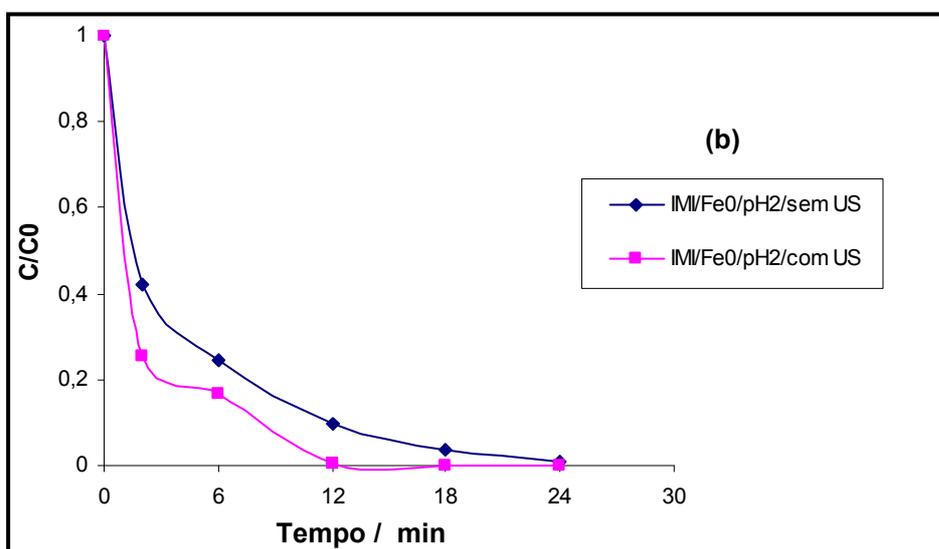
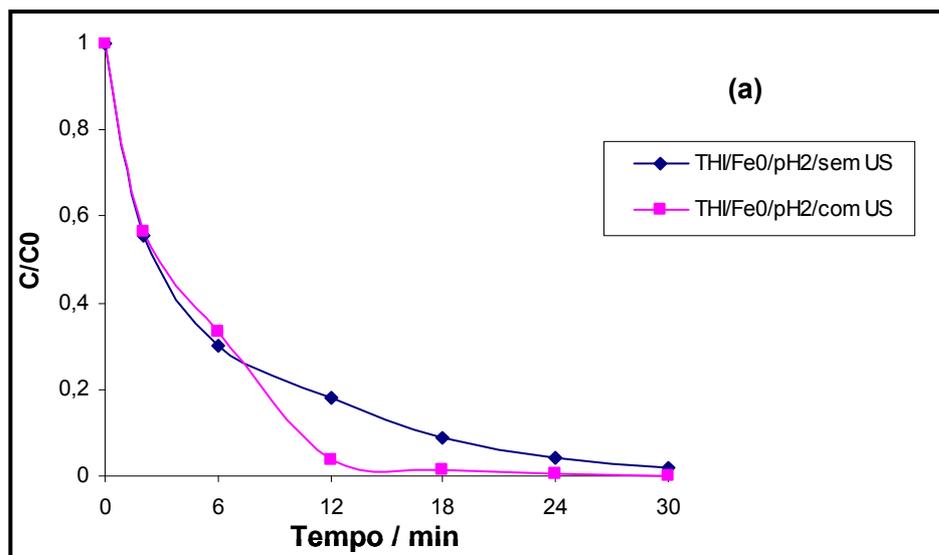


Figura 2.24- Degradação dos inseticidas (a) Thiamethoxam e (b) Imidacloprid em função do tempo de reação. As concentrações encontram-se normalizadas e as reações foram conduzidas em meio ácido ($\text{pH} = 2$), na presença de Fe^0 , com ou sem radiação US. Os dados foram obtidos por HPLC.

Como pode ser observado, o Fe^0 , em meio ácido, foi capaz de degradar completamente ambos os inseticidas, com um tempo de reação de aproximadamente 30 minutos. Contrariamente ao observado por muitos metais de valência zero^{103,104}, o US teve pouca influência na reatividade do Fe^0 . Provavelmente a superfície do Fe^0 apresenta uma menor tendência de ser passivada em meio ácido em comparação a

outros metais, como o zinco e o estanho (zinco e estanho formam óxidos que são muito mais resistentes ao ataque ácido que os óxidos de ferro).

Degradação do Thiamethoxam por Fe^0 : monitoramento por ESI(+)-MS e ESI-MS/MS

A Figura 2.25 mostra o espectro de massas das soluções de Thiamethoxam (**1**, $C_8H_{10}N_5O_3SCl$) em $pH = 2$ e concentração 50 mg L^{-1} , no tempo 0 e depois de 30 minutos de tratamento com Fe^0 . O espectro de massas da solução aquosa de Thiamethoxam (Figura 2.25a) mostra a presença predominante do aduto protonado, $[1 + H]^+$, de m/z 292/294, além do aduto sodiado $[1 + Na]^+$, de m/z 314/316.

A Figura 2.25b mostra o espectro de massas da solução aquosa de Thiamethoxam após 30 min de reação com Fe^0 e pH igual a 2. Pode-se perceber a redução da intensidade do pico de m/z 292/294, $[1 + H]^+$ indicando um considerável consumo da molécula de Thiamethoxam sob as condições estudadas. Além disso, a presença de outros íons de m/z 262/264, 247/249, e 274/276 foi detectada. Pode-se deduzir através do padrão isotópico dos íons, a presença de cloro em suas estruturas.

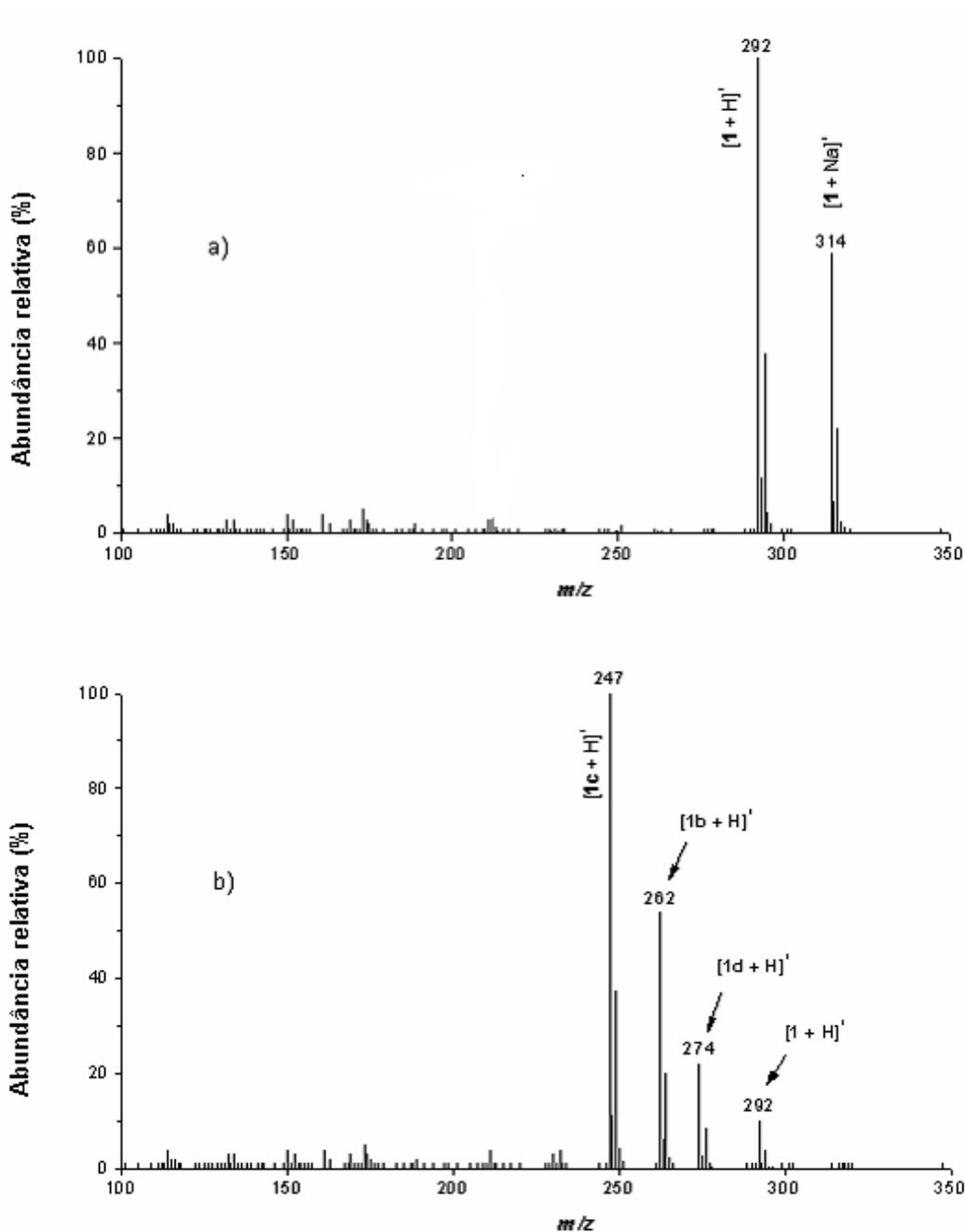
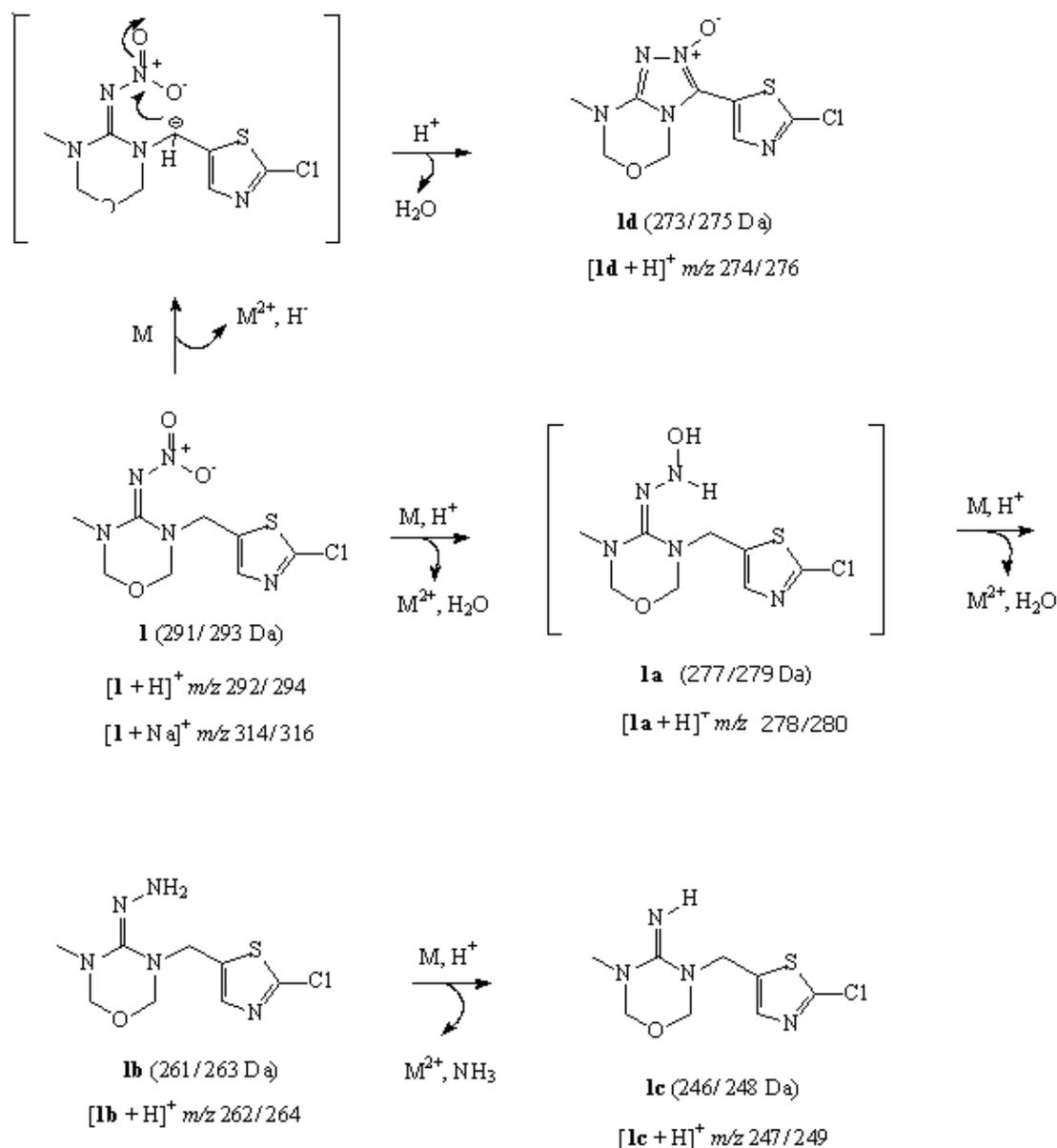


Figura 2.25 - ESI(+)-MS da solução aquosa de Thiamethoxam 50 mg L⁻¹ (**1**) tratada com 10 mg de Fe⁰ em pH 2: (a) 0 min de reação; (b) 30 min de reação.

Levando-se em consideração a m/z de cada íon, pôde-se propor estruturas para os íons de m/z 262/264, 247/249, e 274/276, as quais são respectivamente representadas por $[1b + H]^+$, $[1c + H]^+$, e $[1d + H]^+$ e mostradas no Esquema 2.7. De acordo com os resultados, a diferença de 30 unidades de m/z entre $[1 + H]^+$ (de m/z 292/294) e $[1b + H]^+$ (de m/z 262/264) indica que $[1b + H]^+$ corresponde a $([1 + H]^+ - 2O (32 \text{ Da}) + 2H (2 \text{ Da}))$. Semelhantemente, a $\Delta m/z$ entre $[1b + H]^+$ (de m/z 262/264) e $[1c + H]^+$ (de

m/z 247/ 249) de 15 unidades sugere que $[1c + H]^+$ pode ser entendido como ($[1b + H]^+$ - NH_2 (16 Da) + H (1 Da)). Finalmente, a $\Delta m/z$ entre $[1 + H]^+$ (de m/z 292/ de 294) e $[1d + H]^+$ (de m/z 274/ 276) de 18 unidades indica que $[1d + H]^+$ é referente a ($[1 + H]^+$ - H_2O (18 Da)).



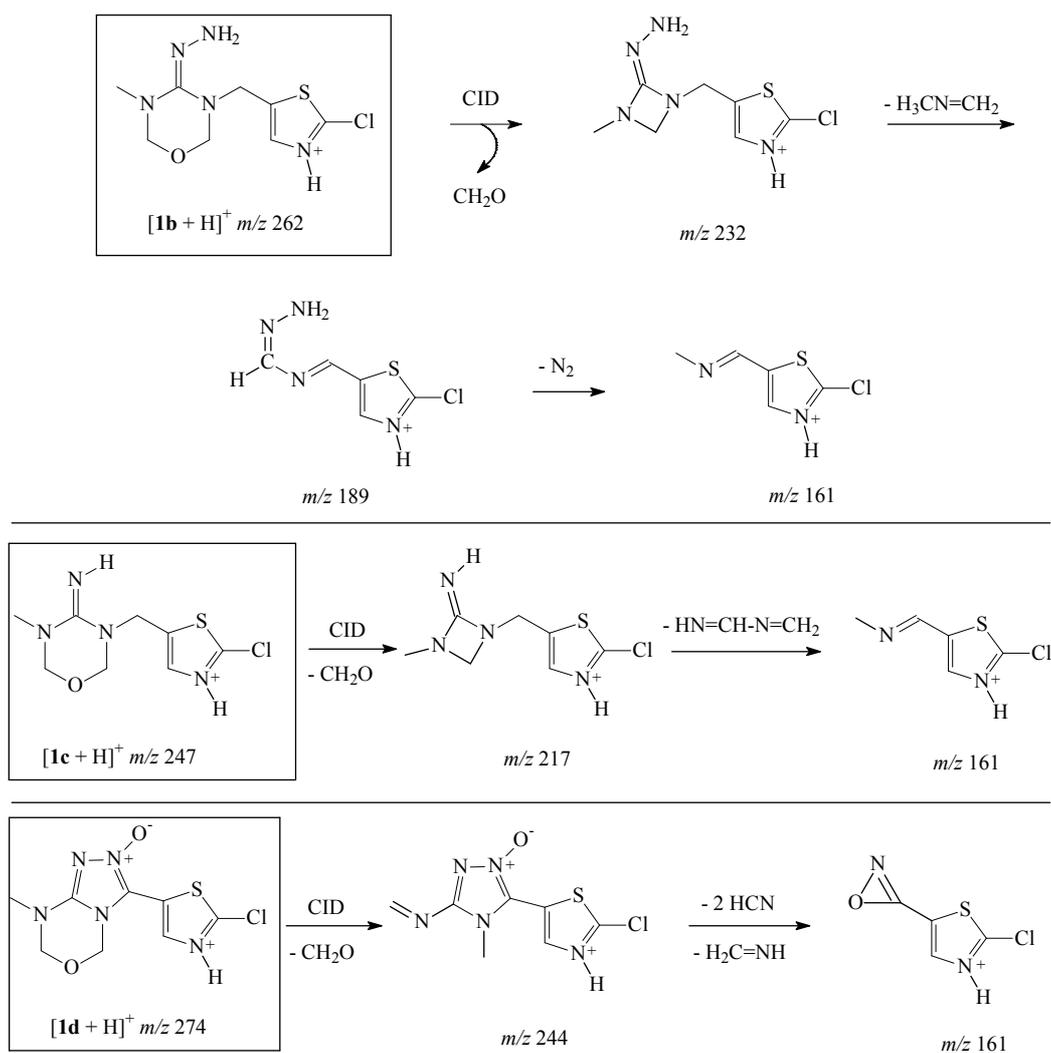
Esquema 2.7- Proposta para a rota de degradação do Thiamethoxam em solução aquosa, promovida pelo Fe^0 em meio ácido (pH = 2).

Para confirmação das estruturas propostas provenientes da degradação redutiva do Thiamethoxam (1), os íons $[1b + H]^+$, $[1c + H]^+$, e $[1d + H]^+$ foram analisados por

ESI(+)-MS/MS. A seleção por massas e fragmentação por CID dos íons gerou uma série de íons filhos (Tabela 2.9), os quais sustentam as propostas feitas para as estruturas, como pode ser observado no Esquema 2.8.

Tabela 2.9-Principais fragmentos gerados por CID dos íons [**1b** + H]⁺, [**1c** + H]⁺, e [**1d** + H]⁺ detectados no ESI(+)-MS de uma solução aquosa de Thiamethoxam (**1**) tratada com o Fe⁰ em meio ácido (pH = 2)

Íon precursor (<i>m/z</i>)	Fragmentos (abundância relativa %)
[1b + H] ⁺ (262)	232 (100), 189 (27), 161 (46)
[1c + H] ⁺ (247)	217 (79), 161 (100)
[1d + H] ⁺ (274)	244 (100), 161 (76)



Esquema 2.8- Propostas para a fragmentação dos íons $[1b + H]^+$, $[1c + H]^+$, e $[1d + H]^+$.

Com base nestes resultados, uma rota de degradação para a reação do Thiamethoxam (**1**) em solução aquosa (pH = 2) induzida por Fe^0 foi proposta, como mostrado no Esquema 2.7. Sugere-se que o mecanismo envolva uma etapa inicial da reação que consiste na redução do grupo nitro de **1** com a formação de uma hidrazina hidroxilada muito instável **1a**. Pode-se perceber que os íons $[1a + H]^+$ de m/z 278/280 não foram detectados no espectro ESI(+)-MS (Figura 2.25). Sabe-se que muitos agentes podem ser utilizados para promover a redução do grupo NO_2 , como Fe^0 , Zn^0 e Sn^0 na presença de ácido. Entretanto, o mecanismo destas reduções foi pouco estudado, embora se presuma que geralmente os compostos contendo o grupo hidroxilamino são intermediários nestes processos. Sequencialmente, a hidrazina hidroxilada **1a** é rapidamente reduzida para formar a hidrazona **1b**, a qual pode sofrer uma eliminação redutiva do grupo NH_3 para formar a imina **1c**, que é provavelmente estabilizada por

ressonância com os elétrons não ligantes do nitrogênio do anel. A formação de **1b** e **1c** a partir de **1** foi relatada em trabalhos anteriores. Ford e colaboradores¹⁰⁵ observaram que os compostos **1b** e **1c** são dois dos vários produtos formados a partir do metabolismo do Thiamethoxam por ratos. Em um outro trabalho, Casida e colaboradores¹⁰⁶ relataram a formação de **1b** e **1c** tratando **1** com ferro ou zinco metálico em solução aquosa ácida. Finalmente, a formação de um carbânion estabilizado seguido por um ataque nucleofílico do carbono aniônico ao nitrogênio do grupo eletrofílico NO₂ seguido de uma perda de água é proposto para explicar a formação do composto **1d**, o qual nunca foi previamente relatado na literatura.

Degradação do Imidacloprid por Fe⁰: monitoramento por ESI(+)-MS e ESI-MS/MS

A Figura 2.26a mostra o espectro ESI(+)-MS de uma solução aquosa (pH = 2) do inseticida Imidacloprid (**2**), onde pode ser observada a presença dos íons de *m/z* 256/258 e 278/280, atribuídas a [**2** + H]⁺ e [**2** + Na]⁺, respectivamente. A abundância isotópica de ambos os íons indica a presença de um átomo de cloro em suas estruturas.

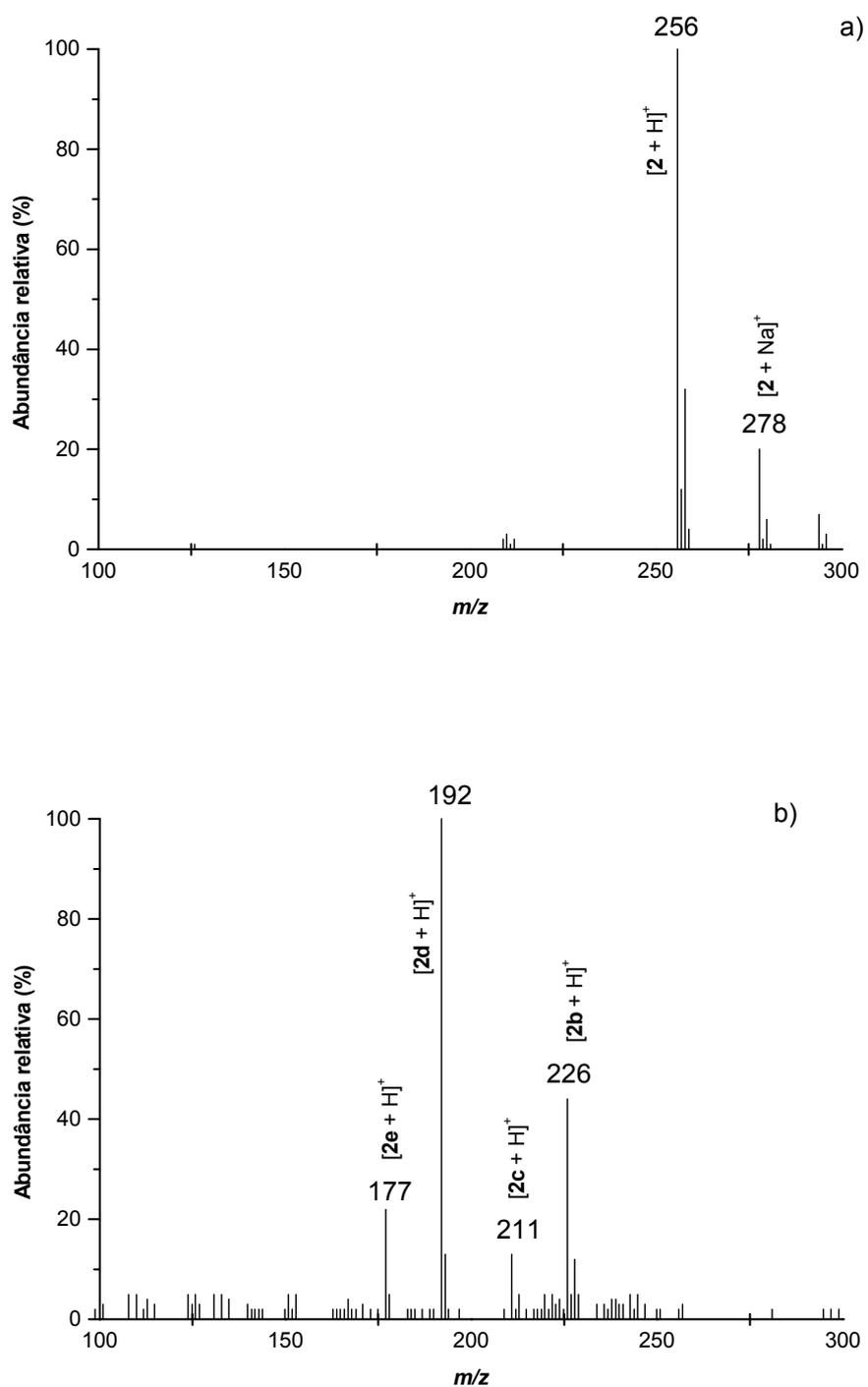
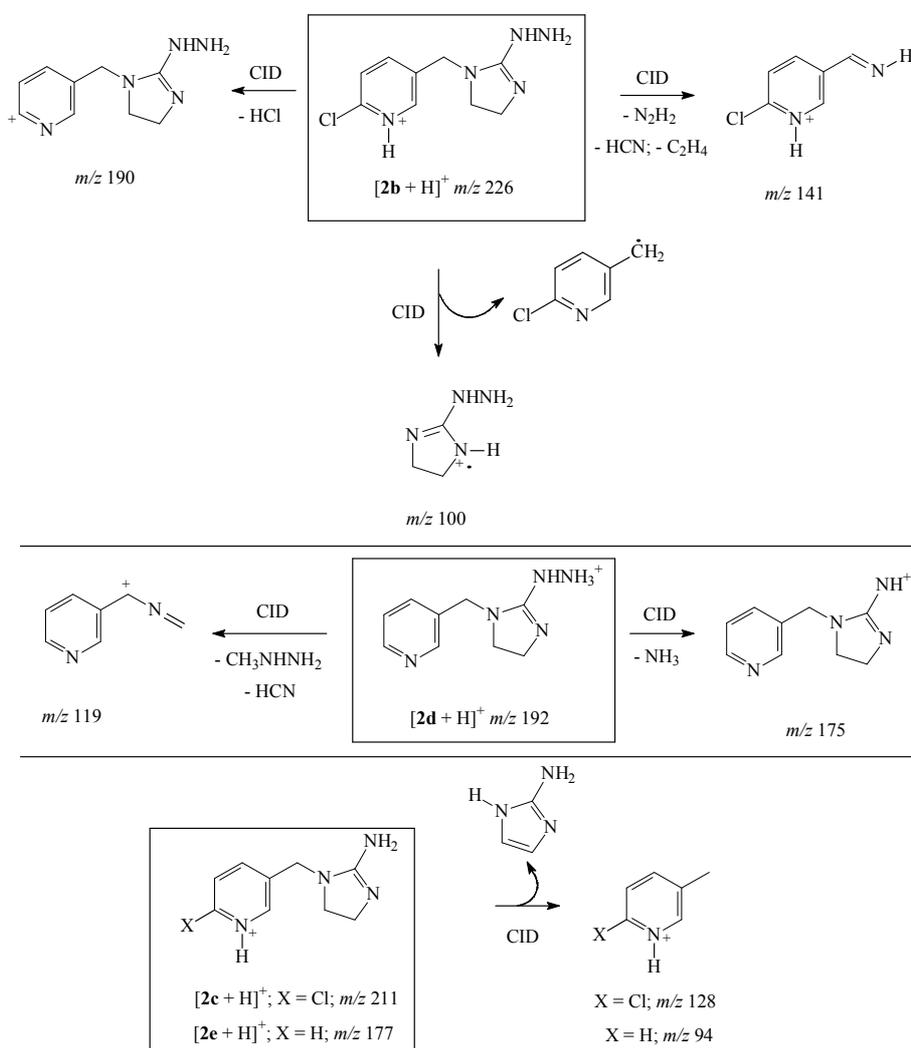


Figura 2.26. ESI(+)-MS da solução aquosa de Imidacloprid (**2**) tratada por Fe⁰ em pH 2: (a) 0 min de reação; (b) 30 min de reação.

A Figura 2.26b mostra o espectro ESI(+)-MS de uma solução aquosa do pesticida Imidacloprid tratada com Fe⁰ e pH 2, por 30 minutos. Depois deste tempo, os íons [2 + H]⁺ e [2 + Na]⁺ não foram detectados, indicando que o pesticida Imidacloprid

Tabela 2.10- Principais fragmentos gerados por CID dos íons $[2b + H]^+$, $[2c + H]^+$, $[2d + H]^+$ e $[2e + H]^+$ detectados no ESI(+)-MS de uma solução aquosa de Imidacloprid (**2**) tratada com Fe^0 em pH igual a 2.

Íon precursor (m/z)	Íons fragmentos (Abundância relativa %)
$[2b + H]^+$ (226)	190 (59), 141 (35), 100 (100)
$[2c + H]^+$ (211)	128 (100)
$[2d + H]^+$ (192)	175 (44), 119 (100)
$[2e + H]^+$ (177)	94 (100)



Esquema 2.10- Proposta para a fragmentação dos íons $[2b + H]^+$, $[2c + H]^+$, $[2d + H]^+$ e $[2e + H]^+$.

De acordo com os resultados, o mecanismo para a degradação do Imidacloprid (**2**) por Fe^0 e em meio ácido foi proposto, como descrito no Esquema 2.9. Esta rota, como sugerido igualmente para a degradação do Thiamethoxam sob circunstâncias idênticas (Esquema 2.7), envolve a redução inicial do grupo nitro de **2** para gerar a hidrazina hidroxilada instável **2a** (cuja forma protonada de m/z 242/244 não foi detectada). Sequencialmente, **2a** pode rapidamente ser reduzido para formar a hidrazona monosubstituída **2b**, a qual pode sofrer uma eliminação redutiva do NH_3 para formar a amina **2c**. Alternativamente, **2b** pode sofrer uma descloração redutiva para formar a hidrazina **2d**, a qual gera a amina **2e** através de uma eliminação redutiva do NH_3 . Pardo e colaboradores¹⁰⁷ investigaram a degradação fotoquímica do Imidacloprid (**2**) através da técnica de Polarografia de Pulso Diferencial (DPP) e pela Cromatografia Eletrocínética Micelar Capilar (MECC). Baseado nestes resultados, eles propuseram uma rota muito similar para a degradação de **2** formando os compostos **2a**, **2b**, e **2c**. Os compostos **2b** e **2c** também foram relatados em outros trabalhos^{108,109}. Casida e colaboradores¹⁰⁶ sintetizaram o composto **2e** pela primeira vez e verificaram que sua atividade inseticida é comparável a do Imidacloprid. Além disso, relatou-se que a remoção do halogênio dos anéis aromáticos (como argumentado na descloração do Imidacloprid, Esquema 2.9) pode ser realizada por diversos metais de valência zero, incluindo o Sn^0 , o Zn^0 , e o Fe^0 , em meio ácido^{110,111}.

2.4.4 Degradação do inseticida Methomyl

Inicialmente, foi realizado um estudo para se verificar a eficiência dos sistemas radiação UV, H_2O_2 , Fe^0 em meio ácido, $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ e ozonização na degradação do inseticida Methomyl. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.27.

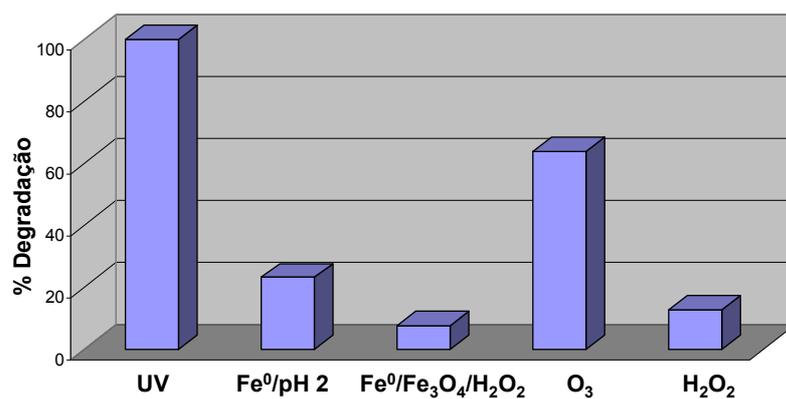


Figura 2.27 - Efeito da radiação ultra-violeta (UV), H₂O₂, ozonização (O₃), Fe⁰ em meio ácido, composto Fe⁰/Fe₃O₄ e H₂O₂ na degradação do Methomyl. Condições reacionais: 15 mL de solução aquosa de Methomyl (35 mg L⁻¹); pH=2 (ajustado gotejando-se H₂SO₄ (1:1)); 1 mL de H₂O₂ (0,1 mol L⁻¹); fluxo de ozônio de 1,2 x 10⁻⁶ mols de ozônio min⁻¹; 10 mg de Fe⁰ ou Fe⁰/Fe₃O₄; agitação constante; tempo reacional de 30 minutos.

Verificou-se que apenas a radiação UV foi eficaz, promovendo cerca de 100 % de degradação após 30 min de exposição. Com relação aos outros sistemas empregados, observou-se que os mesmos não produziram bons resultados de degradação após o mesmo tempo de reação, com exceção da ozonização, que proporcionou um resultado de cerca de 60% de degradação.

Visando estudar a degradação deste inseticida em função do tempo, soluções de Methomyl (35 mg L⁻¹), foram submetidas à radiação UV e à ozonólise. Aliquotas foram retiradas em intervalos de 10 min e analisadas por HPLC. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 2.28:

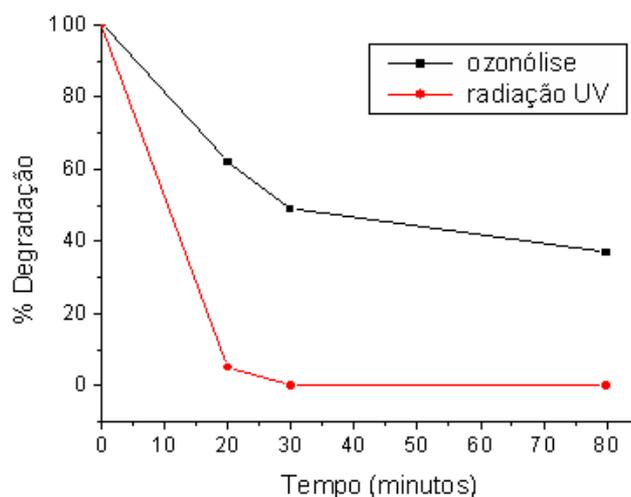


Figura 2.28- Degradação do inseticida Methomyl em função do tempo, submetido à ozonólise ou à radiação ultra-violeta (UV). Os dados foram obtidos por HPLC. Condições reacionais: 15 mL de solução aquosa de Methomyl (35 mg L^{-1}); fluxo de ozônio de $1,2 \times 10^{-6} \text{ mols de ozônio min}^{-1}$; radiação UV (tubo de quartzo); agitação constante.

Mais uma vez, a ozonólise apresentou uma capacidade de degradação muito inferior: após idêntico tempo reacional, notou-se que apenas 50% do inseticida foi degradado. A presença de ligações π na molécula do Methomyl, que podem levar à formação de espécies foto-excitadas altamente reativas, está provavelmente relacionada à elevada eficiência da radiação UV em promover a degradação de tal substrato. Além disso, é importante mencionar que a adição de quantidades extras de H_2O_2 junto à reação de ozonólise não produziu um aumento considerável no rendimento da degradação do inseticida.

2.4.4.1 Teste de ecotoxicidade

Para se avaliar a ecotoxicidade do Methomyl e seus produtos de degradação, bio-ensaios com *Artemia salina* foram realizados.

Nos experimentos com solução padrão de Methomyl com concentração inicial de 150 mg L^{-1} , exposta ou não à radiação UV (em tubo de quartzo) por 30 minutos, foram obtidos os dados da Tabela 2.11.

Tabela 2.11 - Resultados dos testes de ecotoxicidade do padrão analítico de Methomyl e seus produtos de degradação para *Artemia salina*

Concentrações / mg L ⁻¹	Nº de artemias mortas (Methomyl)	Nº de artemias mortas (produtos de degradação do Methomyl por radiação UV)
75,0	10	10
	10	10
	10	10
37,5	10	10
	10	8
	10	9
15,0	8	0
	6	1
	9	0
0,0 (solução controle – sal marinho)	0	0
	0	0
	0	0

Pelos dados obtidos, pôde-se verificar que o Methomyl nas concentrações de 75,0; 37,5 e 15,0 mg L⁻¹ é bastante tóxico à *Artemia salina*, atingindo um índice de mortalidade de 100% para as duas primeiras concentrações e cerca de 77% para a concentração de 15,0 mg L⁻¹. Em relação aos produtos de degradação, pôde-se verificar que os mesmos são tóxicos nas concentrações de 75,0 e 37,5 mg L⁻¹. Entretanto, na concentração de 15,0 mg L⁻¹, os produtos de degradação não apresentaram toxicidade à *Artemia Salina* (ocorreu apenas 3% de mortalidade).

Utilizando-se os dados da Tabela 2.11 e o programa Statplus, foi possível calcular a DL100 (dose letal a 100% dos indivíduos) para o Methomyl e seus produtos de degradação. Os resultados obtidos através do Statplus mostram uma DL 100 de 6,8 mg L⁻¹ e 51,3 mg L⁻¹ para o Methomyl e seus produtos de degradação, respectivamente. Como pode ser verificado, estes dados sugerem que a radiação UV diminui a toxicidade do Methomyl, ou seja, neste caso, os produtos de degradação são menos tóxicos à *Artemia Salina* que o próprio substrato.

2.4.5 Análise de Carbono Orgânico Total (TOC)

Foram realizadas análises de carbono orgânico total para as soluções dos inseticidas Thiamethoxam, Imidacloprid e Methomyl, em suas melhores condições de degradação. No entanto, os resultados de TOC evidenciaram que não houve perda de carbono orgânico das soluções, indicando que nas condições utilizadas, o processo de mineralização não ocorre e que estes inseticidas se convertem em outras substâncias, conforme visto por ESI-MS.

2.5 Conclusões

Os processos combinados, UV/catalisador, UV/US/catalisador, degradaram significativamente o Thiamethoxam em solução aquosa, entretanto, a radiação ultravioleta isolada mostrou maior eficiência na degradação do composto.

O Fe^0 em meio ácido, bem como o sistema combinado $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{pH}2$ na presença ou ausência de H_2O_2 , promoveram respectivamente, eficientes degradações oxidativas ou redutivas das soluções aquosas dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid.

O inseticida Methomyl atingiu 100% de degradação quando submetido à radiação ultra-violeta.

As análises de TOC mostraram que não ocorreu mineralização das soluções aquosas dos inseticidas Thiamethoxam, Imidacloprid e Methomyl submetidas à diferentes processos de degradação, indicando, portanto, a formação de produtos de degradação.

As análises por espectrometria de massas com ionização electrospray mostraram-se muito eficientes durante os estudos de degradação. Além de serem mais rápidas e fáceis, permitiram a obtenção de espectros de massas reprodutíveis, os quais foram utilizados para propor a rota de degradação do Thiamethoxam e do Imidacloprid.

O Thiamethoxam e seus produtos de degradação não apresentam ecotoxicidade à *Artemia salina*. Entretanto, o inseticida Methomyl se mostrou bastante tóxico a este microcrustáceo. Sob a ação da radiação UV, a toxicidade do Methomyl diminuiu acentuadamente.

Capítulo 3

Neste capítulo estudou-se a degradação de alguns corantes utilizados na indústria alimentícia, empregando-se vários processos oxidativos avançados. As reações de degradação foram monitoradas pela espectrofotometria UV-visível. A espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray foi utilizada para se identificar os produtos de degradação desses corantes. Além disso, testes de ecotoxicidade dos corantes e produtos de degradação formados em relação à Artemia salina foram realizados.

3.1 Introdução

Os corantes alimentícios são substâncias que transmitem aos alimentos novas cores ou exaltam as que eles já possuem, com a finalidade de melhorar o seu aspecto.

Até meados do século XIX, a cor era obtida de fontes naturais, como extratos de plantas, árvores, líquens ou insetos. Apenas em 1856, Henry Perkin sintetizou o primeiro corante. Desde então, um grande número de corantes é produzido e estes são usados nas indústrias alimentícias, têxtil, papel, cerâmica e outras. As pesquisas mostram que, atualmente, os corantes são extremamente comuns. Existem aproximadamente 10.000 tipos de corante.¹¹²

Na indústria alimentícia, a função dos corantes é “colorir” os alimentos, fazendo com que os produtos industrializados tenham uma aparência agradável e mais parecida com a dos produtos naturais, já que a cor e a aparência têm um papel importantíssimo na aceitação dos produtos pelo consumidor. Um refrigerante sabor laranja sem corantes ficaria com a aparência de água pura com gás, o que faria que parecesse mais artificial, dificultando sua aceitação. É inegável que uma bebida com sabor e cor de laranja é muito mais agradável de beber do que uma bebida incolor com gosto de laranja. Existem, entretanto, razões de ordem técnica para se colorir os alimentos¹¹³, destacando-se as seguintes:

- Restaurar a cor dos produtos cuja coloração natural foi afetada ou destruída durante o processamento.
- Uniformizar a cor dos alimentos produzidos a partir de matérias-primas de origem diversa.
- Conferir cor a alimentos incolores.

Do ponto de vista da saúde, os corantes artificiais, em geral, não são recomendados, justificando seu uso quase que exclusivamente pelos aspectos comercial e tecnológico. A literatura científica é farta em apontar cuidados com a ingestão de corantes sintéticos. As pesquisas, além de alertar sobre os limites de tolerância dos corantes permitidos, já subsidiaram a proibição de vários corantes sintéticos em muitos países. A publicação de estudos do Codex Alimentarius, órgão ligado à Organização Mundial de Saúde, já fundamentou o banimento de alguns corantes por ministérios da saúde de todo o mundo, inclusive o brasileiro. Foram proibidos, por exemplo, o Amarelo Sólido, até então muito empregado em gelatinas; o laranja GGN, usado em pós para sorvetes; o Vermelho Sólido, para recheios e revestimentos de biscoitos; o Azul de

Alizarina, corante em óleos emulsionados e gelatinas; e o Escarlate GN, com o uso em recheios de confeitarias.¹¹⁴

No Brasil, pela legislação atual e pelas Resoluções nº 382 a 388, de 9 de agosto de 1999 da ANVISA (Agência de Vigilância Sanitária), são permitidos para alimentos e bebidas o uso de apenas onze corantes artificiais, sendo eles: Amarantho, Vermelho de Eritrosina, Vermelho 40, Ponceau 4R, Amarelo Crepúsculo, Amarelo Tartrazina, Azul de Indigotina, Azul Brillhante, Azorrubina, Verde Rápido e Azul Patente V (ANVISA, 2002, ABIA – Associação Brasileira de Indústrias Alimentícias, 2001). Existe um consenso desta legislação entre os países membros do Mercosul, no que se refere ao uso de corantes em alimentos. A Resolução GMC nº 50/98 trata dessa harmonização, bem como a Resolução GMC 52/98 que se refere aos critérios para determinar funções dos aditivos e seus máximos para todas as categorias de alimentos.¹¹⁵

O fato desses corantes sintéticos serem permitidos não anula seus efeitos adversos, que embora não sejam divulgados na embalagem, são descritos em artigos científicos. O comitê de peritos da FAO (Food and Agriculture Organization) e da OMS (Organização Mundial de Saúde) para aditivos alimentares, o JECFA (Joint Expert Committee on Food Additives) recomenda que os países verifiquem sistematicamente o consumo total de aditivos permitidos, por meio de estudos da dieta da população, para assegurar que a ingestão total não ultrapasse os valores determinados na IDA (Ingestão Diária Aceitável).¹¹⁶

Alguns trabalhos mostraram que os corantes podem causar desde simples urticárias, passando por asma e reações imunológicas, chegando até ao câncer em animais de laboratórios.^{117, 114} Pesquisas realizadas com 486 crianças hiperativas, entre 7 e 13 anos, demonstraram que 60% reportavam problemas de aumento de hiperatividade quando consumiam alimentos coloridos artificialmente.¹¹⁸

Yamazaki e colaboradores¹¹⁹ demonstraram que alguns corantes vermelhos podem interferir na coagulação sanguínea, apresentando um risco potencial à saúde.

Desde 1908, o Amarantho tem sido usado como corante alimentar. Entretanto, em 1970, estudos mostraram que esse corante era carcinogênico. Em 1977, a Legislação Italiana baniu seu uso na maioria dos alimentos. Nos Estados Unidos, por medida de segurança, o Amarantho também foi proibido. Entretanto, em países como Brasil e Canadá, seu uso é liberado, pois sua estrutura química é bastante semelhante à de outros corantes permitidos.¹²⁰

Sabe-se que entre os sistemas biológicos, o intestino humano, as bactérias aeróbicas do solo e os lodos ativados são capazes de reduzir os azo corantes, caracterizados pela ligação (-N=N-), que são os corantes artificiais mais utilizados. Acreditava-se que, no metabolismo de mamíferos, os azo corantes sulfonados solúveis em água, como os corantes alimentícios, eram principalmente reduzidos pelas bactérias anaeróbicas do intestino e a redução não ocorria no fígado. Dessa forma, os metabólitos resultantes, que muitas vezes são aminas aromáticas, algumas das quais são conhecidas por serem carcinogênicas, eram excretadas do corpo mais facilmente. Entretanto, uma pesquisa feita recentemente mostra que a redução não enzimática pode ocorrer no estômago, fazendo com que os produtos de degradação demorem mais para serem excretados do corpo.¹²¹

Na Tabela 3.1, estão indicados os principais efeitos adversos provocados pelo uso de corantes sintéticos, assim como a origem e a aplicação dos mesmos na indústria alimentícia.

Tabela 3.1 – Origem, aplicação e efeitos adversos de alguns dos corantes sintéticos permitidos pela legislação brasileira.¹¹⁴

CORANTE	ORIGEM	APLICAÇÃO	EFEITOS ADVERSOS
Vermelho 40	Sintetizado quimicamente	Alimentos à base de cereais, balas, laticínios, recheios, sobremesas, xaropes para refrescos, refrigerantes, geléias.	Pode causar hiperatividade em crianças, eczema e dificuldades respiratórias.
Ponceau 4R	Tinta do alcatrão de carvão.	Frutas em caldas, laticínios, xaropes de bebidas, balas, cereais, refrescos, refrigerantes.	Deve ser evitado por pessoas sensíveis à aspirina e asmáticos. Pode causar anemia e aumento de incidência de glomerulonefrite - doença renal
Tartrazina	Tinta do alcatrão de carvão	Laticínios, licores, fermentados, produtos de cereais, frutas, iogurtes.	Reações alérgicas em pessoas sensíveis à aspirina e asmáticos. Recentemente tem-se sugerido que a tartrazina em preparados de frutas causa insônia em crianças. Há relatos de afecção da flora gastrointestinal.

CORANTE	ORIGEM	APLICAÇÃO	EFEITOS ADVERSOS
Amarelo Crepúsculo	Sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão e tintas azóicas	Cereais, balas, caramelos, coberturas, xaropes, laticínios, gomas de mascar	Em algumas pessoas pode causar alergia, produzindo urticária, angiodema e problemas gástricos
Azul Brilhante	Sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão	Laticínios, balas, cereais, queijos, recheios, gelatinas, licores, refrescos	Pode causar hiperatividade em crianças, eczema e asma. Deve ser evitado por pessoas sensíveis às purinas
Amaranto	Sintetizado a partir do alcatrão de carvão	Cereais, balas, laticínios, geléias, (sorvetes), recheios, xaropes, preparados líquidos.	Deve ser evitado por pessoas sensíveis à aspirina. Esse corante já causou polêmica sobre sua toxicidade em animais de laboratório, sendo proibido em vários países.
Eritrosina	Tinta do alcatrão de carvão.	Pós para gelatinas, laticínios, refrescos, geléias.	Pode ser fototóxico. Contém 557 mg de iodo por grama de produto. Consumo excessivo pode causar aumento de hormônio tireoidiano no sangue em níveis para ocasionar hipertireoidismo.
Índigo Carmim	Tinta do alcatrão de carvão	Goma de mascar, iogurte, balas, caramelos, pós para refrescos artificiais.	Pode causar náuseas, vômitos, hipertensão e ocasionalmente alergia e problemas respiratórios.

3.1.1 Classificação dos corantes artificiais

Os corantes artificiais permitidos pela legislação brasileira podem ser divididos nas seguintes classes:¹¹⁶

Corantes Azo – Compreende a classe de compostos que apresentam a ligação (N=N). Esta classe representa os corantes sintéticos mais utilizados em alimentos, sendo que aproximadamente 50% dos corantes utilizados mundialmente pertencem ao grupo azo. São eles: Amaranto, Ponceau 4R, Vermelho 40, Azorrubina, Tartrazina e Amarelo Crepúsculo.

Corantes Trifenilmetanos - Essa classe apresenta estrutura básica de três grupos arila, em geral grupos fenólicos, ligados a um átomo de carbono central e apresentam, ainda, grupos sulfônicos que lhes conferem alta solubilidade em água. Pertencem a essa classe os corantes: Azul Brilhante, Verde Rápido e Azul Patente V.

Corantes Indigóides – O Índigo Carmim é o único representante desta classe.

Corantes Xantenos – A Eritrosina é o único corante dessa classe permitido no Brasil. Existem estudos de uma possível associação com tumores da tireóide, pela provável liberação de iodo no organismo, já que o mesmo contém 557 mg de iodo por grama de produto.

O sistema cromóforo de alguns corantes alimentícios é apresentado em destaque na Figura 3.1.

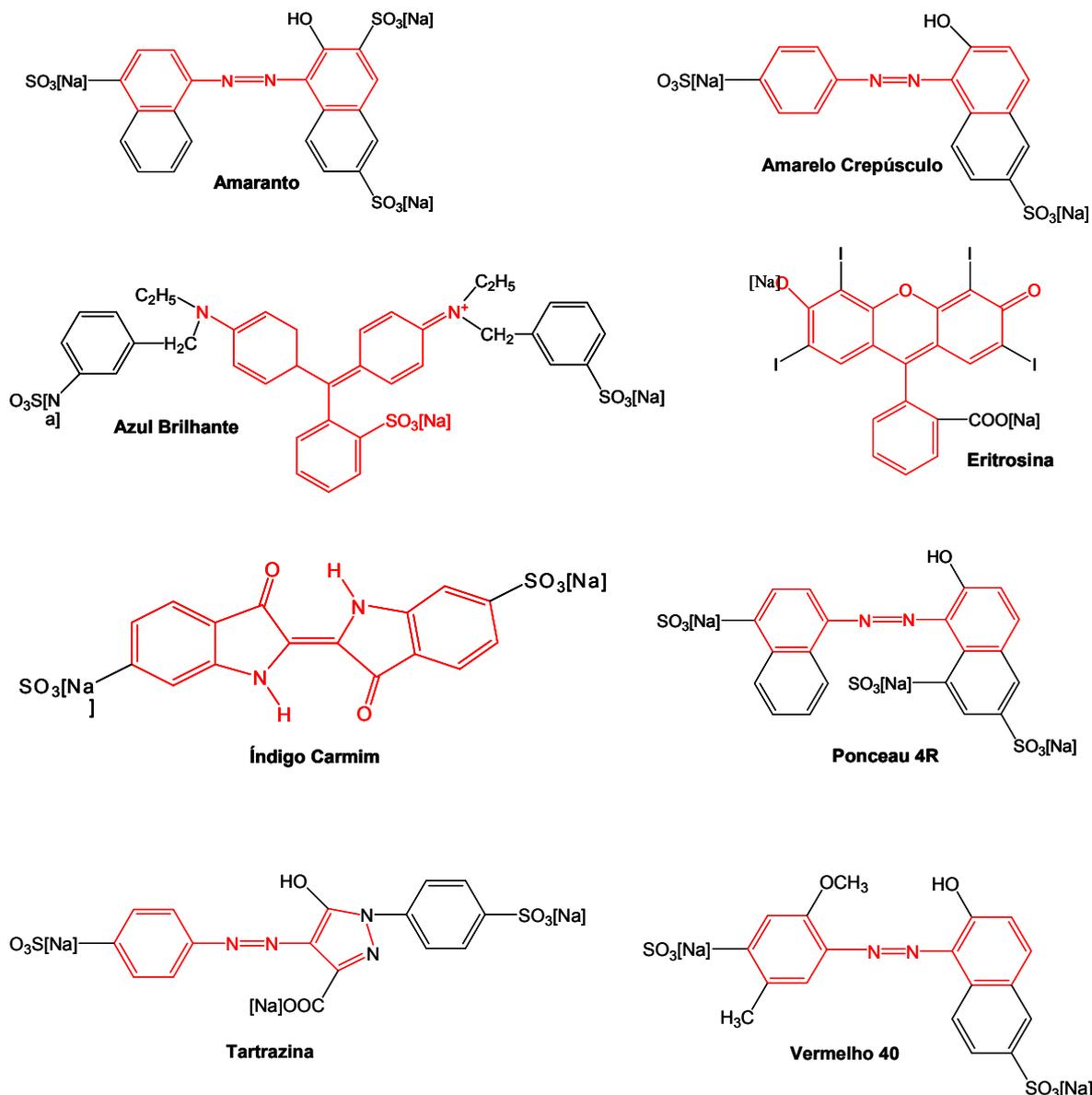


Figura 3.1: Estrutura química dos corantes alimentícios: amaranto, amarelo crepúsculo, azul brilhante, eritrosina, índigo carmim, ponceau 4R, tartrazina e vermelho 40. O grupo cromóforo destes corantes encontra-se em destaque.

3.1.2 Degradação dos corantes sintéticos

Atualmente, cerca de 7×10^5 toneladas de corantes são produzidas por ano em todo o mundo.¹²² Estima-se que deste total, cerca de 15% dos corantes produzidos são perdidos durante os processos de síntese e manufatura. Além disso, é conhecido que alguns destes corantes podem causar doenças perigosas, além de causarem eutrofização nos corpos d'água.

A toxicidade e a produção em massa de corantes torna necessário o tratamento de efluentes descartados pelas indústrias que empregam tais aditivos. Corantes

provenientes da indústria têxtil e fotográfica são a principal fonte de contaminação ambiental. Na China, cerca de $1,6 \times 10^9 \text{ m}^3$ de resíduos contendo corantes, são jogados no esgoto, por ano, sem tratamento prévio, diretamente nos rios.¹²³

A liberação de esgotos coloridos no ecossistema é uma fonte dramática de poluição estética, eutrofização e perturbação da vida aquática. Como os padrões ambientais internacionais têm se tornado mais exigentes (ISO 14001 de outubro de 1996), sistemas tecnológicos para a remoção de poluentes orgânicos, tais como corantes, têm sido recentemente desenvolvidos.

Vários métodos físicos, químicos e biológicos têm sido frequentemente utilizados para o tratamento de efluentes, entretanto, os mesmos têm se mostrado inadequados. Métodos físicos tais como a floculação, osmose reversa, filtração por membrana e adsorção em carvão ativado não são destrutivos e apenas transferem os poluentes para outro meio, causando poluições secundárias. Métodos químicos não são economicamente viáveis, além de gerarem uma grande quantidade de lodo. Os tratamentos biológicos convencionais usados para resíduos industriais e municipais não são efetivos, pois muitos corantes apresentam resistência à degradação biológica.^{133, 140}

O tratamento biológico utilizando *Issatchenkia occidentalis*, para descoloração redutiva, e *Trametes villosa* laccase, para descoloração oxidativa, foi usado no tratamento de águas contaminadas por corantes. Tais tratamentos biológicos mostraram-se capazes de descolorir lodo contaminado por corante, mas não levaram a sua completa mineralização.¹²⁴

Assim como no tratamento biológico, grande parte dos métodos utilizados no tratamento de resíduos provenientes de corantes, tem sido capaz de remover a cor presente nos efluentes. A remoção da cor é devido a reações que transformam grupos cromóforos em outros não cromóforos, mas isto não assegura a completa mineralização da estrutura orgânica.

Tem sido reportado que alguns corantes são naturalmente descoloridos como uma consequência da exposição prolongada à luz do sol, mas também neste caso a perda da cor não significa completa mineralização. Para ambos os processos de descoloração natural ou induzida, são necessários conhecimentos da composição dos efluentes tratados e da natureza dos produtos de degradação intermediários.¹²⁵

Nas últimas duas décadas, os processos oxidativos avançados têm sido utilizados na tentativa de se eliminar os compostos orgânicos do meio ambiente. Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea usando-se TiO_2 como catalisador aparece como

uma tecnologia emergente, que tem grande capacidade de destruir resíduos de corantes em efluentes. O corante Metil Red (CI Acid Red 2) foi degradado sob irradiação UV usando-se TiO_2 dopado com Ag^+ e TiO_2 não tratado. Houve remoção da cor de 85 e 99% da solução aquosa inicial de corante, utilizando-se TiO_2 e TiO_2 dopado com Ag^+ , respectivamente. Medidas de TOC foram feitas para avaliar a degradação do corante e foi verificado que a porcentagem de mineralização também foi maior no experimento em que se utilizou o TiO_2 tratado.¹¹²

Os corantes reativos Blue 8 e Blue 220 foram degradados por fotocatalise (UV/ TiO_2 / H_2O_2), estando o TiO_2 imobilizado em uma fina camada de filme, para eliminar problemas posteriores de eliminação do catalisador.¹²⁶ A degradação do corante Metil Orange também foi investigada utilizando-se TiO_2 em suspensão. Verificou-se que não houve degradação do corante na ausência de luz e presença de TiO_2 e vice-versa. Sob ação simultânea de TiO_2 e radiação UV, ocorreu a degradação do composto.¹²⁷

Sete azo corantes, Orange G, Acid Orange 7, Ponceau 4R, Acid Black 1, Tartrazina, Acid Yellow 17 e Cong Red, foram degradados fotocataliticamente usando-se TiO_2 em suspensão e radiação ultra-violeta. Observou-se que a taxa de degradação dos di-azo corantes foi menor que a dos mono-azo corantes. Os principais intermediários foram identificados por HPLC, utilizando-se padrões de comparação. Os produtos encontrados foram aminas aromáticas, compostos fenólicos e vários ácidos orgânicos.^{128,129}

O compósito $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ exibiu atividade fotocatalítica sob ação da luz visível para a degradação de dez corantes. A aplicação do material preparado exibiu um grande potencial para a degradação dos corantes, além de apresentar a vantagem de utilizar apenas a luz solar. Os intermediários e produtos finais foram detectados por espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI) e cromatografia iônica (IC).¹³⁰

A degradação fotocatalisada do corante catiônico rodamina-B foi examinada em dispersão aquosa de TiO_2 , usando-se radiação UV-vis, assistida por radiação microondas. As análises de carbono orgânico total mostraram que a eficiência na mineralização do corante teve a seguinte ordem: degradação fotocatalítica acoplada a microondas > degradação fotocatalítica > degradação por microondas. Os resultados indicaram que a radiação microondas causou alterações no modo de adsorção do TiO_2 e,

conseqüentemente, no mecanismo global de degradação. Os intermediários foram identificados por espectrometria de massas com ionização electrospray.¹³¹

Três azo corantes sofreram efetiva descoloração quando submetidos ao sistema UV/H₂O₂, entretanto a taxa de mineralização mostrou ser pequena e com um longo período de irradiação. Os mesmos corantes, sob ação do sistema Foto-Fenton, sofreram completa descoloração e grande mineralização em um pequeno intervalo de tempo. Foi verificado que a concentração de H₂O₂ controlou a eficiência da remoção da cor e TOC, enquanto que a quantidade de Fe(II) teve a função de acelerar a remoção. Todavia, em ambos os processos, o grande aumento da concentração de H₂O₂ proporcionou a diminuição da degradação devido ao efeito “scavenging” (excesso de radicais hidroxila).¹³²

Em outro trabalho, novamente o sistema H₂O₂/UV mostrou-se eficiente na degradação de corantes reativos azo. A eficiência do processo foi avaliada pelo TOC, sendo encontradas taxas de mineralização de 58,5% para o corante Reactive Yellow 84, 52,9% para Red 120 e 81,6% para o corante Black 5.¹³³

A degradação do corante indigóide Acid Blue 74 também foi investigada usando-se os sistemas UV/H₂O₂ e UV/TiO₂. Neste caso, o sistema UV/H₂O₂ necessitou de um tempo maior para a completa oxidação do corante, mas em ambos os sistemas, os produtos detectados por técnicas como GC e NMR apresentaram ser ácidos alifáticos, oxálico e fórmico.¹³⁴

Como pode ser visto, a degradação de muitos corantes já foi investigada. Porém, em relação aos corantes utilizados na indústria alimentícia, pouco ainda se sabe sobre os intermediários e produtos de degradação formados. Existem indícios de que ocorra a formação de aminas aromáticas pela exposição desses corantes à luz natural. Entretanto, tal hipótese deve ser melhor avaliada, uma vez que aminas aromáticas estão presentes como impurezas em muitos padrões de corantes como, por exemplo, naftilamina no Amaranço e anilina no Vermelho 40.¹²⁵

Estudos sobre a degradação oxidativa dos corantes usados em alimentos se fazem necessários. Os corantes estão cada vez mais presentes na maioria dos alimentos e a geração de efluentes industriais contendo esses compostos é cada vez maior. Face ao exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar a degradação de corantes usados na indústria alimentícia, sob ação de diversos processos de oxidação. Além disso, investigaram-se os produtos de degradação formados, bem como a toxicidade dos mesmos em relação ao crustáceo *Artemia salina*.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Estudos de degradação dos corantes

Os corantes estudados foram: Vermelho 40, Tartrazina, Ponceau 4R, Amaranto, Amarelo Crepúsculo, Azul Brilhante, Índigo Carmim e Eritrosina. Para cada corante, foram realizadas reações de degradação usando-se os seguintes POAs: UV/H₂O₂, ozonólise e NaClO.

As reações foram monitoradas por espectrofotometria Uv-vis, com celas de absorvância de 1 cm. Para isso, foi utilizado o Espectrofotômetro Uv-vis Cary 50 Conc (Varian) instalado no Departamento de Química da UFMG.

Inicialmente verificou-se em qual comprimento de onda ocorre a absorção máxima de cada corante. Os valores de $\lambda_{\text{máx}}$, bem como a concentração utilizada de cada corante, encontram-se na Tabela 3.2. Estes comprimentos de onda foram monitorados durante as reações de degradação.

Tabela 3.2 – Concentrações e valores de $\lambda_{\text{máx}}$ para os corantes estudados.

Corante	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$	Concentração / mg L^{-1}
Vermelho 40	502	30
Tartrazina	426	30
Ponceau 4R	505	30
Amaranto	523	20
Amarelo Crepúsculo	480	30
Azul Brilhante	629	15
Índigo Carmim	610	40
Eritrosina	526	30

Sistema UV/H₂O₂

Para a realização destes experimentos, 20,0 mL das soluções de corantes, nas concentrações listadas na Tabela 3.2, foram colocados em tubos de quartzo. A fim de se alcançar 95% de remoção da cor da solução de cada corante, diversas reações com concentrações diferentes de H₂O₂ foram efetuadas. Tais resultados são descritos no item 3.3.

A radiação ultra-violeta foi obtida usando-se o reator UV descrito no Capítulo 2. Neste sistema, todas as soluções foram expostas à radiação ultra-violeta por 30 minutos.

Ozonólise

Nestes experimentos, 20,0 mL das soluções dos corantes, nas concentrações listadas na Tabela 3.3, foram submetidos ao fluxo de ozônio de $1,5 \times 10^{-6}$ mols de ozônio min^{-1} até a completa descoloração.

A produção de ozônio foi obtida por meio de um fluxo contínuo de ar sintético (pureza 99,999%) no ozonizador. Para se calcular o fluxo de ozônio utilizado em cada reação, realizou-se a ozonização da solução de KI para posterior titulação com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, conforme procedimento descrito no Capítulo 2.

NaClO

Os experimentos foram realizados em 20,0 mL das soluções de corantes, nas concentrações listadas na Tabela 3.3. Para cada corante, foram realizadas diversas reações com diferentes concentrações de NaClO, a fim de se alcançar 95% de remoção da cor do corante. Tais resultados são descritos no item 3.3.

Como fonte de NaClO, utilizou-se o produto comercial “Água Sanitária”, com concentração de $0,805 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.3 Análises por espectrometria de massas com ionização electrospray

A espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray foi utilizada para se identificar os intermediários e produtos de degradação dos corantes utilizados na indústria alimentícia.

Os extratos foram diluídos em uma solução contendo 70% (v/v) de metanol (grau HPLC) e 30% (v/v) de água deionizada e ácido fórmico 0,1% (Merck) e analisados por infusão direta na fonte de electrospray (ESI) por meio do bombeamento de uma seringa com fluxo de $10 \mu\text{L min}^{-1}$. Os espectros ESI-MS e ESI-MS/MS foram adquiridos no modo negativo utilizando o espectrômetro de massas com analisador tempo de voo (QToF, Micromass), instalado na Universidade Estadual de Campinas. A voltagem do capilar e do cone foram, respectivamente 3000 e 40 V, com temperatura de solvatação de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Para os espectros ESI-MS/MS, a energia de colisão foi otimizada para cada íon selecionado, variando de 15 a 50 eV.

3.2.4 Testes de ecotoxicidade

Para se avaliar a toxicidade dos corantes e seus produtos de degradação, testes de ecotoxicidade à *Artemia salina* foram realizados. A montagem dos testes seguiu o procedimento descrito por McLaughlin, Colman-Saizarbitoria e Anderson.¹³⁵

A descrição do procedimento realizado para obtenção das *Artemias* foi descrito no item 2.2.8.

Foram analisadas soluções dos corantes Vermelho 40, Azul Brillhante, Índigo Carmim e Eritrosina com concentrações iniciais de 120, 60, 160 e 120 mg L⁻¹, respectivamente. Além disso, avaliou-se também a toxicidade dos produtos de degradação desses corantes. Para isso, 20,0 mL da solução de cada corante foram submetidos à ozonização até a completa remoção da cor. Neste caso, a ozonólise foi escolhida por se tratar de um método de oxidação que não deixa produtos residuais.

Três concentrações distintas de cada solução de corante foram analisadas nos testes de ecotoxicidade. Para cada bio-ensaio foram utilizados 12 frascos, referentes a 3 concentrações feitas em triplicata e 3 frascos como controle. Tendo em vista que o volume final em cada frasco seria 5,00 mL e necessitando fazer diluições de 50, 25 e 10% das soluções em estudo (3 concentrações), foram pipetados 2,50, 1,25 e 0,50 mL, respectivamente, destas soluções e colocados em frascos. Finalmente, a cada frasco foram adicionadas 10 *Artemias salinas* e o volume completado para 5,00 mL com solução de sal marinho.

Uma vez montado o experimento, os frascos, incubados com as *Artemias*, foram deixados em repouso e novamente iluminados pela lâmpada fixada ao suporte por um período de 24 horas. Cessado este tempo, as *Artemias salinas* foram avaliadas, sendo contado o número de crustáceos mortos e sobreviventes.

3.3 Resultados e Discussão

Diferentes processos oxidativos avançados foram utilizados na degradação de oito corantes alimentícios em solução aquosa: Vermelho 40, Tartrazina, Amarelo Crepúsculo, Amarantho, Ponceau 4R, Eritrosina, Índigo Carmim e Azul Brillhante. A degradação desses corantes foi acompanhada por meio de medidas em um espectrofotômetro UV-Vis, entre 200-800 nm.

3.3.1 Degradação dos corantes Azo: Ponceau 4R, Vermelho 40, Tartrazina, Amaranto e Amarelo Crepúsculo.

Degradação do corante Ponceau 4R

Vários processos de oxidação foram utilizados na degradação da solução do corante Ponceau 4R (30 mg L^{-1}). Foram empregadas diferentes concentrações de H_2O_2 na presença de radiação UV e NaClO para se obter uma remoção 95% da cor da solução num intervalo de 30 min.

Tomando-se como base os valores de absorbância inicial e final, obteve-se a porcentagem de degradação do corante para cada processo, como apresentado na Figura 3.2.

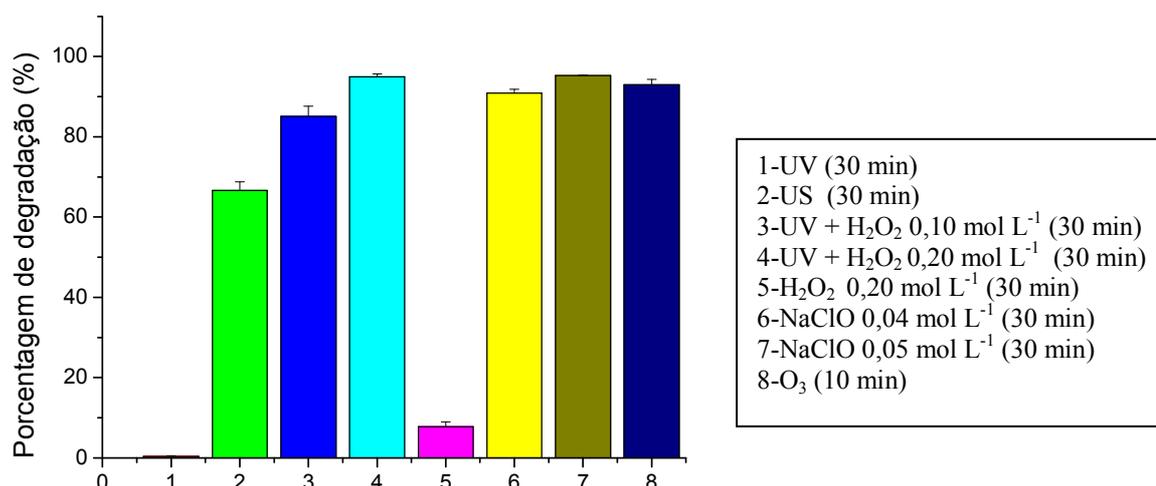


Figura 3.2 - Porcentagem de degradação do Ponceau 4R em diferentes processos de oxidação.

Verificou-se que no sistema UV/ H_2O_2 , as concentrações de H_2O_2 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ removeram 95% e 88% da cor da solução, respectivamente, num intervalo de 30 minutos. Para os sistemas que utilizaram NaClO , observou-se que o NaClO com concentração $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ conseguiu alcançar uma remoção de 95% da cor. O uso do ultra-som proporcionou uma considerável degradação do Ponceau 4R, cerca de 65%. Já em relação ao ozônio, um fluxo de $1,15 \times 10^{-6}$ mols de ozônio min^{-1} eliminou aproximadamente 92% da cor da solução em 10 minutos. Apenas os sistemas UV e H_2O_2 isolados não se mostraram muito eficientes na degradação do corante. Do mesmo modo, foi possível verificar que o processo UV/ H_2O_2 ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) também promoveu

uma excelente remoção da cor da solução; entretanto, a reação com peróxido de hidrogênio puro proporcionou uma pequena degradação do corante, enquanto que o sistema UV isolado não causou nenhuma alteração na concentração do Amaranto. Resultado semelhante foi encontrado por Tariq e colaboradores¹³⁶ ao submeterem uma solução aquosa de Amaranto à luz UV por 75 minutos e não observarem mudanças em sua concentração. Em outro trabalho, este mesmo sistema, UV/H₂O₂, foi utilizado para a degradação do Amaranto.¹³⁷ Os autores testaram diversas concentrações de peróxido e observaram dois principais eventos. O primeiro sugere que quanto maior a concentração de peróxido, mais radicais hidroxila estão disponíveis para atacar o substrato. A fração de luz absorvida por H₂O₂ aumenta, e conseqüentemente, a taxa de reação aumenta. Por outro lado, no segundo evento, os autores verificaram que quando H₂O₂ é usado em excesso, radicais hidroxila reagem eficientemente com H₂O₂ e produzem HO₂⁻, além de dimerizarem novamente em H₂O₂. Portanto, os autores concluíram que existe uma concentração crítica de H₂O₂ no processo UV/H₂O₂, na qual a taxa de fotooxidação é maximizada.

A Figura 3.3 ilustra as soluções do Ponceau 4R antes e após o tratamento com O₃, UV/H₂O₂ 0,20 mol L⁻¹ e NaClO 0,05 mol L⁻¹. Uma grande remoção da cor pôde ser facilmente observada.

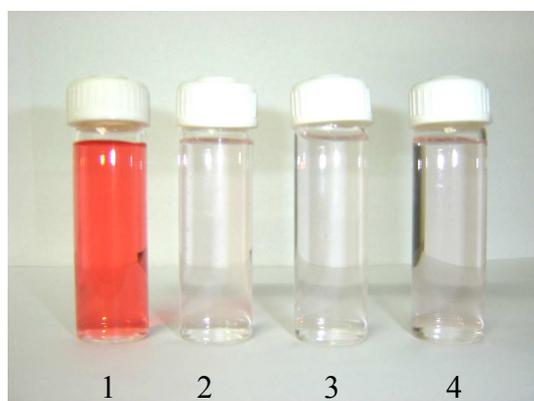


Figura 3.3 – 1) Solução do corante Ponceau 4R. 2) Solução do Ponceau 4R após 30 min de reação com NaClO 0,05 mol L⁻¹. 3) Solução do Ponceau 4R após 30 min de reação com UV/H₂O₂ 0,20 mol L⁻¹. 4) Solução do Vermelho 40 após 10 min de reação com O₃.

A degradação do Ponceau 4R em função do tempo foi averiguada. Para isso foram utilizados os processos UV/H₂O₂ e NaClO nas melhores concentrações selecionadas de cada sistema, UV/H₂O₂ 0,20 mol L⁻¹ e NaClO 0,05 mol L⁻¹. Notou-se

que NaClO agiu mais rapidamente sobre o Ponceau 4R, removendo praticamente toda a cor da solução em 10 min. Já no outro sistema avaliado, a remoção da cor foi um pouco mais lenta, como pode ser visto na Figura 3.4.

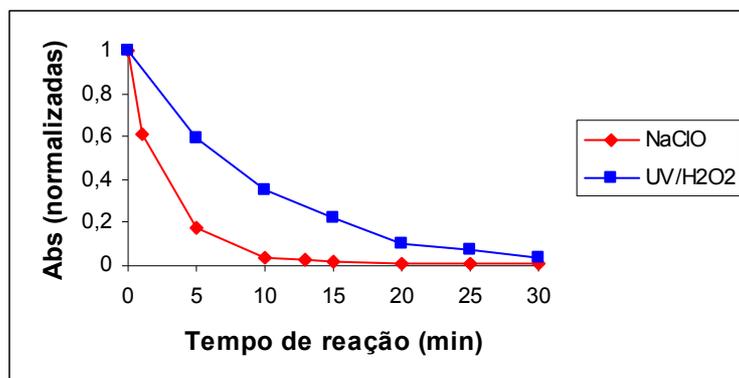


Figura 3.4 - Degradação do Ponceau 4R utilizando os sistemas NaClO ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e UV/H₂O₂ ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo.

A oxidação química de oito corantes azo, incluindo o Ponceau 4R também foi estudada por Huang e colaboradores.¹³⁸ Os autores testaram diferentes processos de oxidação e observaram a seguinte ordem de eficiência para a descoloração destes corantes: UV/O₃ > O₃ > UV/H₂O₂ > UV > H₂O₂. Entretanto, eles verificaram que a radiação UV não aumentou significativamente a capacidade de degradação da reação de ozonização. O ozônio pode ser fotodecomposto em radicais hidroxila e aumentar a degradação das espécies orgânicas em solução. Mas, nesse caso, os autores observaram que a radiação UV foi altamente absorvida pelos corantes azo e uma quantidade muito limitada de radicais hidroxila pôde ser produzida a partir da decomposição do ozônio. Portanto, o processo de ozonólise dos corantes azo ocorreu via adição eletrofílica, havendo oxidação direta das moléculas orgânicas presentes em solução.

Outro trabalho relata a degradação fotocatalítica do Ponceau 4R usando TiO₂ e radiação ultra-violeta. Foi observado que não houve degradação do corante sob irradiação UV na ausência de TiO₂ e vice-versa. Entretanto, verificou-se descoloração do Ponceau 4R quando ambos foram usados simultaneamente. Os intermediários de reação foram identificados por HPLC e foram encontradas aminas aromáticas, compostos fenólicos e vários ácidos orgânicos.¹²⁸

Degradação dos corantes Vermelho 40, Tartrazina, Amaranato e Amarelo Crepúsculo.

A degradação dos corantes Vermelho 40, Tartrazina, Amaranato e Amarelo Crepúsculo foi realizada utilizando-se os sistemas UV, UV/H₂O₂, NaClO e O₃. O tempo de reação, bem como a porcentagem de degradação obtida para estes corantes foram semelhantes aos resultados obtidos para o corante Ponceau 4R. Para todos os corantes, os melhores sistemas oxidativos foram o O₃, o NaClO e a radiação UV combinada com H₂O₂. A fim de se obter uma remoção de ao menos 95% da cor das soluções dos corantes, pequenas variações nas concentrações de NaClO (0,03 a 0,05 mol L⁻¹) e H₂O₂ (0,1 a 0,3 mol L⁻¹ para o sistema UV/H₂O₂) foram necessárias.

3.3.2 Degradação do corante Índigo Carmim

Diversos estudos têm sido realizados na tentativa de degradar o corante Índigo Carmim. Zainal e colaboradores¹³⁹ estudaram a degradação deste corante indigóide usando TiO₂ imobilizado em tubo de quartzo iluminado por lâmpadas fluorescentes. A partir dos resultados de TOC, foi verificada a mineralização de 83% da solução após 270 minutos de fotodegradação. A degradação do índigo Carmim utilizando TiO₂ P25 Degussa como catalisador também tem sido estudada.¹⁴⁰ Neste caso, os autores verificaram que ocorreu uma boa descoloração da solução do composto usando-se radiação UV proveniente do sol, o que sugere a construção de um fotoreator solar para remediação de efluentes contaminados em regiões em que uma grande quantidade de energia solar é disponível. Gemeay e colaboradores¹⁴¹ investigaram a degradação deste corante sob ação de peróxido de hidrogênio catalisado por complexos de metais de transição. Os autores observaram que, além da remoção da cor, a oxidação catalítica proporcionou a quase completa mineralização do composto. A atividade catalítica dos complexos dependeu de certos fatores, como potencial redox dos íons metálicos, dos ligantes e da quantidade de complexos. Apesar de ser um processo trabalhoso, os resultados sugeriram que essa reação catalítica heterogênea pode ser viável como método de tratamento de águas contaminadas por corantes.

Todavia, neste trabalho foram estudados processos de oxidação diferentes daqueles publicados anteriormente. Dessa forma, foram investigados métodos como a ozonólise, a energia ultrasônica, o tratamento por NaClO e a combinação de UV/H₂O₂. Assim, para a realização deste experimento de degradação, soluções do

Índigo Carmim com concentração de 40 mg L^{-1} foram submetidas à ação desses POAs. Para os sistemas UV/ H_2O_2 e NaClO, foram testadas diferentes concentrações de H_2O_2 e NaClO, a fim de se alcançar 95% de remoção da cor da solução do corante. Os processos de oxidação usados, bem como as porcentagens de remoção da cor do corante são mostrados na Figura 3.5.

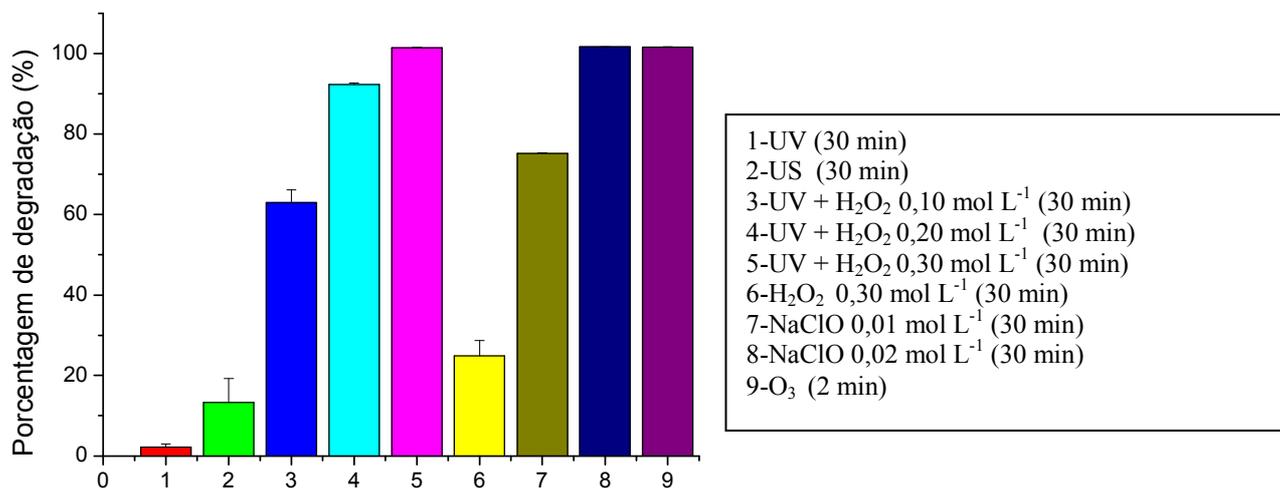


Figura 3.5 - Porcentagem de degradação do Índigo Carmim em diferentes processos de oxidação.

Observou-se que o processo UV empregado isoladamente não alterou a concentração do corante e que os sistemas H_2O_2 e US puros promoveram apenas uma pequena remoção da cor da solução do Índigo Carmim. Diferentemente do que ocorreu com a classe dos corantes azo, o ultra-som não foi muito eficaz na degradação do corante Índigo Carmim. Este comportamento pode ser explicado devido ao fato das ligações $\text{N}=\text{N}$ presentes no grupo cromóforo dos corantes azo ser mais facilmente rompida pela energia gerada no processo de cavitação do que as ligações $\text{C}=\text{C}$ presentes nas outras classes de corantes.

Os processos UV/ H_2O_2 ($0,30 \text{ mol L}^{-1}$), NaClO ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) e O_3 foram muito eficientes na degradação do corante, exibindo remoção de 100% da cor. Para obtenção dessa porcentagem de descoloração, utilizou-se o ozônio com fluxo de $1,15 \times 10^{-6}$ mols de ozônio min^{-1} por um período de apenas 2 minutos, podendo-se inferir que o ozônio é um potente agente oxidante para esse corante.

Pode-se visualizar na Figura 3.6 a descoloração das soluções de Índigo Carmim obtida após tratamento com O_3 , UV/ H_2O_2 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ e $NaClO$ $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

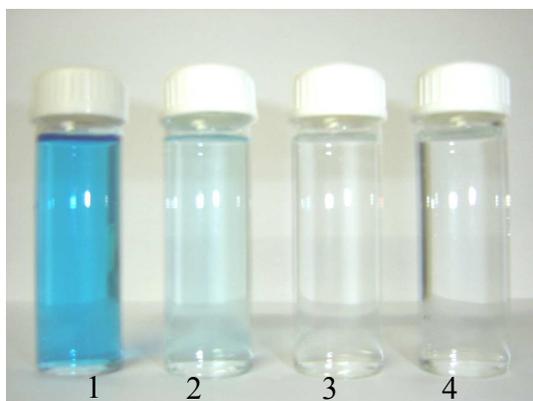


Figura 3.6 – 1) Solução do corante Índigo Carmim 2) Solução do Índigo Carmim após 30 min de reação com $NaClO$ $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. 3) Solução do Índigo Carmim após 30 min de reação com UV/ H_2O_2 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. 4) Solução do Índigo Carmim após 2 min de reação com O_3 .

As Figuras 3.7 e 3.8 mostram os resultados obtidos nos estudos de remoção da cor para o corante Índigo Carmim na presença de, respectivamente, $NaClO$ ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) e UV/ H_2O_2 ($0,30 \text{ mol L}^{-1}$), em função do tempo. Verificou-se que em 3 minutos de reação, ocorreu a total remoção da cor da solução usando-se o sistema $NaClO$. Entretanto, somente em 30 minutos de reação com o sistema UV/ H_2O_2 foi obtido total descoloração da solução. Dessa forma observou-se que, além da ozonólise, o processo $NaClO$ também é muito eficiente e rápido na degradação deste corante.

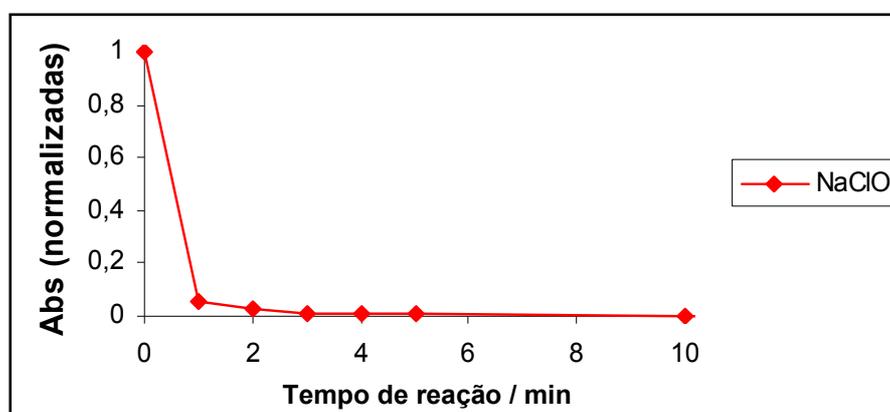


Figura 3.7 - Degradação do Índigo Carmim utilizando o sistema NaClO (0,02 mol L⁻¹) em função do tempo.

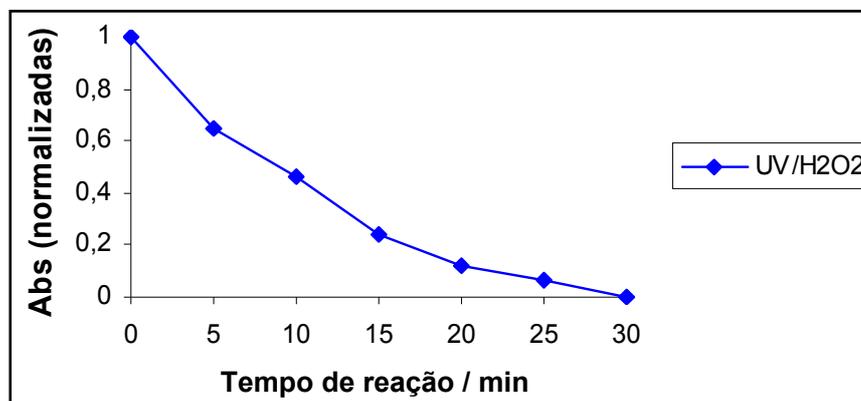


Figura 3.8 - Degradação do Índigo Carmim utilizando o sistema UV/H₂O₂ (0,30 mol L⁻¹) em função do tempo.

3.3.3 Degradação do corante Azul Brilhante

Utilizou-se diferentes sistemas de oxidação na degradação da solução do corante Azul Brilhante (15 mg L⁻¹). Objetivando proporcionar uma completa descoloração do corante em 30 minutos, várias concentrações de H₂O₂ e NaClO foram usadas. Sabendo-se que na faixa de concentração estudada a resposta é linear e tendo em mãos as medidas de absorções inicial e final de cada reação, foi possível fazer uma comparação das quantidades degradadas em cada processo, como apresentado na Figura 3.9.

Observou-se que os processos UV/H₂O₂ (0,05 mol L⁻¹), NaClO (0,20 mol L⁻¹) e a ozonólise (1,25 x 10⁻⁶ mols de ozônio min⁻¹) promoveram uma excelente remoção da cor da solução. A reação com peróxido de hidrogênio puro proporcionou uma pequena degradação do corante, enquanto que o sistema UV isolado não causou nenhuma alteração na concentração do Azul Brilhante. Pôde ser verificado que entre todos os sistemas utilizados, a ozonólise foi o processo de oxidação mais rápido para este corante (remoção da cor da solução em apenas 5 minutos, Figura 3.11).

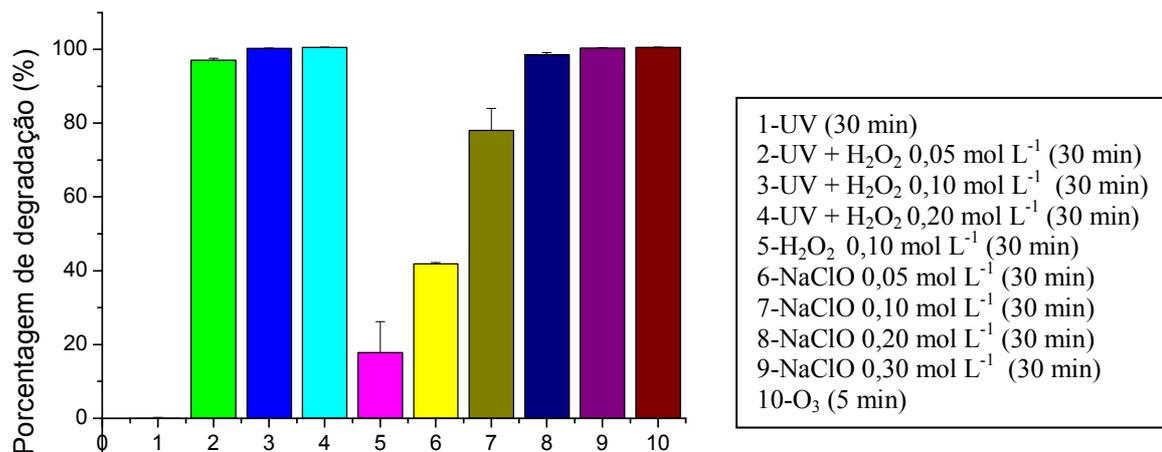


Figura 3.9 - Porcentagem de degradação do Azul Brillante em diferentes processos de oxidação.

A Figura 3.10 exibe as fotos das soluções do corante Azul Brillante após tratamento com O₃, UV/H₂O₂ 0,05 mol L⁻¹ e NaClO 0,20 mol L⁻¹. Pôde ser verificado que houve uma boa descoloração em relação à solução inicial de corante.

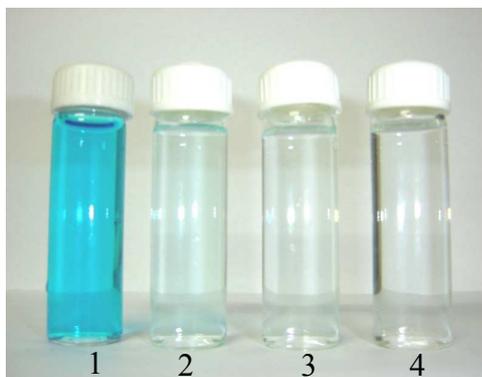


Figura 3.10 – 1) Solução do corante Azul Brillante 2) Solução do Azul Brillante após 30 min de reação com NaClO 0,20 mol L⁻¹. 3) Solução do Azul Brillante após 30 min de reação com UV/H₂O₂ 0,05 mol L⁻¹. 4) Solução do Azul Brillante após 5 min de reação com O₃.

A degradação do Azul Brillante em função do tempo também foi estudada. Os processos utilizados neste caso foram NaClO (0,20 mol L⁻¹) e UV/H₂O₂ (0,05 mol L⁻¹), como apresentado na Figura 3.11. Verificou-se que para este corante, a reação de

descoloração foi mais rápida utilizando o sistema UV/H₂O₂ que o sistema NaClO, ocorrendo a remoção total da cor da solução em 25 e 30 minutos, respectivamente.

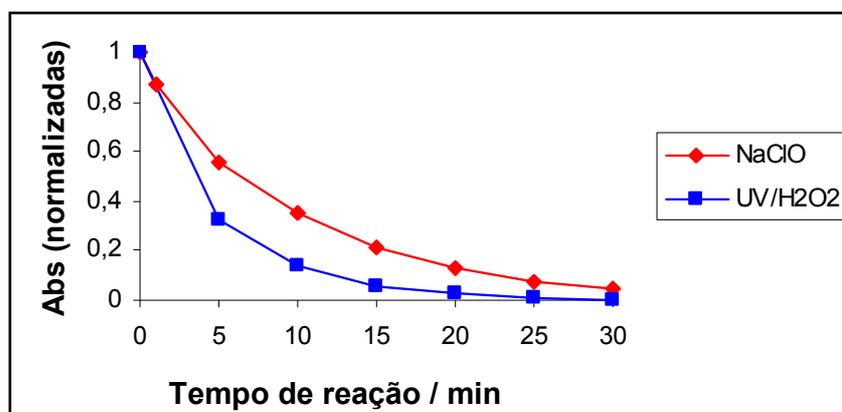


Figura 3.11 - Degradação do Azul Brillante utilizando os sistemas NaClO (0,20 mol L⁻¹) e UV/H₂O₂ (0,05 mol L⁻¹) em função do tempo.

No trabalho de Gosetti e colaboradores¹²⁵, a degradação do Azul Brillante foi estudada em condições oxidantes obtidas pela adição de persulfato de potássio em diferentes razões molares persulfato/corante sob ação da luz natural. Devido à baixa volatilidade e a pequena estabilidade térmica deste corante, a cromatografia líquida em fase reversa associada à espectrometria de massas foi empregada para estudar a cinética de degradação e identificar alguns intermediários e produtos da reação. A identificação das espécies orgânicas presentes e o valor de COD (demanda química de oxigênio) obtido nestas condições evidenciaram que a completa descoloração do corante não correspondia à sua completa mineralização. O mecanismo de degradação do Azul Brillante passa pela formação de espécies coloridas azul escuras para em seguida formar espécies sem cor. Os resultados por ESI mostraram a formação de dois intermediários principais, de razões *m/z* 763 e 453, como mostra a Figura 3.12. A estrutura de *m/z* 763 corresponde a uma reação de adição eletrofílica, ocorrendo a hidroxilação de um anel aromático do composto. O intermediário de *m/z* 453 corresponde à perda de um grupo metil da cadeia, de dois radicais SO₂ dos grupos sulfatos e de um fragmento da molécula ligado ao grupo amino. Sugeriu-se que neste composto, o radical OH encontra-se ligado ao átomo de carbono central da molécula. A ausência do efeito de ressonância para esta estrutura está de acordo com a ausência de cor na região UV-vis. Até o momento, nenhuma informação sobre a toxicidade dos

produtos formados está disponível, apesar da formação posterior de aminas aromáticas ser uma possibilidade.

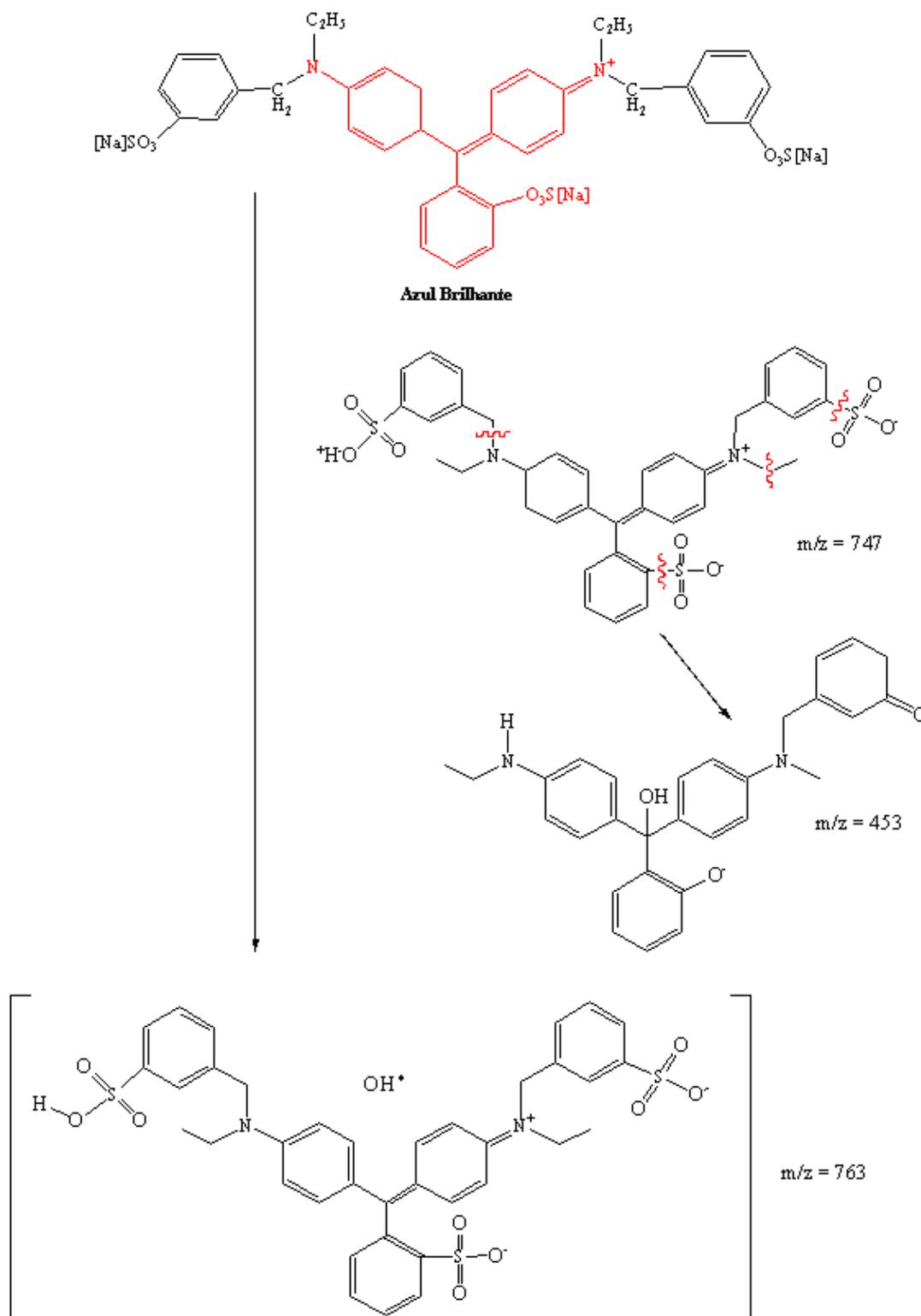


Figura 3.12 – Rota de degradação do Azul Brilhante na presença de persulfato de potássio.¹²⁵

3.3.4 Degradação do corante Eritrosina

Os sistemas oxidativos UV, H₂O₂, UV/H₂O₂, NaClO e O₃ foram utilizados na degradação da solução do corante Eritrosina, com concentração inicial de 30 mg L⁻¹. Utilizou-se diferentes concentrações de H₂O₂ e NaClO, a fim de se obter uma boa descoloração do corante no intervalo de 30 min.

A porcentagem de degradação do corante para cada processo utilizado é apresentada na Figura 3.13.

Pôde-se observar que este corante apresentou resistência aos processos de oxidação utilizados neste trabalho, com exceção da ozonólise, que alcançou 100% de remoção da cor num período de 20 minutos de reação com fluxo de 1,05 x 10⁻⁶ mols de ozônio min⁻¹.

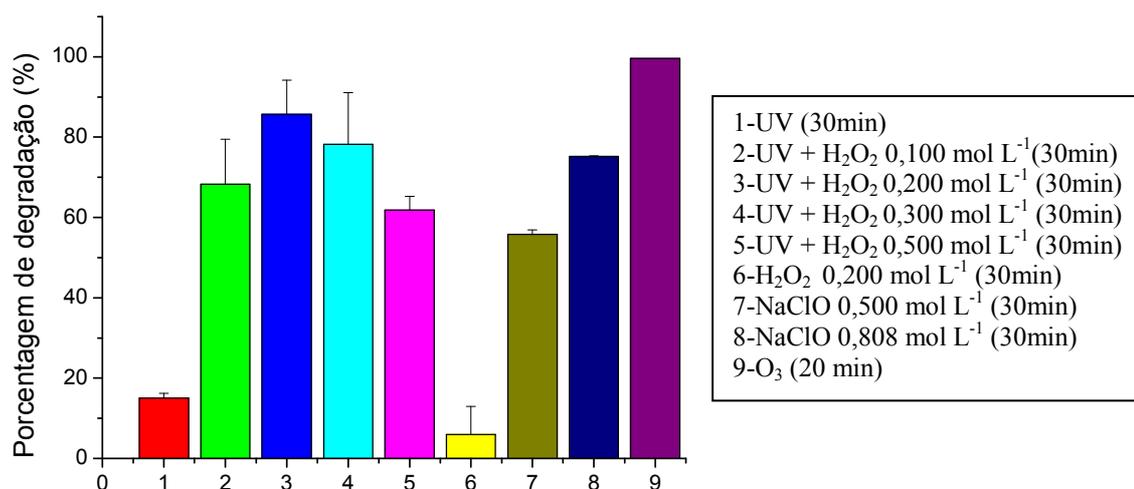


Figura 3.13 - Porcentagem de degradação da Eritrosina em diferentes processos de oxidação.

Verificou-se que os sistemas UV e H₂O₂ isolados degradaram uma pequena porcentagem deste corante. Também foi observada uma grande variação na taxa de degradação deste corante quando foi utilizado o processo UV/H₂O₂, com diferentes concentrações de H₂O₂. Das concentrações testadas, verificou-se que a maior porcentagem de descoloração ocorreu quando foi utilizado o processo UV/H₂O₂ (0,200 mol L⁻¹), correspondendo a 85% de remoção da cor da solução. Como pôde ser verificado, concentrações de H₂O₂ maiores que 0,200 mol L⁻¹ proporcionaram menor

taxa de degradação nos sistemas UV/H₂O₂ estudados. Provavelmente, para estes sistemas, o peróxido de hidrogênio foi utilizado em excesso. Como é conhecido, quando H₂O₂ é usado em excesso, radicais hidroxila reagem eficientemente com H₂O₂ e produzem HO₂⁻. Além disso, radicais hidroxila gerados em altas concentrações dimerizam para H₂O₂.¹³⁷ Consequentemente há uma concentração crítica de H₂O₂ para a remoção da Eritrosina no processo UV/H₂O₂. Nesta concentração favorável (neste caso UV/H₂O₂ 0,200 mol L⁻¹), a taxa de degradação foi maximizada. Resultados semelhantes foram encontrados por Daneshvar e colaboradores para o corante Amaranto.¹³⁷

Além disso, pôde-se constatar que o NaClO comercial, de concentração igual a 0,805 mol/L, conseguiu descolorir apenas 75% da cor da solução, mostrando ser um sistema inviável, devido à alta concentração utilizada e remoção parcial da cor.

À seguir é apresentada a foto que ilustra a degradação da Eritrosina pela ação de diferentes processos de oxidação (Figura 3.14).



Figura 3.14 – 1) Solução do corante Eritrosina 2) Solução do Eritrosina após 30 min de reação com NaClO 0,805 mol L⁻¹. 3) Solução da Eritrosina após 30 min de reação com UV/H₂O₂ 0,200 mol L⁻¹ 4) Solução da Eritrosina após 20 min de reação com O₃.

A degradação do corante Eritrosina em função do tempo foi pesquisada utilizando-se apenas o processo UV/H₂O₂ (0,200 mol L⁻¹). Observou-se que a degradação do corante mostrou-se mais lenta no início da reação e que houve uma pequena aceleração da taxa de degradação no intervalo entre 25 e 30 minutos, como pode ser verificado na Figura 3.15.

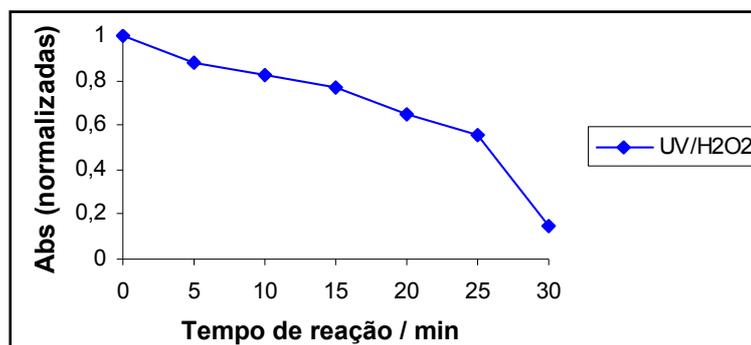


Figura 3.15 - Degradação da Eritrosina utilizando o sistema UV/H₂O₂ (0,200 mol L⁻¹) em função do tempo.

A degradação da Eritrosina sob ação de outros processos de oxidação também foi estudada. Zhang e colaboradores investigaram a degradação deste corante usando o sistema TiO₂/luz visível.¹²³ Neste caso, os autores observaram que os picos de absorção da Eritrosina no espectro decresceram com o aumento do tempo de irradiação. As bandas de absorção desaparecem depois de 2 horas de exposição à luz visível, entretanto, um novo pico com $\lambda_{\text{max}} = 215,5$ nm foi formado. Uma solução aquosa de Eritrosina também foi irradiada na ausência de TiO₂. Os resultados indicaram que a degradação do corante foi bem menor do que a obtida na presença de TiO₂. Em outro experimento, verificou-se que não ocorreu degradação do corante quando uma dispersão aquosa de Eritrosina/TiO₂ foi agitada sem exposição à luz. Nesse caso, como não houve absorção de luz pelo substrato orgânico ou pelo TiO₂, não ocorreu a injeção de uma carga elétrica para a banda de condução do semicondutor e, dessa forma, não houve a degradação do corante. A formação de CO₂ nas reações com e sem TiO₂ foi avaliada após 24 horas de irradiação. Observou-se a conversão de 28,1 e 8,0% da Eritrosina em CO₂ nas soluções com e sem TiO₂, respectivamente.

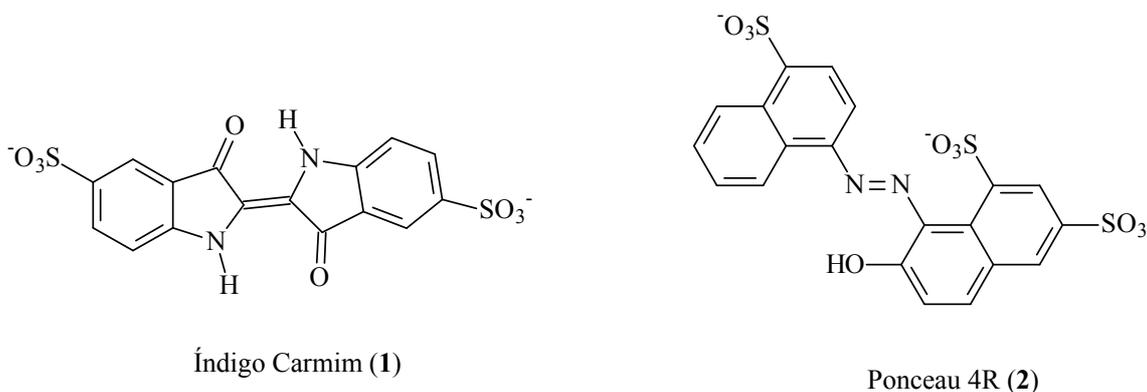
3.3.5 Análise de Carbono Orgânico Total

Foram realizadas análises de carbono orgânico total para as soluções dos corantes Ponceau 4R, Índigo Carmim, Azul Brillhante e Eritrosina submetidos aos processos oxidativos NaClO, O₃ e UV/H₂O₂ em suas melhores condições (remoção de cerca de 95% da cor das soluções dos corantes). No entanto, os resultados de TOC

evidenciaram que não houve perda de carbono orgânico das soluções, indicando que o processo de mineralização não ocorre e que provavelmente estes corantes se convertem em outras substâncias.

3.3.6 Análises por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (ESI-MS)

Como previamente mencionado para o caso do Thiametoxam, a técnica ESI-MS foi utilizada com o objetivo de se detectar possíveis produtos formados na oxidação dos corantes e, conseqüentemente, obter informações relacionadas ao mecanismo de degradação. Dois processos oxidativos foram avaliados (O_3 e $NaClO$) na degradação de dois corantes: Índigo Carmim e Ponceau 4R, cujas estruturas químicas (formas aniônicas) são mostradas no Esquema 3.1. Nas condições ESI, os ânions em solução aquosa (**1**, **2** e seus produtos de degradação) são transferidos diretamente para a fase gasosa (fonte de ionização) e, posteriormente, detectados pelo espectrômetro de massas. Nestas condições, não ocorre a fragmentação de tais espécies e, portanto, a distribuição dos íons observada nos espectros de massas ESI(-) refletem a composição dos ânions em solução.



Esquema 3.1 – Estrutura dos corantes Índigo Carmim e Ponceau 4R (formas aniônicas **1** e **2**, respectivamente).

3.3.5.1. – Índigo Carmim

3.3.5.1.1 – Tratamento com O_3

Como foi verificado, o tratamento com O₃ promoveu uma rápida degradação para este corante; após 10 minutos de borbulhamento de ozônio, a solução aquosa de Índigo Carmin apresentou uma completa descoloração. Após este tempo, uma alíquota foi retirada e analisada por espectrometria de massas com ionização electrospray no modo negativo, ESI(-)-MS. Espectros de fragmentação de íons precursores, ESI(-)-MS/MS, também foram obtidos para os íons de interesse com o intuito de se obter informação a respeito de suas estruturas químicas.

O ESI(-)-MS de uma solução aquosa de Índigo Carmim mostra a presença predominante do ânion **1** (forma aniônica do Índigo Carmim), de m/z 210 (Figura 3.16).

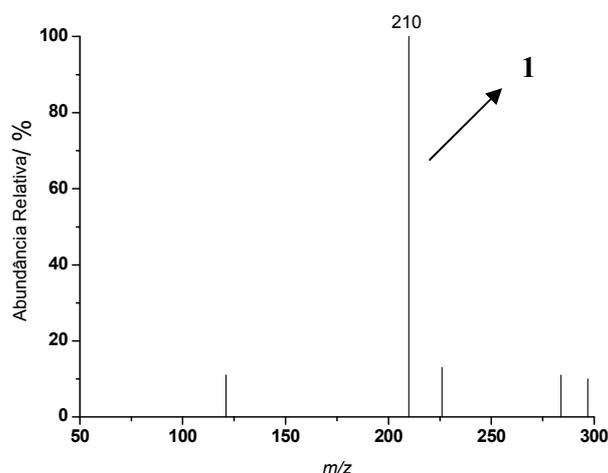


Figura 3.16 – ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante Índigo Carmim, onde se observa a presença predominante do ânion **1**.

A seleção por massas e fragmentação do ânion **1** (m/z 210) mostrou as presenças dos seguintes íons: m/z 356, 340, 276, 260, 236, 170, 156, 80. Note a formação de fragmentos com razões m/z maiores que a m/z do íon precursor: isso ocorre porque tais íons, diferentemente do íon precursor, possuem apenas uma carga negativa. Tal espectro é mostrado na Figura 3.17.

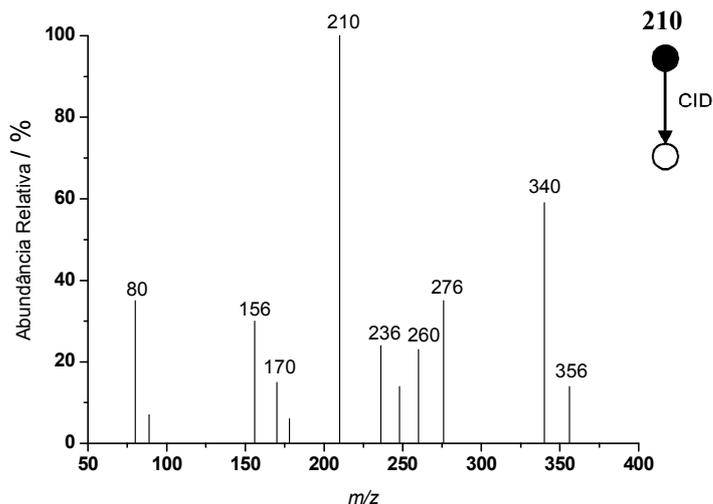


Figura 3.17 – ESI(-)-MS/MS para o ânion **1** de m/z 210.

Após 10 minutos de borbulhamento com ozônio detectou-se, no ESI(-)-MS, o surgimento de sinais de m/z 266, 244, 216, 171, 121.5, 107.5 (Figura 3.18).

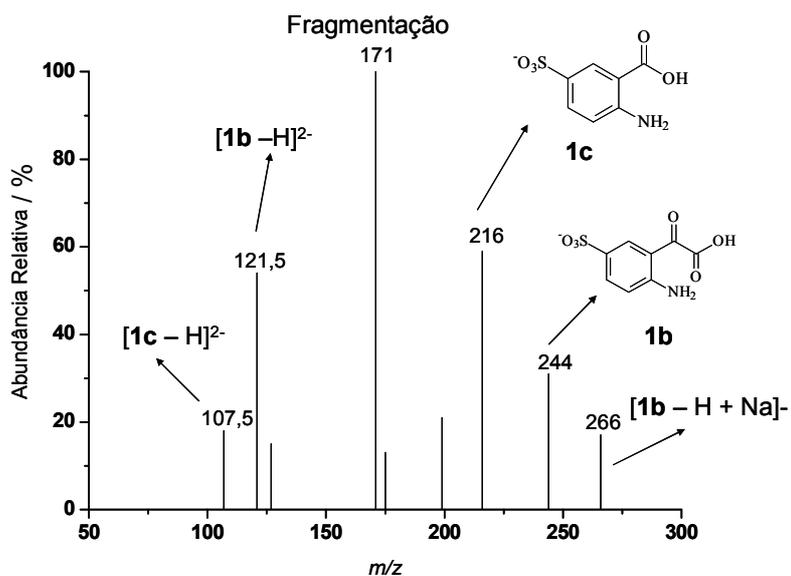
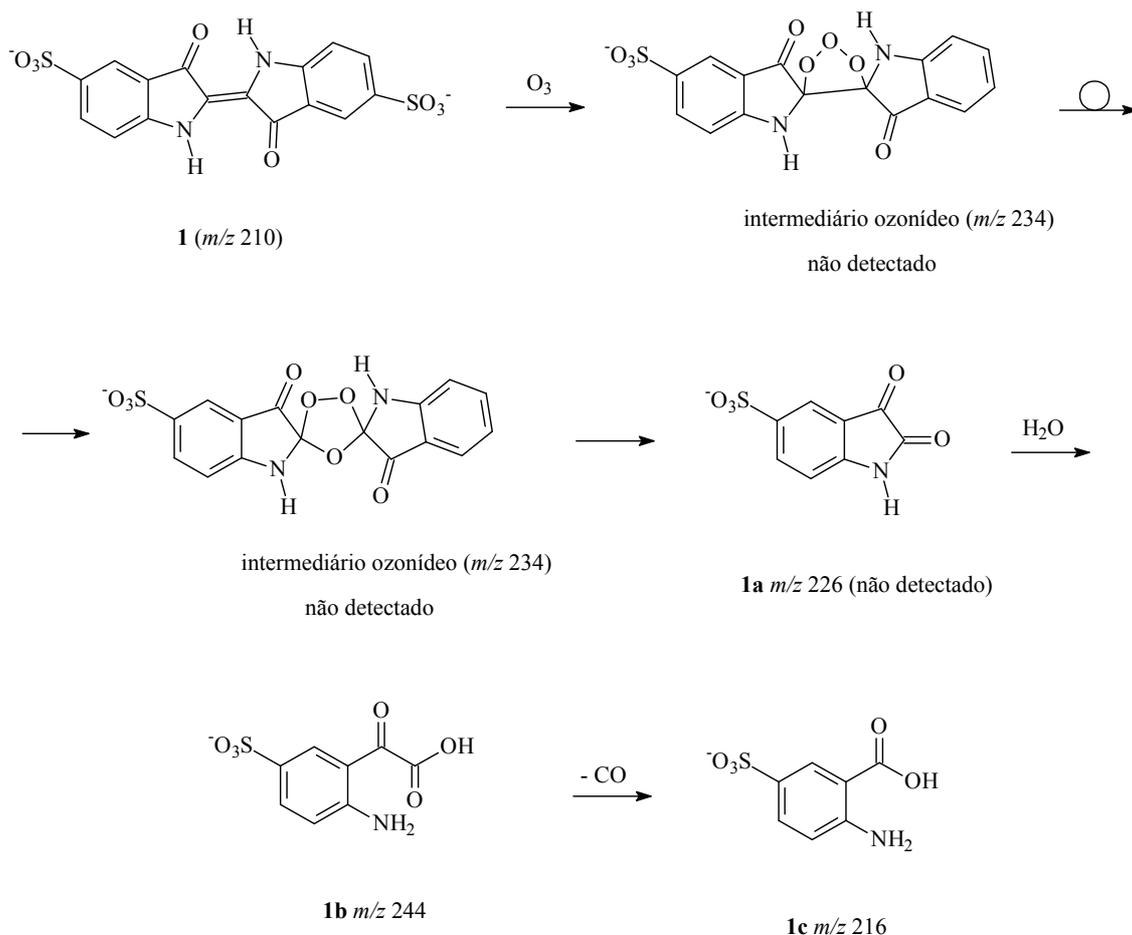


Figura 3.18 – ESI(-)-MS da solução aquosa de Índigo Carmim tratada com ozônio por 10 minutos.

Baseados nos resultados dos valores de m/z de tais íons, uma rota para a degradação do Índigo Carmim foi proposta, a qual é mostrada no Esquema 3.2. As fragmentações por CID (collision-induced dissociation) de tais íons corroboraram as estruturas propostas, como será posteriormente demonstrado.



Esquema 3.2- Rota proposta para a degradação do Índigo Carmim por O_3 em solução aquosa.

Esta rota proposta envolve, inicialmente, um ataque eletrofílico de uma molécula de ozônio sobre a dupla ligação carbono-carbono exocíclica de **1** gerando um intermediário ozonídeo instável (de m/z 234), o qual não foi detectado no ESI(-)-MS (Figura 3.18). A formação deste intermediário, onde o extenso sistema de elétrons π conjugados foi rompido, explica a rápida descoloração da solução de Índigo Carmim observada durante o tratamento com O_3 . A partir deste intermediário, propõe-se a formação do produto dicarbonilado **1a** de m/z 226, o qual também não foi detectado no ESI(-)-MS (Figura 3.18). Em seqüência, a ânion **1b** de m/z 244 é sugerido ser formado pelo ataque nucleofílico de uma molécula de água e consequente abertura do anel indólico de **1a**. Finalmente, a perda de CO de **1b** leva à formação do ânion **1c** de m/z 216.

Os ânions de m/z 266, 171, 121.5 e 107.5 também foram detectados na Figura 3.18, mas não correspondem a outros produtos. Os mesmos são derivados de **1b** ou **1c**

ou correspondem a um fragmento de um outro ânion precursor. Deste modo, o ânion de m/z 266 é formado pela substituição de H^+ por Na^+ em **1b**, i. e. $[1b - H + Na]^-$. O ânion de m/z 121.5 é devido a presença da espécie $[1b - H]^{2-}$ (com duas cargas negativas) formada pela perda de H^+ do grupamento ácido carboxílico de **1b**. Analogamente, o ânion de m/z 107.5 (contendo duas cargas negativas) corresponde a $[1c - H]^{2-}$, também formado pela perda de H^+ do grupamento ácido carboxílico de **1c**. Finalmente, o ânion de m/z 171 é formado a partir da fragmentação dos íons de m/z 266, 121,5 e 107,5, como será mostrado posteriormente neste documento.

Para a confirmação das estruturas propostas para os produtos de oxidação de **1**, obteve-se os espectros de fragmentação dos ânions de m/z 244 e m/z 216. A seleção por massas e fragmentação por CID (collision-induced dissociation) do ânion de m/z 244 (Figura 3.19) gerou uma série de íons produto, tais como: 200 (perda de CO_2), 172 (perda de $CO_2 + CO$), 136 (perda de $CO_2 + SO_2$), 120 (perda de $CO_2 + SO_3$), 92 (perda de $CO_2 + CO + SO_3$) e 80 ($\bullet SO_3^-$). O ESI(-)-MS/MS do ânion de m/z 216 (Figura 3.20) mostra a presença dos fragmentos de m/z 198 (perda de H_2O), 172 (perda de CO_2), 170 (perda de $CO_2 + H_2$ ou $HCOOH$), 136 (perda de SO_3) e 80 ($\bullet SO_3^-$). Note que as fragmentações observadas para os ânions de m/z 244 e m/z 216 estão plenamente consistentes com as estruturas **1b** e **1c** propostas para tais ânions, respectivamente.

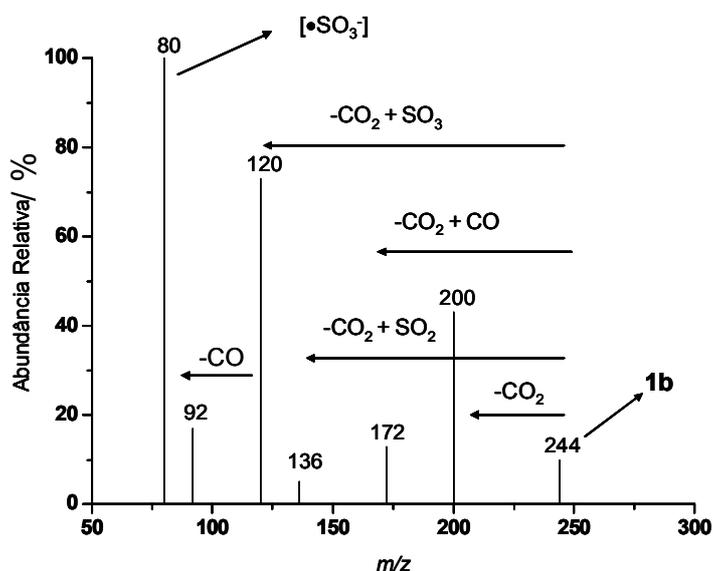


Figura 3.19 - ESI(-)-MS/MS para o ânion de m/z 244 cuja estrutura proposta (**1b**) é representada no Esquema 3.2.

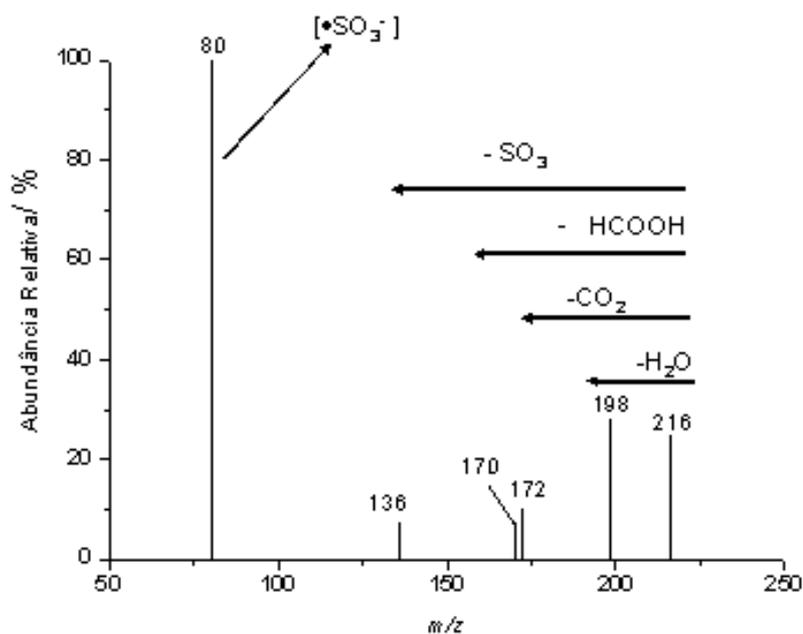


Figura 3.20 - ESI(-)-MS/MS para o ânion de m/z 216 cuja estrutura proposta (**1c**) é representada no Esquema 3.2.

As fragmentações dos ânions de m/z 266, 121,5 e 107,5 são mostradas nas Figuras 3.21, 3.22 e 3.23, respectivamente, onde se ilustra a estrutura proposta para o ânion de m/z 171. Note que a fragmentação dos ânions $[\mathbf{1b} - \text{H}]^{2-}$ (m/z 121,5) e $[\mathbf{1c} - \text{H}]^{2-}$ (m/z 107,5) gera, caracteristicamente, íons-produto com cargas unitárias e, conseqüentemente, com m/z maiores que os respectivos íons precursores.

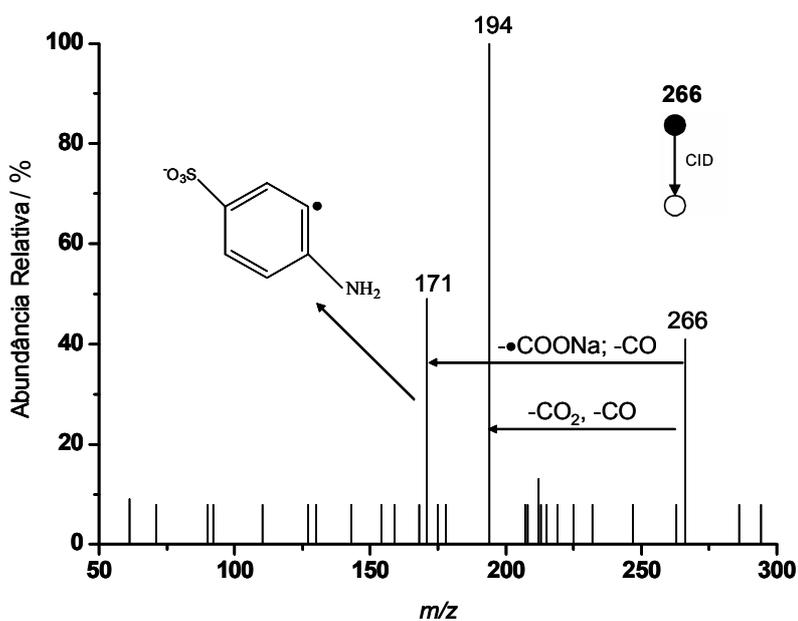


Figura 3.21 - ESI(-)-MS/MS para o ânion $[\mathbf{1b} - \text{H} + \text{Na}]^-$ de m/z 266.

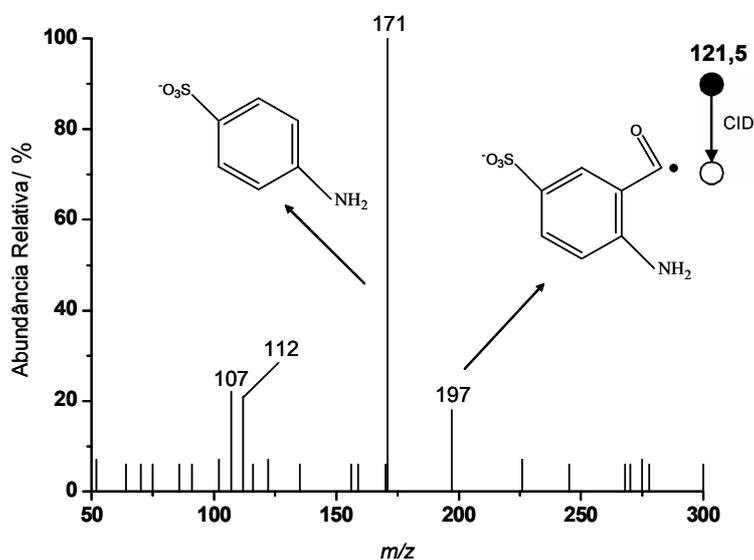


Figura 3.22 - ESI(-)-MS/MS para o ânion $[\mathbf{1b} - \text{H}]^{2-}$ de m/z 121.5.

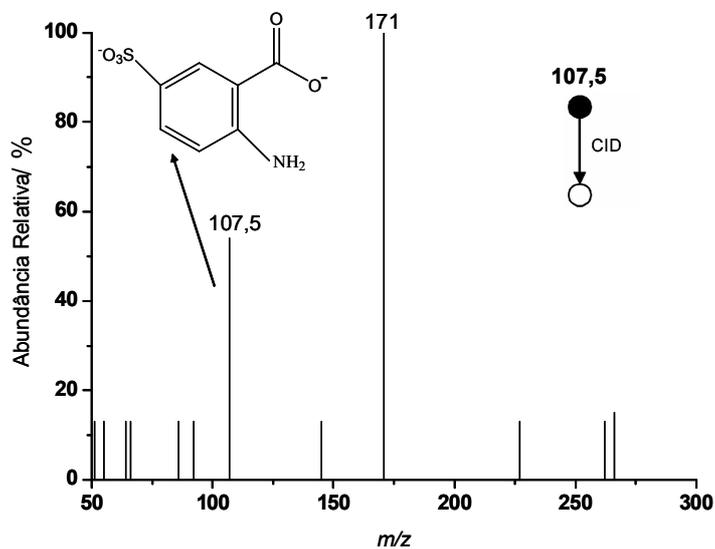


Figura 3.23 - ESI(-)-MS/MS para o ânion $[\mathbf{1c} - \text{H}]^{2-}$ de m/z 107.5.

3.3.5.1.2 – Tratamento com NaClO

O tratamento de uma solução aquosa de Índigo Carmim com NaClO promoveu sua rápida descoloração. Aliquotas foram recolhidas e analisadas por ESI(-)-MS.

Informações sobre as estruturas dos produtos formados neste processo foram obtidas através da fragmentação dos íons precursores.

Após 10 minutos de reação com NaClO detectou-se, no ESI(-)-MS, o surgimento de um sinal intenso em m/z 243 e outros menores em m/z 244, 242, 235, 228, 226 e 97 (Figura 3.24).

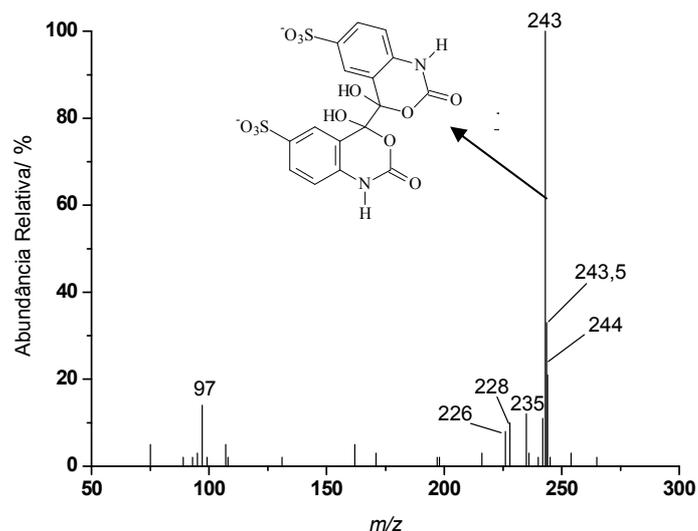


Figura 3.24 - ESI(-)-MS da solução aquosa de Índigo Carmim tratada com NaClO.

Note que nenhum dos ânions observados neste espectro possui o padrão isotópico característico de espécies mono ou policloradas. Deste modo, embora NaClO seja um conhecido agente clorinante, não há evidências da formação de produtos clorados sob estas condições reacionais. A seleção por massas e fragmentação do íon de m/z 243 produziu os íons-produto de m/z 242, 221, 199, 198, 172, 159 e 134 (Figura 3.25).

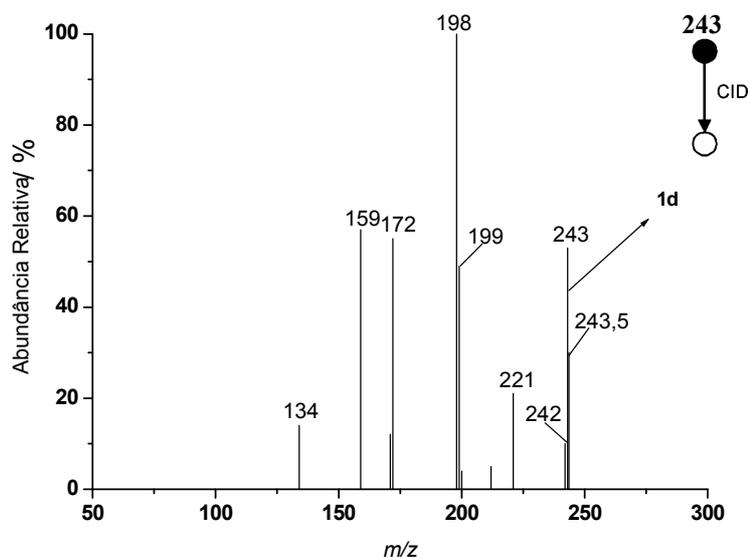
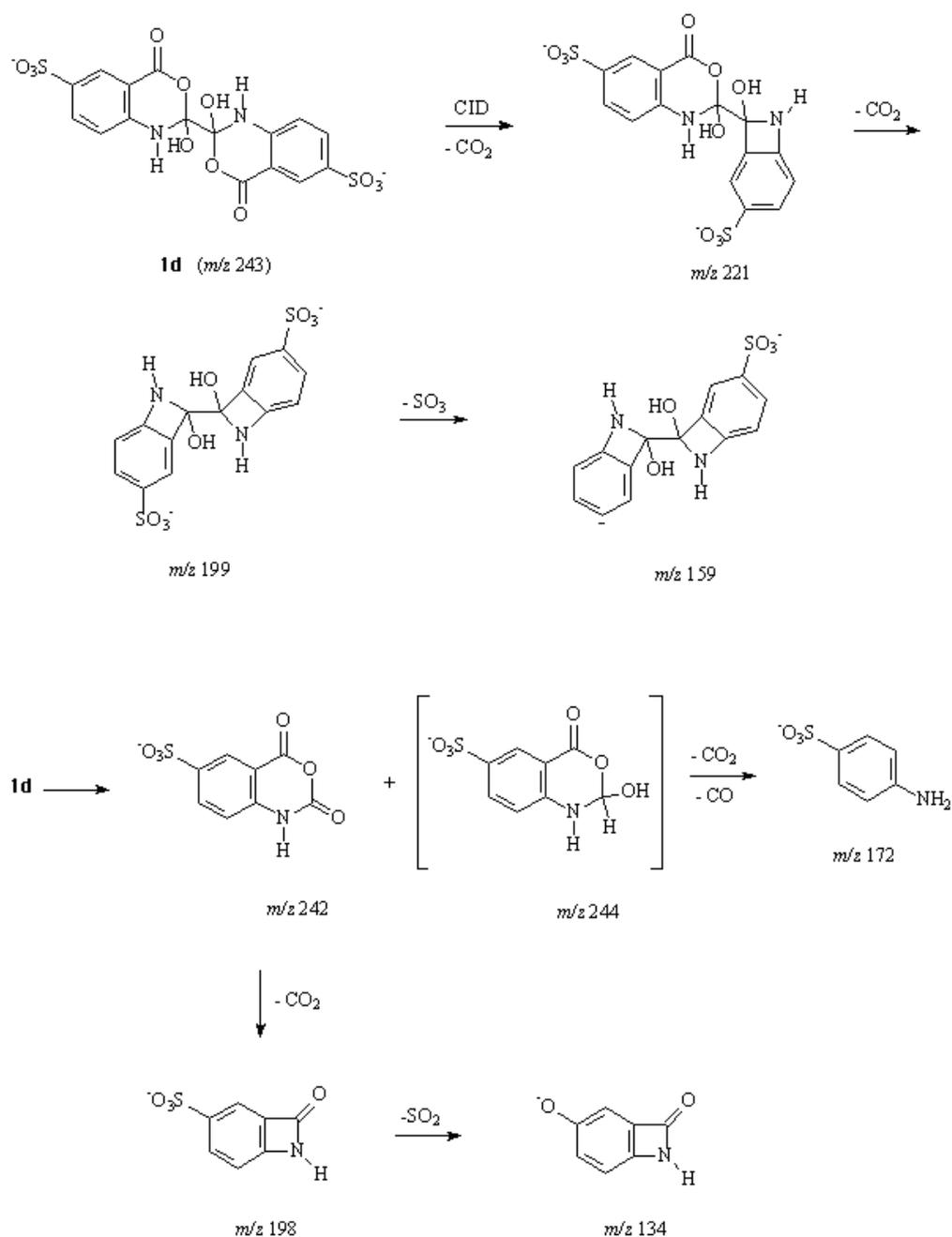


Figura 3.25 - ESI(-)-MS/MS para o ânion **1d** de m/z 243.

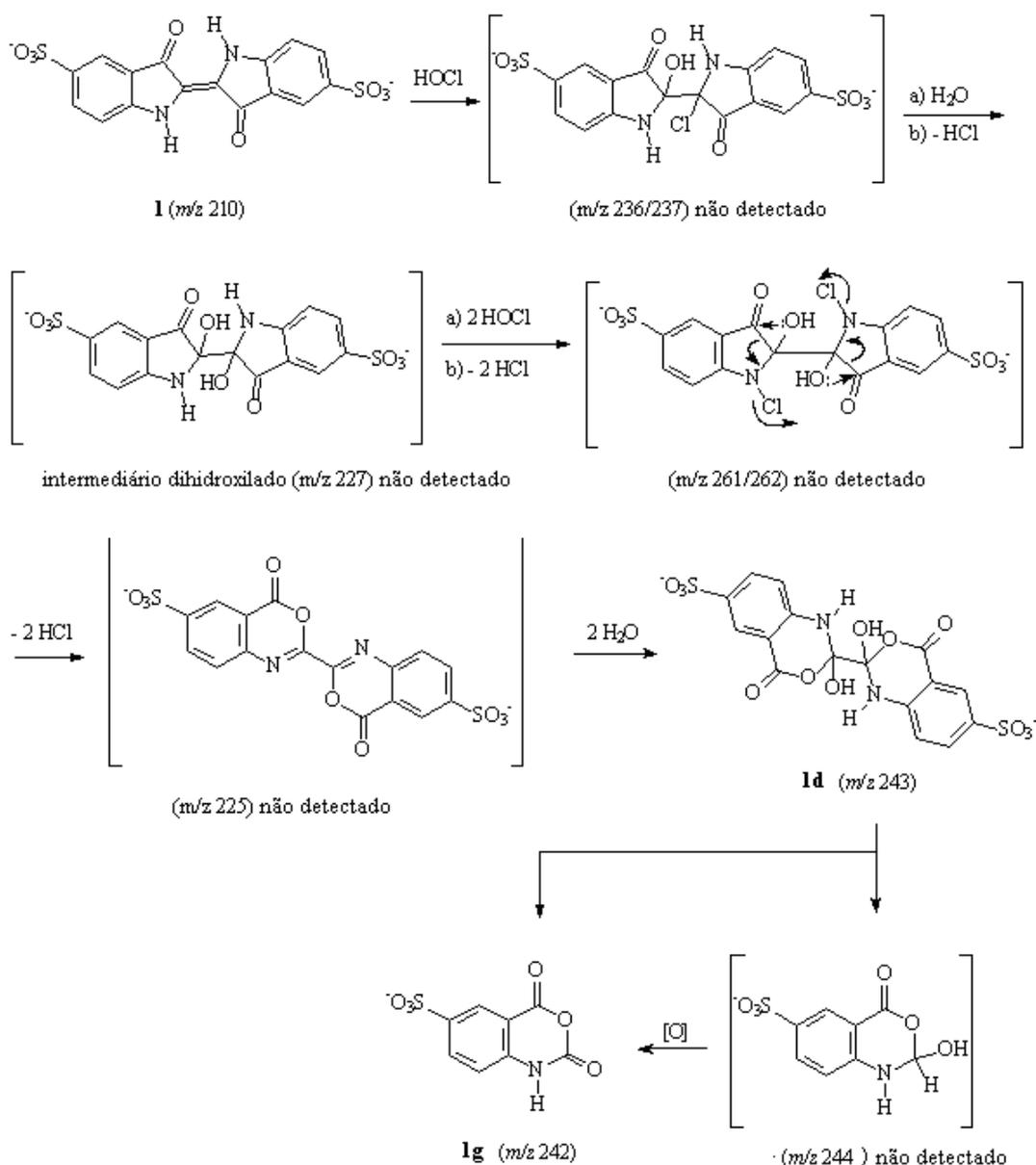
As informações obtidas nos dois espectros (Figuras 3.24 e 3.25), em conjunto com a reatividade característica tanto do Índigo Carmim quanto do NaClO, foram utilizadas para se sugerir uma estrutura para o ânion de m/z 243. A presença de um íon de m/z 243.5 no ESI(-)-MS (Figura 3.24) atesta que esta espécie possui duas cargas negativas. A diferença entre m/z 243 (o íon formado após a reação) e 210 (Índigo Carmim em sua forma aniônica) corresponde a 33 unidades. Isto significa que, neste produto, houve a incorporação de quatro átomos de oxigênio (64 Da) e dois átomos de hidrogênio (2 Da). Com base nestas informações, foi possível sugerir a estrutura **1d** para este íon, como representado no Esquema 3.3. Neste esquema também são representados os íons-produto formados a partir da fragmentação de **1d**. Note que as fragmentações observadas na Figura 3.25 são totalmente consistentes com a estrutura **1d** proposta.



Esquema 3.3 – Fragmentações sugeridas para o ânion **1d**.

Uma rota para a degradação do Índigo Carmim por NaClO é proposta no Esquema 3.4. A formação de **1d** é sugerida ocorrer via adição eletrofílica de HClO, que se encontra em equilíbrio com a base conjugada ^-OCl em solução aquosa, sobre a dupla ligação carbono-carbono exocíclica de **1** levando à formação de um intermediário clorado de m/z 236/237, o qual não foi detectado no ESI(-)-MS (Figura 3.24). A rápida descoloração da solução de Índigo Carmim na presença de NaClO está, provavelmente, relacionada com a formação deste intermediário, no qual a extensa conjugação dos

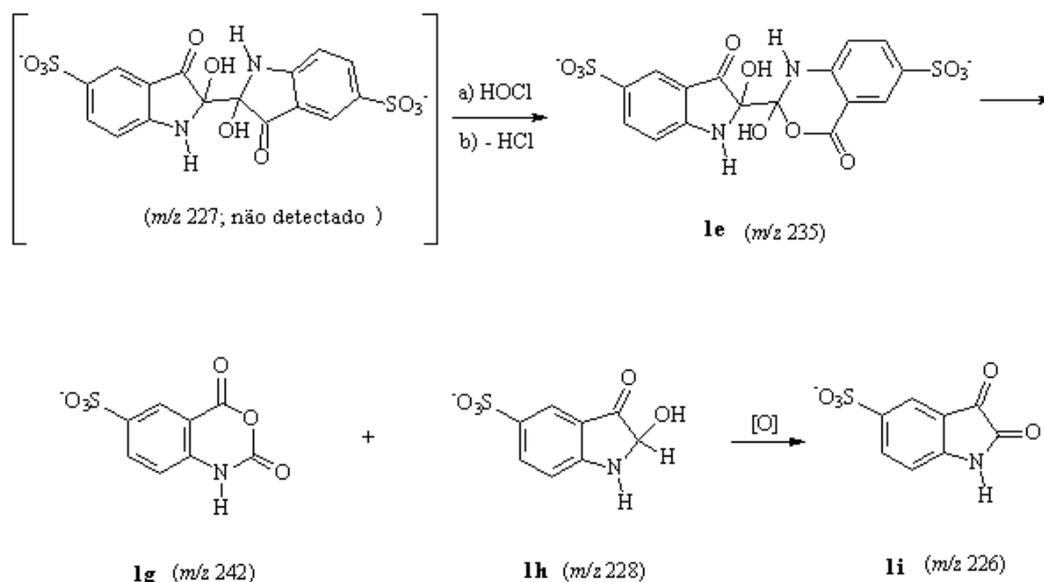
elétrons π foi rompida. Sequencialmente, ocorre a substituição de Cl^- por OH^- , gerando o intermediário dihidroxilado de m/z 227, o qual também não foi detectado no espectro. A conversão do intermediário dihidroxilado em **1d** envolve a cloração do anel indólico, gerando o intermediário instável de m/z 261/262 (não detectado). Simultâneos ataques nucleofílicos de grupos hidroxila em ambos os carbonos das carbonilas do ânion de m/z 261/262, causam a ruptura do anel indólico e consequente formação do anel expandido de seis membros e eliminação de duas moléculas de HCl , formando a espécie transiente de m/z 225, também não detectado no espectro. Finalmente, o ânion **1d** é formado via inserção de duas moléculas de H_2O na ligação $\text{C}=\text{N}$ da espécie m/z 225. Posteriormente ocorre a decomposição de **1d** via clivagem da ligação exocíclica $\text{C}-\text{C}$, formando o ânion **1g** de m/z 242 e o ânion de m/z 244. O ânion de m/z 244, não detectado no espectro, pode ser facilmente oxidado à espécie de m/z 242, especialmente na presença de um poderoso agente oxidante como NaClO .



Esquema 3.4 – Rota proposta para a degradação do Índigo Carmim por NaClO em solução aquosa.

Uma oxidação parcial do intermediário dihidroxilado, i. e. uma inserção de um átomo de oxigênio em um único anel indólico, explica a detecção do ânion **1e** de m/z 235. A fragmentação do íon de m/z 235 (Figura 3.26), para o qual a estrutura **1e** foi atribuída, gera os ânions **1g** (m/z 242) e **1h** (m/z 228), além do íon de m/z 198 (**1g** – CO_2). A formação do ânion **1i** pode ser facilmente explicada pela subsequente oxidação de **1h**. Note também, que a estrutura proposta (**1e**) está consistente com a fragmentação apresentada pelo íon de m/z 235 corroborando, desta forma, a rota de degradação indicada no Esquema 3.4.

Finalmente, o ânion de m/z 97, correspondente a HSO_4^- , é supostamente formado a partir de um ataque eletrofílico de radicais hidroxila sobre o átomo de enxofre do grupo SO_3 (de **1d** ou outro produto) seguido pela quebra homolítica da ligação C-S.



Esquema 3.5 – Rota proposta para a formação de **1e** de m/z 235 e subsequente decomposição nos ânions **1g**, **1h** e **1i**.

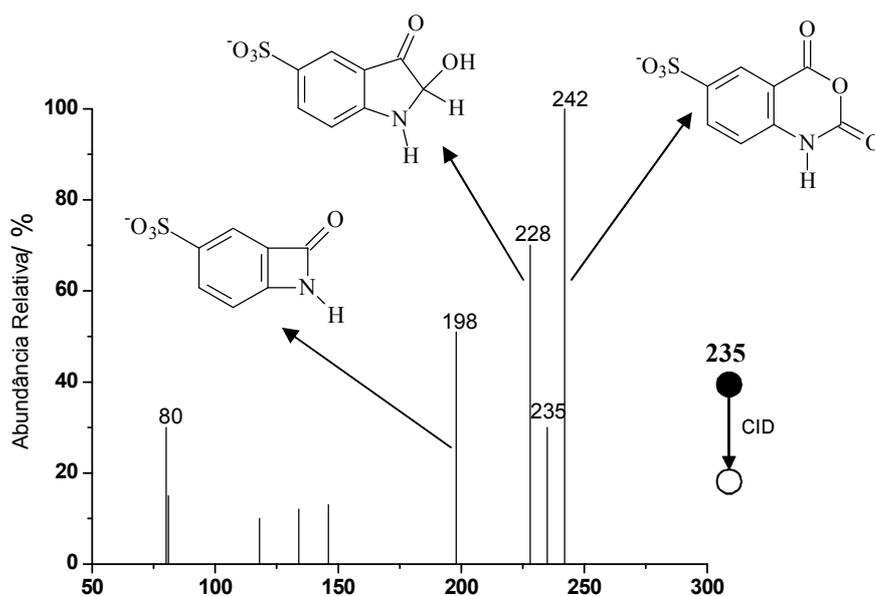


Figura 3.26 –ESI(-)-MS/MS para o ânion **1e** de m/z 235.

3.3.5.2 – Ponceau 4R

3.3.5.2.1 – Tratamento com O_3

Como anteriormente verificado, o tratamento com O₃ promoveu uma descoloração intensa da solução aquosa do corante Ponceau 4R, indicando sua rápida degradação. A análise por ESI(-)-MS de uma solução aquosa deste corante é mostrada na Figura 3.27. Nesta Figura observa-se a presença predominante do íon **2** de *m/z* 268, correspondente à molécula do corante com duas cargas negativas (um dos grupos sulfonato está ligado a um próton). A seleção por massas e fragmentação de **2** levou à formação de dois ânions distônicos de *m/z* 206 e 302, através da perda de uma molécula de N₂, como representado no Esquema 3.5.

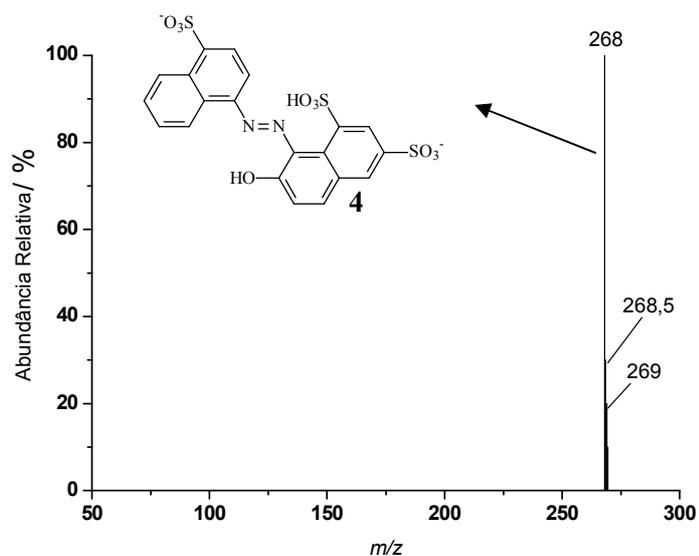


Figura 3.27 – ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante Ponceau 4R, onde se observa a presença predominante do ânion **2**.

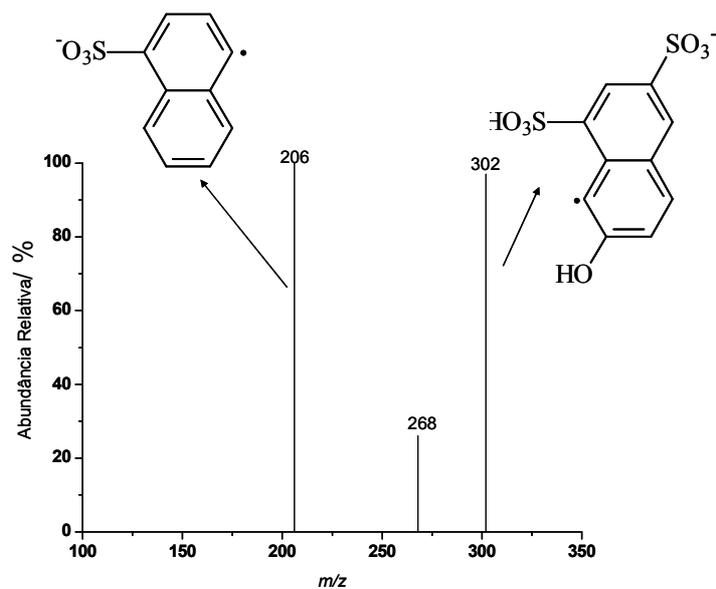
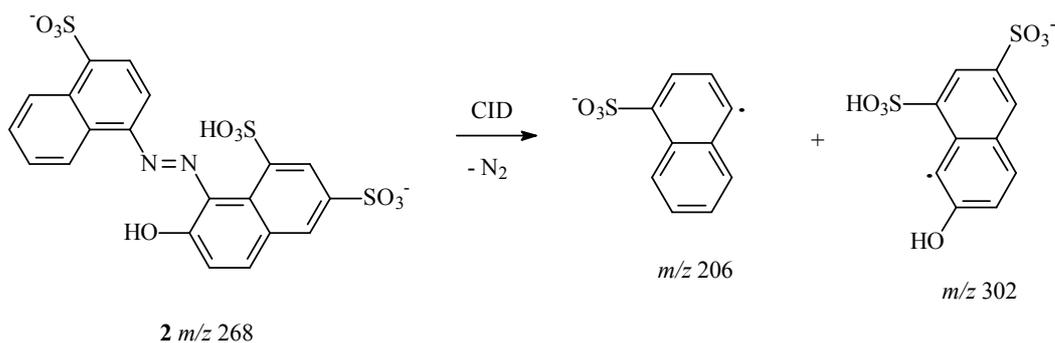
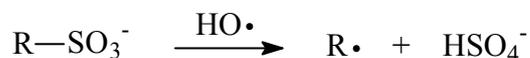


Figura 3.28 - ESI(-)-MS/MS para o ânion **2** de m/z 268.



Esquema 3.6 - Fragmentações sugeridas para o ânion **2**.

Uma alíquota da mistura reacional foi retirada e analisada por ESI(-)-MS e o resultado é mostrado nas Figuras 3.29a e 3.29b. Observa-se, neste espectro, a presença de íons de m/z 195, 176, 167, 154, 153, 146 e, principalmente, 97. Como verificado anteriormente, o ânion de m/z 97 está relacionado à presença da espécie HSO_4^- em solução a qual, por sua vez, é produzida a partir da desulfonilação das moléculas do corante e/ou seus produtos. Tal processo é, provavelmente, induzido pelos radicais hidroxila, espécies altamente reativas geradas *in situ* nestas condições.



Analogamente, o ânion de m/z 195 corresponde ao dímero de próton do ânion HSO_4^- , i. e. $[\text{2HSO}_4 + \text{H}]^-$, como confirmado pela análise de seu ESI(-)-MS/MS (Figura 3.30), no qual se verifica a presença única do ânion HSO_4^- de m/z 97.

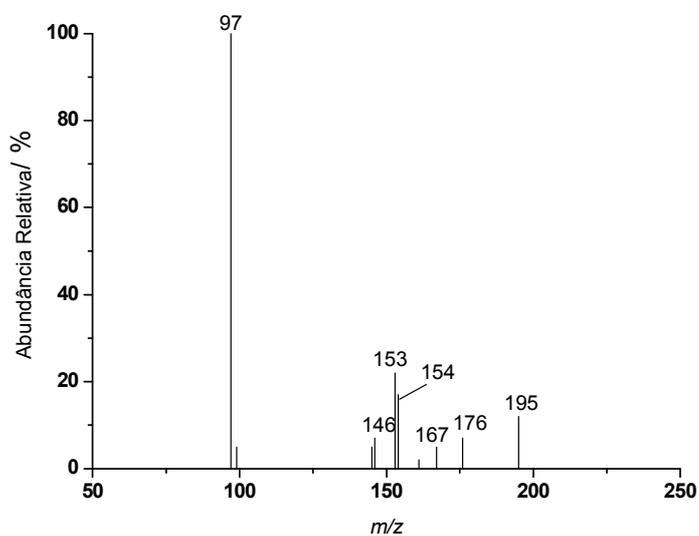


Figura 3.29a - ESI(-)-MS da solução aquosa de Ponceau 4R tratada com ozônio por 10 minutos.

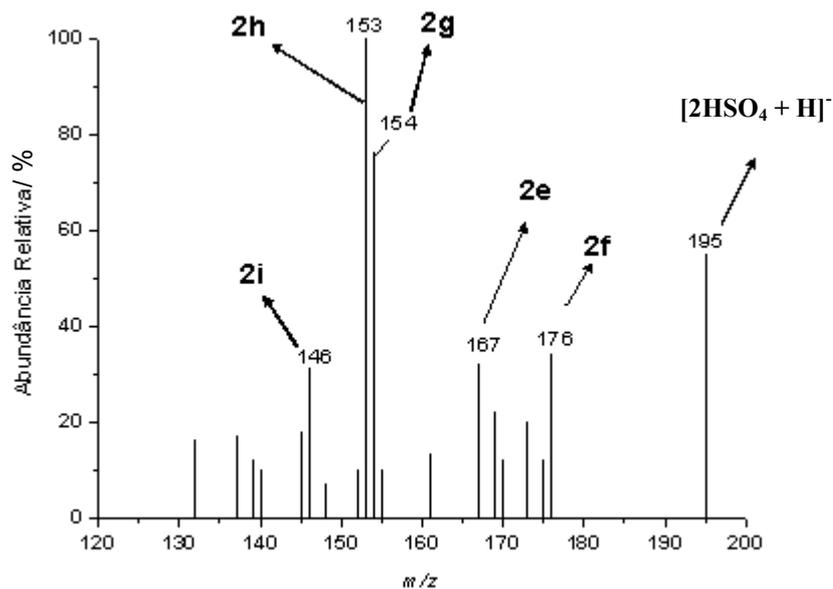


Figura 3.29b – Visão ampliada do ESI(-)-MS da solução aquosa de Ponceau 4R tratada com ozônio por 10 minutos (m/z de 120 a 200).

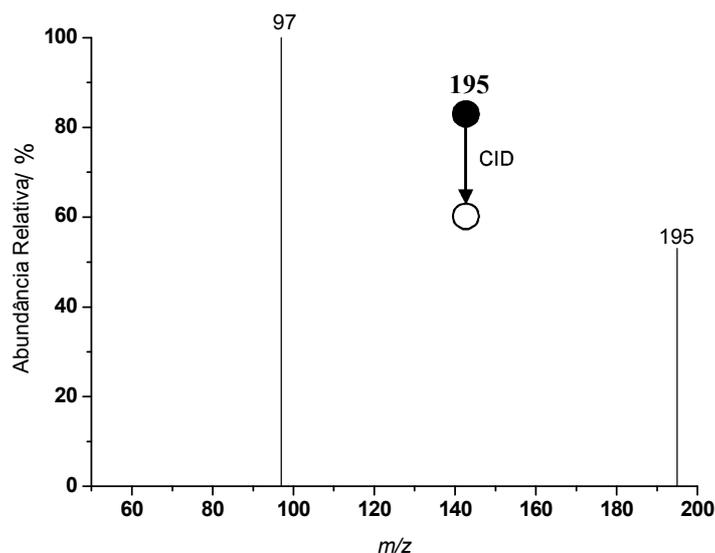
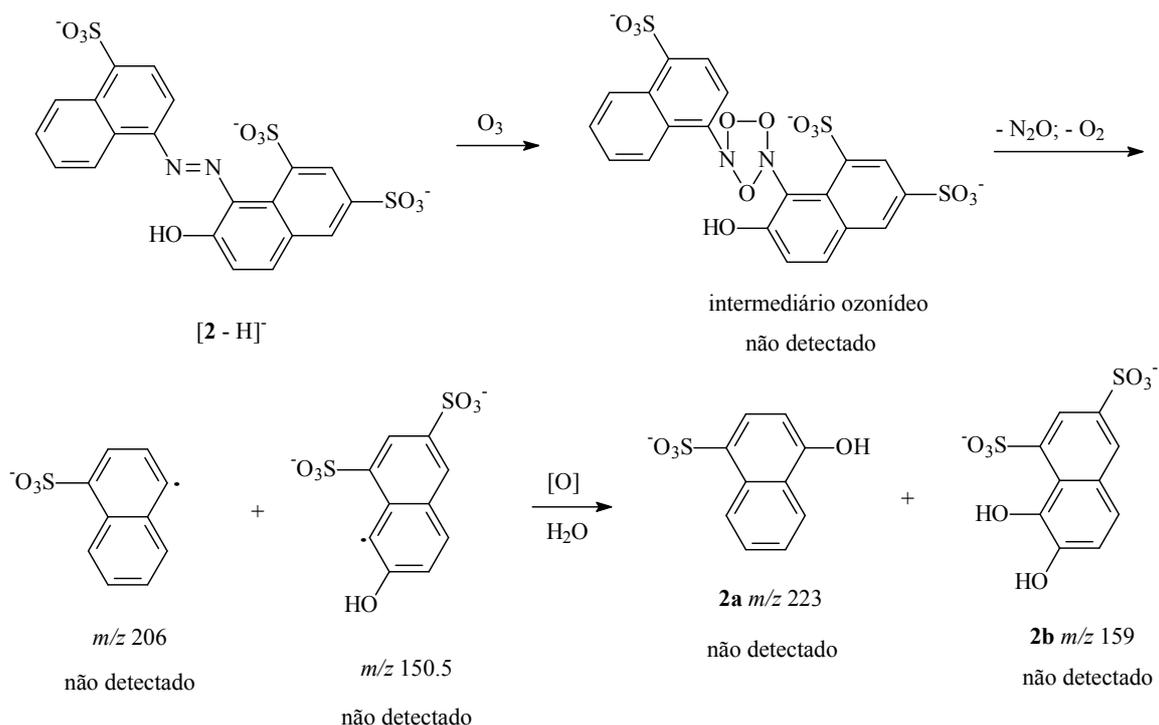


Figura 3.30 - ESI(-)-MS/MS para o ânion $[2\text{HSO}_4 + \text{H}]^-$ de m/z 195.

Para explicar o surgimento dos demais ânions no ESI(-)-MS (Figuras 3.29a e 3.29b) propôs-se, como etapa inicial, um ataque de uma molécula de ozônio sobre a ligação N=N com a conseqüente formação de um intermediário ozonídeo o qual, devido sua alta instabilidade, rapidamente se decompõe para gerar os ânions distônicos de m/z 206 e 302 (não detectados na mistura reacional). Com a quebra da ligação dupla N=N, a conjugação dos elétrons π pelo sistema é interrompida e a solução rapidamente perde sua coloração inicial. O sítio radicalar de ambas espécies pode ser facilmente oxidado nestas condições e, em seguida hidroxilado, para gerar os produtos **2a** (m/z 223) e **2b** (m/z 319) (Esquema 3.6).



Esquema 3.7 – Decomposição do intermediário ozonídeo supostamente formado na reação do corante Ponceau 4R com ozônio.

A presença de dois substituintes OH vicinais no anel aromático de **2b** permite uma rápida oxidação para gerar a quinona **2d** de m/z 158. A partir de processos como hidroxilações, oxidações e descarbonilações, as estruturas **2e** (m/z 167), **2f** (m/z 176), **2g** (m/z 154), **2h** (m/z 153) e **2i** (m/z 146) foram propostas, como mostrado no Esquema 3.7.

As estruturas propostas para tais ânions estão condizentes com os respectivos ESI(-)-MS/MS. Assim, a seleção por massas e fragmentação do ânion de m/z 176 (**2f**) produziu o íon-produto de m/z 154 por meio da perda de uma molécula de CO_2 . No ESI(-)-MS/MS do ânion de m/z 153 (**2h**) (Figura 3.31) observa-se a presença dos seguintes fragmentos: m/z 131 (perda de CO_2), 117 (perda de $CO_2 + C_2H_4$) e 99 (perda de $CO_2 + SO_2$).

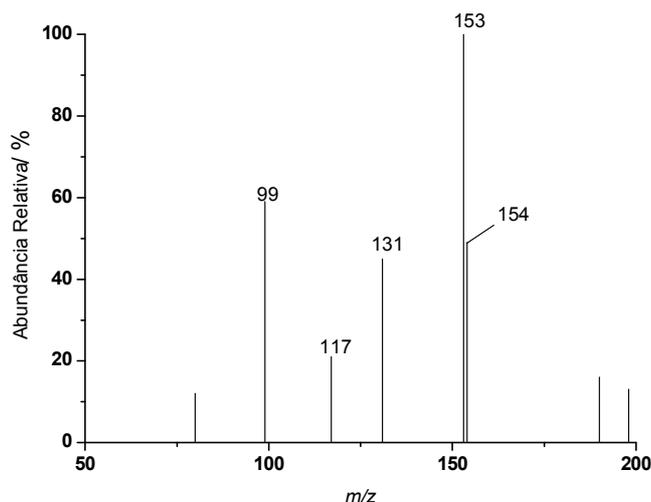
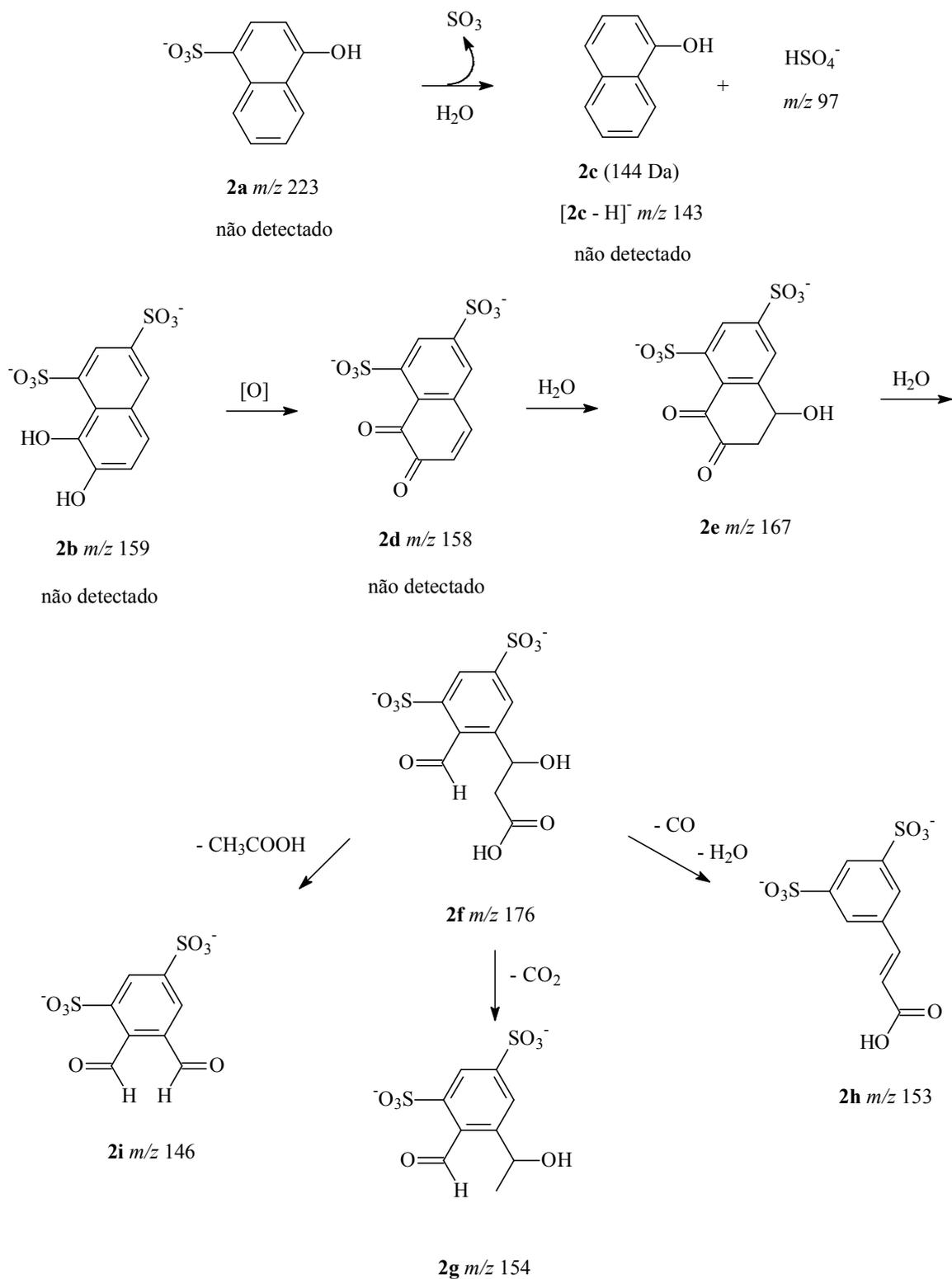


Figura 3.31 - ESI(-)-MS/MS para o ânion de m/z 153 (**2h**).

Curiosamente, não se conseguiu identificar produtos formados a partir de **2a**. Neste caso, supõe-se que, devido à ausência de grupos OH suscetíveis à oxidações subseqüentes, a desulfonilação torna-se predominante e os produtos provenientes deste processo, por gerarem os respectivos ânions em baixas concentrações, não puderam ser detectados. Veja, por exemplo, a proposta de formação do produto fenólico **2c** (m/z 143) a partir da desulfonilação do precursor **2a**.

Deve-se dizer, também, que outras estruturas podem ser propostas para tais produtos, além daquelas descritas no Esquema 3.7, a partir de rotas alternativas. Outros ânions detectados no ESI(-)-MS (Figuras 3.29a e 3.29b), embora numa menor intensidade relativa, são também prováveis produtos deste processo, indicando que a degradação deste corante por ozônio gera uma infinidade de substâncias em solução aquosa.



Esquema 3.8 – Possíveis produtos formados na degradação do corante Ponceau 4R por ozônio a partir dos ânions **2a** e **2b**.

3.3.5.2.2 – Tratamento com NaClO

O tratamento de uma solução aquosa do corante Ponceau 4R com NaClO promoveu sua descoloração de forma rápida e intensa. Uma alíquota da mistura reacional foi retirada e analisada por ESI(-)-MS e o resultado é mostrado nas Figuras 3.32a e 3.32b. Observa-se, neste espectro, a presença de íons de m/z 241/243, 179, 165, 161, 97 (HSO_4^-) e 83/ 85. Os ânions de m/z 83/ 85 referem-se, provavelmente, à espécie ClSO^- a qual, por sua vez, é sugerida ser formada a partir da interação entre radicais $\text{Cl}\cdot$ (formados *in situ* nestas condições) e os grupos SO_3 ligados aos anéis aromáticos do corante e/ ou seus produtos de degradação. Tal proposta será confirmada ou rejeitada pela análise do ESI(-)-MS/MS do ânion de m/z 83, o qual não foi obtido até o presente momento.

A proposta para a degradação deste corante azo envolve, como etapa inicial, a formação de um intermediário dihidroxilado (Esquema 3.8) a partir da reação de radicais hidroxila (gerados *in situ* nestas condições) com o grupamento azo do corante. A possível formação deste intermediário, com a conseqüente quebra da ligação $\text{N}=\text{N}$, explica a descoloração da solução observada. Com a liberação de duas moléculas de NO e uma molécula de H_2 , ocorre a formação dos ânions distônicos de m/z 206 e 150.5, os quais rapidamente participam de reações subseqüentes. De fato, no ESI(-)-MS da mistura reacional (Figuras 3.32a e 3.32b) observa-se ânions de m/z 241/ 243 claramente indicando a formação do produto **2l** através do acoplamento do radical de m/z 206 com $\text{Cl}\cdot$. Curiosamente, não se observou produtos monoclorados análogos (m/z 168/ 169) proveniente do radical de m/z 150.5. A estrutura para os ânions de m/z 161 (**2k**) e 165 ($[\mathbf{2j} - \text{H}]^-$) foram sugeridas com base nos respectivos ESI(-)-MS/MS. Desta forma, a fragmentação do ânion de m/z 165 gerou os seguintes íons-produto: 121 (perda de CO_2) e 77 (perda de duas moléculas de CO_2). O ESI(-)-MS/MS do ânion de m/z 161 (Figura 3.33) apresentou fragmentos com m/z maiores do que o íon precursor (m/z 250, 198, 170) indicando que o mesmo possui duas cargas negativas. A interpretação completa para a fragmentação do ânion **2k** encontra-se descrita no Esquema 3.9. Deve-se ressaltar ainda que: (a) outras estruturas isoméricas também podem ser atribuídas a tais ânions; (b) tais produtos (**2j** e **2k**) são formados a partir de uma extensa degradação da molécula do corante induzida por NaClO, um poderoso agente oxidante.

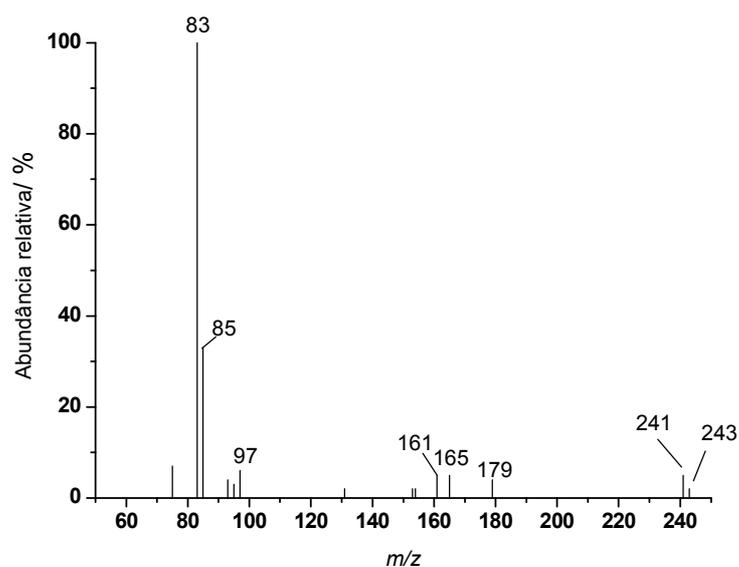


Figura 3.32a - ESI(-)-MS da solução aquosa de Ponceau 4R tratada com NaClO.

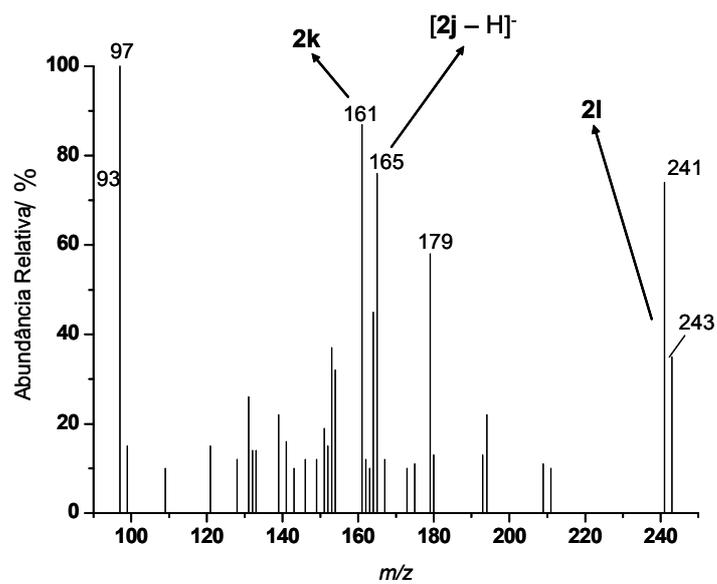


Figura 3.32b – Visão ampliada do ESI(-)-MS da solução aquosa de Ponceau 4R tratada com NaClO (m/z de 90 a 250).

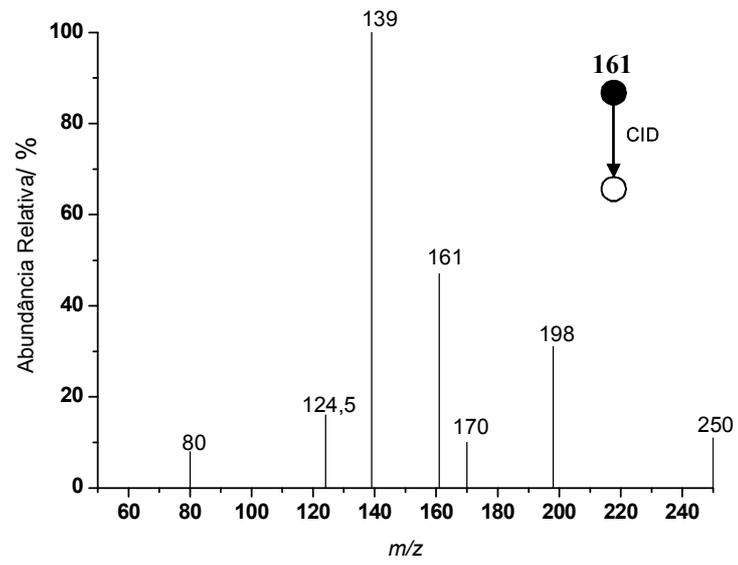
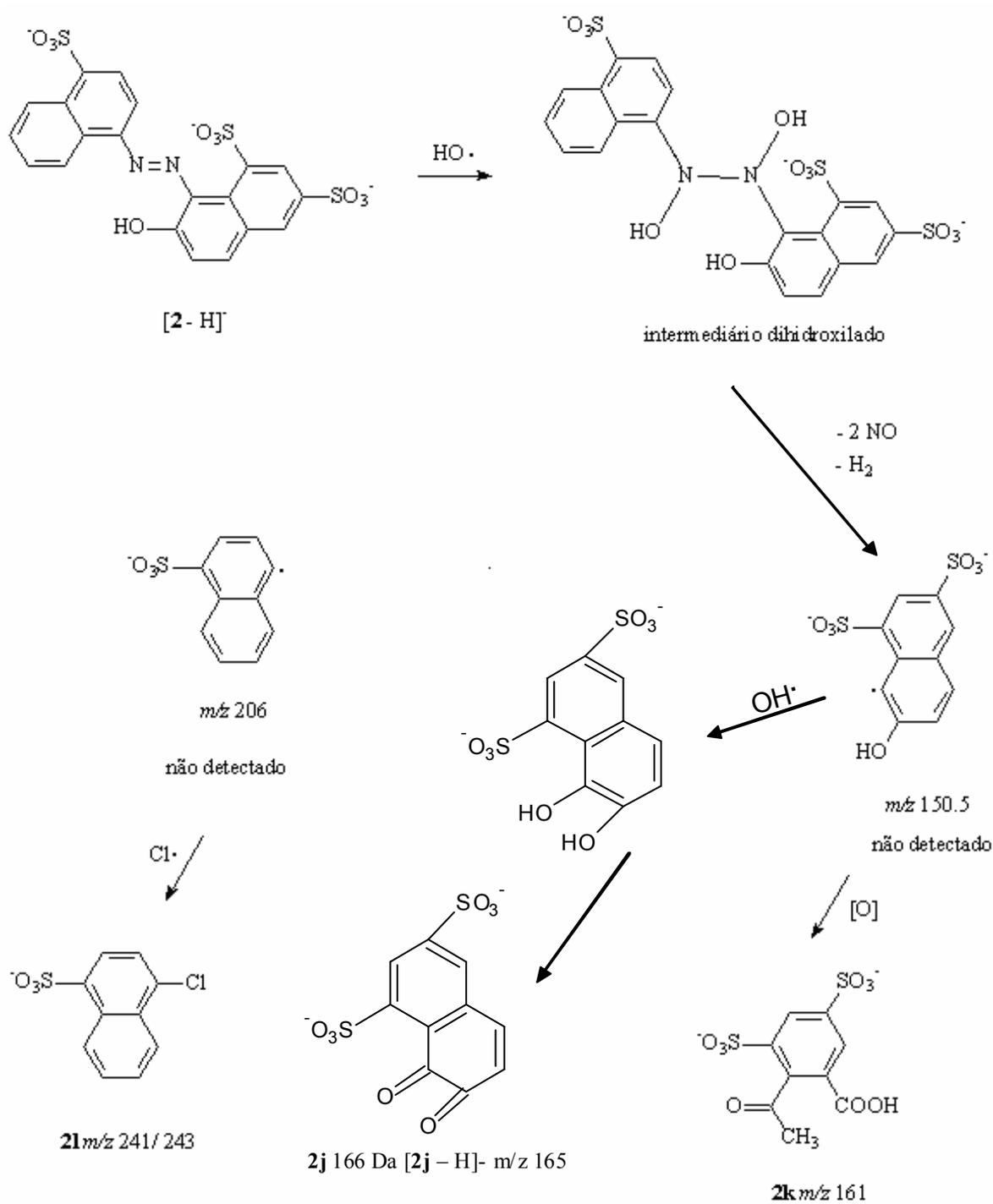
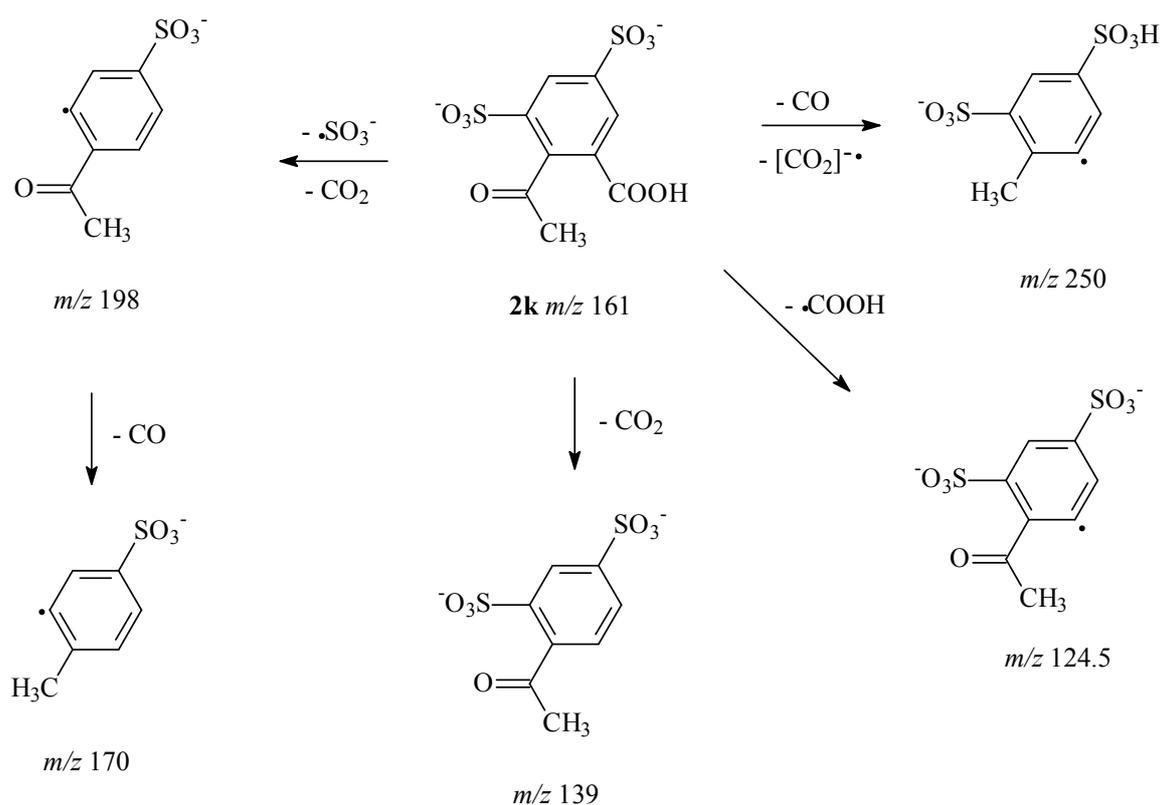


Figura 3.33- ESI(-)-MS/MS para o ânion de m/z 161 (**2k**).



Esquema 3.9 – Possíveis produtos formados na degradação do corante Ponceau 4R por NaClO em solução aquosa..



Esquema 3.10 - Fragmentações sugeridas para o ânion **2k**.

3.3.5.3 – Demais corantes azo: Amaranto, Amarelo Crepúsculo, Tartrazina, Vermelho 40.

A degradação dos demais corantes azo (Amaranto, Tartrazina, Amarelo Crepúsculo e Vermelho 40) por ozônio e hipoclorito de sódio em solução aquosa foi igualmente monitorada por ESI(-)-MS e os produtos analisados por ESI(-)-MS/MS. Resultados similares aos descritos para o corante Ponceau 4R foram obtidos, ou seja, houve a formação de produtos provenientes de desulfonilações e oxidações extensivas dos anéis aromáticos. Não se detectou, em nenhum caso, a presença de aminas ou nitrosoaminas, compostos potencialmente carcinogênicos que poderiam ser formados em tais circunstâncias.

A degradação dos corantes Azul Brillhante e Eritrosina, pertencentes às classes dos trifenilmetanos e xantenos, respectivamente, será posteriormente melhor estudada.

3.3.6- Teste de ecotoxicidade

Uma elevada quantidade de resíduos de corantes provenientes da indústria alimentícia e do esgoto doméstico é lançada diariamente para o meio ambiente. Para se avaliar o potencial toxicológico dessas substâncias à pequenos organismos aquáticos, bio-ensaios com *Artemia salina* foram realizados.

Os corantes permitidos pela legislação brasileira para utilização em alimentos pertencem a quatro grandes classes: corantes azo, trifenilmetanos, indigóides, e corantes xantenos. Como representantes dessas classes, os testes de ecotoxicidade foram efetuados com os corantes Vermelho 40, Azul Brillhante, Índigo Carmim e Eritrosina, respectivamente. Os bio-ensaios também foram realizados com os produtos de degradação dos corantes submetidos à ozonólise. Este processo de oxidação foi escolhido por não apresentar efeito residual após o término da reação.

Os resultados obtidos para os quatro corantes escolhidos são apresentados na Tabela 3.3.

A partir dos dados obtidos, verificou-se que os corantes Vermelho 40, Azul Brillhante, Índigo Carmim e Eritrosina e seus produtos de degradação não apresentaram toxicidade à *Artemia salina* nas concentrações em que foram utilizados. Como estes corantes apresentam estruturas próximas às dos corantes das classes a que pertencem, pode-se extrapolar estes resultados e inferir que todos os corantes que pertencem aos grupos azo, trifenilmetano, indigóide e xanteno provavelmente não devem apresentar toxicidade a este microcrustáceo, quando utilizados em concentrações semelhantes às que foram empregadas neste trabalho.

Tabela 3.3- Resultados dos testes de ecotoxicidade de corantes usados na indústria alimentícia em *Artemia salina*.

Padrões analíticos dos corantes e soluções de corantes oxidadas	Diluições dos corantes e nº de <i>Artemias</i> mortas (experimento feito em triplicata)								
	50%	50%	50%	25%	25%	25%	10%	10%	10%
Vermelho 40 (concentração inicial de 120 mg L ⁻¹)	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Vermelho 40 submetido à ozonólise (120 mg L ⁻¹)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Azul Brilhante (concentração inicial de 60 mg L ⁻¹)	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Azul Brilhante submetido à ozonólise (60 mg L ⁻¹)	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Índigo Carmim (concentração inicial de 160 mg/L)	1	1	0	0	0	0	0	0	0
Índigo Carmim submetido à ozonólise (160 mg L ⁻¹)	1	0	0	0	2	0	0	0	0
Eritrosina (concentração inicial de 120 mg L ⁻¹)	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Eritrosina submetido à ozonólise (120mg L ⁻¹)	1	0	0	0	2	0	0	0	0

3.4 Conclusões

Alguns dos processos oxidativos avançados (POAs) estudados neste trabalho foram eficientes na remoção da cor dos corantes utilizados na indústria alimentícia.

A técnica ESI-MS mostrou ser bastante útil no monitoramento da degradação dos corantes Índigo Carmim e Ponceau 4R por ozônio e hipoclorito de sódio em solução aquosa. Vários produtos e intermediários foram detectados e tais resultados foram úteis para a compreensão dos mecanismos de oxidação. Muitos dos intermediários caracterizados são espécies instáveis e não poderiam ser detectados através das técnicas usuais, como GC/MS e LC/MS. O monitoramento da reação por UV certamente não permitiria a obtenção da quantidade de informações descritas neste trabalho.

Em relação aos produtos de degradação dos corantes azo, não foi detectado, em nenhum caso, a presença de aminas ou nitrosoaminas, compostos potencialmente carcinogênicos que poderiam ser formados em tais circunstâncias.

Os testes de ecotoxicidade à *Artemia salina* também mostraram que os corantes utilizados na indústria alimentícia, bem como seus produtos de degradação, não são tóxicos a estes organismos aquáticos.

Finalmente, espera-se que os resultados advindos deste trabalho possam contribuir para uma melhor compreensão do funcionamento dos POAs, especialmente quando aplicados na degradação de corantes e pesticidas.

Conclusão Geral

A radiação UV foi eficiente no processo de degradação dos inseticidas Thiamethoxam e Methomyl. O Fe^0 em meio ácido, bem como o sistema $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{pH}2$ ou $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{pH}2/\text{H}_2\text{O}_2$ promoveram a degradação redutiva e oxidativa, respectivamente, dos inseticidas Thiamethoxam e Imidacloprid.

Os processos oxidativos avançados NaClO , O_3 e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ removeram com eficiência a coloração das soluções dos corantes.

As análises de carbono orgânico total mostraram que não houve perda de carbono orgânico das soluções dos inseticidas e corantes, indicando que os sistemas de degradação nas condições utilizadas não promovem a mineralização destas moléculas.

Os testes de ecotoxicidade à *Artemia salina* foram muito interessantes, propiciando a comparação da toxicidade dos inseticidas ou corantes em relação a seus produtos de degradação.

As análises por ESI-MS mostraram-se muito úteis durante os estudos mecanísticos de degradação dos inseticidas e corantes, permitindo propor uma rota de degradação para estas substâncias de acordo com o sistema de degradação submetido.

Referências Bibliográficas

- ¹ Peralta-Zamora, P. Sanare. *Revista Técnica da Sanepar*. **2003**, 20, 42.
- ² Petrovic, M.; Gonzalez, S.; Barcel, D. *Trends Anal. Chem.* **2003**, 22, 685.
- ³ Ring, J.; Brockowk, K.; Behrendt, H. *J. Chromatogr., B*. **2001**, 756, 3.
- ⁴ Nogueira, R. F. P.; Mode, D. F.; *Eclat. Quím.* **2002**, 27, 169.
- ⁵ <http://www.quimica.ufpr.br/~tecnorat/poas.htm>. (15/04/2006 às 13:00h).
- ⁶ http://www.proquimuv.com.br/fr_artigos.htm. (12/04/2004 às 16:00 h).
- ⁷ Yang, Y.; Wu, Q.; Guo, Y.; Hu, C.; Wang, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 225, 203.
- ⁸ Garcia, N. A.; Amat-Guerri, F. *Chemosphere*. **2005**, 59, 1067.
- ⁹ Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A. *J. Photochem. Photobiol., A*. **2001**, 141, 47.
- ¹⁰ Galindo, C.; Kalt, A. *Dyes Pigm.* **42**, 1999, 42, 199.
- ¹¹ Costa, F. A. P.; Reis, E. M.; Azevedo, J. C. R.; Nozaki, J. *Solar Energy*. **2004**, 77, 29.
- ¹² Lall, R.; Mutharasan, R.; Shah, Y.T.; Dhurjati, P. *Water Environ. Res.* **2003**, 75, 171.
- ¹³ Masten, S.T.; Davies, S.H.R. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 181.
- ¹⁴ Kuns, A.; Peralta Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N. *Quim. Nova*. **2002**, 25, 78.
- ¹⁵ Shu, H. Y.; Chang, M. C. *Dyes Pigm.* **2005**, 65, 25.
- ¹⁶ Shu, H.Y. *J. Hazard. Mater.* **2005**. (Article in press)

-
- ¹⁷ Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. *Quim. Nova.* **1998**, 21,1.
- ¹⁸ Guettay, N.; Amar, H. A. *Desalination.* **2005**, 185, 439.
- ¹⁹ Zhang, F.; Zhao, J.; Zang, L.; Shen, T.; Hidaka, H.; Pelizzeti, E.; Serpone, N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**,120,173.
- ²⁰ Farré, M.J.; Franch, M.I.; Malabato, S.; Ayllón, J. A.; Peral, J. Doménech, X. *Chemosphere*, **2005**, 58, 1127.
- ²¹ Reutergardh, L. B.; Iangphasuk, M. *Chemosphere*, **1997**, 35, 585.
- ²² Sahoo, C.; Gupta, A. K. Pal, A. *Desalination.* **2005**, 181, 91.
- ²³ Zainal, Z.; Hui, L. K.; Hussein, M. Z.; Taufiq-Yap, Y. H.; Abdullah, A. H.; Ramli, I. *J. Hazard. Mater. B.* **2005**,125, 113.
- ²⁴ Pelegrini, R.; Peralta-Zamora, P.; Andrade, A.P.; Reyes, J.; Duran, N.; *Appl. Catal., B.* **1999**, 566,1.
- ²⁵ Gouvêa, C.A.K.; Wypych, F.; Moraes, S.G.; Durán, N.; Nagata, N. Peralta-Zamora, P.; *Chemosphere.* **2000**, 40, 433.
- ²⁶ Vinodgopal, K.; Peller, J.; Makogon, O.; Kamat, P.V. *Water Res.* **1998**, 32, 3646.
- ²⁷ Silva, Z. G. G. *In Escola de Engenharia*, UFMG, Belo Horizonte, **2000**, p 96.
- ²⁸ Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P.; Emmel, A.; Leal, E. S. *Quim. Nova*, **2005**, 28, 61.
- ²⁹ Trovó, A. G.; Villa, R. D.; Nogueira, R. F. P. *Quim. Nova*, **2005**, 28, 847.

-
- ³⁰ Xuejun, L.V. Yiming, Xu.; Kangle, L.V.; Zhang, Gencheng. *J. Photochem. Photobiol., A.* **2005**, 173, 121.
- ³¹ Vieira, T.G. Detecção de Intermediários na Degradação de Corantes da Indústria Têxtil através da Técnica de Espectrometria de Massas com Fonte de Ionização Electrospray (ESI-MS). Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, **2004** (Dissertação de Mestrado).
- ³² Dai, Y.Z.; Li, F.F.; Ge, F.; Zhu, F.; Wul, L.Y.; Yang, X.Z. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137, 1424.
- ³³ Ghauch A. Degradation of Benomyl, Picloram, and Dicamba in a Conical Apparatus by Zero-Valent Iron Powder. *Chemosphere.* **2001**, 43, 1109.
- ³⁴ Hung, H.M.; Hoffmann, M.R. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 3011.
- ³⁵ Hung, H.M.; Ling, F.H.; Hoffmann, MR. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 1758.
- ³⁶ Joo, S.H.; Feitz, A.J.; Waite, T.D. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 2242
- ³⁷ Moura, F.C.C.; Araujo, M.H.; Dalmazio, I.; Alves, T.M.A.; Santos, L.S.; Eberlin, M.N.; Augusti, R.; Lago, R.M. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006a**, 20, 1859.
- ³⁸ Moura, F. C. C. Preparação e caracterização de catalisadores baseados em compósitos ferro metálico-óxidos para aplicações ambientais e tecnológicas. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, **2006** (Tese de Doutorado).
- ³⁹ Moura, F.C.C.; Oliveira, G.C.; Araujo, M.H.; Ardisson, J.D.; Macedo, W.A.A.; Lago, R.M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2006b**, 307, 195.
- ⁴⁰ Moraes, M.C.B.; Lago, C.L. *Quim Nova.* **2003**, 26, 556.

-
- ⁴¹ Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. Vogel. *Análise Química Quantitativa*. 6ª ed. Editora LTC: Rio de Janeiro, **2002**.
- ⁴² Dole, M.; Mack, L.L.; Hines, r. L. Mobley, r. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. B.; *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 2240.
- ⁴³ Yamashita, M.; Fenn, J.B. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4671.
- ⁴⁴ Cole, R. B. In *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and applications*: Cole, R. B. ed.: John Wiley & Sons: New York, **1997**, p. 12.
- ⁴⁵ Thomson, B. A.; Iribarne, J. V. *J. Chem. Phys.* **1987**, 71, 4451.
- ⁴⁶ Rodriguez-Mozaz, S.R.; Alda, M. J.L.; Barcelo, D.J. *Chromatogr., A.* **2004**, 1045, 85.
- ⁴⁷ Venkateswarlu, P.; Rama Mohan, K.; Seshaiiah, K. *Food Chemistry*. 2007, 105, 1760.
- ⁴⁸ Holci, M.; Jandera, P.; Priikryl Josef. *Dyes Pigm.* **1999**, 43, 127.
- ⁴⁹ Holcapek, M.; Jandera, P. Zderadicka, P. *J. Chromatogr., A.* **2001**, 926, 175.
- ⁵⁰ Fidente, P.; Seccia, S.; Vanni, F.; Morrica, P. *J. Chromatogr., A.* **2005**, 1094, 175.
- ⁵¹ Seccia, S.; Fidente, P.; Barbini, D.A.; Morrica, P. *Analytica Chimica Acta.* **2005**, 553, 21.
- ⁵² Ortelli, D.; Edder, P.; Corvi, C. *Analytica Chimica Acta.* **2004**, 520, 33.
- ⁵³ Imma Ferrer, E.; Thurman, M. *Journal of Chromatography A.* **2007**, 1175, 24.
- ⁵⁴ Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6ª ed. Editora LTC: Rio de Janeiro, **2000**.

-
- ⁵⁵ Cienfuegos, F.; Vaitsman, D. *Análise Instrumental*. Interciência: Rio de Janeiro, **2000**.
- ⁵⁶ Harris, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 5ª ed. Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, **2001**.
- ⁵⁷ Silverstein., R. M.; Webster , F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 3ª ed. Editora LTC: Rio de Janeiro, **1981**.
- ⁵⁸ Correia, F.V. *Distribuição e degradação do herbicida atrazina em solo podzólico vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido*. Lavras: Universidade Federal de Lavras, **2000** (Dissertação de mestrado).
- ⁵⁹ Domagalski, J.L.; Dubrovsky, N.M. *J. Hidrology*, **1992**, 130, 299.
- ⁶⁰ Rigitano, R.L.O.; Gouvêa. A. V. *XV Congresso Brasileiro de Entomologia*, Caxambu, **1995**.
- ⁶¹ Tangerino, E.P.; Bernardo, L.D. *Eng. Sanit. Ambiental*, **2005**, 10, 290.
- ⁶² Nogueira, R.F.P.; Jardim, W. F. *Quim. Nova*, **1998**, 21,69.
- ⁶³ Dai,Y.Z.; Li, F.F.; Ge, F.; Zhu, F.; Wu, L.Y.; Yang, X.Z. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137:1424.
- ⁶⁴ Hung, H.M.; Hoffmann, M.R. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32: 3011
- ⁶⁵ Zhang, H.; Duan, L.J.; Zhang, Y.; Wu, F. *Dyes Pigm.* **2005**, 65: 39.
- ⁶⁶ Maiensfish, P.; Huerlinann, H.; Rindlisbacher, A.; Gsell, L.; Dettwiler, H.; Haettenschwiler, J.; Sieger, E.; Walti, M. *Pest Manage. Sci.* **2001**, 57, 165.
- ⁶⁷ Robinson, P. *Evaluation of the new active Thiamethoxam in the product Cruiser 350 fs insecticide seed treatment*. Austrália, **2001**.

⁶⁸ Amaral-Castro, N.R. Lixiviação do inseticida Thiamethoxam em solos do município de Lavras. Lavras: Universidade Federal de Lavras, **2005** (Tese de Doutorado).

⁶⁹ Urzedo, A. P. F. M. Sorção e degradação do inseticida Thiamethoxam em amostras de solos da região de Lavras–MG. Lavras: Universidade Federal de Lavras, **2004** (Dissertação de Mestrado).

⁷⁰ Elbert, A.; Overbeck, H.; Iwaya, K.; Tsuboi, S. *Pests and Diseases*, vol. 1, Brighton, UK, **1990**, 21:28.

⁷¹ Guia dos Produtos Fitofarmacêuticos, Ed. Direção Geral de Proteção das Culturas, 2003.

⁷² Gonzáles-Pradas, E.; Ureña-Amate, M.D.; Flores-Céspedes, F.; Fernández-Pérez, M.; Garratt, J.; Wilkins, R. *Soil Sci. Society American J.* **2002**, 66, 1821.

⁷³ Bonmatin, J.M.; Moineau, I.; Charvet, R.; Fleche, C.; Colin, M.E.; Bengsch, E.R. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 2027.

⁷⁴ Proença, P.; Teixeira, H.; Castanheira, F.; Pinheiro, J.; Monsanto, P.V.; Marques, E.P.; Vieira, D.N. *Forensic Sci. Inter.* **2005**, 153, 75.

⁷⁵ Malato, S.; Cáceres, J.; Agüera, A.; Mezcuá, M.; Hernando, D.; Vial, J.; Fernández-Alba, A.R. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 4359.

⁷⁶ Agüera, A.; Almansa, E.; Malato, S.; Maldonado, M.I.; Fernández-Alba, A.R. *Analysis*, **1998**, 26, 245.

⁷⁷ C.D.S. Tomlin: 3. C.D.S. Tomlin: The Pesticide Manual, Thirteenth Edition, p. 650, BCPC Publications,

⁷⁸ Malato, S.; Blanco, J.; Cáceres, J.; Fernández-Alba, A. R.; Agüera, A.; Rodríguez, A. *Catal. Today*, **2002**, 76, 209.

-
- ⁷⁹ Tamimi, M.; Qourzal, S.; Assabbane, A.; Chovelon, J.; Ferronatob, C.; Ait-Ichou, Y. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, 5, 477.
- ⁸⁰ Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Alarcon, D.; Maldonado, M. I.; Cáceres, J.; Gernjak, W. *Sol. Energy.* **2003**, 75, 329.
- ⁸¹ Oller, I.; Gernjak, W.; Maldonado, M.I.; Perez-Estrada, L.A.; Sanchez-Perez, J.A.; Malato, S. *J. Hazard. Mater. B.* **2006**, 138, 507.
- ⁸² Tomašević, A.; Bošković, G.; Mijinc, D.; Kissb. E.E. *React.Kinet.Catal.Lett.* **2007**, 91, 53.
- ⁸³ Malato, S.; Blanco, J.; Cáceres, J.; Fernandez-Alba, A.R.; Aguera, A.; Rodriguez, A. *Catal. Today.* **2002**, 76, 209.
- ⁸⁴ Reiser, R. W.; Dietrich, R.F.; Djanegara, T.K.S.; Fogie, A.J.; Payne, W.G.; Ryan, D.L.; Zimmerman, W.T. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, 45, 2309.
- ⁸⁵ Oliveira, L.C.A. Dissertação mestrado. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, **2000**.
- ⁸⁶ Cornell, R. W.; Schwertmann, U. *The iron Oxides*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, **1996**.
- ⁸⁷ Moura, F. C. C. Preparação e caracterização de catalisadores baseados em compósitos ferro metálico-óxidos para aplicações ambientais e tecnológicas. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, **2006** (Tese de Doutorado).
- ⁸⁸ Morita, T.; Assumpção, R. M. V. *Manual de soluções, Reagentes e Solventes*. Editora Edgard Blucher Ltda, **1972**.
- ⁸⁹ McLaughlin, J.; Colman-Saizarbitoria, T.; Anderson, J. E. *Rev. Soc. Quim. Venezuelana.* **1995**, 18, 13.

-
- ⁹⁰ Silva, J. P.; Vieira Ferreira, L. F.; Silva, A. M. J. *Photochem. Photobiol.*, A **2003**, 154, 293.
- ⁹¹ Millet, M.; Palm, W.; Zetzsch, C. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **1998**, 41, 44.
- ⁹² Peñuela, G.A.; Barceló, D. J. *Chromatogr., A.* **1996**, 754, 187.
- ⁹³ Fidente, P.; Seccia, S.; Vanni, F.; Morrica, P. J. *Chromatogr., A.* **2005**, 1094, 175.
- ⁹⁴ Schwartz, B.J.; Sparrow, F.K.; Heard, N. E.; Thede, B. M. J. *Agric. Food Chem.* **2000**, 48, 2671.
- ⁹⁵ Svensson, B.M.; Mathiasson, L.; Martensson, L.; Bergstrom, S. *Environ. Monitor. Assesmen.*, **2005**, 102, 309.
- ⁹⁶ Dombek, T.; Dolan, E.; Schultz, J.; Klarup, D. *Environ. Pollut.* **2001**, 111, 21
- ⁹⁷ Johnson, T.L.; Scherer, M.M.; Tratnyek, P.G. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 2634.
- ⁹⁸ Su, C.M.; Puls, R.W. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 163.
- ⁹⁹ Boussahel, R.; Harik, D.; Mammar, M.; Lamara-Mohamedl, S. *Desalination.* **2007**, 206, 369.
- ¹⁰⁰ Ghauch, A. *Chemosphere.* **2001**, 43, 1109.
- ¹⁰¹ Souza, C.R.L.; Zamora, P.P. *Eng. Sanit. Ambient.* **2006**, 11, 16.
- ¹⁰² Liu, C.C.; Tseng, D.H.; Wang, C.Y. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 136, 706.
- ¹⁰³ Dai, Y.Z.; Li, F.F.; Ge, F.; Zhu, F.; Wu, L.Y.; Yang, X.Z. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 137:1424.
- ¹⁰⁴ Zhang, H.; Duan, L.J.; Zhang, Y.; Wu, F. *Dyes Pigm.* **2005**, 65: 39.

-
- ¹⁰⁵ Ford, K.A.; Casida, J.E. *Chem. Res. Toxicol.* **2006**, 19, 1549.
- ¹⁰⁶ Casida, J.; Kanne, D.B.; Dick, R.A.; Tomizawa, M. *Chem. Res. Toxicol.* **2005**, 18, 1479.
- ¹⁰⁷ Pardo, R.; Cacho, J.; Fierro, I.; Deban, L.; Vega, M. *Pesticide Science.* **1999**, 55, 949.
- ¹⁰⁸ Anhalt, J.C.; Moorman, T.B.; Koskinen, W.C. *J. Environ. Sci. Health Part B.* **2007**, 42, 509.
- ¹⁰⁹ Papiernik, S.K.; Koskinen, W.C.; Cox, L.; Rice, P.J.; Clay, S.A.; Werdin-Pfisterer, N. R.; Norberg, K.A. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 8163.
- ¹¹⁰ Colon, I. *J. Organic Chem.* **1982**, 47, 2622.
- ¹¹¹ Hoffmann, H.; Michael, D. *Chemische Berichte-Recueil.* **1962**, 95, 528.
- ¹¹² Sahoo, C.; Gupta, A.K. ; Pal A. *Desalination*, **2005**, 181, 91.
- ¹¹³ Constant, P.B.L; Stringheta, P. *Boletim do Centro de Pesquisas e Processamento de Alimentos, Corantes alimentícios*, **2002**, 20, Curitiba.
- ¹¹⁴ <http://www.quimica.com.br/revista/qd421/corantes.1.htm>. (20/08/2005 às 15:00 h)
- ¹¹⁵ <http://www.anvisa.gov.br>.(20/10/2002 às 17:00 h)
- ¹¹⁶ Prado, M. A. *Desenvolvimento e comparação de técnicas analíticas, cromatografia a líquido de alta eficiência e eletroforese capilar, na determinação de corantes artificiais*. Campinas: Titulo Universidade Estadual de Campinas, **2003** (Tese de Doutorado).
- ¹¹⁷ Ring, J.; Brockowk, K.; Behrendt, H. *J. Chromatogr., B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2001**, 756, 3.

-
- ¹¹⁸ Ward, N.I. *J. Nutr. Environ. Medicine*, **1997**, 7, 333.
- ¹¹⁹ Yamazaki, H.; Akieda, S.; Tanaka, Y.; Yokoi, T.; Yamaguchi, T. *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **1997**, 43, 41.
- ¹²⁰ Karkmaz, M.; Purzenat, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.M. *Appl. Catal., B*. **2004**, 51, 183.
- ¹²¹ Nam, S.; Renganathan, V. *Chemosphere*, **2000**, 40, 351.
- ¹²² Zhu, C.; Wang, L.; Kong, X.; Uang, L.; Wang, S.; Zheng, F.; Chen, F.; Zong, H. *Chemosphere*, **2000**, 41, 303.
- ¹²³ Zhang, F.; Zhao, J.; Zang, L.; Shen, T.; Hidaba, H.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 120, 173.
- ¹²⁴ Zille, A.; Rmalho, P.; Tazanov, T.; Mllward, R.; Aires, V.; Cardoso, M.H.; Ramalho, M.T.; Gu, G. M.; Cavaco-Paulo, A.; *Biotechnol. Prog.* **2004**, 20, 1588.
- ¹²⁵ Gosetti, F.; Gianotti, V.; Angioi, S.; Polati, S.; Marengo, e. Gennaro, M. C. *J. Chromatogr., A*. **2004**, 1054, 379.
- ¹²⁶ Mohmoodi, N.M.; Arami, M.; Limaee, N.Y.; Tabrizi, N.S. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 295, 159.
- ¹²⁷ Guettay, N.; Amar, H. A. *Desalination*, **2005**, 185, 439.
- ¹²⁸ Tanaka, K.; Padermpole, K.; Hisanaga, T. *Water Res.* **2000**, 34, 327.
- ¹²⁹ Liu C.; Hsieh, Y.; Lai, P.; Li, C.; Kao, C. *Dyes Pigm.* **2006**, 68, 191.
- ¹³⁰ Yang, Y.; Wu, Q.; Guo, Y.; Hu, C.; Wang, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 225, 203.

-
- ¹³¹ Satoshihorikoshi, Aikosaitou, Andhisaohidaka, Nickserpone. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 5813.
- ¹³² Ulusoy B.; Ebru C.; Fusun, S.; Sengulb. *J. Hazard. Mater.* **2004**, 114, 159.
- ¹³³ Neamtu, M.; Siminicaeanu, I.; Yediler, A.; Kettrup, A. *Dyes Pigm.* **2002**, 53, 93.
- ¹³⁴ Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A. *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, 141, 47.
- ¹³⁵ McLaughlin, J.; Colman-Saizarbitoria, T.; Anderson, J. E. *Rev. Soc. Quim. Venezolana.* **1995**, 18, 13.
- ¹³⁶ Tariq, M. A.; Faisal, M.; Muneer, M. *J. Hazard. Mater.* **2005**, 127, 172.
- ¹³⁷ Daneshavra, N.; Rabbani, M.; Modirshahla, N.; Behanajady, M.A. *Chemospher.* **2004**, 56, 895.
- ¹³⁸ Shu, H.Y.; Huang, C. R. *Chemosphere*, **1995**, 31, 3813.
- ¹³⁹ Zainal, Z.; Hui, L. K.; Hussein, M. Z.; Taufiq-Yap, Y. H.; Abdullah, A. H.; Ramli, I. *J. Hazard. Mater.* **2005**, 125, 113.
- ¹⁴⁰ Hachem, C.; Bocquillon, F.; Zahraa, O.; Bouchy, M. *Dyes Pigm.* **2001**, 49, 117.
- ¹⁴¹ Gemeay, A. H.; Mansour, I. A.; El-Sharkawy, R. G.; Zaki, A. B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 193,109.