

ANA CAROLINA PEREIRA PAIVA

**DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS POR
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Maria Eliana Lopes R. de Queiroz

Coorientador: André Fernando de Oliveira

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

Paiva, Ana Carolina Pereira, 1994-
P149d Degradação de agrotóxicos em águas por processos
2020 oxidativos avançados / Ana Carolina Pereira Paiva. – Viçosa,
MG, 2020.
106 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 90-103.

1. Clorpirifós. 2. Ozônio. 3. Radiação ultravioleta.
4. Peróxido de hidrogênio. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 668.651

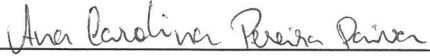
ANA CAROLINA PEREIRA PAIVA

**DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUAS POR
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**


Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 14 de fevereiro de 2020.

Assentimento:



Ana Carolina Pereira Paiva
Autora



Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz
Orientadora

*Aos meus pais e amigos,
por sempre acreditarem em mim,
por todo apoio nesta caminhada,
com todo o carinho,
dedico.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar o dom da vida, do amor à Ciência e à Química e me permitir deixar mais esta singela contribuição ao mundo.

Aos meus pais, Eli e Eliana, por todo amor, carinho, incentivo e confiança. Obrigada por tornarem possível esta minha caminhada, seria impossível sem vocês!

À minha orientadora Prof^a. Maria Eliana, por todos os ensinamentos, orientação, amizade e carinho nesses mais de dois anos de Laqua.

Aos professores Antônio Augusto e André Fernando, por todos os ensinamentos e contribuições, assim como pelos bons momentos de cafezinho.

À Prof. Ann Munteer e aos alunos e técnicos do Laboratório de Engenharia Sanitária (LESA), pela contribuição no enriquecimento deste trabalho.

Ao Prof. Laércio Zambolim, pela disponibilização dos produtos comerciais e contribuição no enriquecimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela oportunidade de realização do curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

À família Laquariana, sempre presente, obrigada por todo apoio, amizade e os bons momentos compartilhados.

À minha família, em especial meu padrinho Otacílio, minha tia Léia e meu primo Edgard, pelo apoio e carinho constantes.

À Thays, pelo carinho, paciência e incentivo. Obrigada por sempre acreditar e torcer por mim a cada nova conquista. Obrigada por ser e estar presente na minha jornada!

À Ana Luiza, pelo apoio, confiança, carinho e os excelentes momentos de descontração nos dias difíceis! Obrigada por ser e estar presente na minha jornada (também)!

Aos meus amigos de longa data, Ana Clara, Amanda, Angelina e Letícia, muito obrigada por todo carinho, apoio e amizade incrível de cada uma de vocês!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

BIOGRAFIA

. ANA CAROLINA PEREIRA PAIVA, filha de Eliana Lopes Pereira Paiva e Eli Magno de Souza Paiva, nasceu em Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, em 22 de agosto de 1994.

Em fevereiro de 2011 iniciou o curso Técnico em Química pela Unidade de Ensino Moderno (UEM), localizada em Conselheiro Lafaiete, recebendo o título em dezembro de 2012.

Em maio de 2013 iniciou o curso de Química pela Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se como bacharela em Química em 26 de janeiro de 2018. Durante a graduação atuou como tutora da disciplina de Química Analítica Aplicada por 1 semestre e foi bolsista de iniciação científica por 3 anos (períodos 2014/2015, 2015/2016 e 2016/2017), desenvolvendo trabalhos na área de Química Analítica.

Em março de 2018, iniciou o curso de Pós-Graduação em Agroquímica, em nível de Mestrado, pela Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de sua dissertação em fevereiro de 2020. Durante todo o curso, atuou como monitora e professora auxiliar na disciplina de Química Analítica Aplicada, ofertada pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

RESUMO

Paiva, Ana Carolina Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2020. **Degradação de agrotóxicos em águas por processos oxidativos avançados.** Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Coorientador: André Fernando de Oliveira.

A presença de resíduos de agrotóxicos tem sido detectada em diversas matrizes aquosas, comprometendo a qualidade deste recurso. Para minimizar a presença destes compostos e melhorar a qualidade destes recursos, estratégias envolvendo Processos Oxidativos Avançados têm sido propostas. Diante disso, este trabalho se propõe a avaliar a degradação do inseticida clorpirifós (ingrediente ativo (i.a.) do produto comercial Pyrinex[®] 480 EC) em solução aquosa, utilizando os Processos Oxidativos Avançados (AOPs), caracterizados pela geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) no meio reacional. Foram estudados os processos de ozonização ($\text{C}(\text{O}_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$) e irradiação UV constantes, em reatores de vidro e alumínio, e o processo de irradiação UV constante associado a agentes oxidantes (O_3 e H_2O_2), em reator de vidro. Os efeitos do pH, da temperatura, da presença de peróxido de hidrogênio e dos oxidantes O_3 e H_2O_2 foram avaliados nestes processos. Utilizou-se a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) para extração do clorpirifós das amostras aquosas e a determinação deste foi feita por métodos cromatográficos (GC/FID e GC - MS). Dentre todos os ensaios realizados, os melhores resultados foram obtidos sob ozonização constante, em $\text{pH} = 11,0$ e $\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, condição capaz de degradar 90% do clorpirifós após 5 min em ambos os reatores empregados. A temperatura não foi significativa para o processo, e foi mantida a $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ em estudos posteriores. Com relação ao material do reator foi evidenciada a capacidade do alumínio Al(zv) em contribuir para degradação do clorpirifós, em comparação com o reator de vidro. Entretanto, como não foi possível controlar essa contribuição, optou-se por trabalhar em reator de vidro nos estudos posteriores. Deste modo, visando promover maior remoção do inseticida, aumentou-se o tempo de ozonização, empregando a melhor condição de degradação do clorpirifós ($\text{C}(\text{O}_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 11,0$; $\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; temperatura $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$; reator de vidro) por 60 e 90 min. Após 90 min obteve-se concentração remanescente de clorpirifós de aproximadamente $12 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Esta mesma condição foi aplicada em amostra aquosa

contendo mistura dos produtos comerciais Amistar® WG (i.a.: azoxistrobina), Echo® WG (i.a.: clorotalonil), Endosulfan® AG (i.a.: endosulfan), Karate Zeon® 50 CS (i.a.: λ -cialotrina), Premier® Plus (i.a.: imidacloprido e triadimenol), Pyrinex® 480 EC (i.a.: clorpirifós) e Score® (i.a.: difenoconazol). Ao final de 90 min de experimento, porcentagens acima de 90% de degradação foram obtidas para azoxistrobina, clorpirifós, difenoconazol e triadimenol, evidenciando a capacidade da técnica de degradar eficientemente não só o inseticida clorpirifós, mas também outros agrotóxicos. Ao final deste conjunto de experimentos as amostras aquosas foram recolhidas e submetidas a ensaios de toxicidade aguda, utilizando-se o microcrustáceo *Daphnia similis*. Foi observada a alta sensibilidade do organismo frente ao clorpirifós, com maior toxicidade para o produto comercial Pyrinex® 480 EC (LC50: 0,12 e 0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$) em relação ao padrão de clorpirifós (LC50: 0,22 e 0,26 $\mu\text{g L}^{-1}$). Já para as amostras após degradação, o LC50 obtido foi abaixo de 2,0% (fator de diluição). Embora a concentração de clorpirifós obtida ao final do processo seja tóxica para *Daphnia*, este valor está abaixo do valor máximo permitido para clorpirifós em matrizes aquosas (VMP = 30 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Palavras-chave: Clorpirifós. Ozônio. Radiação Ultravioleta. Peróxido de Hidrogênio.

ABSTRACT

PAIVA, Ana Carolina Pereira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2020. **Degradation of pesticides from water by advanced oxidation processes.** Adviser: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Co-adviser: André Fernando de Oliveira.

The presence of pesticide residues has been detected in several aqueous matrices, compromising the quality of this resource. To minimize the presence of those compounds and improve the quality of these resources, strategies involving Advanced Oxidation Processes have been proposed. Therefore, this work aims to evaluate the degradation of the insecticide chlorpyrifos (active ingredient (a.i.) of the commercial product Pyrinex[®] 480 EC) in aqueous solution, applying Advanced Oxidation Processes (AOP), characterized by the generation of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) in the reaction medium. The processes of ozonation ($C(\text{O}_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$) and constant UV irradiation, in glass and aluminum reactors, and the constant UV irradiation process associated with oxidizing agents (O_3 and H_2O_2), in glass reactor, were studied. The effects of pH, temperature, presence of hydrogen peroxide and O_3 and H_2O_2 oxidants were evaluated in these processes. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME) was used to extract chlorpyrifos from aqueous samples and the identification was realized by chromatography methods (GC/FID and GC-MS). Among all the experiments performed, the best results were obtained under constant ozonation, at $\text{pH} = 11.0$ and $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, a condition capable of degrading 90% of chlorpyrifos after 5 min in both reactors employed. The temperature was not significant for the process and was maintained at $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ in subsequent studies. Regarding the reactor material, the capacity of Al(zv) aluminum to contribute to chlorpyrifos degradation was evidenced compared to the glass reactor. However, since it was not possible to control this contribution, it was decided to work in a glass reactor in later studies. Thereby, in order to promote greater removal of the insecticide, the ozonation time was increased, applying the best degradation condition for chlorpyrifos degradation ($C(\text{O}_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 11.0$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; temperature $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$; glass reactor) for 60 and 90 min. After 90 min, a residual chlorpyrifos concentration of approximately $12 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ was obtained. This same condition was applied in an aqueous sample containing a mixture of commercial products Amistar[®] WG (a.i.: azoxystrobin), Echo[®] WG (a.i.: chlorothalonil),

Endosulfan® AG (a.i.: endosulfan), Karate Zeon® 50 CS (a.i.: λ -cyhalothrin), Premier® Plus (a.i.: imidacloprid and triadimenol), Pyrinex® 480 EC (a.i.: chlorpyrifos) and Score® (a.i.: difenoconazole). At the end of 90 min of the experiment, percentages above 90% degradation were obtained for azoxystrobin, chlorpyrifos, difenoconazole, and triadimenol, evidencing the ability of the technique to efficiently degrade not only the insecticide chlorpyrifos but also other pesticides. At the end of this set of experiments, the aqueous samples were collected and submitted to acute toxicity tests using the microcrustacean *Daphnia similis*. The high sensitivity of the organism to chlorpyrifos was observed, with higher toxicity to the commercial product Pyrinex® 480 EC (LC50: 0.12 and 0.20 $\mu\text{g L}^{-1}$) comparing with the chlorpyrifos standard (LC50: 0.22 and 0.26 $\mu\text{g L}^{-1}$). For the samples after degradation, the LC50 obtained was below 2.0% (dilution rate). Although the chlorpyrifos concentration obtained at the end of the process is toxic to *Daphnia*, this value is below the maximum residue limits for chlorpyrifos in aqueous matrices (MRL = 30 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Keywords: Chlorpyrifos. Ozone. Ultraviolet Radiation. Hydrogen Peroxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do clorpirifós.	24
Figura 2 – Ciclo de decomposição do ozônio em meio aquoso.....	28
Figura 3 – Câmara de degradação devidamente equipada para realização dos experimentos de degradação por ozonização e irradiação ultravioleta (UV).	36
Figura 4 – Sistema de degradação composto por (1) chapa aquecedora com agitação magnética, (2) reator, (3) recolhimento de amostra, (4) borbulhamento de ozônio, (5) controle de temperatura, (6) sensor de temperatura.	37
Figura 5 – Gerador de Ozônio Ozone&Life.	38
Figura 6 – Fórmulas estruturais dos princípios ativos azoxistrobina, clorotalonil, clorpirifós, difenoconazol, endosulfan, triadimenol e λ -cialotrina.....	43
Figura 7 – Cromatogramas obtidos após (1) análise de padrão puro de clorpirifós em acetonitrila, na concentração de 50 mg L ⁻¹ ; (2) análise de extrato de amostra aquosa contendo o produto comercial Pyrinex [®] 480 EC, com concentração de clorpirifós de 1,0 mg L ⁻¹ ; (3) análise de extrato de amostra aquosa na ausência do analito.	46
Figura 8 – Porcentagem de degradação de clorpirifós após processo de ozonização constante ($C(O_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$), em reator de vidro, por 30 min. Amostras aquosas foram fortificadas com o produto comercial Pyrinex [®] 480 EC, obtendo-se concentração inicial de clorpirifós de 1,0 mg L ⁻¹	49
Figura 9 – Cromatogramas obtidos após análise dos extratos do Experimento 1, realizado sob ozonização constante, nos tempos 0, 10, 20 e 30 min, evidenciando a diminuição do pico de clorpirifós e aumento do pico do produto de degradação, o qual estima-se que seja o clorpirifós- oxon.	50
Figura 10 – Porcentagem de degradação de clorpirifós após processo de ozonização constante ($C(O_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$), em reator de alumínio, por 30 min. Amostras aquosas foram fortificadas com o produto comercial Pyrinex [®] 480 EC, obtendo-se concentração inicial de clorpirifós de 1,0 mg L ⁻¹	53

Figura 11 – Relação entre as constantes cinéticas e o pH do meio para a degradação de clorpirifós sob ozonização constante em reator de alumínio.	55
Figura 12 – Porcentagem de degradação de clorpirifós após processo de irradiação UV constante ($\lambda = 254$ nm), em reator de vidro, por 30 min. Amostras aquosas foram fortificadas com o produto comercial Pynrex [®] 480 EC, obtendo-se concentração inicial de clorpirifós de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$	57
Figura 13 – Relação entre as constantes cinéticas e o pH do meio para a degradação de clorpirifós sob irradiação UV constante em presença de H_2O_2 , realizados em reator de vidro.	60
Figura 14 – Porcentagem de degradação de clorpirifós após processo de irradiação UV constante ($\lambda = 254$ nm), em reator de alumínio, por 30 min. Amostras aquosas foram fortificadas com o produto comercial Pynrex [®] 480 EC, obtendo-se concentração inicial de clorpirifós de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$	61
Figura 15 – Porcentagem de degradação de clorpirifós após processo de irradiação UV constante associada a agentes oxidantes ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), em reator de vidro, por 30 min. Amostras aquosas foram fortificadas com o produto comercial Pynrex [®] 480 EC, obtendo-se concentração inicial de clorpirifós de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$	65
Figura 16 – Porcentagem final de degradação de clorpirifós (após 30 min) por processo de irradiação UV constante associada a agentes oxidantes ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) , em reator de vidro.	66
Figura 17 – Cromatogramas obtidos após análise dos extratos do Experimento 1, realizado sob irradiação UV constante associada a agentes oxidantes, nos tempos 0, 10, 20 e 30 min, evidenciando a diminuição do pico de clorpirifós e aumento do pico do produto de degradação, o qual estima-se que seja o clorpirifós-oxon.	67
Figura 18 – Cromatograma obtido após análise (GC-MS Modo <i>full-scan</i>) de extratos contendo clorpirifós em tempo zero e após 30 min de ozonização constante em pH 11,0 e concentração de 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 no meio. Foi evidenciada a região próximo ao pico do clorpirifós, de modo a facilitar a visualização.	70
Figura 19 – Cromatogramas obtidos após análise de extratos da degradação de clorpirifós por 60 (a) e 90 min (b), sob condição ótima estabelecida.	70

Figura 20 – Cromatograma obtido após análise de uma mistura dos padrões clorotalonil, clorpirifós, triadimenol, endosulfan, λ -cialotrina, difenoconazol e azoxistrobina, todos os analitos com concentração de 10 mg L ⁻¹	72
Figura 21 – Representação em gráfico de linha da porcentagem de degradação dos analitos clorotalonil (clortan), clorpirifós (clorp), triadimenol (triad), endosulfan (end), λ -cialotrina (l-cial), difenoconazol (difen) e azoxistrobina (azox) após processo de ozonização constante (C(O ₃) = 10 mg L ⁻¹), em reator de vidro, por 90 min.	73
Figura 22 – Representação em pontos da porcentagem de degradação dos analitos clorotalonil (clortan), clorpirifós (clorp), triadimenol (triad), endosulfan (end), λ -cialotrina (l-cial), difenoconazol (difen) e azoxistrobina (azox) após processo de ozonização constante (C(O ₃) = 10 mg L ⁻¹), em reator de vidro, por 90 min.	74
Figura 23 – (a) Cromatogramas gerados após análise de extratos provenientes da degradação de mistura de agrotóxicos por 90 min, sob condição ótima estabelecida. Foram analisadas alíquotas nos tempos 0, 30, 60 e 90 min; (b) Espectro de massas e estrutura da molécula de clorpirifós-oxon obtidos após identificação por meio da biblioteca NIST14.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Processos Oxidativos Avançados em sistemas homogêneos e heterogêneos.	30
Tabela 2 – Planejamento Fatorial 2^3 proposto para realização dos experimentos por ozonização constante.....	39
Tabela 3 – Planejamento Fatorial 2^3 proposto para realização dos experimentos por irradiação UV constante.	40
Tabela 4 – Planejamento Fatorial 2^2 proposto para realização dos experimentos por irradiação UV/(O_3/H_2O_2).	41
Tabela 5 – Parâmetros de validação: precisão (CV) e exatidão (%E) do método DLLME-GC/FID para determinação de clorpirifós em água.	47
Tabela 6 – Parâmetros de validação analítica: Curva analítica (Equação e R^2), LoD, LoQ e FE obtidos pelo método DLLME-GC/FID para determinação de clorpirifós em água.	48
Tabela 7 – Constantes cinéticas observadas (k_{obs}) e corrigidas (k_{obs}^{corr}), obtidas para os Experimentos 1 a 9 realizados sob ozonização constante em reator de vidro.	52
Tabela 8 – Constantes cinéticas observadas (k_{obs}) e corrigidas (k_{obs}^{corr}), obtidas para os Experimentos 1 a 9 realizados sob ozonização constante em reator de alumínio.	54
Tabela 9 – Porcentagem final de degradação de clorpirifós (após 30 min de ozonização constante) dos experimentos propostos no item 4.2.3.1 em ambos reatores (vidro e alumínio).....	56
Tabela 10 – Constantes cinéticas observadas (k_{obs}) obtidas para os Experimentos 1 a 11 realizados sob irradiação UV constante em reator de vidro.	58
Tabela 11 – Constantes cinéticas observadas (k_{obs}) obtidas para os Experimentos 1 a 11 realizados sob irradiação UV constante em reator de alumínio.	62

Tabela 12 – Porcentagem final de degradação de clorpirifós (após 30 min de irradiação UV constante) dos experimentos propostos no item 4.2.3.1 em ambos reatores (vidro e alumínio).....	64
Tabela 13 – Constantes cinéticas observadas (k_{obs}) e corrigidas (k_{obs}^{corr}), obtidas para os Experimentos 1 a 5 realizados sob irradiação UV constante, associada a agentes oxidantes, em reator de vidro.	67
Tabela 14 – Concentração de clorpirifós em $\mu\text{g L}^{-1}$ após 30, 60, 70, 80 e 90 min de degradação, calculadas utilizando-se curva analítica preparada a partir de soluções de Pyrinex [®] 480 EC submetidas ao processo de extração por DLLME e analisadas em GC-MS Modo SIM.	71
Tabela 15 – Resultados obtidos para as análises de toxicidade de (a) solução de Pyrinex [®] 480 EC e (b) solução padrão de clorpirifós. Ambos resultados estão expressos em termos de organismos vivos para cada concentração testada.	76
Tabela 16 – LC50 obtidas para o produto comercial Pyrinex [®] 480 EC e para o padrão de clorpirifós pelo Método de Spearman-Kärber e pelo Método de Interpolação Linear, a partir de testes de toxicidade (Tabela 15).	77
Tabela 17 – Resultados obtidos para as análises de toxicidade de amostras submetidas ao processo de degradação com ozonização constante por 60 min, em temperatura ambiente (25 °C); pH = 11,0, C(H ₂ O ₂) = 10 mmol L ⁻¹ no meio reacional. (a) amostra fortificada com Pyrinex [®] 480 EC e (b) amostra contendo mistura de agrotóxicos. Ambos resultados estão expressos em termos de organismos vivos para cada diluição testada.....	78
Tabela 18 – LC50 obtidas para amostras submetidas ao processo de degradação com ozonização constante por 60 min, em temperatura ambiente (25 °C); pH = 11,0, C(H ₂ O ₂) = 10 mmol L ⁻¹ no meio reacional (^a amostra fortificada com Pyrinex [®] 480 EC e ^b amostra contendo mistura de agrotóxicos), pelo Método de Spearman-Kärber e pelo Método de Interpolação Linear, a partir de testes de toxicidade (Tabela 17). ...	78

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	REVISÃO DE LITERATURA	21
3.1	Uso de Agrotóxicos na Agricultura Brasileira	22
3.2	Clorpirifós	24
3.3	Sistemas de Tratamento de Água	26
3.4	Processos Oxidativos Avançados como método alternativo de descontaminação	27
3.5	Toxicidade de Matrizes Aquosas	31
4	MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1	Reagentes e soluções.....	33
4.2	Procedimentos experimentais	34
4.2.1	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME)	34
4.2.2	Instrumentação e condições cromatográficas	34
4.2.3	Degradação do clorpirifós em amostra aquosa	36
4.2.3.1	Ozonização	38
4.2.3.2	Irradiação Ultravioleta (UV)	40
4.2.3.3	Irradiação Ultravioleta associada a agentes oxidantes (O ₃ /H ₂ O ₂)	41
4.2.4	Determinação da condição ótima para degradação do clorpirifós	42
4.2.5	Degradação de “pool” de agrotóxicos	42
4.2.6	Análise de toxicidade de amostras aquosas	44
5	RESULTADOS	46
5.1	Validação do método DLLME-GC/FID.....	46
5.2	Degradação do clorpirifós em amostras aquosas fortificadas com Pyrinex® 480 EC por ozonização constante	49
5.2.1	Degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por ozonização constante em reator de vidro	49
5.2.2	Degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por ozonização constante em reator de alumínio	52

5.2.3 Avaliação da eficiência dos reatores de vidro e alumínio na degradação de clorpirifós por ozonização constante.....	56
5.3 Degradação do clorpirifós em amostras aquosas fortificadas com Pyrinex® 480 EC por irradiação UV constante.....	57
5.3.1 Degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por irradiação UV constante em reator de vidro	57
5.3.2 Degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por irradiação UV constante em reator de alumínio	61
5.3.3 Avaliação da eficiência dos reatores de vidro e alumínio na degradação de clorpirifós por irradiação UV constante	63
5.4 Degradação do clorpirifós em amostras aquosas fortificadas com Pyrinex® 480 EC por irradiação UV constante associada a agentes oxidantes (O ₃ /H ₂ O ₂)	64
5.5 Determinação da condição ótima de degradação do clorpirifós	69
5.6 Degradação de “pool” de agrotóxicos	72
5.7 Avaliação da toxicidade das amostras aquosas	75
6 DISCUSSÃO	80
6.1 Degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por ozonização constante	80
6.2 Degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por irradiação UV constante	82
6.3 Aplicação da condição ótima de degradação do inseticida clorpirifós em amostras aquosas.....	84
7 CONCLUSÕES	87
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS.....	90
APÊNDICE A –	104
GRÁFICOS DE PARETO OBTIDOS PARA A DEGRADAÇÃO DE AMOSTRAS FORTIFICADAS COM PYRINEX® 480 EC POR OZONIZAÇÃO CONSTANTE, IRRADIAÇÃO UV CONSTANTE, EM REATORES DE VIDRO E ALUMÍNIO E IRRADIAÇÃO UV CONSTANTE ASSOCIADA A AGENTES OXIDANTES (O ₃ E H ₂ O ₂), EM REATOR DE VIDRO.	104

1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui a maior reserva de água doce do mundo. De acordo com o último levantamento realizado pela Agência Nacional de Águas (ANA), a disponibilidade hídrica superficial do país é de aproximadamente 78.600 m³/s, sendo cerca de 83,5% deste valor proveniente da contribuição da bacia amazônica (ANA, 2018).

A água é fundamental para o desenvolvimento de atividades como a agropecuária, mineração, instalação de indústrias e hidrelétricas, lazer, turismo, entre outras, assim como para fins de abastecimento público. Devido às crescentes demandas deste recurso, o uso da água teve aumento estimado de 80% nas últimas décadas, podendo aumentar em 24% até 2030. A prática agrícola foi responsável pela maior retirada (52,0%) de água doce no país em 2017, seguido do abastecimento urbano (retirada de 23,8%) e da sua utilização na área industrial (retirada de 9,1%) (ANA, 2018).

Ainda que esse recurso seja abundante, é necessário que o uso da água seja feito de forma responsável, a fim de garantir sua qualidade e possível reutilização após tratamento adequado. Entretanto, sua depreciação vem sendo observada devido à precariedade do serviço de saneamento e tratamento de esgotos domésticos, agrícolas e industriais. De acordo com a última Pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), cerca de 45% dos municípios brasileiros ainda não possuíam acesso à rede coletora de esgoto em 2008 e somente 28,5% fizeram o devido tratamento deste (IBGE, 2010), o que compromete diretamente a qualidade dos recursos hídricos do país. Em levantamento realizado em 2017 pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), o percentual de atendimento urbano com rede de esgotos aumentou somente 5%, em comparação com dados de 2008, alcançando cerca de 60% de coleta de esgoto em municípios no Brasil.

Além disso, as águas distribuídas pelas Estações de Tratamento de Água (ETAs) recebem tratamento convencional que promove a potabilização da água por meio de procedimentos que removem partículas de sujeira, íons e germes nocivos à saúde (COPASA, 2019). Contudo, não são capazes de eliminar completamente

resíduos ditos poluentes emergentes, como fármacos, hormônios e agrotóxicos, ou mesmo podem gerar subprodutos indesejáveis, como os trihalometanos, estes formados após reação do cloro com substâncias orgânicas naturais presentes na água (WANG, DENG e LIN, 2007; WHO, 2009; SILVA e MELO, 2015).

Os agrotóxicos, dentre os demais poluentes emergentes em estudo no mundo, começaram a ser usados em grande quantidade na década de 1950, com a Revolução Verde. No Brasil, esse movimento se iniciou entre as décadas de 1960 e 1970. Em 2008 o país já ocupava o lugar de maior consumidor de agrotóxicos do mundo, impulsionado pelo aumento das áreas de cultivo, busca por novas tecnologias de produção e como alternativa no controle de novas pragas (EMBRAPA, 2014). Em dados apresentados pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (SINDIVEG), em 2018 a comercialização nacional desses produtos alcançou mais de 10 bilhões de dólares, sendo os herbicidas (seletivos e não seletivos) a classe mais comercializada (32,48%), seguida dos inseticidas (29,14%) e fungicidas (28,2%). Já dentre as culturas, a soja foi a cultura que mais utilizou agrotóxicos, alcançando aproximadamente metade do valor, com 50,25% do montante (SINDIVEG, 2019).

A presença de resíduos desses compostos em águas subterrâneas e superficiais já foi confirmada em todas as regiões brasileiras (EMBRAPA, 2014). Dentre os fatores apontados como potenciais riscos de contaminação de recursos hídricos estão a aplicação inadequada e a facilidade de percolação/lixiviação de alguns princípios ativos no solo (SCORZA JÚNIOR, SIVIERI e SEABRA, 2016). Ainda, alguns compostos apresentam lenta degradação no ambiente, e alta lipofilicidade, podendo se acumular no organismo das espécies que ali habitam (OLIVEIRA, 2011). Miranda e Yogui (2016), por exemplo, já comprovaram a acumulação de compostos organoclorados em pescados do litoral brasileiro destinados ao consumo humano.

Assim, torna-se necessário desenvolver estratégias que permitam degradar resíduos de agrotóxicos em água potável, bem como em alimentos. É possível encontrar na literatura diversos estudos baseados no uso de técnicas oxidativas e fotocatalíticas na degradação e remoção destes compostos. Senthilnathan e Philip (2011) promoveram a completa degradação de parationa-metílica e diclorvós em água potável por fotocatalise em presença de TiO_2 e reagentes nitrogenados. Martins

e colaboradores (2014) evidenciaram o excelente desempenho da utilização de H_2O_2/UV na degradação de diuron e hexazinona, com sua completa remoção a partir de 2 min de reação, juntamente com alta taxa de mineralização. Pimenta e colaboradores (2017) apontam a eficiência da fotólise, ozonização, e, principalmente, do uso de processos oxidativos avançados (AOPs) na degradação de parationa-metífica de amostras aquosas. Esses estudos mostram a viabilidade do emprego destas técnicas para minimizar a presença de resíduos de agrotóxicos em água.

Neste trabalho o clorpirifós, um inseticida organofosforado largamente utilizado em culturas como algodão, café, soja, entre outros (ANVISA, 2003a), bem como na composição de inseticidas de uso doméstico, foi objeto de estudo. A degradação do clorpirifós foi avaliada empregando-se processos oxidativos avançados (AOPs), com variação da temperatura e do pH do meio, e adição de agente oxidante, buscando-se obter condições que potencializassem a remoção/degradação desse princípio ativo de amostras aquosas. A melhor condição de remoção/degradação foi aplicada na degradação simultânea de amostras de água contendo agrotóxicos de diferentes classes (inseticidas, herbicidas, fungicidas). As amostras tratadas também foram avaliadas quanto ao grau de toxicidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (AOPs) na degradação do inseticida clorpirifós em água potável.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o uso do ozônio e da radiação ultravioleta na degradação do clorpirifós em água, variando-se o tipo de reator (vidro e alumínio), o pH, a temperatura e a concentração de peróxido de hidrogênio no meio;
- Determinar as melhores condições para degradação do clorpirifós utilizando os AOPs estudados;
- Identificar o(s) produto(s) de degradação do clorpirifós empregando Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas e estabelecer as condições que proporcionem a melhor degradação desse(s) produto(s);
- Avaliar a toxicidade das amostras após o procedimento de descontaminação empregando ensaios ecotoxicológicos com *Daphnia similis*;
- Empregar a melhor condição de degradação em amostra aquosa contendo mistura de agrotóxicos, a fim de se avaliar o potencial de degradação de outros compostos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Os recursos naturais, dentre eles a água, o solo e os alimentos, são fundamentais para a manutenção da vida e desenvolvimento da sociedade. Ao longo do desenvolvimento da humanidade, o homem foi capaz de aperfeiçoar o uso do solo a fim de ampliar a produção de alimentos, e utilizar a água não somente no preparo/cozimento e ingestão, mas também para atividades fundamentais como a locomoção ou geração de energia elétrica. Tem-se que o advento do crescimento populacional acompanha o desenvolvimento social, mas, conseqüentemente, há o aumento do consumo destes recursos, ou mesmo sua utilização de forma incorreta e exacerbada, levando ao comprometimento da qualidade destes materiais.

Atualmente, a depreciação da qualidade da água é motivo de preocupação, uma vez que este recurso está disponível em pouca quantidade, sendo somente 3% da água do planeta própria para consumo humano. No Brasil, ainda que hoje estejam bem estabelecidos os procedimentos das Estações de Tratamento de Água (ETA) e de Esgoto (ETE), muitas vezes estas não atendem à demanda do país (IBGE, 2010). Em relação ao esgoto gerado, menos da metade é devidamente tratado (SNIS, 2019), enquanto o restante muitas vezes é lançado diretamente em rios e mares, causando a contaminação da fauna e flora que habitam este ecossistema (COSTA e OLIVI, 2008).

Já em relação à ETA, estas podem não ser capazes de eliminar completamente todos os poluentes presentes nas águas. Neste contexto, destacam-se os resíduos de poluentes emergentes, como os agrotóxicos, fármacos, hormônios e corantes, os quais são pouco removidos durante os processos convencionais aplicados (SARAIVA SOARES *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2016). Preocupados com os efeitos dessas substâncias a longo prazo no ambiente e no organismo humano, pesquisadores tem buscado novas técnicas de descontaminação de águas, desenvolvendo estratégias de baixo custo e alta eficiência para remoção desses poluentes. Neste trabalho, selecionou-se os agrotóxicos como objeto de estudo.

3.1 Uso de Agrotóxicos na Agricultura Brasileira

Durante as décadas de 1960 e 1970 o Brasil apresentava intenso processo de industrialização e urbanização, com significativo crescimento econômico nestas áreas, porém, o mesmo não era observado no setor agrícola do país (EMBRAPA, 2018). Políticas públicas de incentivo à produção e produtividade agrícola foram implementadas, juntamente com investimentos em pesquisa e desenvolvimento, com o objetivo de alavancar a produção nesse setor (CHADDAD, 2015). O aumento significativo da produtividade e do ganho com a agricultura foi observado a partir da década de 1990, reflexo, principalmente, do crescimento da exportação. Estima-se que entre 1977 e 2017 o setor aumentou cerca de 5 vezes a produção de grãos, alcançando 237 milhões de toneladas, cerca de 640% na produção de carnes, além da expansão significativa e de destaque na produção e exportação de açúcar, café e suco de laranja (EMBRAPA, 2018).

Como consequência do aumento na produtividade e das crescentes necessidades alimentares tem-se o aumento do uso de agrotóxicos. O comércio internacional desses produtos cresceu cerca de 220% de 2000 a 2013, sendo os herbicidas, fungicidas e inseticidas as classes de maior importância econômica (PELAEZ *et al.*, 2016). No Brasil, um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo, o uso desses produtos ultrapassou 800 mil toneladas no ano de 2014, sendo a região Centro – Oeste a que possuiu maior média anual de consumo: acima de 330 mil toneladas (BOMBARDI, 2017).

Por outro lado, o uso indiscriminado e em excesso destes compostos é motivo de preocupação, uma vez que já foram detectados resíduos de agrotóxicos em alimentos, águas, e inclusive, em leite materno, além de casos de intoxicação humana (ABRASCO, 2015). O relatório do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), disponibilizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) em 2016, ressalta que 58% das amostras analisadas possuíam resíduos de agrotóxicos, sendo que 19,7% foram consideradas insatisfatórias. Já nas matrizes aquosas, a ocorrência desses compostos já foi relatada nas 5 regiões do Brasil, seja pelo uso indevido ou pela persistência e subsequente bioacumulação (SEQUINATTO *et al.*, 2006; EMBRAPA, 2014; CARVALHO *et al.*, 2017). Ainda assim, são poucos os dados oficiais sobre os índices

de contaminação. De acordo com dossiê elaborado pela Associação Brasileira de Saúde Coletiva (ABRASCO) em 2015, os últimos dados de monitoramento de agrotóxicos em águas potáveis em sistemas de abastecimento de água datam de 2008, em levantamento realizado por Neto (2010), nos quais somente 24% do sistemas de abastecimento cadastrados no Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA) realizavam a verificação adequada de resíduos de agrotóxicos.

Na literatura é possível encontrar estudos que confirmam a contaminação de matrizes aquosas, entre elas águas de poços (KASSUMI *et al.*, 2011), rios (DUAVÍ *et al.*, 2015), lagos urbanos (CEMBRANEL *et al.*, 2017) e até mesmo água de chuva (BELO *et al.*, 2012). Scorza Júnior e colaboradores (2016, 2017) desenvolveram modelos que fazem previsão da contaminação de águas subterrâneas e superficiais, de acordo com o tipo de solo e clima. Lopes e Albuquerque (2018) destacam, em seu artigo de revisão, diversos outros casos de contaminação de águas e alimentos e os efeitos dos resíduos destes compostos em espécies aquáticas, insetos, entre outros animais. Dentre os exemplos expostos, podemos destacar: a detecção de substâncias proibidas, como o hexaclorociclohexano (HCH) em mananciais (KASSUMI *et al.*, 2011); a detecção de organofosforados em lagos na cidade de Cascavel, Paraná (CEMBRANEL *et al.*, 2017); a identificação de agrotóxicos acima do limite máximo permitido, ou até mesmo não autorizados para a cultura, em maçãs, laranjas, morangos e tomates produzidos no país (LORENZ *et al.*, 2014; NAKANO *et al.*, 2016); os danos causados por imidacloprido e spinosad na atividade de vôo de abelhas, podendo também estar relacionados à sua mortandade (TOMÉ *et al.*, 2015), além da mortalidade de insetos em geral (expostos a esses princípios ativos) (COSTA *et al.*, 2013).

Castro e colaboradores (2015) apontam a contaminação pelo herbicida glifosato, como a responsável pelo dano causado à flora aquática na Lagoa de Jansen, em São Luís, Maranhão. Já Pessoa (2011) e Campos-Garcia (2016), juntamente com seus colaboradores, ressaltam que a exposição ao inseticida carbofurano pode provocar alterações capilares e aneurismas em peixes, assim como afetar a atividade de larvas de tilápias. A presença desses resíduos também pode causar alteração no crescimento e reprodução de protozoários (MANSANO *et al.*, 2016) e girinos (DORNELLES e OLIVEIRA, 2014), danos ao

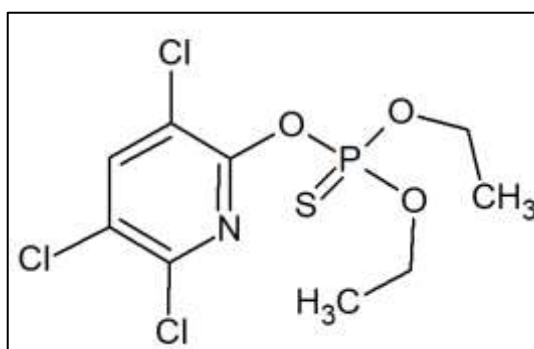
desenvolvimento de insetos (MOURA *et al.*, 2011; RESENDE *et al.*, 2016; PAZINI *et al.*, 2017) e anfíbios (GONÇALVES *et al.*, 2015) que habitam as áreas contaminadas, dentre outros efeitos colaterais à fauna local.

Estes compostos são classificados de acordo com suas propriedades químicas, divididos em 7 classes: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, aminas, anilinas e compostos heterocíclicos azotos. Dentre elas, os organofosforados constituem uma das classes mais utilizadas atualmente por produtores, devido à sua vasta aplicabilidade, grande eficácia no combate de diversas pragas, como insetos sugadores e mastigadores, e baixo custo (REZG *et al.*, 2010; BARBOZA *et al.*, 2018). Neste trabalho, tomou-se o clorpirifós como composto modelo representante desta classe, o qual será melhor apresentado no item **3.2**.

3.2 Clorpirifós

O clorpirifós (*O,O*-dietil-*O*-(3,5,6-tricloro-2-piridila)fosforotioato) é um inseticida, formicida e acaricida pertencente à classe dos organofosforados (Figura 1), cujo mecanismo de ação é baseado na inibição da enzima colinesterase nestes animais (ANVISA, 2003a).

Figura 1 - Fórmula estrutural do clorpirifós.



Fonte: Paiva, 2020 (ACD/ChemSketch 2019.1.2)

Este composto é permitido pela legislação brasileira na composição de inseticidas de uso doméstico (para controle de formigas na forma de isca granulada), em culturas de algodão, batata, café, cevada, citros, feijão, maçã, milho, pastagem,

soja, sorgo, tomate rasteiro (com fins industriais) e trigo, via aplicação foliar, e em culturas de milho e batata, via aplicação no solo. Também pode ser utilizado em culturas de banana, via aplicação localizada, e na preservação de madeira (destinadas à produção de dormentes, postes, cruzetas, cercas rurais, esteios e vigas) (ANVISA, 2003a).

Os produtos comerciais que contém esse princípio ativo são classificados, de acordo com a Resolução - RE nº 2.080, de 31 de julho de 2019, como moderadamente tóxicos, ou seja, são tóxicos se ingeridos, inalados ou em contato com a pele. Dentre os sintomas relacionados à exposição a esses produtos pode-se destacar: insuficiência respiratória, tosse, náuseas, vômitos, dores abdominais, tremores, rigidez torácica, fraqueza, entre outros. Além disso, a contaminação por clorpirifós pode prejudicar o desenvolvimento do sistema nervoso central e/ou causar distúrbios no cérebro (MEYER, 2005). Este composto vem sendo encontrado frequentemente em diferentes amostras de alimentos pelo PARA, inclusive em culturas para as quais seu uso não é autorizado, ou já foi proibido (ANVISA, 2016; MAPA, 2016). O clorpirifós foi apontado pelo IBAMA como 5º princípio ativo mais comercializado no Brasil em 2014, com venda de aproximadamente 16.453 toneladas do princípio ativo neste ano.

Estudos apontam a contaminação das matrizes hídricas por resíduos de clorpirifós em algumas regiões brasileiras, como em águas superficiais e de poço, localizadas próximo ao cultivo que utiliza deste princípio ativo, como o café (SOARES *et al.*, 2013), assim como em cultivos nos quais esse princípio ativo não é permitido, como arroz (BRITTO, 2015), couve-flor (CARVALHO *et al.*, 2017) e fumo (SEQUINATTO *et al.*, 2006). Buscando alternativas na remediação de matrizes contaminadas, estudos têm sido desenvolvidos para remoção do clorpirifós via fotólise (MAROUANE *et al.*, 2015), ultrassom (AGARWAL *et al.*, 2016), empregando nanopartículas (ROSBERO e CAMACHO, 2017), bactérias ou outros organismos (CÁCERES *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2018), como agentes degradantes, juntamente com análises de verificação de toxicidade.

3.3 Sistemas de Tratamento de Água

O primeiro sistema de distribuição de água do qual se tem conhecimento foi desenvolvido em torno de 4.000 anos atrás, na Índia, visando levar a água até os campos de plantio. Sistemas de encanamento arcaicos foram desenvolvidos durante a antiguidade, mas ainda sem a devida preocupação com o saneamento. Por toda a Idade Média a compra e o transporte da água eram feitos por carregadores ou, quando possível, era feita a escavação de poços em locais muitas vezes inadequados, o que contribuiu para contaminação e consequente disseminação de doenças, como a Peste Negra. Somente em 1829 foi implantada a primeira Estação de Tratamento de Água (ETA), na cidade de Londres, com o objetivo de eliminar impurezas da água do rio utilizando filtros de areia (ROCHA, ROSA e CARDOSO, 2009).

No Brasil, os primeiros registros de políticas de saneamento datam de 1620, com a implementação do sistema de abastecimento de água do Rio de Janeiro, e construção do aqueduto, conhecido atualmente como Arcos da Lapa. O primeiro sistema de abastecimento com água encanada só começou a ser construído no final do Século XIX, em São Paulo (BARROS, 2014). Atualmente, o processo de tratamento de água é dividido em etapas de coleta, floculação, decantação, filtração e desinfecção da água (MEDEIROS, 2005). Cerca de 83,5% da população nacional tem acesso à água tratada desta maneira (SNIS, 2019).

Por outro lado, o esgoto gerado não possui porcentagens de tratamento equivalentes à quantidade de água consumida. De acordo com o Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto realizado pelo SNIS em 2017, 73,7% dos municípios analisados faziam a coleta de esgoto, e somente 46% do esgoto gerado recebia tratamento. Com isso, uma grande quantidade de esgoto ainda é descartada diretamente em corpos d'água, sem o devido tratamento prévio, levando à contaminação de águas superficiais e, eventualmente, subterrâneas.

Além da contaminação por esgoto, tem sido motivo de preocupação a contaminação de matrizes aquosas por resíduos de agrotóxicos, devido à utilização em grande escala e sem os devidos cuidados de aplicação exigidos pelos fabricantes. Em estudo realizado por Costa, Barcellos e Canela (2018), a etapa de floculação e filtração, no sistema de tratamento de água convencional, foi capaz de remover em

até 73% o inseticida organofosforado malation. Entretanto, os demais compostos estudados, pertencentes à outras classes químicas, obtiveram abaixo de 20% de remoção. Já o processo de cloração foi capaz de aumentar a remoção da ametrina, porém observou-se um aumento da toxicidade da água após este procedimento. Estudos semelhantes já foram realizados com agrotóxicos como endossulfan, 1,2,4-triazol (SARAIVA SOARES *et al.*, 2013) e compostos organofosforados (LI *et al.*, 2016). Ambos concluíram que o processo convencional não foi capaz de remover eficientemente os resíduos de agrotóxicos, ainda que os organofosforados tenham apresentado porcentagem de remoção um pouco maior em relação aos demais compostos estudados.

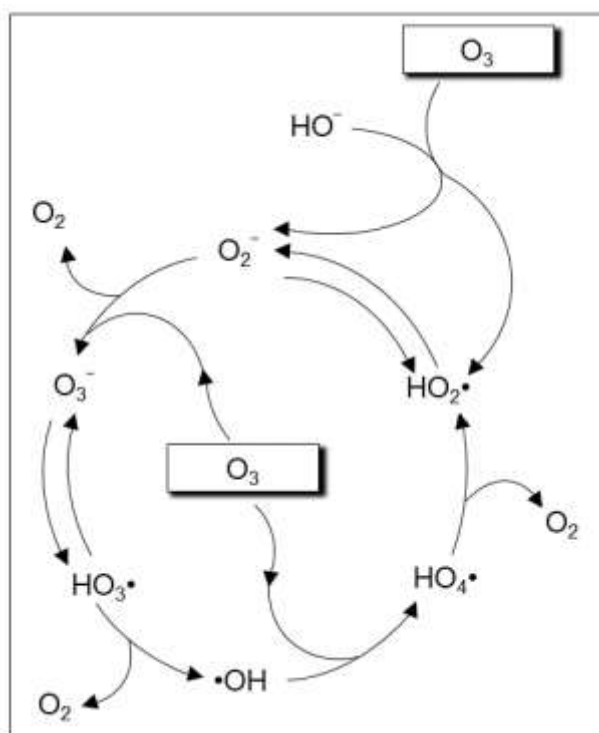
Visando a remoção desses resíduos durante o processo de tratamento de água, busca-se o desenvolvimento de técnicas de remediação cada vez mais eficazes, inovadoras e menos onerosas para minimizar os resíduos desses compostos em matrizes aquosas e não apenas transferi-los de fase, convertendo todo o contaminante a subprodutos inócuos e atóxicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Nos últimos anos tem se avaliado a eficiência de processos de oxidação e/ou redução química na remoção e degradação de poluentes orgânicos, por se tratarem de técnicas de descontaminação limpas e por possibilitarem o tratamento *in situ* (DOMÈNECH, JARDIM e LITTER, 2001). Dentre as técnicas utilizadas recentemente, o uso dos AOPs, caracterizados pela formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) no meio reacional, tem se destacado.

3.4 Processos Oxidativos Avançados como método alternativo de descontaminação

Glaze, Kang e Chapin (1987) abordaram o uso de ozônio, juntamente com outros oxidantes, com o propósito de degradar diversos poluentes orgânicos em matrizes aquosas. Às associações O_3/UV e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ foi dado o nome de Processos Oxidativos Avançados (AOPs), inicialmente caracterizados pela geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) no meio reacional. Estes sistemas são capazes de degradar grande parte dos contaminantes orgânicos, permitindo na maioria das vezes, a conversão completa dos compostos em produtos atóxicos como gás carbônico (CO_2), água (H_2O)

e ácidos minerais em tempos relativamente curtos (GLAZE, KANG e CHAPIN, 1987; TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Além disso, a decomposição do próprio O_3 em meio aquoso ocorre de maneira rápida, sem geração de compostos tóxicos. Em um esquema apresentado por Glaze, Kang e Chapin em 1987 (Figura 2), é possível observar que o ozônio pode apresentar tempo de meia vida muito curto em solução aquosa pura, não comprometendo assim a qualidade da matriz após o processo de descontaminação.

Figura 2 - Ciclo de decomposição do ozônio em meio aquoso.



Fonte: Glaze, Kang e Chapin, 1987.

Sabe-se que a ação do ozônio é dependente do pH do meio reacional. Em valores mais baixos de pH ocorrem as reações diretas, nas quais há a prevalência do ozônio molecular. Neste caso, o ozônio pode agir como agente nucleofílico (quando há a presença de contaminantes orgânicos contendo grupos retiradores de densidade eletrônica, como $-COOH$) ou eletrofílico (quando há a presença de contaminantes orgânicos com alta densidade eletrônica) (LANGLAIS, RECKHOW e BRINK, 1991; O'DONNELL *et al.*, 2012). Em valores mais altos de pH, há a formação de radicais $\bullet OH$, caracterizando as reações indiretas. Estes radicais possuem potencial de

oxidação ainda maior que do ozônio, devido à sua alta instabilidade, reagindo rapidamente com os contaminantes presentes em solução e desencadeando uma sequência de reações radicalares (LANGLAIS, RECKHOW e BRINK, 1991; WESTERHOFF *et al.*, 1996; O'DONNELL *et al.*, 2012).

Steahelin, Hoigné e Bühler (1982, 1984a, 1984b, 1985) já haviam realizado estudos sobre o comportamento do ozônio em meio aquoso e sua cinética de degradação. O modelo proposto por esses autores ficou conhecido como modelo HSB, composto por mais de 50 equações que explicam o processo de decomposição e reação do ozônio. O modelo de reação foi dividido em 3 etapas: início, com formação do superóxido aniônico $\bullet\text{O}_2^-$ e um radical hidroperoxil $\text{HO}_2\bullet$; propagação, com decomposição de $\bullet\text{O}_3^-$ em radicais $\bullet\text{OH}$; e término, com a reação de radicais $\bullet\text{OH}$ formando radicais secundários, sem predominar a formação de $\bullet\text{O}_2^-$ e $\text{HO}_2\bullet$.

Outro modelo foi proposto por Tomiyasu, Fukutomi e Gordon, em 1985, considerando reações envolvendo radicais $\bullet\text{O}^-$, sem a formação de $\text{HO}_3\bullet$ e $\text{HO}_4\bullet$, o qual ficou conhecido como modelo TFG. Ambos os modelos foram reavaliados por outros pesquisadores e sofreram modificações. Por último, Bín e colaboradores (2013) propuseram uma modificação do modelo HSB, considerando, inicialmente, a formação dos radicais $\bullet\text{O}_2^-$ e $\text{HO}_2\bullet$, a formação de radicais $\text{HO}_3\bullet$ e a adição de reações, como a decomposição do ozônio em $\bullet\text{O}$ e O_2 .

Uma vez observada a alta eficiência dos Processos Oxidativos Avançados utilizando-se ozônio e a conseqüente formação de radicais, estudos foram feitos a fim de se desenvolver novos métodos para remoção de poluentes de matrizes aquosas. Atualmente também são denominados AOPs processos envolvendo reações (foto)catalíticas e oxidantes, homogêneas ou heterogêneas, resumidamente apresentados na Tabela 1, com formação de poderosos agentes oxidantes no meio reacional, como radicais $\bullet\text{OH}$, e capazes de mineralizar os contaminantes, ou ao menos transformá-los em produtos atóxicos (HOFFMANN *et al.*, 1995; ANDREOZZI *et al.*, 1999; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Sistema	Processos	
Homogêneo	H_2O_2/Fe^{2+}	Fenton
	H_2O_2/Fe^{3+}	Fenton-like
	$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$	Foto-Fenton
	O_3/H_2O_2	
	O_3/UV	
	$O_3/H_2O_2/UV$	
	UV/H_2O_2	
Heterogêneo	$Mn^{2+}/\text{Ácido}$	
	Ácido Oxálico/ O_3	
	$TiO_2/h\nu/O_3$	Fotocatálise
	TiO_2/UV	
	$TiO_2/H_2O_2/UV$	

Tabela 1 - Processos Oxidativos Avançados em sistemas homogêneos e heterogêneos.

A eficiência desses processos na remoção de resíduos de poluentes emergentes é evidenciada por estudos encontrados na literatura científica. Podemos destacar o efeito da fotólise em meio altamente alcalino na degradação dos corantes amaranço, rodamina-B, azul de metileno e alaranjado de metila apresentado por Verma e Samanta (2018); os estudos de Al-Maqdi e colaboradores (2018) no uso de UV/H_2O_2 para remoção do antibiótico sulfametoxazol de amostras aquosas ou o trabalho de Roy e Moholkar (2019) utilizando a mesma matriz e o antibiótico sulfadiazina, porém combinando o processo Fenton, persulfato e cavitação hidrodinâmica.

Já no Brasil, considerando o alto consumo de agrotóxicos e o impacto ambiental gerado no país, o desenvolvimento de métodos de remoção/degradação de resíduos destes compostos em matrizes aquosas e sólidas, empregando os AOPs, se destacam. Heleno e colaboradores (2015) avaliaram a remoção de clorotalonil em uvas usando tratamento com ozônio. Pimenta e colaboradores (2017) empregaram a fotólise na degradação de parationa-metílica em águas. Adams e colaboradores (2018) compararam a ecotoxicidade do produto Malathion® 500 CE antes e depois de aplicada radiação UVC e tratamento com UV/H_2O_2 . Araújo e colaboradores (2016)

destacam, em seu artigo de revisão, mais exemplos de utilização desses processos em matrizes aquosas, ressaltando as vastas possibilidades de aplicação e a eficiência na remoção de poluentes.

3.5 Toxicidade de Matrizes Aquosas

Testes, ou ensaios, de toxicidade são realizados a fim de se verificar a toxicidade de substâncias, efluentes e amostras ambientais, uma vez que as análises físico-químicas convencionais não são capazes de avaliar a qualidade das águas e o efeito de substâncias que apresentam potencial risco de intoxicação em sistemas biológicos. Caracteriza-se por Ecotoxicologia Aquática a área dentro da Toxicologia responsável por avaliar o efeito de substâncias químicas tóxicas em organismos do ecossistema aquático (RAND, 1995). Esta área tem sido explorada em se tratando de avaliações de toxicidade, uma vez que os ambientes aquáticos apresentam maior susceptibilidade de contaminação, seja por lançamento direto de contaminantes nas matrizes aquosas, descargas de efluentes, liberação no ar ou quando depositados diretamente no solo (RAND, 1995; CETESB, 2013).

Os testes de toxicidade são classificados em agudos e crônicos. Testes para toxicidade aguda avaliam o efeito de substâncias ou agentes tóxicos sobre organismos aquáticos por um curto período de tempo em relação ao tempo total de vida do organismo. Já os testes para toxicidade crônica avaliam o efeito de substâncias tóxicas sobre organismos aquáticos por parte ou por todo o ciclo de vida do organismo (RONCO, BÁEZ e GRANADOS, 2004).

Para a realização dos testes, pode-se utilizar organismos como bactérias, principalmente a *Vibrio fischeri*, utilizada no teste Microtox®, um dos mais utilizados devido à sua rapidez, alta sensibilidade e facilidade de execução (RONCO, BÁEZ e GRANADOS, 2004; CETESB, 2013), e algas, como a *Chlorella vulgaris*, a *Scenedesmus subspicatus* e a *Selenastrum capricornutum*, típicas de água doce, as quais crescem rapidamente e podem ser facilmente cultivadas em laboratório (SHAW e CHADWICK, 1998; CETESB, 2013). Também podem ser empregados crustáceos, principalmente aqueles da espécie *Daphnia*, devido à facilidade de cultivo em laboratório, além de serem uma importante fonte de alimento para peixes, são

sensíveis a diversos contaminantes aquáticos e, devido ao seu pequeno tamanho, menores volumes de amostra são necessários para realização dos testes (SHAW e CHADWICK, 1998; RONCO, BÁEZ e GRANADOS, 2004); e peixes, como o *Danio rerio*, conhecido como peixe zebra, uma vez que estes organismos são os principais consumidores secundários no ambiente aquático (SHAW e CHADWICK, 1998; CETESB, 2013).

No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) são responsáveis por padronizar e desenvolver os protocolos de realização de testes de toxicidade.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes e soluções

Acetonitrila e tolueno, ambos de grau HPLC, foram adquiridos da Sigma Aldrich. Acetona P. A. (99,5 %) foi adquirida da Vetec. Peróxido de Hidrogênio (35% m/v) foi adquirido da Impex. Soluções de ácido nítrico (70%, Petroquímicos) e hidróxido de sódio (99%, Vetec) 1,0 mol/L foram utilizadas para ajuste de pH. Soluções de ácido sulfúrico P. A. (96%, Vetec), iodeto de potássio P. A. (99%, Dinâmica), tiosulfato de sódio P. A. (99%, Carlo Erba) e amido solúvel (99,6%, Êxodo Científica) foram utilizadas para determinar a concentração de ozônio. Soluções padrão estoque e de trabalho dos agrotóxicos clorpirifós (pureza de 99 % m/m – Chem Service), azoxistrobina (pureza de 99,9% – Sigma Aldrich), clorotalonil (pureza de 99,3% – Sigma Aldrich), endosulfan (pureza de 73,2% – Sigma Aldrich), difenoconazol (pureza de 97,2% – Sigma Aldrich), triadimenol (pureza de 98% – Dr. Ehrenstorfer GmbH) e λ -cialotrina (pureza \geq 95% – Sigma Aldrich) foram preparadas em acetonitrila. Soluções de trabalho foram preparadas a partir dos produtos comerciais: Pyrinex[®] 480 EC, inseticida composto contendo 48% m/v de clorpirifós; Amistar[®] WG, fungicida composto contendo 50% m/m de azoxistrobina; Echo[®] WG, fungicida composto contendo 85% m/m de clorotalonil; Endosulfan[®] AG, inseticida composto contendo endosulfan a 350 g L⁻¹; Karate Zeon[®] 50 CS, inseticida composto contendo λ -cialotrina a 50 g L⁻¹; Premier Plus[®], fungicida e inseticida composto contendo imidacloprido a 175 g L⁻¹ e triadimenol a 250 g L⁻¹ e Score[®], fungicida composto contendo difenoconazol a 250 g L⁻¹. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma etapa de purificação adicional.

4.2 Procedimentos experimentais

4.2.1 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME)

Foi empregada a técnica de Microextração Líquido-Líquido Dispersiva para extração do clorpirifós das amostras aquosas, seguido de análise cromatográfica. Esta técnica consistiu em adicionar rapidamente a 5 mL de amostra aquosa, 600 μL da mistura de solventes dispersor e extrator (acetona:tolueno (8:1)) com o auxílio de uma micropipeta de 1000 μL . A solução turva foi agitada em vórtex por 30 s e centrifugada a 3.500 rpm por 5 min, para separação das fases. Em seguida, a fase orgânica foi retirada (60 μL) com uma micropipeta e transferida para um *vial*, contendo um *insert* de 150 μL . Por fim, 1 μL foi injetado no cromatógrafo a gás, equipado com detector de ionização em chama.

O método de DLLME e análise por GC/FID foi previamente otimizado por Alves (2014) e validado antes de ser aplicado às análises de degradação de clorpirifós em água, seguindo os critérios estabelecidos pelos órgãos regulamentadores nacionais (ANVISA, 2003b; INMETRO, 2010). Os parâmetros avaliados foram: seletividade, limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, precisão, exatidão e fator de enriquecimento.

4.2.2 Instrumentação e condições cromatográficas

Para monitorar a degradação do clorpirifós, foi utilizado um cromatógrafo à gás (GC Shimadzu® 2014) equipado com um auto injetor (AOC-20i), um detector de ionização em chama (FID) e uma coluna capilar RTX-5 (30 m, 0,25 mm d.i., 0,10 μm de espessura do filme) de fase estacionária composta por 5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano. Foi utilizado nitrogênio (Air Products, 99,999% de pureza) como gás de arraste, a um fluxo de 1,20 mL min^{-1} , e os gases ar sintético e hidrogênio para manutenção da chama. As temperaturas do injetor e detector foram mantidas em 280 e 300 °C, respectivamente, sendo a injeção realizada no modo *split* na razão de 1:5, com volume de injeção de 1,0 μL . A programação de temperatura da coluna foi: 150 °C (mantida por 1,5 min), com aumento de 40 °C/min até atingir a temperatura de

290 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 min. O tempo total da corrida foi de 7 min.

A confirmação da degradação do clorpirifós pelo AOP foi realizada pelas análises qualitativas dos extratos obtidos da DLLME em um cromatógrafo a gás equipado com um espectrômetro de massas com analisador quadrupolo simples (GC-MS QP2020 Shimadzu®), um auto injetor (AOC-20i) e uma coluna capilar RTX-5 (30 m, 0,25 mm d.i., 0,10 µm de espessura de filme). Hélio de alta pureza (99,99%) foi usado como gás de arraste (1,2 mL/min), o tempo de corte do solvente foi de 4,25 min e as análises foram realizadas no modo *split* na razão de 1:5. A temperatura da interface e da fonte de íons foram mantidas em 300 e 200 °C, respectivamente. Os espectros de massa foram obtidos por impacto de elétrons em 70 eV no modo *full - scan* (TIC), com seleção da faixa de íons de 35 a 400 m/z (razão massa-carga), e no modo SIM (Select Ion Monitoring), com monitoramento dos íons 97, 197 e 314 m/z. O método de extração e as condições cromatográficas foram idênticas às utilizadas no GC/FID.

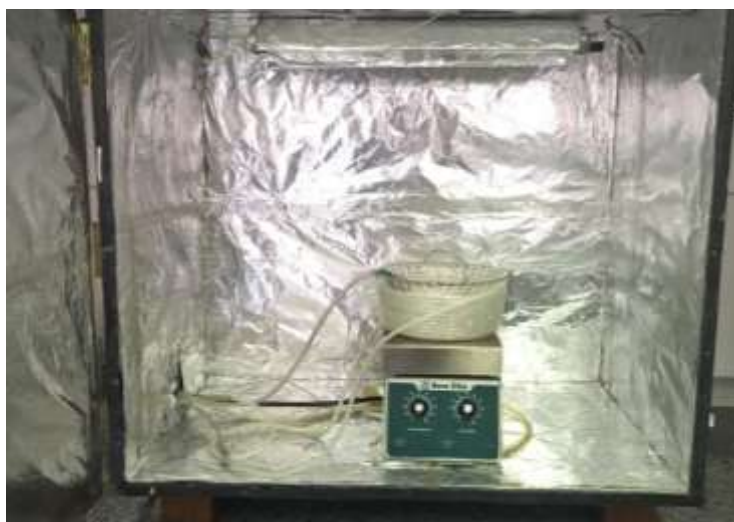
A avaliação da degradação dos agrotóxicos azoxistrobina, clorotalonil, clorpirifós, difenoconazol, endosulfan, triadimenol e λ-cialotrina em solução aquosa foi realizada pela análise qualitativa dos extratos de DLLME no cromatógrafo a gás acoplado à espectrômetro de massas descrito anteriormente (GC-MS QP2020 Shimadzu®). O método de extração foi idêntico ao utilizado para análise qualitativa do clorpirifós e as condições do espectrômetro de massas foram mantidas, com obtenção dos espectros somente no modo *full-scan* (TIC), com seleção da faixa de íons de 35 a 500 m/z. As mesmas condições cromatográficas foram estabelecidas, com alteração na rampa de temperatura da coluna, de modo a possibilitar uma melhor resolução dos picos com menor tempo de análise. Sendo assim, a programação foi estabelecida em: 150 °C (mantida por 1,5 min), com aumento de 40 °C/min até atingir a temperatura de 290 °C, permanecendo nesta temperatura por 1,5 min; seguindo de novo aumento de 40 °C/min até atingir a temperatura de 320 °C, permanecendo nesta temperatura por 1,75 min. O tempo total da corrida foi de 9 min.

A identificação dos analitos citados anteriormente foi feita por injeção de seus padrões puros em acetonitrila, com respectiva determinação do tempo de retenção de cada analito. Para quantificação e tratamento dos dados, tomou-se as áreas obtidas em cada cromatograma gerado ao longo dos experimentos realizados.

4.2.3 Degradação do clorpirifós em amostra aquosa

Amostras de água no volume de 700 mL foram fortificadas com solução do produto comercial Pyrinex[®] 480 EC, obtendo-se a concentração de 1,0 mg L⁻¹ de clorpirifós, e submetidas aos processos de degradação propostos. Os experimentos foram realizados em uma câmara de degradação (material: madeira compensada, dimensões: 60 cm de largura, 55 cm de altura e 40 cm de profundidade) (Figura 3), devidamente vedada, revestida com folha de alumínio e contendo orifício para saída de fios e mangueiras para recolhimento de amostra, borbulhamento de ozônio, retirada do excesso deste e controle de temperatura.

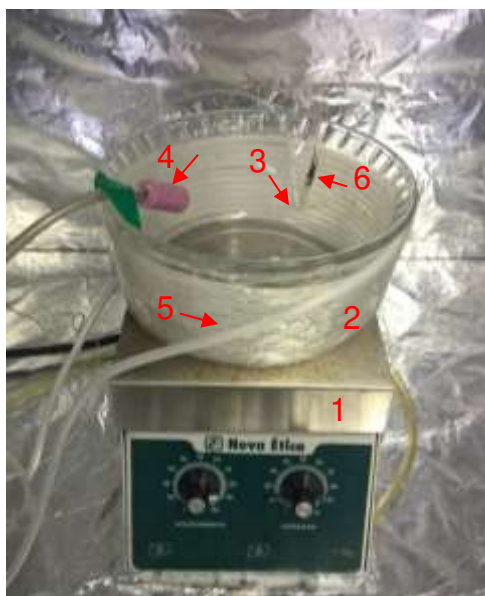
Figura 3 – Câmara de degradação devidamente equipada para realização dos experimentos de degradação por ozonização e irradiação ultravioleta (UV).



Fonte: Paiva, 2019.

Dentro da câmara foi colocada uma chapa aquecedora com agitação magnética e, sobre este, o reator contendo a amostra de água fortificada (Figura 4). Foram utilizados dois reatores, sendo um de vidro e outro de alumínio, ambos com capacidade de aproximadamente 900 mL, para se avaliar a influência do material do reator nos processos de degradação do clorpirifós estudados.

Figura 4 – Sistema de degradação composto por (1) chapa aquecedora com agitação magnética, (2) reator, (3) recolhimento de amostra, (4) borbulhamento de ozônio, (5) controle de temperatura, (6) sensor de temperatura.



Fonte: Paiva, 2019.

Durante todos os ensaios de degradação, em intervalos regulares de tempo (0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min), foram coletadas alíquotas de 10,0 mL, com auxílio de uma seringa, e transferidas para tubos de ensaio de vidro com tampa rosqueável, sendo posteriormente submetidas à Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME), descrita no item **4.2.1**. Nas alíquotas com pH acima de 7,0, foram adicionados 30 μL de solução de HNO_3 a 1,0 mol L^{-1} , para inibir a formação de emulsão durante a extração. O extrato obtido foi analisado por GC/FID. Cada alíquota foi analisada em duplicata. Como resposta dos cromatogramas obtidos após análise em GC/FID, tomou-se a área do pico referente ao clorpirifós. Em todos os experimentos descritos nos itens **4.2.3.1**, **4.2.3.2** e **4.2.3.3** a seguir, as áreas foram normalizadas utilizando-se a área do padrão de clorpirifós em acetonitrila, na concentração de 50 mg L^{-1} , obtida no mesmo dia da análise das amostras do experimento em questão.

4.2.3.1 Ozonização

Amostras de água devidamente fortificadas com o produto comercial Pyrinex® 480 EC foram borbulhadas por 30 min com ozônio, a uma concentração de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, e o fluxo mantido a $1,0 \text{ L min}^{-1}$. O ozônio foi produzido utilizando-se um gerador de ozônio Ozone&Life 3.0 RM (Figura 5) acoplado à um cilindro de oxigênio.

Figura 5 – Gerador de Ozônio Ozone&Life.



Fonte: Paiva, 2019.

A concentração de ozônio foi determinada por métodos titulométricos (APHA, 2005). Desse modo, 50,0 mL de solução de KI 2% foram borbulhados com O_3 por 30 s e transferido para um Erlenmeyer, no qual foi acrescentado 2,5 mL de solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Esta solução foi titulada com solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($f = 0,9996$) até obtenção de coloração amarelo claro, caracterizado por estar próximo ao ponto de viragem. Em seguida, adicionou-se 1,0 mL de solução de amido 1% como indicador e deu-se continuidade à titulação até desaparecimento da cor roxa (HELENO, 2013).

Foi utilizado um planejamento fatorial para se avaliar a significância dos parâmetros pH, temperatura e presença de peróxido de hidrogênio no meio reacional. Estabeleceu-se um planejamento 2^3 , com triplicata no ponto central, totalizando 11 experimentos. Os valores de pH, temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio foram definidos com base em estudos presentes na literatura. O'Donnell e colaboradores (2012) apresentam mecanismos de ação distintos para o ozônio em decorrência do pH do meio reacional: em meio ácido, há a predominância de ozônio molecular, e em meio alcalino, ocorre a formação de espécies radicalares. Estes autores também afirmam que a solubilidade do ozônio diminui com o aumento da

temperatura, podendo afetar sua ação na remoção de poluentes. Além disso, a presença de peróxido de hidrogênio no meio pode aumentar a eficiência na degradação por AOPs (ANDREOZZI *et al.*, 1999; CARRA *et al.*, 2016; KANAKARAJU, GLASS e OELGEMÖLLER, 2018).

Dessa forma, os valores de pH foram definidos em 3,0; 7,0 e 11,0, ajustados utilizando-se soluções de HNO₃ e NaOH, ambas a 1,0 mol L⁻¹. Os valores de temperatura estudados foram 15, 25 e 35 °C, empregando-se um banho ultratermostático SL 152 Solab e uma chapa aquecedora para se obter a temperatura desejada. A presença de peróxido de hidrogênio no meio foi avaliada nas seguintes concentrações: 0; 5 e 10 mmol L⁻¹ (Tabela 2).

Planejamento Fatorial – 2 ³				
C(O ₃) = 10 mg L ⁻¹ – Fluxo = 1,0 L min ⁻¹				
Experimento	Repetições	T/ °C	pH	C(H ₂ O ₂)/ mmol L ⁻¹
1	1	15	3	0
2	1	35	3	0
3	1	15	11	0
4	1	35	11	0
5	1	15	3	10
6	1	35	3	10
7	1	15	11	10
8	1	35	11	10
9(PC)	3	25	7	5

Tabela 2 – Planejamento Fatorial 2³ proposto para realização dos experimentos por ozonização constante.

Todos os experimentos realizados seguindo o planejamento apresentado foram executados tanto em reator de vidro quanto em reator de alumínio, seguindo o procedimento descrito no item **4.2.3**.

4.2.3.2 Irradiação Ultravioleta (UV)

Amostras de água devidamente fortificadas com o produto comercial Pynex® 480 EC foram submetidas à radiação ultravioleta (UV) constante por 30 min. Foi utilizada uma lâmpada germicida TUV Sylvania® de 15W com radiação emitida próxima à 254 nm. O planejamento fatorial apresentado no item **4.2.3.1** foi utilizado para se avaliar os parâmetros pH, temperatura e peróxido de hidrogênio no meio reacional (Tabela 3).

Planejamento Fatorial – 2 ³				
Radiação UV constante				
Experimento	Repetições	T/ °C	pH	C(H ₂ O ₂)/ mmol L ⁻¹
1	1	15	3	0
2	1	35	3	0
3	1	15	11	0
4	1	35	11	0
5	1	15	3	10
6	1	35	3	10
7	1	15	11	10
8	1	35	11	10
9(PC)	3	25	7	5

Tabela 3 – Planejamento Fatorial 2³ proposto para realização dos experimentos por irradiação UV constante.

Todos os experimentos realizados seguindo o planejamento apresentado anteriormente foram executados tanto em reator de vidro quanto em reator de alumínio, seguindo o procedimento descrito no item **4.2.3**.

4.2.3.3 Irradiação Ultravioleta associada a agentes oxidantes (O₃/H₂O₂)

Foi avaliada a eficiência do processo de irradiação UV associada aos agentes oxidantes O₃ e H₂O₂ na remoção do inseticida clorpirifós. Assim, amostras de água devidamente fortificadas com o produto comercial Pyrinex[®] 480 EC foram submetidas à radiação ultravioleta constante (UV) por 30 min, assim como apresentado no item **4.2.3.2**.

Foi utilizado um planejamento fatorial para se avaliar a significância dos parâmetros pH e presença de ozônio e/ou peróxido de hidrogênio no meio reacional. Estabeleceu-se um planejamento 2², com triplicata no ponto central, totalizando 7 experimentos (Tabela 4). Os valores de pH foram definidos em 3,0; 5,5 e 8,0, ajustados utilizando-se soluções de HNO₃ e NaOH, ambas a 1,0 mol L⁻¹. Para o ozônio, foram definidas as concentrações de 0; 5,0 e 10,0 mg L⁻¹. A ozonização foi realizada como descrito no item **4.2.3.1**, ajustando-se o fluxo para se obter a concentração desejada. A presença de peróxido de hidrogênio no meio foi avaliada nas seguintes concentrações: 0; 5 e 10 mmol L⁻¹.

Planejamento Fatorial – 2 ²				
Radiação UV constante				
Experimento	Repetições	pH	Oxidante	
			C(H ₂ O ₂)/ mmol L ⁻¹	C(O ₃)/ mg L ⁻¹
1	1	3	10	0
2	1	3	0	10
3	1	8	10	0
4	1	8	0	10
5 (PC)	3	5,5	5	5

Tabela 4 - Planejamento Fatorial 2² proposto para realização dos experimentos por irradiação UV/(O₃/H₂O₂).

Todos os experimentos realizados seguindo o planejamento apresentado anteriormente foram executados em reator de vidro, seguindo o procedimento descrito no item **4.2.3**.

4.2.4 Determinação da condição ótima para degradação do clorpirifós

Após o desenvolvimento do conjunto de experimentos já descritos nos itens **4.2.3.1**, **4.2.3.2** e **4.2.3.3**, a condição que apresentou a maior eficiência para degradação do inseticida clorpirifós foi empregada para avaliar a presença de produtos de degradação.

Nestas condições, foi realizado experimento de degradação de solução de Pyrinex® 480 EC a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ com 30 min de ozonização constante, com recolhimento de alíquota nos tempos 0, 15 e 30 min. Após extração, foi realizada análise por GC-MS QP2020 Shimadzu® no modo *full-scan*, a fim de se avaliar a possível presença de produtos de degradação. Também foram estudados os tempos de ozonização de 60 min (com recolhimento de alíquotas nos tempos 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60min) e 90 min (com recolhimento de alíquotas nos tempos 0, 30, 60, 70, 80 e 90 min), para avaliar a potencialização da remoção do inseticida clorpirifós. Os extratos foram analisados em modo SIM, devido ao aumento de sensibilidade ao se utilizar este modo.

Após todos estes procedimentos, foram recolhidas alíquotas de 200 mL para análise de toxicidade.

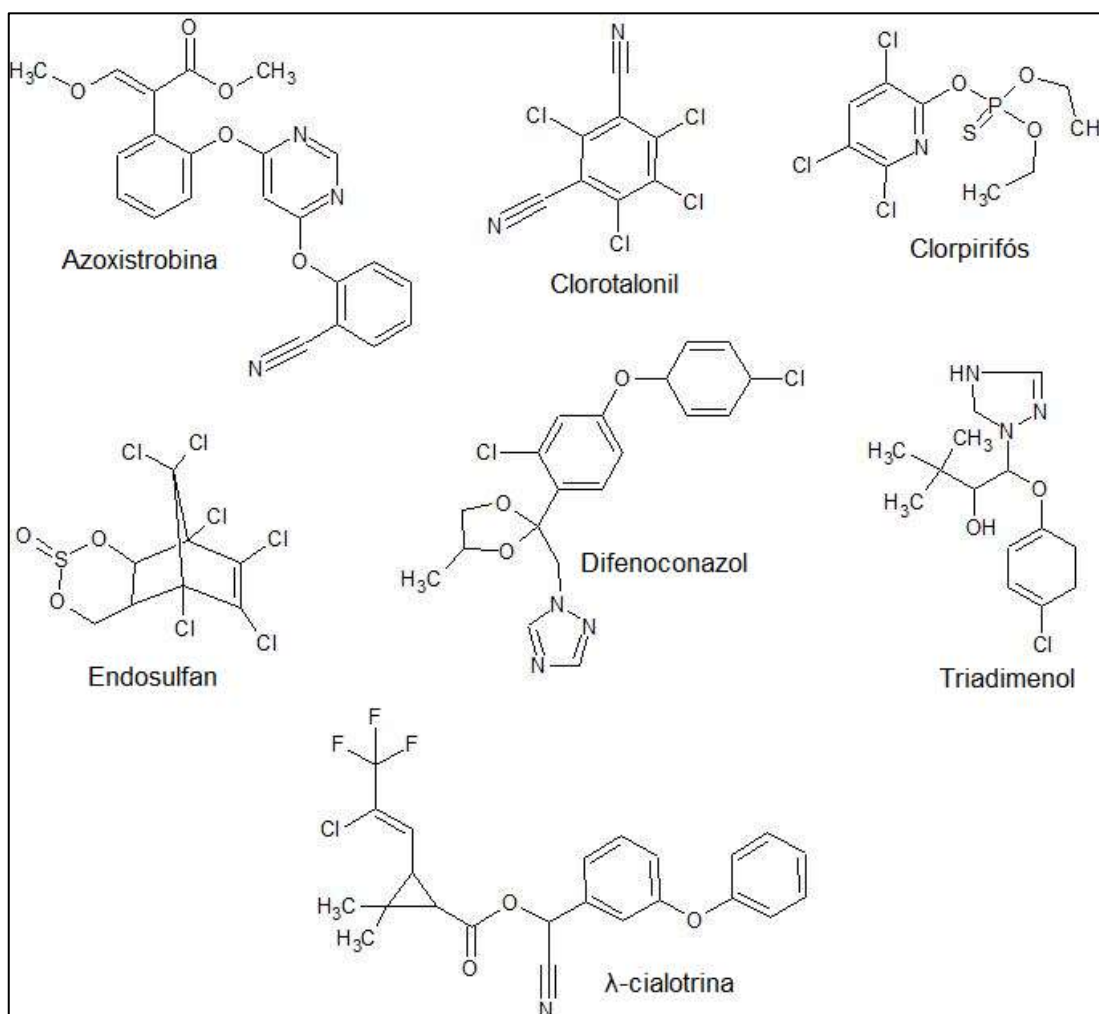
4.2.5 Degradação de “pool” de agrotóxicos

A melhor condição de degradação descrita no item **4.2.4** foi aplicada em amostras contendo uma mistura de agrotóxicos, a fim de se avaliar o potencial dessa em degradar outros compostos. Optou-se por utilizar produtos comerciais contendo os princípios ativos azoxistrobina, clorotalonil, difenoconazol, triadimenol e λ -cialotrina, uma vez que estes compostos estão presentes em diversos produtos liberados para comercialização a partir do ano de 2019 (BRASIL, 2019b; BRASIL, 2019c), o princípio ativo endosulfan, que teve sua comercialização banida

desde 2013 (CETESB, 2018), porém ainda é possível encontrar resíduos deste composto no ambiente (NAKANO, *et al.*, 2016; OLIVEIRA, *et al.*, 2016), e o clorpirifós, utilizado como composto modelo neste estudo.

Soluções padrão em acetonitrila de azoxistrobina, clorotalonil, clorpirifós, difenoconazol, endosulfan, triadimenol e λ -cialotrina (Figura 6) a 10 mg L^{-1} foram analisadas em cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas GC-MS QP2020 Shimadzu® a fim de se obter o tempo de retenção de cada um dos analitos e seus respectivos espectros de massa. Também foi realizada a análise de uma solução em acetonitrila contendo a mistura dos compostos, todos a uma concentração de 10 mg L^{-1} , a fim de se verificar a resolução dos picos e promover um ajuste da corrida cromatográfica para diminuição do tempo total de corrida.

Figura 6 - Fórmulas estruturais dos princípios ativos azoxistrobina, clorotalonil, clorpirifós, difenoconazol, endosulfan, triadimenol e λ -cialotrina.



Fonte: Paiva, 2020 (ACD/ChemSketch 2019.1.2)

Os produtos comerciais Amistar[®] WG (50% m/m de azoxistrobina), Echo[®] WG (85% m/m de clorotalonil), Endosulfan[®] AG (endosulfan a 350 g L⁻¹), Karate Zeon[®] 50 CS (λ -cialotrina a 50 g L⁻¹), Premier[®] Plus (imidacloprido a 175 g L⁻¹ e triadimenol a 250 g L⁻¹), Pyrinex[®] 480 EC (clorpirifós a 480 g L⁻¹) e Score[®] (difenoconazol a 250 g L⁻¹) foram utilizados para fortificar uma amostra aquosa a 1,0 mg L⁻¹. Após fortificação a amostra foi submetida à degradação por 90 min, com pH ajustado para 11,0; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹ no meio reacional e temperatura ambiente (~25 °C). Ao final de 30 min, 60 e 90 min foram recolhidas alíquotas de 10 mL e submetidas ao processo de extração descrito no item 4.2.1. Após extração, as amostras foram analisadas em cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas GC-MS QP2020 Shimadzu[®] no modo *full-scan*. Após 90 min, também foram recolhidas alíquotas de 200 mL para análise de toxicidade.

4.2.6 Análise de toxicidade de amostras aquosas

Foi avaliada a toxicidade de soluções aquosas contendo o inseticida clorpirifós e de amostras aquosas submetidas ao processo de degradação (em pH = 11,0; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹ no meio reacional; temperatura ambiente (25 °C)). Para tal, realizou-se testes de toxicidade aguda com *Daphnia similis*, um microcrustáceo representativo das espécies do zooplâncton, utilizado para avaliação da qualidade da água. Os testes foram realizados no Laboratório de Engenharia Sanitária (LESA) da UFV, seguindo-se a norma ABNT 12713:2016. Primeiramente, realizou-se um teste preliminar com soluções aquosas de Pyrinex[®] 480 EC nas concentrações 1,0 x 10⁻¹; 2,0 x 10⁻²; 4,0 x 10⁻³; 8,0 x 10⁻⁴ e 1,6 x 10⁻⁴ mg L⁻¹ e amostra aquosa submetida ao processo de degradação por 30 min (100%), com diluições para 50; 25; 12,5 e 6,25%. Foram utilizados 10 mL de solução teste por recipiente, com 4 repetições para cada concentração, e um controle (contendo somente água de cultivo). O pH foi verificado e ajustado (utilizando-se soluções de HCl ou NaOH, ambas a 1,0 mol L⁻¹), quando necessário, para valores entre 7,0 e 7,6, em atendimento aos requisitos exigidos pela norma. Em cada recipiente foram adicionados 5 microorganismos neonatos, totalizando 20 organismos submetidos à mesma concentração. Os recipientes testes foram cobertos e mantidos em modo estático por 48h a 22 °C. Após 48h foram contabilizados e registrados o número de organismos imóveis para posterior

determinação do LC50 (menor concentração capaz de matar metade dos organismos).

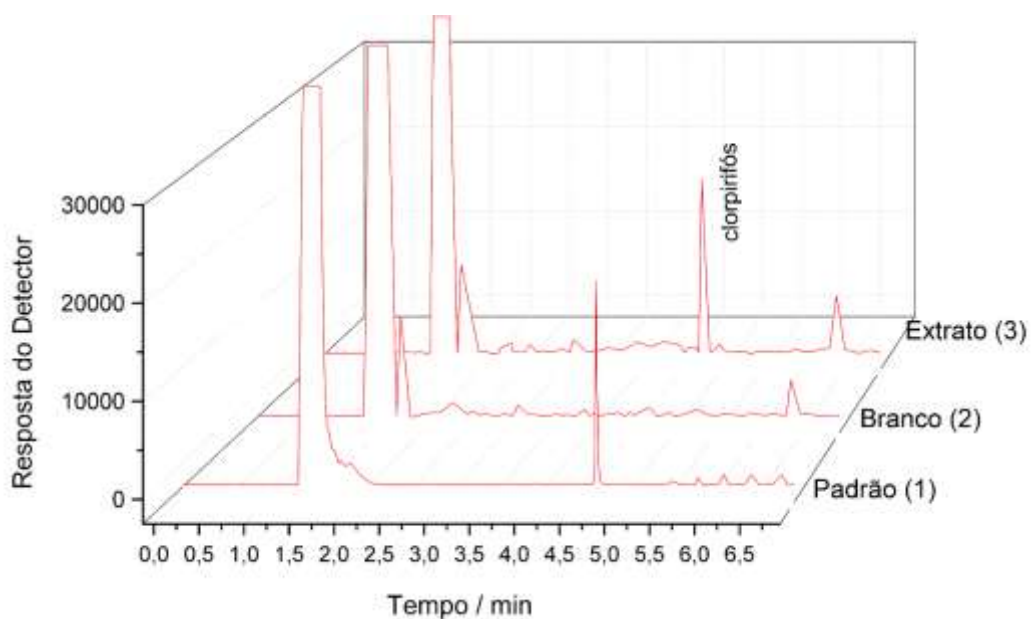
Após análise dos resultados obtidos no teste preliminar, realizou-se ensaios definitivos. Soluções aquosas de Pyrinex[®] 480 EC nas concentrações de 0,4; 0,2; 0,1; 0,05 e 0,025 $\mu\text{g L}^{-1}$, soluções aquosas de clorpirifós (padrão) nas concentrações de 0,4; 0,2; 0,1; 0,05 e 0,025 $\mu\text{g L}^{-1}$, amostra aquosa que foi submetida ao processo de degradação por 60 min (100%), com diluições para 20; 4; 0,8 e 0,16% e amostra aquosa contendo mistura de agrotóxicos submetida ao processo de degradação por 90 min (100%), com diluições para 20; 4; 0,8 e 0,16%, foram avaliadas quanto à toxicidade, assim como descrito anteriormente. Após 48 h, os organismos imóveis foram contabilizados e registrados para determinação do LC50.

5 RESULTADOS

5.1 Validação do método DLLME-GC/FID

O método de determinação de clorpirifós, DLLME-GC/FID, foi validado quanto à seletividade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão, exatidão e fator de enriquecimento. O método mostrou-se seletivo, uma vez que nenhum interferente foi observado no tempo de retenção do clorpirifós ($t_R = 4,76$ min), quando foram injetados extratos de amostras aquosas fortificadas com o produto comercial Pyrinex[®] 480 EC na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ submetidas ao processo de extração (DLLME) (Figura 7).

Figura 7 – Cromatogramas obtidos após (1) análise de padrão puro de clorpirifós em acetonitrila, na concentração de 50 mg L^{-1} ; (2) análise de extrato de amostra aquosa contendo o produto comercial Pyrinex[®] 480 EC, com concentração de clorpirifós de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$; (3) análise de extrato de amostra aquosa na ausência do analito.



O método também se mostrou preciso, com valores de coeficiente de variação (CV) abaixo de 10%, e exato, já que os valores de porcentagem de recuperação ficaram entre os limites permitidos pelos órgãos regulamentadores ($80\% \geq \text{recuperação} \leq 120\%$) (Tabela 5) (ANVISA, 2003b; INMETRO, 2010).

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CV ^a		%E ^b
	Repetitividade	Precisão Intermediária	
400	7,8	12,4	102,2
700	10,1	12,4	91,8
1000	6,4	8,4	98,4

Tabela 5 - Parâmetros de validação: precisão (CV) e exatidão (%E) do método DLLME-GC/FID para determinação de clorpirifós em água.

^a Coeficiente de variação (%) de 3 repetições independentes de três concentrações diferentes (400; 700 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$).

^b Porcentagem de recuperação do método

Análises realizadas em dias não consecutivos, feitas pelo mesmo analista, no mesmo laboratório, utilizando-se o mesmo equipamento.

Além disso, o método apresentou linearidade adequada, obtendo-se coeficiente de correlação ($r = 0,995$) acima dos valores mínimos determinados pela Anvisa (0,99) e pelo IMETRO (0,90); alto fator de enriquecimento, com capacidade de pré-concentração de aproximadamente 50 vezes, e limites de detecção (LoD) e quantificação (LoQ) satisfatórios (Tabela 6).

Parâmetros	Clorpirifós	
Equação da Curva analítica na matriz ^a	Área = 11,3 c(clorpirifós) + 300	
Fator de enriquecimento ^b	49,7	
Coeficiente de determinação (R ²)	0,990	
Coeficiente de correlação (r)	0,995	
LoD (µg L ⁻¹)	100 ^c	116 ^e
LoQ (µg L ⁻¹)	330 ^d	352 ^f

Tabela 6 - Parâmetros de validação analítica: Curva analítica (Equação e R²), LoD, LoQ e FE obtidos pelo método DLLME-GC/FID para determinação de clorpirifós em água.

^a Curva obtida através das análises de DLLME; C = concentração em mg L⁻¹ entre 0,4 mg L⁻¹ e 1,0 mg L⁻¹.

^b F.E. = Concentração do analito na fase orgânica / concentração inicial do analito na fase aquosa.

^c Limite de detecção = 3 x sinal/ruído

^d Limite de quantificação = 10 x sinal/ruído

^e Limite de detecção = 3,3 x s/S (s= estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação; e S= inclinação da curva analítica)

^f Limite de quantificação = 10 x s/S.

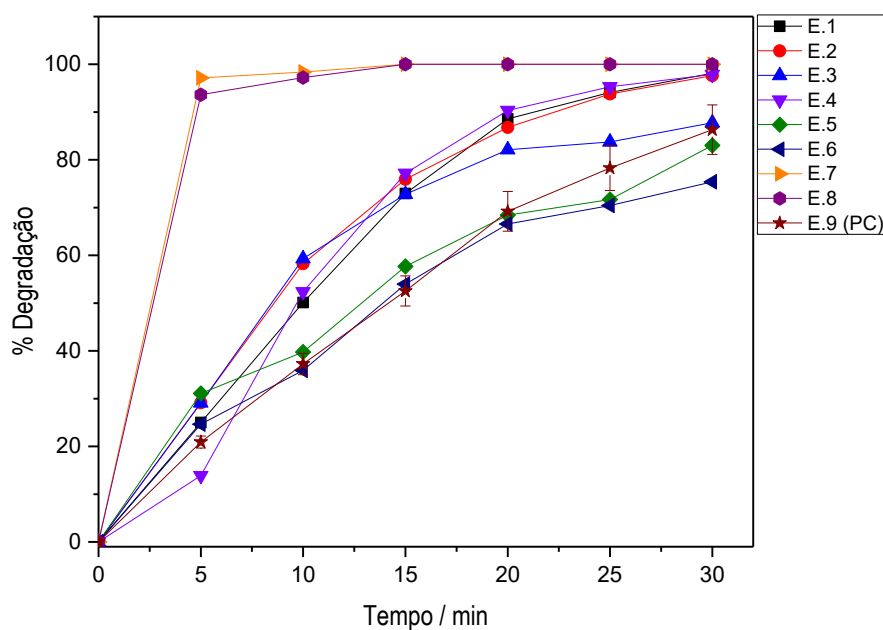
Os resultados de LoD e LoQ apresentados em ^c e ^d foram obtidos após análise de extratos de amostras com concentrações pré-definidas de clorpirifós (10, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 µg L⁻¹). Após cálculo das frações sinal/ruído em cada concentração analisada, determinou-se as concentrações cujas frações apresentavam valor ≥ 3 e valor ≥ 10 . Já em ^e e ^f os valores foram calculados a partir dos parâmetros da curva analítica, cuja equação está indicada na Tabela 6, obtendo-se valores próximos aos obtidos pelo método sinal-ruído. Uma vez que o sinal do analito e o ruído em equipamentos cromatográficos podem ser afetados pelas condições utilizadas, toma-se o método baseado em parâmetros da curva analítica como estatisticamente mais confiável (RIBANI, 2004).

5.2 Degradação do clorpirifós em amostras aquosas fortificadas com Pyrinex® 480 EC por ozonização constante

5.2.1 Degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por ozonização constante em reator de vidro

Foram realizados 11 experimentos, assim como descrito no item 4.2.3.1, a fim de se avaliar a degradação de clorpirifós, por ozonização, utilizando reator de vidro. Os resultados de degradação são apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Porcentagem de degradação de clorpirifós após processo de ozonização constante ($C(O_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$), em reator de vidro, por 30 min. Amostras aquosas foram fortificadas com o produto comercial Pyrinex® 480 EC, obtendo-se concentração inicial de clorpirifós de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.



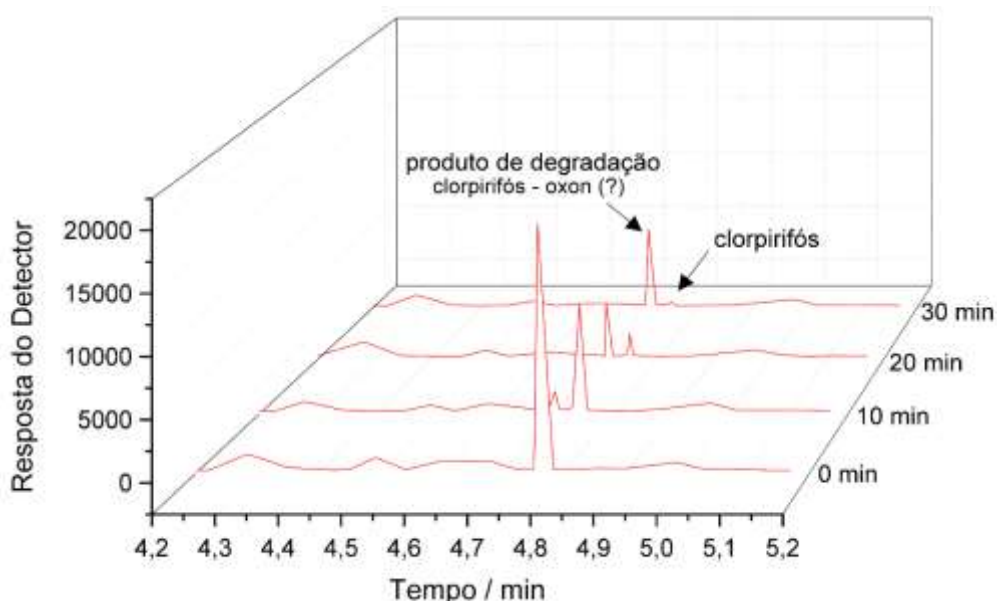
Legenda:

- E.1 = Experimento 1 (pH = 3,0; T = 15 °C; $C(H_2O_2) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.2 = Experimento 2 (pH = 3,0; T = 35 °C; $C(H_2O_2) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.3 = Experimento 3 (pH = 11,0; T = 15 °C; $C(H_2O_2) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.4 = Experimento 4 (pH = 11,0; T = 35 °C; $C(H_2O_2) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.5 = Experimento 5 (pH = 3,0; T = 15 °C; $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.6 = Experimento 6 (pH = 3,0; T = 35 °C; $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.7 = Experimento 7 (pH = 11,0; T = 15 °C; $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.8 = Experimento 8 (pH = 11,0; T = 35 °C; $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.9 = Experimento 9 (PC) (pH = 7,0; T = 25 °C; $C(H_2O_2) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$).

Após 30 min, com os experimentos realizados foram obtidas porcentagens de degradação de clorpirifós acima de 70%. Dentre as condições estudadas, destacam-se os experimentos 7 e 8, caracterizados pela presença de peróxido de hidrogênio a 10 mmol L^{-1} e pH 11,0; nos quais após 5 min de ozonização constante a porcentagem de degradação atingiu aproximadamente 100%, independente da temperatura estudada. É importante ressaltar que os valores de 100% de degradação apresentados indicam que a concentração do analito no meio se encontra abaixo do limite de detecção do método.

Foi observado em todos os experimentos realizados, salvo os Experimentos 7 e 8, o aparecimento de um pico, o qual acredita-se se tratar de produto de degradação do clorpirifós. Em estudos realizados por Victor (2017), ao se avaliar a degradação de clorpirifós por alumínio de valência zero, foi observado um produto de degradação do clorpirifós, identificado como clorpirifós-oxon. Na Figura 9 são representados os cromatogramas obtidos após análise dos extratos do Experimento 1 nos tempos 0, 10, 20 e 30 min. Analogamente ao observado e identificado por Victor (2017), estima-se que o produto de degradação em questão, observado na Figura 9, trata-se, também, do clorpirifós-oxon, embora esta possibilidade não tenha sido confirmada por comparação com o respectivo padrão.

Figura 9 - Cromatogramas obtidos após análise dos extratos do Experimento 1, realizado sob ozonização constante, nos tempos 0, 10, 20 e 30 min, evidenciando a diminuição do pico de clorpirifós e aumento do pico do produto de degradação, o qual estima-se que seja o clorpirifós - oxon.



Outros experimentos (2, 3, 4, 5, 6, 9 (PC)) apresentaram formação do produto de degradação de maneira análoga à apresentada anteriormente.

Com as respostas do planejamento fatorial, apresentado na Tabela 2, foi possível construir curvas cinéticas, as quais foram modeladas, obtendo-se constantes cinéticas k_{obs} para uma curva de cinética de pseudo primeira ordem.

É interessante lembrar que a concentração de peróxido de hidrogênio foi cerca de 400 vezes maior que a quantidade de carbono oxidado no clorpirifós (10 mmol L⁻¹ de H₂O₂ e 0,025 mmol L⁻¹ de carbono). Com essa concentração de peróxido de hidrogênio, a cinética não dependerá da concentração desse composto, mas apenas da presença ou sua ausência, se ele for importante no mecanismo de oxidação. Em outras palavras, a cinética será de ordem zero para esse composto.

$$k_{obs} = k[O_{3(aq)}][H_2O_2]^0 \quad (1)$$

Em todas as condições, a constante cinética foi maior em temperaturas mais baixas. A temperatura pode afetar a concentração de ozônio dissolvido, uma vez que a constante de Henry (K_H) diminui com o aumento da temperatura, variando de $14,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ a 15 °C a $9,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ a 35 °C (NIST, 2018).

$$K_{H(T)} = \frac{[O_{3(g)}]_{(T)}}{p(O_3)_{(T)}} \quad (2)$$

Onde o subíndice T é a temperatura absoluta em que a constante é definida. Assim, para concentração constante de ozônio na fase gasosa, esta concentração diminuirá proporcionalmente com a razão das constantes em cada temperatura.

$$\frac{K_H(T_2)}{K_H(T_1)} = \frac{[O_{3(g)}]_{(T_2)}}{[O_{3(g)}]_{(T_1)}} \quad (3)$$

Esse efeito pode ser corrigido na constante observada em temperaturas mais altas, por meio da equação representada abaixo.

$$k_{obs}^{corr}(T_2) = k_{obs}(T_1) \cdot \left(\frac{K_H(T_2)}{K_H(T_1)} \right) \quad (4)$$

Na Tabela 7 observa-se que as constantes cinéticas dos experimentos 7 e 8 foram cerca de dez vezes maiores que as dos demais experimentos, cujos valores ainda podem estar subestimados, uma vez que, nos tempos estudados, a degradação do clorpirifós já estava próxima a 100%.

Experimento	T /°C	pH	C(H ₂ O ₂)/ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} /min ⁻¹	$sd(k_{obs})^*$	k_{obs}^{corr} /min ⁻¹
1	15	3	0	0,057	0,011	0,057
2	35	3	0	0,073	0,008	0,112
3	15	11	0	0,094	0,013	0,094
4	35	11	0	0,058	0,023	0,088
5	15	3	10	0,057	0,015	0,057
6	35	3	10	0,055	0,011	0,084
7	15	11	10	0,729	0,059	0,729
8	35	11	10	0,556	0,039	0,851
9 (PC)	25	7	5	0,043	0,006	0,054

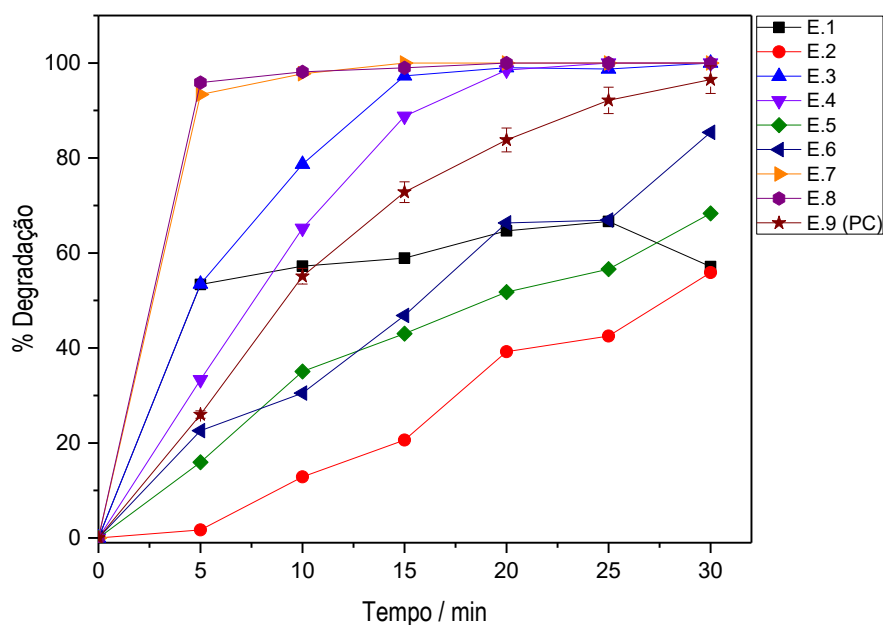
Tabela 7 - Constantes cinéticas observadas (k_{obs}) e corrigidas (k_{obs}^{corr}), obtidas para os Experimentos 1 a 9 realizados sob ozonização constante em reator de vidro.

* Estimativa desvio padrão

5.2.2 Degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por ozonização constante em reator de alumínio

Foram realizados 11 experimentos, assim como descrito no item 4.2.3.1, a fim de se avaliar a degradação de clorpirifós, por ozonização, utilizando-se reator de alumínio. Os resultados são apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Porcentagem de degradação de clorpirifós após processo de ozonização constante ($C(O_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$), em reator de alumínio, por 30 min. Amostras aquosas foram fortificadas com o produto comercial Pyrinex[®] 480 EC, obtendo-se concentração inicial de clorpirifós de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.



Legenda:

- E.1 = Experimento 1 (pH = 3,0; T = 15 °C; $C(H_2O_2) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.2 = Experimento 2 (pH = 3,0; T = 35 °C; $C(H_2O_2) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.3 = Experimento 3 (pH = 11,0; T = 15 °C; $C(H_2O_2) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.4 = Experimento 4 (pH = 11,0; T = 35 °C; $C(H_2O_2) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.5 = Experimento 5 (pH = 3,0; T = 15 °C; $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.6 = Experimento 6 (pH = 3,0; T = 35 °C; $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.7 = Experimento 7 (pH = 11,0; T = 15 °C; $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.8 = Experimento 8 (pH = 11,0; T = 35 °C; $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$).
- E.9 = Experimento 9 (PC) (pH = 7,0; T = 25 °C; $C(H_2O_2) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$).

Após 30 min, observou-se, com os experimentos realizados, que foram obtidas porcentagens de degradação de clorpirifós acima de 50 %. Dentre as condições estudadas, novamente destacam-se os experimentos 7 e 8 ($C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e pH 11,0); nos quais após 5 min de ozonização constante a porcentagem de degradação atingiu aproximadamente 100%, independente da temperatura estudada.

Não foi observado nos cromatogramas nenhum pico de possível produto de degradação dentre todos os experimentos realizados.

As constantes cinéticas foram obtidas e corrigidas para a concentração de ozônio de maneira similar ao item anterior (Tabela 8). De uma maneira geral, as constantes obtidas foram mais elevadas do que as do reator de vidro, sugerindo, portanto, a ação da superfície do reator sobre a degradação, ou seja, ação redutora do alumínio sobre a degradação do clorpirifós.

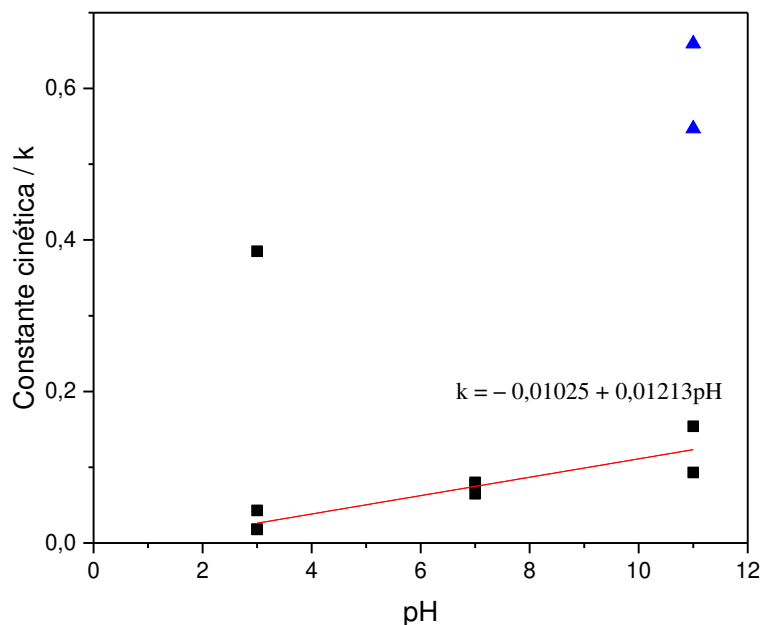
Experimento	T/ °C	pH	C(H ₂ O ₂)/ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} /min ⁻¹	$sd(k_{obs})^*$	k_{obs}^{corr} /min ⁻¹
1	15	3	0	0,385	0,104	0,385
2	35	3	0	0,018	-	0,028
3	15	11	0	0,154	0,013	0,154
4	35	11	0	0,093	0,017	0,142
5	15	3	10	0,043	0,012	0,043
6	35	3	10	0,018	0,016	0,028
7	15	11	10	0,547	0,029	0,547
8	35	11	10	0,659	0,047	1,009
9 (PC)	25	7	5	0,074	0,008	0,093

Tabela 8 - Constantes cinéticas observadas (k_{obs}) e corrigidas (k_{obs}^{corr}), obtidas para os Experimentos 1 a 9 realizados sob ozonização constante em reator de alumínio.

* Estimativa desvio padrão

Pode-se observar uma relação linear entre as constantes cinéticas e o pH do meio, salvo em E.1, E.7 e E.8, os quais apresentaram altos valores de k_{obs}^{corr} (Figura 11).

Figura 11 - Relação entre as constantes cinéticas e o pH do meio para a degradação de clorpirifós sob ozonização constante em reator de alumínio.



Esta tendência sugere que a superfície, de óxido de alumínio (alumina) ou de alumínio metálico, está envolvida no processo cinético. A formação de cargas sobre a superfície da alumina, com a conseqüente formação de uma dupla camada, poderia estar associada a esse processo, considerando o pH de carga nula da alumina próximo de 9,5, com a saturação das superfícies com carga positiva em pH 3,0, menos saturada em pH 7,0 e aniônica em pH 11 (STUMM e MORGAN, 1996). É difícil, entretanto, identificar a espécie química que poderia se utilizar dessa condição para favorecer a cinética de degradação.

Por outro lado, a dissolução da camada de óxido de alumínio poderia ocorrer, devido à formação dos hidroxocomplexos aniônicos, como o $Al(OH)_4^-$, em solução, expondo a superfície do alumínio no meio. Fontes (2017) estudou a degradação de parationa metálica, um inseticida organofosforado, assim como o clorpirifós, na ausência de ozônio, mas com superfícies ativadas (camada de alumina removida previamente com ataque ácido). Em pH 1,5 foram obtidas constantes cinéticas de pseudo primeira ordem com valores ao redor 0,045 e, em pH 12,0, valores em torno de 0,11, que são da mesma ordem de grandeza das constantes obtidas nesse trabalho.

Dessa maneira, podem estar ocorrendo duas reações em paralelo que levam à degradação do composto. Essa hipótese explica também os valores de constante cinética sistematicamente mais elevados para o uso do reator de alumínio.

5.2.3 Avaliação da eficiência dos reatores de vidro e alumínio na degradação de clorpirifós por ozonização constante

Após realização dos experimentos em reator de vidro e alumínio, como descrito no item 4.2.3.1, foi possível comparar os resultados de porcentagem final de degradação obtidos (Tabela 9), assim como avaliar uma possível influência dos reatores utilizados no processo em estudo.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9 (PC)
R. Vidro (%)	98,1	97,6	87,8	97,9	83,0	75,4	100,0	100,0	86,3 ± 4,2
R. Alumínio (%)	57,1	55,9	100,0	100,0	68,3	85,4	100,0	100,0	96,8 ± 1,8

Tabela 9 - Porcentagem final de degradação de clorpirifós (após 30 min de ozonização constante) dos experimentos propostos no item 4.2.3.1 em ambos reatores (vidro e alumínio).

Legenda:

- E.1 = Experimento 1 (pH = 3,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
- E.2 = Experimento 2 (pH = 3,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
- E.3 = Experimento 3 (pH = 11,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
- E.4 = Experimento 4 (pH = 11,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
- E.5 = Experimento 5 (pH = 3,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
- E.6 = Experimento 6 (pH = 3,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
- E.7 = Experimento 7 (pH = 11,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
- E.8 = Experimento 8 (pH = 11,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
- E.9 = Experimento 9 (PC) (pH = 7,0; T = 25 °C; C(H₂O₂) = 5 mmol L⁻¹).

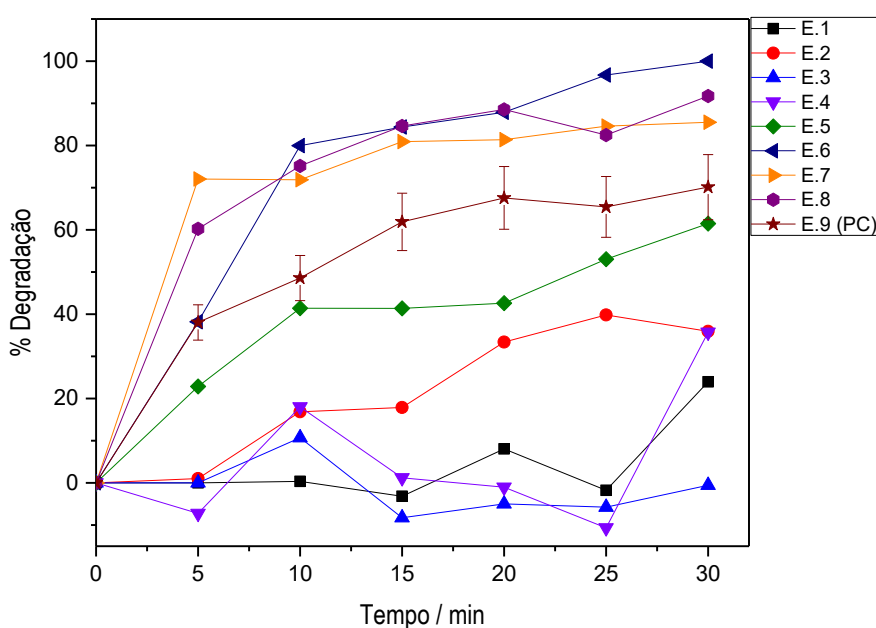
Os resultados apresentados na Tabela 9 indicam que, independente das condições estabelecidas para realização dos experimentos (valor de pH, temperatura e presença de peróxido de hidrogênio no meio), em reator de alumínio obteve-se maior porcentagem de degradação após 30 min de ozonização constante, exceto nos experimentos 1, 2 e 5. Desse modo, evidencia-se a capacidade do reator de alumínio de influenciar positivamente na degradação de clorpirifós, sendo pouco dependente das condições estabelecidas para o meio reacional.

5.3 Degradação do clorpirifós em amostras aquosas fortificadas com Pyrinex® 480 EC por irradiação UV constante

5.3.1 Degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por irradiação UV constante em reator de vidro

Foram realizados 11 experimentos, assim como descrito no item 4.2.3.2, a fim de se avaliar a degradação de clorpirifós, por irradiação UV, utilizando reator de vidro (Figura 12).

Figura 12 - Porcentagem de degradação de clorpirifós após processo de irradiação UV constante ($\lambda = 254 \text{ nm}$), em reator de vidro, por 30 min. Amostras aquosas foram fortificadas com o produto comercial Pyrinex® 480 EC, obtendo-se concentração inicial de clorpirifós de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.



Legenda:

- E.1 = Experimento 1 (pH = 3,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
- E.2 = Experimento 2 (pH = 3,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
- E.3 = Experimento 3 (pH = 11,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
- E.4 = Experimento 4 (pH = 11,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
- E.5 = Experimento 5 (pH = 3,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
- E.6 = Experimento 6 (pH = 3,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
- E.7 = Experimento 7 (pH = 11,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
- E.8 = Experimento 8 (pH = 11,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
- E.9 = Experimento 9 (PC) (pH = 7,0; T = 25 °C; C(H₂O₂) = 5 mmol L⁻¹).

Os experimentos realizados em presença de peróxido de hidrogênio a 10 mmol L^{-1} se destacam por obter maior porcentagem de degradação ao final de 30 min de irradiação UV constante, especificamente, os experimentos 7 e 8, realizados em pH 11,0, e o experimento 6, realizado em pH 3,0. Além disso, estes experimentos levaram à maior porcentagem de degradação do clorpirifós em menor tempo (Experimento 7: acima de 70% de degradação após 5 min; Experimentos 6 e 8: entre 70 e 80% de degradação após 10 min). A porcentagem final de degradação, dentre os experimentos realizados, mostrou-se muito variada, indicando uma maior dependência das condições do meio reacional para que se obtenha alta porcentagem de degradação.

Não foi observado nos cromatogramas nenhum pico de possível produto de degradação dentre todos os experimentos realizados.

As constantes cinéticas foram obtidas de maneira similar ao apresentado nos itens 5.2.1 e 5.2.2 (Tabela 10).

Experimento	T/ °C	pH	C(H ₂ O ₂)/ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} /min ⁻¹	$sd(k_{obs})^*$
1	15	3	0	-	-
2	35	3	0	0,022	0,034
3	15	11	0	-	-
4	35	11	0	-	-
5	15	3	10	0,086	0,033
6	35	3	10	0,121	0,024
7	15	11	10	0,382	0,089
8	35	11	10	0,219	0,028
9 (PC)	25	7	5	0,140	0,029

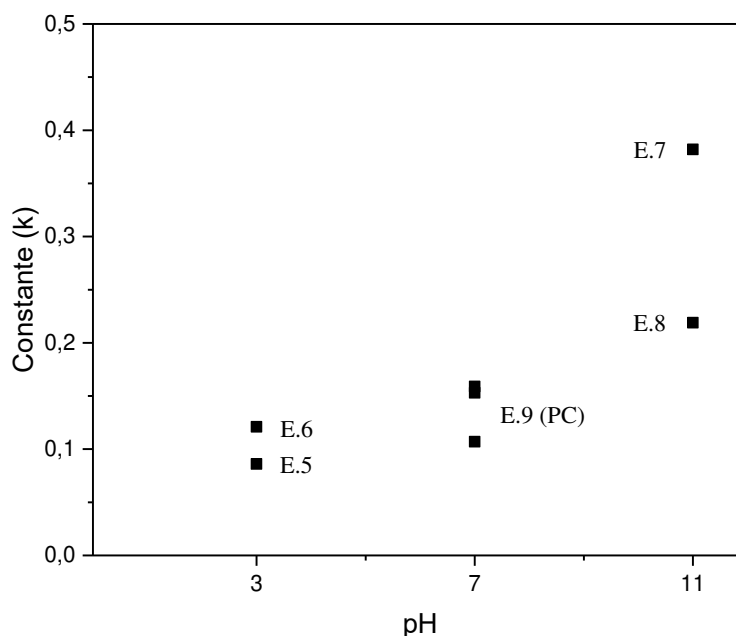
Tabela 10 - Constantes cinéticas observadas (k_{obs}) obtidas para os Experimentos 1 a 9 realizados sob irradiação UV constante em reator de vidro.

* Estimativa desvio padrão

Nota-se que o modelo de pseudo primeira ordem não foi capaz de se ajustar adequadamente aos experimentos realizados em ausência de peróxido de hidrogênio (Experimentos 1, 3 e 4). A oscilação dos dados e a baixa porcentagem de degradação do clorpirifós nestes experimentos durante os 30 min de irradiação constante (Figura 12) justificam a falta de ajuste do modelo proposto.

Por outro lado, a presença de peróxido de hidrogênio no meio se mostrou fundamental para favorecer a degradação do inseticida. Neste caso, observa-se a tendência do aumento da constante cinética com aumento do pH do meio (Figura 13). Em meio alcalino, os ânions HO_2^- , gerados a partir da ionização de H_2O_2 , podem absorver mais facilmente a radiação UV e produzir radicais livres no meio (OTURAN e AARON, 2014). Por outro lado, Bhattacharjee e Shah (1998) afirmam que melhores resultados são obtidos entre pH 3 e 5, uma vez que em meio alcalino pode ocorrer a auto decomposição de H_2O_2 , diminuindo a eficiência do processo de degradação. Assim, ambos os processos, ionização e decomposição de H_2O_2 , podem ocorrer em meio alcalino, levando à uma degradação mais rápida, inicialmente, devido à formação de radicais, mas com diminuição e/ou estabilização da degradação ao longo do processo. Estes fatores justificariam os valores das constantes cinéticas observados na Figura 13.

Figura 13 - Relação entre as constantes cinéticas e o pH do meio para a degradação de clorpirifós sob irradiação UV constante em presença de H_2O_2 , realizados em reator de vidro.



Legenda:

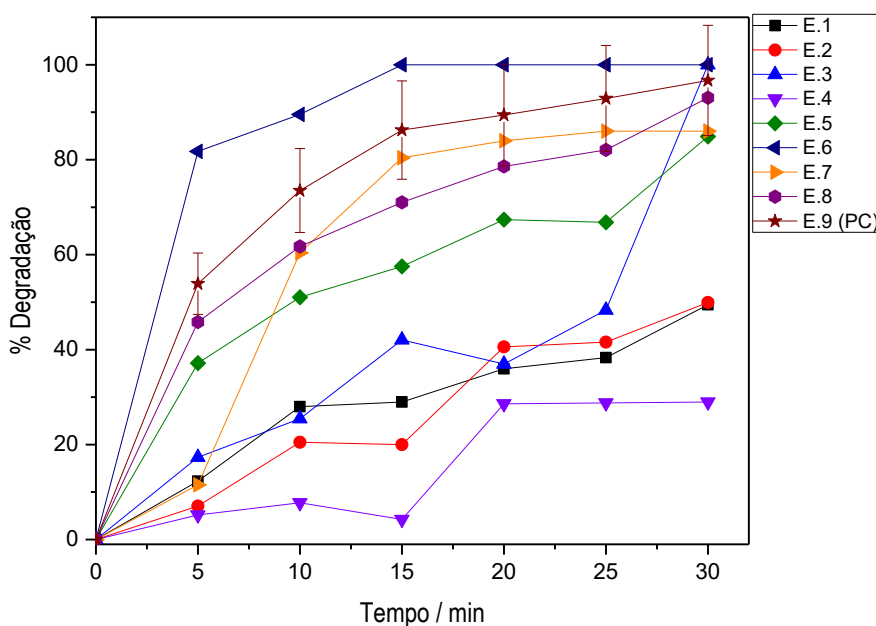
- E.5 = Experimento 5 (pH = 3,0; T = 15 °C; C(H_2O_2) = 10 mmol L⁻¹).
- E.6 = Experimento 6 (pH = 3,0; T = 35 °C; C(H_2O_2) = 10 mmol L⁻¹).
- E.7 = Experimento 7 (pH = 11,0; T = 15 °C; C(H_2O_2) = 10 mmol L⁻¹).
- E.8 = Experimento 8 (pH = 11,0; T = 35 °C; C(H_2O_2) = 10 mmol L⁻¹).
- E.9 = Experimento 9 (PC) (pH = 7,0; T = 25 °C; C(H_2O_2) = 5 mmol L⁻¹).

Ainda que altos valores de pH tenham favorecido cineticamente o processo de degradação, a literatura aponta a obtenção de altas porcentagens de degradação de poluentes orgânicos por processos UV/ H_2O_2 quando baixos valores de pH do meio reacional são empregados, assim como observado neste trabalho (E.6 na Figura 12). Martins e colaboradores (2014) apresentam resultados semelhantes aos estudos aqui apresentados, quanto avaliaram a degradação dos herbicidas diuron e hexazinona por UV/ H_2O_2 . Estes autores obtiveram até 81% de degradação dos herbicidas em pH ~ 11,0 e presença de H_2O_2 a 7,0 mmol, porém, o melhor resultado foi obtido quando diminuíram o pH do meio reacional (96,4% de degradação em pH = 2,8).

5.3.2 Degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por irradiação UV constante em reator de alumínio

Foram realizados 11 experimentos, assim como descrito no item 4.2.3.2, a fim de se avaliar a degradação de clorpirifós, utilizando-se reator de alumínio. As porcentagens de degradação são apresentadas na Figura 14 e as constantes cinéticas obtidas na Tabela 11.

Figura 14 - Porcentagem de degradação de clorpirifós após processo de irradiação UV constante ($\lambda = 254 \text{ nm}$), em reator de alumínio, por 30 min. Amostras aquosas foram fortificadas com o produto comercial Pyrinex® 480 EC, obtendo-se concentração inicial de clorpirifós de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.



Legenda:

- E.1 = Experimento 1 (pH = 3,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
- E.2 = Experimento 2 (pH = 3,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
- E.3 = Experimento 3 (pH = 11,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
- E.4 = Experimento 4 (pH = 11,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
- E.5 = Experimento 5 (pH = 3,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
- E.6 = Experimento 6 (pH = 3,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
- E.7 = Experimento 7 (pH = 11,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
- E.8 = Experimento 8 (pH = 11,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
- E.9 = Experimento 9 (PC) (pH = 7,0; T = 25 °C; C(H₂O₂) = 5 mmol L⁻¹).

Assim como observado em reator de vidro, a melhor condição de degradação em reator de alumínio foi obtida em pH = 3,0, a 35 °C e concentração de 10 mmol L⁻¹

de peróxido de hidrogênio no meio, sendo observado cerca de 80% de degradação após 5 min (E. 6).

Deve-se destacar ainda que o Experimento 9 (E. 9: pH = 7,0; T = 25 °C; C(H₂O₂) = 5 mmol L⁻¹), representa o ponto central do planejamento fatorial utilizado, realizado em triplicata. A oscilação dos dados deste conjunto de experimentos refletiu diretamente na barra de erros apresentada na Figura 14 e nas constantes cinéticas obtidas (Tabela 11). Uma vez que tais experimentos tenham sido realizados em dias distintos, e que não se realizou nenhum pré-tratamento no reator de alumínio, uma maior ou menor exposição da superfície do reator pode justificar a variação na degradação de clorpirifós observada nestes experimentos.

As constantes cinéticas foram obtidas de maneira similar ao apresentado no estudo anterior para o reator de vidro (Tabela 11).

Experimento	T /°C	pH	C(H ₂ O ₂)/ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} /min ⁻¹	$sd(k_{obs})^*$
1	15	3	0	0,047	0,023
2	35	3	0	0,031	0,004
3	15	11	0	0,069	0,038
4	35	11	0	-	-
5	15	3	10	0,092	0,029
6	35	3	10	0,324	0,037
7	15	11	10	0,085	0,039
8	35	1	10	0,118	0,021
9 (PC)	25	7	5	0,116	0,084

Tabela 11 - Constantes cinéticas observadas (k_{obs}) obtidas para os Experimentos 1 a 9 realizados sob irradiação UV constante em reator de alumínio.

* Estimativa desvio padrão

Observa-se que somente o valor da constante cinética obtida para o Experimento 6 foi mais elevada em relação ao valor obtido para este experimento realizado em reator de vidro. Para os demais experimentos, o processo realizado em reator de alumínio não promoveu nenhuma modificação cinética significativa.

A remoção de compostos orgânicos por alumínio de valência zero (Al(vz)) já foi avaliada por outros pesquisadores. Pode-se destacar o estudo realizado por Cheng e colaboradores (2015) para a remoção de fenol, em presença de H₂O₂ a 4 mmol L⁻¹, variando-se o pH do meio reacional. Em 1,5 ≤ pH ≤ 2,5 e em pH = 4,5 nenhuma remoção foi obtida após 30 min de processo. Entretanto, em 3,0 ≤ pH ≤ 4,0, após 30 min, foi obtido de 51 a 80% de remoção, caracterizando a melhor faixa de pH para remoção do composto estudado, assim como observado neste trabalho, em que melhores resultados de degradação e cinética foram obtidos em pH 3,0. Os autores também afirmaram que em valores muito baixos de pH (pH < 3,0) há a preferência de formação de H₂O₂ a partir do alumínio zero valente (Al(zv)) (CHENG *et al.*, 2015 – Equação 5), o que diminui a eficiência do processo de degradação.



Vale ressaltar que não foi observado nos cromatogramas nenhum pico de possível produto de degradação dentre todos os experimentos realizados.

5.3.3 Avaliação da eficiência dos reatores de vidro e alumínio na degradação de clorpirifós por irradiação UV constante

Após realização dos experimentos em reator de vidro e alumínio, como descrito no item **4.2.3.2**, foi possível comparar os resultados de porcentagem final de degradação obtidos, assim como uma possível influência dos reatores utilizados no processo em estudo (Tabela 12).

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9 (PC)
R. Vidro (%)	24,0	36,0	-0,5	35,7	61,5	100,0	85,5	91,7	70,1 ± 11,1
R. Alumínio (%)	49,4	49,9	100,0	29,0	84,9	100,0	86,0	93,0	96,7 ± 5,7

Tabela 12 - Porcentagem final de degradação de clorpirifós (após 30 min de irradiação UV constante) dos experimentos propostos no item 4.2.3.1 em ambos reatores (vidro e alumínio).

Legenda:

- E.1 = Experimento 1 (pH = 3,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
 E.2 = Experimento 2 (pH = 3,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
 E.3 = Experimento 3 (pH = 11,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
 E.4 = Experimento 4 (pH = 11,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 0 mmol L⁻¹).
 E.5 = Experimento 5 (pH = 3,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
 E.6 = Experimento 6 (pH = 3,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
 E.7 = Experimento 7 (pH = 11,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
 E.8 = Experimento 8 (pH = 11,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹).
 E.9 = Experimento 9 (PC) (pH = 7,0; T = 25 °C; C(H₂O₂) = 5 mmol L⁻¹).

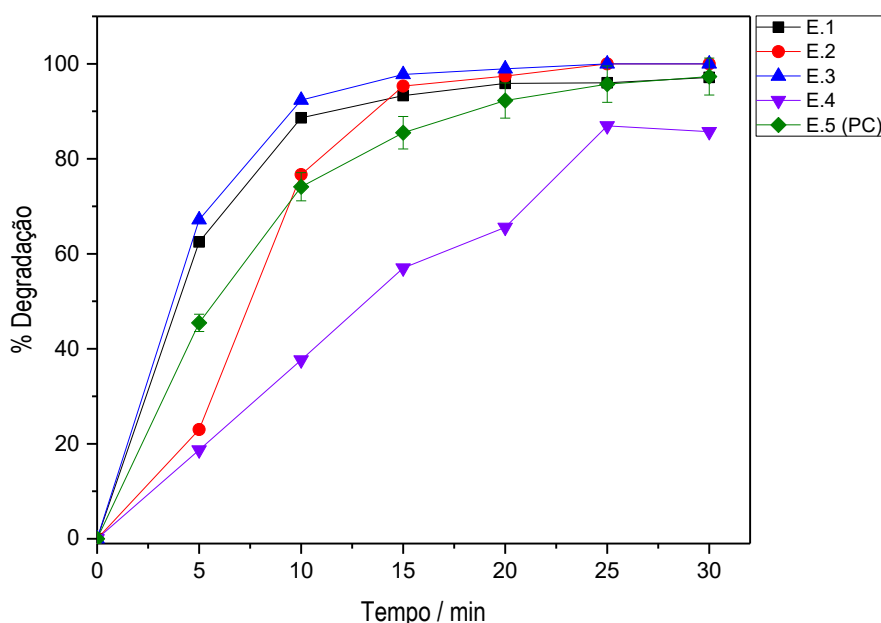
Os resultados apresentados na Tabela 12 confirmam os resultados apresentados anteriormente, indicando que obteve-se maior porcentagem de degradação em reator de alumínio após 30 min de irradiação UV constante, independente das condições de estudo estabelecidas (pH, temperatura e presença de peróxido de hidrogênio), exceto para o Experimento 4 (única condição em que a porcentagem de degradação final foi maior em reator de vidro). Dessa forma, evidencia-se o fato de que o reator de alumínio é capaz de influenciar positivamente a degradação do inseticida clorpirifós. Entretanto, para diminuir os erros experimentais observados neste estudo, o alumínio deve ser submetido a um tratamento que garanta as mesmas condições da superfície do reator no início de cada experimento.

5.4 Degradação do clorpirifós em amostras aquosas fortificadas com Pyrinex[®] 480 EC por irradiação UV constante associada a agentes oxidantes (O₃/H₂O₂)

Amostras aquosas devidamente fortificadas com o produto comercial Pyrinex[®] 480 EC (concentração inicial de clorpirifós: 1,0 mg L⁻¹) foram submetidas ao processo de degradação por irradiação ultravioleta (UV) constante associada a agentes oxidantes no meio reacional, assim como descrito no item 4.2.3.3. O procedimento foi

realizado somente em reator de vidro, a fim de se avaliar o efeito do pH e dos oxidantes na degradação do inseticida, sem a interferência do alumínio, observada nos experimentos de ozonização e irradiação UV constantes em reator de alumínio. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Porcentagem de degradação de clorpirifós após processo de irradiação UV constante associada a agentes oxidantes (O_3/H_2O_2), em reator de vidro, por 30 min. Amostras aquosas foram fortificadas com o produto comercial Pyrinex® 480 EC, obtendo-se concentração inicial de clorpirifós de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

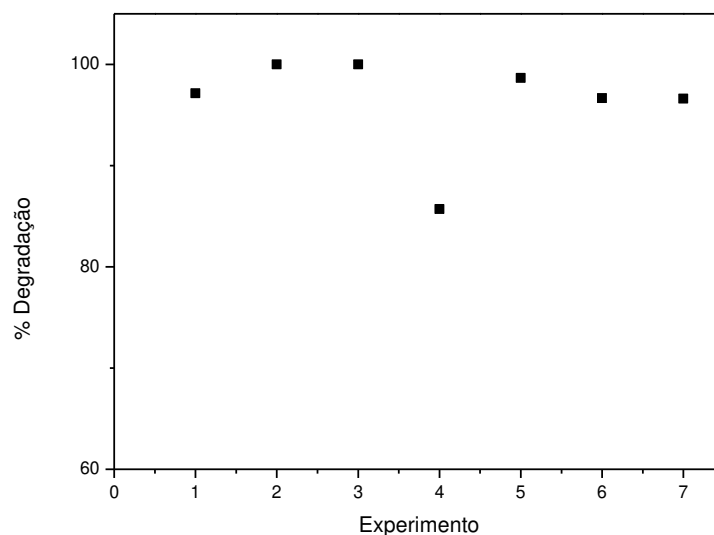


Legenda:

- E.1 = Experimento 1 ($\text{pH} = 3,0$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(\text{O}_3) = 0 \text{ mg L}^{-1}$).
- E.2 = Experimento 2 ($\text{pH} = 3,0$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(\text{O}_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$).
- E.3 = Experimento 3 ($\text{pH} = 8,0$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(\text{O}_3) = 0 \text{ mg L}^{-1}$).
- E.4 = Experimento 4 ($\text{pH} = 8,0$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(\text{O}_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$).
- E.5 = Experimento 5 (PC) ($\text{pH} = 5,5$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(\text{O}_3) = 5 \text{ mg L}^{-1}$).

Foram obtidas porcentagens de degradação do clorpirifós, após 30 min, acima de 90% para todos os experimentos realizados, exceto para o Experimento 4, após 30 min. Os Experimentos 1 e 3 destacam-se por apresentarem comportamento semelhante ao longo do tempo, alcançando taxa de degradação de aproximadamente 90% após 10 min de irradiação. A porcentagem final de degradação é evidenciada na Figura 16.

Figura 16 - Porcentagem final de degradação de clorpirifós (após 30 min) por processo de irradiação UV constante associada a agentes oxidantes (O_3/H_2O_2), em reator de vidro.

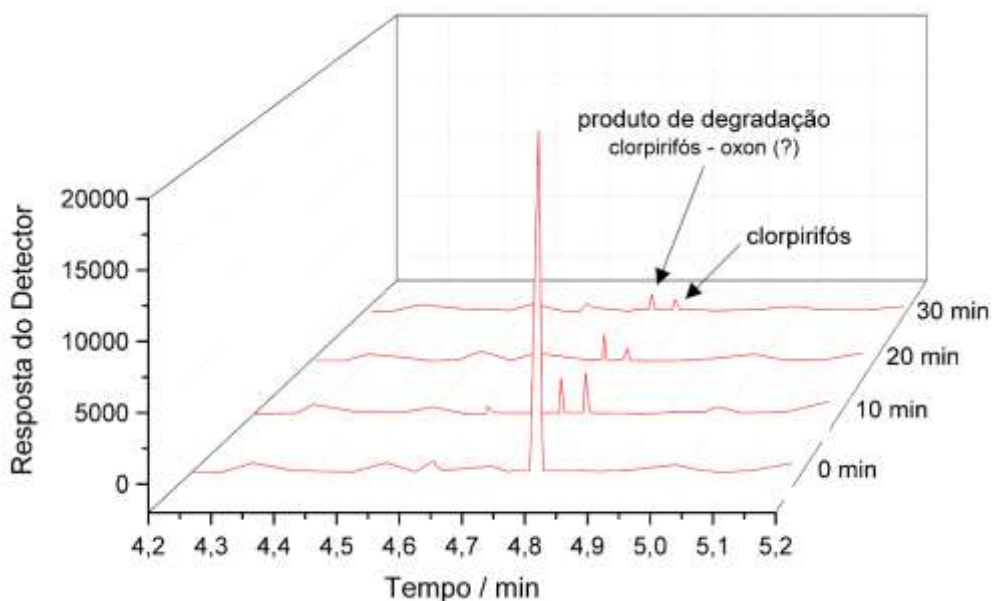


Legenda:

- E.1 = Experimento 1 (pH = 3,0; $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(O_3) = 0 \text{ mg L}^{-1}$).
- E.2 = Experimento 2 (pH = 3,0; $C(H_2O_2) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(O_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$).
- E.3 = Experimento 3 (pH = 8,0; $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(O_3) = 0 \text{ mg L}^{-1}$).
- E.4 = Experimento 4 (pH = 8,0; $C(H_2O_2) = 0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(O_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$).
- E.5 = Experimento 5 (PC) (pH = 5,5; $C(H_2O_2) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(O_3) = 5 \text{ mg L}^{-1}$).

Foi observado, em todos os experimentos realizados, o aparecimento de um pico de produto de degradação do clorpirifós nos cromatogramas. O comportamento observado se deu de maneira análoga ao apresentado no item 5.2.1 e na Figura 17. Estima-se, novamente, que o produto de degradação em questão seja o clorpirifós - oxon.

Figura 17 - Cromatogramas obtidos após análise dos extratos do Experimento 1, realizado sob irradiação UV constante associada a agentes oxidantes, nos tempos 0, 10, 20 e 30 min, evidenciando a diminuição do pico de clorpirifós e aumento do pico do produto de degradação, o qual estima-se que seja o clorpirifós-oxon.



Os demais experimentos apresentaram nos cromatogramas picos do produto de degradação de maneira análoga ao representado na Figura 17.

As constantes cinéticas foram obtidas e corrigidas, quando necessário, para a concentração de ozônio de maneira similar ao apresentado nos itens anteriores (Tabela 13).

Experimento	pH	C(H ₂ O ₂)/ mmol L ⁻¹	C(O ₃)/ mg L ⁻¹	k_{obs} /min ⁻¹	$sd(k_{obs})^*$	k_{obs}^{corr} /min ⁻¹
1	3	10	0	0,216	0,010	0,216
2	3	0	10	0,101	0,036	0,127
3	8	10	0	0,229	0,009	0,229
4	8	0	10	0,032	0,014	0,041
5 (PC)	5,5	5	5	0,131	0,031	0,164

Tabela 13 - Constantes cinéticas observadas (k_{obs}) e corrigidas (k_{obs}^{corr}), obtidas para os Experimentos 1 a 5 realizados sob irradiação UV constante, associada a agentes oxidantes, em reator de vidro.

* Estimativa desvio padrão

Beltrán (1997) avaliou que a presença de substâncias com alta capacidade oxidante e/ou de geração de radicais, como O_3 e H_2O_2 , associado à incidência de radiação UV, promovem a degradação e/ou remoção de substâncias orgânicas. Para tal, Beltrán propôs duas equações fundamentais para o início do processo: a reação entre ozônio e hidroperóxido (HO_2^-), proveniente da ionização do peróxido de hidrogênio, e a fotólise direta do ozônio (Equação 6 e Equação 7).



Uma vez iniciado, o processo pode levar à formação de reações radicalares competitivas entre si, diminuindo a eficiência na degradação de poluentes orgânicos.

Lester e colaboradores (2011) observaram que a associação dos processos UV/ O_3 / H_2O_2 resultou no aumento da remoção do fármaco ciclofosfamida de solução aquosa, porém não apresentou diferença significativa na remoção do fármaco ciprofloxacina de solução aquosa, quando comparado ao processo UV/ O_3 . Trapido e colaboradores (1997) concluíram que dentre os processos de ozonização constante, UV/ O_3 e UV/ H_2O_2 , a ozonização em valores elevados de pH se mostrou o mais eficiente na remoção de clorofenóis em meio aquoso.

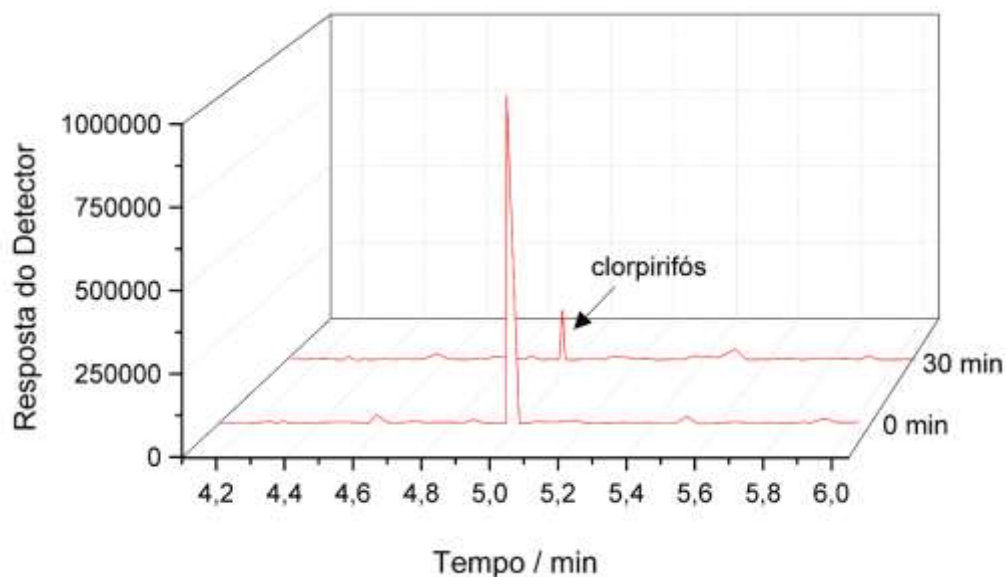
De maneira similar, neste trabalho se obteve acima de 80% de degradação do clorpirifós sob irradiação UV constante associada à presença de oxidante, com destaque para os experimentos realizados em presença de H_2O_2 a 10 mmol L^{-1} . As constantes cinéticas obtidas sob esta condição enfatizam a maior velocidade de degradação deste processo ($k_{obs}^{corr} = 0,216$ (pH = 3,0) e $0,229$ (pH = 8,0)). Contudo, o processo de ozonização constante em pH elevado e presença de H_2O_2 a 10 mmol L^{-1} , apresentada nos itens **5.2.1** e **5.2.2**, proporcionou maior remoção, de maneira mais rápida, do inseticida (k_{obs}^{corr} entre 0,547 e 1,009).

5.5 Determinação da condição ótima de degradação do clorpirifós

As análises dos experimentos realizados sob ozonização constante (como apresentado no item 5.2), sob irradiação UV constante (como apresentado no item 5.3) e sob irradiação UV constante associado à presença de oxidante (como apresentado no item 5.4) permitiram definir que a melhor condição para degradação do inseticida clorpirifós consiste em ozonização constante, com concentração de ozônio de 10 mg L^{-1} , ajuste do pH do meio reacional para 11,0, presença de peróxido de hidrogênio a 10 mmol L^{-1} e temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Para evitar a baixa precisão observada nos resultados, devido à influência da liberação de Al^0 na degradação do inseticida clorpirifós, quando o reator de alumínio foi utilizado, recomenda-se o uso do reator de vidro para degradar resíduos de clorpirifós em amostras aquosas.

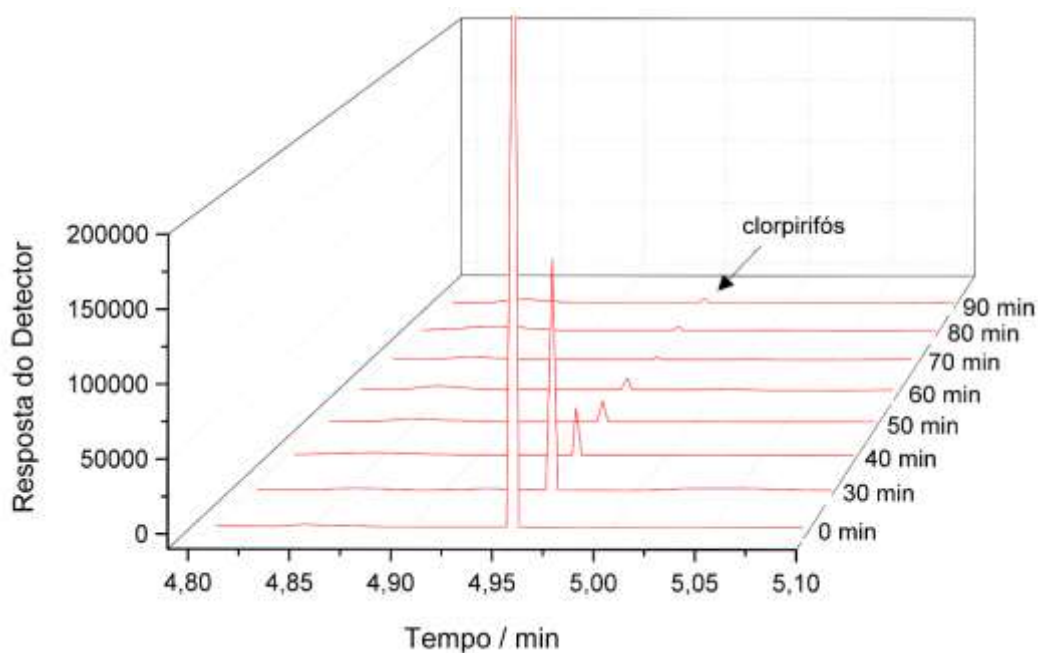
Assim, empregou-se o procedimento de ozonização constante por 30 min, sob as condições descritas acima, para degradação de amostras aquosas contendo o produto comercial Pyrinex[®] 480 EC, com concentração inicial de clorpirifós de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, seguido de análise dos extratos por GC-MS no modo *full-scan*. Uma vez que este equipamento apresenta maior sensibilidade frente ao GC/FID, os cromatogramas obtidos via GC-MS indicaram a presença de clorpirifós após os 30 min de ozonização, porém, não evidenciaram a presença de produtos de degradação (Figura 18).

Figura 18 – Cromatograma obtido após análise (GC-MS Modo *full-scan*) de extratos contendo clorpirifós em tempo zero e após 30 min de ozonização constante em pH 11,0 e concentração de 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂ no meio. Foi evidenciada a região próxima ao pico do clorpirifós, de modo a facilitar a visualização.



Buscando-se o aprimoramento da técnica, foi avaliada a degradação por 60 e 90 min de ozonização constante, mantendo-se os demais parâmetros. Os extratos foram analisados em GC-MS no Modo SIM, visto que neste modo tem-se ganho de sensibilidade. Na Figura 19 são apresentados os cromatogramas obtidos após análise dos extratos referentes aos tempos 0, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 min.

Figura 19 – Cromatogramas obtidos após análise de extratos da degradação de clorpirifós por 60 (a) e 90 min (b), sob condição ótima estabelecida.



Observa-se maior redução do pico do clorpirifós entre 30 e 60 min, porém, sem alterações expressivas entre 60 e 90 min de degradação. A fim de se estimar a concentração de clorpirifós entre 30 e 90 min de degradação nas condições estabelecidas, elaborou-se uma curva analítica do produto comercial Pyrinex® 480 EC, nas concentrações de 5, 20, 40, 80, 200, 600 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os extratos foram analisados em GC-MS no Modo SIM. Obteve-se coeficiente de determinação $R^2 = 0,9901$ e a seguinte equação da reta: $\text{Área} = 140,5691 \times C(\text{clorpirifós}) - 2045,955$. Empregando-se a equação da reta da curva obtida, foi determinada a concentração de clorpirifós para cada tempo estudado. Os valores são apresentados na Tabela 14.

Tempo / min	Concentração / $\mu\text{g L}^{-1}$	Tempo / min	Concentração / $\mu\text{g L}^{-1}$
0	1045,59 \pm 71,51	60	21,20 \pm 0,95
30	114,01 \pm 3,05	70 - 90	12,23 \pm 1,98

Tabela 14 - Concentração de clorpirifós em $\mu\text{g L}^{-1}$ após 30, 60, 70, 80 e 90 min de degradação, calculadas utilizando-se curva analítica preparada a partir de soluções de Pyrinex® 480 EC submetidas ao processo de extração por DLLME e analisadas em GC - MS Modo SIM.

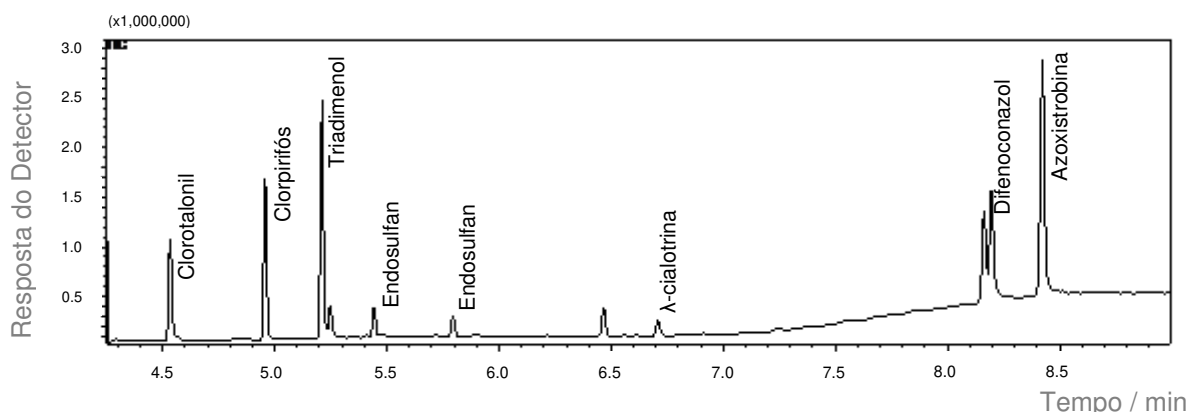
A concentração de clorpirifós após 30 min de degradação sob condição ótima estabelecida é próxima ao valor do limite de detecção obtido para a técnica de DLLME e análise por GC/FID. Assim, uma vez que o analito não pode ser quantificado neste equipamento após processo semelhante de degradação aplicado, considerou-se como sendo 100% de degradação.

Após 70 min decorridos do experimento, observou-se uma concentração média de 12,23 \pm 1,98 $\mu\text{g L}^{-1}$ de clorpirifós no meio (Tabela 14), indicando uma tendência à estabilização do processo de degradação após este período.

5.6 Degradação de “pool” de agrotóxicos

A otimização da análise em GC-MS Modo *full-scan* de uma solução em acetonitrila contendo a mistura dos compostos clorotalonil, clorpirifós, triadimenol, endosulfan, λ -cialotrina, difenoconazol e azoxistrobina, a 10 mg L^{-1} permitiu avaliar e aprimorar a resolução dos picos e promover um ajuste da corrida cromatográfica para diminuição do tempo total de análise para 9 min (Figura 20).

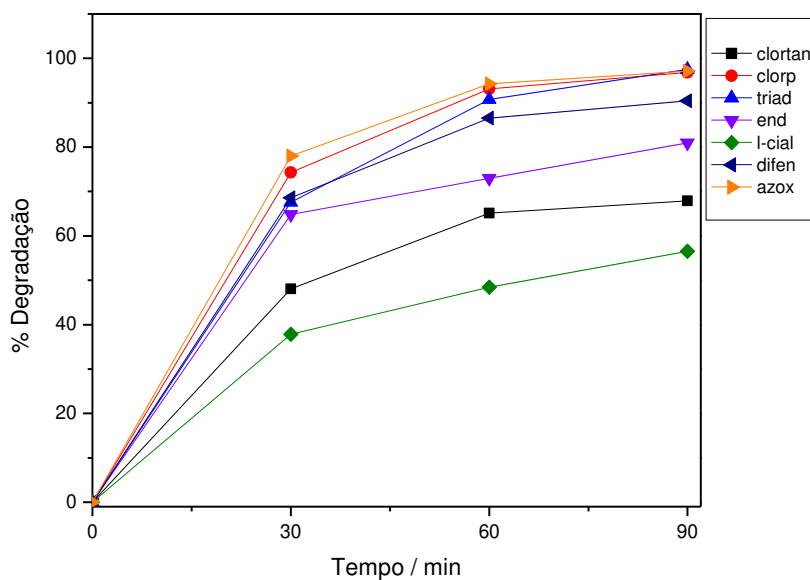
Figura 20 - Cromatograma obtido após análise de uma mistura dos padrões clorotalonil, clorpirifós, triadimenol, endosulfan, λ -cialotrina, difenoconazol e azoxistrobina, todos os analitos com concentração de 10 mg L^{-1} .



Amostra contendo mistura dos produtos comerciais Amistar® WG (50% m/m de azoxistrobina), Echo® WG (85% m/m de clorotalonil), Endosulfan® AG (endosulfan a 350 g L^{-1}), Karate Zeon® 50 CS (λ -cialotrina a 50 g L^{-1}), Premier® Plus (imidacloprido a 175 g L^{-1} e triadimenol a 250 g L^{-1}), Pyrinex® 480 EC (clorpirifós a 480 g L^{-1}) e Score® (difenoconazol a 250 g L^{-1}), com concentração inicial dos analitos de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, foi submetida à degradação por 90 min, sob processo de ozonização constante, com pH ajustado para 11,0; H_2O_2 a 10 mmol L^{-1} no meio reacional e temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$). O procedimento foi realizado em reator de vidro.

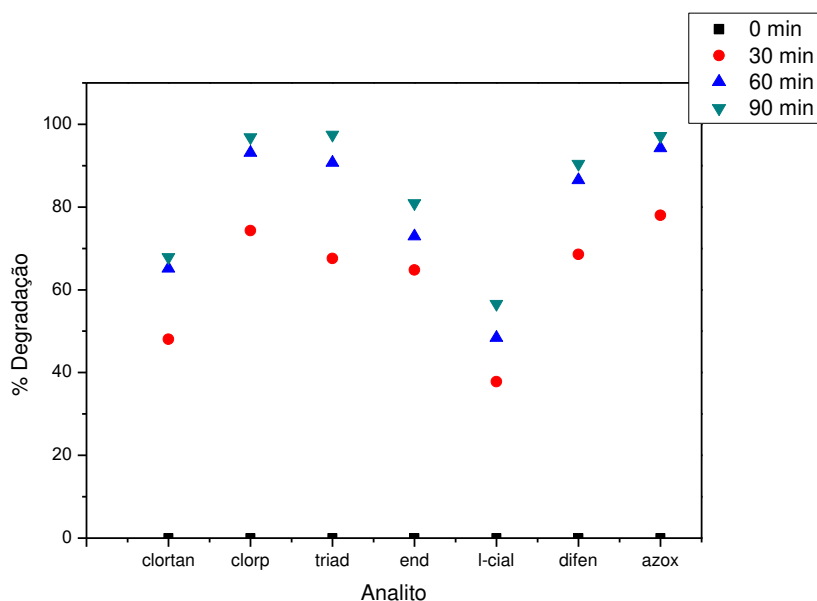
Dentre os princípios ativos presentes nos produtos comerciais utilizados, não foi identificado o pico do imidacloprido na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Mesmo presente na solução, este composto não interferiu na análise dos demais analitos presentes no meio. Na Figura 21 são apresentadas as porcentagens de degradação dos analitos estudados após 30, 60 e 90 min de degradação.

Figura 21 – Representação em gráfico de linha da porcentagem de degradação dos analitos clorotalonil (clortan), clorpirifós (clorp), triadimenol (triad), endosulfan (end), λ -cialotrina (l-cial), difenoconazol (difen) e azoxistrobina (azox) após processo de ozonização constante ($C(O_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$), em reator de vidro, por 90 min.



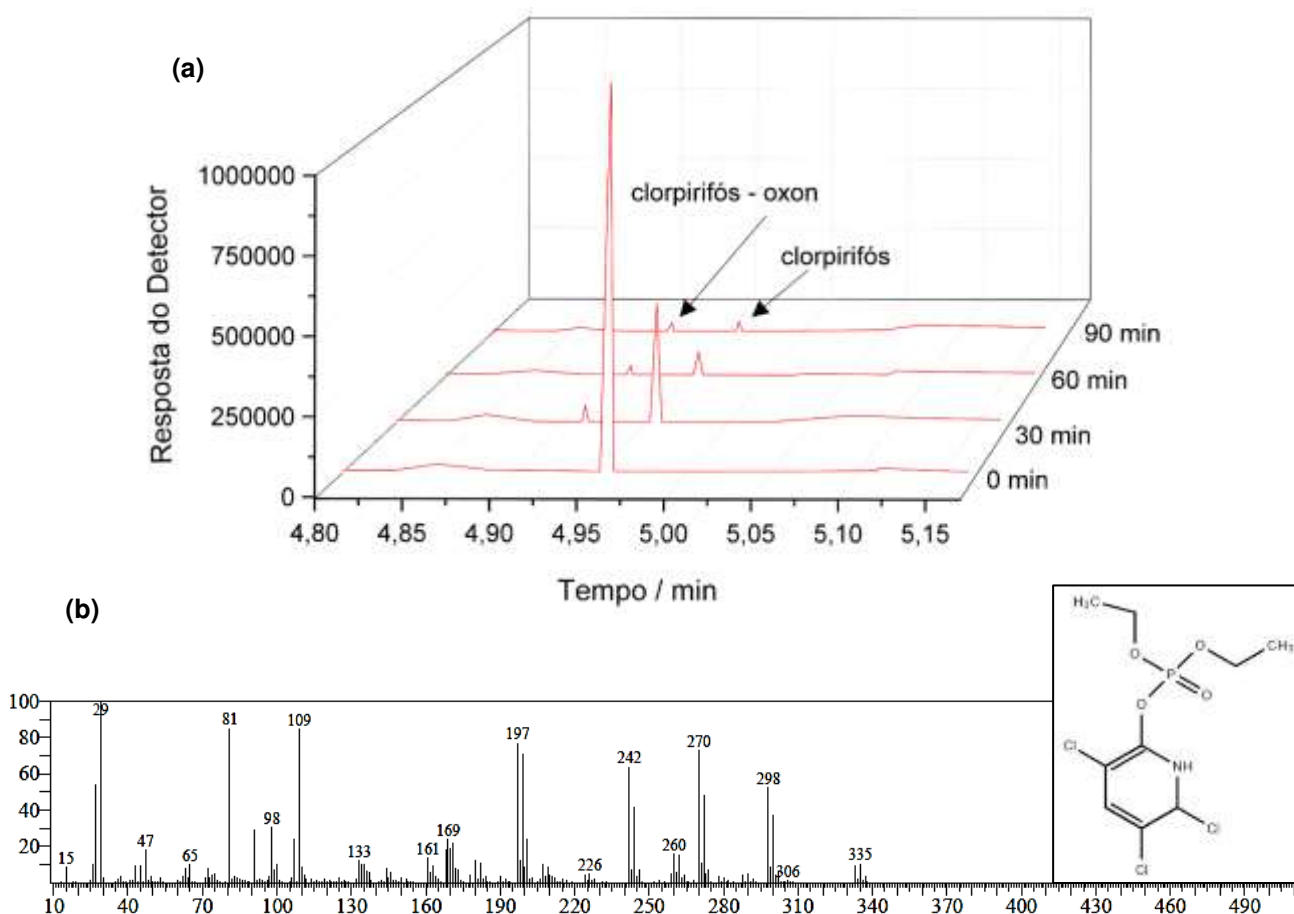
Pode-se observar que os 30 minutos iniciais do processo de degradação foram responsáveis pela maior remoção dos analitos. De 30 a 60 min a degradação foi menos acentuada, e, de 60 a 90 min não houve mudança significativa. O comportamento dos agrotóxicos com relação ao processo de degradação pode ser melhor visualizado na Figura 22.

Figura 22 – Representação em pontos da porcentagem de degradação dos analitos clorotalonil (clortan), clorpirifós (clorp), triadimenol (triad), endosulfan (end), λ -cialotrina (l-cial), difenoconazol (difen) e azoxistrobina (azox) após processo de ozonização constante ($C(O_3) = 10 \text{ mg L}^{-1}$), em reator de vidro, por 90 min.



Os extratos foram analisados em Modo *full-scan*, para permitir a identificação de produtos de degradação por similaridade do espectro de massas obtido, valendo da biblioteca de dados NIST14 disponível no equipamento. Observou-se a formação de somente um produto de degradação, o clorpirifós-oxon, sendo este o produto de degradação do inseticida clorpirifós. O pico referente a este composto diminui ao longo do tempo de degradação (Figura 23).

Figura 23 – (a) Cromatogramas gerados após análise de extratos provenientes da degradação de mistura de agrotóxicos por 90 min, sob condição ótima estabelecida. Foram analisadas alíquotas nos tempos 0, 30, 60 e 90 min; (b) Espectro de massas e estrutura da molécula de clorpirifós-oxon obtidos após identificação por meio da biblioteca NIST14.



5.7 Avaliação da toxicidade das amostras aquosas

Soluções aquosas de Pynex[®] 480 EC nas concentrações de 0,1; 0,02; $4,0 \times 10^{-3}$; $8,0 \times 10^{-4}$ e $1,6 \times 10^{-4}$ mg L⁻¹ e amostra aquosa submetida ao processo de degradação por 30 min (100%), com diluições para 50; 25; 12,5 e 6,25% foram utilizadas para realização de testes preliminares de toxicidade. Nas soluções de Pynex[®] 480 EC foi observado a presença de 5 organismos vivos somente na concentração de $1,6 \times 10^{-4}$ mg L⁻¹. Já no teste realizado com a amostra aquosa submetida ao processo de degradação, nenhum organismo sobreviveu em quaisquer das diluições testadas.

Em sequência, realizou-se testes com soluções aquosas de Pyrinex[®] 480 EC nas concentrações de 0,4; 0,2; 0,1; 0,05 e 0,025 $\mu\text{g L}^{-1}$ e soluções aquosas clorpirifós (padrão puro) nas mesmas concentrações, a fim de se comparar a toxicidade entre o analito puro e o produto comercial, o qual contém além do princípio ativo, outros ingredientes em sua formulação. Os resultados dos testes estão apresentados na Tabela 15.

Pyrinex [®] 480 EC ^a		Clorpirifós (padrão puro) ^b	
Concentração	Organismos	Concentração	Organismos
/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Vivos	/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Vivos
Θ (controle)	20	Θ (controle)	20
0,025	16	0,025	20
0,05	13	0,05	19
0,1	10	0,1	17
0,2	9	0,2	15
0,4	0	0,4	0

Tabela 15 - Resultados obtidos para as análises de toxicidade de (a) solução de Pyrinex[®] 480 EC e (b) solução padrão de clorpirifós. Ambos resultados estão expressos em termos de organismos vivos para cada concentração testada.

A partir dos resultados obtidos após a realização do teste, determinou-se a concentração do produto comercial e do clorpirifós puro que seriam letais para 50% dos organismos, denominado LC50. Este valor, de LC50, foi determinado por dois métodos: o método de Spearman-Kärber e o método de Interpolação Linear. Os resultados fornecidos por cada método estão indicados na Tabela 16.

Amostra	Método de Spearman-Kärber		Método de Interpolação Linear	
	LC50 / $\mu\text{g L}^{-1}$	Intervalo de confiança	LC50 / $\mu\text{g L}^{-1}$	Intervalo de confiança
Clorpirifós	0,22	0,17 a 0,25	0,26	0,23 a 0,28
Pyrinex® 480 EC	0,12	0,09 a 0,17	0,20	0,02 a 0,24

Tabela 16 - LC50 obtidas para o produto comercial Pyrinex® 480 EC e para o padrão de clorpirifós pelo Método de Spearman-Kärber e pelo Método de Interpolação Linear, a partir de testes de toxicidade (Tabela 15).

Os resultados obtidos por ambos métodos indicam um valor de LC50 menor para o produto comercial em relação ao princípio ativo puro. Uma vez que o produto comercial apresenta em sua composição outros ingredientes além do princípio ativo, sua maior toxicidade pode estar relacionada aos demais componentes da formulação. O fabricante somente especifica a presença de xilol, responsável por 50% da composição do produto Pyrinex® 480 EC.

Também foram realizados testes com amostra aquosa fortificada com Pyrinex® 480 EC submetida ao processo de degradação, em condição ótima estabelecida, por 60 min (100%), com diluições para 20; 4; 0,8 e 0,16% e amostra aquosa contendo mistura de agrotóxicos submetida ao processo de degradação, em condição ótima estabelecida, por 90 min nas mesmas diluições citadas anteriormente. Os resultados dos testes estão apresentados na Tabela 17.

Amostra Pyrinex® 480 EC ^a			Amostra Mix de Agrotóxicos ^b	
Diluição / %	Concentração Estimada / $\mu\text{g L}^{-1}$	Organismos Vivos	Diluição / %	Organismos Vivos
Θ (controle)	0	20	Θ (controle)	20
0,16	0,03	14	0,16	16
0,8	0,2	17	0,8	11
4	0,8	0	4	0
20	4,2	0	20	0
100	21,2	0	100	0

Tabela 17 - Resultados obtidos para as análises de toxicidade de amostras submetidas ao processo de degradação com ozonização constante por 60 min, em temperatura ambiente (25 °C); pH = 11,0, C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹ no meio reacional. (a) amostra fortificada com Pyrinex® 480 EC e (b) amostra contendo mistura de agrotóxicos. Ambos resultados estão expressos em termos de organismos vivos para cada diluição testada.

A partir dos resultados obtidos após a realização do teste, determinou-se o LC50 de cada amostra. Novamente foram utilizados dois métodos: o método de Spearman-Kärber e o método de Interpolação Linear. Os resultados fornecidos por cada método estão indicados na Tabela 18.

Amostra	Método de Spearman-Kärber		Método de Interpolação Linear	
	LC50 / %	Intervalo de confiança	LC50 / %	Intervalo de confiança
Pyrinex® 480 EC ^a	1,57	1,33 a 1,86	1,76	1,48 a 2,14
Mix de agrotóxicos ^b	0,81	0,46 a 1,41	0,98	0,56 a 1,23

Tabela 18 - LC50 obtidas para amostras submetidas ao processo de degradação com ozonização constante por 60 min, em temperatura ambiente (25 °C); pH = 11,0, C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹ no meio reacional (^a amostra fortificada com Pyrinex® 480 EC e ^b amostra contendo mistura de agrotóxicos), pelo Método de Spearman-Kärber e pelo Método de Interpolação Linear, a partir de testes de toxicidade (Tabela 17).

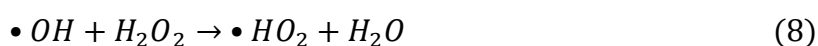
Observa-se que o valor de LC50 obtido para amostra de Pyrinex® 480 EC pós processo de degradação está entre 1,57 e 1,76%. Considerando-se a concentração estimada em $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada diluição expressa em porcentagem, tem-se uma concentração entre 0,33 e 0,37 $\mu\text{g L}^{-1}$, valores de LC50 próximos aos obtidos para a solução de Pyrinex® 480 EC apresentados na Tabela 16. Ainda que o processo de degradação testado não tenha sido capaz de remover completamente o inseticida clorpirifós ou reduzi-lo à uma concentração que não causasse a mortalidade de 100% dos organismos testados quando adicionados à amostra sem diluição, o teste de toxicidade auxilia na confirmação da baixa concentração de clorpirifós presente no meio ao final do processo de degradação.

Em relação à amostra contendo mistura de agrotóxicos após processo de degradação por 90 min, observa-se um valor de LC50 entre 0,81 e 0,98%, inferior à amostra de Pyrinex® 480 EC após degradação por 60 min. Uma vez que esta amostra contém 7 princípios ativos, além dos demais ingredientes presentes em cada produto comercial, é presumível que sua toxicidade e, conseqüentemente, o LC50, seja inferior ao de uma amostra contendo somente um produto comercial.

6 DISCUSSÃO

6.1 Degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por ozonização constante

O processo de ozonização constante se mostrou eficiente na remoção do inseticida clorpirifós em solução aquosa, principalmente em meio alcalino (pH 11) e na presença de H₂O₂ (10 mmol L⁻¹). A temperatura, por outro lado, não foi uma variável que apresentou efeito significativo na degradação do clorpirifós. Neste trabalho, nos experimentos denominados E. 7 (pH = 11,0; T = 15 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹) e E. 8 (pH = 11,0; T = 35 °C; C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹), a porcentagem de degradação atingiu aproximadamente 100%, após 5 min de ozonização constante. A ação do ozônio na remoção e/ou degradação de compostos orgânicos é dependente das condições do meio reacional. Em 1987, Glaze, Kang e Chapin já ressaltavam o efeito do pH no processo de ozonização. Eles observaram que o comportamento do ozônio em meio aquoso em maiores valores de pH era diferente daqueles em que os experimentos eram realizados em meio aquoso com baixos valores de pH. Acreditava-se que este comportamento se devia à formação de radicais hidroxila no meio. Este mecanismo foi comprovado por meio da publicação do Modelo HSB (STAEHELIN e HOIGNÉ, 1982) e do Modelo TFG (TOMIYASU, FUKUTOMI e GORDON, 1985). Analisando os resultados apresentados nos experimentos de degradação, observa-se que em altos valores de pH de fato a degradação por ozonização promoveu maior redução da presença do inseticida clorpirifós no meio. Além disso, a presença de H₂O₂ a 10 mmol L⁻¹ no meio reacional promoveu a formação de espécies radicalares. No modelo HSB, modificado proposto por Bín e colaboradores (2013), a formação de radicais a partir de H₂O₂ ocorre de acordo com as reações propostas por Christensen e colaboradores (1982) (Equação 8), Chelkowska e colaboradores (1992) (Equação 9 e Equação 10), Staehelin e Hoigné (1982) (Equação 9) e, de maneira simplificada, Teixeira e Jardim (2004) expõe a formação de radicais •OH no processo O₃/H₂O₂ (Equação 11).





Considerando o alto valor de pH (pH = 11,0) e a presença de H₂O₂ (10 mmol L⁻¹) no meio reacional, variáveis que favorecem a formação de radicais e que apresentam alto poder oxidativo, acredita-se que a alta remoção do inseticida clorpirifós tenha ocorrido por processo radicalar.

O terceiro fator testado para degradação foi a temperatura. A temperatura afeta a solubilidade do ozônio, sendo este muito solúvel em temperaturas baixas e pouco solúvel em temperaturas altas (O'DONNELL *et al.*, 2012). Entretanto, a temperatura não se mostrou significativa no processo de degradação do clorpirifós. A análise dos gráficos de pareto gerados a partir das constantes cinéticas obtidas para cada experimento do planejamento fatorial (Apêndice A) corroboram esta afirmação. Em nenhum dos dois processos de ozonização estudados (utilizando-se reator de vidro e reator de alumínio) a temperatura foi um fator significativo, ou a associação da temperatura com algum outro parâmetro do meio. Optar por realizar os experimentos à temperatura ambiente leva em consideração a não significância do fator em si, a praticidade na realização dos experimentos, juntamente com menor gasto de energia.

O comportamento do ozônio no meio, para as melhores condições especificadas, não sofreu influência do tipo de reator utilizado, de maneira que os Experimentos 7 e 8, em ambos reatores, se destacaram por apresentar alta porcentagem de degradação, ainda que com poucos minutos de experimento, atingindo aproximadamente 100% de degradação após 5 min. Entretanto, é possível perceber a influência do alumínio no processo de degradação, ao se comparar a porcentagem de degradação final de clorpirifós em reator de vidro em relação à degradação em reator de alumínio (Tabela 9). Observa-se que em 6 dos 9 experimentos realizados obteve-se maior porcentagem final de degradação em reator de alumínio, assim como foram obtidas constantes cinéticas, em geral, com valores mais elevados para o processo neste reator (Tabela 7 e Tabela 8).

Estudos já foram feitos a fim de se avaliar o efeito do alumínio na degradação de compostos orgânicos, ressaltando principalmente o efeito do pH no processo de remoção por Al⁰ (LIU *et al.*, 2011; ARSLAN-ALATON *et al.*, 2016; FONTES, 2017).

Fontes (2017) destaca que, para remoção de parationa-metílica em meio aquoso, valores extremos de pH (próximos a 1,0 e próximos a 12,0) são ideais para se obter acima de 90% de degradação do agrotóxico. Liu e colaboradores (2011) avaliaram a remoção de bisfenol em água, obtendo cerca de 75% de remoção em pH = 1,5. Em relação à presença de peróxido de hidrogênio no meio, foi observado que a presença deste favoreceu a degradação de clorpirifós, assim como relatado em outros estudos. Porém, quando em excesso, o efeito do peróxido pode ser negativo, diminuindo a degradação e/ou remoção do poluente estudado, visto que ele pode atuar como capturador de radicais hidroxila, levando à formação de espécies menos reativas e menos eficientes para o processo de degradação (CHENG *et al.*, 2015; FONTES, 2017).

6.2 Degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por irradiação UV constante

No processo de degradação por irradiação ultravioleta constante avaliaram-se os mesmos parâmetros estudados no processo de ozonização constante (Tabela 2 e Tabela 3). Entretanto, o comportamento de degradação do inseticida clorpirifós em cada experimento realizado diferenciou do observado na presença de ozônio. Nenhuma das condições avaliadas foi capaz de promover rápida e eficiente degradação do clorpirifós, como observado nos ensaios E.7 e E.8 (ensaios realizados em pH = 11,0; T = 15 °C (E.7) ou 35 °C (E.8); C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹) com ozonização. As melhores condições de degradação empregando irradiação UV constante ocorrerem em pH = 3,0. A presença de peróxido de hidrogênio no meio favoreceu a degradação e a temperatura se mostrou pouco influente. Observou-se também que o tipo de reator (vidro ou alumínio) afeta a degradação do clorpirifós. Os resultados diferiram significativamente quando realizados em reatores de vidro e de alumínio.

Avaliando a maior porcentagem de degradação nos ensaios realizados em presença de H₂O₂ no meio e os valores de constante cinética mais elevados, a presença deste reagente se mostra fundamental para a obtenção de bons resultados de degradação. Glaze, Kang e Chapin (1987) já relatavam que a presença de H₂O₂ no meio, empregando irradiação UV, promovia o aumento de radicais hidroxila no

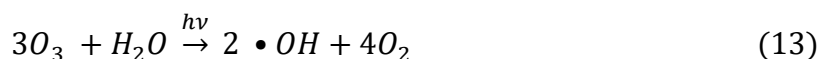
meio, favorecendo a degradação e/ou remoção de contaminantes em meio aquoso (Equação 12).



Estudos mais recentes corroboram esta afirmativa, evidenciando que a presença de H_2O_2 no meio pode aumentar 4 vezes ou mais a velocidade de degradação, quando comparado ao processo sem a presença de peróxido (CARRA *et al.*, 2016).

Quanto aos reatores utilizados, observa-se que dos 9 experimentos realizados, 8 obtiveram maior porcentagem de degradação do clorpirifós em reator de alumínio quando comparado ao reator de vidro. Contudo, não houve aumento significativo da cinética do processo de degradação quando o reator de alumínio foi empregado.

Domènech, Jardim e Litter (2001) e Teixeira e Jardim (2004) afirmam que a junção dos processos de fotólise por UV e ozonização (UV/ O_3) pode ser considerada como a combinação dos processos UV/ H_2O_2 e O_3 / H_2O_2 , realizados separadamente, pois ambos são capazes de gerar radicais hidroxila no meio. As Equações 13 e 14 representam as reações envolvidas nos processos citados.



Pimenta (2013) observou que para a degradação de parationa-metílica, a combinação dos processos UV/ O_3 se mostrou muito mais eficiente em relação aos processos UV e O_3 separadamente. Em seu estudo, foi avaliada a taxa de constante cinética, obtendo-se valores muito superiores pela combinação UV/ O_3 ($k_T = 0,1855 \pm 0,0037$) em relação aos processos UV ($k_T = 0,0515 \pm 0,0007$) e O_3 ($k_T = 0,0766 \pm 0,0007$) separados. Contudo, nos experimentos realizados com irradiação UV constante associada a agentes oxidantes, seguindo-se o planejamento fatorial apresentado na Tabela 4, não se obteve eficiência de degradação superior aos Experimentos 7 e 8 realizados sob ozonização constante (E. 7: pH = 11,0; T = 15 °C; $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e E. 8: pH = 11,0; T = 35 °C; $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$). Ao se analisar a Figura 15 observa-se uma cinética mais lenta de degradação em relação

às melhores condições de ozonização (tópicos **5.2.1** e **5.2.2**), ainda que ao final dos processos avaliados tenha-se obtido próximo a 100% de degradação do clorpirifós para 4 dos 5 experimentos, realizados em pH = 3,0 e pH = 5,5 e presença de H₂O₂ a 5 e 10 mmol L⁻¹ (E. 1 a E. 3 e E. 5(PC) no tópico **5.4**).

Alguns autores afirmam que o excesso de radicais hidroxila no meio podem levar à diminuição da eficiência do processo de degradação de poluentes orgânicos por AOPs (GHALY *et al.*, 2001; PATERLINI e NOGUEIRA, 2005; NOGUEIRA *et al.*, 2007). Ghaly e colaboradores (2001) observaram eficiência negativa do peróxido de hidrogênio na degradação de *p*-clorofenol quando em concentrações de H₂O₂ acima de 0,02 mol L⁻¹. De acordo com Nogueira e colaboradores (2007), o excesso de peróxido de hidrogênio no meio reacional, pode agir como capturador de radicais •OH, gerando radicais HO₂•, os quais apresentam menor potencial de redução, acarretando redução da eficiência do processo de degradação. Este mesmo mecanismo foi proposto por Christensen e colaboradores em 1982 (Equação 15).



Diante de tudo isso, estima-se que, nos experimentos realizados com irradiação UV constante em presença de oxidante, a quantidade de H₂O₂ no meio (seja por adição ou gerado por fotólise do ozônio) tenha agido como capturador de radicais •OH, limitando a eficiência dos processos estudados.

6.3 Aplicação da condição ótima de degradação do inseticida clorpirifós em amostras aquosas

A condição ótima foi estabelecida em pH = 11,0 e C(H₂O₂) = 10 mmol L⁻¹ no meio, sob ozonização constante (C(O₃) = 10,0 mg L⁻¹) e temperatura ambiente (25 °C). Esta condição foi definida a partir de análise dos experimentos realizados como descrito nos itens **4.2.3.1**, **4.2.3.2** e **4.2.3.3** e comparação entre esses resultados. Nesta condição, observou-se 100% de degradação do clorpirifós após 5 min de ozonização, quando em análise por GC/FID, que foi mantida até o final dos 30 min de experimento.

O processo de degradação por ozonização constante, em pH 11,0 e presença de H₂O₂ no meio a 10 mmol L⁻¹ foi aplicado por 90 min em solução aquosa contendo uma mistura dos produtos comerciais Amistar[®] WG (50% m/m de azoxistrobina), Echo[®] WG (85% m/m de clorotalonil), Endosulfan[®] AG (endosulfan a 350 g L⁻¹), Karate Zeon[®] 50 CS (λ -cialotrina a 50 g L⁻¹), Premier[®] Plus (imidacloprido a 175 g L⁻¹ e triadimenol a 250 g L⁻¹), Pyrinex[®] 480 EC (clorpirifós a 480 g L⁻¹) e Score (difenoconazol a 250 g L⁻¹). Os extratos foram analisados em GC-MS, por possuir maior sensibilidade, e permitir identificar possíveis produtos de degradação, em comparação ao GC/FID. Assim como observado para o clorpirifós, entre 60 e 90 min não houve aumento significativo da porcentagem de degradação dos analitos. Entretanto, após 30 min obteve-se acima de 70% de degradação para azoxistrobina e clorpirifós e acima de 60% para difenoconazol, endosulfan e triadimenol. Já os analitos clorotalonil e λ -cialotrina a remoção foi entre 40 e 50%. Após 60 min, houve aumento considerável na porcentagem de degradação para azoxistrobina, clorpirifós, difenoconazol e triadimenol, alcançando entre 90 e 100% de remoção. Os analitos clorotalonil e endosulfan atingiram valores próximos a 70%, e o analito λ -cialotrina não ultrapassou 60% de degradação. O objetivo foi aplicar a melhor condição para um analito estudado (clorpirifós) em uma mistura contendo outros pesticidas, a fim de se avaliar a capacidade do método em degradar e/ou remover outros compostos. Para a azoxistrobina, triadimenol e difenoconazol, o método foi muito eficiente. Azoxistrobina e difenoconazol possuem estruturas semelhantes, sendo este, provavelmente, um dos fatores responsáveis por se obter remoção similar destes analitos. Estima-se que, devido às condições do meio, o processo de degradação dos analitos tenha ocorrido por meio radicalar. Solomons e Fryhle (2012) destacam a alta reatividade destas espécies e apontam compostos contendo ligações múltiplas como passíveis de reação radicalar, de modo a promover o emparelhamento dos elétrons do radical e produção de um novo radical. Uma vez que as estruturas de todos os analitos utilizados são insaturadas, não se encontrou na literatura nenhum estudo que especifique o mecanismo de reação radicalar destes grupos de compostos, capaz de justificar as diferentes porcentagens de degradação obtidas entre os diferentes analitos. Ainda que o método não tenha sido ideal para todos os princípios ativos avaliados, observa-se sua potencialidade na remoção de agroquímicos. Para determinar a melhor condição para cada um dos princípios ativos, um estudo específico para cada composto deverá ser realizado.

Após o processo de degradação sob a melhor condição definida anteriormente, testes foram realizados com o intuito de se avaliar a toxicidade do meio, e, também comprovar a eficiência do processo de degradação utilizado. O organismo utilizado (*Daphnia similis*) apresenta alta sensibilidade ao clorpirifós, como pode se verificar pelos resultados de LC50 obtidos: 0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Método de Spearman-Kärber) e 0,26 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Método de Interpolação Linear) (Tabela 16). Como comparativo dos resultados obtidos experimentalmente, utilizou-se o software Ecosar (Ecological Structure Activity Relationships Predictive Model), desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), o qual estima a toxicidade de grande conjunto de compostos, utilizando-se diversos organismos, como algas, peixes e microcrustáceos. De acordo com o resultado obtido pelo software Ecosar, o LC50 estimado do clorpirifós para *Daphnia* (sem especificação da espécie) é de 0,33 $\mu\text{g L}^{-1}$. O valor obtido no teste experimental com solução de clorpirifós foi próximo, porém inferior, ao valor fornecido pelo software.

Ainda que as soluções após processo de degradação não tenham apresentado baixa toxicidade, uma vez o LC50 obtido foi < 2,0% de diluição das amostras, os valores de concentração estimada para os processos de ozonização após 60 e 90 min foram satisfatórios (21 e 12 $\mu\text{g L}^{-1}$, aproximadamente). De acordo com a PRC nº 5, de 28 de setembro de 2017, Anexo XX, o valor máximo permitido para o clorpirifós em matrizes aquosas é de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. Desse modo, a concentração obtida após degradação está abaixo do valor máximo permitido para este analito em águas.

7 CONCLUSÕES

Os Processos Oxidativos Avançados propostos se mostraram eficientes na degradação do inseticida clorpirifós, destacando-se o processo em que se empregou ozonização constante, com concentração de ozônio a 10 mg L^{-1} , em $\text{pH} = 11,0$ e em presença de peróxido de hidrogênio a 10 mmol L^{-1} . Este processo foi estabelecido como condição ótima para degradação do inseticida. Uma vez que a temperatura não foi significativa para nenhum processo estudado, optou-se por manter a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) durante a degradação.

A condição ótima de degradação foi aplicada na remoção do inseticida comercial Pyrinex[®] 480 EC (princípio ativo: clorpirifós), sob ozonização constante por 60 e 90 min. Os extratos analisados após 60 min indicaram aumento da redução do clorpirifós no meio, estimando-se uma concentração ao final do processo de aproximadamente $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; e uma concentração final estimada do inseticida de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ após 90 min.

A condição ótima estabelecida também se mostrou promissora na degradação de amostra aquosa contendo mistura de princípios ativos (azoxistrobina, clorotalonil, clorpirifós, difenoconazol, endosulfan, triadimenol e λ -cialotrina), obtendo-se porcentagens de degradação acima de 70% para todos os analitos presentes, alcançando acima de 90% de degradação para os compostos azoxistrobina, difenoconazol, clorpirifós e triadimenol. Por fim, vale ressaltar que os resultados dos testes de toxicidade aplicados, mesmo não evidenciando a baixa toxicidade das amostras após o processo de degradação, corroboram a capacidade do método em reduzir a concentração do princípio ativo, atendendo às demandas de valor máximo permitido para este analito em matrizes aquosas.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os processos de degradação realizados em reator de alumínio, seja por ozonização ou irradiação UV constantes, apresentaram influência do alumínio na degradação do clorpirifós. Estes procedimentos foram realizados sem prévio tratamento do reator, não sendo possível determinar a real contribuição do alumínio no processo de degradação. Assim, propõe-se que estudos sejam feitos aplicando-se os processos de degradação estudados em reatores de alumínio, que serão previamente tratados, permitindo determinar as condições que proporcionem maior exposição de alumínio zero valente ($Al^0(vz)$) e potencializem a degradação do inseticida clorpirifós. Sugere-se que os extratos sejam analisados em cromatógrafos a gás acoplados a detectores mais sensíveis, como, por exemplo, o detector por captura de elétrons, que consegue detectar concentrações mais baixas de clorpirifós, ou a um espectrômetro de massas, que além de detectar concentrações mais baixas permite identificar possíveis produtos de degradação.

A discussões apresentadas concluem que a degradação do clorpirifós por ozonização constante, em pH 11,0 e peróxido de hidrogênio a 10 mmol L^{-1} , tenha ocorrido por processos radicalares. A confirmação desta hipótese pode ser verificada com a execução de ensaios para determinação de radicais hidroxila no meio reacional. Tai e colaboradores (2004) propõe o uso de dimetilsulfóxido (DMSO) em ensaios de degradação por AOPs, uma vez que este reagente é altamente solúvel em água, não-tóxico e altamente reativo com radicais hidroxila ($\bullet OH$), formando ácido metanosulfônico (MSA), o qual pode ser determinado por métodos cromatográficos.

Pode-se destacar também o desenvolvimento e/ou aplicação de ensaios de toxicidade de fácil e rápida execução. Silva (2018) avaliou a toxicidade de soluções contendo metais, dentre outras substâncias possivelmente tóxicas, a partir da atividade de desidrogenases da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, utilizando-se sais de tetrazólio. O método desenvolvido por Silva (2018) foi adaptado na tentativa de se avaliar a toxicidade de amostras contendo o inseticida clorpirifós e o fungicida clorotalonil. Entretanto, o método se mostrou pouco sensível às baixas concentrações dos compostos avaliados, apresentando resultados positivos para toxicidade somente para amostras muito concentradas (acima de $1,0 \text{ g L}^{-1}$). O estudo e desenvolvimento

de um método eficiente para avaliação da toxicidade de amostras contaminadas com agrotóxicos baseado na atividade de leveduras se mostra interessante e promissor, visto que permite uma rápida avaliação da toxicidade destas amostras após aplicação de técnicas de degradação, além de ser de fácil execução e baixo custo dos reagentes utilizados.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, E.; de PAULA, V. C. S.; CARNEIRO, R. D.; de LIMA, R. M.; GOMES, M. F.; RAMSDORF, W. A.; de FREITAS, A. M. Ecotoxicity of Malathion®500 CE before and after UVC radiation and UV/H₂O₂ treatment. **Eclética Química Journal**, v. 43, n. 2, p. 44-50, 2018.
- AGARWAL, S.; TYAGI, I.; GUPTA, V. K.; DEGHANI, M. H.; BAGHERI, A.; YETILMEZSOY, K.; AMRANE, A.; HEIBATI, B.; RODRIGUEZ-COUTO, S. Degradation of azinphos-methyl and chlorpyrifos from aqueous solutions by ultrasound treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 1237-1242, 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2018: informe anual**. Brasília, DF. 2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Regulamentação técnica para a relação de monografias dos ingredientes ativos de agrotóxicos e preservantes de madeira**. ANVISA/MINISTÉRIO DA SAÚDE. p. 458. 2003a.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n. Poder Executivo, p. 56-59, junho 2003b.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA): Relatório das Análises de Amostras Monitoradas no Período de 2013 a 2015**. ANVISA. Brasília, DF, p. 246. 2016.
- AL-MAQDI, K. A.; HISAINDEE, S.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. Detoxification and degradation of sulfamethoxazole by soybean peroxidase and UV+H₂O₂ remediation approaches. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 450-458, 2018.
- ALVES, R. D. **Desenvolvimento de métodos baseados na microextração líquido-líquido dispersiva e partição em baixa temperatura para determinação multirresíduo de agrotóxicos em água e solo por cromatografia gasosa**. Universidade Federal de Viçosa - UFV. Viçosa, MG, p. 154. 2014.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Process (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20^a. ed., 2005.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.

ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; KORKMAZ, G.; SAHIN, C. Removal of iopamidol, an iodinated X-ray contrast medium, by zero-valent aluminum-activated H₂O₂ and S₂O₈²⁻. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 64-75, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 12713: Ecotoxicologia aquática — Toxicidade aguda — Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera)**. ABNT. Rio de Janeiro, p. 27. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA (ABRASCO). **dossiê ABRASCO: Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro/São Paulo: EPSJV/Expressão Popular, 2015. 624 p.

BARBOZA, H. T. G.; NASCIMENTO, X. P. R.; FREITAS-SILVA, O.; SOARES, A. G.; DaCOSTA, J. B. N. Compostos Organofosforados e seu Papel na Agricultura. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 1, p. 172-193, 2018.

BARROS, R. A história do saneamento básico no Brasil. **RodoInside**, 2014. Disponível em: <<http://www.rodoinside.com.br/a-historia-do-saneamento-basico-no-brasil/>>. Acesso em: 27 ago. 2019.

BELO, M. S. S. P.; PIGNATI, W.; DORES, E. F. G. C.; MOREIRA, J. C.; PERES, F. Uso de agrotóxicos na produção de soja do Estado do Mato Grosso: um estudo preliminar de riscos ocupacionais e ambientais. **Revista Brasileira da Saúde Ocupacional**, São Paulo, v. 37, n. 125, p. 78-88, 2012.

BELTRÁN, F. J. Theoretical Aspects of the Kinetics of Competitive First Reactions of Ozone in the O₃/H₂O₂ and O₃/UV Oxidation Processes. **Ozone: Science & Engineering**, v. 19, n. 1, p. 13-38, 1997.

BHATTACHARJEE, S.; SHAH, Y. T. Mechanisms for Advanced Photooxidation of aqueous organic waste compounds. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, p. 1-46, 1998.

BÍN, A. K.; MACHNIEWSKI, P.; WOLYNIEC, J.; PIENCZAKOWSKA, A. Modeling of ozone reaction with benzaldehyde incorporating ozone decomposition in aqueous solutions. **Ozone: Science & Engineering**, v. 35, n. 6, p. 489-500, 2013.

BOMBARDI, L. M. **Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Européia**. 1^a. ed. São Paulo: FFLCH/USP, 2017. 296 p.

BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5 - Anexo XX. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 28 setembro 2017.

BRASIL. Resolução - RE nº 2.080. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 147, 31 julho 2019a. ISSN 1.

BRASIL. Ato nº 10. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, fevereiro 2019b.

BRASIL. Ato nº 17. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, março 2019c.

BRITTO, F. B. **Monitoramento e modelagem da qualidade da água e agrotóxicos em corpos hídricos no baixo são francisco sergipano**. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, SE, p. 165. 2015.

CÁCERES, T.; HE, W.; NAIDU, R.; MEGHARAJ, M. Toxicity of chlorpyrifos and TCP alone and in combination to *Daphnia carinata*: The influence of microbial degradation in natural water. **Water Research**, v. 41, n. 19, p. 4497-4503, 2007.

CAMPOS-GARCIA, J.; MARTÍNEZ, D. S. T.; REZENDE, K. F. O.; SILVA, J. R. M. C.; ALVES, O. L.; BARBIERI, E. Histological alterations in the gills of Nile tilapia exposed to carbofuran and multiwalled carbon nanotubes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 133, p. 481-488, 2016.

CARRA, I.; PÉREZ, J. A. S.; MALATO, S.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B.; JARVIS, P. Performance of different Advanced Oxidation Processes for tertiary wastewater treatment to remove the pesticide acetamiprid. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 91, n. 1, p. 72-81, 2016.

CARVALHO, R. A.; PARREIRAS, S.; VENÂNCIO, V. P.; CHEQUER, F. M. D. Avaliação da persistência de resíduos de clorpirifós no alimento e no meio ambiente após o cultivo de couve-flor. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 14, n. 2, p. 37-45, 2017.

CASTRO, A. J. V.; COLARES, I. G.; FRANCO, T. C. R. S.; CUTRIM, M. V. J.; LUVIZOTTO-SANTOS, R. Using a toxicity test with *Ruppia maritima* (Linnaeus) to assess the effects of Roundup. **Marine Pollution Bulletin**, v. 91, n. 2, p. 506-510, 2015.

CEMBRANEL, A. S.; FRIGO, E. P.; SAMPAIO, S. C.; MERCANTE, E.; REIS, R. R.; REMOR, M. B. Residue analysis of organochlorine and organophosphorus pesticides in urban lake sediments. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 6, p. 1254-1267, 2017.

CHADDAD, F. **The economics and organization of Brazilian agriculture: recent evolution and productivity gains**. Academic Press, 2015.

CHELKOWSKA, K.; GRASSO, D.; FABIAN, I.; GORDON, G. Numerical simulation of aqueous ozone decomposition. **Ozone: Science & Engineering**, v. 14, p. 33-45, 1992.

CHENG, Z.; FU, F.; PANG, Y.; TANG, B.; LU, J. Removal of phenol by acid-washed zero-valent aluminium in the presence of H₂O₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 284-290, 2015.

CHRISTENSEN, H.; SEHESTED, K.; CORFITZEN, H. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, p. 1588-1590, 1982.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB) **Controle Ecotoxicológico de Efluentes Líquidos no Estado de São Paulo**. 2^a. ed. São Paulo, SP: CETESB, 2013. 42 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Fixa de Informação Toxicológica - Endosulfan**. CETESB. São Paulo, SP, p. 3. 2018.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DE MINAS GERAIS (COPASA). Tratamento da Água. **COPASA**. Disponível em: <<http://www.copasa.com.br/wps/portal/internet/agua-de-qualidade/tratamento-da-agua>>. Acesso em: 01 Agosto 2019.

COSTA, C. R.; OLIVI, P. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

COSTA, E. M.; ARAUJO, E. L.; MAIA, A. V. P.; SILVA, F. E. L.; BEZERRA, C. E. S.; SILVA, J. G. Toxicity of insecticides used in the Brazilian melon crop to the honey bee *Apis mellifera* under laboratory conditions. **Apidologie**, v. 45, n. 1, p. 34-44, 2013.

COSTA, R. O.; BARCELLOS, P. S.; CANELA, M. C. Removal of pesticide residues after simulated water treatment: by-products and acetylcholinesterase inhibition. **Eclética Química Journal**, v. 43, n. 2, p. 65-73, 2018.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Capítulo 1: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: _____ **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. 2001. p. 7-34.

DORNELLES, M. F.; OLIVEIRA, G. T. Effect of atrazine, glyphosate and quinclorac on biochemical parameters, lipid peroxidation and survival in bullfrog tadpoles (*Lithobates catesbeianus*). **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 66, n. 3, p. 415-429, 2014.

DUAVÍ, W. C.; GAMA, A. F.; MORAIS, P. C. V.; OLIVEIRA, A. H. B.; NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M. Contaminação de ambientes aquáticos por “Agrotóxicos Urbanos”: O caso dos Rios Cocó e Ceará, Fortaleza – Ceará, Brasil. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 622-630, 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Panorama da Contaminação Ambiental por Agrotóxicos e Nitrato de origem Agrícola no Brasil: Cenário 1992/2011**. Jaguariúna, SP, p. 36. 2014

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Visão 2030: O Futuro da Agricultura Brasileira**. Brasília, DF: EMBRAPA, 2018. 212 p.

FONTES, L. L. M. **Degradação de agrotóxicos em água por alumínio de valência zero (Al(vz))**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, p. 77. 2017.

GHALY, M. Y.; HÄRTERL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. **Waste Management**, v. 21, n. 1, p. 41-47, 2001.

GLAZE, W. H.; KANG, J.-W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science & Engineering**, v. 9, p. 335-352, 1987.

GONÇALVES, M. W.; VIEIRA, T. B.; MACIEL, N. M.; CARVALHO, W. F.; LIMA, L. S. F.; GAMBALE, P. G.; CRUZ, A. D.; NOMURA, F.; BASTOS, R. P.; SILVA, D. M. Detecting genomic damages in the frog *Dendropsophus minutus*: preserved versus perturbed areas. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 5, p. 3947-3954, 2015.

HELENO, F. F. **Ozonização: uma estratégia para remoção de resíduos de agrotóxicos em alimentos**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, p. 100. 2013.

HELENO, F. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; FARONI, L. R. A. ; SOUSA, F. A.; OLIVEIRA, A. F. Ozone treatment for the removal of residual chlorothalonil and effects on the quality of table grapes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 4, p. 687-694, 2015.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008**. IBGE. Rio de Janeiro, p. 219. 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Relatóris de Comercialização de Agrotóxicos - Boletim Anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos no Brasil. Boletins 2009 - 2014**. IBAMA. Brasília, DF. 2014.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. p. 20. 2010.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189-207, 2018.

KASSUMI, T. A.; LEMES, V. R. R.; NAKANO, V. E.; ROCHA, S. B.; KIMURA, I. A.; SILVA, I. C. Avaliação de hexaclorociclohexano em águas nas circunvizinhanças de um passivo ambiental. **Revista do Instituto Adolfo Lutz** , v. 70, n. 3, p. 408-411, 2011.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**. Paris, France: Lewis Publishers, 1991.

LESTER, Y.; AVISAR, D.; GOZLAN, I.; MAMANE, H. Removal of pharmaceuticals using combination of UV/H₂O₂/O₃ Advanced Oxidation Process. **Water Science & Technology**, v. 64, n. 11, p. 2230-2238, 2011.

LI, W.; WU, R.; DUAN, J.; SAINT, C. P.; van LEEUWEN, J. Impact of prechlorination on organophosphorus pesticides during drinking water treatment: Removal and transformation to toxic oxon byproducts. **Water Research**, v. 105, p. 1-10, 2016.

LIU, W.; ZHANG, H.; CAO, B.; LIN, K.; GAN, J. Oxidative removal of bisphenol A using zero valent aluminum-acid system. **Water Research**, v. 45, p. 1872-1878, 2011.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. D. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde em Debate**, v. 42, p. 518-534, 2018.

LORENZ, J. G.; COSTA, L. L. F.; SUCHARA, E. A.; SANT'ANNA, E. S. Multivariate optimization of the QuEChERS-GC-ECD method and pesticide investigation residues in apples strawberries, and tomatoes produced in Brazilian south. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1583-1591, 2014.

MANSANO, A. S.; MOREIRA, R. A.; PIEROZZI, M.; OLIVEIRA, T. M. A.; VIEIRA, E. M.; ROCHA, O.; REGALI-SELEGHIM, M. H. Effects of diuron and carbofuran pesticides in their pure and commercial forms on *Paramecium caudatum*: The use of protozoan in ecotoxicology. **Environmental Pollution**, v. 213, p. 160-172, 2016.

MAROUANE, B.; HAJJAJI, S. E.; YADINI, A. E.; DAHCHOUR, A. Photolysis of chlorpyrifos in various aqueous solutions. **Basic Research Journal of Agricultural Science**, v. 4, n. 8, p. 239-245, 2015.

MARTINS, A. S.; FERREIRA, T. C. R.; CARNEIRO, R. L.; LANZA, M. R. V. Simultaneous degradation of hexazinone and diuron herbicides by H₂O₂/UV and toxicity assessment. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 2000-2006, 2014.

MEDEIROS, S. B. D. **Química Ambiental**. 3^a. ed. Recife, PE. 2005. 122 p.

MEYER, A. **Pode a exposição humana ao inseticida clorpirifós alterar o desenvolvimento do Sistema Nervoso Central? Contribuições de experimentos em animais**. Escola Nacional de Saúde Pública - FIOCRUZ. Rio de Janeiro, RJ, p. 155. 2005.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Resultados gerais do subprograma de monitoramento e subprograma exploratório do Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes – PNCRC 2016**. MAPA. Brasília, DF, p. 11. 2016.

MIRANDA, D. A.; YOGUI, G. T. Polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in king mackerel caught off the coast of Pernambuco, northeastern Brazil: Occurrence, contaminant profile, biological parameters and human intake. **Science of Total Environment**, v. 569, p. 1510-1516, 2016.

MOURA, A. P.; CARVALHO, G. A.; COSME, L. V.; ALVES, E.; BOTTON, M.; SILVA, P. S. Toxicological and ultrastructural analysis of the impact of pesticides used in temperate fruit crops on two populations of *Chrysoperla externa* (Neuroptera, Chrysopidae). **Revista Brasileira de Entomologia**, v. 55, n. 3, p. 411-418, 2011.

NAKANO, V. E.; KUSSUMI, T. A.; LEMES, V. R. R.; KIMURA, I. A.; ROCHA, S. B.; ALABURDA, J.; OLIVEIRA, M. C. C.; RIBEIRO, R. A.; FARIA, A. L. R.; WALDHELM, K. C. Evaluation of pesticide residues in oranges from São Paulo, Brazil. **Food Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 40-48, 2016.

NETO, M. D. L. F. **Norma Brasileira de Potabilidade de Água: Análise dos parâmetros agrotóxicos numa abordagem de avaliação de risco**. Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca - ENSP. Rio de Janeiro, RJ, p. 169. 2010.

NIST SRD69. Chemistry WebBook. **National Institute of Standards and Technology**, 2018. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C10028156&Mask=10>>. Acesso em: 31 dez. 2019.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

O'DONNELL, C.; TIWARI, B. K.; CULLEN, P. J.; RICE, R. G. **Ozone in Food Processing**. John Wiley & Sons, 2012.

OLIVEIRA, A. G. D. **Remoção do agrotóxico organofosforado clorpirifós usando processo oxidativo avançado**. Universidade Federal do Ceará (UFC). Fortaleza, CE, p. 81. 2011.

OLIVEIRA, R. C.; QUEIROZ, S. C. N.; LUZ, C. F. P.; PORTO, R.; RATH, S. Bee pollen as a bioindicator of environmental pesticide contamination. **Chemosphere**, v. 163, p. 525-534, 2016.

OTURAN, M. A.; AARON, J.-J. Advanced Oxidation Processes in water/wastewater treatment: Principles and Applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014.

PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebutiuron, diuron and 2,4-D. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1107-1116, 2005.

PAZINI, J. B.; PASINI, R. A.; SEIDEL, E. J.; RAKES, M.; MARTINS, J. F. S.; GRÜTZMACHER, A. D. Side-effects of pesticides used in irrigated rice areas on *Telenomus podisi* Ashmead (Hymenoptera: Platygasteridae). **Ecotoxicology**, v. 26, n. 6, p. 782-791, 2017.

PELAEZ, V.; TEODOROVICZ, T.; GUIMARÃES, T. A.; SILVA, L. R.; MOREAU, D.; MIZUKAWA, G. A dinâmica do comércio internacional de agrotóxicos. **Revista de Política Agrícola**, v. 25, n. 2, p. 39-52, 2016.

PESSOA, P. C.; LUCHMANN, K. H.; RIBEIRO, A. B.; VERAS, M. M.; CORREA, J. R. M. B.; NOGUEIRA, A. J.; BAINY, A. C. D.; CARVALHO, P. S. M. Cholinesterase inhibition and behavioral toxicity of carbofuran on *Oreochromis niloticus* early life stages. **Aquatic Toxicology**, v. 105, p. 312-320, 2011.

PIMENTA, G. G. **Descontaminação de água tratada contendo parationa-metílica pelo emprego de radiação UV, ozônio e Processo Oxidativo Avançado**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, p. 131. 2013.

PIMENTA, G. G.; QUEIROZ, M. E. L. R.; VICTOR, R. P. D.; NORONHA, L. M.; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F.; HELENO, F. F. DLLME-GC/ECD Method for the residual analysis of parathion-methyl and its application in the study of the UV-Photodegradation Process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 11, p. 2045-2053, 2017.

RAND, G. M. **Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment**. 2^a. ed. Taylor & Francis, 1995.

RESENDE, D. C.; MENDES, S. M.; MARUCCI, R. C.; SILVA, A. C.; CAMPANHA, M. M.; WAQUIL, J. M. Does *Bt* maize cultivation affect the non-target insect community in the agro ecosystem? **Revista Brasileira de Entomologia**, v. 60, n. 1, p. 82-93, 2016.

REZG, R.; MORNAGUI, B.; EL-FAZAA, S.; GHARBI, N. Organophosphorus pesticides as food chain contaminants and type 2 diabetes: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, p. 345-357, 2010.

RIBANI, M. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2^a. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2009. 256 p.

RONCO, A.; BÁEZ, M. C. D.; GRANADOS, Y. P. **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas**: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. 1^a. ed. México: IMTA, 2004. 189 p.

ROSBERO, T. M. S.; CAMACHO, D. H. Green preparation and characterization of tentacle-like silver/copper nanoparticles for catalytic degradation of toxic chlorpyrifos in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2524-2532, 2017.

ROY, K.; MOHOLKAR, V. S. Sulfadiazine degradation using hybrid AOP of heterogeneous Fenton/persulfate system coupled with hydrodynamic cavitation. **Chemical Engineering Journal**, 2019.

SARAIVA SOARES, A. F.; LEÃO, M. M. D.; VIANNA NETO, M. R.; COSTA, E. P.; OLIVEIRA, M. C.; AMARAL, N. B. Efficiency of conventional drinking water treatment process in the removal of endosulfan, ethylenethiourea, and 1,2,4-triazole. **Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA**, v. 62, n. 6, p. 367-376, 2013.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; MATTOS, M. L. T.; MARTINS, J. F. D. S. Estimativa da exposição ambiental de águas superficiais a agrotóxicos usados na cultura de arroz irrigado no Brasil. **Embrapa Agropecuária Oeste**, Dourados, MS, p. 24, Novembro 2017. ISSN 1679-043X.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; SIVIERI, F. H. C.; SEABRA, F. A. D. S. Avaliação do risco de contaminação de água subterrânea por agrotóxicos em Mato Grosso do Sul: Efeito do clima e solo. **Anais**, Brasília, DF, p. 30-37, 2016.

SENTHILNATHAN, J.; PHILIP, L. Photodegradation of methyl parathion and dichlorvos from drinking water with N-doped TiO₂ under solar radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 2, p. 678-688, 2011.

SEQUINATTO, L.; REICHERT, J. M.; REINERT, D. J.; RHEINHEIMER, D. S.; COPETTI, A. C. C. **Contaminação da água por agrotóxicos numa microbacia cultivada com fumo**. XVI Reunião Brasileira de Manejo e Conservação de Solo e Água. Aracaju, SE. 2006.

SHAW, I.; CHADWICK, J. **Principles of Environmental Toxicology**. Taylor & Francis, 1998.

SILVA, A. P. M. D. **Atividade das desidrogenases de levedura como parâmetro em teste de toxicidade**. Universidade de São Paulo (USP)/Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, SP, p. 56. 2018.

SILVA, B. H. D. L.; MELO, M. A. B. D. Trihalometanos em água potável e riscos de câncer: simulação usando potencial de interação e transformações de bäcklund. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 309-315, 2015.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL (SINDIVEG). **Dados 2018: Comercialização de Defensivos Agrícolas no Brasil**. 2019. Disponível em: <<http://sindiveg.org.br/estatisticas-do-setor/>>. Acesso em: 08 Junho 2019.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2017**. Ministério do Desenvolvimento Regional - MDR / Secretaria Nacional de Saneamento - SNS. Brasília, DF, p. 226. 2019.

SOARES, A. F. S.; LEÃO, M. M. D.; FARIA, V. H. F.; COSTA, M. C. M.; MOURA, A. C. M.; RAMOS, V. D. V.; NETO, M. R. V.; COSTA, E. P. Occurrence of pesticides from coffee crops in surface water. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 1, p. 62-72, 2013.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 10^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, 2012.

STAEHELIN, J.; BÜHLER, R. E.; HOIGNÉ, J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. $\text{HO}_2^-/\text{O}_2^-$ and $\text{HO}_3^-/\text{O}_3^-$ as intermediates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 22, p. 5450-5450, 1984a.

STAEHELIN, J.; BÜHLER, R. E.; HOIGNÉ, J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO_4 as chain intermediates. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 12, p. 2560-2564, 1984b.

STAEHELIN, J.; HOIGNÉ, J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 16, n. 10, p. 676-681, 1982.

STAEHELIN, J.; HOIGNÉ, J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. **Environmental Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 1206-1213, 1985.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. 3^a. ed. John Wiley & Sons, 1996.

TAI, C.; PENG, J.-F.; LIU, J.-F.; JIANG, G.-B.; ZOU, H. Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 527, p. 73-80, 2004.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos**. UNICAMP. Campinas, SP, p. 83. 2004.

TOMÉ, H. V. V.; BARBOSA, W. F.; MARTINS, G. F.; GUEDES, R. N. C. Spinosad in the native stingless bee *Melipona quadrifasciata*: Regrettable non-target toxicity of a bioinsecticide. **Chemosphere**, v. 124, p. 103-109, 2015.

TOMIYASU, H.; FUKUTOMI, H.; GORDON, G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. **Inorganic Chemistry**, v. 24, n. 19, p. 2962-2966, 1985.

TRAPIDO, M.; HIRVONEN, A.; VERESSININA, Y.; MUNTER, R. Ozonation, Ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols. **Ozone: Science & Engineering**, v. 19, n. 1, p. 75-96, 1997.

VERMA, P.; SAMANTA, S. K. A Novel UV-C/XOH(X=Na or K) based highly alkaline Advanced Oxidation Process (HA-AOP) for degradation of emerging micropollutants. **ChemRxiv**, 2018.

VICTOR, R. P. D. **Estudo da remoção de poluentes orgânicos da água por óxidos de manganês e alumínio de valência zero**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, p. 147. 2017.

WANG, G.-S.; DENG, Y.-C.; LIN, T.-F. Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water. **Science of Total Environmental**, v. 387, p. 86-95, 2007.

WESTERHOFF, P.; SONG, R.; AMY, G.; MINEAR, R. Applications of ozone decomposition models. **Ozone: Science & Engineering**, v. 19, n. 1, p. 55-73, 1996.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **The WHO Recommended Classification of Pesticides Hazard and Guidelines to Classification**. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Stuttgart, Germany. 2009. p. 81.

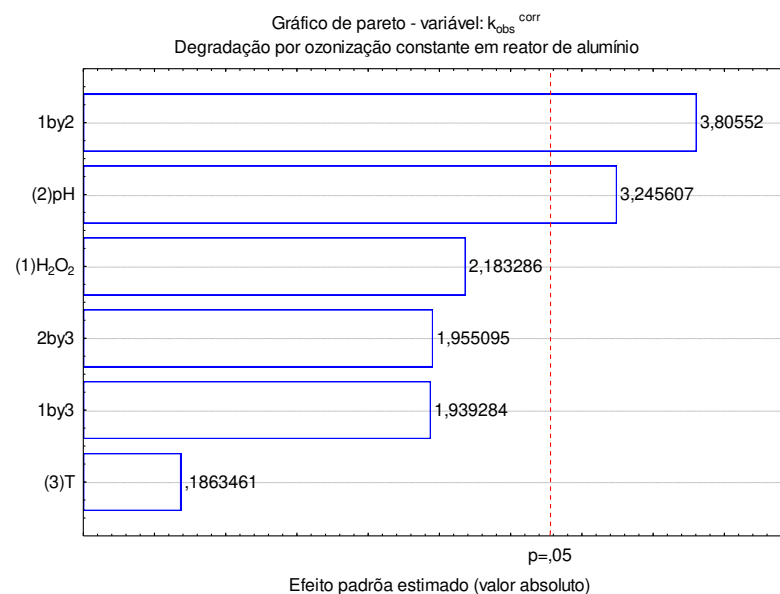
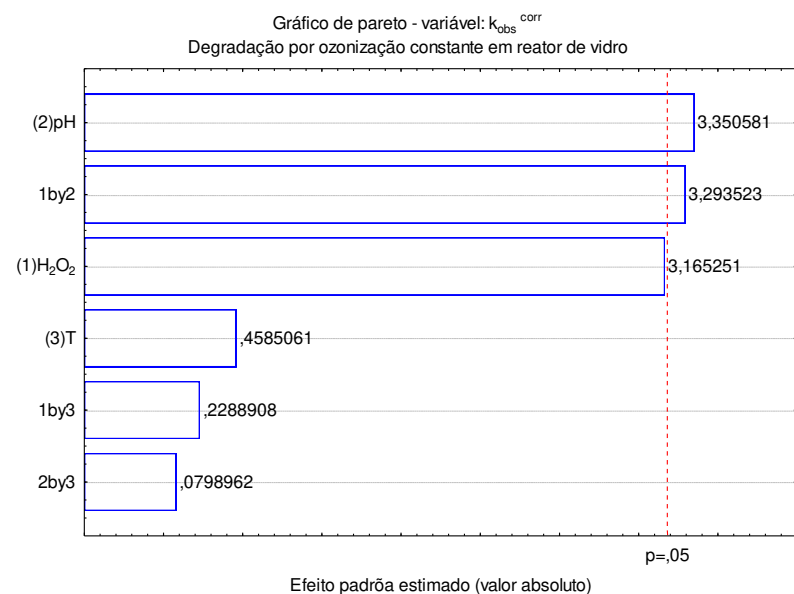
XU, X.-J.; LAI, G.-L.; CHI, C.-Q.; ZHAO, J.-Y.; YAN, Y.-C.; NIE, Y.; WU, X.-L. Purification of eutrophic water containing chlorpyrifos by aquatic plants and its effects on planktonic bacteria. **Chemosphere**, v. 193, p. 178-188, 2018.

APÊNDICE A –

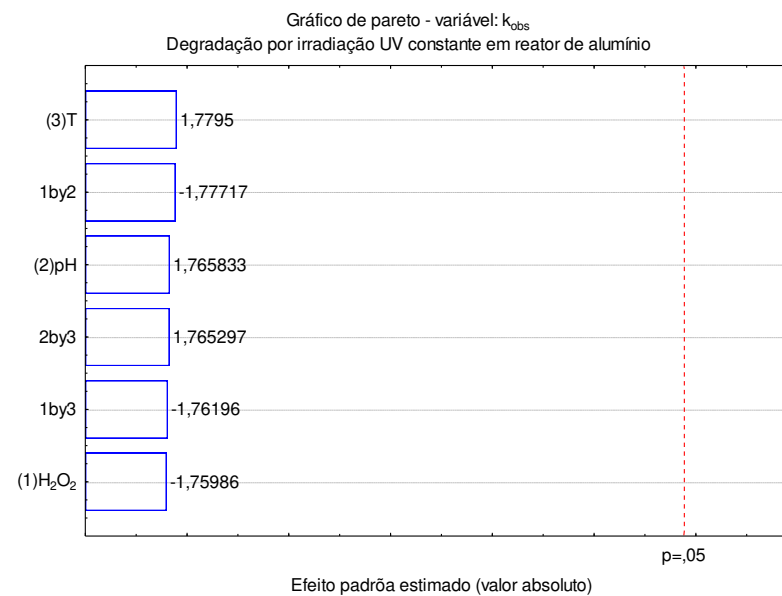
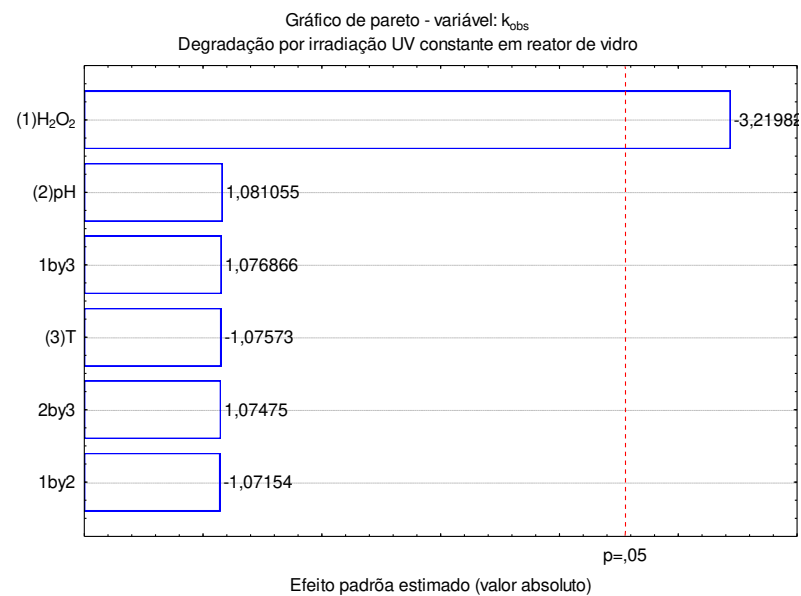
Gráficos de Pareto obtidos para a degradação de amostras fortificadas com Pyrinex® 480 EC por ozonização constante, irradiação UV constante, em reatores de vidro e alumínio e irradiação UV constante associada a agentes oxidantes (O_3 e H_2O_2), em reator de vidro.

Os Gráficos de Pareto foram gerados via software Statística® 7 a um nível de confiança de 95%. Foram utilizadas as constantes cinéticas obtidas para cada procedimento de degradação estudado.

Gráficos de Pareto representando o efeito dos fatores pH, temperatura ($T / ^\circ C$) e peróxido de hidrogênio ($H_2O_2 / mmol L^{-1}$) na constante cinética da degradação de clorpirifós por ozonização constante em reatores de vidro e alumínio.



Gráficos de Pareto representando o efeito dos fatores pH, temperatura (T / °C), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 / mmol L^{-1}) na constante cinética da degradação de clorpirifós por ozonização constante em reatores de vidro e alumínio.



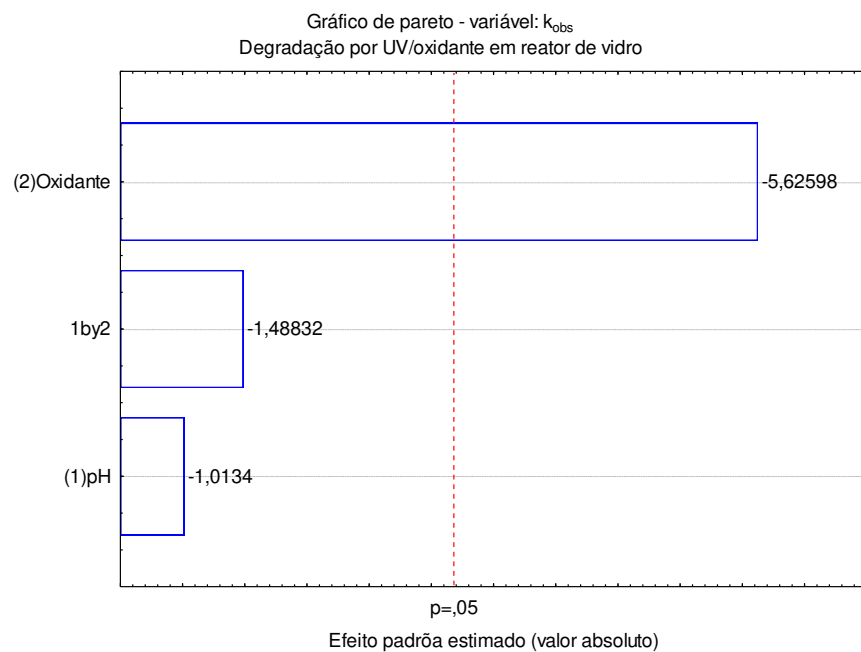
Legenda:

pH: 3,0 (-); 7,0 (0); 11,0 (+)

Temperatura: 15 °C (-); 25 °C (0); 35 °C (+)

$\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2)$: 0 mmol L^{-1} (-); 5 mmol L^{-1} (0); 10 mmol L^{-1} (+)

Gráficos de Pareto representando o efeito dos fatores pH e oxidante (O_3 e H_2O_2) na constante cinética da degradação de clorpirifós por ozonização constante em reatores de vidro e alumínio.



Legenda:

pH: 3,0 (-); 5,5 (0); 8,0 (+)

Oxidante: $C(H_2O_2) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ (-);
 $C(H_2O_2) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(O_3) = 5 \text{ mg L}^{-1}$ (0);
 $C(O_3) = 5 \text{ mg L}^{-1}$ (+)