

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Sérgio Pinton Pavanelli**

**Degradação de Corantes da Indústria Alimentícia por Processos Oxidativos  
e Redutivos: Monitoramento por Espectrometria de Massas com Ionização  
Electrospray (ESI-MS)**

Belo Horizonte

2010

UFMG-ICEx/DQ. 801<sup>a</sup>

D. 466<sup>a</sup>

**Sérgio Pinton Pavanelli**

**Degradação de Corantes da Indústria Alimentícia por Processos Oxidativos e Redutivos: Monitoramento por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (ESI-MS)**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química – Química Analítica

Belo Horizonte

2010



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICE4  
31274-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3409-5733  
FAX: 031 - 3409-5711  
E-MAIL: [pgquimic@quá.ufmg.br](mailto:pgquimic@quá.ufmg.br)



**"Degradação de Corantes da Indústria Alimentícia por Processos Oxidativos e Redutivos: Monitoramento por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray (ESI-MS)"**

**Sérgio Pinton Pavanelli**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Rodinei Augusti - Orientador  
UFMG

Prof. Clésia Cristina Nascentes - Co-Orientadora  
UFMG

Prof. Cláudia Carvalhinho Windmüller  
UFMG

  
Prof. José Domingos Fabris  
UFMG

Belo Horizonte, 25 de fevereiro de 2010.

Pavanelli, Sérgio Pinton  
P337d Degradação de corantes da indústria alimentícia por  
2010 processos oxidativos e redutivos: monitoramento por  
D espectrometria de massas com ionização electrospray  
(ESI-MS) / Sérgio Pinton Pavanelli. 2010.

xv, 101 f. : il.

Orientador: Rodinei Augusti.

Co-orientadora: Clésia Cristina Nascentes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia: f. 96-101.

1. Química analítica - Teses 2. Espectrometria de  
massas - Teses 3. Degradação - Teses 4. Reação de  
oxidação-redução 5. Corantes alimentícios - Teses I.  
Augusti, Rodinei, Orientador II. Nascentes, Clésia  
Cristina, Co-orientadora. III. Título

CDU 043

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais Sérgio e Marli, pelo amor e incentivo ao longo de toda a minha vida.*

***Agradecimento Especial:***  
*Ao professor Rodinei Augusti, pela  
atenção, paciência e humildade  
constantemente.*

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, princípio e fim de todas as coisas, fonte de vida, inspiração e paz, pela graça de me sustentar e guiar. A Ele toda a honra, glória e louvor.

Aos meus queridos pais Sérgio e Marli, pelo exemplo de amor, esforço e dedicação, pelo apoio incondicional em todos os momentos, por acreditarem e confiarem em mim. Vocês são meus melhores amigos e não há nada como um lar.

Às minhas irmãs Gisele e Gabriella, pelo incentivo e amor a mim sempre dispensados. Aos amigos Guilherme e Maurício.

Ao meu sobrinho Caio, por ter trazido luz às nossas vidas com seu sorriso no olhar.

À minha tia Sônia e sua família, por terem me acolhido como filho nos meus primeiros meses em Belo Horizonte. A toda minha família pelo apoio e presença.

Ao meu querido avô Arlindo (*in memoriam*), pelas longas conversas e risadas, pelos conselhos que ficaram gravados em meu coração, por ter vivido comigo a alegria de cada conquista, pelas orações diárias, e por tudo que sempre representará para mim e meus familiares.

À professora Clésia Nascentes, pelos conselhos sempre pertinentes ao longo do curso.

Ao professor Rochel Lago, por ter cedido gentilmente o aparelho de análise de TOC.

À professora Isabel Fortes, pela compreensão e incentivo em minha nova jornada.

À FAPEMIG, Edital PRONEX 497/07 que permitiu a aquisição do equipamento ESI-MS.

Aos amigos de laboratório: Amauri, Karla, Júnia, Isabela, Jaqueline, Átila, Karol e Helvécio.

Ao estudante de iniciação científica Glayson, pelo apoio e dedicação indispensáveis na execução dos experimentos.

Aos amigos do mestrado: Júlio, Fabiana, Patrícia, Ravi, Reginaldo, Filipão, especialmente ao Magno pela presença constante e conselhos sempre sábios.

Aos amigos da “república do 203”: Bruno, João e Magno, pelos bons momentos vividos que ficarão guardados para sempre em minha memória.

Aos amigos da Igreja de Santa Catarina Labouré: Pe. Chico, Mário Sérgio, Karina, Douglas e Anselmo.

À amiga Hilda Simone, pelas longas e sempre providenciais conversas no campus da UFMG. Ao Pe. Paulo Nobre, pelas orações e conselhos. Aos amigos Ricardo Itaborahy, Agnaldo, Daniel Ribeiro, Roberto, Renato, Bruno, Renan, Marquim e Leozisse, por estarem sempre por perto mesmo estando longe.

Ao amigo Magno (Berin), por partilhar comigo as ansiedades e os desafios ao longo dos estudos para concursos públicos.

Aos amigos da Petrobrás Distribuidora S. A., por terem me apoiado nos momentos finais do mestrado e em minha nova caminhada no Rio de Janeiro, especialmente Paulo Meirelles e Walter Brandão, pelo incentivo. Aos meus novos companheiros de república no Rio: Erick, Flavinha e Rafael, pela alegria e longos debates na sala de TV.

À minha namorada Karina, pelo amor e incentivo ao longo de todos os momentos, bons ou ruins. Obrigado por sonhar junto comigo os meus sonhos.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para que eu conquistasse essa vitória.

*“Porque se chamava homem  
Também se chamavam sonhos  
E sonhos não envelhecem...”*

*Milton Nascimento, Lô Borges, Márcio Borges*

## RESUMO

Neste trabalho, estudou-se a degradação de alguns corantes utilizados na indústria alimentícia (azul brilhante, amaranço, amarelo crepúsculo e vermelho 40) por processos oxidativos (ozonólise e Fenton combinado) e redutivos com metais de valência zero ( $\text{Fe}^0$  e  $\text{Sn}^0$ ) e radiação ultrassônica. Nos processos redutivos foi investigada a influência das variáveis envolvidas nas condições reacionais (tempo de exposição à radiação ultrassônica e massa de metal), utilizando planejamento fatorial de experimentos. Esse método possibilitou a investigação da influência dessas variáveis com um número reduzido de experimentos.

As análises por UV-Vis revelaram que todos os processos utilizados foram muito eficientes na degradação dos corantes estudados, sendo observadas taxas de degradação bem próximas de 100% na maioria dos casos e superiores a 90% em todos eles. As análises de Carbono Orgânico Total (COT), por sua vez, mostraram que ocorreu mineralização parcial das soluções aquosas dos corantes submetidos aos diferentes processos, indicando, portanto, a formação de produtos de degradação.

A técnica ESI-MS foi eficiente para o monitoramento da degradação e, em alguns casos, foi possível a identificação de produtos formados e a proposição de mecanismos de degradação. A ozonólise do corante amaranço foi monitorada por GC-MS, o que permitiu um melhor entendimento deste processo quando aplicado a corantes da classe azo.

Testes de ecotoxicidade à *Artemia salina* revelaram que todos os corantes e seus produtos de degradação (via ozonólise) apresentam baixa toxicidade quando em menores concentrações. Em maiores concentrações, os produtos de degradação do corante azul brilhante foram os que apresentaram maior toxicidade, e os demais corantes e seus produtos apresentaram toxicidade moderada.

Palavras-chave: corantes alimentícios, degradação, ESI-MS.

## ABSTRACT

In this work, it was studied the degradation of some dyes used in food industry (brilliant blue, amaranth, sunset yellow and red 40) by means of oxidative (ozonolysis and combined Fenton) and reductive with zero valence metals ( $\text{Fe}^0$  and  $\text{Sn}^0$ ) and ultrasonic radiation processes. In the reductive processes, it was investigated the influence of the variables involved in the reaction conditions (exposure time to ultrasonic radiation and metal mass), using factorial design. This method allowed the investigation of the influence of these variables with a small number of experiments.

The analysis by UV-Vis revealed that all the processes were very efficient in the degradation of the studied dyes. Degradation rates close to 100% were observed in most cases and all the assays have registered more than 90% values. Analysis of Total Organic Carbon (TOC) showed partial mineralization of the dyes aqueous solutions when subjected to different processes, thus indicating the formation of degradation products.

The ESI-MS technique was effective for monitoring the dyes degradation and in some cases it was possible to identify by-products and to suggest degradation mechanisms. GC-MS was used to monitor the ozonolysis of amaranth, a prototype azo dye. The results allowed a better understanding of this process.

Ecotoxicity tests to *Artemia salina* revealed that all the dyes and their degradation products (via ozonolysis) present low toxicity while at lower levels. In higher concentrations, the brilliant blue degradation products presented the highest toxicity, and other dyes and their products showed moderate toxicity.

Keywords: food dyes, degradation, ESI-MS.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estruturas químicas dos corantes pertencentes à classe Azo, permitidos no Brasil.	6
Figura 2.2. Estruturas químicas dos corantes pertencentes à classe Trifenilmetano, permitidos no Brasil.....	7
Figura 2.3. Estrutura química do corante eritrosina, pertencente à classe dos corantes Xantenos.....	8
Figura 2.4. Estrutura química do corante índigo carmim, pertencente à classe dos corantes Indigóides.....	8
Figura 2.5. Esquema de reações de decomposição do ozônio, formando espécies radicalares (adaptado de Kunz et al., 2002) <sup>19</sup> .....	10
Figura 2.6. Exemplos de reações iniciadas por radical hidroxila (adaptado de Kunz et al., 2002) <sup>19</sup> .....	10
Figura 2.7. Esquema ilustrativo do processo de excitação de um elétron através de radiação eletromagnética (adaptado de Skoog et al. <sup>50</sup> ).....	15
Figura 2.8. Componentes básicos de um espectrofotômetro (adaptado de Skoog et al. <sup>50</sup> ). ....	16
Figura 2.9. Esquema de um analisador de TOC. (adaptado de Clementino, 2006) <sup>58</sup> .....	18
Figura 2.10. Componentes básicos de um espectrômetro de massas <sup>50</sup> .....	19
Figura 2.11. Representação esquemática do mecanismo de formação de íons pela técnica ESI (adaptado de Cole <sup>62</sup> ).....	23
Figura 5.1. Curva de calibração, em meio aquoso, para soluções do corante azul brilhante. $\lambda_{\max}= 629$ nm.....	30
Figura 5.2. Espectros UV-Vis de soluções aquosas do corante azul brilhante ( $2,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ), tratadas com ozônio por tempos variados.....	31
Figura 5.3. Soluções do corante azul brilhante, respectivamente após: 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15 e 20 minutos de reação com O <sub>3</sub> .....	32
Figura 5.4. Concentração normalizada do corante azul brilhante (C/C <sub>0</sub> ) em função do tempo de reação, monitorada por UV-Vis ( $\lambda_{\max}= 629$ nm), e quantidade de Carbono Orgânico Total (COT/COT <sub>0</sub> ). Degradação via ozonólise em meio aquoso. C <sub>0</sub> = $2,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> e COT <sub>0</sub> =9,6 mg L <sup>-1</sup> .....	32
Figura 5.5. Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b), obtidos pelo planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> com ponto central. Corante: azul brilhante. Metal: Fe <sup>0</sup> .....	34
Figura 5.6. Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b), obtidos pelo planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> com ponto central. Corante: azul brilhante. Metal: Sn <sup>0</sup> .....	35

Figura 5.7. Porcentagem de degradação/mineralização do corante azul brilhante depois de submetido a diferentes processos. Tempo de reação: 120 min. Massa de Fe <sup>0</sup> : 60 mg.....	36
Figura 5.8. Curva de calibração, em meio aquoso, para soluções do corante amarantho. $\lambda_{\max}=523$ nm. ....	38
Figura 5.9. Espectros UV-Vis de soluções do corante amarantho ( $2,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ), tratadas com ozônio por tempos variados. ....	39
Figura 5.10. Soluções do corante amarantho, respectivamente após: 0, 2, 5, 8, 10, 15 e 20 minutos de reação com O <sub>3</sub> . ....	39
Figura 5.11. Concentração normalizada do corante amarantho (C/C <sub>0</sub> ) em função do tempo de reação, monitorada por UV-Vis ( $\lambda_{\max}= 523$ nm), e quantidade de carbono orgânico total (COT/COT <sub>0</sub> ). Degradação via ozonólise em meio aquoso. C <sub>0</sub> = $2,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> e COT <sub>0</sub> = $3,0$ mg L <sup>-1</sup> . ....	40
Figura 5.12. Porcentagem de degradação/mineralização do corante amarantho depois de submetido a diferentes processos. Tempo de reação: 120 min. Massa de Fe <sup>0</sup> : 60 mg.....	41
Figura 5.13. Curva de calibração, em meio aquoso, para soluções do corante amarelo crepúsculo. $\lambda_{\max}= 480$ nm. ....	42
Figura 5.14. Espectros UV-Vis de soluções do corante amarelo crepúsculo ( $2,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ), tratadas com ozônio por tempos variados. ....	43
Figura 5.15. Soluções do corante amarelo crepúsculo, respectivamente após: 0, 2, 5, 8, 10, 15 e 20 minutos de reação com O <sub>3</sub> . ....	43
Figura 5.16. Concentração normalizada do corante amarelo crepúsculo (C/C <sub>0</sub> ) em função do tempo de reação, monitorada por UV-Vis, e quantidade de Carbono Orgânico Total (COT/COT <sub>0</sub> ). Degradação via ozonólise em meio aquoso. C <sub>0</sub> = $2,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> e COT <sub>0</sub> = $3,4$ mg L <sup>-1</sup> . ....	44
Figura 5.17(a). Porcentagem de degradação/mineralização do corante amarelo crepúsculo depois de submetido a diferentes processos. Tempo de reação: 120 min. Massa de Fe <sup>0</sup> : 60 mg.	45
Figura 5.17(b). Produtos formados na degradação redutiva do corante amarelo crepúsculo, na presença de ácido ascórbico (Gosseti et al. <sup>72</sup> ). ....	46
Figura 5.18. Curva de calibração, em meio aquoso, para soluções do corante vermelho 40. $\lambda_{\max}= 502$ nm. ....	47
Figura 5.19. Espectros UV-Vis de soluções do corante vermelho 40 ( $2,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ), tratadas com ozônio por tempos variados.....	48
Figura 5.20. Soluções do corante vermelho 40, respectivamente após: 0, 2, 5, 8, 10 e 15 minutos de reação com O <sub>3</sub> . ....	48

Figura 5.21. Concentração normalizada do corante vermelho 40 ( $C/C_0$ ) em função do tempo de reação, monitorada por UV-Vis, e quantidade de Carbono Orgânico Total ( $COT/COT_0$ ). Degradação via ozonólise em meio aquoso. $C_0=2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $COT_0=4,1 \text{ mg L}^{-1}$ . .....	49
Figura 5.22. Porcentagem de degradação/mineralização do corante vermelho 40 depois de submetido a diferentes processos. Tempo de reação: 120 min. Massa de $Fe^0$ : 60 mg. ....	50
Figura 5.23. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion <b>1</b> ( $m/z$ 373). .....	52
Figura 5.24. ESI(-)-MS/MS para o ânion <b>1</b> de $m/z$ 373. ....	53
Figura 5.25. Espectros ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) após submetida à ozonólise por: (a) 10; (b) 20; (c) 30 e (d) 120 minutos. ....	54
Figura 5.26. Intensidades absolutas dos íons de $m/z$ 97, 373, 747 e 769 ao longo da ozonólise do corante azul brilhante. Cada ponto representa uma média de dois ensaios. ....	57
Figura 5.27. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion de $m/z$ 747. ....	58
Figura 5.28. ESI(-)-MS/MS para o ânion <b>3</b> de $m/z$ 747. ....	58
Figura 5.29. ESI(-)-MS/MS/MS para o íon <b>3a</b> ( $m/z$ 667). ....	59
Figura 5.30. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante, após tratamento com $Fe^0$ e radiação ultrassônica por 30 minutos. ....	60
Figura 5.31. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante, onde observa-se a presença predominante do ânion de $m/z$ 747. ....	62
Figura 5.32. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amaranto ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion <b>8</b> ( $m/z$ 178). ....	63
Figura 5.33. ESI(-)-MS/MS para o ânion $[8 + H]^{2-}$ de $m/z$ 268. ....	64
Figura 5.34. Espectros ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amaranto ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) após submetida à ozonólise por: (a) 10; (b) 20; (c) 70 e (d) 120 minutos. ....	65
Figura 5.35. Intensidades absolutas dos íons de $m/z$ 97, 227, 178, 268, 279, 559 e 581 ao longo da ozonólise do corante amaranto. Cada ponto representa uma média de dois ensaios. ....	68
Figura 5.36. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amaranto ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion <b>9</b> ( $m/z$ 537). ....	69
Figura 5.37. ESI(-)-MS/MS para o ânion <b>9</b> de $m/z$ 537. ....	69
Figura 5.38. ESI(-)-MS/MS/MS para o íon <b>9a</b> de $m/z$ 519. ....	70
Figura 5.39. ESI(-)-MS/MS/MS para o íon <b>9c</b> de $m/z$ 457. ....	70
Figura 5.40. ESI(-)-MS da reação do corante amaranto com $Fe^0$ /radiação ultrassônica, em três momentos distintos: (a) solução padrão $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) alíquota injetada após 120 minutos de reação; (c) branco com 120 minutos de reação. ....	73

Figura 5.41. ESI(-)-MS da reação do corante amarantho com Sistema Fenton combinado, em três momentos distintos: (a) solução padrão $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) alíquota injetada após 120 minutos de reação; (c) branco com 120 minutos de reação.....	74
Figura 5.42. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amarelo crepúsculo ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion <b>10</b> ( $m/z$ 203). .....	75
Figura 5.43. ESI(-)-MS/MS para o ânion <b>10</b> de $m/z$ 203.....	76
Figura 5.44. Espectros ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amarelo crepúsculo ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) após submetida à ozonólise por: (a) 20; (b) 50 e (c) 120 minutos. ....	77
Figura 5.45. Intensidades absolutas dos íons de $m/z$ 97, 203, 407 e 429 ao longo da ozonólise do corante amarelo crepúsculo. Cada ponto representa uma média de dois ensaios.....	78
Figura 5.46. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amarelo crepúsculo ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion <b>11</b> ( $m/z$ 407). .....	79
Figura 5.47. ESI(-)-MS da reação do corante amarelo crepúsculo com $\text{Fe}^0$ /radiação ultrassônica, em três momentos distintos: (a) solução padrão $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) alíquota injetada após 120 minutos de reação; (c) branco com 120 minutos de reação.....	80
Figura 5.48. ESI(-)-MS da reação do corante amarelo crepúsculo com Sistema Fenton combinado, em três momentos distintos: (a) solução padrão $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) alíquota injetada após 120 minutos de reação; (c) branco com 120 minutos de reação.....	81
Figura 5.49. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante vermelho 40 ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion <b>12</b> ( $m/z$ 225). .....	82
Figura 5.50. Espectros ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante vermelho 40 ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) após submetida à ozonólise por: (a) 20; (b) 70 e (c) 120 minutos. ....	83
Figura 5.51. Intensidades absolutas dos íons de $m/z$ 97, 225, 451 e 473 ao longo da ozonólise do corante vermelho 40. ....	86
Figura 5.52. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante vermelho 40 ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion <b>13</b> ( $m/z$ 451). .....	86
Figura 5.53. ESI(-)-MS/MS para o ânion <b>13</b> de $m/z$ 451.....	87
Figura 5.54. ESI(-)-MS/MS/MS para o ânion <b>13a</b> de $m/z$ 371.....	87
Figura 5.55. ESI(-)-MS da reação do corante vermelho 40 com $\text{Fe}^0$ /radiação ultrassônica, em três momentos distintos: (a) solução padrão $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) alíquota injetada após 120 minutos de reação; (c) branco com 120 minutos de reação.....	89
Figura 5.56. ESI(-)-MS da reação do corante vermelho 40 com Sistema Fenton combinado, em três momentos distintos: (a) solução padrão $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) alíquota injetada após 120 minutos de reação; (c) branco com 120 minutos de reação.....	90

Figura 5.57. Cromatogramas do corante amaranço: (a) solução padrão $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) 70 minutos de ozonólise; (c) 150 minutos de ozonólise.....	91
Figura 5.58. Espectro de massas por impacto de elétrons do pico correspondente ao $\text{TR}=9,74$ min do cromatograma 5.57(b). .....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Informações e propriedades físico-químicas dos onze corantes artificiais permitidos no Brasil (adaptado de Prado & Godoy, 2003) <sup>27</sup> .....	5
Tabela 2.2. Potenciais padrões de redução de alguns metais comuns (Atkins, 2006) <sup>39</sup> .....	12
Tabela 4.1. Equações utilizadas para o cálculo do percentual de mortalidade nos testes de ecotoxicidade com <i>Artemia Salina</i> . .....	29
Tabela 5.1. Planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> com ponto central. Corante: azul brilhante. Metal: Fe <sup>0</sup> .33	
Tabela 5.2. Planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> com ponto central. Corante: azul brilhante. Metal: Sn <sup>0</sup> .35	
Tabela 5.3. Percentuais de degradação e mineralização obtidos com os diferentes processos, para todos os corantes. Tempo de reação: 120 min. ....	51
Tabela 5.4. Comparação entre as distribuições isotópicas obtidas experimentalmente (Figura 5.58) e os dados teóricos para o composto de fórmula molecular C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> . ....	92
Tabela 5.5. Resultados dos testes de ecotoxicidade dos corantes em <i>Artemia salina</i> . ....	93
Com os dados da Tabela 5.5, calculou-se o percentual de mortalidade em cada ensaio, utilizando as equações da Tabela 4.1 (citada no item 4.8). ....	93
Tabela 5.6. Percentuais de mortalidade nos testes de ecotoxicidade com <i>Artemia Salina</i> . ....	94

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Estruturas dos íons de $m/z$ 747 e $m/z$ 769, presentes no espectro da solução aquosa do corante azul brilhante.....	52
Esquema 2. Fragmentação via CID sugerida para o ânion 1.....	53
Esquema 3. Proposta de degradação do corante do azul brilhante via ozonólise.....	56
Esquema 4. Proposta de fragmentação via CID para os íons <b>3</b> e <b>3a</b> . ....	59
Esquema 5. Proposta de degradação do corante do azul brilhante via tratamento com $Fe^0$ /radiação ultrassônica. ....	61
Esquema 6. Estruturas dos íons de $m/z$ 268, $m/z$ 279, $m/z$ 559 e $m/z$ 581, presentes no espectro da solução aquosa do corante amaranço. ....	64
Esquema 7. Fragmentação via CID sugerida para o ânion <b>[8 + H]<sup>2-</sup></b> .....	65
Esquema 8. Proposta de degradação do corante do amaranço via ozonólise.....	67
Esquema 9. Proposta de fragmentação via CID para os íons 9 e 9c.....	71
Esquema 10. Proposta de fragmentação via CID para o íon <b>9a</b> . ....	72
Esquema 11. Estruturas dos íons de $m/z$ 407 e $m/z$ 429, presentes no espectro da solução aquosa do corante amarelo crepúsculo. ....	75
Esquema 12. Fragmentação via CID sugerida para o ânion <b>10</b> .....	76
Esquema 13. Proposta de degradação do corante do amarelo crepúsculo via ozonólise. ....	78
Esquema 14. Estruturas dos íons de $m/z$ 451 e $m/z$ 473, presentes no espectro da solução aquosa do corante vermelho 40. ....	82
Esquema 15. Proposta de degradação do corante do vermelho 40 via ozonólise. ....	85
Esquema 16. Proposta de fragmentação via CID para os íons <b>13</b> e <b>13a</b> . ....	88

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- APCI – Atmospheric Pressure Chemical Ionization
- D.B.O. – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- C.I. – Color Índice
- CI – Chemical Ionization
- CID – “Collision-Induced Dissociation”/Dissociação induzida por colisão
- EAM UV-Vis – Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível
- EI – Electron Ionization
- ESI – Electrospray Ionization
- ESI(-)-MS – Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray no Modo Negativo
- F.D. & C – Food, Drug & Cosmetics Act.
- FAB – Fast Atom Bombardment
- FAO – Food and Agriculture Organization
- GC – “Gas Chromatography”/Cromatografia Gasosa
- GC-MS – “Gas Chromatography-Mass Spectrometry”/Espectrometria de Massas Acoplada a Cromatografia Gasosa
- GMC – Grupo Mercado Comum
- HO· – Radical Hidroxila
- IDA – Ingestão Diária Aceitável
- JECFA – Joint Expert Committee on Food Additives
- m/z* – razão massa/carga
- MALDI – Matrix-assisted laser desorption/ionization
- MS – “Mass Spectrometry”/Espectrometria de Massas
- OMS – Organização Mundial de Saúde
- POA´s – Processos Oxidativos Avançados
- TOC – Total Organic Carbon/Carbono Orgânico Total
- TR – Tempo de Retenção
- US – Ultrassom
- UV – Ultra-Violeta
- UV-Vis – Ultra-Violeta Visível
- $\lambda_{\text{máx}}$  – Comprimento de onda de máxima absorvância

## SUMÁRIO

RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xiv
LISTA DE ESQUEMAS .....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xvi
Capítulo 1 – Introdução .....	1
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica .....	3
2.1.2. Classificação dos corantes utilizados na indústria alimentícia.....	6
2.2. Processos Oxidativos e Redutivos.....	8
2.2.1. Ozonólise.....	9
2.2.2. Degradação com metais de valência zero/radiação ultrassônica.....	11
2.2.3. Reagente de Fenton .....	13
2.2.3.1. Sistema Fenton clássico.....	13
2.2.3.2. Sistema Fenton combinado.....	14
2.3. Principais técnicas analíticas utilizadas.....	14
2.3.1. Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (EAM UV-Vis).....	14
2.3.2. Carbono Orgânico Total (COT) .....	16
2.3.3. Espectrometria de Massas .....	18
2.3.3.1. Introdução e Princípios Gerais .....	18
2.3.3.2. Métodos de Ionização.....	20
2.3.3.3. Ionização por Electrospray .....	21
2.3.3.3.2. Mecanismo de ionização electrospray.....	22
2.3.3.3.3. Aplicações .....	23
Capítulo 3 – Objetivos.....	24
Capítulo 4 – Parte Experimental.....	25
4.1. Ozonólise.....	25
4.2. Degradação com metais de valência zero/radiação ultrassônica.....	25
4.3. Degradação via sistema Fenton combinado .....	26
4.4. Análises por Espectrometria de Absorção Molecular UV-Vis.....	26
4.5. Análises por COT .....	26
4.6. Análises por Espectrometria de Massas com Fonte de Ionização Electrospray (ESI-MS).....	27

4.7. Análises por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS) .....	27
4.8. Testes de ecotoxicidade .....	28
Capítulo 5 – Resultados e Discussão .....	30
5.1. Geral .....	30
5.1.1. Degradação do corante azul brilhante .....	30
5.1.1.1. Identificação do valor de $\lambda_{\max}$ .....	30
5.1.1.2. Curva de calibração .....	30
5.1.1.3. Processos oxidativos e redutivos utilizados.....	31
5.1.1.3.1. Ozonólise .....	31
5.1.1.3.2. Degradação com metais de valência zero/radiação ultrassônica .....	33
5.1.1.3.2.1. Fe <sup>0</sup> .....	33
5.1.1.3.2.1 Sn <sup>0</sup> .....	34
5.1.1.4. Comparação da eficiência dos processos: degradação e mineralização .....	36
5.1.2. Degradação do corante amarantho .....	37
5.1.2.1. Identificação do valor de $\lambda_{\max}$ .....	37
5.1.2.2. Curva de calibração .....	38
5.1.2.3. Processos oxidativos e redutivos utilizados.....	38
5.1.2.3.1. Ozonólise .....	38
5.1.2.3.2. Fe <sup>0</sup> /radiação ultrassônica e Fenton combinado .....	40
5.1.2.4. Comparação da eficiência dos processos: degradação e mineralização .....	40
5.1.3. Degradação do corante amarelo crepúsculo .....	42
5.1.3.1. Identificação do valor de $\lambda_{\max}$ .....	42
5.1.3.2. Curva de calibração .....	42
5.1.3.3. Processos oxidativos e redutivos utilizados.....	42
5.1.3.3.1. Ozonólise .....	42
5.1.3.3.2. Fe <sup>0</sup> /radiação ultrassônica e Fenton combinado .....	44
5.1.3.4. Comparação da eficiência dos processos: degradação e mineralização .....	44
5.1.4. Degradação do corante vermelho 40 .....	47
5.1.4.1. Identificação do valor de $\lambda_{\max}$ .....	47
5.1.4.2. Curva de calibração .....	47
5.1.4.3. Processos oxidativos e redutivos utilizados.....	47
5.1.4.3.1. Ozonólise .....	47
5.1.4.3.2. Fe <sup>0</sup> /radiação ultrassônica e Fenton combinado .....	49
5.1.4.4. Comparação da eficiência dos processos: degradação e mineralização .....	49
5.1.5. Resumo dos resultados obtidos por UV-Vis e COT .....	51

5.2. Espectros ESI-MS .....	51
5.2.1. Corante azul brilhante.....	51
5.2.1.1. Ozonólise .....	51
5.2.1.2. Degradação com ferro zero/radiação ultrassônica.....	57
5.2.1.3. Degradação via sistema Fenton combinado .....	62
5.2.2. Corante amaranto.....	62
5.2.2.1. Ozonólise .....	63
5.2.2.2. Degradação com ferro zero/radiação ultrassônica.....	68
5.2.2.3. Degradação via sistema Fenton combinado .....	74
5.2.3. Corante amarelo crepúsculo .....	75
5.2.3.1. Ozonólise .....	75
5.2.3.2. Degradação com ferro zero/radiação ultrassônica.....	79
5.2.3.3. Degradação via sistema Fenton combinado .....	80
5.2.4. Corante vermelho 40 .....	82
5.2.4.1. Ozonólise .....	82
5.2.4.2. Degradação com ferro zero/radiação ultrassônica.....	86
5.2.4.3. Degradação via sistema Fenton combinado .....	89
5.3. Espectros GC-MS .....	91
5.3.1. Corante amaranto.....	91
5.4. Testes de ecotoxicidade .....	93
Capítulo 6 – Conclusões .....	95
Referências Bibliográficas.....	96

# CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente tem ganhado considerável importância ao longo dos anos. Indústrias dos mais diversos setores buscam de forma contínua o aperfeiçoamento, de modo a minimizar impactos ambientais e garantir o desenvolvimento sustentável. Nesse contexto, o cuidado com os efluentes industriais torna-se fundamental. Desenvolver métodos de tratamento eficientes e seguros é, sem dúvida alguma, uma necessidade atual.

Dentre as tecnologias empregadas na indústria alimentícia, a utilização de aditivos, especialmente corantes, é a mais discutida e polêmica. A cor é a primeira qualidade sensorial pela qual os alimentos são julgados e, portanto, amplamente utilizada na indústria alimentícia para atender às expectativas do consumidor<sup>1</sup>. Os corantes estão cada vez mais presentes na maioria dos alimentos e a geração de efluentes industriais contendo esses compostos é cada vez maior. Devido às grandes concentrações de matéria orgânica e às suas fortes colorações, esses efluentes são grandes fontes de poluição dos corpos d'água, podendo provocar sérias alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga<sup>2</sup>.

Esses corantes sintéticos, lançados num curso d'água sem tratamentos prévios eficientes, são capazes de colorir parcialmente um manancial mesmo estando na água em quantidades ínfimas. Como resultado, a luz solar deixa de atingir as plantas aquáticas, o que impede que elas promovam a fotossíntese e se reproduzam adequadamente. Conseqüentemente, os peixes têm a oferta de alimentos e oxigênio reduzidas<sup>3</sup>. A oxidação biológica desse material consome o oxigênio dissolvido existente e, em conseqüência, causa o aumento da demanda bioquímica de oxigênio (D.B.O.). Ocorre então a predominância da vida anaeróbia, que realiza os processos fermentativos em ausência de oxigênio, liberando substâncias de odor desagradável como sulfetos e mercaptanas, característicos de ambientes sépticos<sup>4</sup>. Os corantes também podem atingir uma estação de captação e tratamento de água, comprometendo assim o abastecimento populacional, além de contaminar o solo próximo ao manancial. Neste aspecto, surge outro problema: algumas bactérias presentes no solo ajudam a degradar o corante, porém podem produzir compostos carcinogênicos. Esses, ao atingirem a água e o solo, representam um grande problema para as culturas agrícolas, uma das bases alimentares de homens e animais<sup>3</sup>.

Vários processos de tratamento desses efluentes têm sido estudados, dentre os quais, os oxidativos e redutivos têm apresentado resultados promissores. Dentre esses processos, encontram-se: ozonólise<sup>5-11</sup>, degradação com metais de valência zero/radiação ultrassônica<sup>12-</sup>

<sup>14</sup> e sistema Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )<sup>15-17</sup>. Tais processos têm mostrado grande eficiência na remoção da cor de vários efluentes.

Muitas vezes, essas reações promovem somente a remoção da cor, deixando na solução que é descartada altas quantidades de carbono orgânico total (COT). Isso ocorre porque os corantes podem sofrer apenas uma degradação parcial provocada pelo processo de tratamento, levando à formação de compostos que podem ou não ser mais tóxicos que os compostos iniciais<sup>18</sup>. Tal problema tem sido especialmente encontrado em corantes contendo grupos cromóforos azo, caracterizados pela ligação  $-\text{N}=\text{N}-$  ligados a sistemas aromáticos, cuja classe pertence à maior parte dos corantes reativos<sup>19</sup>.

Sendo assim, torna-se importante o monitoramento desses processos oxidativos e redutivos, identificando os possíveis produtos de degradação formados nessas condições.

# CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1. Corantes da Indústria Alimentícia

### 2.1.1. Aspectos Gerais

Os corantes alimentícios são substâncias que transmitem aos alimentos novas cores ou exaltam as que eles já possuem, com a finalidade de melhorar seu aspecto. Até meados do século XIX, a cor era obtida de fontes naturais, como extratos de plantas, árvores, líquens ou de insetos. Apenas em 1856, Henry Perkin sintetizou o primeiro corante. Desde então, um grande número de corantes é produzido e esses são utilizados nas indústrias alimentícias, têxteis, de papel, cerâmica e outras. As pesquisas mostram que, atualmente, os corantes são extremamente comuns. Existem aproximadamente 10.000 tipos de corantes<sup>20</sup>.

No Brasil, pela legislação atual e pelas Resoluções nº 382 a 388 de 9 de agosto de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 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 brilhante, azorrubina, verde Rápido e azul patente V<sup>21</sup>. Existe um consenso dessa 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 nº 52/98, que se refere aos critérios para determinar funções dos aditivos e seus máximos para todas as categorias de alimentos<sup>22</sup>. Como a maioria dos corantes possui diversas denominações e estruturas relativamente complexas, eles são sistematicamente descritos pelos números de C.I. (Color Index) e/ou F.D. & C (Food, Drug & Cosmetics Act.)<sup>23</sup>.

O fato de tais 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, 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)<sup>24</sup>. De fato, 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<sup>25</sup>. Por exemplo, Yamazaki e colaboradores<sup>26</sup> demonstraram que alguns corantes vermelhos podem interferir na coagulação sanguínea, apresentando um risco potencial à saúde.

A Tabela 2.1 reúne algumas informações e propriedades físico-químicas dos onze corantes artificiais permitidos no Brasil.

Tabela 2.1. Informações e propriedades físico-químicas dos onze corantes artificiais permitidos no Brasil (adaptado de Prado & Godoy, 2003)<sup>27</sup>.

Nome Usual	Tartrazina	Amarelo Crepúsculo	Azorrubina	Amaranto	Ponceau 4R	Eritrosina	Vermelho 40	Azul Patente V	Azul Indigotina	Azul Brilhante	Verde Rápido
Nome Químico	sal tri-sódico 5-hidroxi-1-(4-sulfofenil)-4-[(4-sulfofenil) azo]-pirazole-3-carboxilato	sal di-sódio 6-hidroxi-5-[(4-sulfofenil) azo]-naftaleno-2-sulfonato	sal di-sódico 4-hidroxi-3-[(4-sulfo-1-naftil) azo]-naftaleno-1-sulfonato	sal tri-sódico do ácido 3-hidroxi-4-(4-sulfo-1-naftil azo)-naftaleno-2,7-di-sulfonato	sal tri-sódico 7-hidroxi-8-(4-sulfo-1-naftil azo)-naftaleno-1,3-di-sulfonato	sal di-sódico 2,4,5,7-tetraiodo fluoresceína	sal di-sódico de 1-(2-metoxi-5-metil-4-sulfofenilazo)-2-naftol-6-sulfonato	sal de cálcio di-4-[dietilamino ciclohexa-2,5-dienilideno-(4-dietilaminofenil) metil]-6-hidroxi-benzeno - 1,3-di-sulfonato	sal di-sódico do ácido 5,5'-indigotino sulfonato	sal tri-sódico de 4',4''-di (N-etil-3-sulfonatobenzil amino)-trifenil metil-2-sulfonato	sal tri-sódico 4-[4-(N-etil-p-sulfobenzil amino) -fenil]-(4-hidroxi-2-sulfofenil-metileno)-1-(N-etil-N-p-sulfobenzil)- $\Delta$ 2,5-ciclohexa dienimina. trifenilmetano
Classe	monoazo	monoazo	monoazo	monoazo	monoazo	xanteno	monoazo	trifenilmetano	indigóide	trifenilmetano	trifenilmetano
Fórmula	$C_{16}H_9N_4Na_3O_6S_2$	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	$C_{20}H_{13}N_2Na_2O_7S_2$	$C_{20}H_{13}N_2Na_3O_{10}S_3$	$C_{20}H_{13}N_2Na_3O_{10}S_3$	$C_{20}H_6I_4Na_2O_7$	$C_{16}H_4N_2Na_2O_6S_2$	$C_{27}H_31N_2Na_2O_6S_2$	$C_{16}H_6N_2Na_2O_6S_2$	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_{10}S_3$
Massa Molar	534,35781	452,36374	502,42354	604,46361	604,46361	879,86194	496,41674	566,66147	466,34734	792,84314	808,84254
CAS Number	1934-21-0	2783-94-0	3567-69-9	915-67-3	2611-82-7	16423-68-0	25956-17-6	3536-49-0	860-22-0	3844-45-9	2353-45-9
Color Index (C.I.)	19140	15985	14720	16185	16255	45430	16035	42051	73015	42090	42053
Código Brasil	E-102	E-110	E-122	E-123	E-124	E-127	E-129	E-131	E-132	E-133	E-143
Absorção Máxima	$\lambda_{max} = 426nm$	$\lambda_{max} = 480nm$	$\lambda_{max} = 515nm$	$\lambda_{max} = 523nm$	$\lambda_{max} = 505nm$	$\lambda_{max} = 526nm$	$\lambda_{max} = 502nm$	$\lambda_{max} = 635nm$	$\lambda_{max} = 610$	$\lambda_{max} = 629nm$	$\lambda_{max} = 625nm$
Absortividade (em água)	1% $E_{1cm} = 527$	1% $E_{1cm} = 551$	1% $E_{1cm} = 545$	1% $E_{1cm} = 438$	1% $E_{1cm} = 431$	1% $E_{1cm} = 1154$	1% $E_{1cm} = 556$	1% $E_{1cm} = 2000$	1% $E_{1cm} = 498$	1% $E_{1cm} = 1637$	1% $E_{1cm} = 1560$
Solubilidade (g/100mL) a 25°C	Água 20 Glicerina 18 Propileno 7 Etanol <0,1	Água 19 Glicerina 20 Propileno 2,2 Etanol <0,1	Água 5-10 g/100mL a 19°C Propileno 0,4 Etanol <0,1	Água 8 Glicerina 1,5 Propileno 0,4 Etanol <0,1	Água 25 Glicerina 1,4 Propileno 1,4 Etanol 0,02	Água 9 Glicerina 20 Propileno 20 Etanol 1	Água 22 Glicerina 3 Propileno 1,5 Etanol 0,001	Água <10 Propileno <0,1 Etanol <0,1	Água 1,6 Glicerina 1 Propileno 0,1 Etanol <0,1	Água 20 Glicerina 20 Propileno 20 Etanol 0,15	Água <10
IDA (mg/Kg peso corpóreo)	7,5	2,5	4,0	0,5	4,0	0,1	7,0	15,0	5,0	10,0	10,0
Sinônimos	Tartrazine, FD&C Yellow No. 5, Food Yellow No.4	Sunset yellow FCF; Food Yellow No.5, FD&C Yellow No.6	Carmoisine, Food Red 3, Acid ed 14	Amaranth; Food Red No.2; Bordeaux S	New cocchine, Food Red 7, Food Red No.102	Erythrosine B, Food Red 14, Acid Red 18	Allura Red AC, Food Red 17	Acid blue 3; Patent Blue V, Food Blue 5	Indigo carmine, FD&C Blue No. 2, Food Blue No.2	FD&C Blue No.1, Food Blue 2, Brilliant blue FCF	Fast green FCF, Food Green 3, FD&C Green No 3

## 2.1.2. Classificação dos corantes utilizados na indústria alimentícia

Os corantes utilizados pela indústria alimentícia (permitidos pela legislação brasileira) podem ser divididos nas seguintes classes:

**Corantes Azo:** Compreende a classe de compostos que apresentam a ligação  $-N=N-$  (grupo azo). Os azo-compostos têm grande importância na indústria de corantes artificiais, devido à coloração intensa, à estabilidade e à possibilidade de síntese a partir de substâncias de baixo custo. Os derivados de azo-benzeno mais simples apresentam normalmente uma coloração amarela ou amarelo-laranja, em virtude da conjugação na ligação formada pelo grupo azo e os anéis aromáticos. Possuem, pelo menos, um grupo sulfonato ( $SO_3^-$ ) para aumentar a solubilidade em água<sup>23</sup>. Essa classe representa os corantes sintéticos mais utilizados em alimentos, contendo aproximadamente 50% dos corantes utilizados mundialmente. São eles: amaranto, ponceau 4R, vermelho 40, azorrubina, tartrazina e amarelo crepúsculo (Figura 2.1).

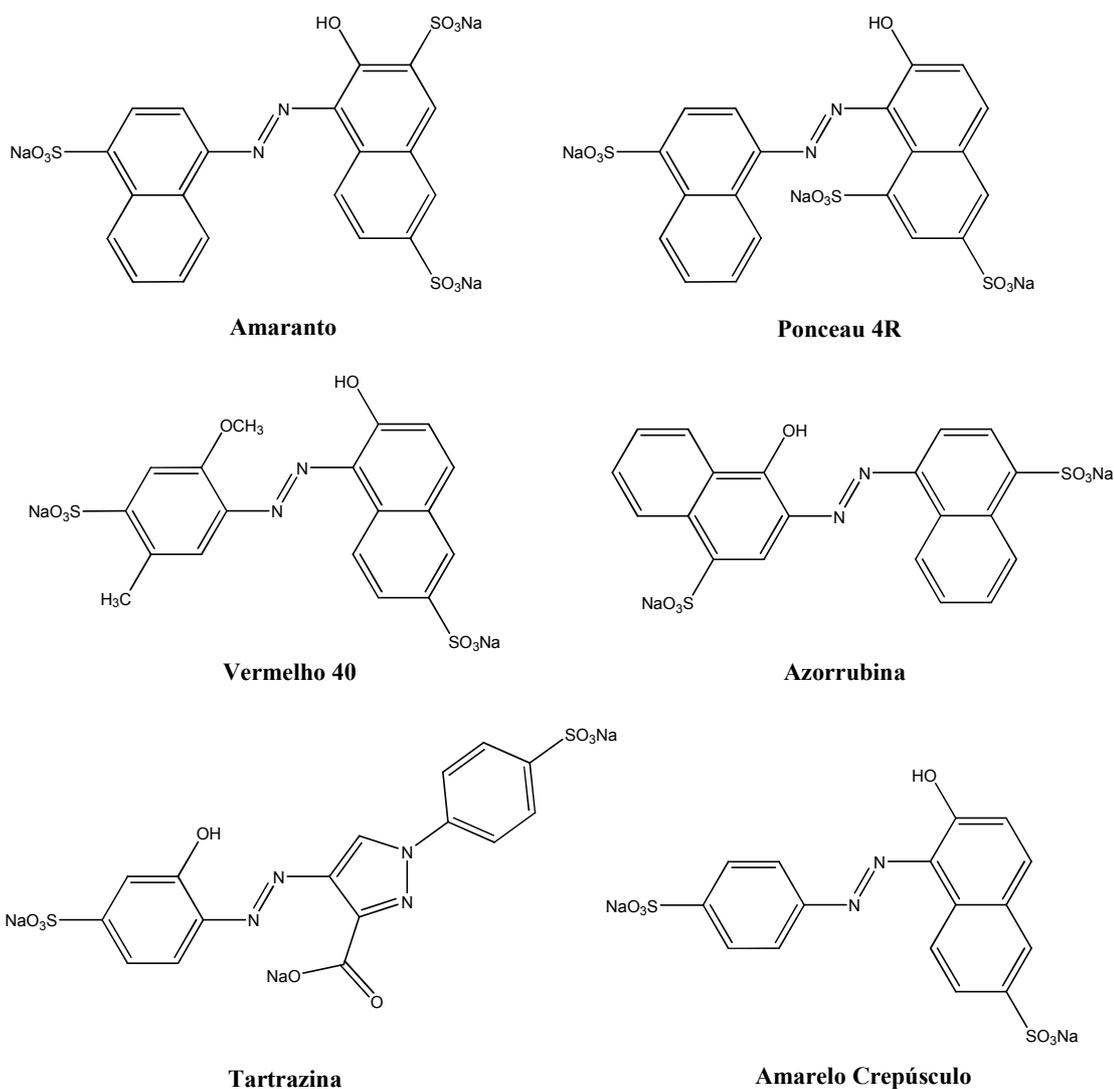


Figura 2.1. Estruturas químicas dos corantes pertencentes à classe Azo, permitidos no Brasil.

**Corantes Trifenilmetanos:** Esta classe apresenta estrutura básica de três radicais arila, ligados a um átomo de carbono central. Apresentam, ainda, grupos sulfônicos que lhes conferem alta solubilidade em água. Pertencem a esta classe os corantes: azul brilhante, verde rápido e azul patente V, cujas estruturas químicas são mostradas na Figura 2.2.

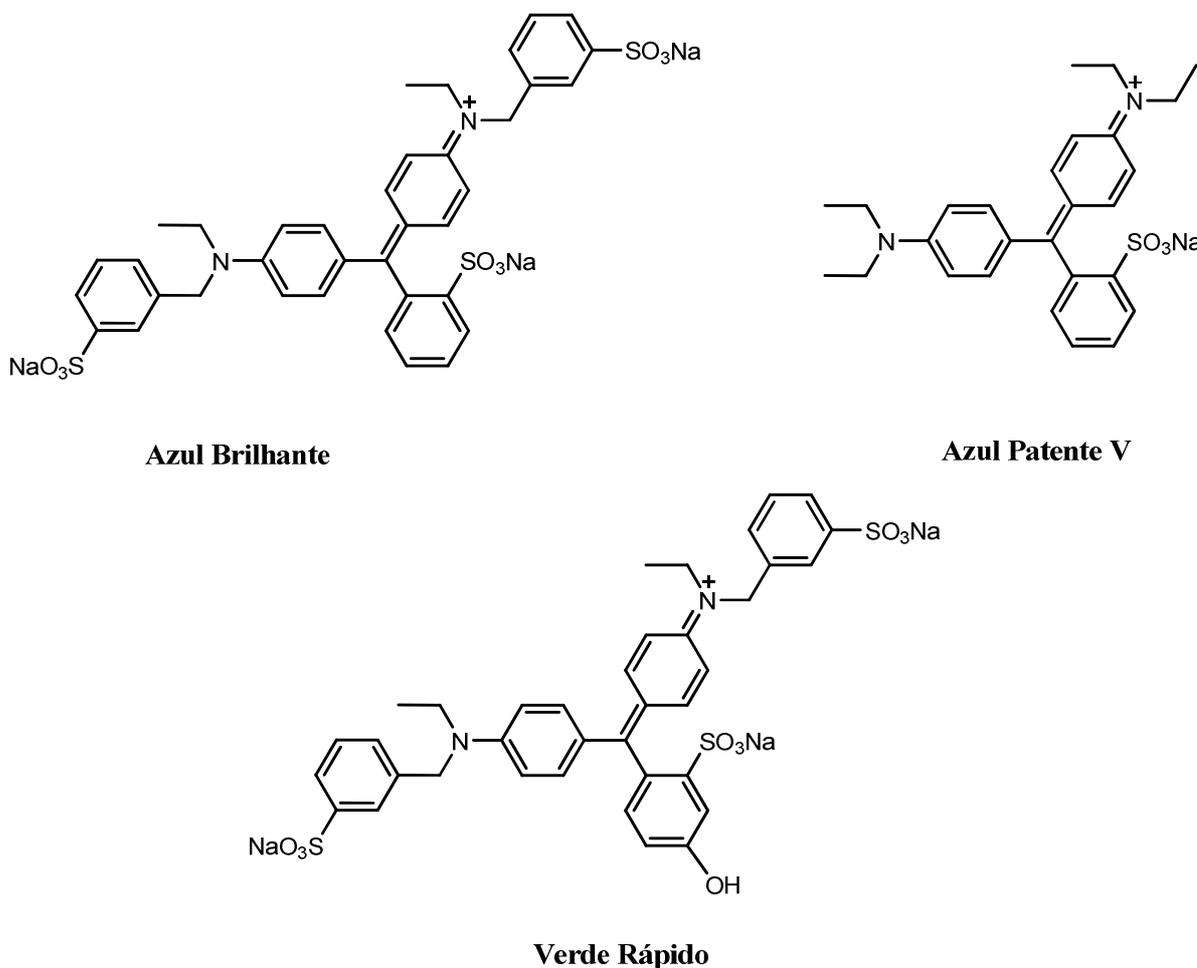
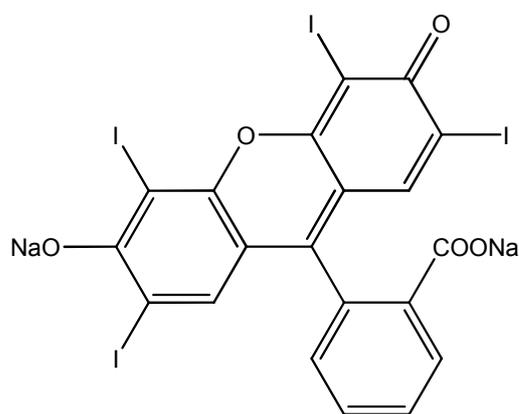


Figura 2.2. Estruturas químicas dos corantes pertencentes à classe Trifenilmetano, permitidos no Brasil.

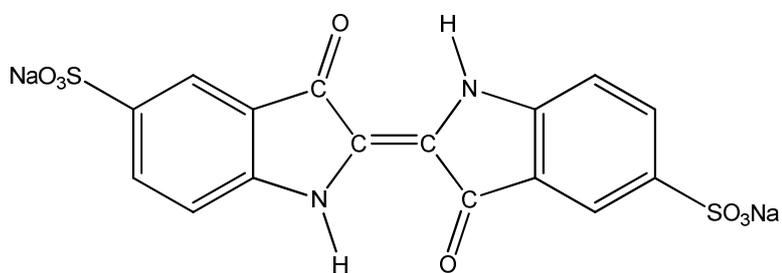
**Corantes Xantenos:** A eritrosina é o único corante desta classe permitido no Brasil. Existem estudos de uma possível associação com tumores da tireóide, pela provável liberação de iodo no organismo, já que o mesmo contém 557 mg de iodo por grama de produto.



**Eritrosina**

Figura 2.3. Estrutura química do corante eritrosina, pertencente à classe dos corantes Xantenos.

**Corantes Indigóides:** Os corantes indigóides são os de maior uso na indústria têxtil, com aplicações também na indústria de papel e celulose e indústria alimentícia. Possuem uma estrutura molecular complexa, o que o torna mais estável quimicamente e mais resistente aos processos de biodegradação e de remoção mais comumente utilizados para tratamento de efluentes<sup>28</sup>. O corante índigo carmim é o único corante desta classe permitido no Brasil.



**Índigo Carmim**

Figura 2.4. Estrutura química do corante índigo carmim, pertencente à classe dos corantes Indigóides.

## 2.2. Processos Oxidativos e Redutivos

Os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido definidos tipicamente como tecnologias de tratamento de efluentes que envolvem a formação de agentes oxidantes poderosos (geralmente radicais hidroxila 'OH) capazes de reagir com compostos orgânicos (e em alguns casos inorgânicos) presentes em efluentes aquosos<sup>29</sup>. São estabelecidos como tecnologias destrutivas de tratamento de efluentes aquosos. Desse modo, ao contrário de

alguns outros processos de tratamento (p. ex. processos de adsorção, processos de membrana, etc.), eles podem transformar substâncias prejudiciais em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (mineralização), ou em outros produtos inofensivos. Constituem uma alternativa a processos biológicos de tratamento de efluentes. Além disso, são capazes de mineralizar uma ampla faixa de micropoluentes, evitando o acúmulo de produtos finais de oxidação<sup>30</sup>.

Já os processos redutivos são geralmente baseados em reações com metais de valência zero (geralmente ferro metálico) em meio ácido. Podem promover a redução de compostos nitroaromáticos e aromáticos clorados, nitrato e vários metais<sup>30</sup>. Mais recentemente, tem sido sugerido o uso de processos redutivos para remediação inicial de compostos de origem antropogênica mais complexos pela redução de grupos funcionais críticos. Pesticidas que podem ser submetidos a esses tratamentos incluem alachlor e metolachlor<sup>31</sup>, DDT, DDD e DDE<sup>32</sup> e atrazina<sup>33, 34</sup>. Os corantes são outra categoria de moléculas complexas que podem ser susceptíveis a redução por Fe<sup>0</sup>, como tem sido mostrado recentemente para vários azo corantes<sup>35</sup>.

Embora os processos redutivos sejam capazes de reduzir grupos funcionais críticos, geralmente não permitem a mineralização das moléculas, o que faz com que sub-produtos de redução se acumulem durante o processo<sup>36</sup>.

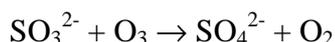
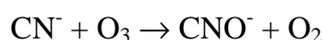
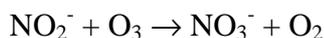
### 2.2.1. Ozonólise

Estudos recentes<sup>5, 6</sup> têm mostrado que a ozonólise é uma das tecnologias mais eficientes para o tratamento de efluentes têxteis e tinturarias, contendo corantes biorecalcitrantes e outras moléculas orgânicas persistentes. Até o momento, vários estudos mostram que os corantes azo podem ser efetivamente degradados pelo ozônio<sup>7-10</sup>.

O ozônio, a forma triatômica do oxigênio, vem sendo utilizado no tratamento e desinfecção de águas desde o início do século XX. Dentre as várias motivações para seu emprego neste tipo de aplicação podem-se destacar duas: é um forte agente oxidante ( $E^0 \approx 2,1$  V) e não é uma fonte intrínseca de poluição. A primeira propriedade permite que o ozônio possa oxidar uma série de compostos inorgânicos e orgânicos. Dentre as substâncias químicas ordinárias, somente o flúor (F<sub>2</sub>) possui um potencial de redução maior que o ozônio ( $E^0 \approx 3,0$  V). Outros oxidantes normalmente empregados, tais como KMnO<sub>4</sub> ( $E^0 \approx 1,7$  V) e Cl<sub>2</sub> ( $E^0 \approx 1,4$  V), costumam levar à formação de sub-produtos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente) que podem ser inclusive mais tóxicos que os compostos poluentes originais. Aqui se evidencia a segunda propriedade vantajosa do ozônio, pois seu

produto preferencial de degradação é o oxigênio, um produto não poluente e indispensável para as atividades biológicas aeróbias dos ecossistemas aquáticos<sup>11</sup>.

A oxidação de poluentes ou efluentes pode ocorrer de maneira direta ou indireta<sup>37</sup>. Na primeira, a molécula de ozônio pode reagir diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas via adição eletrofílica, conforme mostrado no esquema abaixo.



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 ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio<sup>19</sup>.

Indiretamente, o ozônio pode reagir através de reação radicalar, principalmente pelo radical  $\cdot\text{OH}$ , que é gerado pela decomposição do ozônio, conforme mostrado na Figura 2.5. O radical hidroxila é um poderoso e não seletivo oxidante ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ ), que pode reagir através de três mecanismos distintos: (i) abstração de hidrogênio, (ii) transferência de elétrons ou (iii) adição radicalar (Figura 2.6). Os radicais secundários formados durante estas reações podem novamente reagir com ozônio ou outros compostos<sup>19</sup>.

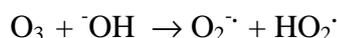
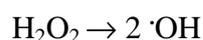
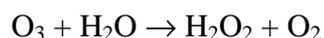


Figura 2.5. Esquema de reações de decomposição do ozônio, formando espécies radicalares (adaptado de Kunz et al., 2002)<sup>19</sup>.

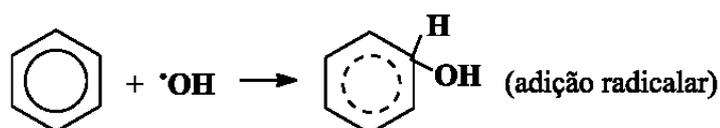
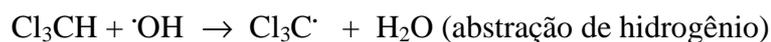
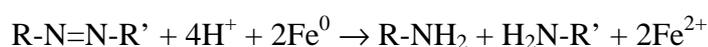


Figura 2.6. Exemplos de reações iniciadas por radical hidroxila (adaptado de Kunz et al., 2002)<sup>19</sup>.

## 2.2.2. Degradação com metais de valência zero/radiação ultrassônica

Há muito tempo sabe-se que a presença de compostos orgânicos em meio aquoso pode acelerar a corrosão de materiais metálicos, principalmente os à base de ferro. Dessa maneira, chega a ser surpreendente que a reação inversa, ou seja, a modificação/degradação de compostos orgânicos por metais de valência zero, não tenha recebido muita atenção até o final do século passado<sup>12</sup>. Vários metais (tais como Zn, Sn, Pt, etc.) podem ser utilizados nesse tipo de degradação, mas o emprego de ferro tem merecido grande destaque<sup>13</sup>.

As tecnologias fundamentadas na utilização de ferro metálico destacam-se entre as várias que têm sido desenvolvidas para a redução de corantes têxteis e alimentícios. Trata-se de um agente de elevado poder redutivo ( $E^0 \text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+} = 0,440\text{V}$ ) e baixo custo, que tem sido recentemente relatado em vários estudos relacionados com a redução de compostos orgânicos de relevância. Neste contexto, destacam-se os trabalhos que relatam a redução de compostos nitro, haloaromáticos, além de corantes do tipo azo<sup>14</sup>. Nestes processos, o ferro zero-valente reduz substratos orgânicos por transferência de dois elétrons, com formação concomitante de  $\text{Fe}^{2+}$ , conforme equação abaixo<sup>35</sup>.



Normalmente, o sistema permite uma rápida descoloração de corantes do tipo azo, em razão da rápida redução do grupo cromóforo. Altas taxas de descoloração foram observadas nas reações de nove azo corantes com  $\text{Fe}^0$ <sup>(30)</sup>.

A facilidade de obtenção (o ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, representando 6,2% do seu peso<sup>38</sup>) aliada ao baixo custo e compatibilidade ambiental, por não ser um elemento tóxico, torna esse metal ainda mais interessante no uso como ferramenta de remediação ambiental. A Tabela 2.1 apresenta alguns metais e seus respectivos potenciais padrões de redução.

Tabela 2.2. Potenciais padrões de redução de alguns metais comuns (Atkins, 2006) <sup>39</sup>.

Semi-reação de redução	Potencial padrão ( $E^0$ ) de redução (V)
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,04
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37

A perda da reatividade ao longo do tempo devido à passivação da superfície metálica causada por precipitados é uma grande preocupação no processo. Embora alguns metais apresentem um potencial de redução superior ao do ferro, estes metais apresentam uma capacidade de passivação muito mais elevada, isto é, são muito mais susceptíveis à formação de óxidos e/ou hidróxidos sobre a superfície metálica impedindo a transferência de elétrons para o substrato. Desta forma, a utilização de técnicas como ultra-som podem ser utilizadas nestes processos permitindo a limpeza contínua da superfície metálica, garantindo a efetividade destes metais nos processos redutivos<sup>40</sup>.

A radiação ultrassônica tem sido aplicada ao tratamento de água nos últimos anos. Os efeitos do ultra-som (US) resultam, primeiramente, de cavitações acústicas. A formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em líquidos não somente libera uma energia considerável num curto intervalo de tempo como também causa a agitação do líquido, acelerando a transferência de massa. Imagina-se que o ultra-som serve para limpar a superfície metálica dos intermediários ou produtos da reação, reativando-a assim para reações subsequentes<sup>41</sup>.

Em estudos visando o aumento da degradação redutiva do tetracloreto de carbono e do nitrobenzeno por ferro metálico na presença de radiação ultra-sônica, Hung<sup>42, 43</sup> observou uma sinergia considerável na associação dos dois processos, resultando em um aumento significativo na resposta de degradação. Esse aumento foi atribuído a dois principais fatores: (i) limpeza contínua e ativação química da superfície do  $\text{Fe}^0$ , por combinar efeitos físicos e

químicos da cavitação acústica e (ii) aceleradas taxas de transporte dos reagentes à superfície do  $\text{Fe}^0$ .

### 2.2.3. Reagente de Fenton

#### 2.2.3.1. Sistema Fenton clássico

Em 1876, H.J.H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons  $\text{Fe}^{2+}$  (15, 44). Utilizando esse reagente, muitas moléculas orgânicas podiam ser facilmente oxidadas sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamentos complexos. A reação Fenton é definida hoje como a geração catalítica de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) a partir da reação em cadeia entre o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), em meio ácido, gerando  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais inorgânicos como produto final de sua reação<sup>15, 16</sup>. O mecanismo para a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por íons  $\text{Fe}^{2+}$  foi amplamente descrita por Walling e Goosen<sup>17</sup>. A reação global para a produção de  $\cdot\text{OH}$  em pH ácido é:



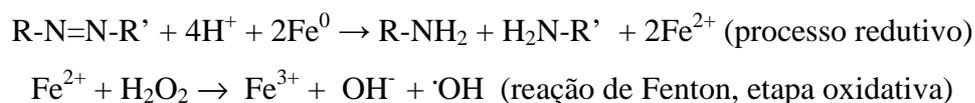
Os radicais livres  $\cdot\text{OH}$  podem então atacar os compostos orgânicos presentes na água, levando à oxidação desses e produzindo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .



Embora possa mineralizar vários compostos orgânicos, o sistema Fenton clássico também apresenta algumas 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. Nesse 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 de esse sistema ser descartado, são realizadas neutralizações com uma base, como  $\text{NaOH}$ , levando à formação de grandes quantidades de resíduo (lodo), que também deverão ser descartados. Além disso, a reação Fenton é favorecida pelo aumento da temperatura. Entretanto, para valores superiores a  $40\text{-}50^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  é decomposto rapidamente em água e oxigênio, diminuindo a eficiência do processo<sup>45</sup>.

### 2.2.3.2. Sistema Fenton combinado

Para tornar mais eficiente o sistema de degradação com ferro metálico, Souza e Zamora<sup>46</sup> propuseram a aplicação de um processo oxidativo avançado combinado, de maneira a aproveitar a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  decorrente do processo redutivo. Tal processo oxidativo fundamenta-se na geração do radical hidroxila por reação com  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido de hidrogênio (reação de Fenton). Os autores reportaram nesse trabalho um estudo de degradação de corantes têxteis, utilizando um sistema que combina peróxido de hidrogênio e ferro metálico, empregando-se lã de aço comercial como única fonte de ferro.



A associação desses dois processos de degradação (processo redutivo com ferro metálico, seguido do processo oxidativo Fenton utilizando o  $\text{Fe}^{2+}$  gerado no meio reacional) tem sido denominada como processo “Fenton avançado” ou “Fenton combinado”.

A ocorrência de processos Fenton em sistemas que contêm ferro metálico e peróxido de hidrogênio tem sido reportada nos últimos anos, com excelentes resultados de degradação de substratos resistentes como metil-terbutil-éter<sup>47</sup>, trinitrotolueno<sup>48</sup> e bifenilas policlorinadas<sup>49</sup>.

## 2.3. Principais técnicas analíticas utilizadas

Diversas técnicas podem ser utilizadas na identificação e no monitoramento da degradação de compostos orgânicos. Neste trabalho, as principais foram: (i) Espectrometria de Absorção Molecular na região do Ultravioleta-Visível (EAM UV-Vis); (ii) Carbono Orgânico Total (COT); (iii) Espectrometria de Massas com fonte de Ionização Electrospray (ESI-MS) e (iv) Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS).

### 2.3.1. Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (EAM UV-Vis)

A Espectrometria de Absorção Molecular na região do Ultravioleta-Visível (EAM UV-Vis) é uma técnica analítica que vem sendo há mais de 50 anos empregada para a identificação e determinação quantitativa de muitas espécies moleculares inorgânicas,

orgânicas e bioquímicas em diferentes tipos de materiais<sup>50</sup>. É uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função de sua robustez, custo relativamente baixo e do grande número de aplicações desenvolvidas<sup>51</sup>.

Quando a radiação eletromagnética contínua passa através de um material transparente, uma parte dessa radiação pode ser absorvida. Como resultado da absorção de energia, os átomos ou moléculas passam de um estado de baixa energia (estado fundamental) para um estado de energia mais alta (estado excitado). A Figura 2.7 mostra esse processo de excitação, que é quantizado. A radiação eletromagnética que é absorvida tem energia exatamente igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental<sup>40</sup>. A parte de uma molécula responsável pela absorção de luz é chamada de cromóforo.

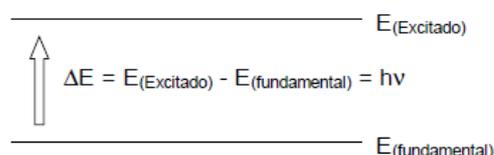


Figura 2.7. Esquema ilustrativo do processo de excitação de um elétron através de radiação eletromagnética (adaptado de Skoog et al.<sup>50</sup>).

A técnica EAM UV-Vis é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon bc$$

Nessa equação,  $A$  é a absorvância,  $I_0$  é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e  $I$  é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absortividade molar ( $\epsilon$ ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. O termo “ $c$ ” é a concentração da espécie absorvente e “ $b$ ” é a distância percorrida pelo feixe através da amostra<sup>52</sup>.

Os requisitos essenciais para um espectrofotômetro (um sistema para medir a absorvância da luz) estão apresentados na Figura 2.8. A luz proveniente de uma fonte com emissão espectral contínua passa por um monocromador, que seleciona uma estreita faixa de comprimentos de onda do feixe incidente. Essa luz “monocromática” passa pela amostra de caminho ótico  $b$ , e a energia radiante da luz emergente é então medida<sup>53</sup>.



Figura 2.8. Componentes básicos de um espectrofotômetro (adaptado de Skoog et al.<sup>50</sup>).

Um espectrofotômetro UV-Vis mede a quantidade de luz absorvida a cada comprimento de onda nas regiões UV (300-380 nm) e visível (380- 780 nm) do espectro. Em um espectrofotômetro UV-Vis típico, temos duas fontes de luz: uma que emite radiação eletromagnética na região UV do espectro, geralmente de deutério, e outra usada para emissão de comprimentos de onda na região visível do espectro, geralmente de tungstênio. A troca entre as lâmpadas de deutério e tungstênio é feita em torno de 360 nm, de forma que esteja sempre sendo usada a fonte mais intensa. O detector é geralmente uma fotomultiplicadora, embora em instrumentos mais modernos estejam sendo usados fotodiodos<sup>53</sup>.

A EAM UV-Vis pode ser usada na elucidação da estrutura de moléculas orgânicas, embora seu principal emprego em Química Analítica esteja relacionado com a determinação da concentração de analitos em uma amostra desconhecida. A relação  $A = \epsilon bc$  indica que a quantidade de absorção por uma amostra, em determinado comprimento de onda, depende de sua concentração. Essa relação é geralmente linear sobre a faixa de concentração adequada para análise. Para determinar a concentração de amostras desconhecidas, é necessária a construção de uma curva de calibração usando soluções com concentrações conhecidas. Neste caso, deve ser selecionado o comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ). Assim, o valor de absorvância da amostra é lido no espectrofotômetro e sua concentração é obtida da curva de calibração através do ponto de intersecção com o eixo das abscissas<sup>50</sup>.

Para uma análise espectrofotométrica, geralmente escolhemos o comprimento de onda de máxima absorvância por dois motivos: (i) a lei de Lambert-Beer é obedecida de forma mais rigorosa neste comprimento de onda; (ii) a sensibilidade da análise é maior na região correspondente à absorvância máxima (ou seja, conseguimos um máximo de resposta para uma mesma concentração de analito)<sup>53</sup>.

### 2.3.2. Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico total (COT) é um dos parâmetros mais relevantes para a determinação global de poluentes na água e em efluentes<sup>54</sup>. Tem sido empregado com sucesso como um indicador de poluição geral para compostos orgânicos voláteis e não voláteis<sup>55</sup>. Sua determinação é realizada em diferentes áreas de pesquisa e os dados obtidos são de interesse

em diferentes cenários ambientais e industriais. Exemplos de aplicações das análises de COT incluem: indicação de contaminação de água por compostos orgânicos sintéticos, caracterização química, grau de humificação de resíduos, estimativa de teor de carbono do solo, ciclo de carbono no solo e fluxo de carbono em sistemas aquáticos<sup>56</sup>.

A determinação de COT (em inglês, TOC – Total Organic Carbon) envolve a completa oxidação de orgânicos e a detecção do dióxido de carbono produzido pela oxidação<sup>54, 56</sup>. Vários métodos de oxidação e medição de CO<sub>2</sub> são usados em diferentes combinações em alguns analisadores de COT. Essa oxidação pode ser induzida por alguns métodos, incluindo oxidação fotocatalítica, oxidação química e combustão por alta temperatura<sup>57</sup>.

As medidas de COT são realizadas através de dois métodos: direto ou indireto. A idéia é converter todas as diferentes formas de carbono numa única forma: CO<sub>2</sub>, que é mais fácil de medir quantitativamente<sup>55</sup>. No método direto, o COT presente na amostra é quantificado em duas etapas. A primeira remove o Carbono Inorgânico (em inglês, Inorganic Carbon – IC) por meio de tratamento ácido, para posteriormente o Carbono Orgânico (em inglês, Organic Carbon – OC) poder ser quantificado. Na segunda etapa é utilizada oxidação química para determinar o conteúdo de OC. No método indireto, a quantidade de Carbono Orgânico Total é obtida pela subtração matemática do conteúdo de IC da medida de Carbono Total (em inglês, Total Carbon – TC). TC é quantificado pela oxidação de todo o carbono presente (TOC e IC). O IC, por sua vez, é medido após tratamento ácido ou pela decomposição após eliminação de OC<sup>56</sup>.

No método indireto, portanto, a concentração de TOC pode ser determinada pela subtração da concentração de IC da de TC, conforme a equação abaixo:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$$

Tal subtração é feita pelo equipamento de análise de TOC, mostrado na Figura 2.9.

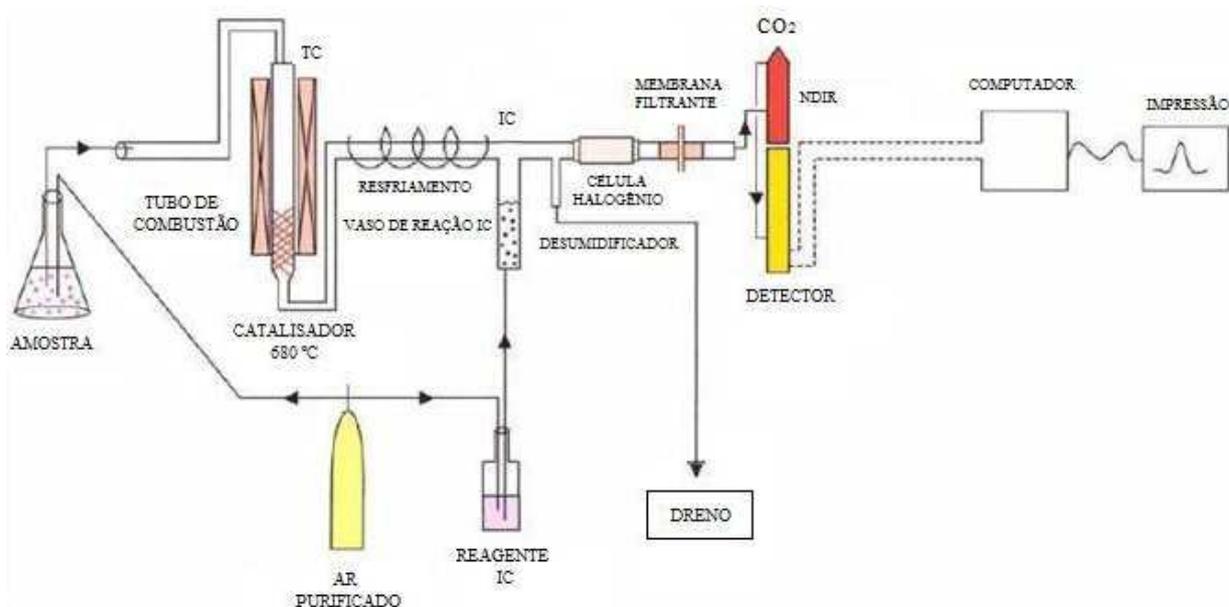


Figura 2.9. Esquema de um analisador de TOC. (adaptado de Clementino, 2006)<sup>58</sup>.

Na quantificação do TC, o tubo de combustão é preenchido por um catalisador e aquecido a 680°C. O gás de arraste é fornecido nesse tubo com taxa de fluxo de 150 mL/min. Quando a amostra é introduzida no tubo de combustão TC pelo injetor, o componente TC da amostra (TOC e IC) sofre combustão para formar CO<sub>2</sub>. O gás de arraste leva o produto da combustão (CO<sub>2</sub>), que é resfriado e secado por um desumidificador. O cloro é retirado pela célula de halogênio e então o CO<sub>2</sub> é detectado pelo NDIR (infravermelho não-dispersável). O detector gera um sinal que forma um pico e a área é calculada por um processador de dados. O pico é proporcional à concentração do TC na amostra. Para quantificar o IC, a amostra é introduzida pelo injetor dentro do vaso de reagente IC (contém reagente IC – ácido fosfórico). Apenas o componente IC na amostra é decomposto para formar CO<sub>2</sub> que será detectado<sup>58</sup>.

### 2.3.3. Espectrometria de Massas

#### 2.3.3.1. Introdução e Princípios Gerais

A espectrometria de massas (EM) é uma ferramenta que vem sendo utilizada há muito tempo para a medida de isótopos e para determinar a estrutura de moléculas orgânicas. É utilizada para o estudo das massas de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas<sup>53</sup>. É uma das mais antigas e eficientes técnicas analíticas. Teve seu início nos trabalhos de J. J. Thomsom, que foi premiado com o Nobel em física em 1906 com seus trabalhos de descarga elétrica e descoberta do elétron<sup>45, 59</sup>. A primeira aplicação geral da espectrometria de massas para análise química de rotina ocorreu no início dos anos 1940, quando a técnica começou a

ser adotada pela indústria petrolífera para a análise quantitativa das misturas de hidrocarbonetos produzidas em craqueamentos catalíticos<sup>50</sup>.

Os princípios científicos em que a técnica se baseia são simples. A essência da técnica envolve a geração de íons que são depois detectados. A sofisticação surge nos métodos que são usados para a geração desses mesmos íons e no modo de analisá-los.

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. O analisador de massas mede os íons de acordo com sua razão massa/carga ( $m/z$ ) (onde  $m$  é a massa do íon em unidades de massa atômica e  $z$  é sua carga) 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 nominal 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<sup>60</sup>. As análises em geral são rápidas e apresentam um excelente limite de detecção. A possibilidade de acoplamento com técnicas de separação como cromatografia a gás e líquida ou eletroforese capilar tem-se mostrado outra grande vantagem da espectrometria de massas com relação a outras técnicas analíticas.

Existem diversos tipos de espectrômetros de massas, cada qual com suas vantagens e limitações. Porém, todos eles apresentam sempre os mesmos componentes básicos: sistema de introdução de amostra, fonte de ionização, analisador de massas, detector e registrador. Uma análise por espectrometria de massas envolve as seguintes etapas: (1) atomização, (2) conversão de uma fração substancial dos átomos formados na etapa 1 em um feixe de íons, (3) separação dos íons formados na etapa 2, com base na razão massa/carga ( $m/z$ ), e (4) contagem do número de íons de cada tipo<sup>50</sup>.

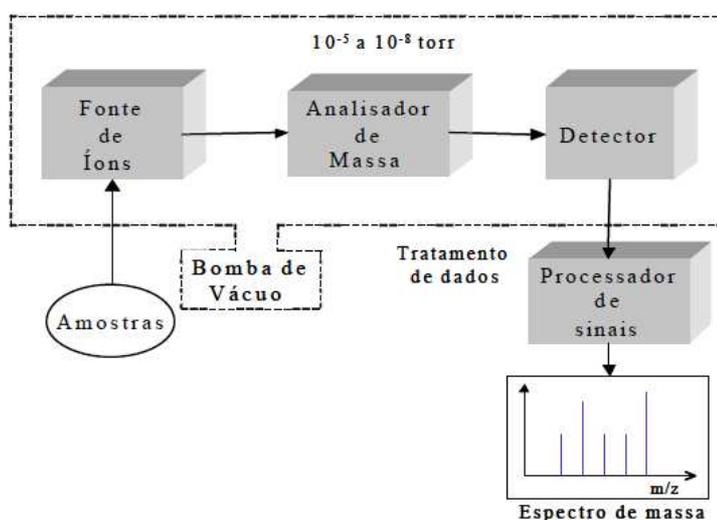


Figura 2.10. Componentes básicos de um espectrômetro de massas<sup>50</sup>.

Na fonte de íons, os componentes de uma amostra são convertidos em íons, pela ação de um agente ionizante. Os íons positivos ou negativos são imediatamente acelerados através de um campo elétrico em direção ao analisador de massas. A função do analisador de massa é separar tais íons de acordo com a sua relação massa/carga ( $m/z$ ). Os espectrômetros de massas podem ser classificados em várias categorias dependendo da natureza do analisador de massas. Finalmente um detector recebe os íons que foram separados pelo analisador, transformando a corrente de íons em sinais elétricos que são processados, armazenados na memória de um computador e mostrados em uma tela<sup>60</sup>.

### 2.3.3.2. Métodos de Ionização

Nas fontes de íons, as amostras a serem analisadas são ionizadas antes da análise no espectrômetro de massas. Uma variedade de técnicas de ionização é utilizada na espectrometria de massas. As considerações mais importantes são a energia interna transferida durante o processo de ionização e as propriedades físico-químicas do analito que pode ser ionizado. Algumas técnicas de ionização são muito energéticas e causam fragmentações extensivas. Outras são mais brandas e somente produzem íons em espécies moleculares<sup>61</sup>. Atualmente os maiores avanços tecnológicos na área de espectrometria de massas têm ocorrido nas fontes de ionização<sup>45</sup>.

Os métodos de ionização mais conhecidos são: ionização por elétrons (EI), ionização química (CI), bombardeamento por átomos rápidos (FAB), dessorção/ionização a laser auxiliada por matriz (MALDI), ionização química a pressão atmosférica (APCI) e ionização por electrospray (ESI). EI e CI são adequadas para analisar apenas moléculas voláteis e termicamente estáveis, pois os íons são formados na fase gasosa. A técnica FAB (Fast Atom Bombardment) pode ser aplicada para amostras que normalmente não são analisadas pelas técnicas EI e CI. Ela permite a análise direta da amostra sem a necessidade de pré-concentração ou extração. A técnica MALDI (Matrix Assisted Lazer Dessortion/Ionization) baseia-se na ionização do analito adsorvido em uma substância (matriz) por um feixe de laser. Na técnica APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) ocorrem reações íon-molécula em fase gasosa. É uma técnica parecida com a CI, porém na APCI todo o processo ocorre sob pressão atmosférica<sup>61</sup>.

Neste trabalho, a técnica de ionização utilizada foi a ionização por electrospray (ESI – Electropray Ionization), que será descrita adiante com mais detalhes.

### 2.3.3.3. Ionização por Electrospray

#### 2.3.3.3.1. Histórico e Introdução

O primeiro experimento utilizando electrospray foi realizado por Chapman, no final da década de 1930, e o primeiro experimento prático envolvendo ionização por electrospray e espectrometria de massas foi concluído por Dole no final da década de 1960. Dole também descobriu o importante fenômeno das múltiplas cargas das moléculas. Entretanto seus experimentos não foram convincentes, pois visavam a análise de espécies poliméricas, como poliestireno, que não estão ionizadas em solução<sup>62</sup>. Mais de 20 anos se passaram até que os trabalhos de John Fenn no laboratório demonstraram pela primeira vez o uso da técnica ESI para a ionização branda de compostos biológicos de elevada massa, e suas subseqüentes análises por espectrometria de massas. Em 1984, Yamashita e Fenn demonstraram a aplicabilidade de ionização por electrospray como método de ionização branda<sup>63</sup>. O trabalho levou John Fenn a compartilhar o prêmio Nobel em química de 2002, devido aos avanços proporcionados pela técnica. Nos artigos originais do final da década de 80, Fenn e seus colaboradores demonstraram com sucesso os princípios experimentais e metodologias básicas da técnica ESI, incluindo a ionização branda de compostos não voláteis e termicamente instáveis, proteínas multicarregadas e ionização intacta de complexos. ESI-MS é hoje uma ferramenta básica utilizada em muitos laboratórios de química e bioquímica no mundo.

Há, essencialmente, três características que fazem com que a ionização por electrospray seja considerada uma técnica distinta das outras técnicas de ionização. A primeira delas é a capacidade de produzir íons multiplamente carregados, com número de cargas elevado, reduzindo, assim a razão  $m/z$ , de tal modo que seja possível analisar compostos de elevada massa molecular até centenas de kDa, em praticamente todos os tipos de analisadores. Uma segunda característica é que as amostras a serem analisadas devem ser introduzidas em solução, o que faz com que seja possível o acoplamento com várias técnicas de separação. Por último, e não menos importante, electrospray é uma técnica de ionização suave, permitindo que as interações não covalentes entre moléculas que existem em solução sejam preservadas na fase gasosa.

O desenvolvimento da espectrometria de massas com ionização por electrospray permitiu novas possibilidades para análise de compostos de elevada massa molecular de todos os tipos, incluindo proteínas, nucleotídeos e polímeros sintéticos, sendo por isso uma técnica muito usada em investigação biológica, bioquímica, farmacêutica e médica.

### 2.3.3.3.2. Mecanismo de ionização electrospray

Electrospray é um método pelo qual íons, presentes em uma solução, podem ser transferidos para a fase gasosa<sup>62</sup>. A ionização por electrospray envolve a formação de um spray eletrolítico de uma solução, que gera pequenas gotas carregadas, e destas são liberados os íons. A implementação de uma fonte de electrospray é bastante simples se comparado com outras fontes de ionização em espectrometria de massas. É necessária uma fonte de alta tensão (1,0 a 7,0 kV) que esteja em contato com a solução contendo eletrólitos. Esta solução é bombeada através de um microcapilar (diâmetro interno 50 a 100  $\mu\text{m}$ ) com uma velocidade de fluxo da ordem de 1 a 20  $\mu\text{L}/\text{min}$  ou menores<sup>64</sup>.

Quando um potencial positivo é aplicado na solução, os íons positivos tendem a se afastar para uma região menos positiva, isto é, em direção ao contra-eletrodo. Assim, a gota sendo formada na ponta do capilar estará enriquecida em íons positivos. Conforme a densidade de carga aumenta na gota, o campo elétrico formado entre o capilar e o contra eletrodo aumenta provocando uma deformação na gota que está presa na ponta do capilar. A gota ganha forma de um cone, o qual é denominado cone de Taylor<sup>65</sup>.

Essa 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. A frequência desse processo depende da magnitude do campo elétrico, da tensão superficial do solvente e da condutividade da solução. Depois da liberação das gotas com alta densidade de carga do cone de Taylor, essas passam pela região entre a ponta do capilar e o contra eletrodo e vão sofrendo dessolvatação. A massa do solvente é reduzida por evaporação, sendo que para auxiliar este processo há um fluxo de gás inerte secante, normalmente nitrogênio, e a temperatura da câmara, de 30°C a 100°C. Conforme a gota perde solvente, a densidade de carga aumenta até um ponto em que esta vence a tensão superficial (limite de “Rayleigh”) e gotículas são liberadas. Este processo também é conhecido como explosões de Coulomb ou “Coulômbicas”<sup>64</sup>. A Figura 2.11 representa esquematicamente o mecanismo de formação de íons pela técnica ESI.

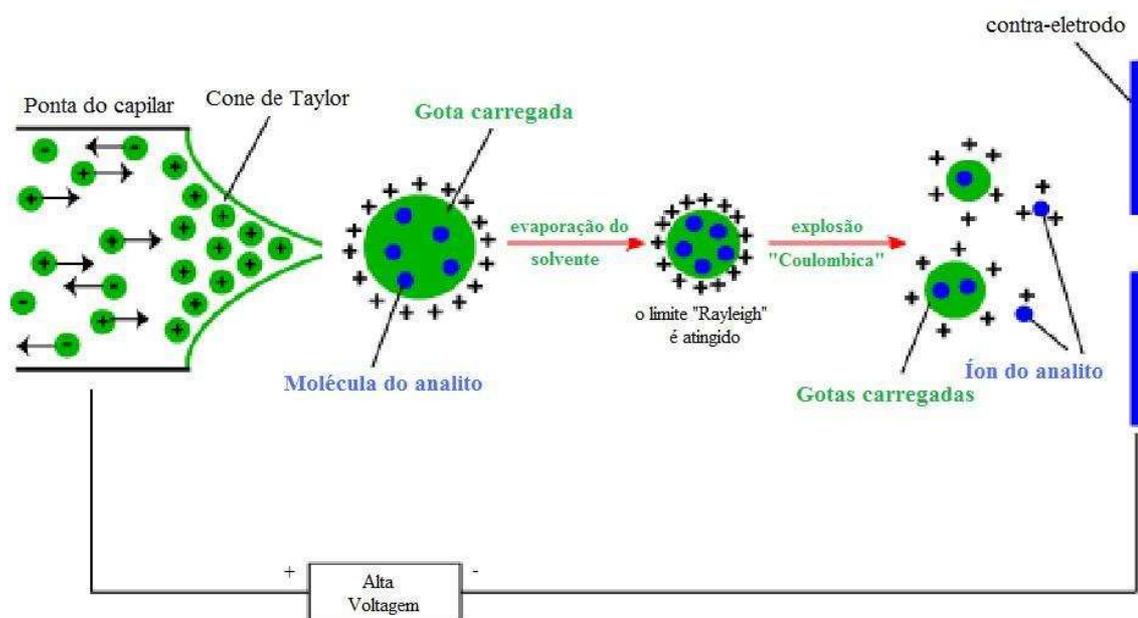


Figura 2.11. Representação esquemática do mecanismo de formação de íons pela técnica ESI (adaptado de Cole<sup>62</sup>).

#### 2.3.3.3.3. Aplicações

Nos últimos anos, a ionização por electrospray tem sido extensivamente empregada. Dados da literatura reportam a utilização da técnica para diferentes finalidades, podendo-se destacar a identificação de substâncias em soluções aquosas, determinação de resíduos de agrotóxicos em água e alimentos, identificação de produtos de relevância ambiental, mapeamento proteômico, *screening* de drogas, adulteração de bebidas, entre outros<sup>40</sup>.

Um levantamento na literatura mostra que, de 1980 a 2000, o número aproximado de artigos publicados usando “electrospray” passou de 100 para 7800, sendo que 80% destes estão relacionados com análise de biomoléculas e de compostos orgânicos, 10% são relativos à instrumentação e estudos sobre os aspectos fundamentais da formação do “electrospray” e 10% das publicações estão associadas a espécies organometálicas e inorgânicas nas mais diferentes formas<sup>64</sup>.

## CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho foram:

- Investigar a eficiência de diferentes processos oxidativos (ozonólise e Fenton combinado) e redutivos ( $\text{Fe}^0$  e  $\text{Sn}^0$  na presença de radiação ultrassônica) na degradação de moléculas dos corantes alimentícios azul brilhante (classe trifenilmetano), amaranço, amarelo crepúsculo e vermelho 40 (classe azo), uma vez que esses processos são considerados alternativas promissoras no tratamento de efluentes domésticos e industriais;
- Otimizar os processos redutivos de degradação através de planejamentos fatoriais;
- Monitorar os processos de degradação desses poluentes, bem como verificar a possível formação de intermediários, utilizando as seguintes técnicas analíticas: Espectrometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (EAM UV-Vis), Carbono Orgânico Total (COT), Espectrometria de Massas com Fonte de Ionização Electrospray (ESI-MS) e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS);
- Avaliar a toxicidade das soluções dos corantes, bem como seus produtos de degradação formados pelo processo oxidativo ozonólise, frente ao crustáceo *Artemia salina*.

# CAPÍTULO 4 – PARTE EXPERIMENTAL

## 4.1. Ozonólise

Pipetaram-se 25,00 mL de solução aquosa  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de cada corante em diferentes tubos de ensaio. Cada tubo contendo a solução foi exposto a um fluxo de ozônio de  $1,73 \times 10^{-8} \text{ mols min}^{-1}$  em capela, por períodos que variaram de 0 a 120 min. A produção de ozônio foi obtida por meio de um fluxo contínuo de ar sintético (pureza 99,999%) no ozonizador (Eletrozon). Após o termino da reação, as soluções foram separadas em diferentes alíquotas, para posteriores análises por COT, UV-Vis, ESI-MS e GC-MS (no caso do corante amaranço).

## 4.2. Degradação com metais de valência zero/radiação ultrassônica

Os metais utilizados foram  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Sn}^0$  (Synth). Esse processo de degradação foi otimizado por planejamentos fatoriais, os quais serão apresentados no capítulo 5.

Pesou-se a massa desejada de metal, que nos experimentos realizados variou de 20,0 a 100,0 mg, e logo em seguida transferiu-se para tubo de ensaio. Pipetaram-se 25,00 mL da solução aquosa  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante para o tubo de ensaio e ajustou-se o pH para 3,0 com solução de ácido sulfúrico 1:1. A seguir, os tubos de ensaio foram expostos à radiação ultrassônica em banho ultrassom (Unique modelo USC-1400A, frequência 40 kHz, Indaiatuba, SP), por períodos que variaram de 0 a 120 minutos. Decorrido o tempo de exposição, filtraram-se as soluções com filtros Millipore (Millex HV (PVDF) 0,45  $\mu\text{m}$  de poro/33 mm de diâmetro, Billerica, MA), separando-se em diferentes alíquotas, para posteriores análises por COT, UV-Vis e ESI-MS.

Comparando-se a eficiência dos metais ferro e estanho na degradação dos corantes, o ferro apresentou melhores resultados. Sendo assim, este foi o metal utilizado nos demais experimentos, que incluíam medidas de carbono orgânico total. Para minimizar os efeitos de contaminação com matéria orgânica, o ferro metálico utilizado foi então tratado a 450 °C por 60 minutos em estufa com atmosfera de argônio, tendo por objetivo a remoção da matéria orgânica eventualmente presente no material.

### 4.3. Degradação via sistema Fenton combinado

Pesaram-se 2,0 mg de  $\text{Fe}^0$ , que foram adicionadas ao tubo de ensaio. Em seguida, pipetaram-se 25,00 mL da solução aquosa  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante e o pH foi ajustado para 3,0 com solução de ácido sulfúrico 1:1. Feito isso, pipetaram-se 25,0  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% m/v (Isofar) e imediatamente ligou-se a agitação magnética. Foram coletadas alíquotas em tempos que variaram de 0 a 120 min. Terminada a reação, filtrou-se a solução resultante com filtro Millipore (Millex HV (PVDF) 0,45  $\mu\text{m}$  de poro/33 mm de diâmetro), separando-se em diferentes alíquotas, para as análises por COT, UV-Vis e ESI-MS.

### 4.4. Análises por Espectrometria de Absorção Molecular UV-Vis

O aparelho utilizado foi um Espectrofotômetro UV-Vis HITACHI U-2010 (Tokyo, Japão).

A amostra a ser analisada foi transferida para uma cubeta de quartzo (caminho ótico de 1 cm). Numa outra cubeta de quartzo idêntica foi colocado o solvente, e esta foi introduzida no aparelho, no local indicado. Os espectros, portanto, foram obtidos com a absorvância do “branco” já subtraída.

As varreduras foram executadas de 689 a 190 nm, com intervalos de 0,5 nm. Os espectros obtidos foram então exportados em arquivos para serem tratados no programa Origin 8.0<sup>®</sup>.

### 4.5. Análises por COT

Utilizou-se um Analisador de Carbono Orgânico Total SHIMADZU TOC-VCPH (Kyoto, Japão). Para as análises, 15,00 mL de cada amostra foram diluídos com 10,00 mL de água Milli-Q antes da introdução no sistema de injeção do aparelho.

O programa utilizado forneceu os resultados de Carbono Orgânico Total (COT) através da diferença entre o Carbono Total (CT) e o Carbono Inorgânico (CI) (método indireto).

#### 4.6. Análises por Espectrometria de Massas com Fonte de Ionização Electrospray (ESI-MS)

O aparelho utilizado foi um Espectrômetro de Massas com Fonte de Ionização Electrospray (ESI-MS) modelo LCQ Fleet (Thermo Scientific, San Jose, CA) com analisador ion trap.

As amostras foram diluídas em metanol na proporção 1:1 e analisadas por infusão direta por meio do bombeamento com uma seringa de 500  $\mu\text{L}$  (Hamilton, Reno, NV), sem adição de ácido ou base, utilizando-se o modo negativo para leitura. O fluxo utilizado variou de 10 a 30  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Os espectros de massas foram obtidos como uma média de 50 varreduras, em intervalos de 0,02 s. A voltagem do spray, temperatura e voltagem do capilar e demais parâmetros foram ajustados de acordo com a amostra para se obter uma resposta máxima. Nitrogênio foi utilizado como gás de secagem/auxiliar. A varredura empregada variou de acordo com as razões  $m/z$  dos íons em estudo. Nos experimentos MS/MS, um íon de interesse foi selecionado e fragmentado por colisão com gás hélio, para gerar fragmentos com intensidades mensuráveis.

#### 4.7. Análises por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS)

Para as análises via GC-MS, utilizou-se a micro extração em fase sólida (SPME) como método de extração. Utilizou-se fibras de 75  $\mu\text{m}$  com CAR/PDMS (carboxen<sup>TM</sup>/polidimetilsiloxano) da marca Supelco (Bellefonte, PA, USA). Antes de serem utilizadas, as fibras foram condicionadas seguindo as instruções do fabricante. Para a extração as fibras foram inseridas diretamente nas soluções a serem analisadas por 20 min, a temperatura ambiente, e depois introduzidas no injetor do cromatógrafo a gás.

As análises foram realizadas num cromatógrafo (Trace GC Ultra) acoplado a um espectrômetro de massas com analisador ion trap (POLARIS Q) (ThermoElectron, San Jose, CA). Foi utilizada uma coluna capilar (30 m x 0,25 mm di x 0,25  $\mu\text{m}$  filme) HP-5MS (Agilent, Santa Clara, CA) contendo 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano. O injetor foi ajustado para operar no modo *splitless* por 2 min sob uma temperatura de 250 °C. A seguinte programação de temperatura do forno foi utilizada: 120 °C (por 2 min) com um incremento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  até 290 °C (por 5 min) e terminando com um incremento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  até 300 °C por 2 minutos. O tempo total de corrida foi 27 minutos por amostra e hélio foi utilizado

como gás de arraste a um fluxo constante de 1,5 mL min<sup>-1</sup>. Os seguintes parâmetros foram utilizados durante a operação do espectrômetro de massas: ionização por impacto de elétrons a 70 eV, modo *full scan* com faixa de massas de 50-400 e temperatura da fonte 200 °C.

#### 4.8. Testes de ecotoxicidade

Para se avaliar a toxicidade dos corantes estudados e de seus produtos de degradação, foram realizados testes de ecotoxicidade com o crustáceo *Artemia salina*. A montagem dos testes seguiu o procedimento descrito por McLaughlin, Colman-Saizarbitoria e Anderson<sup>66</sup>.

Preparou-se o meio de cultura dos ovos de *Artemia salina* utilizando-se 38 gramas de sal marinho para cada litro de água. O meio de cultura foi então filtrado e adicionado a um pequeno tanque semi-aberto (foi utilizada uma bacia de vidro, coberta em sua metade). Foram acrescentados ovos do crustáceo ao lado coberto do tanque e, com um feixe de luz (lâmpada incandescente com filamento de tungstênio; potência de 100 W), foi mantida a claridade no lado oposto durante 24 horas. Por serem fototrópicas, as artemias migram em direção à luz após a eclosão dos ovos.

Foram avaliadas soluções dos corantes azul brilhante, amaranço, amarelo crepúsculo e vermelho 40, todas com concentrações iniciais de 2,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Além disso, avaliou-se também a toxicidade dos produtos de degradação desses corantes. Para isso, 20,00 mL da solução de cada corante foram submetidos à ozonólise por 120 minutos. A ozonólise foi escolhida, neste caso, por se tratar de um método de oxidação que não deixa produtos residuais.

Para cada teste de ecotoxicidade, três concentrações distintas de cada solução (padrão e após reação de degradação) foram analisadas. Utilizaram-se 9 frascos para cada bio-ensaio, referentes a 3 concentrações feitas em triplicata. Realizou-se um bio-ensaio, também em triplicata, numa amostra controle, consistindo esta apenas do meio de cultura utilizado. Utilizou-se um volume final de 5,00 mL para cada frasco e as diluições foram de 50, 25 e 10% das soluções em estudo. Sendo assim, pipetaram-se para os frascos, respectivamente 2,50; 1,25 e 0,50 mL. Finalmente, a cada frasco foram adicionados 10 crustáceos e o volume foi completado para 5,00 mL com a solução de sal marinho. 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 visual do número de crustáceos, mortos e sobreviventes.

A determinação da toxicidade foi realizada através do percentual de mortalidade dos crustáceos, que foi corrigido através da Fórmula de Abbott<sup>67</sup>. Foram utilizadas duas equações

(Tabela 4.1), uma para o cálculo da toxicidade das soluções padrão dos corantes, e outra para o cálculo da toxicidade dessas soluções depois de submetidas à ozonólise.

Tabela 4.1. Equações utilizadas para o cálculo do percentual de mortalidade nos testes de ecotoxicidade com *Artemia Salina*.

<b>Toxicidade das soluções padrão dos corantes</b>	<b>Toxicidade das soluções padrão depois de submetidas à ozonólise</b>
$\% \text{ mortalidade corrigido} = 100 \times \left( 1 - \frac{n \text{ em P}}{n \text{ em Co}} \right)$	$\% \text{ mortalidade corrigido} = 100 \times \left( 1 - \frac{n \text{ em T}}{n \text{ em P}} \right)$

Onde,

n = população de artemias (valor médio das três repetições)

P = amostra padrão

T = amostra após tratamento (ozonólise)

Co = amostra controle

# CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1. Geral

Nesta etapa do trabalho serão apresentados os resultados obtidos com os três processos de degradação utilizados para cada corante, enfatizando-se a remoção da cor da solução (monitorada por Espectrometria UV-Vis) e as medidas de Carbono Orgânico Total.

### 5.1.1. Degradação do corante azul brilhante

#### 5.1.1.1. Identificação do valor de $\lambda_{\max}$

Utilizando-se uma solução aquosa de concentração  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , foram realizadas várias medidas no espectrofotômetro UV-Vis, obtendo-se o valor de 629 nm para o comprimento de onda de máxima absorvância.

#### 5.1.1.2. Curva de calibração

No comprimento de onda de 629 nm foram feitas medidas de absorvância para soluções aquosas de diversas concentrações do corante, variando de  $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Obteve-se a curva de calibração que é mostrada na Figura 5.1.

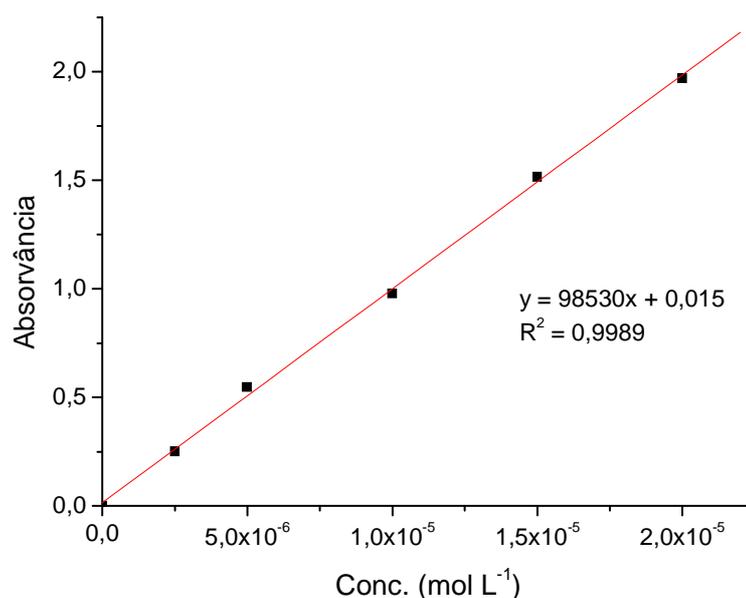


Figura 5.1. Curva de calibração, em meio aquoso, para soluções do corante azul brilhante.  $\lambda_{\max} = 629 \text{ nm}$ .

Uma excelente linearidade é observada na curva obtida ( $R^2 = 0,9989$ ), mostrando que, na faixa de concentrações estudada, a absorvância é diretamente proporcional à concentração do corante.

### 5.1.1.3. Processos oxidativos e redutivos utilizados

#### 5.1.1.3.1. Ozonólise

Soluções de concentração  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante azul brilhante foram submetidas ao fluxo de ozônio por tempos que variaram de 0 a 120 min. Os espectros UV-Vis das soluções resultantes são mostrados em conjunto na Figura 5.2.

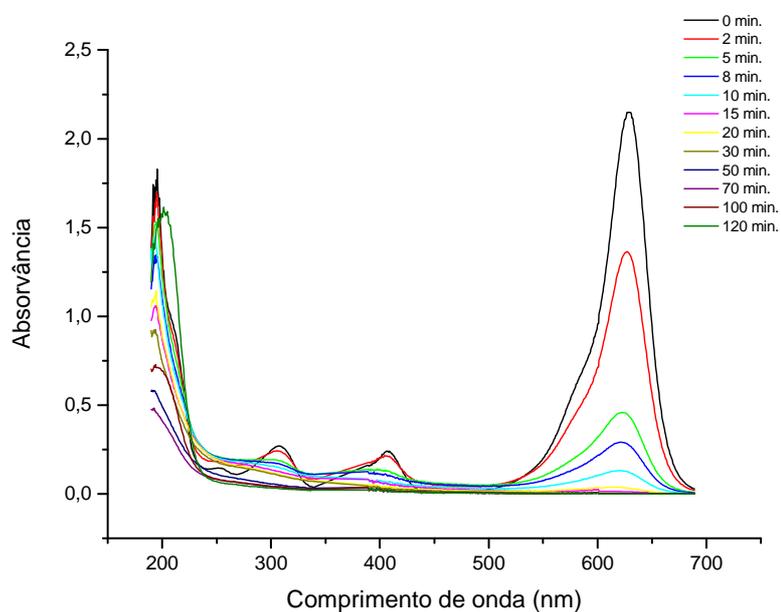


Figura 5.2. Espectros UV-Vis de soluções aquosas do corante azul brilhante ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), tratadas com ozônio por tempos variados.

A Figura 5.3 mostra as soluções do corante azul brilhante, após diversos tempos de exposição ao fluxo de ozônio.

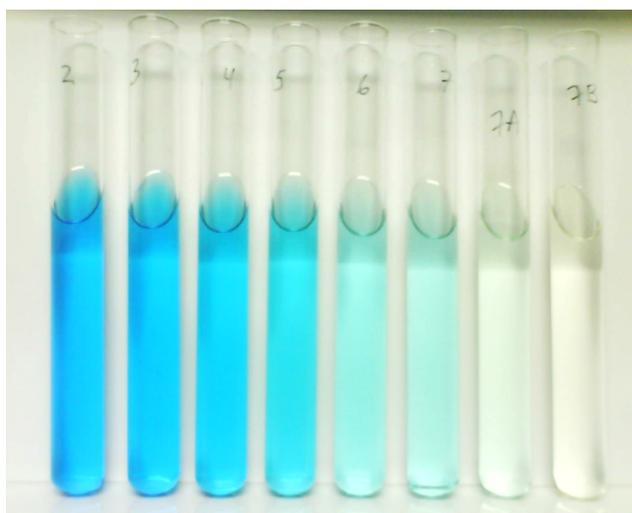


Figura 5.3. Soluções do corante azul brilhante, respectivamente após: 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15 e 20 minutos de reação com  $O_3$ .

Foram feitas determinações de carbono orgânico total nas soluções obtidas após os diferentes tempos de exposição ao fluxo de ozônio, com o intuito de monitorar a quantidade de matéria orgânica degradada no processo. A concentração do corante em solução foi monitorada por UV-Vis, utilizando-se o  $\lambda_{\max}$  629 nm. A Figura 5.4 traz em conjunto os resultados das análises de COT e UV-Vis.

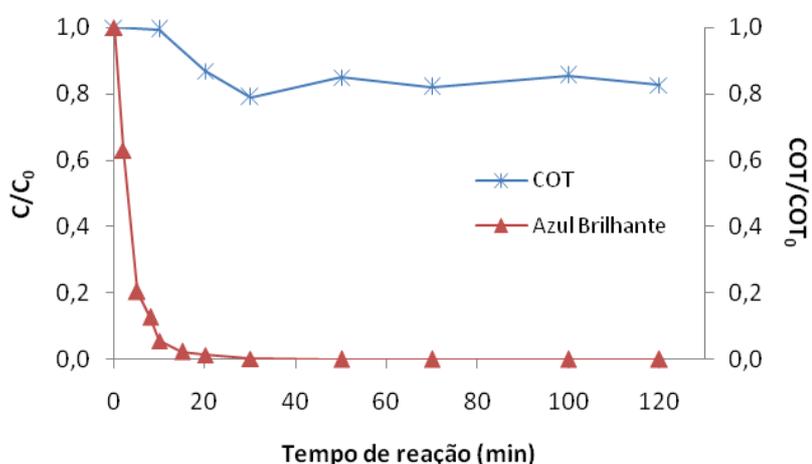


Figura 5.4. Concentração normalizada do corante azul brilhante ( $C/C_0$ ) em função do tempo de reação, monitorada por UV-Vis ( $\lambda_{\max}= 629$  nm), e quantidade de Carbono Orgânico Total ( $COT/COT_0$ ). Degradação via ozonólise em meio aquoso.  $C_0=2,0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  e  $COT_0=9,6$  mg  $L^{-1}$ .

Analisando o gráfico da Figura 5.4 percebe-se que com apenas 20 minutos de reação praticamente todo o corante foi removido da solução, o que é confirmado observando-se os espectros UV-Vis da Figura 5.2 e as fotos das soluções na Figura 5.3. Observa-se também que, após 120 minutos de reação a solução apresenta ainda aproximadamente 82% da

quantidade de COT inicial, indicando a formação de outras espécies orgânicas como produtos de degradação no processo.

#### 5.1.1.3.2. Degradação com metais de valência zero/radiação ultrassônica

Com o intuito de otimizar o método de degradação com metais de valência zero/radiação ultrassônica, realizou-se planejamentos fatoriais  $2^2$  com pontos centrais. As variáveis estudadas foram o tempo de exposição à radiação ultrassônica e a massa do metal. Os metais utilizados foram  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Sn}^0$ .

A concentração do corante nos diversos experimentos foi monitorada por UV-Vis, utilizando-se o  $\lambda_{\text{max}}$  629 nm.

##### 5.1.1.3.2.1. $\text{Fe}^0$

A Tabela 5.1 e a Figura 5.5 mostram os resultados obtidos na otimização do processo de degradação do corante azul brilhante com o metal  $\text{Fe}^0$ . As leituras foram realizadas por EAM UV-Vis, no  $\lambda_{\text{max}}$  629 nm. A concentração inicial da solução foi  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e o pH utilizado foi 3,0.

Tabela 5.1. Planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central. Corante: azul brilhante. Metal:  $\text{Fe}^0$ .

Massa (mg)	Tempo (min)	% Degradação
20 (-)	10 (-)	47,15
100 (+)	10 (-)	75,62
20 (-)	30 (+)	83,54
100 (+)	30 (+)	92,81
60 (PC)	20 (PC)	86,96
60 (PC)	20 (PC)	93,22
60 (PC)	20 (PC)	91,87

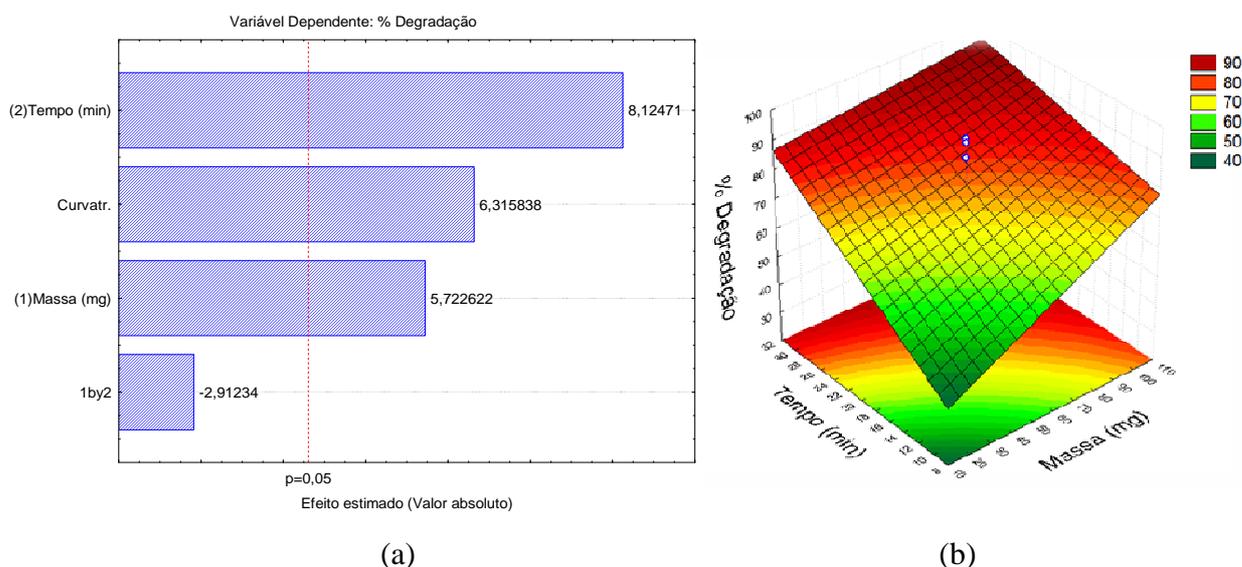


Figura 5.5. Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b), obtidos pelo planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central. Corante: azul brilhante. Metal:  $\text{Fe}^0$ .

Através da análise do gráfico de Pareto, percebe-se que a variável “tempo de exposição à radiação ultrassônica” é mais significativa que a variável “massa de metal ( $\text{Fe}^0$ )”, e a interação entre ambas é não significativa. A superfície de resposta revela uma tendência de aumento gradativo na resposta (% de degradação) com aumento da massa de metal e do tempo de exposição. Como a curvatura também foi significativa, verifica-se que condições próximas as utilizadas no ponto central do planejamento são mais indicadas, pois apresentam uma boa taxa de descoloração, mantendo valores convenientes para a massa de ferro e o tempo de degradação.

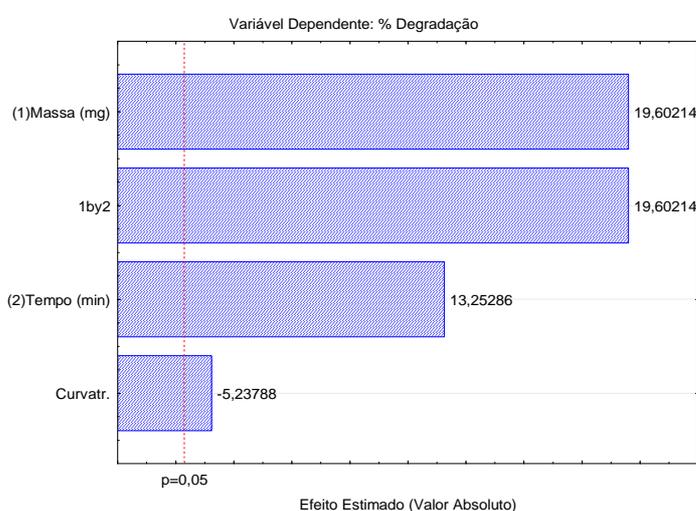
Uma vez otimizadas as condições de análise, foram feitos novos experimentos, utilizando 60 mg de  $\text{Fe}^0$  e 120 minutos de exposição à radiação ultrassônica (este tempo foi escolhido por ter sido o mesmo utilizado nos processos ozonólise e Fenton combinado). Foram então executadas medidas de UV-Vis e COT, bem como adquiridos espectros ESI-MS, que serão mostrados posteriormente nesta dissertação.

#### 5.1.1.3.2.1 $\text{Sn}^0$

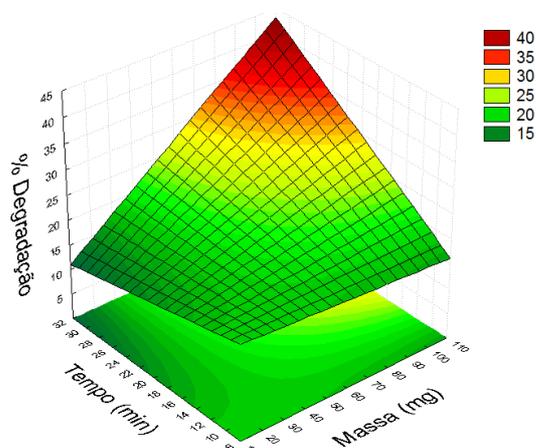
A Tabela 5.2 e a Figura 5.6 mostram os resultados obtidos na otimização do processo de degradação do corante azul brilhante com o metal  $\text{Sn}^0$ . As leituras foram realizadas por EAM UV-Vis, no  $\lambda_{\text{max}}$  629 nm. A concentração inicial da solução foi  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e o pH utilizado foi 3,0.

Tabela 5.2. Planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central. Corante: azul brilhante. Metal:  $\text{Sn}^0$ .

Massa (mg)	Tempo (min)	% Degradação
20 (-)	10 (-)	18,48
100 (+)	10 (-)	18,48
20 (-)	30 (+)	14,70
100 (+)	30 (+)	38,04
60 (PC)	20 (PC)	20,65
60 (PC)	20 (PC)	19,46
60 (PC)	20 (PC)	20,02



(a)



(b)

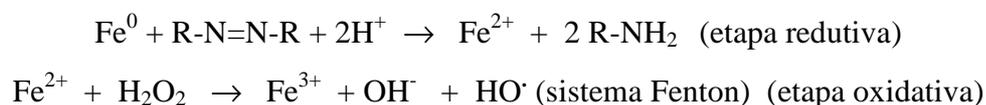
Figura 5.6. Gráfico de Pareto (a) e superfície de resposta (b), obtidos pelo planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central. Corante: azul brilhante. Metal:  $\text{Sn}^0$ .

Percebe-se, pela análise dos resultados obtidos, que as taxas de degradação alcançadas utilizando o metal  $\text{Sn}^0$  são bem menores do que aquelas alcançadas com o metal  $\text{Fe}^0$ . Tomando como referência os valores máximos das variáveis (100 mg de metal e 30 minutos de exposição), por exemplo, temos 92,81% de degradação para o  $\text{Fe}^0$  contra apenas 38,04% para o  $\text{Sn}^0$ .

Os mesmos experimentos (degradação com metais de valência zero ( $\text{Fe}^0$  e  $\text{Sn}^0$ )/radiação ultrassônica) foram executados com os demais corantes e os resultados obtidos com o metal  $\text{Sn}^0$  não foram tão satisfatórios quanto aqueles obtidos com o  $\text{Fe}^0$ , conforme mostrado no caso do corante azul brilhante. Sendo assim, devido à sua maior eficiência, utilizou-se o metal  $\text{Fe}^0$  para todos os demais experimentos.

#### 5.1.1.3.3. Degradação via sistema Fenton combinado

Este procedimento de degradação foi realizado utilizando  $\text{Fe}^0$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido (pH 3,0) sob agitação magnética. Sendo assim, temos um sistema ao mesmo tempo redutivo e oxidativo, uma vez que podem ocorrer as seguintes reações:



Na etapa redutiva são gerados íons  $\text{Fe}^{2+}$  no meio reacional, que já contém  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Na etapa oxidativa, temos então o sistema Fenton, responsável pela geração de radicais  $\text{HO}^\cdot$ , que podem oxidar as moléculas do corante/produzidos de degradação presentes em solução. Os resultados obtidos encontram-se descritos no item a seguir.

#### 5.1.1.4. Comparação da eficiência dos processos: degradação e mineralização

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos com os diferentes processos, construiu-se um gráfico (Figura 5.7) reunindo as informações de quantidade de corante degradada, obtidas por UV-Vis, e os dados das leituras de COT.

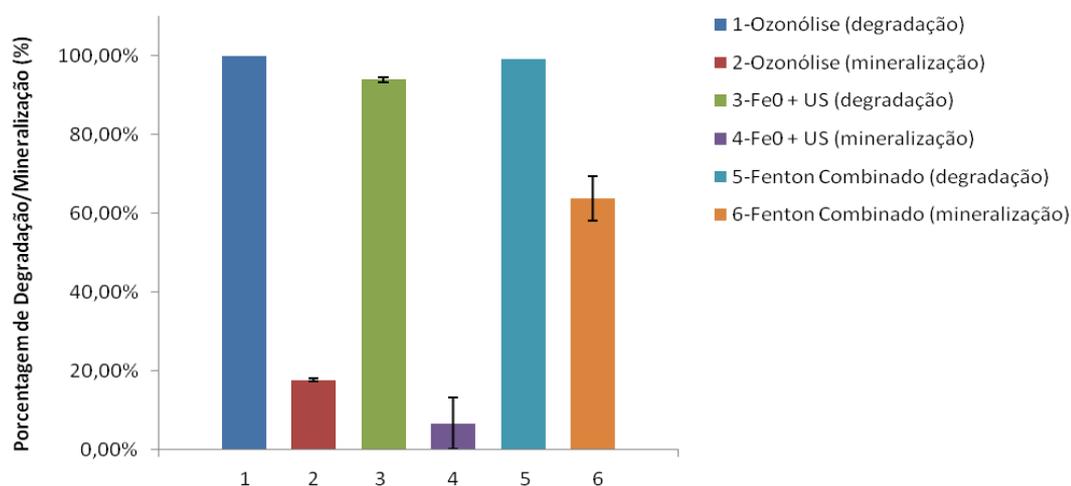


Figura 5.7. Porcentagem de degradação/mineralização do corante azul brilhante depois de submetido a diferentes processos. Tempo de reação: 120 min. Massa de  $\text{Fe}^0$ : 60 mg.

Percebe-se, através da análise da Figura 5.7, que o processo mais eficiente na mineralização do corante azul brilhante é o Fenton combinado, alcançando uma taxa de aproximadamente 64%. Ozonólise e  $\text{Fe}^0$ +US apresentam taxas de mineralização em torno de

18 e 7%, respectivamente. O desvio padrão deste último processo é um pouco maior, o que se justifica pela dificuldade de se manter as mesmas condições experimentais nas replicatas realizadas. Todos os processos apresentam excelente eficiência na degradação da molécula do corante azul brilhante: ozonólise-99,9%, Fenton combinado-99,1% e  $\text{Fe}^0+\text{US}$ -93,9%.

Em um estudo de degradação oxidativa com enfoque semelhante, Gosetti e colaboradores<sup>68</sup> investigaram a degradação do azul brilhante em condições oxidantes obtidas pela adição de persulfato de potássio em diferentes razões molares persulfato/corante sob ação da luz solar natural. A identificação de espécies orgânicas presentes na solução descolorida 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, resultados que entram em concordância com os obtidos neste trabalho para os processos oxidativos ozonólise e Fenton combinado. Num diferente estudo, a remoção do corante azul brilhante de efluentes por meio de adsorção em materiais alternativos (penas de pássaros) foi investigada por Alok Mittal<sup>69</sup>. Foram encontradas taxas de adsorção entre 70 e 100%, na faixa de concentração de  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $2,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. Estes dados permitem inferir que os processos de degradação empregados neste trabalho podem alcançar taxas de remoção da molécula do corante azul brilhante semelhantes às aquelas alcançadas com processos de adsorção.

Os resultados obtidos indicam, portanto, que a molécula do corante azul brilhante está sendo degradada em todos os processos, porém outras espécies orgânicas estão sendo formadas como produtos de degradação, principalmente nos procedimentos ozonólise e  $\text{Fe}^0+\text{US}$ , devido às baixas taxas de mineralização obtidas com os mesmos.

Para investigar os possíveis produtos de degradação formados, foi utilizada a técnica ESI-MS.

## 5.1.2. Degradação do corante amaranto

### 5.1.2.1. Identificação do valor de $\lambda_{\text{max}}$

Utilizando-se uma solução aquosa de concentração  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, foram realizadas várias medidas no espectrofotômetro UV-Vis, obtendo-se o valor de 523 nm para o comprimento de onda de máxima absorvância.

### 5.1.2.2. Curva de calibração

No comprimento de onda de 523 nm foram feitas medidas de absorvância para soluções aquosas de diversas concentrações do corante, variando de  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  a  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Obteve-se a curva de calibração que é mostrada na Figura 5.8.

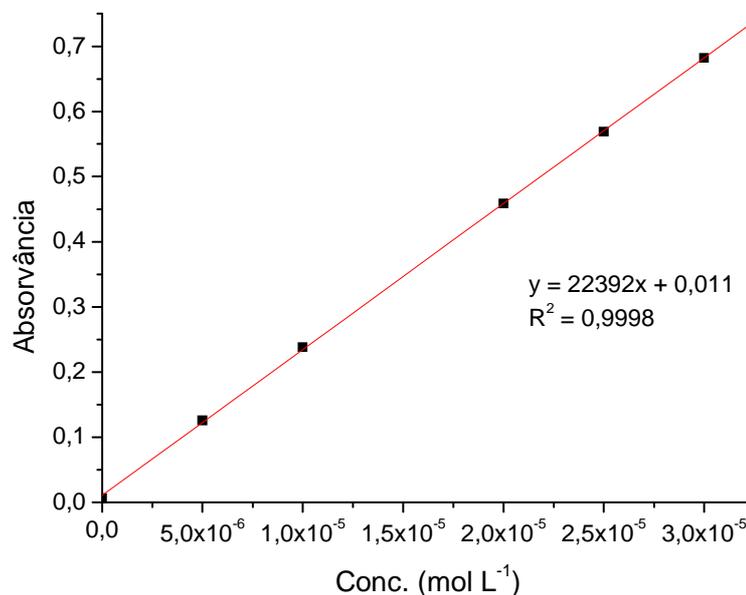


Figura 5.8. Curva de calibração, em meio aquoso, para soluções do corante amarantho.  $\lambda_{\text{max}}=523 \text{ nm}$ .

Uma excelente linearidade é observada na curva obtida ( $R^2 = 0,9998$ ), mostrando que, na faixa de concentrações estudada, a absorvância é diretamente proporcional à concentração do corante.

### 5.1.2.3. Processos oxidativos e redutivos utilizados

#### 5.1.2.3.1. Ozonólise

Soluções de concentração  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante amarantho foram submetidas ao fluxo de ozônio por tempos que variaram de 0 a 120 min. Os espectros UV-Vis das soluções resultantes são mostrados em conjunto na Figura 5.9.

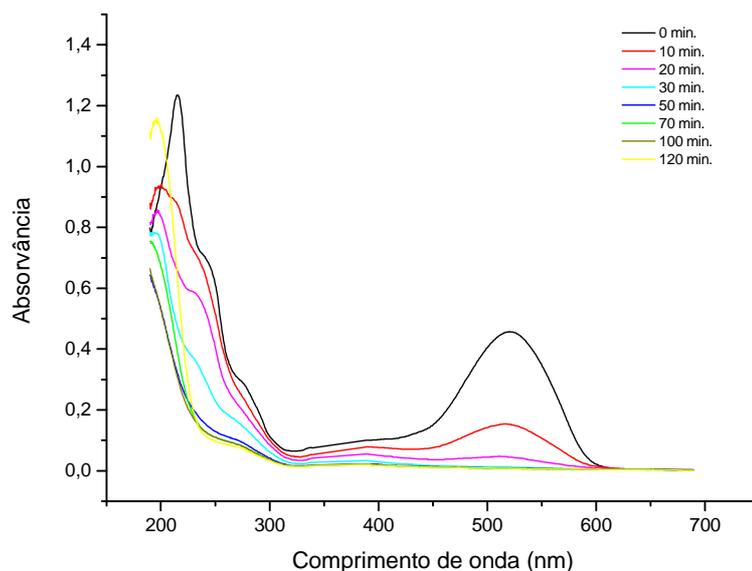


Figura 5.9. Espectros UV-Vis de soluções do corante amaranço ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), tratadas com ozônio por tempos variados.

A Figura 5.10 mostra as soluções do corante amaranço após os diversos tempos de exposição ao fluxo de ozônio.



Figura 5.10. Soluções do corante amaranço, respectivamente após: 0, 2, 5, 8, 10, 15 e 20 minutos de reação com  $\text{O}_3$ .

Foram feitas análises de COT das soluções obtidas após os diferentes tempos de exposição ao fluxo de ozônio, com o intuito de se monitorar a quantidade de matéria orgânica degradada no processo. A concentração do corante em solução foi monitorada por UV-Vis, utilizando-se o  $\lambda_{\text{max}}$  523 nm. A Figura 5.11 traz em conjunto os resultados dessas análises.

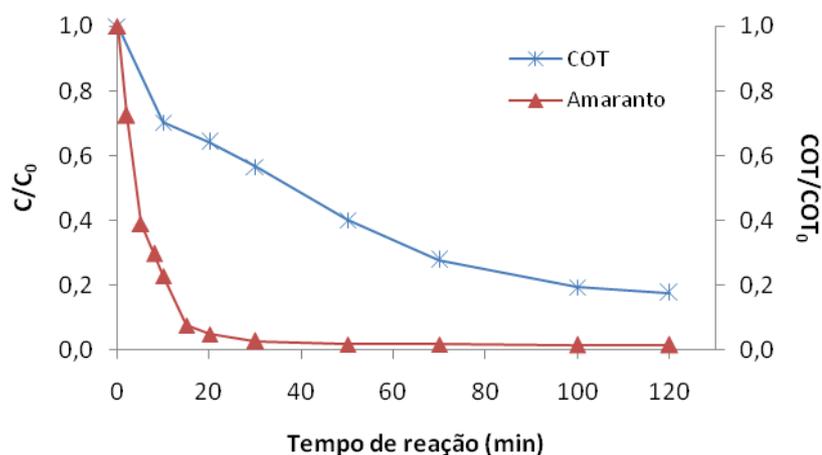


Figura 5.11. Concentração normalizada do corante amaranço ( $C/C_0$ ) em função do tempo de reação, monitorada por UV-Vis ( $\lambda_{\max}= 523$  nm), e quantidade de carbono orgânico total ( $COT/COT_0$ ). Degradação via ozonólise em meio aquoso.  $C_0=2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e  $COT_0=3,0$  mg L<sup>-1</sup>.

Analisando o gráfico da Figura 5.11 percebe-se que, com apenas 20 minutos de reação, praticamente todo o corante foi removido da solução, o que é confirmado observando-se os espectros UV-Vis da Figura 5.9 e as fotos das soluções na Figura 5.10. Após 120 minutos de reação a solução apresenta aproximadamente 18% da quantidade de COT inicial, indicando uma ótima taxa de mineralização para este processo. Valor semelhante para este parâmetro foi obtido por Zhang e colaboradores<sup>70</sup>, estudando a degradação deste mesmo corante por meio de um sistema eletro-Fenton. Esse sistema promoveu a degradação total da molécula nas condições estudadas e o carbono orgânico total presente na solução após aplicação do processo foi 19,7% do valor inicial.

#### 5.1.2.3.2. Fe<sup>0</sup>/radiação ultrassônica e Fenton combinado

Os procedimentos de degradação Fe<sup>0</sup>/radiação ultrassônica e Fenton combinado foram executados como no caso do corante azul brilhante. Os resultados encontram-se a seguir.

#### 5.1.2.4. Comparação da eficiência dos processos: degradação e mineralização

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos com os diferentes processos, construiu-se um gráfico (Figura 5.12) reunindo as informações de quantidade de corante degradada, obtidas por UV-Vis, e os dados das leituras de COT.

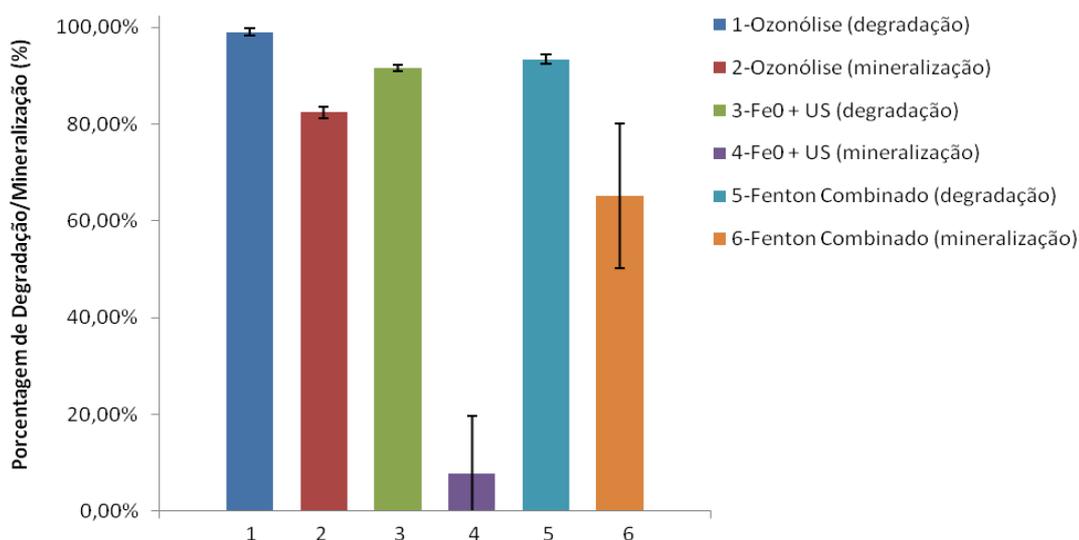


Figura 5.12. Porcentagem de degradação/mineralização do corante amaranço depois de submetido a diferentes processos. Tempo de reação: 120 min. Massa de  $\text{Fe}^0$ : 60 mg.

Uma análise da Figura 5.12 nos permite concluir que o processo mais eficiente na mineralização do corante amaranço é a ozonólise, alcançando uma taxa de aproximadamente 82%.  $\text{Fe}^0$ +US e Fenton combinado apresentam taxas de mineralização em torno de 8 e 65%, respectivamente, porém com desvios padrão um pouco elevados, o que se justifica pela dificuldade em se manter as mesmas condições experimentais nas replicatas realizadas. Todos os processos apresentam excelente eficiência na degradação da molécula do corante amaranço: ozonólise-99,0%, Fenton combinado-93,5% e  $\text{Fe}^0$ +US-91,6%.

Camargo e Corso<sup>71</sup> testaram a capacidade de adsorção do corante amaranço pelas leveduras do gênero *Candida* em meios aquosos, em diferentes condições de pH (1,5 a 6,5), por 150 minutos de interação, a 30°C. Os resultados mostraram que as leveduras *C. catenulata* e *C. kefyri*, apresentaram maior afinidade com o corante, removendo acima de 90% do meio. Todos os processos empregados neste trabalho para o corante amaranço apresentaram, portanto, taxas de remoção semelhantes àsquelas encontradas no trabalho de remoção por adsorção citado.

Além da aplicação da técnica ESI-MS para investigação dos possíveis produtos de degradação formados em todos os processos empregados, utilizou-se a técnica GC-MS no caso específico da ozonólise deste corante.

### 5.1.3. Degradação do corante amarelo crepúsculo

#### 5.1.3.1. Identificação do valor de $\lambda_{\max}$

Utilizando-se uma solução aquosa de concentração  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , foram realizadas várias medidas no espectrofotômetro UV-Vis, obtendo-se o valor de 480 nm para o comprimento de onda de máxima absorvância.

#### 5.1.3.2. Curva de calibração

No comprimento de onda de 480 nm foram feitas medidas de absorvância para soluções aquosas de diversas concentrações do corante, variando de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Obteve-se a curva de calibração que é mostrada na Figura 5.13.

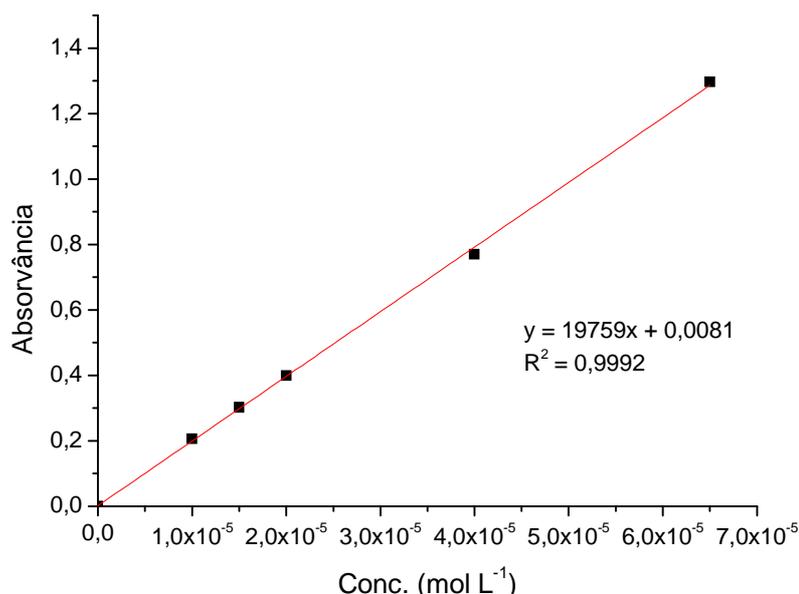


Figura 5.13. Curva de calibração, em meio aquoso, para soluções do corante amarelo crepúsculo.  $\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$ .

Uma excelente linearidade é observada na curva obtida ( $R^2 = 0,9992$ ), mostrando que, na faixa de concentrações estudada, a absorvância é diretamente proporcional à concentração do corante.

#### 5.1.3.3. Processos oxidativos e redutivos utilizados

##### 5.1.3.3.1. Ozonólise

Soluções de concentração  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante amarelo crepúsculo foram submetidas ao fluxo de ozônio por tempos que variaram de 0 a 120 min. Os espectros UV-Vis das soluções resultantes são mostrados em conjunto na Figura 5.14.

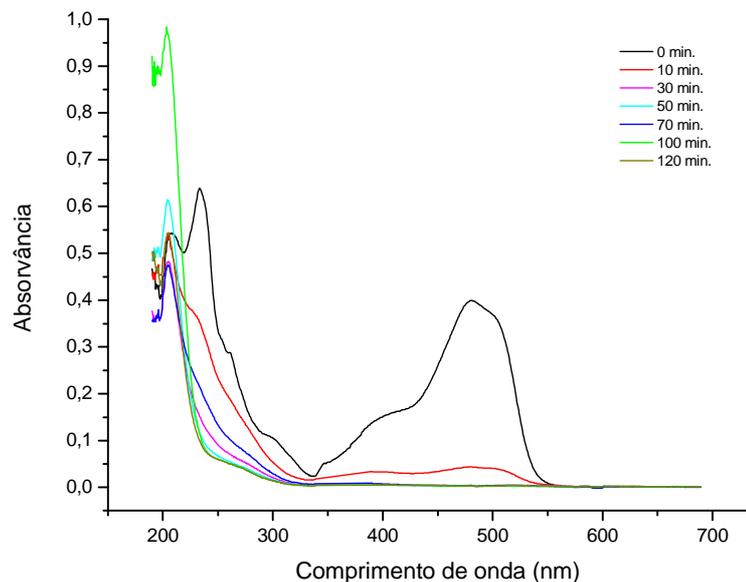


Figura 5.14. Espectros UV-Vis de soluções do corante amarelo crepúsculo ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), tratadas com ozônio por tempos variados.

A Figura 5.15 mostra as soluções do corante amarelo crepúsculo, após os diversos tempos de exposição ao fluxo de ozônio.

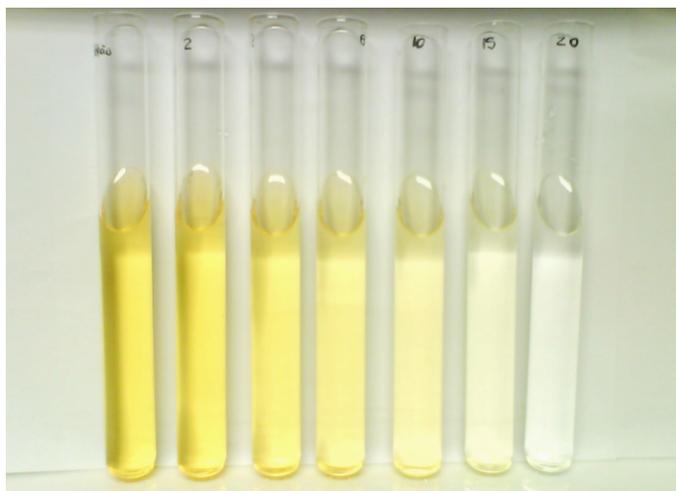


Figura 5.15. Soluções do corante amarelo crepúsculo, respectivamente após: 0, 2, 5, 8, 10, 15 e 20 minutos de reação com  $\text{O}_3$ .

Foram feitas análises por COT das soluções obtidas após os diferentes tempos de exposição ao fluxo de ozônio, com o intuito de monitorar a quantidade de matéria orgânica degradada no processo. A concentração do corante em solução foi monitorada por UV-Vis,

utilizando-se o  $\lambda_{\max}$  480 nm. A Figura 5.16 traz em conjunto os resultados das análises de COT e UV-Vis.

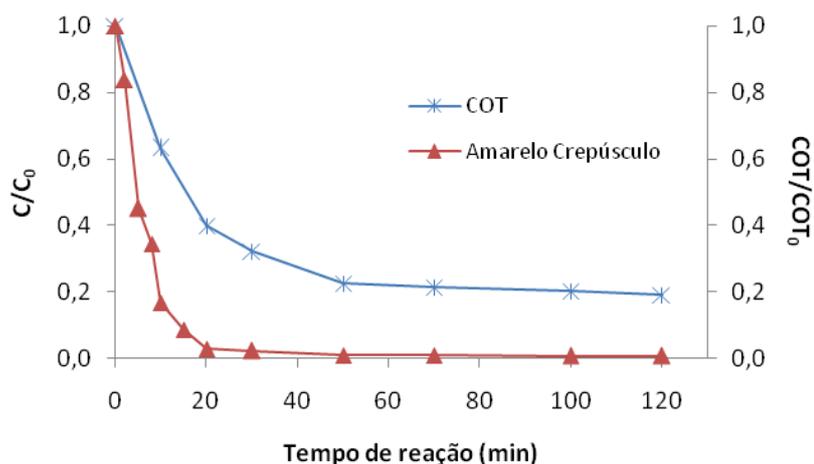


Figura 5.16. Concentração normalizada do corante amarelo crepúsculo ( $C/C_0$ ) em função do tempo de reação, monitorada por UV-Vis, e quantidade de Carbono Orgânico Total ( $COT/COT_0$ ). Degradação via ozonólise em meio aquoso.  $C_0=2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $COT_0=3,4 \text{ mg L}^{-1}$ .

Uma análise da Figura 5.16 permite concluir que com apenas 20 minutos de reação praticamente todo o corante foi removido da solução, o que é confirmado observando-se os espectros UV-Vis da Figura 5.14 e as fotos das soluções na Figura 5.15. Após 120 minutos de reação a solução apresenta aproximadamente 20% da quantidade de COT inicial, indicando uma boa taxa de mineralização para este processo.

#### 5.1.3.3.2. $Fe^0$ /radiação ultrassônica e Fenton combinado

Os procedimentos de degradação  $Fe^0$ /radiação ultrassônica e Fenton combinado foram executados como no caso do corante azul brilhante. Os resultados encontram-se a seguir.

#### 5.1.3.4. Comparação da eficiência dos processos: degradação e mineralização

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos com os diferentes processos, construiu-se um gráfico (Figura 5.17) reunindo as informações de quantidade de corante degradada, obtidas por UV-Vis, e os dados das leituras de COT.

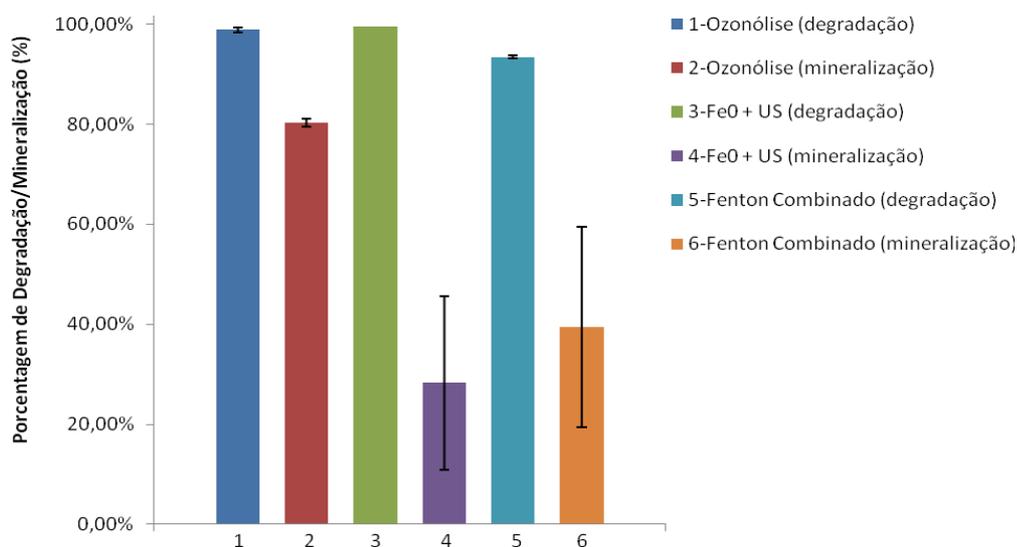


Figura 5.17(a). Porcentagem de degradação/mineralização do corante amarelo crepúsculo depois de submetido a diferentes processos. Tempo de reação: 120 min. Massa de  $\text{Fe}^0$ : 60 mg.

Uma análise da Figura 5.17(a) nos permite concluir que o processo mais eficiente na mineralização do corante amarelo crepúsculo é a ozonólise, alcançando uma taxa de aproximadamente 80%.  $\text{Fe}^0$ +US e Fenton combinado apresentam taxas de mineralização em torno de 28 e 40%, respectivamente, porém com altos desvios padrão, o que pode ser devido à dificuldade em se manter as mesmas condições experimentais nas replicatas realizadas. Todos os processos apresentam excelente eficiência na degradação da molécula do corante amaranço: ozonólise-98,9%, Fenton combinado-93,4% e  $\text{Fe}^0$ +US-99,5%.

Evidências experimentais mostram que bebidas contendo o corante amarelo crepúsculo, quando expostas a condições naturais de temperatura e luz solar, perdem a cor. Para identificar mecanismos de degradação e coletar informações a respeito do potencial toxicológico das espécies incolores formadas, Gosetti e colaboradores<sup>72</sup> simularam em laboratório condições de degradação oxidativas e redutivas. Processos de descoloração foram observados em condições oxidativas aplicando reação de Fenton, mas esta reação foi muito rápida para ser estudada de forma progressiva. Por outro lado, foi possível estudar a reação de degradação sob condições redutivas na presença de ascórbico. Os resultados por HPLC-MS deram evidências da clivagem da dupla ligação e protonação dos grupos azo. A perda de coloração foi obtida, portanto, não devido ao processo de mineralização, mas à formação da forma dimérica do 5-amino-6-hidroxi-2-naftaleno sulfonato e, também, do *p*-amino-benzenosulfonato, conforme mostrado na Figura 17(b). Tais resultados guardam semelhança com os obtidos nesta dissertação.

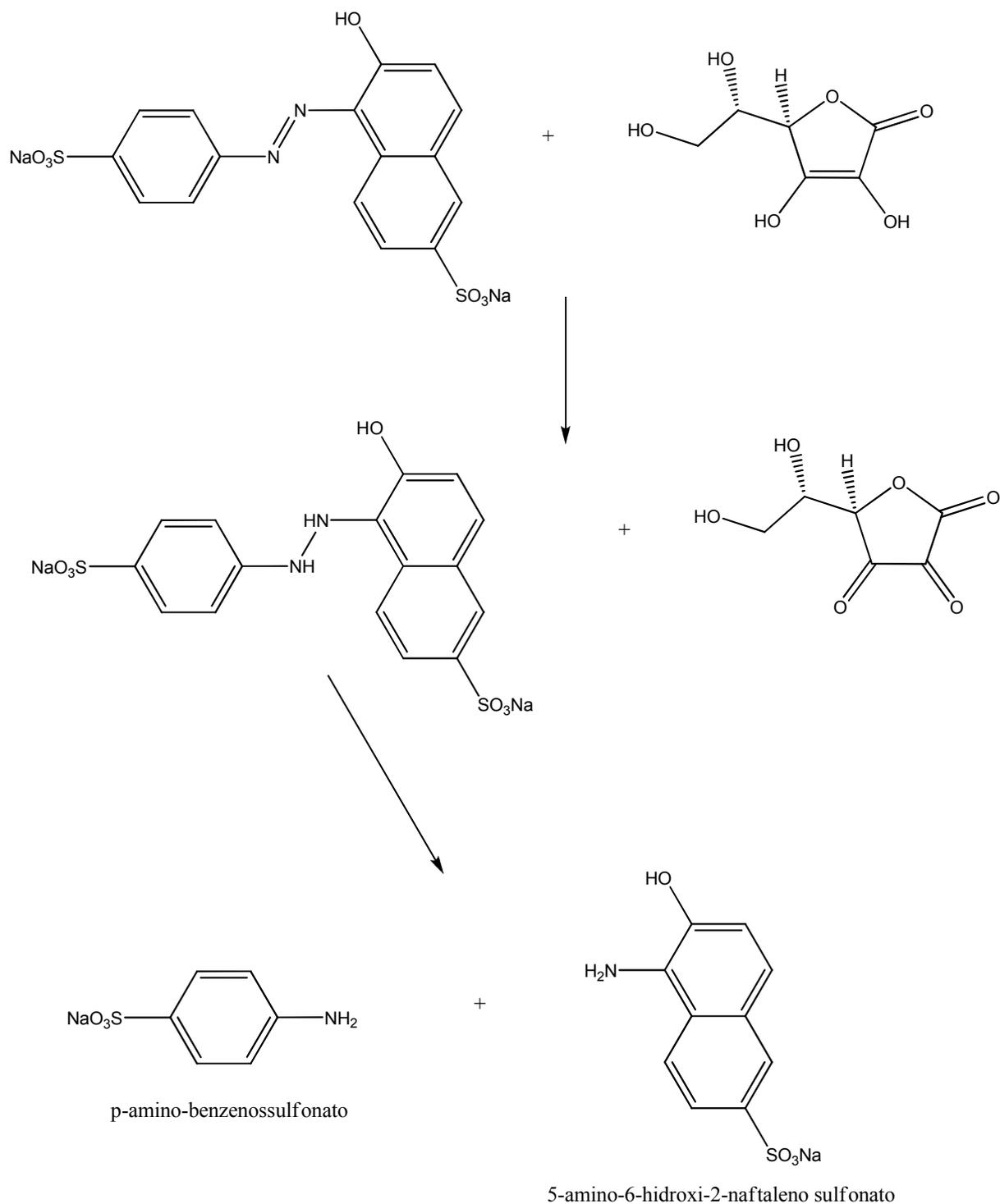


Figura 5.17(b). Produtos formados na degradação redutiva do corante amarelo crepúsculo, na presença de ácido ascórbico (Gosseti et al.<sup>72</sup>).

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam, portanto, que a molécula do corante amarelo crepúsculo está sendo degradada em todos os processos. A ausência de completa mineralização indica a formação de outras espécies orgânicas como produtos de degradação, que foram investigados por meio da técnica ESI-MS.

## 5.1.4. Degradação do corante vermelho 40

### 5.1.4.1. Identificação do valor de $\lambda_{\max}$

Utilizando-se uma solução aquosa de concentração  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , foram realizadas várias medidas no espectrofotômetro UV-Vis, obtendo-se o valor de 502 nm para o comprimento de onda de máxima absorvância.

### 5.1.4.2. Curva de calibração

No comprimento de onda de 502 nm foram feitas medidas de absorvância para soluções aquosas de diversas concentrações do corante, variando de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Obteve-se a curva de calibração que é mostrada na Figura 5.18.

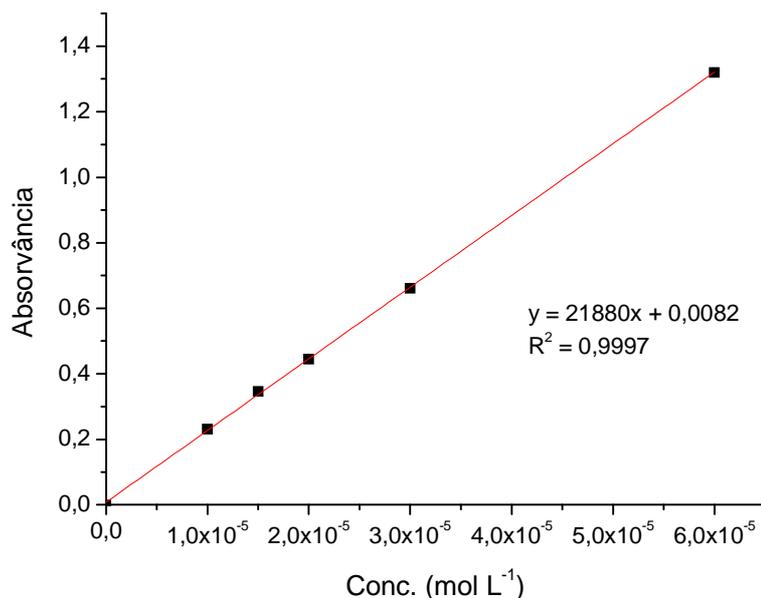


Figura 5.18. Curva de calibração, em meio aquoso, para soluções do corante vermelho 40.  $\lambda_{\max} = 502 \text{ nm}$ .

Uma excelente linearidade é observada na curva obtida ( $R^2 = 0,9997$ ), mostrando que, na faixa de concentrações estudada, a absorvância é diretamente proporcional à concentração do corante.

### 5.1.4.3. Processos oxidativos e redutivos utilizados

#### 5.1.4.3.1. Ozonólise

Soluções de concentração  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante vermelho 40 foram submetidas ao fluxo de ozônio por tempos que variaram de 0 a 120 min. Os espectros UV-Vis das soluções resultantes são mostrados em conjunto na Figura 5.19.

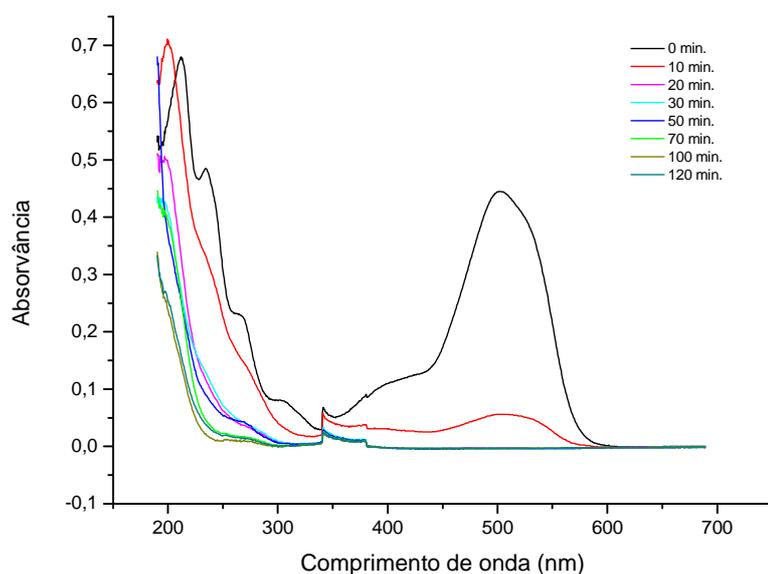


Figura 5.19. Espectros UV-Vis de soluções do corante vermelho 40 ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), tratadas com ozônio por tempos variados.

A Figura 5.20 mostra as soluções do corante vermelho 40, após os diversos tempos de exposição ao fluxo de ozônio.

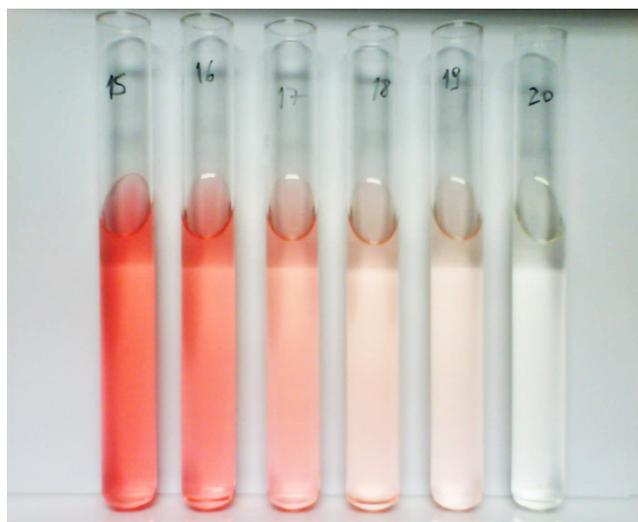


Figura 5.20. Soluções do corante vermelho 40, respectivamente após: 0, 2, 5, 8, 10 e 15 minutos de reação com  $\text{O}_3$ .

Foram feitas análises por COT das soluções obtidas após os diferentes tempos de exposição ao fluxo de ozônio, com o intuito de monitorar a quantidade de matéria orgânica degradada no processo. A concentração do corante em solução foi monitorada por UV-Vis,

utilizando-se o  $\lambda_{\max}$  502 nm. A Figura 5.21 traz em conjunto os resultados das análises de COT e UV-Vis.

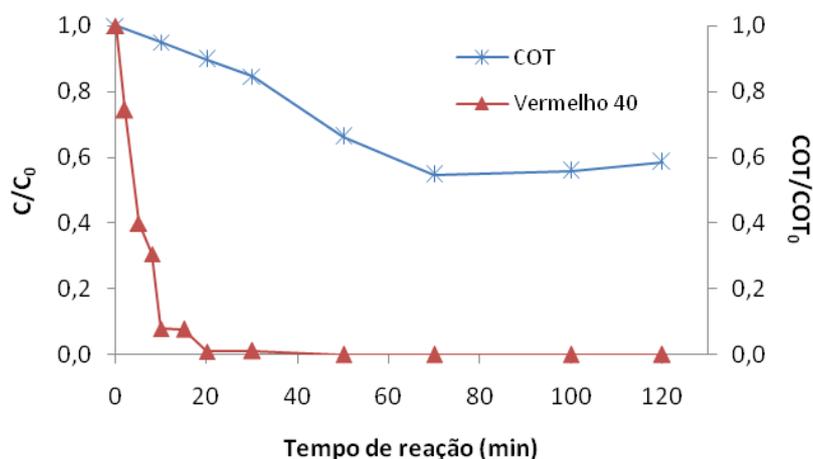


Figura 5.21. Concentração normalizada do corante vermelho 40 ( $C/C_0$ ) em função do tempo de reação, monitorada por UV-Vis, e quantidade de Carbono Orgânico Total ( $COT/COT_0$ ). Degradação via ozonólise em meio aquoso.  $C_0=2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $COT_0=4,1 \text{ mg L}^{-1}$ .

Analisando o gráfico da Figura 5.21 percebe-se que com apenas 20 minutos de reação praticamente todo o corante foi removido da solução, o que é confirmado observando-se os espectros UV-Vis da Figura 5.19 e as fotos das soluções na Figura 5.20. Após 120 minutos de reação a solução apresenta aproximadamente 58,0% da quantidade de COT inicial, indicando uma taxa de mineralização intermediária para este processo.

#### 5.1.4.3.2. $Fe^0$ /radiação ultrassônica e Fenton combinado

Os procedimentos de degradação  $Fe^0$ /radiação ultrassônica e Fenton combinado foram executados como nos demais corantes. Os resultados encontram-se a seguir.

#### 5.1.4.4. Comparação da eficiência dos processos: degradação e mineralização

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos com os diferentes processos, plotou-se um gráfico (Figura 5.22) reunindo as informações de quantidade de corante degradada, obtidas por UV-Vis, e os dados das medidas de carbono orgânico total.

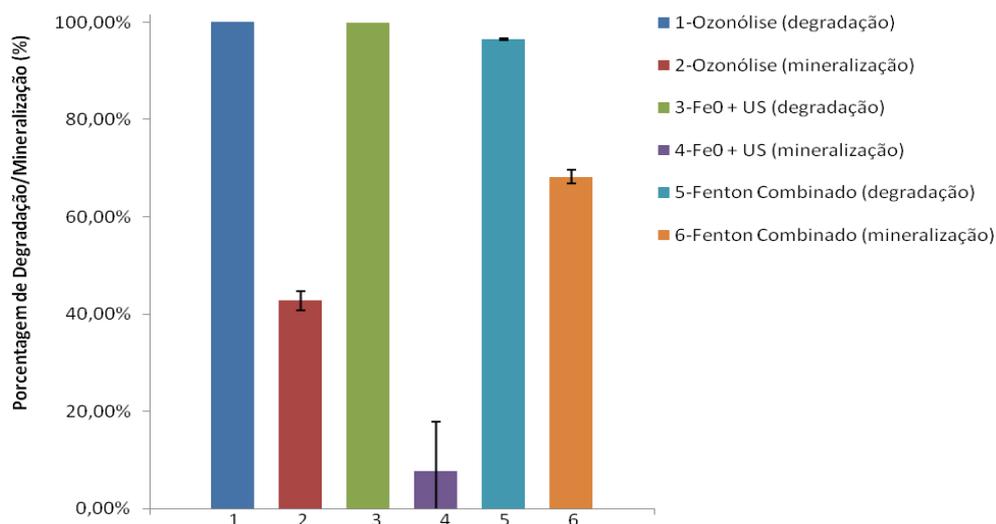


Figura 5.22. Porcentagem de degradação/mineralização do corante vermelho 40 depois de submetido a diferentes processos. Tempo de reação: 120 min. Massa de Fe<sup>0</sup>: 60 mg.

Percebe-se, analisando a Figura 5.22, que o processo mais eficiente na mineralização do corante vermelho 40 é o Fenton combinado, alcançando uma taxa de aproximadamente 68%. Ozonólise e Fe<sup>0</sup>+US apresentam taxas de mineralização em torno de 42 e 8%, respectivamente. Todos os processos apresentam excelente eficiência na degradação da molécula deste corante: ozonólise-100,0%, Fenton combinado-96,5% e Fe<sup>0</sup>+US-99,9%.

Nam e Tratnyek<sup>30</sup> estudaram a redução de nove azo corantes (entre eles, vermelho 40 e amarelo crepúsculo) por ferro metálico (Fe<sup>0</sup>) apenas (sem a presença de radiação ultrassônica) em solução aquosa. Todos os nove corantes testados foram rapidamente descoloridos pelo Fe<sup>0</sup>. A descoloração ocorreu devido à redução do grupo azo, que resultou na formação de aminas aromáticas como produtos de degradação (dados obtidos por HPLC). Concluíram ainda que, com relação ao potencial da aplicação de Fe<sup>0</sup> no tratamento de efluentes de indústrias alimentícias, as implicações deste estudo são mistas: embora a descoloração dos azo corantes seja bem rápida, os produtos formados são aminas aromáticas, que podem ser do interesse de regulamentação e requerem um tratamento adicional, devido ao grau de toxicidade.

Para investigar os possíveis produtos de degradação formados nos processos empregados para a degradação do vermelho 40 no presente trabalho, foi utilizada a técnica ESI-MS.

### 5.1.5. Resumo dos resultados obtidos por UV-Vis e COT

A Tabela 5.3 reúne os resultados obtidos através das técnicas UV-Vis (monitoramento da degradação) e COT (monitoramento da mineralização) para os quatro corantes, submetidos aos diferentes processos.

Tabela 5.3. Percentuais de degradação e mineralização obtidos com os diferentes processos, para todos os corantes. Tempo de reação: 120 min.

Corante	Ozonólise		Fe <sup>0</sup> (60mg.) US		Fenton combinado	
	Degrad.	Miner.	Degrad.	Miner.	Degrad.	Miner.
Azul brilhante	99,9%	17,7%	93,9%	6,6%	99,1%	63,8%
Amaranto	99,0%	82,5%	91,6%	7,7%	93,5%	65,2%
Amarelo crepúsculo	98,9%	80,3%	99,5%	28,3%	93,4%	39,4%
Vermelho 40	100,0%	42,8%	99,9%	7,8%	96,5%	68,2%

Analisando a tabela acima, observa-se que todos os processos empregados foram eficientes na degradação dos quatro corantes, apresentando taxas próximas de 100%. As maiores taxas de mineralização foram alcançadas com os processos oxidativos ozonólise e Fenton combinado. O processo Fe<sup>0</sup> + US não apresentou grandes taxas de mineralização, o que pode ser explicado pelo fato de ser um processo essencialmente redutivo.

## 5.2. Espectros ESI-MS

A técnica ESI-MS foi utilizada com o objetivo de se detectar possíveis produtos formados após a submissão dos corantes aos diversos processos de degradação utilizados. A detecção de tais produtos é de extrema importância para um melhor entendimento dos mecanismos de degradação envolvidos em cada processo. Os resultados obtidos encontram-se descritos a seguir, organizados por corante e tipo de processo utilizado.

### 5.2.1. Corante azul brilhante

#### 5.2.1.1. Ozonólise

O ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante revelou a presença predominante do ânion **1** (forma aniônica do azul brilhante), de  $m/z$  373, conforme mostrado na Figura 5.23.

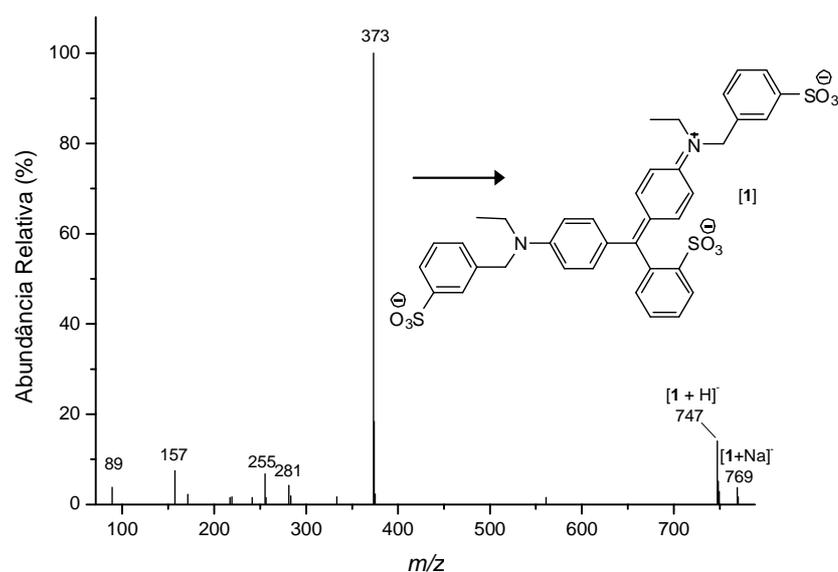
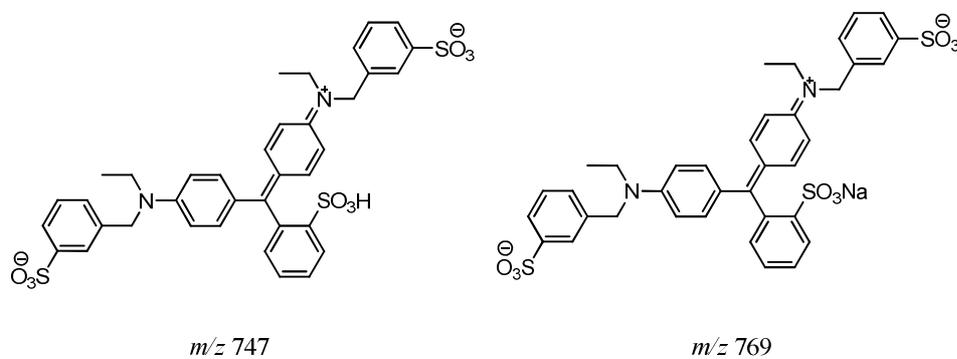


Figura 5.23. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion **1** ( $m/z$  373).

Além da presença predominante do ânion **1**, observa-se também no espectro a presença, em menor intensidade, dos íons de  $m/z$  747 e  $m/z$  769, cujas estruturas estão representadas no Esquema 1.



Esquema 1. Estruturas dos íons de  $m/z$  747 e  $m/z$  769, presentes no espectro da solução aquosa do corante azul brilhante.

A seleção por massas e posterior fragmentação do ânion **1** ( $m/z$  373) gerou o íon de  $m/z$  333, conforme mostrado na Figura 5.24.

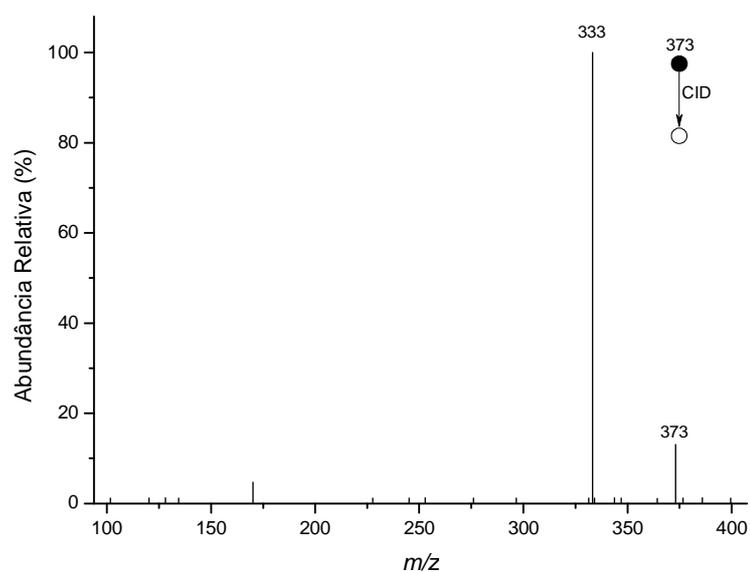
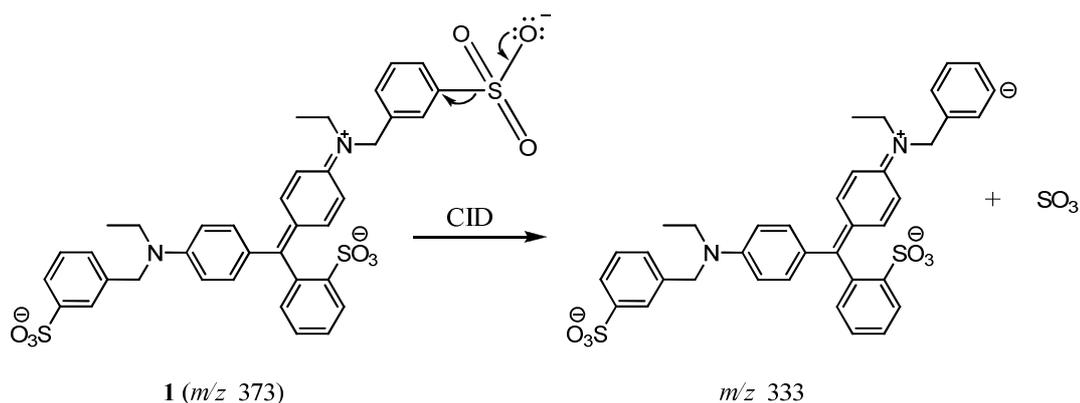


Figura 5.24. ESI(-)-MS/MS para o ânion **1** de  $m/z$  373.

No Esquema 2 encontra-se a proposta de fragmentação via CID para o ânion **1**, de acordo com o espectro obtido.



Esquema 2. Fragmentação via CID sugerida para o ânion **1**.

Foram obtidos espectros ESI-MS após os diversos tempos de exposição ao fluxo de ozônio. A Figura 5.25 mostra quatro deles.

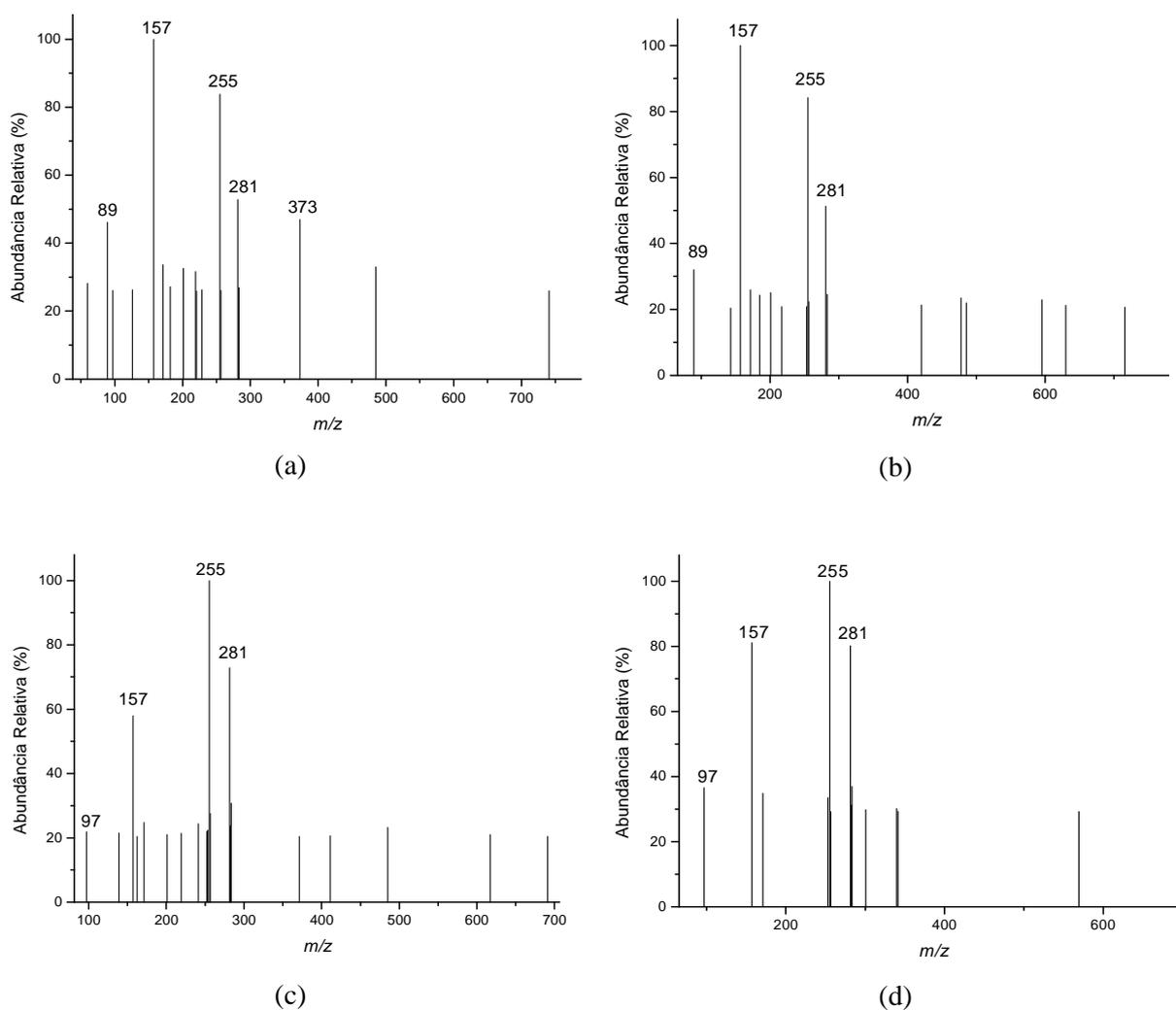


Figura 5.25. Espectros ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) após submetida à ozonólise por: (a) 10; (b) 20; (c) 30 e (d) 120 minutos.

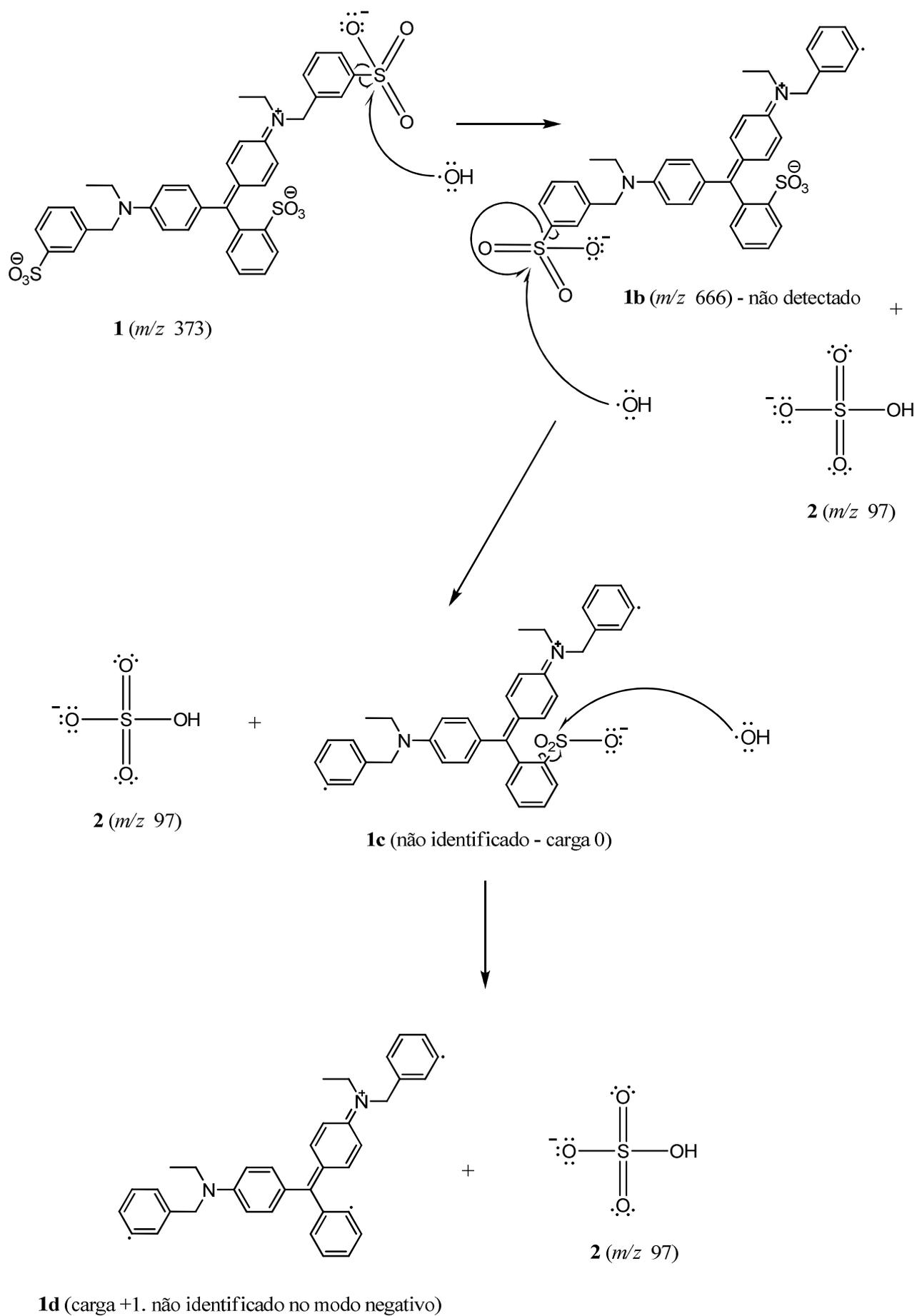
Figura 5.25 (a): É possível notar claramente neste espectro a diminuição da intensidade relativa do ânion de  $m/z$  373, bem como o desaparecimento dos íons de  $m/z$  747 e 769, e o concomitante aumento nas intensidades relativas dos íons de  $m/z$  89, 157, 255 e 281. Isso não significa o surgimento desses íons, uma vez que eles já estavam presentes no espectro do padrão, provavelmente devido a impurezas presentes no meio reacional. O aumento de suas intensidades relativas e o aparecimento dos demais picos deve-se à drástica diminuição da intensidade relativa do ânion de  $m/z$  373.

Figura 5.25 (b): Neste espectro percebe-se que o ânion de  $m/z$  373 desaparece completamente, já com 20 minutos de reação, o que é condizente com os resultados obtidos pelas análises de UV-Vis, pois neste tempo já não se observa cor na solução e a absorvância é praticamente zero no comprimento de onda utilizado (629 nm). O surgimento dos demais

picos deve-se à drástica diminuição da intensidade relativa do ânion de  $m/z$  373, que chega ao nível de ruído do aparelho.

Figura 5.25 (c): Com 30 minutos de reação, além do desaparecimento completo do ânion de  $m/z$  373, observa-se o surgimento do íon de  $m/z$  97, correspondente ao ânion  $\text{HSO}_4^-$ . Como esse íon não se encontra no espectro da solução padrão, o mesmo pode ser considerado como um produto de degradação, que surge devido ao ataque de radicais hidroxila a(os) grupo(s) sulfônico(s) ( $\text{SO}_3$ ) da molécula. O íon de  $m/z$  89 muito provavelmente desaparece do espectro por ter sua intensidade suprimida pela do íon de  $m/z$  97. Com relação aos demais picos, alguns já estavam presentes no espectro do padrão e outros surgem devido à drástica diminuição da intensidade relativa do ânion de  $m/z$  373, que chega ao nível de ruído do aparelho.

Um mecanismo para o surgimento do íon de  $m/z$  97 a partir da ozonólise do corante azul brilhante é proposto no Esquema 3. Radicais livres hidroxila ( $\text{HO}^\cdot$ ) são gerados no meio reacional a partir do ozônio. Esses radicais podem atacar a molécula nos grupos sulfônicos ( $\text{SO}_3$ ), induzindo uma quebra homolítica e gerando ânions  $\text{HSO}_4^-$  de  $m/z$  97. O processo vai se estendendo até a total destruição dos grupos sulfônicos da molécula. O primeiro ataque, ao ânion **1**, gera o íon **1b** ( $m/z$  666) - não detectado, provavelmente devido à alta instabilidade no meio reacional - e o ânion **2** ( $\text{HSO}_4^-$ ) de  $m/z$  97. Num segundo momento, o íon **1b** sofre também um ataque do radical hidroxila, gerando mais um ânion  $\text{HSO}_4^-$  e o intermediário **1c**, que possui carga nula e por isso não aparece no espectro de massas. Finalmente, após a remoção de mais um grupo  $\text{SO}_3$  do intermediário **1c**, é gerado mais um ânion  $\text{HSO}_4^-$  e o íon **1d**, de carga +1. Por ter carga positiva, este último não aparece no ESI(-)-MS obtido. Os experimentos realizados no modo positivo não permitiram a detecção de produtos e apresentaram qualidade inferior, comparando-se com os do modo negativo.



Esquema 3. Proposta de degradação do corante do azul brilhante via ozonólise.

5.25 (d): Com 120 minutos de reação observa-se um aumento na intensidade relativa do íon de  $m/z$  97, além do desaparecimento total dos íons de  $m/z$  373, 747 e 769 correspondentes ao azul brilhante, fato este que já havia sido observado com 20 minutos de reação.

Os espectros obtidos com 50, 70 e 100 minutos de reação são semelhantes, apresentando também aumento gradativo na intensidade do íon de  $m/z$  97. Essa tendência é mostrada no gráfico abaixo, que traz as intensidades absolutas dos íons de  $m/z$  97, 373, 747 e 769 ao longo da reação.

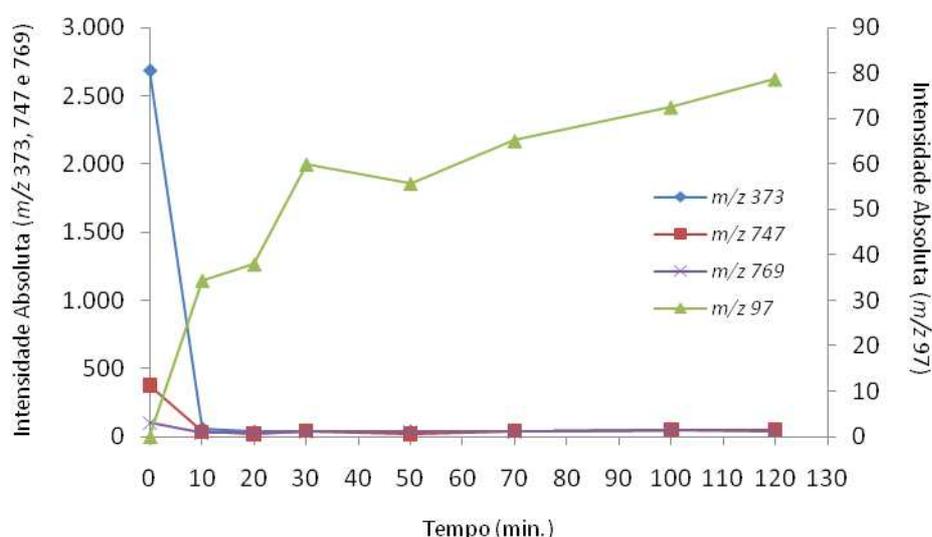


Figura 5.26. Intensidades absolutas dos íons de  $m/z$  97, 373, 747 e 769 ao longo da ozonólise do corante azul brilhante. Cada ponto representa uma média de dois ensaios.

#### 5.2.1.2. Degradação com ferro zero/radiação ultrassônica

O ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante mostrou a presença predominante do ânion **3**, de  $m/z$  747, conforme mostrado na Figura 5.27. Em menor intensidade aparecem os ânions de  $m/z$  373 [**3** - H]<sup>2-</sup> e  $m/z$  769 [**3** - H + Na]<sup>-</sup>. A predominância de uma espécie protonada nesse espectro, em comparação com o espectro do padrão na ozonólise (obtido em meio neutro), deve-se à acidificação do meio com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1.

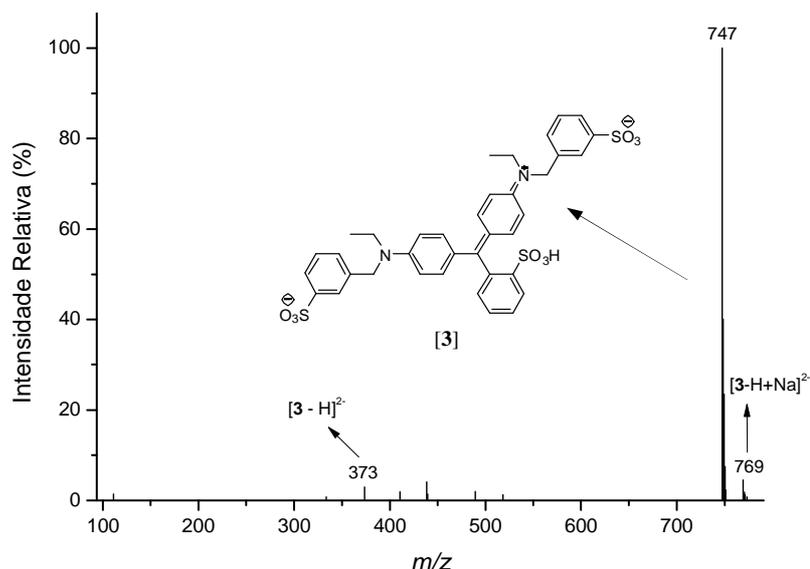


Figura 5.27. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion de  $m/z$  747.

A seleção por massas e posterior fragmentação por CID do ânion **3** ( $m/z$  747) gerou os íons **3a** e **3b**, de  $m/z$  667 e 587, respectivamente. Isolando e fragmentado por CID o íon **3a**, obtido através da fragmentação do ânion **3**, obteve-se os íons **3c** ( $m/z$  639) e novamente o íon **3b** ( $m/z$  587). Estes resultados são mostrados nas Figuras 5.28 e 5.29.

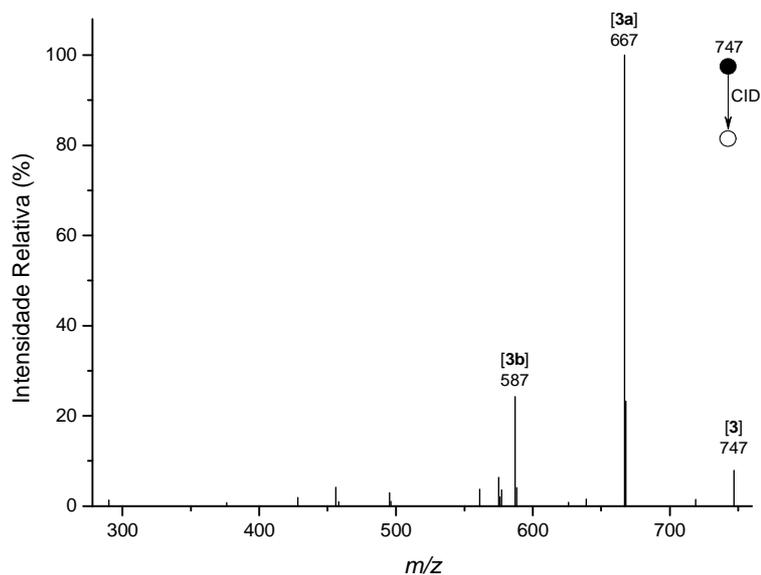


Figura 5.28. ESI(-)-MS/MS para o ânion **3** de  $m/z$  747.

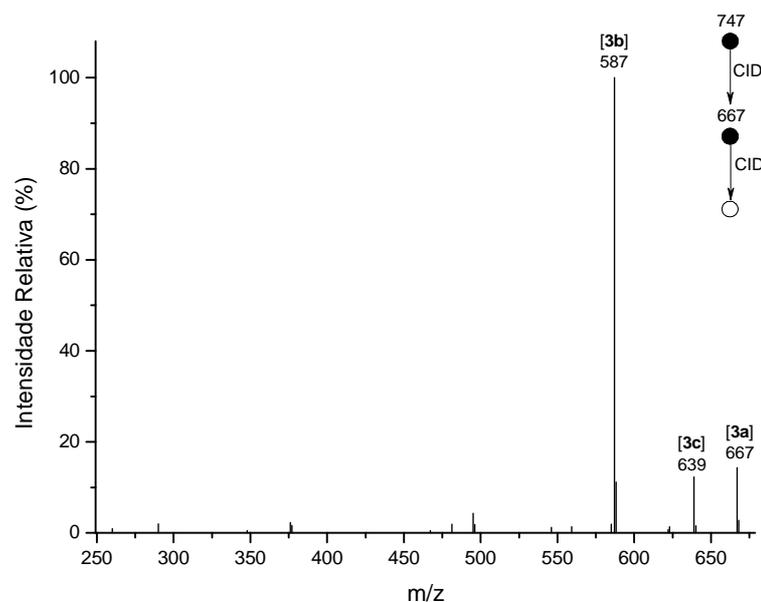
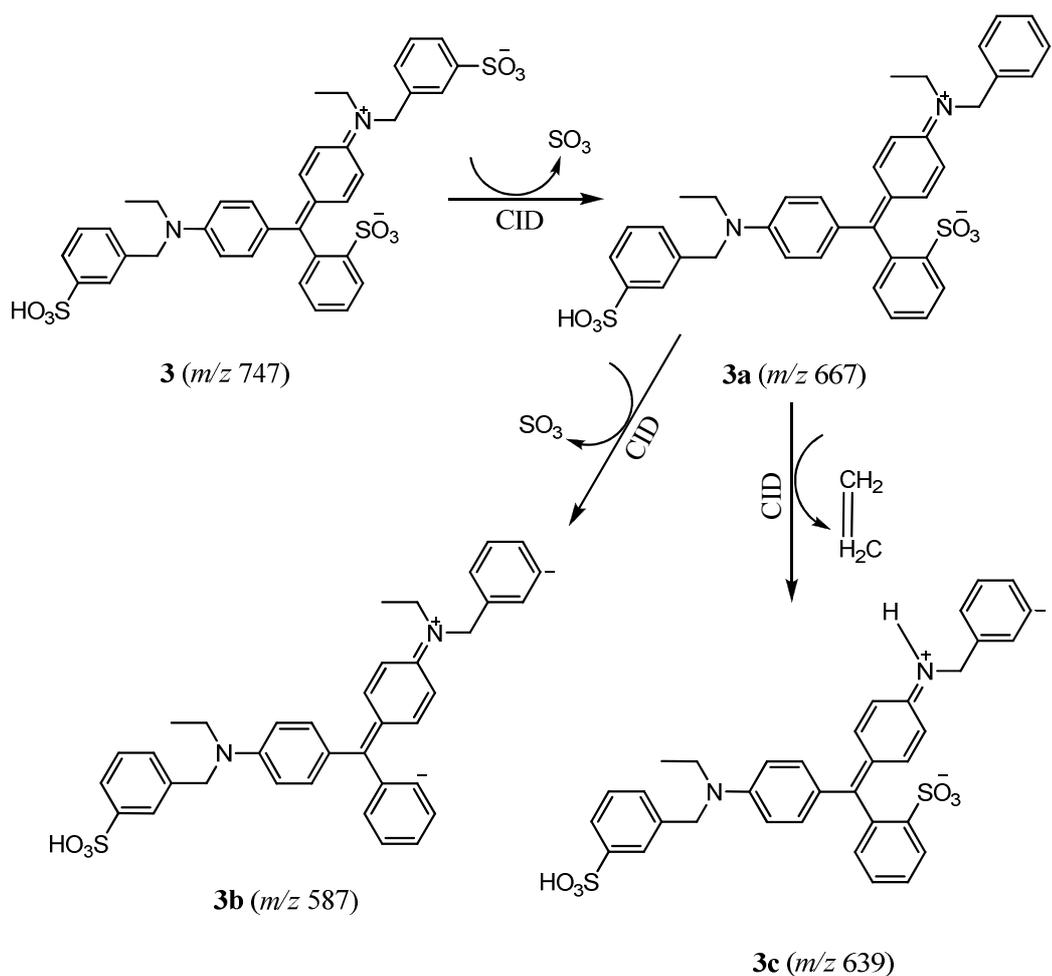


Figura 5.29. ESI(-)-MS/MS/MS para o íon **3a** ( $m/z$  667).

O Esquema 4 traz as propostas de fragmentação por CID para os íons **3** e **3a**, de acordo com os espectros obtidos.



Esquema 4. Proposta de fragmentação via CID para os íons **3** e **3a**.

Após 30 minutos de reação, uma alíquota foi coletada e injetada no ESI-MS. Obteve-se o espectro mostrado na Figura 5.30.

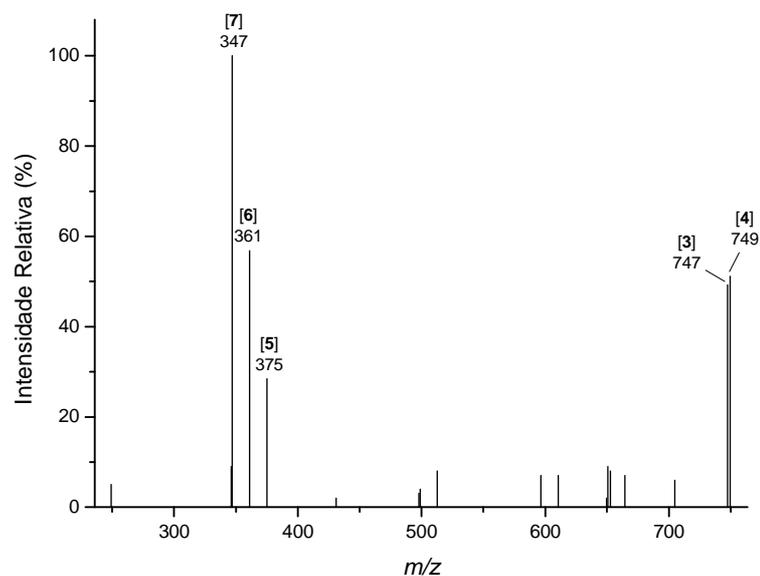
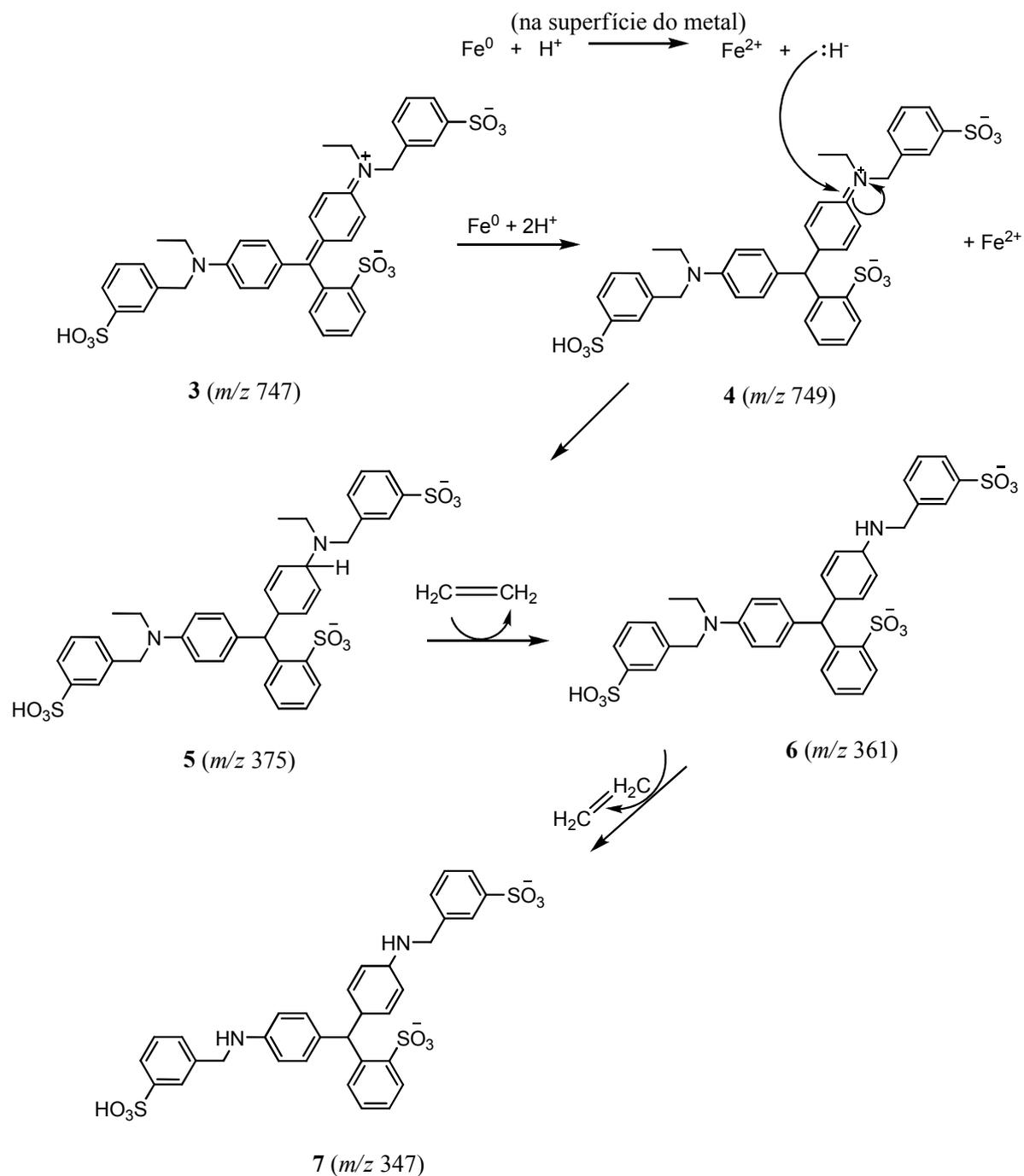


Figura 5.30. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante, após tratamento com  $\text{Fe}^0$  e radiação ultrassônica por 30 minutos.

O Esquema 5 traz uma proposta de mecanismo de degradação através deste processo redutivo, com base no espectro ESI-MS obtido (Figura 5.30), que revela os possíveis locais onde a molécula sofreu redução. Os íons **4** ( $m/z$  749) e **5** ( $m/z$  375) possivelmente indicam a redução da molécula do corante através da incorporação de dois ou três hidrogênios, respectivamente. A reação de incorporação de mais um hidrogênio ao íon de  $m/z$  749 (totalizando três) pode ser explicada pela possível formação de espécies  $\text{H}^-$  na superfície do metal, capazes de atacar a dupla ligação do nitrogênio com o anel aromático. A carga líquida da molécula que antes era -1 passa a ser -2, e sua massa molecular aumenta de 749 para 750 Da, apresentando portanto nova relação  $m/z$  de 375. A redução nestes sítios destrói o grupo cromóforo presente na molécula do corante azul brilhante, levando à descoloração da solução. O espectro obtido apresenta também os íons **6** ( $m/z$  361) e **7** ( $m/z$  347), indicando duas sucessivas perdas de etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ).



Esquema 5. Proposta de degradação do corante do azul brilhante via tratamento com  $\text{Fe}^0$ /radiação ultrassônica.

### 5.2.1.3. Degradação via sistema Fenton combinado

O ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante mostrou novamente a presença predominante do ânion de  $m/z$  747, conforme mostrado na Figura 5.31. Em menor intensidade aparecem novamente os ânions de  $m/z$  373 e 769, como no espectro do padrão para a reação com  $\text{Fe}^0$ /radiação ultrassônica (Figura 5.27).

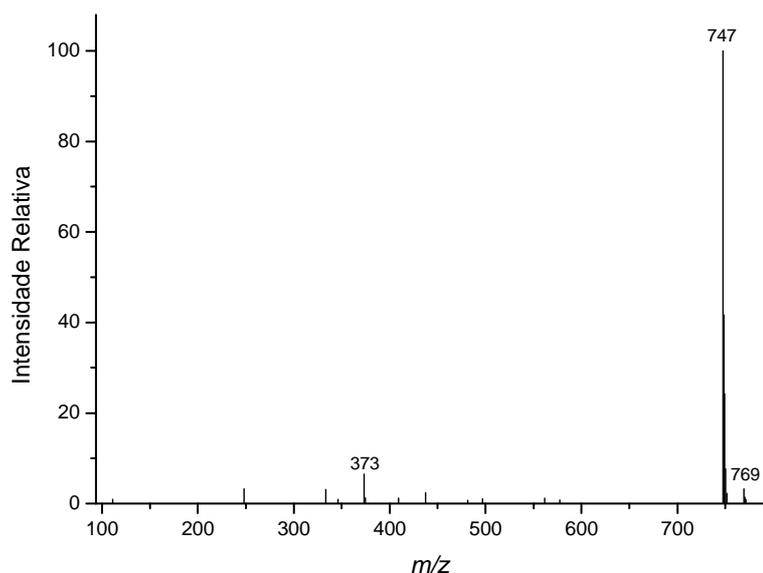


Figura 5.31. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante azul brilhante, onde observa-se a presença predominante do ânion de  $m/z$  747.

Alíquotas reacionais foram coletadas nos tempos 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 60 e 120 minutos de reação. Entretanto, não foi possível detectar nenhum produto de degradação via ESI-MS.

### 5.2.2. Corante amaranço

Os mesmos estudos realizados com o corante azul brilhante (classe trifenilmetano) foram feitos com os corantes da classe azo (amaranto, amarelo crepúsculo e vermelho 40). A seguir encontram-se os resultados obtidos para o corante amaranço.

### 5.2.2.1. Ozonólise

O ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amaranço revelou a presença predominante do ânion **8** (forma aniônica do amaranço), de  $m/z$  178, conforme mostrado na Figura 5.32.

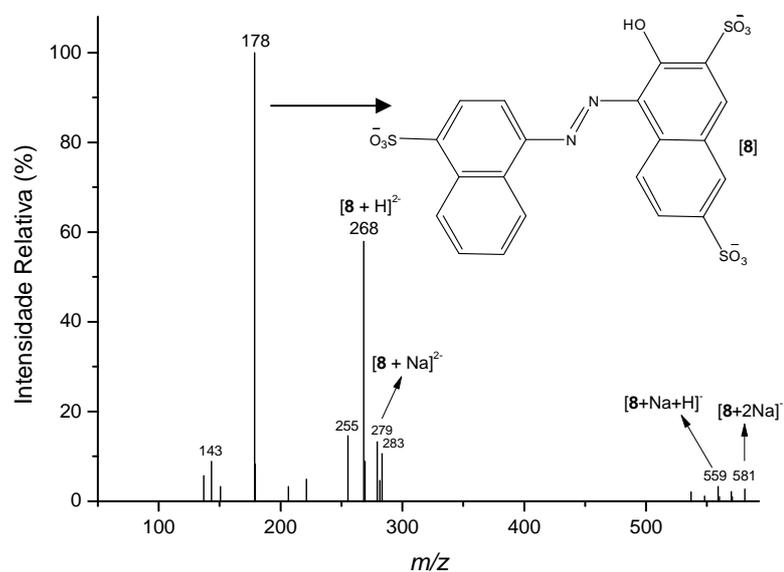
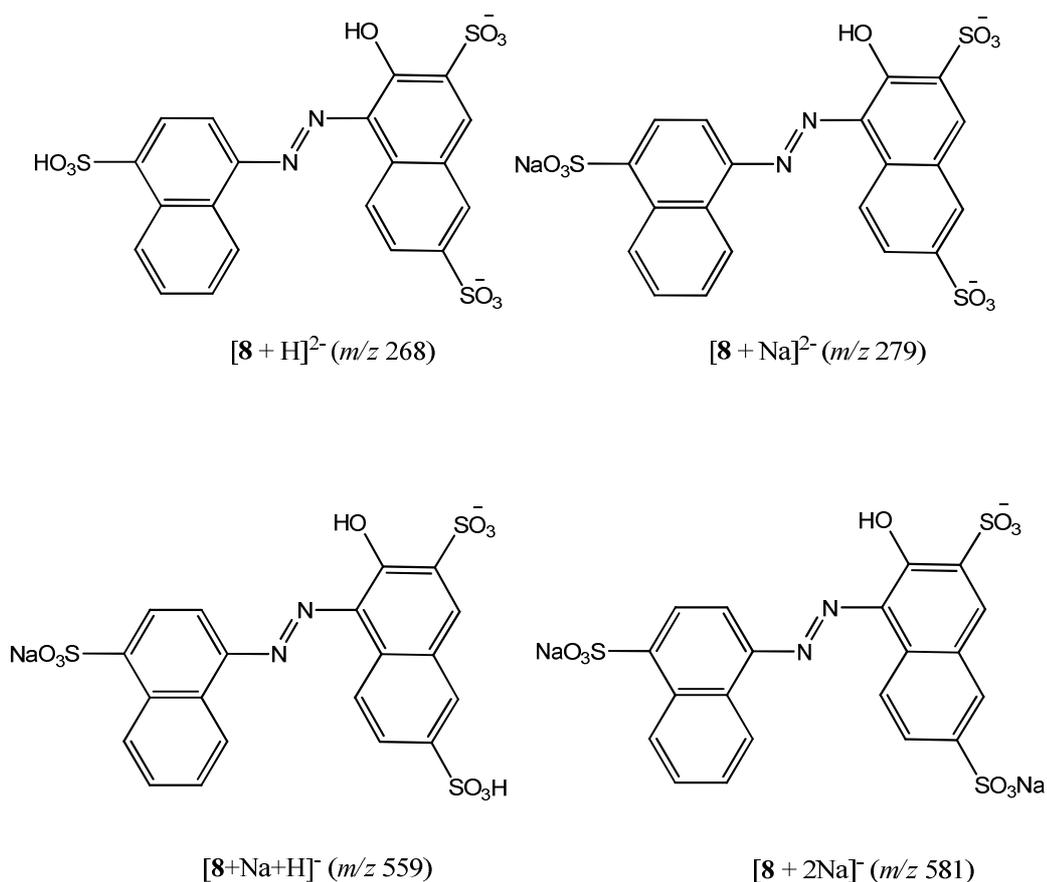


Figura 5.32. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amaranço ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion **8** ( $m/z$  178).

Além da presença predominante do ânion **8**, observa-se também no espectro a presença, em menor intensidade, dos íons de  $m/z$  268,  $m/z$  279,  $m/z$  559 e  $m/z$  581, cujas estruturas estão representadas no Esquema 6. Os íons de  $m/z$  143, 255 e 283 estão presentes como contaminantes no espectro.



Esquema 6. Estruturas dos íons de  $m/z$  268,  $m/z$  279,  $m/z$  559 e  $m/z$  581, presentes no espectro da solução aquosa do corante amaranço.

A seleção por massas e posterior fragmentação do ânion [8 + H]<sup>2-</sup> ( $m/z$  268) gerou o íon de  $m/z$  228, conforme mostrado na Figura 5.33.

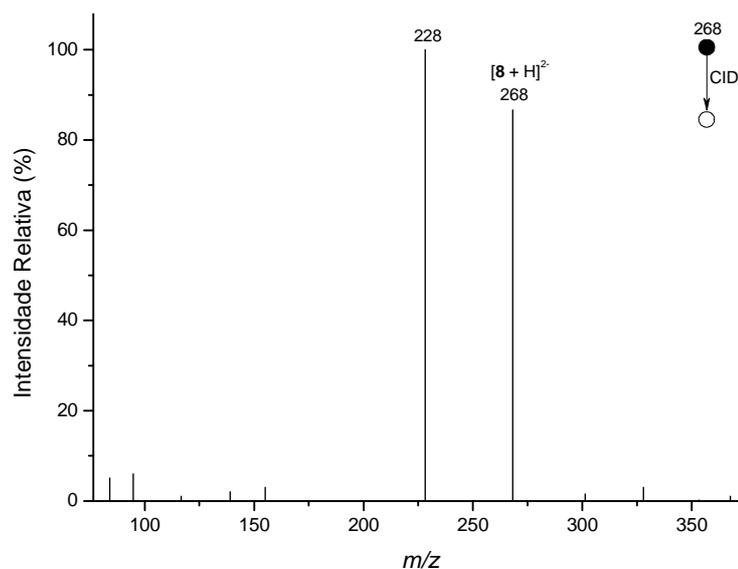
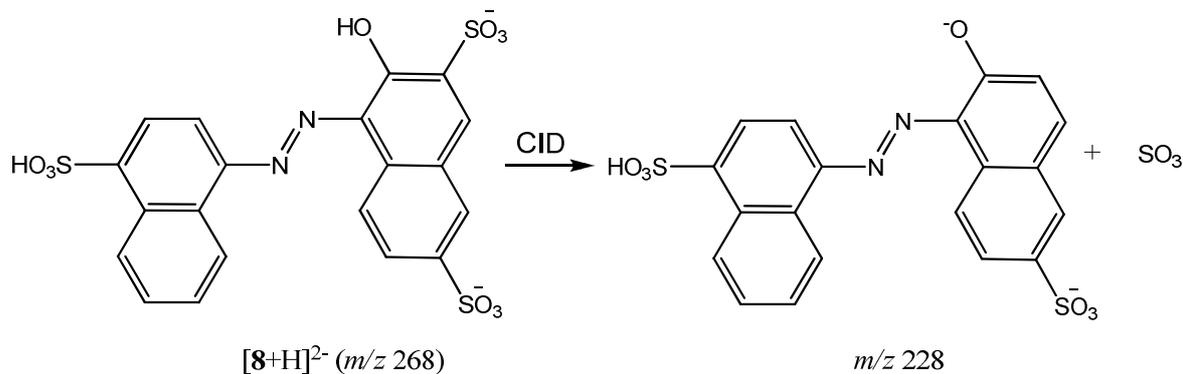


Figura 5.33. ESI(-)-MS/MS para o ânion [8 + H]<sup>2-</sup> de  $m/z$  268.

O esquema 7 traz a proposta de fragmentação para o ânion  $[\mathbf{8} + \text{H}]^{2-}$ , de acordo com o espectro obtido.



Esquema 7. Fragmentação via CID sugerida para o ânion  $[\mathbf{8} + \text{H}]^{2-}$ .

Foram obtidos espectros ESI-MS após os diversos tempos de exposição ao fluxo de ozônio. A Figura 5.34 traz quatro deles.

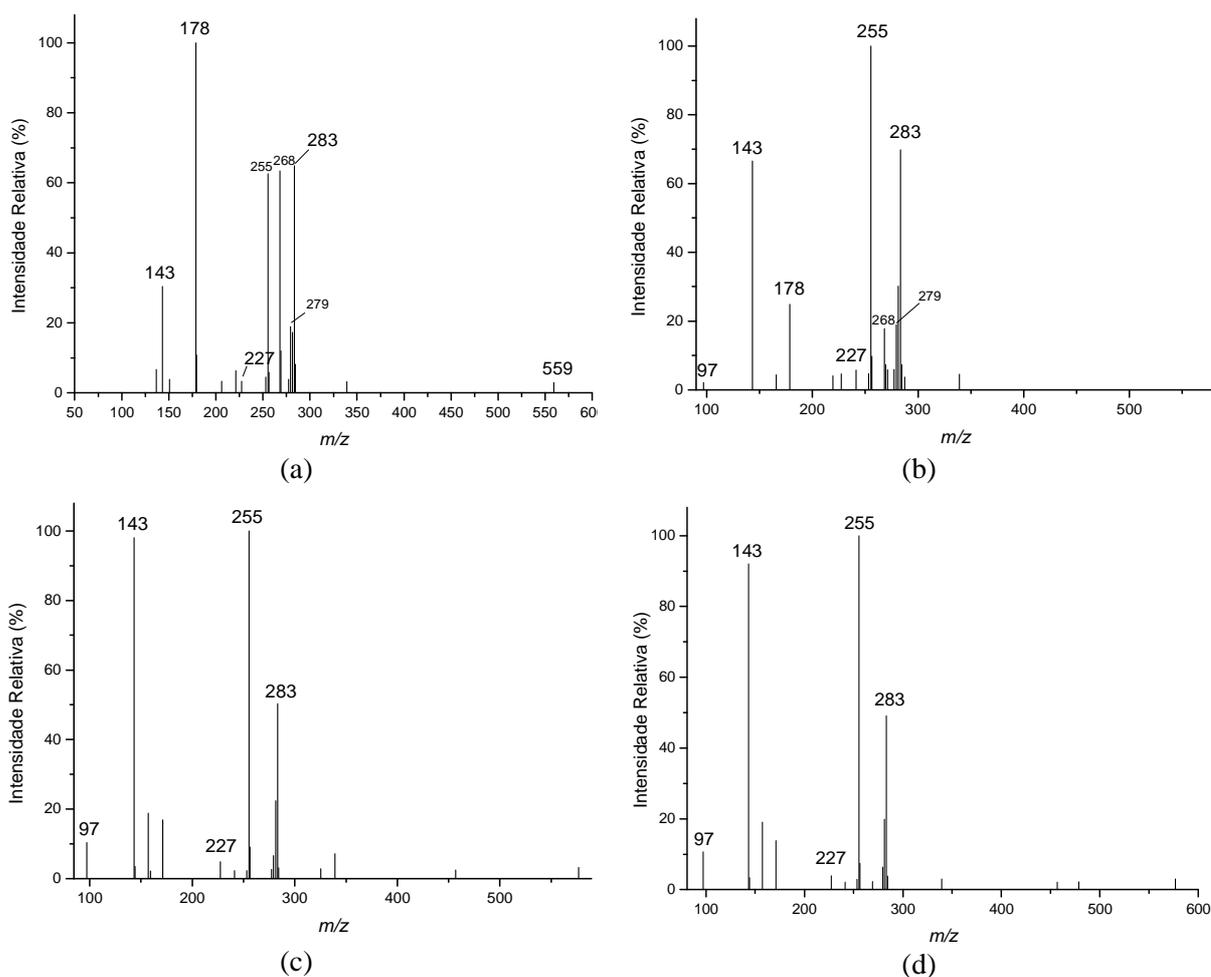


Figura 5.34. Espectros ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amarelo ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) após submetida à ozonólise por: (a) 10; (b) 20; (c) 70 e (d) 120 minutos.

Figura 5.34 (a): O ânion **8** ( $m/z$  178) continua sendo o mais intenso do espectro após 10 minutos de reação. Entretanto, uma análise mais detalhada revela que sua intensidade absoluta cai de  $1,07 \times 10^3$  (no espectro do padrão) para  $2,61 \times 10^2$ , ou seja, aproximadamente 4 vezes. Além disso, nota-se o desaparecimento total do íon de  $m/z$  581, e o início do surgimento do íon de  $m/z$  227.

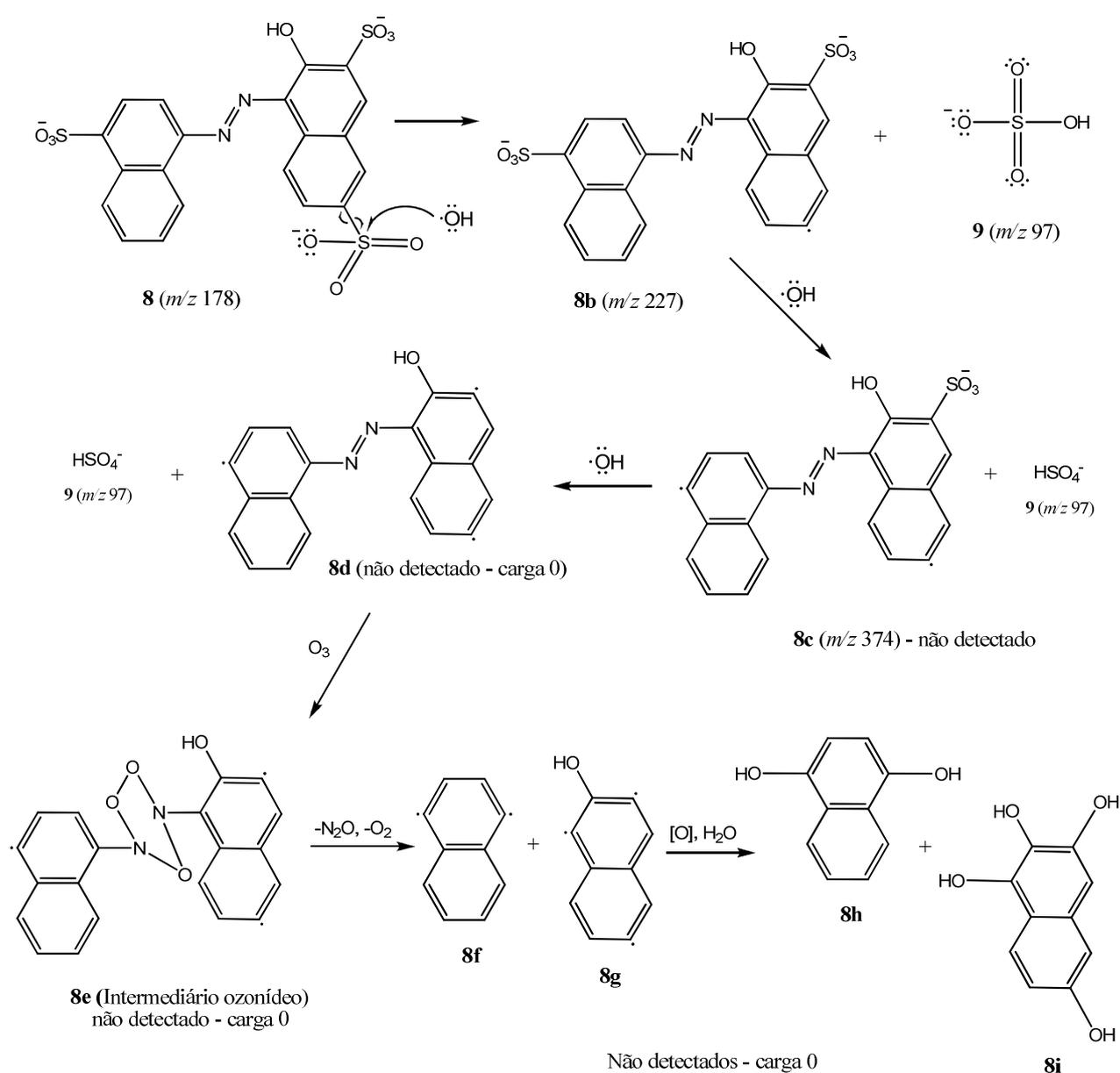
Figura 5.34 (b): É possível notar claramente neste espectro a diminuição das intensidades relativas dos íons de  $m/z$  178 e 268, bem como o desaparecimento dos íons de  $m/z$  559 e 581, e o concomitante aumento nas intensidades relativas dos íons de  $m/z$  143, 255 e 283. Isso não significa o surgimento destes íons, uma vez que eles já estavam presentes no espectro do padrão, provavelmente devido a impurezas presentes no meio reacional. O aumento de suas intensidades relativas se deve à diminuição da intensidade relativa dos íons associados ao corante amaranato. Observa-se também o surgimento do íon de  $m/z$  97, e o aumento de intensidade relativa do íon de  $m/z$  227.

Figura 5.34 (c): Neste espectro, percebe-se o desaparecimento total dos íons de  $m/z$  178, 268, 279, 559 e 581, todos associados ao corante amaranato. Estes dados são condizentes com os resultados obtidos pelas análises de UV-Vis, pois após este período reacional (70 min) já não se observa cor na solução e a absorvância é praticamente zero no comprimento de onda utilizado (523 nm).

Paralelamente, ocorre um aumento considerável na intensidade relativa do íon de  $m/z$  97, correspondente ao ânion  $\text{HSO}_4^-$ , e uma estabilização na intensidade relativa do íon de  $m/z$  227. Como esses íons não se encontram no espectro da solução padrão, os mesmos podem ser considerados como produtos de degradação, que surgem provavelmente devido ao ataque por radicais hidroxila, espécies altamente reativas geradas *in situ* nestas condições. Este processo gera a desulfonilação das moléculas do corante e/ou seus produtos.

Como no caso do corante azul brilhante, um mecanismo para o surgimento do íon de  $m/z$  97 (e também neste caso do íon de  $m/z$  227) a partir da ozonólise do corante amaranato é proposto no Esquema 8. Radicais livres hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) são gerados no meio reacional a partir do ozônio. Estes radicais podem atacar a molécula do corante amaranato nos grupos sulfônicos ( $\text{SO}_3$ ), induzindo uma quebra homolítica e gerando ânions  $\text{HSO}_4^-$  de  $m/z$  97. O processo vai se estendendo até a total destruição dos grupos sulfônicos da molécula. O primeiro ataque, ao ânion **8**, gera o íon **8b** ( $m/z$  227), que pode ser observado no espectro, e o ânion **9** ( $\text{HSO}_4^-$ ) de  $m/z$  97. Num segundo momento, o íon **8b** pode também sofrer um ataque do radical hidroxila,

gerando mais um ânion  $\text{HSO}_4^-$  e o íon **8c** ( $m/z$  374), não detectado via ESI(-)-MS. Após a remoção de mais um grupo  $\text{SO}_3$  do intermediário **8c**, é gerado mais um ânion  $\text{HSO}_4^-$  e o íon **8d**, que não aparece no espectro por ter carga nula. O ataque de uma molécula de ozônio sobre a ligação  $\text{N}=\text{N}$  do intermediário **8d** pode levar à formação do intermediário ozonídeo **8e**. Este intermediário, devido à sua alta instabilidade, decompõe-se rapidamente para gerar os produtos **8f** e **8g**. Estes últimos podem ter seus sítios radiculares facilmente oxidados e posteriormente hidroxilados nestas condições, gerando os produtos **8h** e **8i** (esquema 8a). O rompimento da ligação  $\text{N}=\text{N}$  pelo ataque da molécula de ozônio, evento que também pode ocorrer sobre o ânion **8**, interrompe a conjugação dos elétrons  $\pi$  pelo sistema, o que permite explicar a rápida perda da coloração inicial da solução.



Esquema 8. Proposta de degradação do corante do amarantho via ozonólise.

Figura 5.34 (d): Após 120 minutos de reação observa-se uma estabilização nas intensidades relativas dos íons de  $m/z$  97 e 227, além do desaparecimento total dos íons de  $m/z$  178, 268, 279, 559 e 581 relacionados ao corante amaranço, conforme já havia sido observado.

Os espectros obtidos com 30, 50 e 100 minutos de reação são semelhantes, apresentando também um pequeno aumento gradativo nas intensidades dos íons de  $m/z$  97 e 227. Essa tendência é mostrada no gráfico abaixo, que traz as intensidades absolutas dos íons de  $m/z$  97, 227, 178, 268, 279, 559 e 581 ao longo da reação.

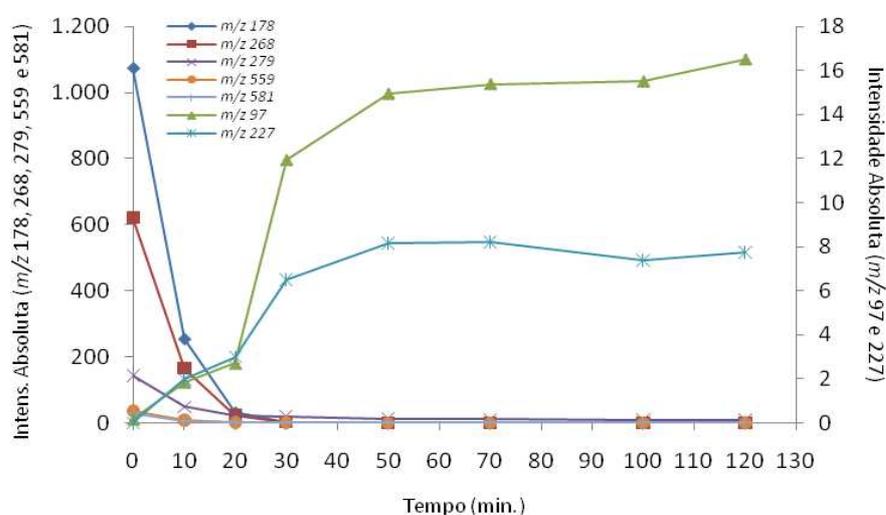


Figura 5.35. Intensidades absolutas dos íons de  $m/z$  97, 227, 178, 268, 279, 559 e 581 ao longo da ozonólise do corante amaranço. Cada ponto representa uma média de dois ensaios.

Para um melhor entendimento do mecanismo de degradação do corante amaranço via ozonólise, foram feitas novas análises utilizando GC-MS, coletando alíquotas do meio reacional nos tempos 0, 70 e 150 minutos. Os resultados são mostrados posteriormente nesta dissertação.

#### 5.2.2.2. Degradação com ferro zero/radiação ultrassônica

O ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amaranço mostrou a presença predominante do ânion **9**, de  $m/z$  537, conforme mostrado na Figura 5.36. Os ânions de  $m/z$  409 e 437 são contaminantes.

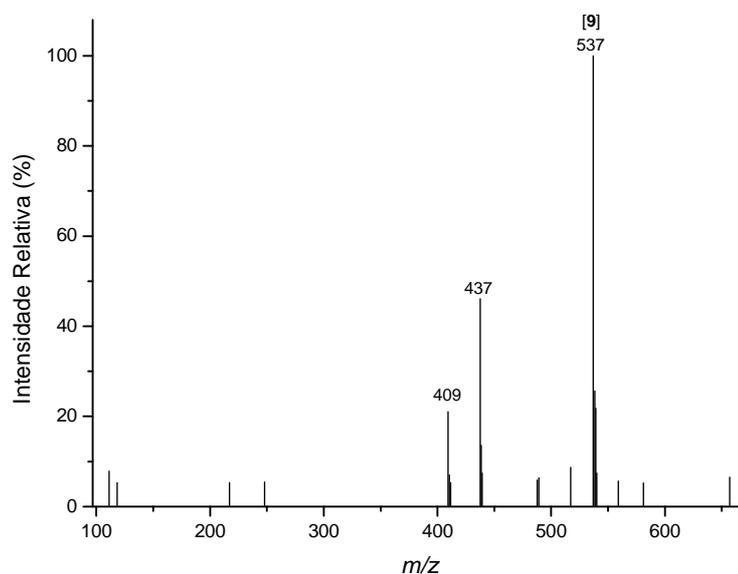


Figura 5.36. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amaranth ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion **9** ( $m/z$  537).

A seleção por massas e posterior fragmentação por CID do ânion **9** ( $m/z$  537) gerou os íons **9a** ( $m/z$  519), **9b** ( $m/z$  473) e **9c** ( $m/z$  457), indicados na Figura 5.37. Isolando e fragmentado por CID os íons **9a** e **9c**, obtidos da fragmentação do ânion **9**, obteve-se respectivamente os íons **9d** ( $m/z$  455) e **9e** ( $m/z$  439); **9f** ( $m/z$  439), **9g** ( $m/z$  393) e **9h** ( $m/z$  377). Estes resultados são mostrados nas Figuras 5.38 e 5.39.

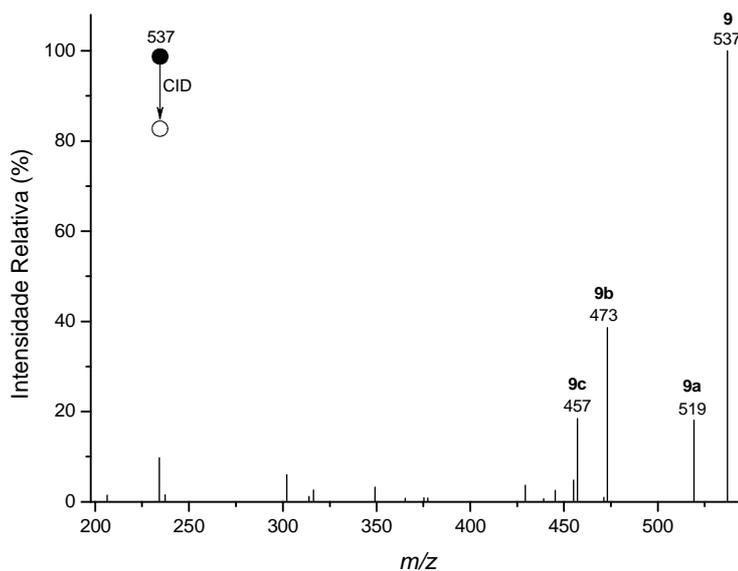


Figura 5.37. ESI(-)-MS/MS para o ânion **9** de  $m/z$  537.

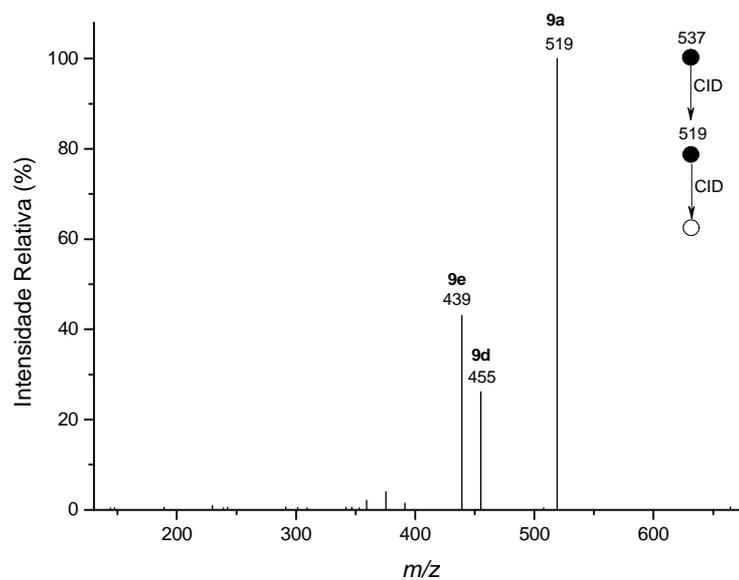


Figura 5.38. ESI(-)-MS/MS/MS para o íon **9a** de  $m/z$  519.

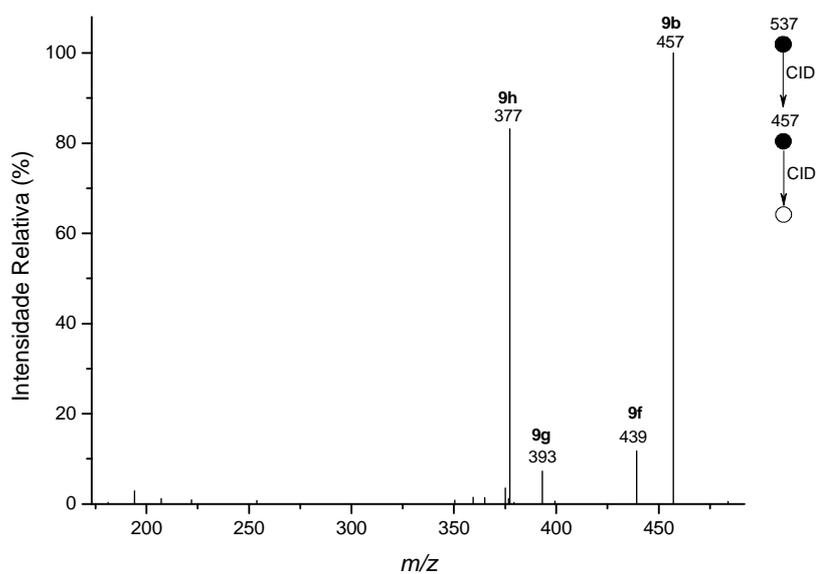
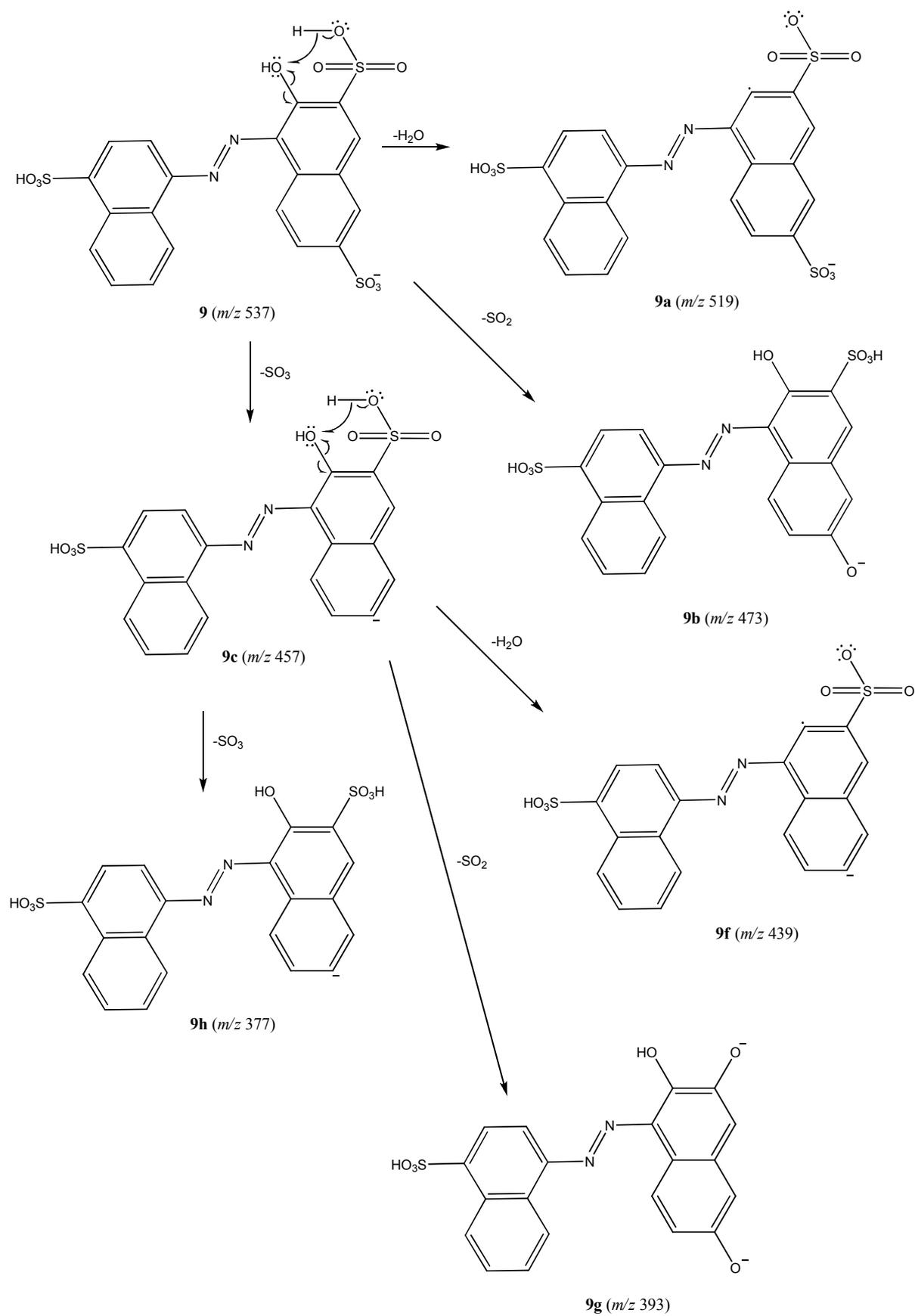
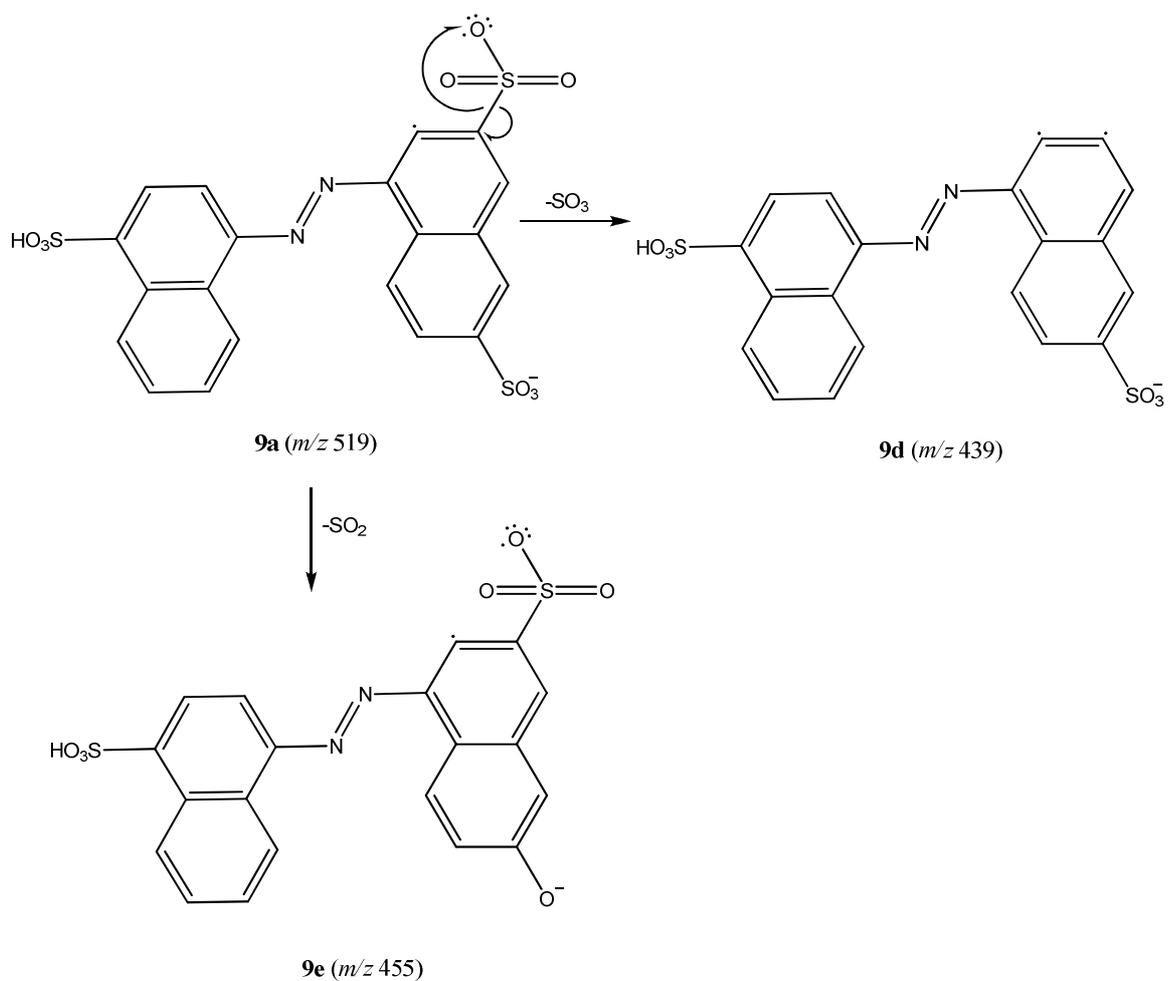


Figura 5.39. ESI(-)-MS/MS/MS para o íon **9c** de  $m/z$  457.

Os Esquemas 9 e 10 trazem as propostas de fragmentação por CID, de acordo com os espectros obtidos.



Esquema 9. Proposta de fragmentação via CID para os íons 9 e 9c.



Esquema 10. Proposta de fragmentação via CID para o íon **9a**.

Alíquotas reacionais foram coletadas e injetadas no ESI-MS após 10, 20, 30, 50, 80 e 120 minutos de reação. Para um melhor acompanhamento, a Figura 5.46 traz em conjunto os espectros do padrão, 120 minutos de reação e do branco. Este último foi obtido submetendo ao processo de degradação uma solução aquosa contendo  $\text{Fe}^0$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nas mesmas concentrações utilizadas na solução do corante.

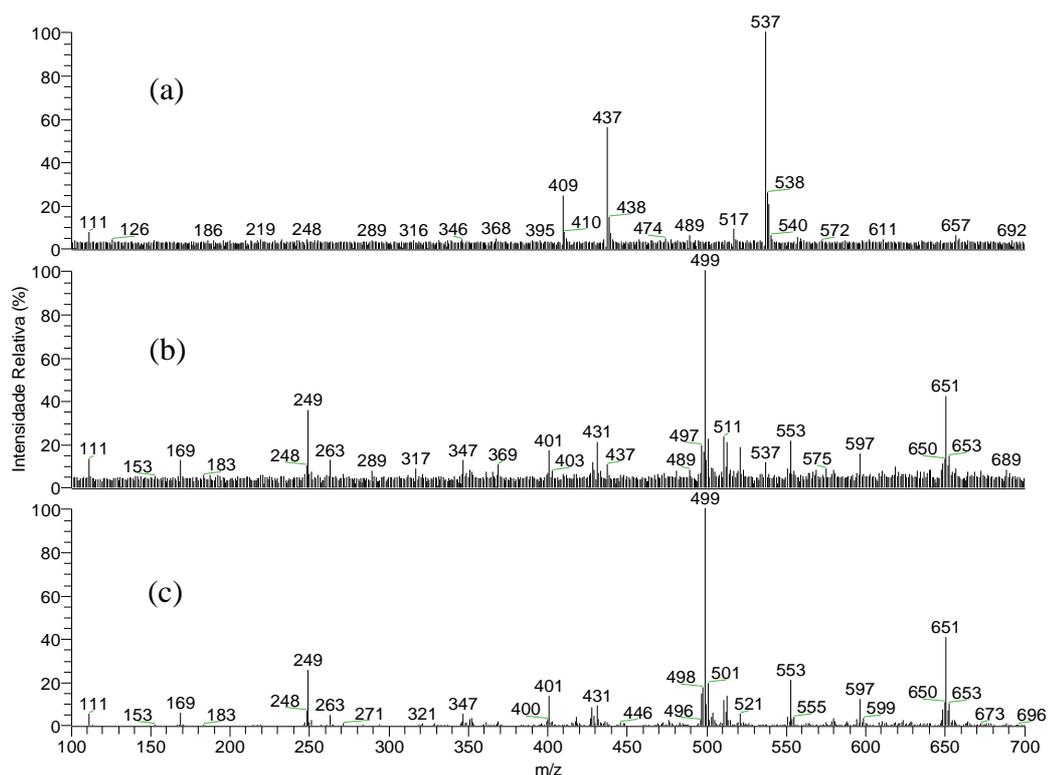


Figura 5.40. ESI(-)-MS da reação do corante amaranth com  $\text{Fe}^0$ /radiação ultrassônica, em três momentos distintos: (a) solução padrão  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) alíquota injetada após 120 minutos de reação; (c) branco com 120 minutos de reação.

Os espectros obtidos mostram claramente a diminuição da intensidade relativa do pico referente ao corante ( $m/z$  537). Observa-se o surgimento de novos picos que não estavam presentes no padrão (a) no espectro b, por exemplo:  $m/z$  153, 169, 183, 249, 263, 347, 401, 431, 499, 553, 597, 651. Entretanto, todos estes picos encontram-se também no espectro do branco (c) o que nos faz descartar a hipótese de serem referentes a produtos de degradação. Estes sinais podem aparecer no espectro devido à reação entre  $\text{Fe}^0$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adicionados ao meio, gerando produtos de difícil identificação.

### 5.2.2.3. Degradação via sistema Fenton combinado

Neste processo, alíquotas reacionais foram coletadas e injetadas no ESI-MS após 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 60 e 120 minutos de reação. Para um melhor acompanhamento, a Figura 5.41 traz em conjunto os espectros do padrão, 120 minutos de reação e do branco. Este último foi obtido submetendo ao processo de degradação uma solução contendo  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas mesmas concentrações utilizadas na solução do corante.

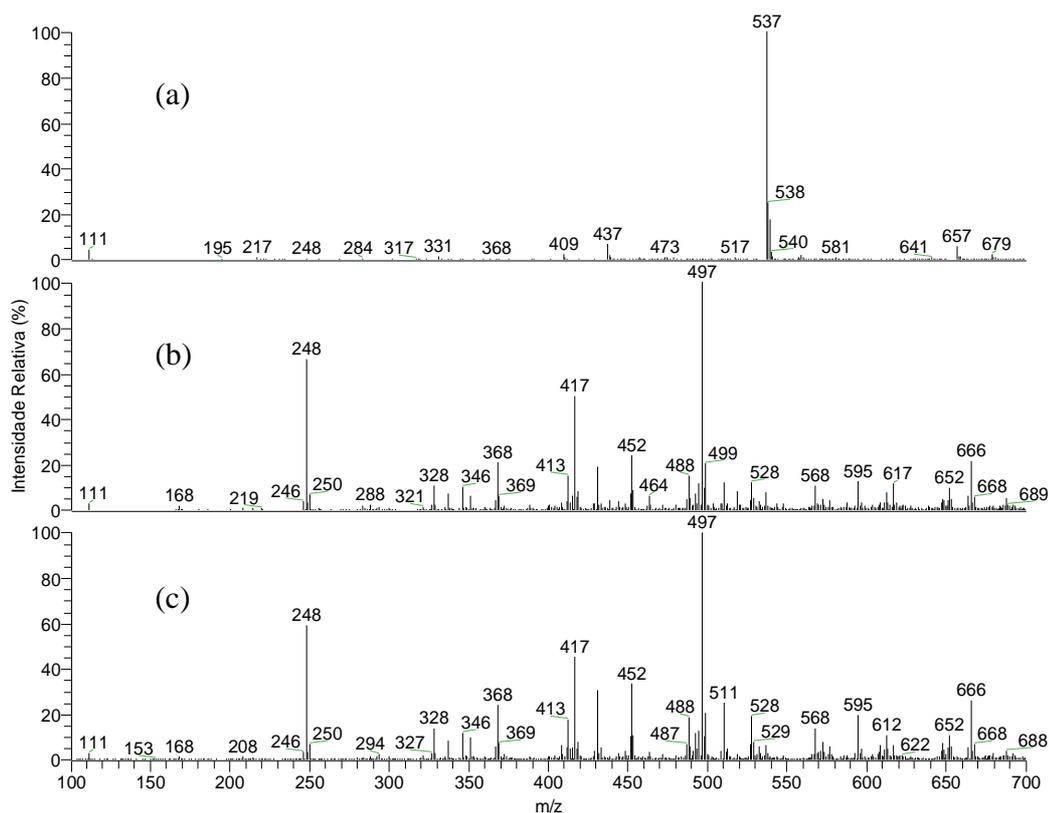


Figura 5.41. ESI(-)-MS da reação do corante amarantho com Sistema Fenton combinado, em três momentos distintos: (a) solução padrão  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) alíquota injetada após 120 minutos de reação; (c) branco com 120 minutos de reação.

Os espectros obtidos mostram claramente o desaparecimento do pico referente ao corante ( $m/z$  537). Observa-se o surgimento de novos picos que não estavam presentes no padrão (a) no espectro b, por exemplo:  $m/z$  248, 328, 346, 368, 413, 417, 452, 488, 497, 528, 568, 595, 666. Entretanto, todos estes picos encontram-se também no espectro do branco (c) o que nos faz descartar a hipótese de serem referentes a produtos de degradação. Estes sinais podem aparecer no espectro devido à reação entre  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionados ao meio, gerando produtos de difícil identificação.

## 5.2.3. Corante amarelo crepúsculo

### 5.2.3.1. Ozonólise

O ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amarelo crepúsculo revelou a presença predominante do ânion **10** (forma aniônica do amarelo crepúsculo), de  $m/z$  203, conforme mostrado na Figura 5.42.

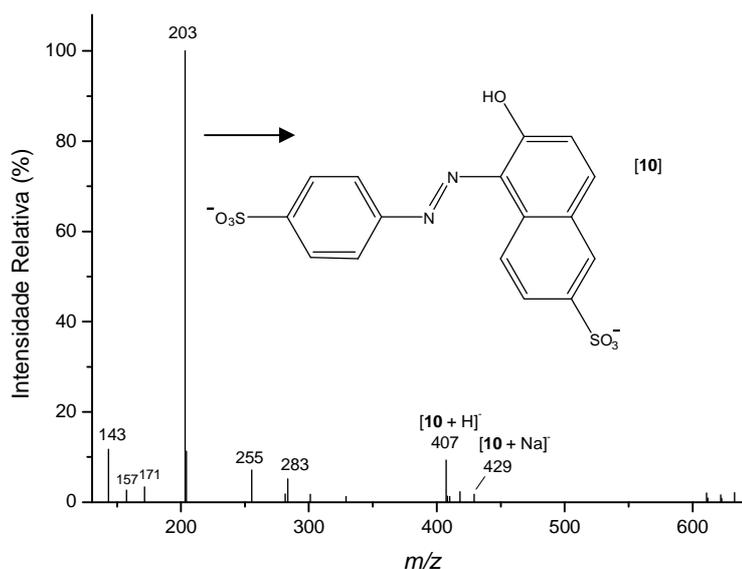
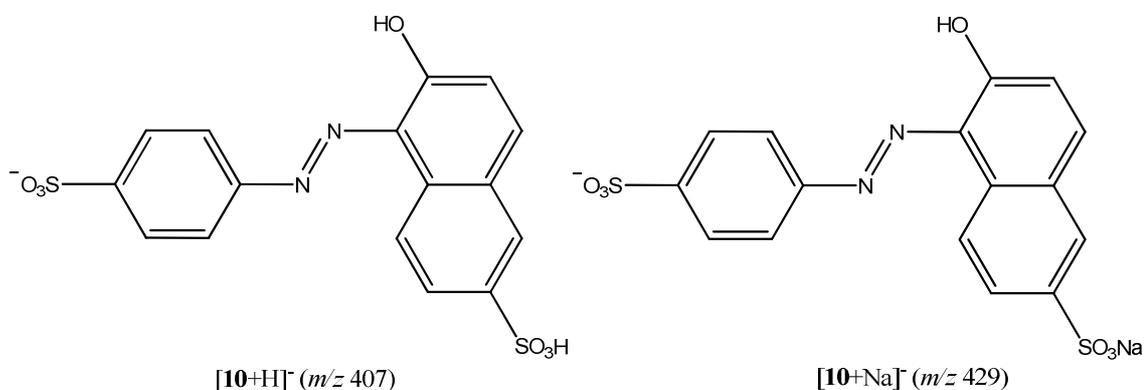


Figura 5.42. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amarelo crepúsculo ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion **10** ( $m/z$  203).

Além do ânion **10**, observa-se também no espectro a presença, em menor intensidade, dos íons de  $m/z$  407 e  $m/z$  429, cujas estruturas estão representadas no Esquema 11. Os íons de  $m/z$  143, 157, 171, 255 e 283 estão presentes como contaminantes no espectro.



Esquema 11. Estruturas dos íons de  $m/z$  407 e  $m/z$  429, presentes no espectro da solução aquosa do corante amarelo crepúsculo.

A seleção por massas e posterior fragmentação do ânion **10** ( $m/z$  203) gerou o íon de  $m/z$  171, conforme mostrado na Figura 5.43.

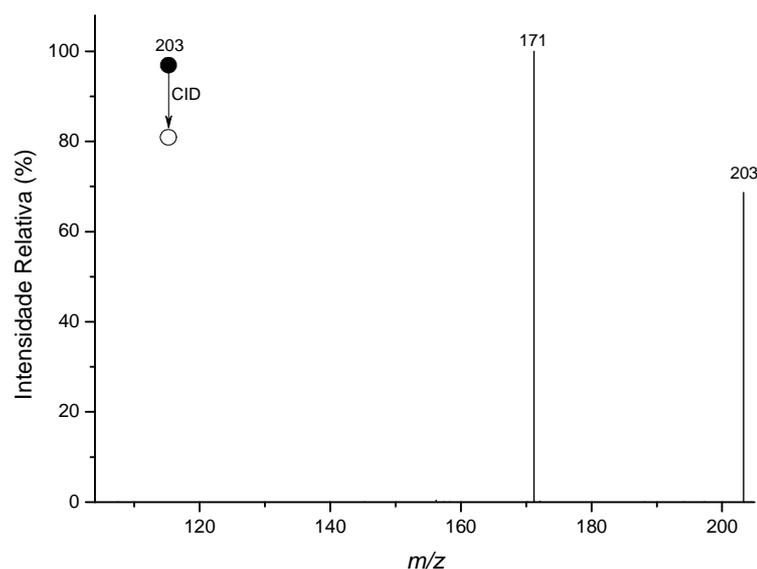
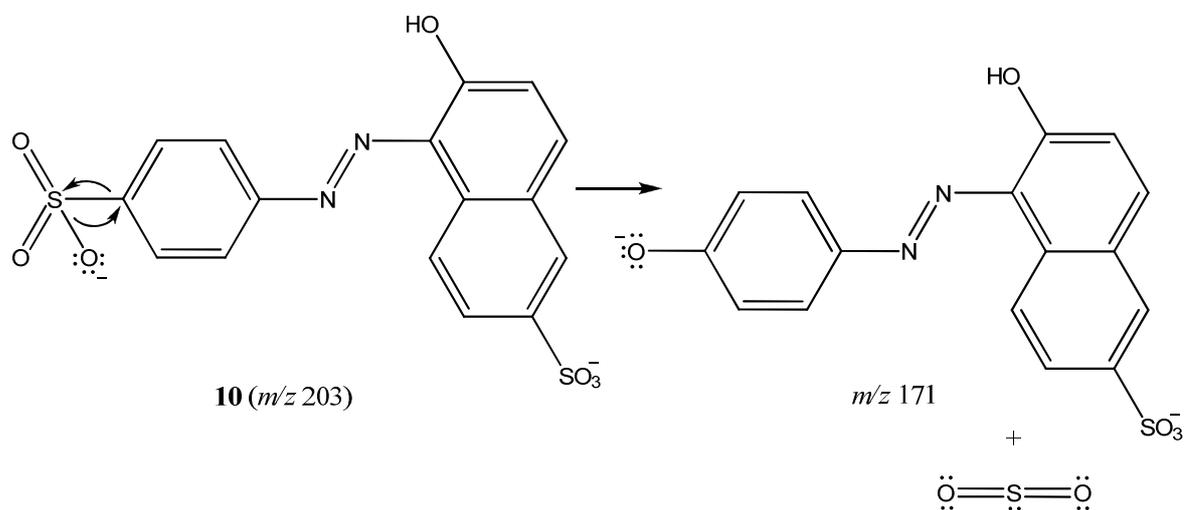


Figura 5.43. ESI(-)-MS/MS para o ânion **10** de  $m/z$  203.

O Esquema 12 traz a proposta de fragmentação para o ânion **10**, de acordo com o espectro obtido.



Esquema 12. Fragmentação via CID sugerida para o ânion **10**.

Foram obtidos espectros ESI-MS após os diversos tempos de exposição ao fluxo de ozônio. A seguir são apresentados aqueles obtidos após 20, 50 e 120 minutos de reação.

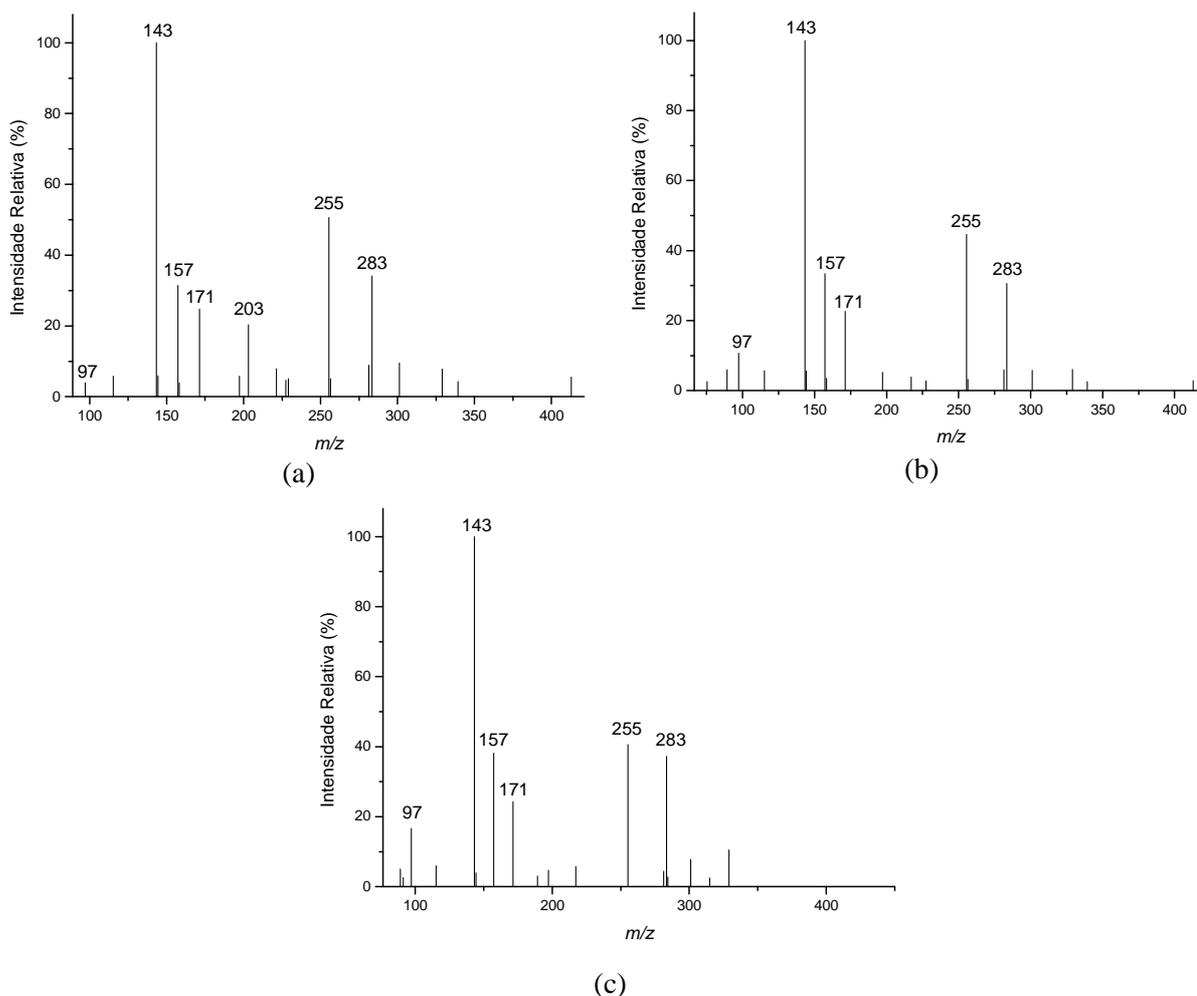


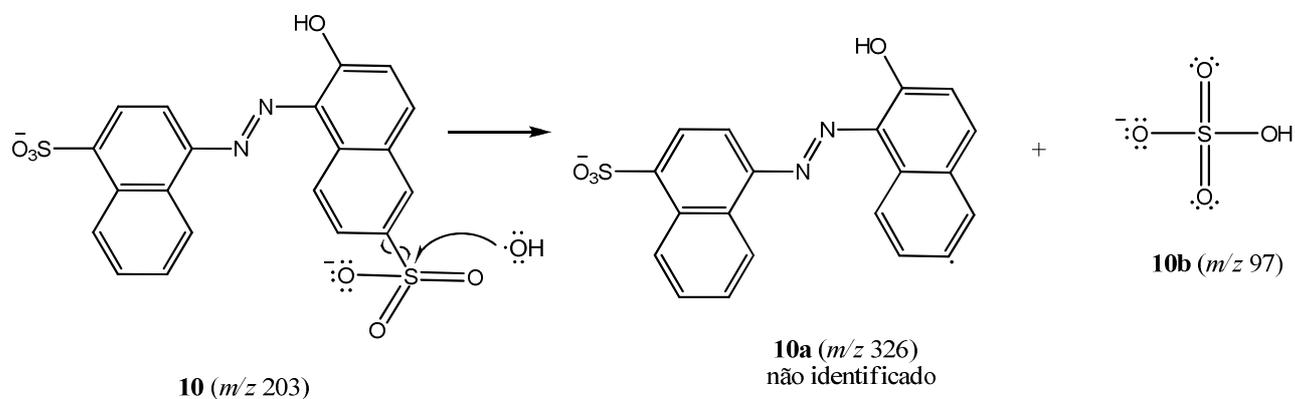
Figura 5.44. Espectros ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amarelo crepúsculo ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) após submetida à ozonólise por: (a) 20; (b) 50 e (c) 120 minutos.

Figura 5.44 (a): Percebe-se neste espectro a diminuição da intensidade relativa do ânion de  $m/z$  203, bem como o desaparecimento dos íons de  $m/z$  407 e 429, e o concomitante aumento nas intensidades relativas dos íons de  $m/z$  143, 157, 171, 255 e 281. Isso não significa o surgimento desses íons, uma vez que eles já estavam presentes no espectro do padrão, devido a impurezas presentes no meio reacional. O aumento de suas intensidades relativas se deve à diminuição da intensidade relativa do ânion de  $m/z$  203. Nota-se também o início do surgimento do ânion de  $m/z$  97.

Figura 5.44 (b): Observa-se neste espectro o total desaparecimento do ânion de  $m/z$  203, resultado este condizente com a análise de UV-Vis, que revela após 50 minutos de reação absorvância próxima de zero no comprimento de onda utilizado (480 nm). Pode-se perceber também o aumento da intensidade relativa do ânion de  $m/z$  97.

Figura 5.44 (c): Este espectro é bastante semelhante ao obtido após 50 minutos de reação. A diferença significativa é o aumento da intensidade relativa do ânion de  $m/z$  97.

O mecanismo para o surgimento do íon de  $m/z$  97 na ozonólise do corante amarelo crepúsculo é semelhante àqueles já apresentados nos casos dos corantes azul brilhante e amaranto, e encontra-se representado no Esquema 13.



Esquema 13. Proposta de degradação do corante do amarelo crepúsculo via ozonólise.

Os espectros obtidos com 10, 30, 70 e 100 minutos de reação são semelhantes, apresentando um pequeno aumento gradativo na intensidade do íon de  $m/z$  97. Essa tendência é mostrada no gráfico abaixo, que traz as intensidades absolutas dos íons de  $m/z$  97, 203, 407 e 429 ao longo da reação.

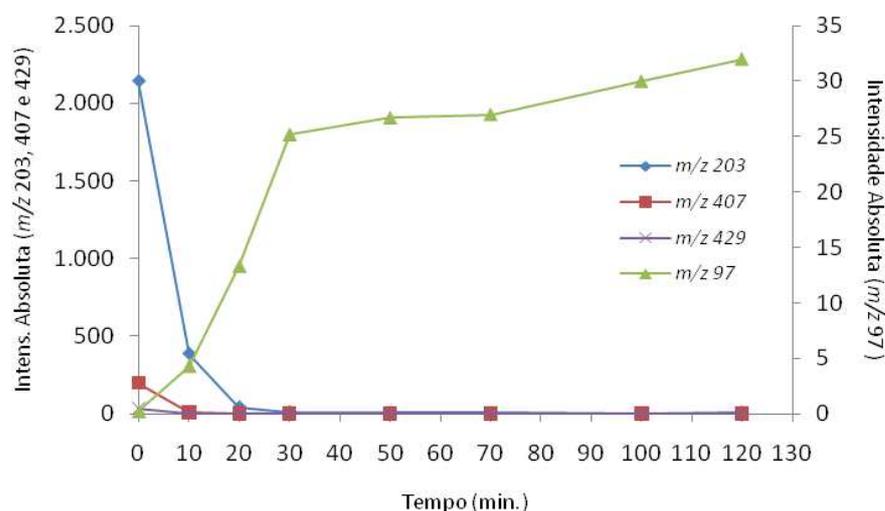


Figura 5.45. Intensidades absolutas dos íons de  $m/z$  97, 203, 407 e 429 ao longo da ozonólise do corante amarelo crepúsculo. Cada ponto representa uma média de dois ensaios.

### 5.2.3.2. Degradação com ferro zero/radiação ultrassônica

O ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amarelo crepúsculo mostrou a presença predominante do ânion **11**, de  $m/z$  407, conforme mostrado na Figura 5.46. O ânion de  $m/z$  111 indica a presença de  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ , gerado devido à presença de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) como solvente e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como acidificante do meio. O ânion de  $m/z$  409 está presente como contaminante no espectro.

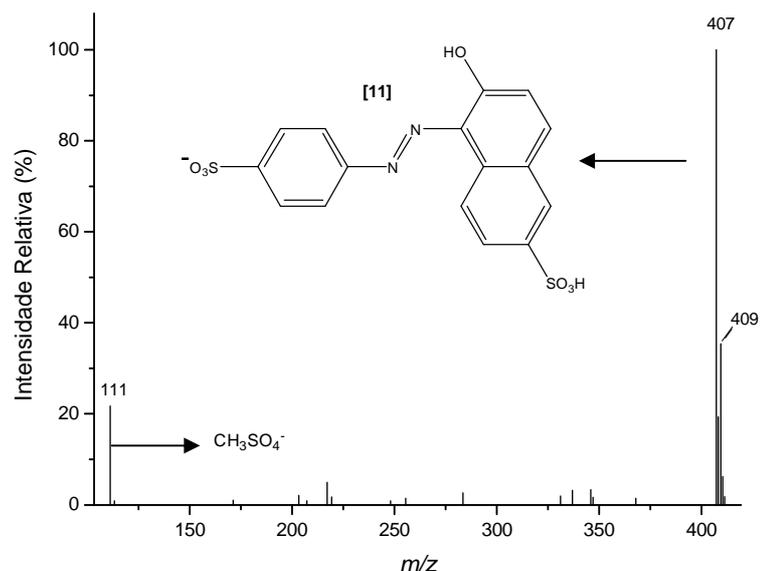


Figura 5.46. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante amarelo crepúsculo ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion **11** ( $m/z$  407).

Alíquotas reacionais foram coletadas e injetadas no ESI-MS após 10, 20, 30, 50 80 e 120 minutos de reação. Para um melhor acompanhamento, a Figura 5.47 traz em conjunto os espectros do padrão, 120 minutos de reação e do branco. Este último foi obtido submetendo ao processo de degradação uma solução contendo  $\text{Fe}^0$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nas mesmas concentrações utilizadas na solução do corante.

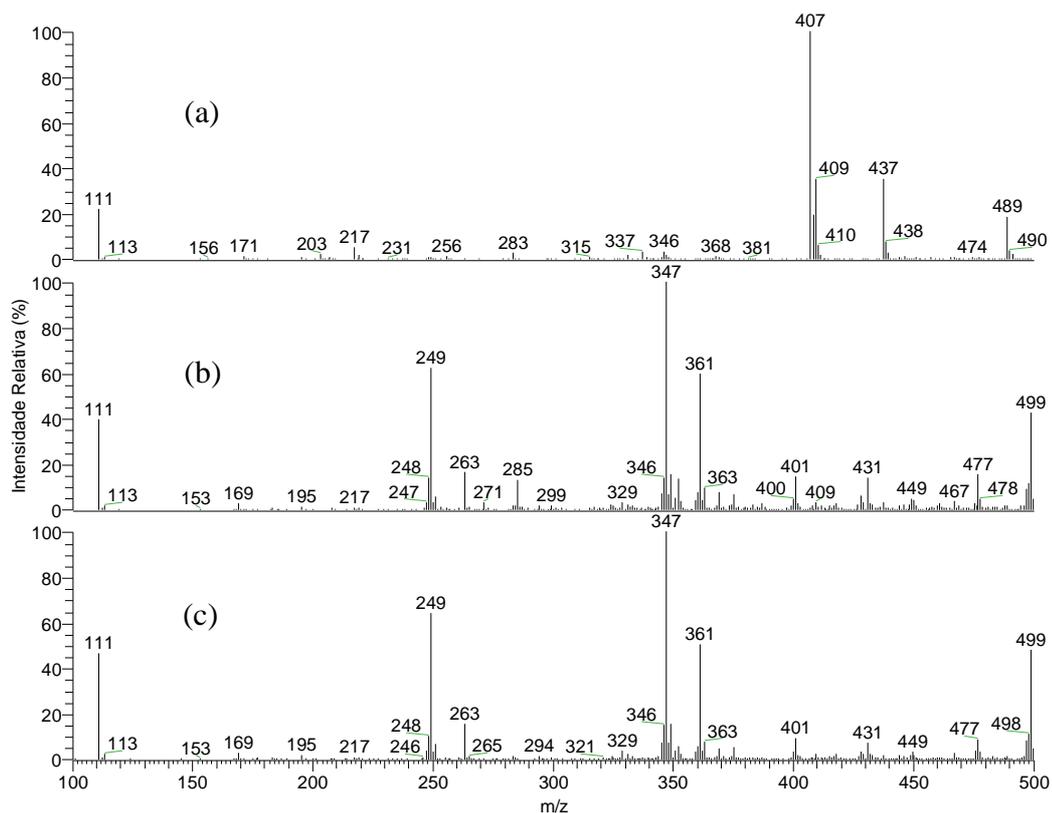


Figura 5.47. ESI(-)-MS da reação do corante amarelo crepúsculo com  $\text{Fe}^0$ /radiação ultrassônica, em três momentos distintos: (a) solução padrão  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) alíquota injetada após 120 minutos de reação; (c) branco com 120 minutos de reação.

Os espectros obtidos mostram claramente o desaparecimento do pico referente ao corante ( $m/z$  407). Observa-se o surgimento de novos picos que não estavam presentes no padrão (a) no espectro b, por exemplo:  $m/z$  153, 169, 249, 263, 347, 361, 401, 431, 449, 477, 499. Entretanto, todos estes picos encontram-se também no espectro do branco (c) o que nos faz descartar a hipótese de serem referentes a produtos de degradação. Estes sinais podem aparecer no espectro devido à reação entre  $\text{Fe}^0$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adicionados ao meio, gerando produtos de difícil identificação.

### 5.2.3.3. Degradação via sistema Fenton combinado

Neste processo, alíquotas reacionais foram coletadas e injetadas no ESI-MS após 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 60 e 120 minutos de reação. Para um melhor acompanhamento, a Figura 5.48 traz em conjunto os espectros do padrão, 120 minutos de reação e do branco. Este último foi obtido submetendo ao processo de degradação uma solução contendo  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas mesmas concentrações utilizadas na solução do corante.

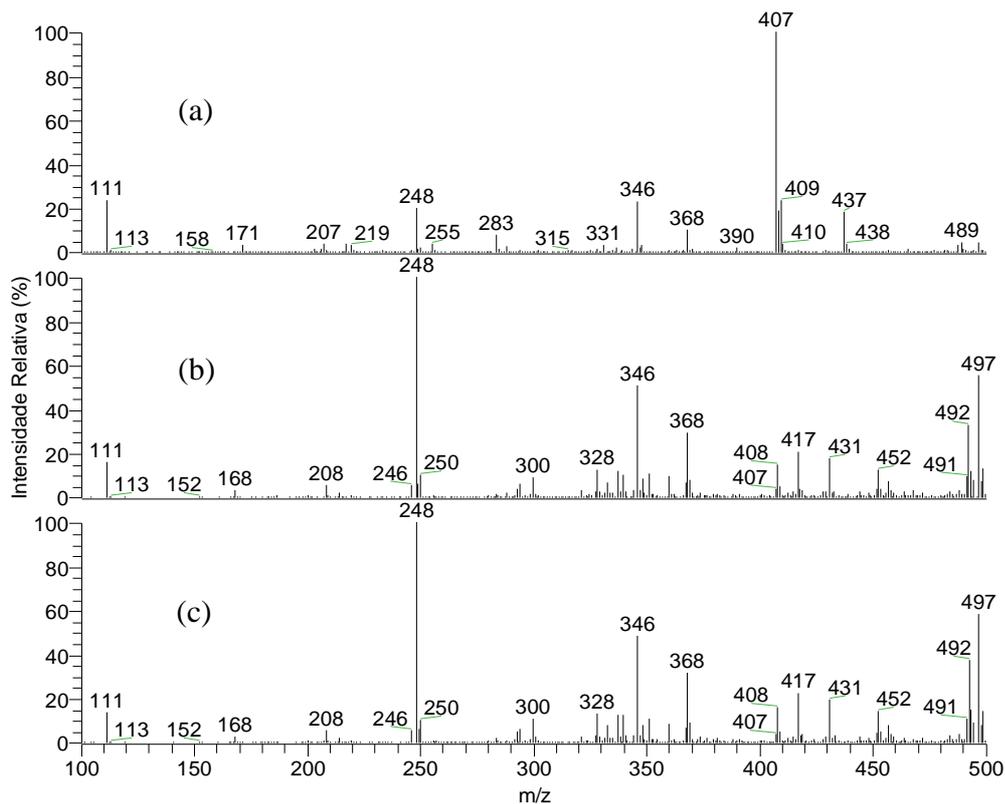


Figura 5.48. ESI(-)-MS da reação do corante amarelo crepúsculo com Sistema Fenton combinado, em três momentos distintos: (a) solução padrão  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) alíquota injetada após 120 minutos de reação; (c) branco com 120 minutos de reação.

Os espectros obtidos mostram claramente a diminuição da intensidade relativa do pico referente ao corante ( $m/z$  407). Observa-se o surgimento de novos picos que não estavam presentes no padrão (a) no espectro b, por exemplo:  $m/z$  248, 328, 346, 368, 417, 431, 452, 491, 492, 497. Entretanto, todos estes picos encontram-se também no espectro do branco (c) o que nos faz descartar a hipótese de serem referentes a produtos de degradação. Estes sinais podem aparecer no espectro devido à reação entre  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionados ao meio, gerando produtos de difícil identificação.

## 5.2.4. Corante vermelho 40

### 5.2.4.1. Ozonólise

O ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante vermelho 40 mostrou a presença predominante do ânion **12** (forma aniônica do vermelho 40), de  $m/z$  225, conforme mostrado na Figura 5.49.

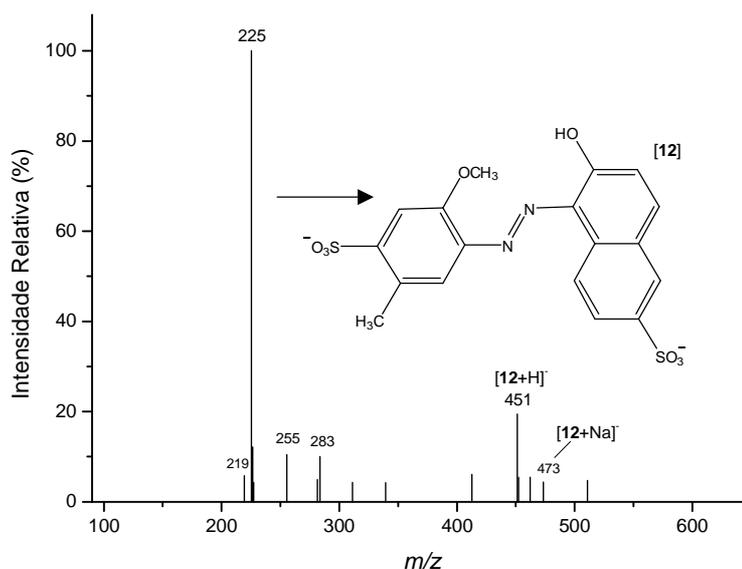
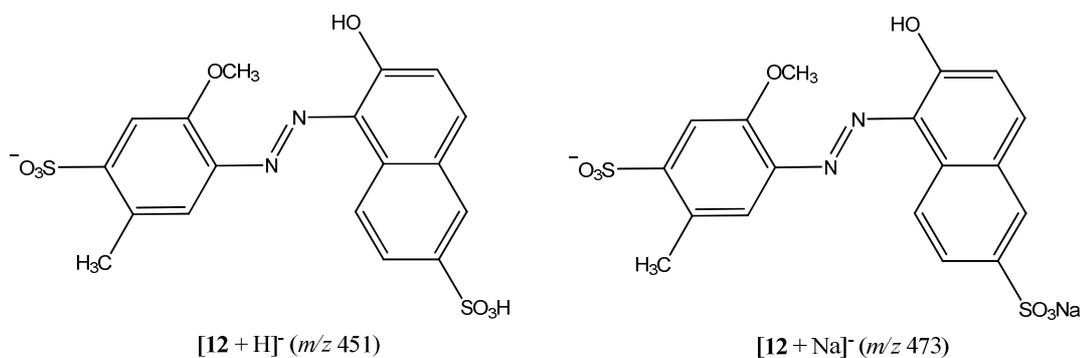


Figura 5.49. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante vermelho 40 ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>), onde observa-se a presença predominante do ânion **12** ( $m/z$  225).

Além da presença predominante do ânion **12**, observa-se também no espectro a presença, em menor intensidade, dos íons de  $m/z$  451 e  $m/z$  473, cujas estruturas estão representadas no Esquema 14. Os íons de  $m/z$  219, 255 e 283 estão presentes como contaminantes no espectro.



Esquema 14. Estruturas dos íons de  $m/z$  451 e  $m/z$  473, presentes no espectro da solução aquosa do corante vermelho 40.

Foram obtidos espectros ESI-MS após os diversos tempos de exposição ao fluxo de ozônio. A Figura 5.50 mostra três deles.

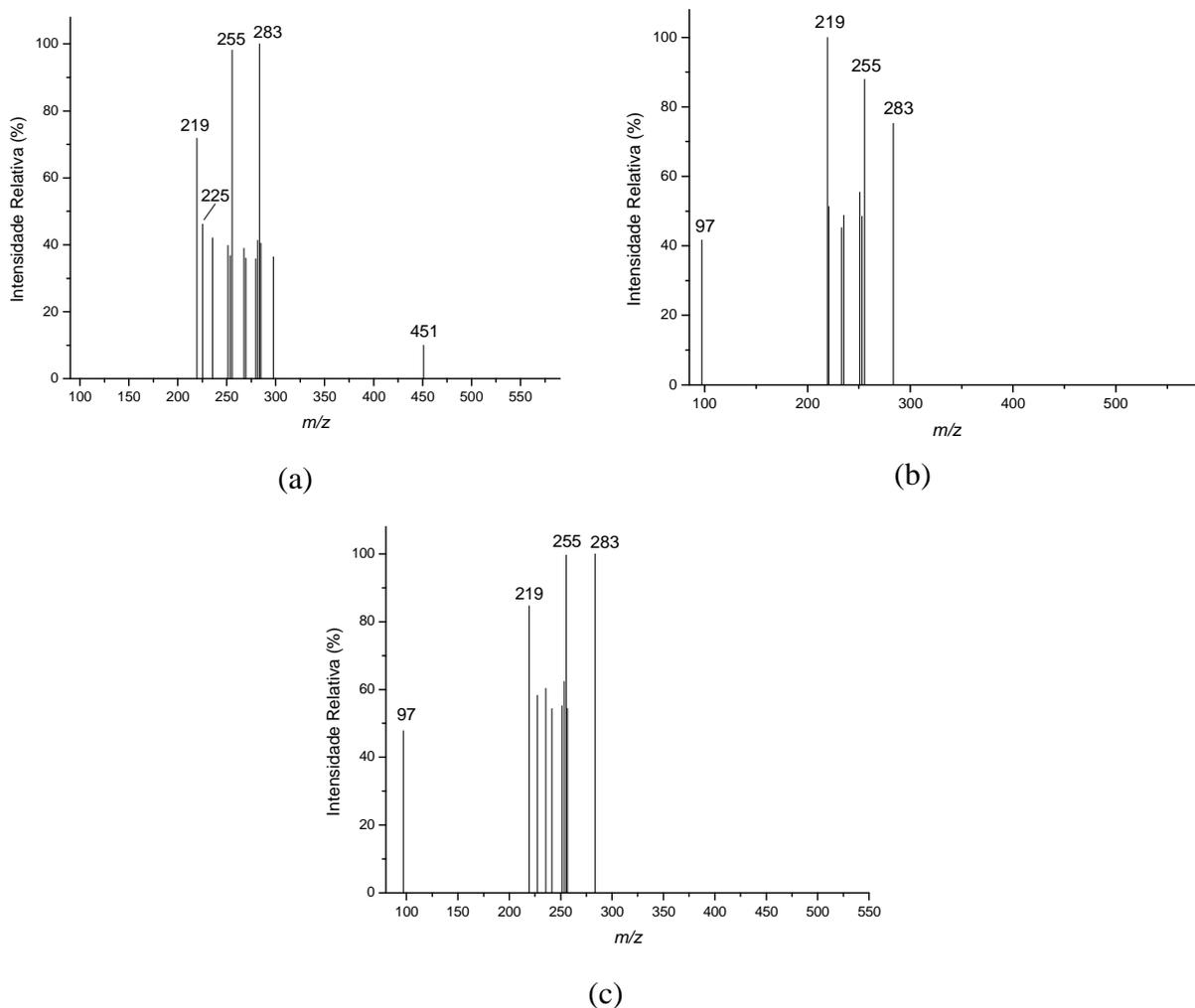


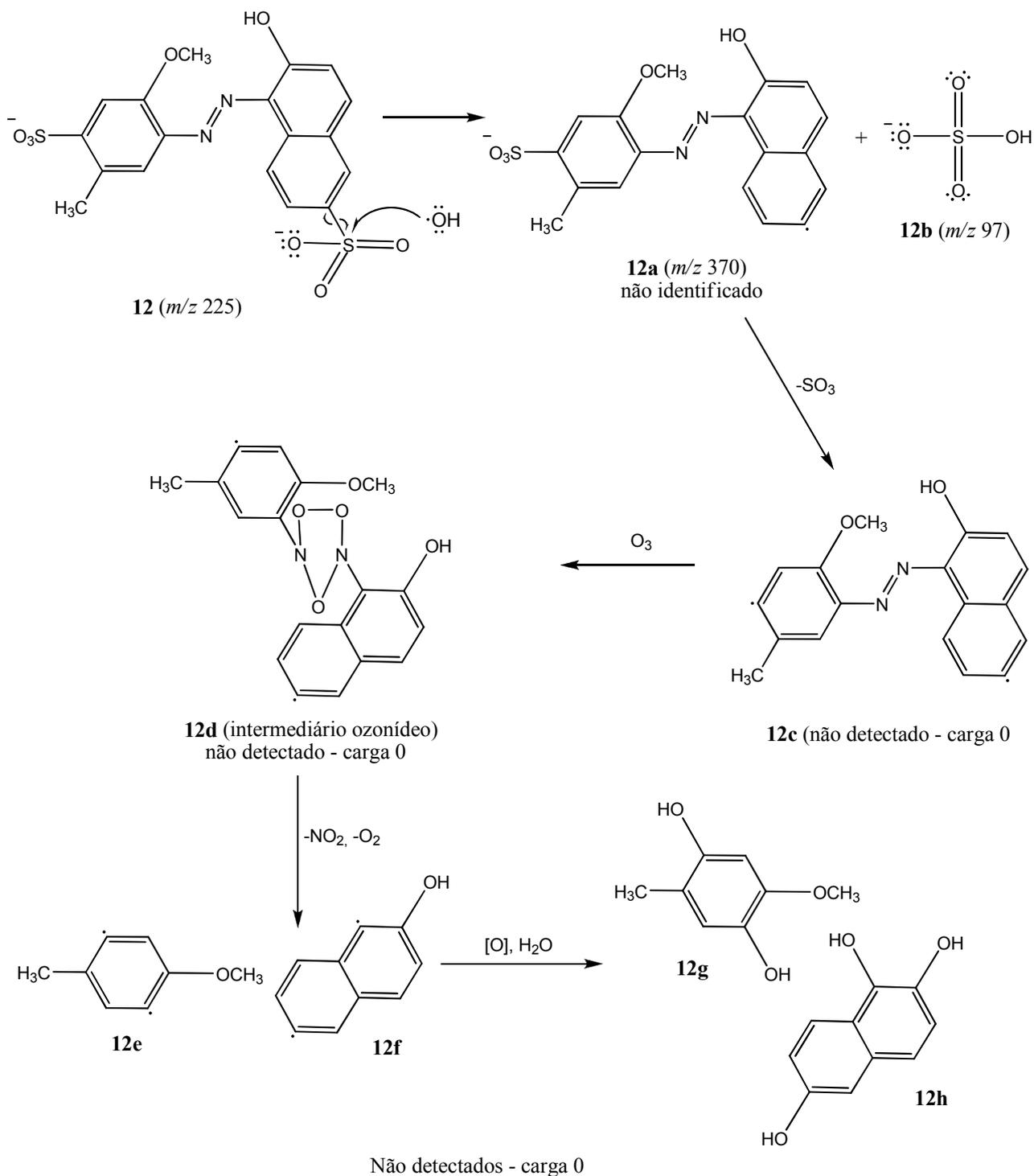
Figura 5.50. Espectros ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante vermelho 40 ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$ ) após submetida à ozonólise por: (a) 20; (b) 70 e (c) 120 minutos.

Figura 5.50 (a): Percebe-se neste espectro a diminuição das intensidades relativas dos ânions de  $m/z$  225 e 451, bem como o desaparecimento do íon de  $m/z$  473, e o concomitante aumento da intensidade relativa dos íons de  $m/z$  219, 255 e 283. Isso não significa o surgimento desses íons, uma vez que eles já estavam presentes no espectro do padrão, devido a impurezas presentes no meio reacional. O aumento de suas intensidades relativas se deve à diminuição da intensidade relativa do ânion de  $m/z$  203. Outros íons também apresentam aumento de intensidade relativa, entretanto são considerados como impurezas presentes no meio reacional.

Figura 5.50 (b): Observa-se neste espectro o total desaparecimento dos ânions de  $m/z$  225 e 451, resultado este condizente com a análise de UV-Vis, que revela após 70 minutos de reação absorvância próxima de zero no comprimento de onda utilizado (502 nm). Nota-se também o início do surgimento do ânion de  $m/z$  97.

Figura 5.50 (c): Este espectro é bastante semelhante ao obtido após 70 minutos de reação. A diferença significativa é o aumento da intensidade relativa do ânion de  $m/z$  97.

O mecanismo proposto para o surgimento do ânion de  $m/z$  97 na ozonólise do corante vermelho 40 é semelhante àqueles já apresentados nos casos dos corantes azul brilhante, amaranço e amarelo crepúsculo, e encontra-se representado no Esquema 15.



Esquema 15. Proposta de degradação do corante do vermelho 40 via ozonólise.

Os espectros obtidos com 10, 30, 50 e 100 minutos de reação são semelhantes, apresentando também um pequeno aumento gradativo na intensidade do íon de *m/z* 97. Essa tendência é mostrada no gráfico abaixo, que traz as intensidades absolutas dos íons de *m/z* 97, 225, 451 e 473 ao longo da reação.

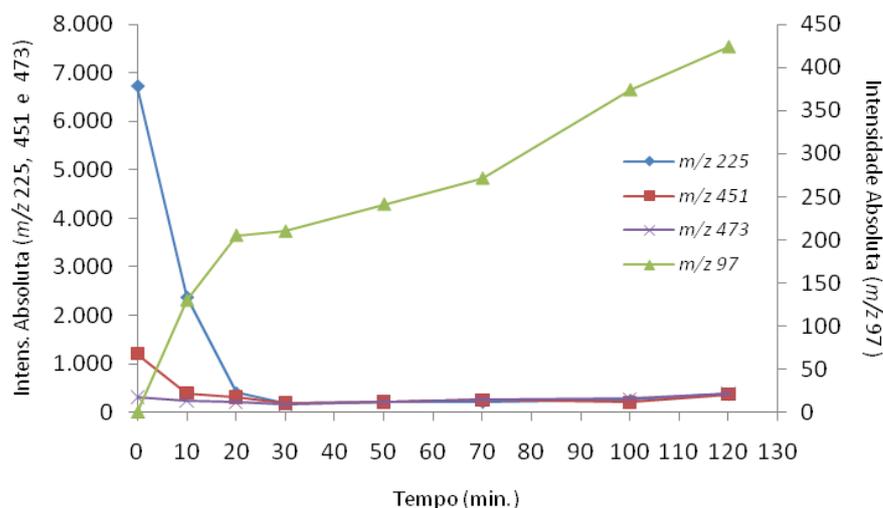


Figura 5.51. Intensidades absolutas dos íons de  $m/z$  97, 225, 451 e 473 ao longo da ozonólise do corante vermelho 40.

#### 5.2.4.2. Degradação com ferro zero/radiação ultrassônica

O ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante vermelho 40 mostrou a presença predominante do ânion **13**, de  $m/z$  451, conforme mostrado na Figura 5.62. Os ânions de  $m/z$  409 e 437 são contaminantes.

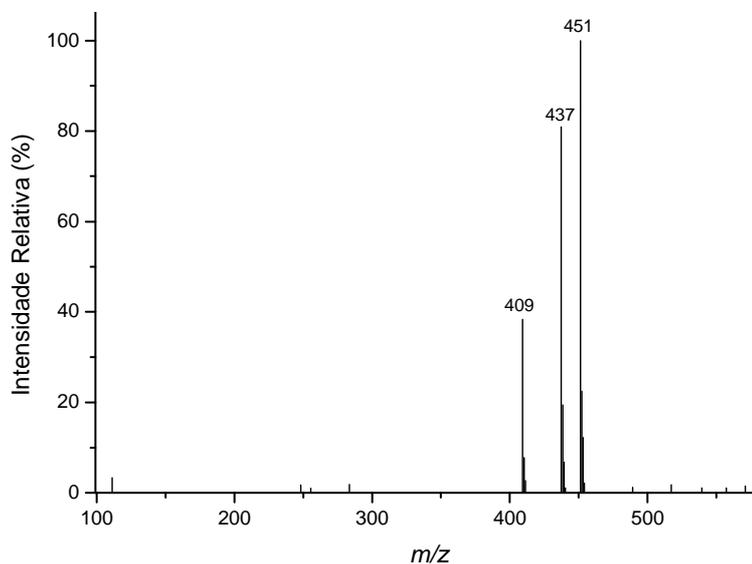


Figura 5.52. ESI(-)-MS de uma solução aquosa do corante vermelho 40 ( $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde observa-se a presença predominante do ânion **13** ( $m/z$  451).

A seleção por massas e posterior fragmentação por CID do ânion **13** ( $m/z$  451) gerou o íon **13a** ( $m/z$  371), indicado na Figura 5.53. Isolando e fragmentado por CID o íon **13a**, obteve-se o íon **13b** ( $m/z$  356) mostrado na Figura 5.54.

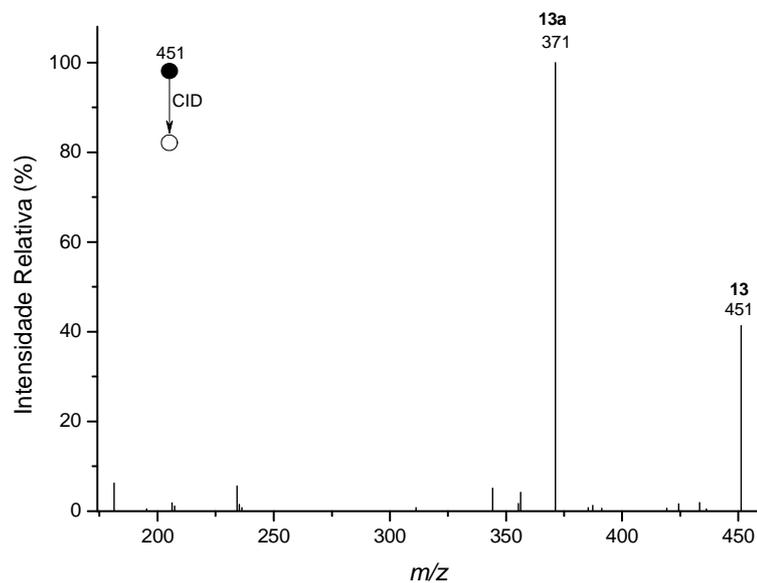


Figura 5.53. ESI(-)-MS/MS para o ânion **13** de  $m/z$  451.

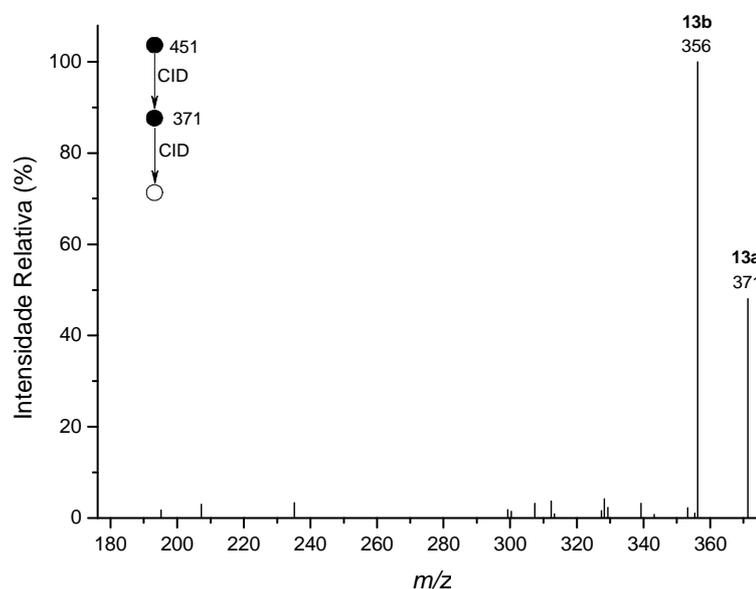
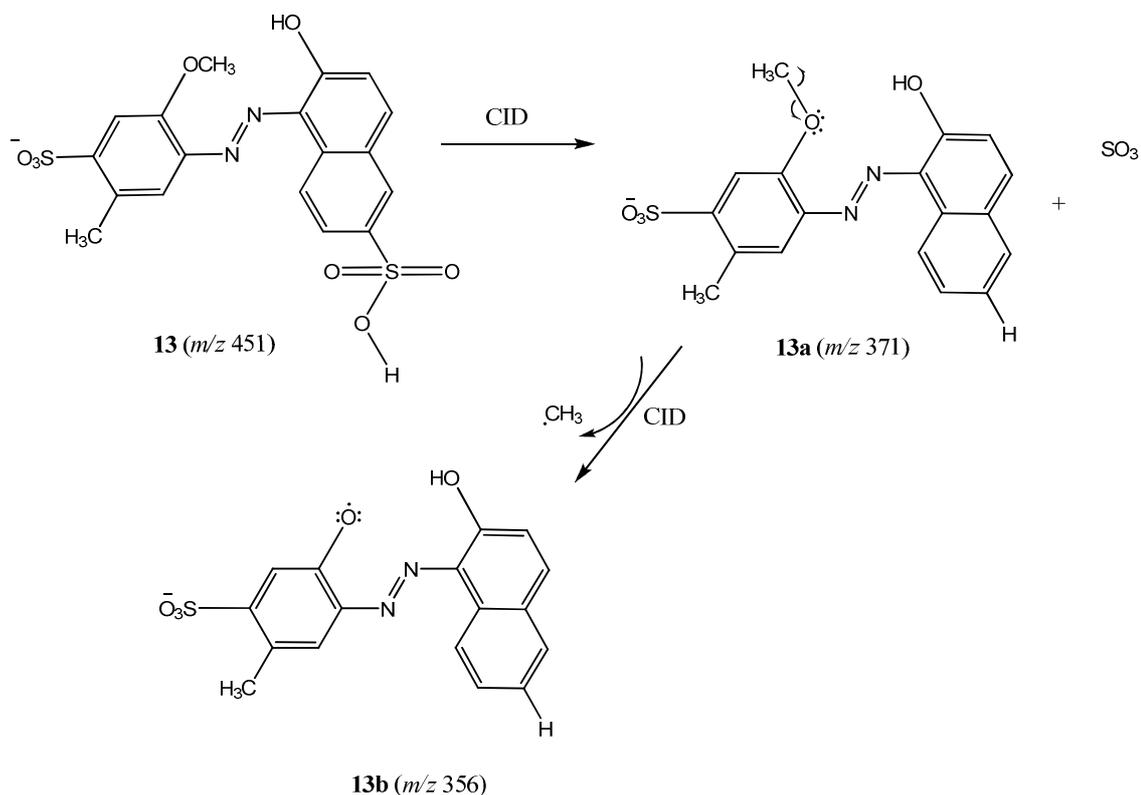


Figura 5.54. ESI(-)-MS/MS/MS para o ânion **13a** de  $m/z$  371.

O Esquema 16 traz a propostas de fragmentação por CID, de acordo com os espectros obtidos.



Esquema 16. Proposta de fragmentação via CID para os íons **13** e **13a**.

Alíquotas reacionais foram coletadas e injetadas no ESI-MS após 10, 20, 30, 50 80 e 120 minutos de reação. Para um melhor acompanhamento, a Figura 5.55 traz em conjunto os espectros do padrão, 120 minutos de reação e do branco. Este último foi obtido submetendo ao processo de degradação uma solução contendo  $\text{Fe}^0$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nas mesmas concentrações utilizadas na solução do corante.

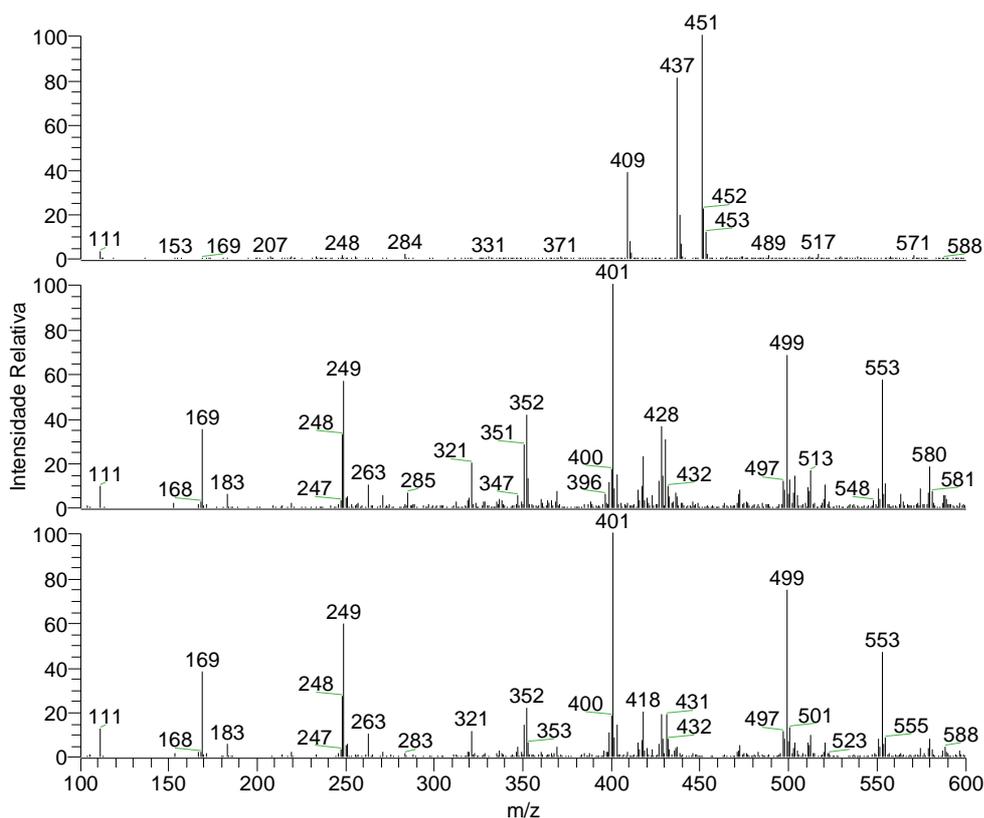


Figura 5.55. ESI(-)-MS da reação do corante vermelho 40 com  $\text{Fe}^0$ /radiação ultrassônica, em três momentos distintos: (a) solução padrão  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) alíquota injetada após 120 minutos de reação; (c) branco com 120 minutos de reação.

Os espectros obtidos mostram claramente o desaparecimento do pico referente ao corante ( $m/z$  451). Observa-se o surgimento de novos picos que não estavam presentes no padrão (a) no espectro b, por exemplo:  $m/z$  169, 183, 219, 249, 263, 321, 369, 401, 473, 499, 513, 553. Entretanto, todos estes picos encontram-se também no espectro do branco (c) o que nos faz descartar a hipótese de serem referentes a produtos de degradação. Estes sinais podem aparecer no espectro devido à reação entre  $\text{Fe}^0$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adicionados ao meio, gerando produtos de difícil identificação.

#### 5.2.4.3. Degradação via sistema Fenton combinado

Neste processo, alíquotas reacionais foram coletadas e injetadas no ESI-MS após 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 60 e 120 minutos de reação. Para um melhor acompanhamento, a Figura 5.56 traz em conjunto os espectros do padrão, 120 minutos de reação e do branco. Este último foi obtido submetendo ao processo de degradação uma solução contendo  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas mesmas concentrações utilizadas na solução do corante.

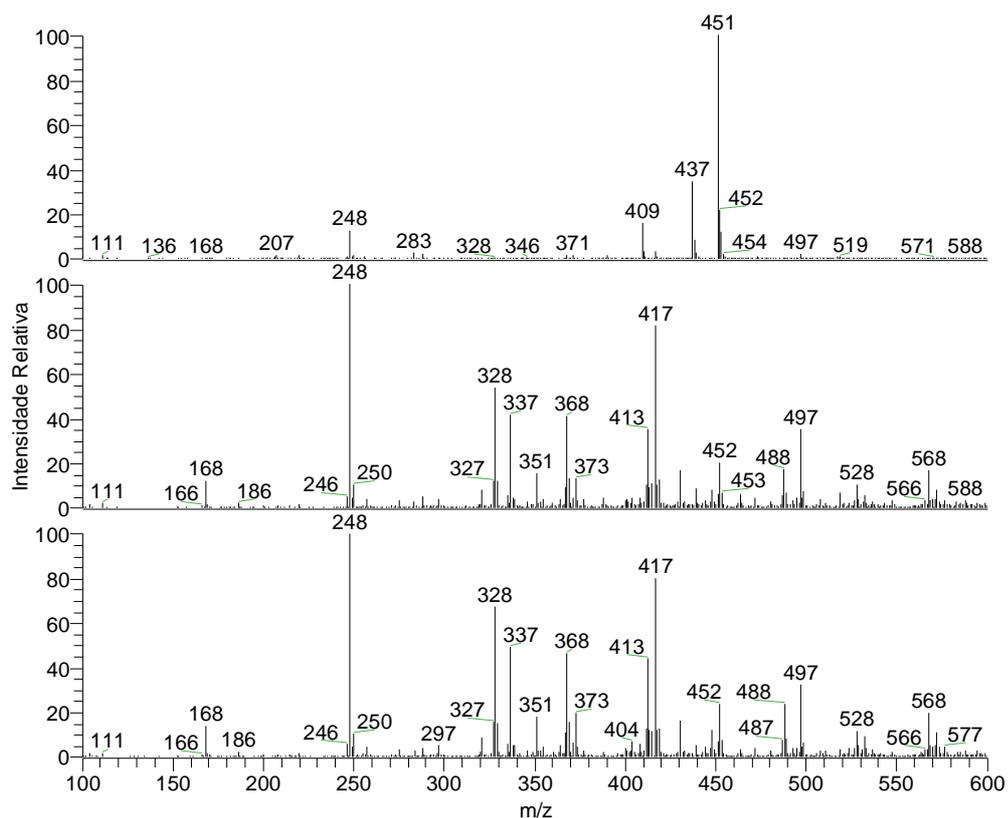


Figura 5.56. ESI(-)-MS da reação do corante vermelho 40 com Sistema Fenton combinado, em três momentos distintos: (a) solução padrão  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) alíquota injetada após 120 minutos de reação; (c) branco com 120 minutos de reação.

Os espectros obtidos mostram claramente o desaparecimento do pico referente ao corante ( $m/z$  451). Observa-se o surgimento de novos picos que não estavam presentes no padrão (a) no espectro b, por exemplo:  $m/z$  328, 337, 412, 417, 452, 497, 528, 568. Entretanto, todos estes picos encontram-se também no espectro do branco (c) o que nos faz descartar a hipótese de serem referentes a produtos de degradação. Estes sinais podem aparecer no espectro devido à reação entre  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionados ao meio, gerando produtos de difícil identificação.

### 5.3. Espectros GC-MS

Após análise dos resultados obtidos por ESI-MS, percebeu-se a necessidade da utilização de uma técnica complementar para um melhor entendimento dos mecanismos e identificação de mais produtos de degradação. Sendo assim, utilizou-se a técnica GC-MS, após micro extração em fase sólida (SPME) das amostras. Partiu-se da premissa de que alguns produtos que não foram identificados por ESI-MS poderiam o ser via GC-MS, devido a fatores como volatilidade e ausência de carga na molécula. Optou-se por analisar, de forma representativa, o corante amaranço, pertencente à classe azo, submetido à degradação via ozonólise.

#### 5.3.1. Corante amaranço

Alíquotas reacionais foram coletadas e injetadas no aparelho GC-MS após 0, 70 e 150 minutos de ozonólise. Os cromatogramas obtidos encontram-se na Figura 5.57

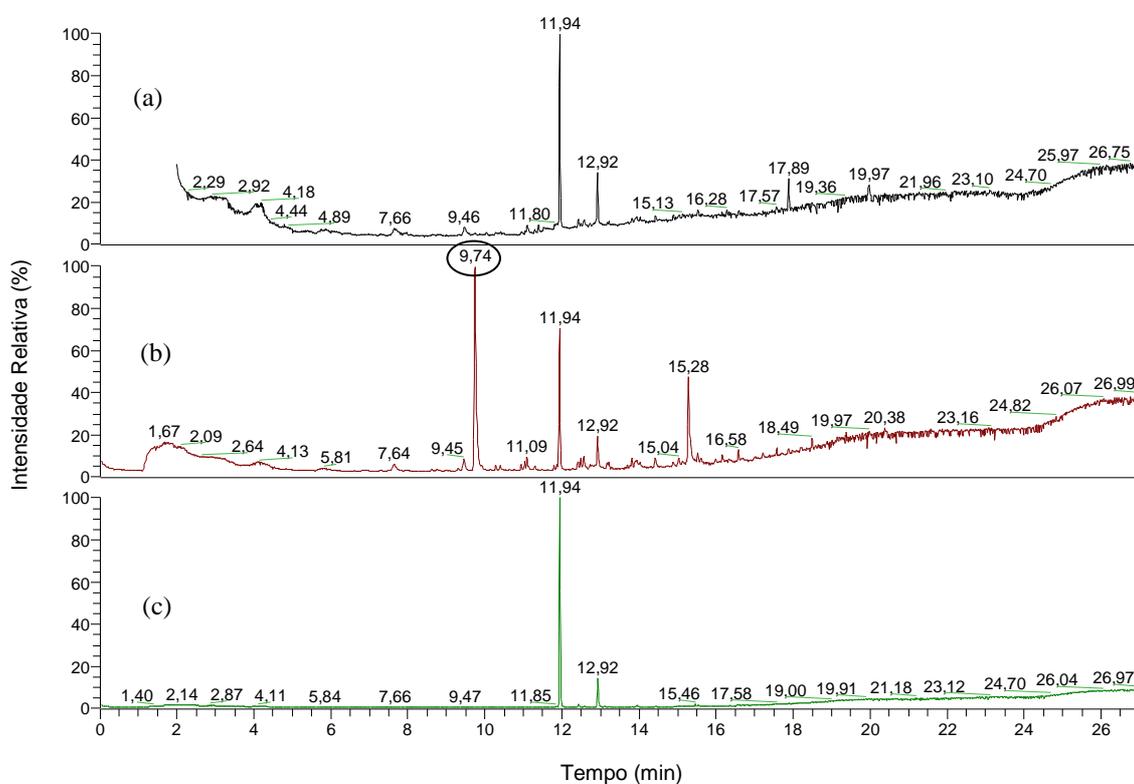


Figura 5.57. Cromatogramas do corante amaranço: (a) solução padrão  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) 70 minutos de ozonólise; (c) 150 minutos de ozonólise.

No cromatograma 5.57(a) percebe-se a presença de um pico intenso no tempo de retenção (TR) igual a 11,94 minutos e outro menos intenso em 12,92 min. Os espectros de massas destes picos revelam a presença da substância dibutil-ftalato, impureza presente no meio reacional proveniente das vidrarias utilizadas.

O cromatograma 5.57(b) mostra o surgimento de um pico intenso no TR=9,74 min. O espectro de massas referente a este pico encontra-se na Figura 5.58.

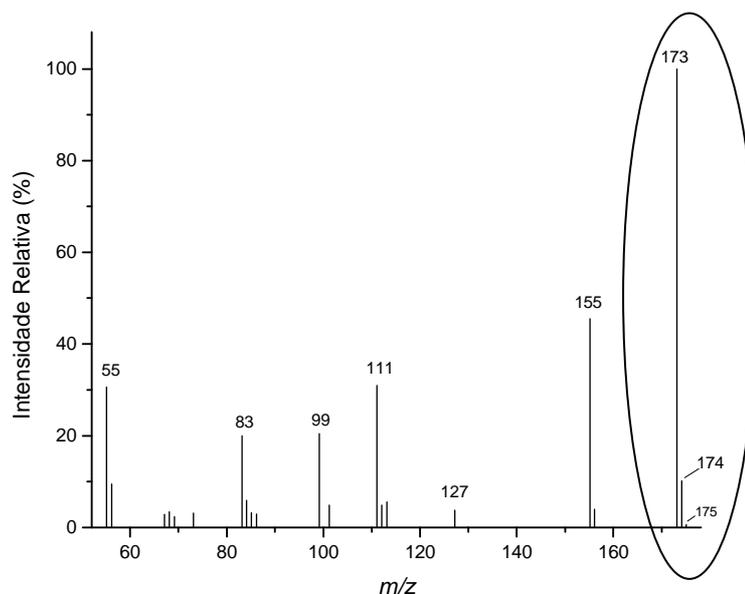


Figura 5.58. Espectro de massas por impacto de elétrons do pico correspondente ao TR=9,74 min do cromatograma 5.57(b).

Analisando a distribuição isotópica do pico base ( $m/z$  173) e comparando-a com dados teóricos presentes na literatura<sup>73</sup>, pode-se inferir que se trata de um composto com fórmula molecular  $C_{10}H_7NO_2$  (que possui massa nominal de 173 Da) conforme mostrado na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Comparação entre as distribuições isotópicas obtidas experimentalmente (Figura 5.58) e os dados teóricos para o composto de fórmula molecular  $C_{10}H_7NO_2$ .

$m/z$	Intensidade Relativa (%)	
	Dados Experimentais	Dados Teóricos para o composto $C_{10}H_7NO_2$
173	100,00	100,00
174	11,13	11,45
175	0,90	0,94

Estes resultados reforçam a hipótese da destruição dos grupos sulfônicos presentes na molécula do corante pelo ataque via radicais hidroxila (gerando  $\text{HSO}_4^-$ ), e a formação de moléculas menores através da quebra da ligação  $-\text{N}=\text{N}-$ . A fórmula molecular do composto obtido após 70 minutos de ozonólise indica a provável presença do grupo  $\text{NO}_2$  na molécula, que pode ter sido gerado através da oxidação da ligação  $-\text{N}=\text{N}-$ .

#### 5.4. Testes de ecotoxicidade

Os resultados dos testes de ecotoxicidade em *Artemia Salina* obtidos para os corantes são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Resultados dos testes de ecotoxicidade dos corantes em *Artemia salina*.

Padrões analíticos dos corantes e soluções submetidas à ozonólise	Diluições dos corantes e nº de artemias mortas (experimentos feitos em triplicata)								
	50%	50%	50%	25%	25%	25%	10%	10%	10%
Azul brilhante (solução padrão*)	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Azul brilhante (submetido à ozonólise)	6	4	4	2	2	3	1	0	0
Amaranto (solução padrão)	2	2	3	0	0	0	0	0	0
Amaranto (submetido à ozonólise)	2	3	1	0	0	1	0	0	0
Amarelo crepúsculo (solução padrão)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Amarelo crepúsculo (submetido à ozonólise)	3	2	2	0	2	0	0	1	0
Vermelho 40 (solução padrão)	3	1	0	0	0	0	0	0	0
Vermelho 40 (submetido à ozonólise)	3	3	1	0	0	2	0	1	0
Amostra Controle	<b>A</b>			<b>B</b>			<b>C</b>		
	0			0			0		

\* utilizou-se a concentração  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para todos os corantes

Com os dados da Tabela 5.5, calculou-se o percentual de mortalidade em cada ensaio, utilizando as equações da Tabela 4.1 (citada no item 4.8).

Tabela 5.6. Percentuais de mortalidade nos testes de ecotoxicidade com *Artemia Salina*.

Padrões analíticos dos corantes e soluções submetidas à ozonólise	Diluições dos corantes e % de mortalidade das artemias		
	50%	25%	10%
Azul brilhante (solução padrão)	3,33%	0,00%	0,00%
Azul brilhante (submetido à ozonólise)	48,28%	23,33%	3,33%
Amaranto (solução padrão)	23,33%	0,00%	0,00%
Amaranto (submetido à ozonólise)	26,09%	3,33%	0,00%
Amarelo crepúsculo (solução padrão)	0,00%	0,00%	0,00%
Amarelo crepúsculo (submetido à ozonólise)	23,33%	6,67%	3,33%
Vermelho 40 (solução padrão)	13,33%	0,00%	0,00%
Vermelho 40 (submetido à ozonólise)	26,92%	6,67%	3,33%

Os dados obtidos revelam que os produtos de degradação do corante azul brilhante, depois de submetido à ozonólise e nas diluições a 50 e 25%, apresentam as maiores toxicidades dentre as amostras analisadas nestas concentrações, atingindo taxas de mortalidade respectivamente iguais a 48,28 e 23,33%. Com relação à solução padrão deste mesmo corante, verifica-se uma menor toxicidade, sendo de apenas 3,33% na diluição a 50%.

Os demais corantes apresentaram resultados semelhantes, pois as toxicidades das soluções depois de submetidas à ozonólise foram maiores do que as das soluções padrão, em todos os casos. Entretanto, cabe ressaltar que nenhuma solução padrão apresentou toxicidade nas diluições a 25 e 10%. Nestas diluições, as toxicidades das soluções submetidas à ozonólise nos casos dos corantes amaranato, amarelo crepúsculo e vermelho 40 não atingiram altos valores. Já na diluição a 50% para estes corantes e seus produtos de degradação, não foi verificado nenhum percentual de mortalidade acima de 27%.

Portanto, todos os corantes e seus produtos de degradação apresentaram baixa toxicidade em menores concentrações (diluições a 25 e 10%). Os corantes amaranato, amarelo crepúsculo e vermelho 40, e seus produtos de degradação, apresentam toxicidade moderada na concentração  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (diluição a 50%). Como perspectiva futura e para complementação e enriquecimento deste trabalho, estudos envolvendo a aplicação de outras técnicas analíticas (p. ex. HPLC-MS) podem ser desenvolvidos na tentativa de identificação dos compostos com maior toxicidade que os contaminantes originais formados no processo.

## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Todos os processos empregados foram muito eficientes na degradação de amostras dos corantes utilizados na indústria alimentícia, sendo observadas taxas de degradação bem próximas de 100% na maioria dos casos e superiores a 90% em todos eles. As análises de COT mostraram que não ocorreu mineralização total das soluções aquosas dos corantes submetidos aos diferentes processos, indicando, portanto, a formação de produtos de degradação. As maiores taxas de mineralização, entretanto, foram alcançadas com os processos ozonólise e Fenton combinado, chegando a valores próximos de 80% nas ozonólises dos corantes amaranço e amarelo crepúsculo e 65% no processo Fenton combinado para os corantes azul brilhante, amaranço e vermelho 40. O processo  $Fe^0$ /radiação ultrassônica não apresentou altas taxas de mineralização, devido ao fato de ser um processo essencialmente redutivo.

As análises por espectrometria de massas com ionização electrospray mostraram-se eficientes para o monitoramento da degradação dos corantes e, em alguns casos, foi possível a identificação de produtos de degradação e sugestão de mecanismos. Na ozonólise constatou-se a destruição dos grupos sulfônicos presentes nas moléculas dos corantes pelo provável ataque via radicais hidroxila (gerando  $HSO_4^-$  no meio reacional). Na degradação do corante azul brilhante por  $Fe^0$ /radiação ultrassônica, foi possível propor uma rota de degradação conveniente a partir dos espectros ESI-MS obtidos.

A análise por GC-MS da ozonólise do corante amaranço revelou a tendência à formação de moléculas menores através da quebra da ligação  $-N=N-$ , conclusão que pode ser estendida para os demais corantes da classe azo estudados. Cabe ressaltar que o monitoramento das reações apenas por EAM UV-Vis certamente não permitiria a obtenção do volume de informações alcançado neste trabalho.

Os testes de ecotoxicidade à *Artemia salina* revelaram que todos os corantes e seus produtos de degradação (via ozonólise) apresentaram baixa toxicidade quando em menores concentrações. Em maiores concentrações, os produtos de degradação do corante azul brilhante foram os que apresentam maior toxicidade, e os demais corantes e seus produtos apresentaram toxicidade moderada.

Por fim, os resultados obtidos com este trabalho contribuem para um melhor entendimento dos processos oxidativos e redutivos quando aplicados na degradação de corantes da indústria alimentícia.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ostroski, I.; Bariccatti, R. A.; Lindino, C. A., Estabilidade dos corantes Tartrazina e Amarelo Crepúsculo em refrigerantes. *Acta Sci. Technol.* **2005**, 27 (2), 101-106.
2. Silva, C. P. d.; Marmitt, S.; Haetinger, C.; Stülp, S., Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. *Eng. Sanit. Ambient.* **2008**, 13 (1), 73-77.
3. <[http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp\\_hoje/ju/novembro2003/ju238pag04.html](http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/novembro2003/ju238pag04.html)> (Acesso em: 15 nov. 2009 às 11:30h).
4. Margulis, S., *Meio Ambiente: aspectos técnicos e econômicos*. PNDU/IPEA: Brasília, 1990.
5. Hao, O. J.; Kim, H.; Chiang, P. C., Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2000**, 30, 449-505.
6. Mondal, S., Methods of dye removal from dye house effluent - an overview. *Environ. Eng. Sci.* **2008**, 25 (3), 383-396.
7. Wu, J.; Wang, T., Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Res* **2001**, 35 (4), 1093-9.
8. Koch, M.; Yediler, A.; Lienert, D.; Insel, G.; Kettrup, A., Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). *Chemosphere* **2002**, 46 (1), 109-13.
9. Lopez, A.; Ricco, G.; Mascolo, G.; Tiravanti, G.; Pinto, A. C. D.; Passino, R., Biodegradability enhancement of refractory pollutants by ozonation: a laboratory investigation on an azo-dyes intermediate. *Water Sci. Technol.* **1998**, 38 (4-5), 239-245.
10. Fanchiang, J. M.; Tseng, D. H., Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation. *Chemosphere* **2009**, 77 (2), 214-221.
11. Mahmoud, A.; Freire, R. S., Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. *Química Nova* **2007**, 30 (1), 198-205.
12. Gillham, R. W.; O'Hannesin, S. F., Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Ground Water* **1994**, 32 (6), 958-967.

13. Pereira, W. S.; Freire, R. S., Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova* **2005**, 28 (1), 130-136.
14. Souza, C. R. L. d.; Peralta-Zamora, P., Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova* **2005**, 28 (2), 226- 228.
15. Castro, J. P.; Faria, P. Oxidação Química com Reagente Fenton - Projeto de Investigação. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2001.
16. Flaherty, K. A.; Huang, C. P., Continuous Flow Applications of Fenton's Reagent for the Treatment of Refractory Wastewaters. In *Proceedings of the Second International Symposium*, Tennessee, U.S.A., 1992; p 58.
17. Walling, C.; Goosen, A., Mechanism of ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *J Am Chem Soc* **1973**, 95 (9), 2987-2991.
18. Beltrame, L. T. C. Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluente têxtil. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2006.
19. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G. d.; Durán, N., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova* **2002**, 25 (1), 78-82.
20. Sahoo, C.; Gupta, A. K.; Pal, A., Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag<sup>+</sup> doped TiO<sub>2</sub>. *Desalination* **2005**, 181 (1-3), 91-100.
21. <[http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/aditivos\\_bk.htm](http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/aditivos_bk.htm)> Resoluções n. 382 a 388 de 9 de agosto de 1999 (Acesso em: 05 nov. 2009 às 15:00h).
22. <<http://www.anvisa.gov.br>> (Acesso em: 05 nov. 2009 às 15:40h).
23. Takashima, K.; Takata, N. H.; Nakamura, W. M., Separação e identificação de corantes sintéticos para fins alimentícios solúveis em água. *Semina* **1988**, 9 (4), 171-174.
24. Prado, M. A. Desenvolvimento e comparação de técnicas analíticas, cromatografia a líquido de alta eficiência e eletroforese capilar, na determinação de corantes artificiais. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2003.
25. Ring, J.; Brockow, K.; Behrendt, H., Adverse reactions to foods. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **2001**, 756 (1-2), 3-10.

26. Yamazaki, H.; Akieda, S.; Tanaka, Y.; Yokoi, T.; Yamaguchi, T., Effect of food additives (yellow colors) on rabbit platelet function. *Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health* **1997**, *43* (1), P6-P6.
27. Prado, M. A.; Godoy, H. T., Corantes Artificiais em Alimentos. *Alim. Nutr.* **2003**, *14* (2), 237-250.
28. Chaves, K. O.; Monteiro, C. R. L.; Muniz, C. R.; Gomes, R. B.; Buarque, H. L. d. B., Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de *aspergillus niger*. *Eng. sanit. ambient.* **2008**, *13* (4), 351-355.
29. Ikehata, K.; El-Din, M. G., Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: a review (part I). *Ozone Sci. Eng.* **2005** *27*, 83-114.
30. Nam, S.; Tratnyek, P. G., Reduction of azo dyes with zero-valent iron. *Wat. Res.* **2000**, *34* (6), 1837-1845.
31. Eykholt, G. R.; Davenport, D. T., Dechlorination of the chloroacetanilide herbicidesalachlor and metola-chlor by iron metal. *Environ. Sci. Technol.* **1998** *32* (10), 1482 ± 1487.
32. Sayles, G. D.; You, G.; Wang, M.; Kupferle, M. J., DDT, DDD, and DDE dechlorination by zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (12), 3448-3454.
33. Monson, S. J.; Ma, L.; Cassada, D. A.; Spalding, R. F., Confirmation and method development for dechlorinated atrazine from reductive dehalogenation of atrazine with Fe<sup>0</sup>. *Analytica Chimica Acta* **1998**, *373*, 153±160.
34. Singh, J.; Shea, P. J.; Hundal, L. S.; Comfort, S. D.; Zhang, T. C.; S., D. S. H. D., Iron-enhanced remediation of water and soil containing atrazine. *Weed Sci.* **1998**, *46*, 381±388.
35. Cao, J.; Wei, L.; Huang, Q.; Wang, L.; Han, S., Reducing degradation of azo dyes by zero-valent iron in aqueous solution. *Chemosphere* **1999**, *38* (3), 565-571.
36. Deng, N.; Luo, F.; Wu, F.; Xiao, M.; Wu, X., Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe<sup>0</sup> system. *Water Res.* **2000**, *34* (8), 2408-2411.
37. Masten, S. J.; Davies, S. H. R., The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28* (4), 181A-185A.
38. Lee, J. D., *Química Inorgânica não tão Consisa*. 5ª ed.; Edgard Blücher: São Paulo, 1999.

39. Atkins, P.; Jones, L., *Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 3ª ed.; Bookman: Porto Alegre, 2006; p 968.
40. Lopes, R. P. Estudo de processos alternativos para a degradação de compostos de relevância ambiental com monitoramento dos produtos formados por Espectrometria de Massas com Fonte de Ionização Electrospray (ESI-MS). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2008.
41. Liu, H.; Li, G.; Qu, J.; Liu, H., Degradation of azo dye Acid Orange 7 in water by Fe0/granular activated carbon system in the presence of ultrasound. . *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *144* (1-2), 180-186.
42. Hung, H. M.; Hoffmann, M. R., Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of CCl4 by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3011-3016.
43. Hung, H. M.; Ling, F. H.; Hoffmann, M. R., Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation Nitrobenzene by Elemental Iron the Presence of Ultrasound. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 1758 -1763.
44. Fenton, H. J. H., On a New Reaction of Tartaric Acid (Letter to the editor). *Chemical News* **1876**.
45. 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). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2004.
46. Souza, C. R. L. d.; Peralta-Zamora, P., Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova* **2005**, *28* (2), 226- 228.
47. Bergendahl, J. A.; Thies, T. P., Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron. *Water Res* **2004**, *38* (2), 327-34.
48. Oh, S. Y.; Chiu, P. C.; Kim, B. J.; Cha, D. K., Enhancing Fenton oxidation of TNT and RDX through pretreatment with zero-valent iron. *Water Res.* **2003**, *37*, 4275.
49. Arienzo, M.; Chiarenzelli, J.; Scudato, R.; Pagano, J.; Falanga, L.; Connor, B., Iron-mediated reactions of polychlorinated biphenyls in electrochemical peroxidation process (ECP). *Chemosphere* **2001**, *44* (6), 1339-46.
50. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª ed.; Bookman: 2002.

51. Lobinski, R.; Marczenko, Z., Recent Advances in Ultraviolet-Visible Spectrophotometry. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1992**, *23*, 55-111.
52. Perkampus, H. H., *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer-Verlag: Berlin, 1992.
53. Harris, D. C., *Análise Química Quantitativa*. 6ª ed.; LTC: 2005.
54. Thomas, O.; Khorassani, H. E.; Touraud, E.; Bitar, H., TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. *Talanta* **1999**, *50* (4), 743-749.
55. Paniz, J. N. G.; Flores, É. M. M.; Dressler, V. L.; Martins, A. F., Flow injection turbidimetric determination of total organic carbon with a gas-liquid transfer microreactor. *Analytica Chimica Acta* **2001**, *445* (2), 139-144.
56. Bisutti, I.; Hilke, I.; Raessler, M., Determination of total organic carbon – an overview of current methods. *Trends in Analytical Chemistry* **2004**, *23* (10-11), 716-726.
57. Jenkins, K. M.; Vanderwielen, A. J.; Armstrong, J. A.; Leonard, L. M.; Murphy, G. P.; Piros, N. A., Application of total organic carbon analysis to cleaning validation. *PDA J Pharm Sci Technol* **1996**, *50* (1), 6-15.
58. Clementino, M. R. d. A. Determinação do teor de Carbono Orgânico Total (TOC): Metodologia analítica e aplicações na Indústria Farmacêutica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2006.
59. Thomson, J. J., *Rays of Positive Electricity and their Application to Chemical analysis*. Longmans Green: London, 1913.
60. Urzedo, A. P. F. M. d. Degradação de Substâncias de Relevância Ambiental por Processos Oxidativos e Redutivos com Monitoramento por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2008.
61. Hoffmann, E. d.; Stroobant, V., *Mass Spectrometry: principles and applications*. 3rd. ed.; Wiley: 2007.
62. Cole, R. B., *Electrospray ionization mass spectrometry: fundamentals, instrumentation and applications*. John Wiley & Sons Inc.: New York, 1997; p 577.
63. Yamashita, M.; Fenn, J. B., Electrospray Ion Source. Another Variation on the Free-Jet Theme. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4451-4459.

64. Moraes, M. C. B.; Lago, C. L. d., Espectrometria de Massas com ionização por "electrospray" aplicada ao estudo de espécies inorgânicas e organometálicas. *Química Nova* **2003**, 26 (4), 556-563.
65. Araujo, A. S. Análise e Tipificação de Diferentes Amostras de Cervejas Através de Espectrometria de Massas por Ionização Electro spray. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.
66. McLaughlin, J. L.; Saizarbitoria, T. C. E.; Anderson, J. E., *Revista de la Sociedad Venezolana de Química* **1995**, 18, 13-17.
67. Abbott, W. S., A method of computing the effectiveness of an insecticide. *Journal of Economic Entomology* **1925**, 18, 265-267.
68. Gosetti, F.; Gianotti, V.; Angioi, S.; Polati, S.; Marengo, E.; Gennaro, M. C., Oxidative degradation of food dye E133 Brilliant Blue FCF Liquid chromatography–electrospray mass spectrometry identification of the degradation pathway. *Journal of Chromatography A* **2004**, (1054), 379-387.
69. Mittal, A., Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, (B128), 233-239.
70. Zhang, G.; Yang, F.; Gao, M.; Fang, X.; Liu, L., Electro-Fenton degradation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate composite film modified graphite cathode in acidic aqueous solutions. *Electrochimica Acta* **2008**, (53), 5155-5161.
71. Camargo, A. T. d.; Corso, C. R., Adsorption of acid dye Amaranth for the yeasts of the genus *Candida* in aqueous means. *Biological and Health Sciences* **2002**, 8 (1), 75-85.
72. Gosetti, F.; Gianotti, V.; Polati, S.; Gennaro, M. C., HPLC-MS degradation study of E110 Sunset Yellow FCF in a commercial beverage. *Journal of Chromatography A* **2005**, (1090), 107-115.
73. McLafferty, F. W.; Turecek, F., *Interpretation of Mass Spectra*. 4th ed.; University Science Books: Sausalito, California, 1993.