

**GUSTAVO GONÇALVES PIMENTA**

**DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUA TRATADA CONTENDO PARATIONA-METÍLICA  
PELO EMPREGO DE RADIAÇÃO UV, OZÔNIO E PROCESSO OXIDATIVO  
AVANÇADO**

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*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2013

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

P644d  
2013

Pimenta, Gustavo Gonçalves, 1984-

Descontaminação de água tratada contendo parationa-  
metílica pelo emprego de radiação UV, ozônio e processo  
oxidativo avançado / Gustavo Gonçalves Pimenta. – Viçosa,  
MG, 2013.

xix, 111f. : il. (algumas color.) ; 29cm.

Orientador: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Referências bibliográficas: f. 103-111

1. Parationa-metílica (Inseticida). 2. Radiação ultravioleta.  
3. Ozônio. 4. Cromatografia a gás. I. Universidade Federal de  
Viçosa. Departamento de Química. Programa de  
Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

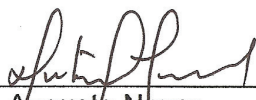
CDD 22. ed. 632.9517

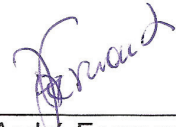
GUSTAVO GONÇALVES PIMENTA

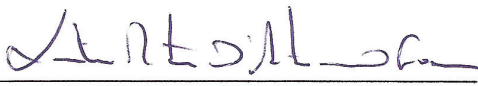
DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUA TRATADA CONTENDO PARATIONA-METÍLICA  
PELO EMPREGO DE RADIAÇÃO UV, OZÔNIO E PROCESSO OXIDATIVO  
AVANÇADO

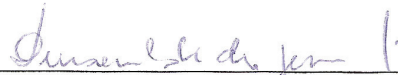
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.


APROVADA: 22 de fevereiro de 2013.

  
\_\_\_\_\_  
Antônio Augusto Neves  
(Coorientador)

  
\_\_\_\_\_  
André Fernando de Oliveira  
(Coorientador)

  
\_\_\_\_\_  
Lêda Rita D'Antonino Faroni

  
\_\_\_\_\_  
Deusanilde de Jesus Silva

  
\_\_\_\_\_  
Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz  
(Orientadora)

*Dedico este trabalho à minha namorada  
Louise que sempre acreditou em minha  
capacidade para grandes realizações.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar-me sempre e dar-me forças quando essas me faltavam.

À minha namorada Louise, que compreendeu sabiamente minhas ausências, motivou-me a seguir em frente e amou-me incondicionalmente.

À minha mãe Mércia por todo incentivo e amor.

À minha orientadora Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, por todos os ensinamentos e experiências trocadas, pela paciência, apoio e amizade.

Ao Prof. Antônio Augusto Neves pela atenção, disponibilidade e profissionalismo.

Ao Prof. André Fernando de Oliveira pela oportunidade de tanto aprendizado.

À Prof.<sup>a</sup> Lêda Rita D'Antonino Faroni por sua contribuição em meus experimentos.

À Prof.<sup>a</sup> Deusanilde de Jesus Silva pela participação na banca avaliadora.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

À Universidade Federal de Viçosa por possibilitar-me a realização de um sonho em uma tão conceituada instituição.

Aos amigos Luiz Manoel e Adley que sempre estiveram ao meu lado durante toda essa árdua caminhada, contribuindo muito não só para a conclusão deste trabalho, como também para formação de caráter.

Aos amigos do LAQUA pelos momentos especiais e inesquecíveis. Obrigado por toda atenção e ajuda a mim dispensadas. Em especial à Fernanda Heleno que não poupou esforços para que eu concluísse meus experimentos.

Muito obrigado a todos que torceram por mim e sempre acreditaram em meu potencial.

## BIOGRAFIA

GUSTAVO GONÇALVES PIMENTA, filho de Mércia Gonçalves Pimenta, nasceu em Montes Claros, Minas Gerais, em 21 de agosto de 1984.

Em fevereiro de 2000, iniciou o curso Técnico em Química pela Fundação Educacional de Montes Claros / Escola Técnica, recebendo o título em dezembro de 2003.

Em fevereiro de 2006, iniciou o curso de Engenharia Química na Faculdade de Ciências e Tecnologia de Montes Claros (FACIT), diplomando-se como bacharel em 17 de dezembro de 2010.

Em março de 2011, iniciou o curso de Pós-Graduação em Agroquímica, em nível de Mestrado, pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), submetendo-se a defesa de dissertação em fevereiro de 2013.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>xiv</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xvi</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xviii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Objetivos .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.1 Objetivo geral.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>4</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Uso de agrotóxicos .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Agrotóxicos organofosforados .....</b>	<b>6</b>
<b>2.3 Processos de descontaminação de matrizes .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA) .....</b>	<b>11</b>
<b>2.3.1.1 Fotodecomposição direta no Ultravioleta (UV) .....</b>	<b>13</b>
<b>2.3.1.2 Ozonização.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3.1.3 Processo combinado: O<sub>3</sub>/UV .....</b>	<b>23</b>
<b>2.4 Microextração líquido-líquido dispersiva (MELLD) .....</b>	<b>25</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1 Amostras .....</b>	<b>30</b>
<b>3.2 Instrumentação.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3 Reagentes e soluções .....</b>	<b>30</b>
<b>3.4 Análise cromatográfica.....</b>	<b>31</b>
<b>3.5 Técnica de extração .....</b>	<b>33</b>
<b>3.5.1 Otimização da técnica de extração (MELLD-SBD).....</b>	<b>34</b>
<b>3.5.1.1 Fator de enriquecimento e eficiência de extração .....</b>	<b>35</b>
<b>3.5.2 Validação da técnica de MELLD-SBD .....</b>	<b>36</b>
<b>3.6 Sistema experimental para estudos de degradação .....</b>	<b>36</b>
<b>3.6.1 Câmara de degradação .....</b>	<b>36</b>
<b>3.6.2 Determinação actinométrica.....</b>	<b>38</b>
<b>3.6.2.1 Síntese do Ferrioxalato de Potássio .....</b>	<b>39</b>
<b>3.6.2.2 Preparo das soluções actinométricas .....</b>	<b>40</b>
<b>3.6.2.3 Determinação empírica do fluxo fótons .....</b>	<b>41</b>
<b>3.6.3 Fotodecomposição direta no UV.....</b>	<b>42</b>
<b>3.6.3.1 Estudo preliminar .....</b>	<b>42</b>

3.6.3.2 Ensaio de fotodecomposição .....	42
3.6.4 Ozonização.....	43
3.6.4.1 Método para determinação da concentração de ozônio .....	44
3.6.5 Combinação UV/O <sub>3</sub> e otimização dos processos degradativos .....	46
3.6.6 Aplicação dos procedimentos de degradação otimizados.....	47
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>49</b>
4.1 Análise cromatográfica.....	49
4.2 Otimização da técnica de extração (MELLD-SBD).....	50
4.2.1 Fator de enriquecimento e eficiência de extração.....	58
4.3 Validação da técnica de MELLD-SBD .....	60
4.3.1 Seletividade.....	60
4.3.2 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) .....	61
4.3.3 Linearidade .....	63
4.3.4 Faixa de trabalho .....	67
4.3.5 Precisão.....	68
4.3.5.1 Repetitividade .....	68
4.3.5.2 Precisão intermediária .....	70
4.3.6 Veracidade/Recuperação.....	72
4.4 Estudos de degradação .....	74
4.4.1 Determinação actinométrica.....	74
4.4.2 Fotodecomposição direta no UV.....	76
4.4.2.1 Estudo preliminar .....	76
4.4.2.2 Ensaio de fotodecomposição .....	77
4.4.2.2.1 Efeito do pH.....	77
4.4.2.2.2 Efeito da temperatura .....	78
4.4.2.2.3 Cinética de degradação e rendimento quântico .....	80
4.4.3 Ozonização.....	83
4.4.3.1 Efeito do pH.....	83
4.4.3.2 Efeito da temperatura .....	85
4.4.3.3 Cinética de degradação .....	86
4.4.4 Combinação UV/O <sub>3</sub> .....	89
4.4.4.1 Planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> para otimização dos processos .....	89
4.4.4.2 Cinética de degradação e rendimento quântico .....	91
4.4.5 Comparação dos processos degradativos: UV, O <sub>3</sub> e UV/O <sub>3</sub> .....	97
4.4.6 Aplicação dos procedimentos de degradação otimizados.....	98
<b>5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>101</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>103</b>

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AChE	Enzima acetilcolinesterase
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOs	Agrotóxicos organofosforados
CE	Condição experimental
CG	Cromatografia gasosa
CG-DCE	Cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons
CG-DFC	Cromatografia gasosa com detector fotométrico de chama
CG-DIC	Cromatografia gasosa com detector por ionização em chama
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CLAE-MS	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas
CMD	Concentração média para cada nível de concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
CMD <sub>comb</sub>	Concentração média combinada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
COT	Carbono orgânico total
DLLME-SOF	Microextração líquido-líquido dispersiva com solidificação da gota orgânica flutuante
DPR	Desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (%)
DPR <sub>ac</sub>	Desvio padrão relativo ou coeficiente de variação máximo aceitável (%)
DPR <sub>comb</sub>	Desvio padrão relativo ou coeficiente de variação combinado (%)
DP	Desvio padrão absoluto
DT <sub>50</sub>	Tempo (dias) requerido para decomposição química induzida por luz em meio aquoso de 50% da concentração inicial do agrotóxico
DW	Água tratada
E	Eficiência de extração (%)
$\bar{E}$	Eficiência de extração média (%)
EFS	Extração em fase sólida
ELL	Extração líquido-líquido
ETA	Estação convencional de tratamento de água
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IDA	Ingestão diária aceitável ( $\text{mg kg}^{-1}$ peso corpóreo)
LD	Limite de detecção
LP	Lâmpada germicida de baixa pressão de mercúrio
LQ	Limite de quantificação
M	Molécula do poluente
MEFL	Microextração em fase líquida
MEFS	Microextração em fase sólida
MEGU	Microextração em gota única
MELLD	Microextração líquido-líquido dispersiva
MELLD-SBD	Microextração líquido-líquido dispersiva com solvente de baixa densidade
MELLD-SBD-DD	Microextração líquido-líquido dispersiva utilizando solvente de baixa densidade como dispersivo e desemulsificador
MELLD-ST	Microextração líquido-líquido dispersiva com solvente de terminação
MELLEAUS	Microextração líquido-líquido com emulsificação assistida por ultrassom
MMQO	Método dos Mínimos Quadrados Ordinários
MMQP	Método dos Mínimos Quadrados Ponderados
MRC	Materiais de referência certificados
MS	Ministério da Saúde
N	Nível de concentração
NA	Não aplicável
OMS	Organização Mundial de Saúde
OPAS	Organização Pan-Americana de Saúde
PE	Ponto de ebulição ( $^{\circ}\text{C}$ )
PI	Padrão interno
PM	Parationa-metílica
POA	Processo oxidativo avançado
PW	Água destilada
SINITOX	Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas
US	Ultrassom
UV	Radiação ultravioleta
VMP	Valor máximo permitido ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

HO <sup>*</sup>	Radical hidroxila
K <sub>ow</sub>	Coeficiente de partição octanol-água
log K <sub>ow</sub>	Logaritmo do coeficiente de partição octanol-água
$\lambda_{\max}$	Comprimento de onda de máxima absorção
$\varepsilon$	Absortividade molar (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
t	Tempo (min)
t <sub>R</sub>	Tempo de retenção (min)
t <sub>exp</sub>	Tempo de exposição ao processo degradativo (min)
t <sub>A</sub>	Tempo de agitação em vórtex (s)
C <sub>f</sub>	Concentração média do agrotóxico medida na matriz fortificada (μg L <sup>-1</sup> )
C <sub>nf</sub>	Concentração média do agrotóxico medida na matriz branca não fortificada (μg L <sup>-1</sup> )
C <sub>ad</sub>	Concentração do agrotóxico teórica de fortificação da matriz branca (μg L <sup>-1</sup> )
C <sub>i</sub>	Concentração do analito na amostra
C <sub>org</sub>	Concentração do agrotóxico na fase orgânica (μg L <sup>-1</sup> )
[C <sub>PM</sub> ] <sub>0</sub>	Concentração inicial de parationa-metílica (μg L <sup>-1</sup> )
[C <sub>PM</sub> ] <sub>t</sub>	Concentração residual de parationa-metílica após determinado tempo de degradação (μg L <sup>-1</sup> )
m <sub>i</sub>	Quantidade de inicial de analito na fase aquosa (em massa)
m <sub>org</sub>	Quantidade de analito extraída para a fase orgânica (em massa)
V <sub>org</sub>	Volume de fase orgânica recuperado após extração (μL)
$\bar{V}_{\text{org}}$	Volume de fase orgânica médio recuperado após extração (μL)
V <sub>aq</sub>	Volume de aquoso da solução-amostra (mL)
V <sub>E</sub>	Volume de solvente extrator (μL)
t <sub>1/2</sub>	Tempo de meia-vida (min)
Φ <sub>254nm</sub>	Rendimento quântico a 254 nm
f <sub>rec</sub>	Fator de recuperação (%)
f <sub>rec_ac</sub>	Faixa preconizada para fator de recuperação (%)
F <sub>E</sub>	Fator de enriquecimento
$\bar{F}_E$	Fator de enriquecimento médio
F <sub>i</sub>	Força iônica ([KCl] / mol L <sup>-1</sup> )
F	Teste estatístico que permite a comparação de duas variâncias de dois conjuntos de medidas
F <sub>calc</sub>	Valor calculado pela razão entre duas variâncias
F <sub>crit</sub>	Valor crítico determinado a determinados nível de confiança e graus de liberdade
n	Número de respostas instrumentais para um dado ensaio

$s$	Estimativa do desvio padrão da resposta analítica do branco da matriz
$s_R$	Desvio padrão dos resíduos de uma curva analítica
$s_{y_i}$	Desvio padrão de repetitividade da resposta instrumental em cada nível de concentração
$S$	Inclinação ou coeficiente angular de uma curva analítica
$R^2$	Coeficiente de determinação
$r$	Coeficiente de correlação
$y_i$	Variável dependente da curva analítica (sinal analítico)
$x_i$	Variável independente da curva analítica (concentração)
$\hat{y}_i$	Sinal analítico predito
$I_{254nm}$	Intensidade de radiação UV (Einstein $\text{min}^{-1}$ )
$\bar{I}_{254nm}$	Intensidade média de radiação UV (Einstein $\text{min}^{-1}$ )
$\bar{T}_{254nm}$	Taxa média de radiação UV sobre a seção transversal do reator (Einstein $\text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )
$\bar{P}_{254nm}$	Potência média de energia irradiada sobre a área da seção transversal do reator ( $\text{mW cm}^2$ )
$\text{pH}_i$	pH inicial do experimento
$T$	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
$k_{UV}$	Constante cinética de degradação de 1ª ordem via radiação UV ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_{O_3}$	Constante cinética de degradação de 2ª ordem via ozônio molecular ( $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$k_{HO^{\bullet}}$	Constante cinética de degradação de 2ª ordem via radicais $\text{HO}^{\bullet}$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$k'_{O_3}$	Produto de dois parâmetros constantes: $k_{O_3}$ e $[\text{O}_3]$
$k'_{HO^{\bullet}}$	Produto de dois parâmetros constantes: $k_{HO^{\bullet}}$ e $[\text{HO}^{\bullet}]$
$k_T$	Constante cinética de pseudo 1ª ordem da reação global de degradação ( $\text{min}^{-1}$ )

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Fórmula estrutural do agrotóxico parationa-metílica.....7
- Figura 2** – Foto ilustrativa da câmara de degradação: 1 - lâmpada germicida; 2 - reator de alumínio; 3 - agitador magnético; 4 - suporte metálico para o reator; 5 - orifício de saída para fiação e tubulação.....37
- Figura 3** – Aparatos utilizados no sistema experimental de degradação: 1 - coletor de amostra; 2 - difusor de ozônio; 3 - sensor de temperatura encapsulado com tubo de vidro; 4 - reator cilíndrico de alumínio; 5 - trocador de calor artesanal; 6 - agitador magnético.....38
- Figura 4** – Gerador de ozônio.....38
- Figura 5** – Cromatograma de uma solução-padrão, em acetonitrila, de parationa-metílica  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  (1:  $t_R = 3,63 \text{ min}$  /  $PE = 143 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e PI  $150 \mu\text{g L}^{-1}$  (2:  $t_R = 6,92 \text{ min}$  /  $PE = 453,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....49
- Figura 6** – Curva analítica construída a partir da análise cromatográfica de soluções-padrão de parationa-metílica em tolueno na faixa de 100 a  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $n = 36$ ). ....50
- Figura 7** – Gráficos de Pareto com os efeitos dos fatores força iônica ( $F_i$ ), tempo de agitação em vórtex ( $t_A$ ) e volume de solvente extrator ( $V_E$ ) no  $F_E$  (a) e na E (b) de parationa-metílica para otimização da MELLD-SBD. ....54
- Figura 8** – Superfícies de resposta com os efeitos dos fatores força iônica ( $F_i$ ); tempo de agitação em vórtex ( $t_A$ ) e volume de solvente extrator ( $V_E$ ) no fator de enriquecimento ( $F_E$ ) de parationa-metílica para otimização da MELLD-SBD. Fatores fixados: volume de solvente extrator em  $100 \mu\text{L}$  (a) e tempo de agitação em vórtex em 30 s (b). .....56
- Figura 9** – Superfícies de resposta com os efeitos dos fatores força iônica ( $F_i$ ); tempo de agitação em vórtex ( $t_A$ ) e volume de solvente extrator ( $V_E$ ) na eficiência de extração (E) de parationa-metílica para otimização da MELLD-SBD. Fatores fixados: volume de solvente extrator em  $100 \mu\text{L}$  (a) e tempo de agitação em vórtex em 30 s (b). .....57
- Figura 10** – Cromatogramas dos extratos obtidos após emprego da técnica de MELLD-SBD e análise por CG-DCE de uma amostra de água destilada isenta de agrotóxicos (A) e de uma amostra de água destilada fortificada com parationa-metílica a  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  – 1,  $t_{R1} = 3,63 \text{ min}$  e com o PI a  $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$  – 2,  $t_{R2} = 6,92 \text{ min}$  (B). .....61

- Figura 11** – Linearidade: curva analítica pelo método de padronização interna com superposição da matriz construída a partir da análise cromatográfica de extratos de amostras de água destilada fortificadas com parationa-metílica na faixa de 0,25 a 60,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (n = 48).....65
- Figura 12** – Dispersão dos resíduos da regressão da resposta analítica em função da concentração de parationa-metílica na faixa de 0,25 a 60,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (n = 48).....66
- Figura 13** – Faixa de trabalho: curva analítica pelo método de padronização interna com superposição da matriz construída a partir da análise cromatográfica de extratos de água destilada fortificadas com parationa-metílica na faixa de 0,25 a 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (n = 36).....68
- Figura 14** – Quantidade de íons  $\text{Fe}^{2+}$  formados pela fotodecomposição de ferrioxalato de potássio em função do tempo (min) de exposição à radiação UV. ....75
- Figura 15** – Decaimento da concentração de parationa-metílica durante fotodecomposição direta no UV para determinação do tempo ótimo de degradação ( $[\text{C}_{\text{PM}}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_i = 3$ ;  $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....76
- Figura 16** – Decaimento da concentração de parationa-metílica durante a fotodecomposição utilizando radiação UV em diferentes valores de pH ( $[\text{C}_{\text{PM}}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....77
- Figura 17** – Porcentagem de degradação de parationa-metílica durante fotodecomposição utilizando radiação UV em diferentes valores de pH ( $[\text{C}_{\text{PM}}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....78
- Figura 18** – Decaimento da concentração de parationa-metílica durante a fotodecomposição em diferentes temperaturas ( $[\text{C}_{\text{PM}}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_i = 3$ ). .....79
- Figura 19** – Porcentagem de degradação de parationa-metílica durante fotodecomposição em diferentes temperaturas ( $[\text{C}_{\text{PM}}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_i = 3$ ). .....79
- Figura 20** – Cinética de degradação de parationa-metílica via fotodecomposição direta no UV em diferentes valores de pH ( $[\text{C}_{\text{PM}}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....81
- Figura 21** – Cinética de degradação de parationa-metílica via fotodecomposição direta no UV em diferentes temperaturas ( $[\text{C}_{\text{PM}}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_i = 3$ ). .....81
- Figura 22** – Decaimento da concentração de parationa-metílica durante ozonização em diferentes valores de pH ( $[\text{C}_{\text{PM}}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $T = 15 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....83
- Figura 23** – Porcentagem de degradação de parationa-metílica durante ozonização em diferentes valores de pH ( $[\text{C}_{\text{PM}}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $T = 15 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....84

<b>Figura 24</b> – Decaimento da concentração de parationa-metílica durante ozonização em diferentes temperaturas ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; $\text{pH}_i = 11$ ). .....	85
<b>Figura 25</b> – Porcentagem de degradação de parationa-metílica durante ozonização em diferentes temperaturas ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; $\text{pH}_i = 11$ ). .....	86
<b>Figura 26</b> – Cinética de degradação de parationa-metílica via ozonização em diferentes valores de pH ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; $T = 15 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ). .....	88
<b>Figura 27</b> – Cinética de degradação de parationa-metílica via ozonização em diferentes temperaturas ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; $\text{pH}_i = 11$ ). .....	88
<b>Figura 28</b> – Decaimento da concentração de parationa-metílica via UV/O <sub>3</sub> nas diferentes condições de pH e temperatura propostas pelo planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> com ponto central ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). .....	90
<b>Figura 29</b> – Porcentagem de degradação de parationa-metílica via UV/O <sub>3</sub> nas diferentes condições de pH e temperatura propostas pelo planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> com ponto central ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). .....	90
<b>Figura 30</b> – Gráficos de Pareto com os efeitos dos fatores pH e temperatura (°C) na constante cinética (a) e no rendimento quântico (b) da degradação de parationa-metílica em meio aquoso através do processo oxidativo avançado UV/O <sub>3</sub> ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). .....	93
<b>Figura 31</b> – Superfícies de resposta com os efeitos dos fatores pH e temperatura (°C) na constante cinética (a) e no rendimento quântico (b) da degradação de parationa-metílica em meio aquoso através do processo oxidativo avançado UV/O <sub>3</sub> ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). .....	95
<b>Figura 32</b> – Decaimento da concentração de parationa-metílica em amostras de água tratada após aplicação dos processos degradativos nas condições otimizadas ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). .....	99
<b>Figura 33</b> – Porcentagem de degradação de parationa-metílica em amostras de água tratada após aplicação dos processos degradativos nas condições otimizadas ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). .....	99

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Propriedades físico-químicas da parationa-metílica.....	9
<b>Tabela 2</b> – Solubilidade da parationa-metílica em alguns solventes orgânicos a 20 °C (g L <sup>-1</sup> ).....	9
<b>Tabela 3</b> – Sistemas típicos de POAs.....	12
<b>Tabela 4</b> – Níveis estudados para os fatores avaliados na otimização da MELLD-SBD.....	34
<b>Tabela 5</b> – Planejamento fatorial completo 2 <sup>3</sup> para otimização da MELLD-SBD.....	34
<b>Tabela 6</b> – Níveis estudados para os fatores avaliados na otimização do processo UV/O <sub>3</sub> .....	47
<b>Tabela 7</b> – Planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> para otimização do processo UV/O <sub>3</sub> .....	47
<b>Tabela 8</b> – Resultados do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> completo para otimização da MELLD-SBD.....	52
<b>Tabela 9</b> – Valores médios de F <sub>E</sub> , E e V <sub>org</sub> determinados após otimização da técnica de MELLD-SBD.....	59
<b>Tabela 10</b> – Resultados dos ensaios de repetitividade para avaliação da precisão do método (n = 6).....	70
<b>Tabela 11</b> – Resultados dos ensaios de precisão intermediária do método (n = 6)..	71
<b>Tabela 12</b> – CMD e DPR combinados para avaliação da precisão intermediária do método (n = 18).....	71
<b>Tabela 13</b> – Resultados do teste <i>F</i> para avaliação da precisão intermediária do método.....	72
<b>Tabela 14</b> – Resultados de <i>f</i> <sub>rec</sub> para avaliação da veracidade do método (n = 6).....	73
<b>Tabela 15</b> – Taxa cinética de degradação, tempo de meia-vida e rendimento quântico determinados para os experimentos de fotodecomposição direta de parationa-metílica no UV em meio aquoso.....	82

**Tabela 16** – Taxa cinética de degradação e tempo de meia-vida de parationa-metílica determinados para os experimentos de ozonização em meio aquoso .....88

**Tabela 17** – Taxa cinética de degradação, tempo de meia-vida e rendimento quântico determinados para os experimentos de degradação de parationa-metílica via UV/O<sub>3</sub> em meio aquoso .....92

**Tabela 18** – Resultados obtidos para os processos degradativos estudados nas condições otimizadas .....97

**Tabela 19** – Condições experimentais de melhor eficiência dos processos degradativos.....98

**Tabela 20** – Resultados da aplicação dos processos degradativos otimizados em água tratada .....100

## RESUMO

PIMENTA, Gustavo Gonçalves, M.Sc, Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2013. **Descontaminação de água tratada contendo parationa-metílica pelo emprego de radiação UV, ozônio e processo oxidativo avançado.** Orientadora: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Coorientadores: Antônio Augusto Neves e André Fernando de Oliveira.

O agrotóxico organofosforado parationa-metílica é um inseticida e acaricida bastante eficaz contra um amplo espectro de pragas, além de representar um avanço em relação aos agrotóxicos organoclorados devido à sua baixa persistência. Em contrapartida, resíduos desse agrotóxico no meio ambiente podem ser associados a diversos riscos à saúde humana, como carcinogenicidade, neurotoxicidade, desregulação endócrina, entre outros. Nos últimos anos, processos de oxidação química como fotodecomposição, ozonização e processos oxidativos avançados (POAs) têm sido aplicados com sucesso para degradação de diversos poluentes orgânicos. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a degradação do agrotóxico parationa-metílica em água destilada e tratada empregando radiação UV<sub>254nm</sub>, ozônio e a combinação destes, caracterizando um POA. Para monitorar os resíduos do agrotóxico após submissão aos processos degradativos, a técnica de microextração líquido-líquido dispersiva com solvente extrator de baixa densidade (MELLD-SBD) e análise por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (CG-DCE) foi otimizada e validada. Os resultados revelaram que a MELLD-SBD foi eficiente para extração de parationa-metílica, apresentando alta eficiência de extração (101,1%) e alto fator de enriquecimento (57,3). Além de seletividade, linearidade, precisão e veracidade, o método de análise validado apresentou também baixos limites de detecção e de quantificação, 83 ng L<sup>-1</sup> e 250 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente. A fotodecomposição direta de parationa-metílica no UV<sub>254nm</sub> em pH 3 e a 35 °C alcançou 100% após 120 min de exposição ao processo. A ozonização em pH 11 e a 15 °C também mostrou-se eficiente, uma vez que pôde ser alcançado 99% de remoção de resíduos do agrotóxico após 60 min de experimentação. Já o processo combinado UV/O<sub>3</sub> em pH 3 e a 35 °C, apresentou-se como o mais eficiente processo de oxidação química estudado, visto que com apenas 30 min de procedimento, removeu-se 100% do agrotóxico. A degradação via o POA UV/O<sub>3</sub>

seguiu modelo cinético de pseudo 1ª ordem fornecendo a maior taxa cinética de reação ( $k_T = 0,1855 \text{ min}^{-1}$ ), o maior rendimento quântico ( $\Phi_{254\text{nm}} = 7,79 \times 10^{-5} \text{ mol Einstein}^{-1}$ ) e, conseqüentemente, o menor tempo de meia vida ( $t_{1/2} = 3,74 \text{ min}$ ) entre os processos avaliados. Todos os processos degradativos mostraram-se fortemente dependentes do pH e da temperatura. A aplicação dos processos degradativos otimizados em amostras de água destilada e de água tratada forneceu resíduos de parationa-metílica, quando ainda existentes, abaixo do valor máximo permitido em âmbito nacional que é de  $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

## ABSTRACT

PIMENTA, Gustavo Gonçalves, M.Sc, Universidade Federal de Viçosa, february 2013. **Decontamination of drinking water containing methyl parathion by UV radiation, ozone and advanced oxidation processes.** Adviser: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz. Co-advisers: Antônio Augusto Neves and André Fernando de Oliveira.

The organophosphorus pesticide methyl parathion is an insecticide and acaricide largely effective against wide range of pest, furthermore it represents an advance over the organochlorine pesticides because of their low persistence. On the other hand, residues of this pesticide on the environment can be associated to several risks to human health, like carcinogenicity, neurotoxicity and endocrine disruption. Over the last years, chemical oxidation processes like photodecomposition, ozonation and advanced oxidative processes (AOPs) have been used successfully for degradation of several organic pollutants. The main aim of this work was evaluate the degradation of the methyl parathion pesticide in distilled and drinking water using UV radiation, ozone and the combination of them, characterizing an AOP. To monitoring the pesticide residues after submission to degradative processes, the microextraction liquid-liquid dispersive technique based in low density extractor solvent (LDS-DLLME) and analysis for gas chromatograph coupled with electron capture detector (CG-ECD) was optimized and validated. The results showed that the LDS-DLLME was very efficient to methyl parathion extraction, presenting high extraction recovery (101.1%) and high enrichment factor (57.3). Besides of selectivity, linearity, accuracy, the validated analysis method showed low detection and quantification limits, 83 ng L<sup>-1</sup> and 250 ng L<sup>-1</sup>, respectively. The methyl parathion photodecomposition to UV<sub>254nm</sub> at pH 3 and 35 °C achieved 100% after 120 min of process exposition. The ozonation at pH 11 and 15 °C also proved to be efficient, once it has reached 99% removal of the pesticide residue after 60 min of experiment. The combined system UV/O<sub>3</sub> at pH 3 and 35 °C, presented itself as the most efficient process of chemical oxidation studied, since with only 30 min of procedure, was removed 100% of the pesticide. The degradation by the AOP UV/O<sub>3</sub> followed a pseudo-first order reaction providing the highest kinetic rate ( $k_T = 0.1855 \text{ min}^{-1}$ ), the highest quantum yield ( $\Phi_{254nm} = 7.79 \times 10^{-5} \text{ mol Einstein}^{-1}$ ) and consequently, the

shorter half-life ( $t_{1/2} = 3.74$  min) between the processes evaluated. All degradative processes were strongly influenced by pH and temperature. The application of the optimized oxidation processes in distilled and drinking water provided methyl parathion residues, when still existing, below of the maximum allowed value in Brazilian territory that is  $9.0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

## 1 INTRODUÇÃO

De modo a atender às crescentes necessidades alimentares da população mundial, o uso de agrotóxicos visando o controle de pragas na agricultura foi intensificado nas últimas décadas. Em contrapartida, o uso demasiado e indiscriminado e a persistência desses no ambiente é motivo de preocupação, uma vez que vários danos causados à saúde humana e aos ecossistemas podem estar relacionados.

Atualmente, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) autoriza o uso de quase 600 ingredientes ativos para formulações aplicáveis em diversas culturas (ANVISA, 2012a). Entre esses, encontram-se os agrotóxicos organofosforados (AOs), os quais são basicamente derivados dos ácidos fosfórico, tiofosfórico ou ditiofosfórico (OPAS/OMS, 1997). Os AOs são amplamente utilizados em todo o mundo principalmente por sua eficiência no controle de pragas e por apresentarem pouca persistência, representando um avanço sobre os agrotóxicos organoclorados (BAIRD, 2002). Entretanto, os AOs apresentam grande toxicidade aguda e neurotoxicidade, causando principalmente a inibição das enzimas colinesterases que são responsáveis pela transmissão de impulsos nervosos em insetos e mamíferos (OPAS/OMS, 1997).

De acordo com o Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SINITOX) do Ministério da Saúde e da ANVISA, os agrotóxicos de uso agrícola e doméstico são o 3º maior causador de intoxicações por agentes químicos. Em 2010, foram notificados pelo SINITOX 6883 casos de intoxicação humana por este agente, dos quais aproximadamente 19% decorreram em circunstâncias ocupacionais, evidenciando a enorme vulnerabilidade dos trabalhadores envolvidos. É válido ressaltar também que do total de casos notificados, 120 ocorreram em decorrência de acidente ambiental e 11 por ingestão de alimentos contaminados. A taxa de letalidade foi de 2,6% com 179 casos registrados, estatística esta que deflagra os agrotóxicos como os responsáveis pelo maior número de óbitos no Brasil por intoxicação química (SINITOX, 2012).

No intuito de monitorar o poder tóxico dos agrotóxicos utilizados no país, a ANVISA deu início em 2008 à reavaliação toxicológica de 14 ingredientes ativos em função dos riscos associados ao uso desses produtos à saúde humana, como

toxicidade aguda, carcinogenicidade, neurotoxicidade, suspeita de desregulação endócrina, entre outros (ANVISA, 2012c). Entre os agrotóxicos contemplados nessa lista, encontra-se a parationa-metílica, um inseticida e acaricida amplamente empregado na agricultura nos últimos anos devido a sua eficiência no combate às pragas (ANVISA, 2008). Em função disso, esse agrotóxico foi selecionado para o desenvolvimento deste trabalho.

Uma vez no ambiente, os agrotóxicos podem se acumular ou se distribuir nos diversos compartimentos ambientais, como solo, atmosfera e sistemas aquáticos. Seus resíduos podem ainda ser encontrados em alimentos em função de sua persistência (MARASCHIN, 2003). A contaminação dos sistemas aquáticos pode ocorrer de várias maneiras, entre elas pela lixiviação do agrotóxico no solo, pelo carreamento superficial ou mesmo por precipitação (OLIVEIRA, 2011).

A persistência de agrotóxicos em sistemas aquáticos tem sido fonte de muita preocupação, já que aqueles que apresentam lenta degradação e alta lipofilicidade podem se acumular no tecido adiposo dos animais se biomagnificando, atingindo concentrações danosas aos seres humanos e fauna aquática ou circundante (ARAÚJO, 2006; OLIVEIRA, 2011).

A ocorrência de diversos xenobióticos em ambientes aquáticos nacionais, seja pelo uso indevido ou pela persistência e subsequente bioacumulação, é constantemente notificada através de trabalhos publicados na literatura. Silva *et al.* (2009) identificaram resíduos dos agrotóxicos fipronil, clomazona e tebuconazol em águas de regiões orizícolas no sul do Brasil; Alves *et al.* (2010) relataram a presença de alguns inseticidas já proibidos no Brasil como aldrin, DDT e metoxicloro em mananciais do Estado de Goiás; e Britto *et al.* (2012) detectaram concentrações dos herbicidas ametrina e diurom acima dos limites estabelecidos pela Comunidade Europeia. Para evitar riscos à saúde da população, a qualidade de águas destinadas ao consumo humano deve ser constantemente monitorada. Neste âmbito, o Ministério da Saúde (MS) através da Portaria nº 2.914/11, que substitui a Portaria nº 518/04, prescreve o padrão de potabilidade de água para abastecimento, estabelecendo também os valores máximos permitidos (VMPs) para alguns agrotóxicos (BRASIL, 2011).

Neste contexto, se faz necessário o surgimento de técnicas de remediação cada vez mais eficazes, inovativas e menos onerosas para mineralizar os resíduos

de agrotóxicos em matrizes aquosas e não apenas transferi-los de fase, convertendo todo o contaminante a subprodutos inócuos e atóxicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Nos últimos anos, processos de oxidação química como fotodecomposição direta através de radiação ultravioleta (UV) e ozonização têm sido aplicados com sucesso para degradação de poluentes orgânicos por se tratarem de técnicas de descontaminação limpas e por possibilitarem o tratamento *in situ* (DOMÈNECH *et al.*, 2001). Entretanto, se aplicadas isoladamente, estas técnicas podem não ser suficientes para levar o agrotóxico à completa mineralização, gerando em alguns casos, subprodutos de maior toxicidade do que seus precursores (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). A combinação de radiação UV com ozonização, todavia, configura os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs) que, por definição, são diferentes sistemas capazes de mineralizar a grande maioria dos contaminantes orgânicos através de reações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ ) (ANDREOZZI *et al.*, 1999; DOMÈNECH *et al.*, 2001).

Em uma estação convencional de tratamento de água (ETA), os procedimentos aplicados para purificação da água para abastecimento público, como por exemplo, a cloração, podem ser insuficientes para eliminar completamente os resíduos de agrotóxicos presentes mantendo-os abaixo dos limites estabelecidos por lei. Assim, este trabalho justificou-se pela necessidade de criação e/ou adaptação de métodos alternativos de remediação química para degradar resíduos de agrotóxicos em água tratada.

Como técnica de extração, foi empregada a microextração líquido-líquido dispersiva (MELLD), a qual oferece uma série de vantagens em relação às técnicas correntes, como por exemplo, alto fator de recuperação e enriquecimento. Esta técnica foi usada já que o VMP para a parationa-metílica é relativamente baixo ( $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) sendo necessário, portanto, uma etapa de pré-concentração. A análise deste agrotóxico foi realizada por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (CG-DCE).

Os trabalhos desenvolvidos foram realizados no LAQUA/UFV (Laboratório de Química Analítica/Universidade Federal de Viçosa) e visaram estudar a degradação do agrotóxico parationa-metílica em água destilada e tratada pela fotodecomposição direta no UV, por ozonização e por processos oxidativos avançados.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

- Avaliar a degradação do agrotóxico parationa-metílica em água destilada e tratada pelo emprego de radiação UV, ozônio e processo oxidativo avançado (POA).

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Determinar as condições cromatográficas para análise do agrotóxico parationa-metílica por CG-DCE.
- Otimizar e validar a técnica de MELLD-SBD para extração de parationa-metílica em amostras de água e análise por CG-DCE.
- Utilizando radiação UV, avaliar a influência do tempo de exposição, do pH e da temperatura na remoção do agrotóxico parationa-metílica em amostras de água destilada.
- Avaliar a influência da variação do pH e da temperatura do meio na remoção do agrotóxico parationa-metílica através de ozonização em amostras de água destilada.
- Avaliar a influência simultânea da irradiação UV e da ozonização na remoção do agrotóxico parationa-metílica em amostras de água destilada.
- Determinar empiricamente o fluxo de fótons de radiação ultravioleta efetivos nos processos de degradação propostos.
- Em condições otimizadas, aplicar os processos degradativos propostos em amostras de água tratada fortificadas com concentração conhecida de parationa-metílica.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Uso de agrotóxicos

O uso de agrotóxicos na agricultura é a principal fonte de entrada destas substâncias nos sistemas aquáticos devido às grandes áreas cultivadas em função da intensificação da demanda por alimentos de boa qualidade e em grandes proporções. No Brasil, utiliza-se aproximadamente  $3,2 \text{ kg ha}^{-1}$  de princípios ativos de acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola (SINDAG) (SINDAG, 2011). Dados preliminares até outubro de 2011 mostram que o setor obteve uma receita de R\$ 10,199 bilhões, valor 10% acima do observado em igual período do ano anterior. Esta receita mantém o país como o maior mercado de agrotóxicos do mundo, título adquirido desde 2008 (PACHECO, 2009; SINDAG, 2011)

Nos últimos anos muita atenção tem sido direcionada ao uso e descarte de agrotóxicos, pois os mesmos e seus produtos de degradação podem entrar nos níveis tróficos naturais aquáticos através das águas de irrigação, águas de lavagem de alimentos e de embalagens bem como pela contaminação de águas subterrâneas, por lixiviação, e de águas superficiais através do escoamento (OLIVEIRA, 2011). É válido salientar que em muitos casos os produtos de degradação de agrotóxicos podem ser mais persistentes e mais tóxicos que a substância parental.

Os fatores determinantes da dinâmica dos agrotóxicos no ambiente são a forma de aplicação do produto, condições climáticas, local de aplicação, características físico-químicas do solo onde o produto foi aplicado e características físico-químicas do ingrediente ativo e dos seus produtos de degradação (ARAÚJO, 2006). Desse modo, a biomagnificação destes resíduos podem levá-los a concentrações perigosas para seres humanos e vida selvagem, ocasionando diversos efeitos indesejáveis como desregulação endócrina, carcinogenicidade, neurotoxicidade, toxicidade reprodutiva, mutagenicidade e toxicidade aguda (ANVISA, 2012c).

No Brasil, a Portaria nº 2.914/11 do Ministério da Saúde (MS) (BRASIL, 2011) dispõe sobre as normas e sobre o padrão de potabilidade de água destinada ao consumo humano com obrigatoriedade em todo território nacional. Essa Portaria faz referência também a um conjunto de agrotóxicos nocivos estabelecendo um valor máximo permitido (VMP) em água potável para cada um deles. Vários agrotóxicos fazem parte desta lista, entre eles, alguns organoclorados, piretróides, carbamatos e organofosforados.

## 2.2 Agrotóxicos organofosforados

Os agrotóxicos organofosforados são derivados do ácido fosfórico, do ácido tiofosfórico ou do ácido ditiofosfórico (OPAS/OMS, 1997). De acordo com Baird (2002), os agrotóxicos organofosforados contêm, sem exceção, um átomo central de fósforo pentavalente ao qual estão conectados:

- um átomo de oxigênio ou enxofre, unido ao átomo de fósforo mediante uma dupla ligação;
- dois grupos metoxi ( $-\text{OCH}_3$ ) ou etoxi ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) unidos ao átomo de fósforo por uma ligação simples;
- um grupo R mais longo e mais complexo, conectado ao átomo de fósforo, usualmente através de um átomo de oxigênio ou enxofre mediante uma ligação simples.

Essa classe de agrotóxicos é do tipo não-persistente representando um avanço sobre os organoclorados. Entretanto, eles apresentam, em sua maioria, um elevado efeito tóxico agudo para seres humanos e outros mamíferos (BAIRD, 2002). Os organofosforados apresentam grande lipossolubilidade, sendo absorvidos, primordialmente, pelo organismo humano através da inalação, pele e pelas vias respiratórias (PENA *et al.*, 2003).

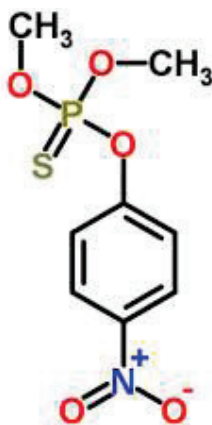
A ação dos organofosforados se dá pela inibição irreversível de enzimas colinesterases, especialmente a acetilcolinesterase (AChE), levando a um acúmulo de acetilcolina nas sinapses nervosas, desencadeando uma série de efeitos parassimpaticomiméticos. A acetilcolina é um neurotransmissor extremamente tóxico presente no sistema nervoso de insetos e mamíferos. As colinesterases são

responsáveis pelo funcionamento do sistema nervoso, permitindo a transmissão de impulsos nervosos entre as células. Além das colinesterases, alguns grupos de inseticidas organofosforados podem alterar outras enzimas (esterases), sendo a principal delas a neurotoxicoesterase. Esta enzima, quando inibida, pode determinar a neuropatia periférica (membros inferiores) por ação neurotóxica retardada, que surge após 15 dias de intoxicação aguda inicial (OPAS/OMS, 1997).

Os principais sintomas de intoxicações em mamíferos por organofosforados são caracterizados por lacrimejamento, sudorese, salivação, diarreia, tremores musculares, distúrbios cardiorrespiratórios, convulsões, vômitos e tontura. Este grupo é o responsável pelo maior número de intoxicações por agrotóxicos no país (OPAS/OMS, 1997; ANVISA, 2008).

São exemplos desse grupo químico os agrotóxicos diclorvós, malationa, parationa-metílica, diazinona, forato, metamidofós e clorpirifós.

O agrotóxico organofosforado parationa-metílica é um inseticida e acaricida bastante eficaz contra um amplo espectro de pragas. Pertence à classe toxicológica I (extremamente tóxico), possui ingestão diária aceitável (IDA) de  $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$  de peso corpóreo e está autorizado em território nacional para culturas de arroz, alho, trigo, feijão, entre outras (ANVISA, 2012b). Na Figura 1 é apresentada a fórmula estrutural deste composto.



**Figura 1** – Fórmula estrutural do agrotóxico parationa-metílica.

Fonte: (CHEMSPIDER, 2012).

A parationa-metílica é susceptível à degradação, convertendo-se a seu metabólito ativo, paraoxon ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_6\text{P}$ ), extremamente tóxico e de maior

solubilidade em água ( $2.400 \text{ mg L}^{-1}$ ). A taxa de degradação aumenta com a temperatura, com a exposição à luz e com o aumento do pH (MATSUMURA, 1985).

Segundo Silva *et al.* (1993), a toxicidade da parationa-metílica é resultado da conversão metabólica que ocorre no retículo endoplasmático dos hepatócitos, no qual o grupo P=S é transformado em P=O. Estes processos afetam diretamente a morfologia do hepatócito. O composto resultante, o paraoxon que é muito mais tóxico que o composto parental, é responsável pela inibição de diversos sistemas enzimáticos, como colinesterase, carboxilase e fosforilase oxidativa mitocondrial.

No intuito de monitorar o poder tóxico dos agrotóxicos utilizados no país, a ANVISA deu início em 2008 à reavaliação toxicológica de 14 ingredientes ativos em função dos riscos associados ao uso destes produtos nas culturas agrícolas nacionais. Entre eles, está a parationa-metílica e seus metabólitos uma vez que diversos efeitos adversos foram descritos em populações humanas e em outras espécies de animais, como por exemplo, neurotoxicidade, imunotoxicidade, mutagenicidade, desordens psiquiátricas, desregulação endócrina e alterações no desenvolvimento. No cenário internacional, este agrotóxico tem sido alvo de diversas proibições e severas restrições devido a esses efeitos. Na Austrália, Estados Unidos, República do Congo e Colômbia o uso da parationa-metílica está restrito e na China e Indonésia o seu uso foi proibido. Já no Japão e Tanzânia este agrotóxico foi banido. Até o momento, nenhum resultado foi publicado para a referida reavaliação toxicológica (ANVISA, 2008).

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas da parationa-metílica.

**Tabela 1** – Propriedades físico-químicas da parationa-metílica

Propriedades	Agrotóxico	Fonte
	Parationa-metílica (parathion methyl)	
Nome químico	O,O-dimetil O-4-nitrofenil fosforotioato	IUPAC (2012)
Fórmula molecular	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> PS	IUPAC (2012)
Massa molecular / g mol <sup>-1</sup>	263,21	IUPAC (2012)
Ponto de Fusão / °C	35,5	IUPAC (2012)
Ponto de Ebulição / °C	143	ANVISA (2008)
Coefficiente de partição a 20 °C e pH 7 / log K <sub>ow</sub> <sup>1</sup>	3,0	IUPAC (2012)
Pressão de vapor a 20 °C / mPa	1,33	CHEMSPIDER (2012)
Solubilidade em água a 20 °C / mg L <sup>-1</sup>	55	ANVISA (2008)
Densidade relativa / g mL <sup>-1</sup>	1,36	CHEMSPIDER (2012)
$\lambda_{\max}$ UV / nm	275	Wu e Linden (2008)
Fotólise aquosa a 20 °C e pH 7 / DT <sub>50</sub> - dias <sup>2</sup>	9	IUPAC (2012)
VMP <sup>3</sup> / µg L <sup>-1</sup> (Brasil)	9,0	BRASIL (2011)
Classificação toxicológica (WHO)	Ia <sup>4</sup>	WHO (2009)

<sup>1</sup>O coeficiente de partição octanol-água (K<sub>ow</sub>) caracteriza o grau de lipofilicidade do composto.

<sup>2</sup>Tempo requerido para que a concentração do agrotóxico decaia 50%.

<sup>3</sup>VMP: Valor máximo permitido.

<sup>4</sup>Ia: agrotóxico extremamente perigoso.

**Tabela 2** – Solubilidade da parationa-metílica em alguns solventes orgânicos a 20 °C (g L<sup>-1</sup>)

Agrotóxico	Solvente				
	Hexano	Metanol	Tolueno	Acetonitrila	Diclorometano
Parationa-metílica	15	Muito solúvel	200	Muito solúvel	200

Fonte: Tomlin (1994); CHEMSPIDER (2012); IUPAC (2012).

### 2.3 Processos de descontaminação de matrizes

Segundo Gulyas (1997) e Tebbutt (1998) os agrotóxicos, assim como outros poluentes orgânicos de caráter recalcitrante, podem ser removidos de ambientes aquáticos por:

- i. Processos físicos: estes processos dependem essencialmente, das características físicas do poluente, como tamanho da molécula, massa específica, viscosidade, etc. Estes processos baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, e não na sua eliminação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). São exemplos desses processos: coagulação, filtração, ultrafiltração, adsorção, *air-stripping*, destilação, sedimentação, entre outros.
- ii. Processos biológicos: estes processos utilizam micro-organismos, principalmente bactérias, para promover a conversão de substâncias orgânicas biodegradáveis (dissolvidas ou coloidais) em constituintes inorgânicos inócuos através de reações bioquímicas. Podem ser aeróbios requerendo oxigênio molecular, formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou anaeróbios, os quais levam à formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  de modo que outras espécies, que não o oxigênio, atuam como aceptores de elétrons (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Entretanto, esses processos são ineficientes na degradação de poluentes orgânicos não-biodegradáveis, possibilitando assim, a biomagnificação dos mesmos. Cabe acrescentar ainda que em muitos casos esses processos podem, sob certas condições, produzir substâncias recalcitrantes e/ou mais tóxicas que o composto original (GULYAS, 1997).
- iii. Processos químicos: estes processos levam à degradação por provocarem mudanças na estrutura e nas propriedades químicas do poluente orgânico através de agentes físico-químicos (MARCO *et al.*, 1997). Estes processos são eficientes na degradação de substâncias recalcitrantes e/ou não-biodegradáveis. São exemplos: fotodecomposição, ozonização, cloração, oxidação por peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), entre outros. Os processos químicos têm por objetivo transformar os poluentes, resistentes aos outros tratamentos, em substâncias menos agressivas ao meio ambiente e aos seres humanos. Contudo, estes podem levar apenas à degradação parcial do poluente. Assim, níveis mais avançados de destruição são requeridos ou,

alternativamente, alguns poluentes são especialmente resistentes à oxidação por um simples agente. Recentes desenvolvimentos na área de tratamento de água por via química levaram à melhoria destes processos, tornando-os mais potencialmente eficientes configurando os processos avançados de oxidação (LEGRINI *et al.*, 1993).

### 2.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os métodos convencionais de purificação de água frequentemente não são efetivos no tratamento de compostos orgânicos sintéticos, como agrotóxicos que se encontram dissolvidos em baixas concentrações. Com a finalidade de purificar a água destes compostos orgânicos extraestáveis, têm sido desenvolvidos e disseminados os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs). Tais métodos visam mineralizar os poluentes, isto é, convertê-los inteiramente em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ácidos minerais e ânions inorgânicos. A maioria dos POAs são processos que utilizam energia para produzir intermediários altamente reativos de elevados potencial de oxidação ou redução, que então, atacam e destroem os compostos-alvo (BAIRD, 2002).

Glaze *et al.* (1987) definiram inicialmente os POAs como sendo processos de tratamento à temperatura e pressão ambientes os quais envolvem a geração de radicais hidroxila (HO<sup>•</sup>) em quantidade suficiente para uma efetiva purificação de água.

Estes processos se caracterizam por degradar a grande maioria dos contaminantes orgânicos através de reações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente HO<sup>•</sup>. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos tanto em fase aquosa como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida (DOMÈNECH *et al.*, 2001).

Os POAs são, por definição, diferentes sistemas reacionais nos quais o radical HO<sup>•</sup> gerado no meio participa como principal agente oxidante. Esse radical possui elevado poder oxidativo ( $E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$ ), deve ser gerado *in situ* e normalmente

leva inúmeras espécies químicas de relevância ambiental à completa mineralização em tempos relativamente curtos (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

De acordo Mansilla *et al.* (1997), os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como o ozônio (O<sub>3</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), semicondutores como dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos. Os principais sistemas de POA estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3 – Sistemas típicos de POAs**

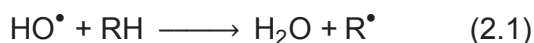
Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV	Eletro-fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	-
Ultrassom (US)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US	-	-	-
UV/US	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV (Foto-Fenton)	-	-	-

Fonte: HUANG *et al.* (1993).

Domènech *et al.* (2001) citaram um série de vantagens para os POAs, entre elas: mineralizam os poluentes e não apenas os transferem de fase; são eficientes na degradação de compostos resistentes a outros tratamentos; transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis; possui cinética de reação elevada; geralmente não necessitam de pós-tratamento; mineralizam completamente os poluentes quando o oxidante é usado em proporção suficiente; possibilitam tratamento *in situ*. Contudo, em alguns casos, os subprodutos formados nas reações de oxidação podem ser tão tóxicos, ou mais, que seus precursores e dependendo da situação, podem representar elevados custos se comparados aos processos biológicos.

De acordo com Legrini *et al.* (1993) e Will *et al.* (2004) a oxidação de um composto orgânico pelo radical hidroxila pode ocorrer por três mecanismos gerais:

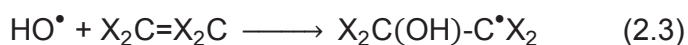
1°. Abstração de hidrogênio



2°. Transferência de elétrons



3°. Adição do radical a uma ligação insaturada



### 2.3.1.1 Fotodecomposição direta no Ultravioleta (UV)

A radiação ultravioleta (UV) pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 40 a 400 nm, e pode ser dividida em (RYER, 1997):

- UV-Vácuo: 40 a 200 nm;
- UV-C: 200 a 280 nm;
- UV-B: 280 a 315 nm;
- UV-A: 315 a 400 nm.

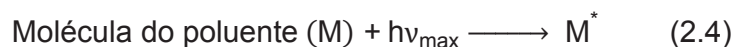
Na fotodecomposição direta no UV, a luz é a única fonte usada para produzir a destruição do poluente. A fotólise direta, em comparação com outros processos envolvendo geração de radicais hidroxila, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa. Assim, a maioria dos estudos é realizada para quantificar a contribuição da fotólise do poluente orgânico em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta, como por exemplo:  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (LEGRINI *et al.*, 1993; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

As reações de foto-oxidação ocorrem devido à excitação de elétrons de uma substância orgânica via absorção de energia radiante. Implicam, em muitos casos, na transferência de elétrons da espécie a ser decomposta no estado excitado para o oxigênio molecular, com subsequente recombinação de radicais iônicos ou hidrólises dos radicais catiônicos, ou homólises, para formar radicais que reagem com o oxigênio. A geração de radicais a partir da homólise da ligação C-X torna-se

complementar aos processos em que a degradação mediada por radicais HO<sup>•</sup> seja ineficiente (LEGRINI *et al.*, 1993).

A princípio, se a molécula do poluente orgânico absorver energia emitida pelos fótons de luz, as ligações podem ser conseqüentemente clivadas. Os tempos de reação correntes dependem da probabilidade com que um dado componente absorve radiação em um dado comprimento de onda e da probabilidade que as espécies excitadas formadas sofrerem reações particulares. Quando um fóton passa próximo a uma molécula, existe interação entre o campo eletromagnético associado à molécula com aquele associado à radiação. Se, apenas se, a radiação é absorvida pela molécula do poluente orgânico como resultado desta interação, ela pode ser efetiva na produção de mudanças fotoquímicas. Dessa forma, a primeira consideração a ser feita é sobre a probabilidade com que um dado componente absorve luz UV. O comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{max}}$ ) pode ser mensurado espectrofotometricamente através dos espectros de absorção para cada composto (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003).

As reações 3.4 e 3.5 representam o mecanismo básico das reações de fotodecomposição de poluentes orgânicos. A reação da equação 2.4 representa a excitação fotoquímica devido à absorção de radiação UV pelo poluente e a reação da equação 2.5 mostra a molécula fotoexcitada transformando-se em produtos de reação ou intermediários que podem participar de reações subsequentes (CALVERT; PITTS JR, 1966; LEGRINI *et al.*, 1993).



Se a absorção de um fóton por uma molécula promove fotólise, a energia desse fóton deve ser suficiente para romper uma ligação específica ou várias ligações entre os átomos que compõe a molécula fragmentada. Nesse sentido, a região mais efetiva do espectro eletromagnético para degradação de poluentes orgânicos situa-se no UV-C próximo a 254 nm (BHATTACHARJEE; SHAH, 1998; TEBBUTT, 1998; PROSAB, 2003). A quantidade de energia que um fóton concentra

pode ser mensurada de acordo com a equação 2.6 (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003).

$$\bar{E} = A \times h \times \frac{c}{\lambda} = \left[ \frac{J}{\text{Einstein}} \right] \quad (2.6)$$

Em que A é o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  fótons Einstein<sup>-1</sup>), h é a constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J s), c é a velocidade da luz no vácuo ( $3 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>) e  $\lambda$  é comprimento de onda da radiação eletromagnética (m).

De acordo com Legrini *et al.* (1993), a fotólise pela radiação UV pode ser usada para decompor compostos aromáticos nitrados e clorados, fenóis, compostos alifáticos halogenados, óleos e outros resíduos perigosos encontrados em águas residuárias.

Os processos fotolíticos em comprimentos de onda mais curtos que o UV-C, ou seja, o UV-Vácuo, normalmente utilizam lâmpadas de xenônio (Xe;  $\lambda = 172$  nm) e podem também provocar ruptura de ligações químicas causando a decomposição de matéria orgânica em fases líquida e gasosa, como por exemplo, de hidrocarbonetos clorados e fluoretados (DOMÈNECH *et al.*, 2001). Entretanto, o uso mais importante do UV-Vácuo é a fotólise da água a uma profundidade máxima de 100  $\mu$ m produzindo radicais HO<sup>•</sup> e átomos de hidrogênio. Os fótons emitidos pelas lâmpadas de xenônio também podem ser absorvidos pelo oxigênio do ar produzindo ozônio (OPPENLÄNDER *et al.*, 2005; AFZAL *et al.*, 2010).

Teixeira e Jardim (2004) & Bhattacharjee e Shah (1998) preconizam que a fotodecomposição sofre influência de vários fatores, merecendo destaque o pH do meio, a concentração do contaminante orgânico, características da fonte luminosa e do sistema de operação, geometria e parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, entre outros. Em relação à temperatura, Langlais *et al.* (1991) afirmaram que, geralmente, um incremento de 10 °C aumenta em um fator de 2 ou 3 a taxa de decomposição de um dado composto orgânico. Íons sequestradores como carbonatos e bicarbonatos, amônia, ferro, magnésio, sulfito e materiais húmicos exercem uma competição e consomem, preferencialmente, o oxidante (BHATTACHARJEE; SHAH, 1998).

Em alguns casos é possível utilizar processos fotolíticos sem a adição de qualquer reagente químico. Entre algumas vantagens da fotodecomposição,

Domènech *et al.* (2001) destacam o aumento da velocidade da reação em comparação com outras técnicas na ausência de luz, a flexibilidade do sistema por permitir a utilização de uma variedade de oxidantes combinados e condições de operacionalidade e o fato deste processo não requerer mudanças drásticas no pH do meio. Contudo, Bhattacharjee e Shah (1998) relataram que o pH do meio reacional diminui continuamente durante o processo e que para maioria dos poluentes uma melhor eficiência de decomposição por ser alcançada realizando a fotólise com pH entre 3 e 5. Ressaltaram ainda que em pH ácido, evita-se a precipitação de sais metálicos na fonte de luz, quando imersa dentro do reator.

Gogate e Pandit (2004b) também relataram que a fotólise é favorecida em baixos valores de pH, preferencialmente na faixa de 2,5 a 3,5, e que o valor exato é dependente do valores de pKa dos contaminantes em questão.

As lâmpadas germicidas de baixa pressão de mercúrio (LP) são as fontes mais comuns de radiação ultravioleta, sendo constituídas por um tubo de quartzo com um eletrodo de tungstênio em cada extremidade cujo interior é preenchido com vapor de mercúrio à baixa pressão e um gás inerte, geralmente argônio. Estas lâmpadas emitem de 80% a 90% da energia no comprimento de onda de 253,4 nm, podendo ser consideradas monocromáticas, sendo que sua temperatura ótima de trabalho é 40 °C (PROSAB, 2003).

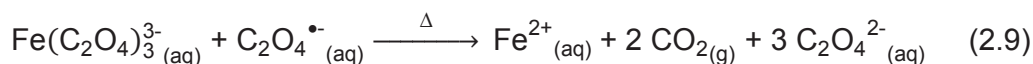
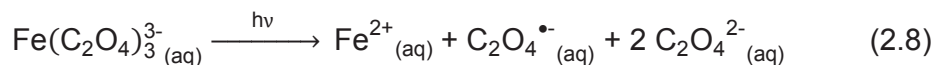
A eficiência das reações de fotodecomposição pode ser mensurada através do rendimento quântico ( $\Phi_\lambda$ ), que expressa o número de fótons requeridos para degradar determinada quantidade do contaminante orgânico (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003). Em bases molares, o  $\Phi_\lambda$  é dado em mol Einstein<sup>-1</sup> de acordo com a equação 2.7:

$$\Phi_\lambda = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mol de moléculas reagidas por unidade de tempo}}{\text{n}^\circ \text{ de mol de fótons absorvidos por unidade de tempo}} = \left[ \frac{\text{mol}}{\text{Einstein}} \right] \quad (2.7)$$

O número de mol de fótons requeridos para a reação pode ser medido através da actinometria. A actinometria permite a determinação do fluxo de fótons em um sistema de geometria específica e em um domínio espectral bem definido; o caso mais favorável é quando a luz incidente é monocromática. O termo actinômetro comumente indica dispositivos usados nas faixas espectrais do UV e visível. Em medições actinométricas absolutas um dispositivo físico (como um fotomultiplicador

ou um fotodiodo) converte a energia ou o número de fótons incidentes em sinal elétrico quantificável. Entretanto, o método mais comumente utilizado é o actinômetro químico que é baseado na submissão de uma substância de referência à reação fotoquímica cujo rendimento quântico seja conhecido e calibrado contra um actinômetro físico. O rendimento quântico dessa substância deve também ter sido estudado por actinômetros químicos ou por métodos calorimétricos (MONTALTI *et al.*, 2006).

O actinômetro químico de ferrioxalato é o mais confiável e prático actinômetro para luz UV e visível até 500 nm e foi proposto inicialmente por Hatchard e Parker em 1956. Sob a excitação da luz, o ferrioxalato de potássio decompõe-se de acordo com as reações representadas pelas seguintes equações:



A quantidade de íons ferrosos formados durante um período de irradiação é monitorado pela conversão para o complexo colorido de 1,10-fenantrolina-ferro(II) (o-fenantrolina-ferro(II)) ( $\varepsilon = 11.100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ ), podendo-se determinar, dessa forma, o número de mol de fótons efetivos na produção de alterações fotoquímicas (MONTALTI *et al.*, 2006).

A 1,10-fenantrolina (fen) pode atuar como um ligante em química de coordenação por possuir um par de átomos de nitrogênio (ligante bidentado) em sua estrutura, e assim apresentar comportamento ácido base de Bronsted-Lowry. Três moléculas desse ligante combinam-se com cada íon ferro(II) para formar o complexo estável de coloração vermelha  $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$  (SKOOG *et al.*, 2006a).

Verifica-se que em trabalhos propostos por Hatchard e Parker (1956), o rendimento quântico para a reação fotolítica de decomposição do ferrioxalato de potássio em 254 nm a uma concentração de  $0,006 \text{ mol L}^{-1}$  é  $1,25 \text{ mol Einstein}^{-1}$ . Segundo Kuhn *et al.* (1989), concentrações de ferrioxalato variando na faixa de

0,006 – 0,2 mol L<sup>-1</sup> podem ser utilizadas para experimentos obtendo-se o mesmo rendimento quântico reportado para um dado comprimento de onda. Hatchard e Parker (1956) acrescentam ainda que toda a manipulação do ferrioxalato deve ser realizada sob luz vermelha, cujo comprimento de onda de radiação é muito alto e, dessa forma, não ocorre decomposição desse composto.

### 2.3.1.2 Ozonização

Em condições atmosféricas, o ozônio é um gás de odor pungente com alto poder oxidante ( $E^\circ = 2,07 \text{ V}$ ). É a forma triatômica do oxigênio (O<sub>3</sub>) e, em fase aquosa, rapidamente se decompõe a oxigênio e espécies radicalares (LEGRINI *et al.*, 1993; TEBBUTT, 1998; O'DONNELL *et al.*, 2012). É parcialmente solúvel em água e de acordo com a USEPA (1986) apresenta solubilidade de 12,86 mg L<sup>-1</sup> a 20 °C partindo de uma concentração de ozônio gasoso na alimentação de 36,21 mg L<sup>-1</sup>. É um gás altamente corrosivo e tóxico e em função disso, sua concentração máxima admissível em um ambiente de trabalho sem danos à saúde é de 0,1 mg L<sup>-1</sup> (TEBBUTT, 1998; USEPA, 1999).

Segundo O'Donnell *et al.* (2012), o ozônio é um gás azul à temperatura ambiente e à -112 °C, condensa-se a um líquido azul escuro que, se misturado nessa fase com oxigênio em uma proporção maior que 20%, pode tornar-se explosivo. Possui alta densidade (2,14 g L<sup>-1</sup>) quando comparado ao ar (1,28 g L<sup>-1</sup>) a 0 °C e pressão atmosférica.

A instabilidade deste gás é uma característica atrativa, uma vez que após processo de descontaminação, não deixa residual danoso no ambiente (TEBBUTT, 1998). Por esta razão, e por ser de difícil transporte e armazenamento, o ozônio deve ser gerado *in situ* (O'DONNELL *et al.*, 2012).

A ação oxidante do ozônio foi evidenciada na França, no final do século XIX, onde começou a ser utilizado como desinfetante em estações de tratamento de água. Desde então, o ozônio tornou-se alvo de muitas pesquisas e tem sido citado em um número cada vez maior de trabalhos, pois é muito eficiente na degradação de uma grande variedade de poluentes, como micropoluentes presentes em fontes de água potável (KANG *et al.*, 1997).

A eficiência do processo de ozonização depende da natureza química do composto, da pressão do sistema, da temperatura e do pH. O ozônio tem sido usado comercialmente na oxidação de uma variedade de compostos orgânicos, sendo que alguns organoclorados, ácidos carboxílicos e alcanos são refratários ao ozônio, o que mostra a seletividade oxidativa deste gás. Contudo, em alguns processos de ozonização, são produzidos compostos mais tóxicos do que a molécula inicial do poluente visado (BHATTACHARJEE; SHAH, 1998).

Os mecanismos de ação do ozônio em compostos orgânicos podem ser divididos em dois tipos de reações: as reações diretas, as quais envolvem o ozônio molecular atuando como agente nucleofílico ou eletrofilico, e as reações indiretas, que envolvem reações com os radicais HO<sup>•</sup> gerados, preferencialmente, em elevados valores de pH (HOIGNÉ; BADER, 1976; LANGLAIS *et al.*, 1991; MUNTER, 2001; KUNZ *et al.*, 2002; O'DONNELL *et al.*, 2012).

Os dois mecanismos de reação competem pelo substrato. A oxidação direta com ozônio aquoso é relativamente lenta se comparada àquela com os radicais HO<sup>•</sup> livres; entretanto a concentração do gás dissolvido é significativamente alta. Por outro lado, as reações com radicais HO<sup>•</sup> são muito rápidas, mas a concentração desses radicais sob condições normais de ozonização é relativamente pequena (USEPA, 1999). Dessa forma, Hoigné e Bader (1976) estabeleceram que:

- Em meio ácido, a oxidação direta via ozônio molecular é primariamente mais importante.
- Sob condições que favorecem a produção de radicais HO<sup>•</sup>, como pH elevado, exposição a radiação UV ou adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a oxidação através de radicais HO<sup>•</sup> começa a predominar.

De maneira similar, O'Donnell *et al.* (2012) esclareceram que o mecanismo de decomposição do ozônio sugere a formação principalmente de radicais HO<sup>•</sup> e de íons HO<sup>-</sup>, e que em faixas de pH superiores a 7,5 a formação dos radicais é aumentada. Contudo, em soluções fortemente ácidas (pH ≤ 3), os radicais HO<sup>•</sup> não influenciam a decomposição do ozônio.

O mecanismo básico de reação via ozonização direta está representado na reação da equação 2.11 (HOIGNÉ; BADER, 1983; BENITEZ *et al.*, 2002).



As reações diretas do ozônio molecular com compostos orgânicos dissolvidos em água são bastante lentas e seletivas e, segundo Mahmoud e Freire (2007) & Hoigné e Bader (1983), apresentam valores típicos de constantes entre  $10^{-1}$  e  $10^4$   $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ . A maioria dessas reações com compostos orgânicos são baseadas na dupla ligação carbono-carbono ou no ozônio comportando-se como um agente eletrofílico em anéis aromáticos e como um agente nucleofílico nas duplas ligações C=C, C=N e N=N. Levando-se em conta a natureza eletrofílica da reação, os grupos doadores de elétrons localizados no ciclo aromático causam significativa reatividade com a orientação da hidroxila *orto* à posição *para*, o que ocorre com a anilina e o fenol (LANGLAIS *et al.*, 1991; PROSAB, 2003; GOGATE; PANDIT, 2004a).

A hidroxilação geralmente é seguida pela abertura do ciclo aromático, levando à formação de aldeídos, de cetonas, de álcoois e de ácidos carboxílicos, não levando assim os poluentes, à sua completa mineralização (BHATTACHARJEE; SHAH, 1998; MAHMOUD; FREIRE, 2007). Como agente nucleofílico, o ataque ocorre essencialmente nos sítios com déficit eletrônico (LANGLAIS *et al.*, 1991).

Bhattacharjee e Shah (1998) e PROSAB (2003), apontam alguns exemplos de compostos orgânicos que reagem bem com o ozônio molecular, entre eles os compostos olefínicos (ácido oleico ou estireno), os compostos fenólicos, as aminas desprotonadas e os hidrocarbonetos poliaromáticos. Já o benzeno, os grupos alquila saturados e as ligações simples C-O e O-H apresentam pouca ou nenhuma reatividade com o ozônio molecular.

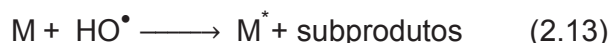
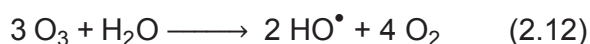
As reações diretas são altamente seletivas, de modo que apenas aqueles compostos contendo grupos funcionais altamente atacados via ozônio eletrofílico tornam-se oxidados. Os produtos da ozonização de poluentes orgânicos normalmente são espécies químicas mais polares (em geral ácidos), menos voláteis e menos lipofílicas e tendem a ser menos odorosas e tóxicas (LANGLAIS *et al.*, 1991; PROSAB, 2003).

O ozônio dissolvido em água se decompõe rapidamente, devido sua instabilidade, por uma série de reações complexas. A pureza da água normalmente afeta a estabilidade deste gás. Conforme relatado por Catalkaya e Kargi (2007) e O'Donnell (2012), o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) do ozônio a 20 °C em água de torneira ou destilada é de 20 min, enquanto em água bidestilada apenas 10% do gás é decomposto durante 85 min à mesma temperatura. A sua solubilidade em meio

aquoso é cerca de 13 vezes maior do que a do oxigênio de 0 °C a 30 °C, sendo progressivamente aumentada conforme a temperatura seja diminuída.

O mais importante produto da decomposição do ozônio em meio aquoso é o radical HO<sup>•</sup>, o qual favorece a degradação dos poluentes orgânicos via ordem indireta, caracterizando um POA (HOIGNÉ; BADER, 1976; SILVA; JARDIM, 2006). Como essa reação não é seletiva, o ataque aos compostos orgânicos pode ser considerado até 10<sup>11</sup> vezes mais rápido do que aqueles realizados por oxidantes comuns, como o próprio ozônio ou cloro, por exemplo (BHATTACHARJEE; SHAH, 1998; DOMÈNECH *et al.*, 2001; MUNTER, 2001). A taxa da constante de reação dos radicais HO<sup>•</sup> com a maior parte das moléculas orgânicas é da ordem de 10<sup>6</sup> a 10<sup>9</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (BHATTACHARJEE; SHAH, 1998; ANDREOZZI *et al.*, 1999; FREIRE *et al.*, 2001).

Simplificadamente, as reações das equações 2.12 e 2.13 apresentam a geração de HO<sup>•</sup> a partir de ozônio em meio aquoso e a oxidação do poluente orgânico, respectivamente (MUNTER, 2001; MAHMOUD; FREIRE, 2007).



À medida que o pH aumenta, a velocidade de decomposição do ozônio em água também é aumentada e, segundo Gogate e Pandit (2004a) e Bhattacharjee e Shah (1998), a formação de radicais HO<sup>•</sup> é favorecida em valores de pH maiores que 9. De acordo com Beltrán *et al.* (1992; 1994) altos valores de pH são recomendados para processos de ozonização. Entretanto, o aumento do pH não implica, necessariamente, no aumento na taxa de degradação do composto em função do efeito inibitório que muitos íons presentes em solução podem causar. Por exemplo, os ânions carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) e bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) podem sequestrar os radicais presentes indisponibilizando-os para subseqüentes reações (MUNTER, 2001; GOGATE; PANDIT, 2004a). Em contrapartida, em meio básico, muitos compostos podem ter sua degradação favorecida em função dos comportamentos ácido-base de Bronsted. Por exemplo, o fenolato reage com ozônio 10 vezes mais rápido do que a respectiva espécie protonada, o fenol, evidenciando a importância

do pH nos sistemas de degradação (LANGLAIS *et al.*, 1991; PROSAB, 2003). Já segundo Beltrán *et al.* (1992), não é verificado enriquecimento significativo nas taxas de degradação orgânicos quando o pH de operação está acima do pKa de determinados poluentes.

A presença de íons pode afetar os processos de degradação via absorção de contaminantes, reação com os radicais HO<sup>\*</sup> e/ou absorção de radiação UV. Yawalkar *et al.* (2001) estudaram o efeito de alguns ânions em processos de oxidação química e constataram que para a maioria dos sistemas envolvendo radicais hidroxila o efeito inibitório se dá na seguinte sequência: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> < Cl<sup>-</sup> < HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

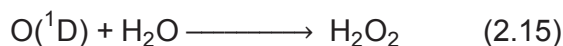
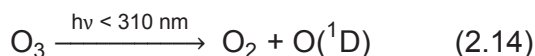
A influência da temperatura na ozonização é resultante de dois efeitos simultâneos: o aumento na taxa da constante de reação e o efeito indireto através da variação da solubilidade do ozônio. Devido ao aumento da temperatura, a quantidade de ozônio dissolvido em água diminui, reduzindo a quantidade desse gás disponível para a reação e para geração de radicais dependendo do pH, o que diminui, conseqüentemente, a degradação (GOGATE; PANDIT, 2004a; b). Segundo Langlais *et al.* (1991), experimentos têm mostrado que, para uma faixa de temperatura compreendida entre 0 °C e 35 °C, o efeito da instabilidade do ozônio em água é amplamente compensado pelo aumento de sua reatividade com o substrato orgânico.

A produção comercial do ozônio é realizada pelo processo corona que consiste na aplicação de uma corrente elétrica em um fluxo de gás contendo oxigênio (ar seco ou oxigênio puro). O campo elétrico aplicado fornece energia suficiente para romper as ligações do oxigênio molecular, com subsequente recombinação das espécies geradas e formação de ozônio. Se ar passa através do gerador como gás de alimentação, é obtido de 1% a 3% de ozônio. Utilizando oxigênio de alta pureza, é obtido um maior rendimento, cerca de 16%. A radiação ultravioleta (188-254 nm) também pode ser efetiva na formação do ozônio. Os fótons de luz nessa faixa de comprimento de onda concentram quantidades significativas de energia que, na colisão com o oxigênio, rompem suas ligações gerando espécies altamente reativas que se combinam posteriormente formando as moléculas de ozônio (MUNTER, 2001; PROSAB, 2003; O'DONNELL *et al.*, 2012).

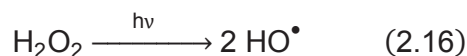
### 2.3.1.3 Processo combinado: O<sub>3</sub>/UV

A degradação de compostos orgânicos através ação conjunta do ozônio com irradiação UV tem sido amplamente estudada, já que para este processo coexistem três mecanismos principais: a fotólise direta (reações das equações 2.4 e 2.5), a ozonização direta (reação da equação 2.11) e a oxidação por radicais HO<sup>•</sup> (reação da equação 2.13), gerando reações rápidas e não-seletivas (BELTRÁN *et al.*, 1992; LEGRINI *et al.*, 1993; BELTRÁN *et al.*, 1994; DOMÈNECH *et al.*, 2001; MUNTER, 2001; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Dependendo da estrutura química do composto, o POA O<sub>3</sub>/UV pode apresentar ação concomitante dos mecanismos possíveis de oxidação, o que contribuirá para a degradação global do mesmo (BHATTACHARJEE; SHAH, 1998).

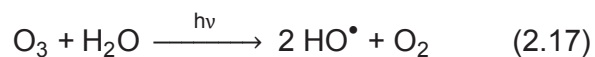
Numerosas investigações têm tratado da decomposição de ozônio sob indução da luz em sistemas aquosos. Ozônio absorve radiação UV rapidamente a 254 nm em qualquer valor de pH ( $\epsilon_{254\text{nm}} = 3300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) produzindo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como um intermediário, o qual se decompõe a radical HO<sup>•</sup> (MUNTER, 2001). Um processo envolvendo duas etapas tem sido proposto envolvendo a homólise de O<sub>3</sub> e a subsequente produção de radicais HO<sup>•</sup> a partir reação de O(<sup>1</sup>D) com água. O(<sup>1</sup>D) representa o oxigênio *singlet* que é a forma excitada do oxigênio molecular altamente reativa (reações das equações 2.14 e 2.15) (LEGRINI *et al.*, 1993; DOMÈNECH *et al.*, 2001; MUNTER, 2001).



Em seguida, a radiação ultravioleta provoca a fotólise do peróxido de hidrogênio formado, gerando os radicais HO<sup>•</sup> (reação da equação 2.16).



Obtendo então como reação global (reação da equação 2.17):



Alguns autores sugerem que inicialmente podem ocorrer reações entre  $\text{O}_3$  e íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e radical hidroperóxido ( $\text{HO}^\bullet_2$ ) (LEGRINI *et al.*, 1993). Essas espécies iniciam reações sinérgicas em cadeia e, como resultado, compostos normalmente refratários à simples ozonização ou fotólise direta, são rapidamente convertidos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , mineralizando-se, ou são transformados em outros compostos com pouca ou nenhuma toxicidade aguda (BELTRÁN *et al.*, 1994; DOMÈNECH *et al.*, 2001; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A temperatura desempenha um papel importante na degradação de contaminantes por UV/ $\text{O}_3$ . Normalmente nesse processo, a temperatura é aumentada com o tempo, de modo que essa variação afeta o sistema de duas maneiras: a taxa da cinética de reação é incrementada e, em contrapartida, a solubilidade do ozônio em meio aquoso é diminuída reduzindo, conseqüentemente, a viabilidade do mesmo gerar radicais  $\text{HO}^\bullet$  (GOGATE; PANDIT, 2004b).

Beltrán *et al.* (1998) estudaram o efeito de íons sequestradores no processo combinado UV/ $\text{O}_3$  e foi constatado que a ação inibitória do ânion carbonato só é significativa em concentrações superiores a  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ . Nesse mesmo trabalho, foi estudado o efeito do pH na faixa de 2 a 12 para a degradação de dinitrotolueno também através de UV/ $\text{O}_3$ . Os resultados mostraram que 83,8% do composto foi decomposto em pH 2 e 100% em pH 7. Entretanto, quando o pH foi elevado para 12, ocorreu a diminuição da taxa de degradação durante o mesmo tempo de irradiação; isso provavelmente pode ser atribuído à redução de geração de radicais  $\text{HO}^\bullet$  em função da diminuição da solubilidade do ozônio em condições extremas de pH.

De acordo com Yue (1993), o POA  $\text{O}_3/\text{UV}$  trata-se de um sistema complexo já que o ozônio deve estar dissolvido no meio aquoso antes de ser fotolizado pela radiação UV, e isso depende da transferência de massa gás-líquido a qual é limitada pela solubilidade e pelo tempo de meia vida do gás em água.

## 2.4 Microextração líquido-líquido dispersiva (MELLD)

A etapa de preparo de amostra em processos analíticos consiste tipicamente em um procedimento de extração que resulta no isolamento e enriquecimento dos componentes de interesse da matriz da amostra (PAWLISZYN, 2003).

A extração líquido-líquido (ELL) é a mais antiga técnica de pré-concentração e isolamento de matrizes em química analítica (LIU; DASGUPTA, 1996). Entretanto, a ELL é normalmente demorada e consome grandes quantidades de solvente orgânico. A extração em fase sólida (EFS) apresenta-se como uma alternativa efetiva em relação ELL, já que utiliza muito menos solvente orgânico e possibilita melhores fatores de enriquecimento (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990). Em contrapartida, pode ser mais onerosa e mais demorada, bem como apresentar problemas relacionados à reprodutibilidade dos resultados (ZANG *et al.*, 2009)

Nas últimas décadas, pesquisas têm sido orientadas no sentido de desenvolver técnicas de preparo de amostras eficientes, econômicas, rápidas e livres de solventes orgânicos tóxicos ou com uso miniaturizado dos mesmos. Como resultado, a microextração em fase sólida (MEFS) e microextração em gota única (MEGU) foram desenvolvidas, entre outras (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990; JEANNOT; CANTWELL, 1996).

Comparada à ELL, a MEFS é uma técnica livre de solvente e possibilita simultânea extração e pré-concentração do analito da amostra por imersão direta ou por *headspace*. Contudo, a MEFS pode também ser uma técnica que requer maiores investimentos, a fibra é frágil e possui tempo de vida limitado, além do efeito de memória representar um problema (ZANG *et al.*, 2009; REZAEI *et al.*, 2010).

A MEGU é uma técnica de extração que miniaturiza a utilização de solventes orgânicos tóxicos, fornece bom fator de pré-concentração, além de sua implementação ser de baixo custo (JEANNOT; CANTWELL, 1996). Entretanto, apresenta algumas desvantagens que às vezes inviabilizam sua utilização, tais quais: rápida agitação tende a fragmentar a gota orgânica, formação de bolhas de ar, longo tempos são requeridos para se atingir o equilíbrio de extração, entre outras (SHEN; LEE, 2002; AHMADI *et al.*, 2006).

Neste cenário, Rezaei *et al.* (2006) desenvolveram uma técnica de microextração com alta performance e grande poder de pré-concentração: a

microextração líquido-líquido dispersiva (MELLD) que é baseada na utilização de uma mistura ternária. Nesta técnica, uma apropriada mistura composta por um solvente extrator e por um solvente dispersivo é injetada rapidamente em uma solução aquosa contendo o analito de interesse através de uma microsseringa, formando uma solução turva. Essa solução é homogeneizada e, em seguida, centrifugada para separação das fases. Consecutivamente, a fase orgânica sedimentada é removida e injetada no instrumento analítico para quantificação, normalmente um cromatografia gasosa (CG) ou por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (REZAEI *et al.*, 2006).

A MELLD apresenta uma série de vantagens, entre elas, a simplicidade de operação, a rapidez, o baixo custo, o alto fator de recuperação e enriquecimento e a miniaturização do uso de solventes orgânicos tóxicos. Existem diferentes fatores que podem afetar significativamente o processo de extração. Alguns deles são a seleção adequada dos solventes extrator e dispersivo, os volumes dos solventes extrator e dispersivo, a força iônica e o tempo de extração (REZAEI *et al.*, 2006; ZANG *et al.*, 2009).

Rezaei *et al.* (2006) preconizaram que o solvente extrator deve ser mais denso que a água e possuir baixa solubilidade na mesma, além de possuir afinidade com os componentes de interesse e apresentar bom comportamento cromatográfico. Essa etapa é a mais importante para o processo de MELLD. Tetracloetileno ( $C_2Cl_4$  -  $\rho = 1,62 \text{ g mL}^{-1}$ ), tetracloreto de carbono ( $CCl_4$  -  $\rho = 1,59 \text{ g mL}^{-1}$ ), e dissulfeto de carbono ( $CS_2$  -  $\rho = 1,26 \text{ g mL}^{-1}$ ), foram os solventes extratores utilizados no desenvolvimento da técnica. Outros hidrocarbonetos halogenados também podem ser utilizados, como clorobenzeno ( $C_6H_5Cl$  -  $\rho = 1,11 \text{ g mL}^{-1}$ ) e clorofórmio ( $CHCl_3$  -  $\rho = 1,48 \text{ g mL}^{-1}$ ). Em geral, utiliza-se de 5 a 100  $\mu\text{L}$  de solvente extrator (ZANG *et al.*, 2009).

Já o solvente dispersivo, deve ser miscível em ambas as fases, orgânica e aquosa, viabilizando a extração. Acetonitrila ( $C_2H_3N$ ), acetona ( $C_3H_6O$ ) e metanol ( $CH_4O$ ) foram os solventes dispersores selecionados para os experimentos no desenvolvimento da técnica. Zang *et al.* (2009) apontam que etanol ( $C_2H_6O$ ) e teraidrofurano ( $C_4H_8O$ ) também são comumente utilizados como solvente dispersivo. Usualmente, o volume de 0,5 a 1,5 mL de solvente dispersivo é selecionado.

A solubilidade do analito-alvo e do solvente orgânico extrator na fase aquosa é geralmente diminuída com o aumento da força iônica, o que é favorável à obtenção de altos valores de recuperação. Entretanto, ao mesmo tempo, o volume de fase orgânica obtido é aumentado, resultando na diminuição da concentração do analito-alvo e do fator de enriquecimento (BERIJANI *et al.*, 2006).

O tempo de extração é, sem dúvida, um importante fator especialmente para as técnicas de microextração, como MEFS e microextração em fase líquida (MEFL), as quais dependem do equilíbrio de partição do analito da fase aquosa para fase orgânica. Na maioria dos casos, esse equilíbrio é lento sendo alcançado em grandes intervalos de tempo. Na MELLD, o tempo de extração é definido como o intervalo de entre a injeção da mistura de solventes extrator e dispersivo e a centrifugação (REZAEI *et al.*, 2006).

Nos testes iniciais realizados para esta técnica, o tempo não influenciou significativamente na eficiência de extração, já que foi elucidado que a área superficial entre o solvente extrator e fase aquosa (amostra) é infinitamente grande. Quando a mistura da fase extratora e dispersora é injetada na amostra, é produzida uma grande turbulência. Este regime turbulento dá origem à formação de pequenas gotas que são dispersas através da amostra aquosa. Assim, a transferência dos analitos da fase aquosa para a fase extratora é rápida e, subsequentemente, o estado de equilíbrio é alcançado imediatamente, em poucos segundos (REZAEI *et al.*, 2006; REZAEI *et al.*, 2010).

A MELLD é aplicável apenas para analitos que apresentam alta ou moderada lipofilicidade ( $K > 500$ ) e não para analitos neutros com alta propriedades hidrofílica. O coeficiente de distribuição “K” é definido como a razão entre a concentração do analito no solvente extrator e na solução da amostra (ZANG *et al.*, 2009).

Para ilustrar o desempenho da nova técnica desenvolvida, Rezaei *et al.* (2006) aplicaram a MELLD na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em amostras de água através da cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG-DIC). As condições analíticas otimizadas para extração de 16 HPAs fortificados ao nível de  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  em 5,0 mL de amostra de água contidos em um tubo de ensaio de vidro rosqueável foram: tetracloroetileno como solvente extrator (8,0  $\mu\text{L}$ ), acetona como solvente dispersivo (1,0 mL) e centrifugação a 6.000 rpm por 1,5 min. Os resultados demonstraram o alto fator de

enriquecimento da técnica, variando 603 a 1113, além de boa precisão (DPR: 1,4 a 10,6%) e baixo limite de detecção (LOD: 0,007 a 0,030  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Também em 2006, Berijani *et al.* (2006) aplicaram a MELLD acoplada à cromatografia gasosa com detector de fotométrico de chama (CG-DFC) para extração e determinação de agrotóxicos organofosforados em amostras de água. Clorpirifós e parationa-metílica estavam entre os agrotóxicos selecionados, para os quais foram obtidos altos fatores de enriquecimento, 876 e 789, e baixos limites de detecção, 5,0 e 5,0  $\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente. A técnica otimizada para extração de 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cada agrotóxico utilizou 5,0 mL de amostra aquosa, 1,0 mL de acetona como solvente dispersivo e 12  $\mu\text{L}$  de clorobenzeno como solvente extrator.

A principal desvantagem que a MELLD original apresentava se devia ao fato de que a escolha do solvente de extração era restrita a solventes com maior densidade que a água, de modo a serem sedimentados por centrifugação. Estes solventes eram tipicamente clorados como clorobenzeno, clorofórmio e tetraclorometano, os quais são potencialmente tóxicos aos seres humanos e ao meio ambiente. Além disso, o uso de solventes com alta densidade como extratores limita uma ampla aplicação da MELLD, já que existe uma maior variedade daqueles com menor densidade (GUO; LEE, 2011).

Em função disso, a MELLD tem sido alvo nos últimos anos de diversas variações e adaptações. Uma delas foi proposta por Leong e Huang (2008) e consistia na utilização de solventes menos densos que a água, os quais poderiam ser coletados facilmente na superfície pela solidificação à baixa temperatura. Esta técnica é denominada de microextração líquido-líquido dispersiva com solidificação da gota orgânica flutuante (MLLD-SOF). Basicamente, o experimento foi conduzido pela injeção de uma mistura extratora contendo 0,5 mL de acetona (solvente dispersivo) e 10  $\mu\text{L}$  de 2-dodecanol (solvente extrator) a uma amostra de 5,0 mL de água contendo os analitos de interesse. Após centrifugação, as finas gotas de 2-dodecanol ficaram flutuando na superfície do tubo que, em seguida, foi resfriado para solidificação do extrato. Após 5 min, o extrato sólido foi coletado, rapidamente fundido à temperatura ambiente e injetado no instrumento analítico.

Em trabalhos desenvolvidos por Chen *et al.* (2010), o solvente extrator empregado também era menos denso que a água. Nos experimentos, acetonitrila que normalmente funciona apenas como solvente dispersivo foi introduzida também

como desemulsificador químico para fragmentar o sistema disperso. Diante de testes preliminares, tolueno ( $C_7H_8$  -  $\rho = 0,87 \text{ g mL}^{-1}$ ) foi selecionado como solvente extrator. Na técnica otimizada, houve formação da emulsão pela injeção da mistura extratora na amostra aquosa que, após 10 min, foi quebrada pela adição igual volume do solvente dispersivo. Nenhum processo de centrifugação foi necessário. Esta técnica foi denominada microextração líquido-líquido dispersiva com solvente de terminação (MELLD-ST) e apresentou alto desempenho, simplicidade e rapidez.

Guo e Lee (2011) aplicaram pela primeira vez a microextração líquido-líquido dispersiva utilizando solvente de baixa densidade como dispersivo e desemulsificador (MELLD-SBD-DD) para extração de HPAs em matriz aquosa seguida pela análise por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM). Hexano ( $C_6H_{14}$  -  $\rho = 0,66 \text{ g mL}^{-1}$ ) foi empregado como solvente extrator e acetona como solvente dispersivo e desemulsificador. Para avaliar o desempenho, os autores realizaram estudos comparativos entre a técnica proposta e a convencional MELLD, a MELLD utilizando solvente de menor densidade que a água (MELLD-SBD) e a microextração líquido-líquido com emulsificação assistida por ultrassom (MELLEUS). Todas as técnicas apresentaram valores de recuperação equiparáveis. Entretanto, a MELLD-SBD-DD apresentou-se mais aplicável, pois, além de utilizar um solvente extrator menos tóxico, apresentou-se mais rápida que as demais uma vez a centrifugação para separação das fases não foi necessária.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Amostras

A otimização da técnica de MELLD e a validação do método analítico, bem como os estudos de degradação, foram realizados utilizando-se amostras de água destilada.

Após determinação das condições ótimas, os procedimentos de degradação foram aplicados em amostras de água potável após tratamento convencional em uma estação tratamento (ETA).

#### 3.2 Instrumentação

As análises dos agrotóxicos foram realizadas usando um cromatógrafo a gás (Shimadzu<sup>®</sup>, CG 2014) equipado com um detector por captura de elétrons (CG-DCE) com um sistema de injeção *split/splitless* e autoinjeter modelo AOC-20i.

Os seguintes equipamentos também foram utilizados no desenvolvimento desse trabalho: balança analítica Sartorius<sup>®</sup> EP 221S, centrífuga Quimis<sup>®</sup> Q222-T28, pHmetro Digimed<sup>®</sup> DM-20, espectrofotômetro UV-Visível Cintra<sup>®</sup> C-20, agitador magnético Nova Ética<sup>®</sup> 114 e um banho termoestatizado Tecnal<sup>®</sup> TE-184.

#### 3.3 Reagentes e soluções

O agrotóxico parationa-metílica 99,0% (Chem Service<sup>®</sup>) foi utilizado como padrão para as quantificações através de curvas analíticas e para os ensaios de degradação. O agrotóxico bifentrina 92,2% (FMC<sup>®</sup> do Brasil) foi utilizado como padrão interno (PI).

Foram preparadas soluções-estoque de parationa-metílica nas concentrações 10,0 mg L<sup>-1</sup> e 35,0 mg L<sup>-1</sup> em acetonitrila 99,9% grau HPLC (Sigma-Aldrich®). A partir dessas soluções, foram preparadas soluções-padrão de trabalho do agrotóxico nas concentrações 50,0, 100,0 e 250,0 µg L<sup>-1</sup> em água destilada.

Foi preparada uma solução-estoque de bifentrina na concentração 1000,0 mg L<sup>-1</sup> em acetonitrila 99,9% grau HPLC (Sigma-Aldrich®), a partir da qual foi preparada a solução-padrão de trabalho também em acetonitrila na concentração 13,2 mg L<sup>-1</sup>.

Todas as soluções contendo agrotóxico foram estocadas em freezer à temperatura de -20 ± 2 °C.

Tolueno 99,5% grau HPLC (Vetec®) foi utilizado como solvente extrator e no preparo das curvas analíticas para cálculo do fator de enriquecimento e eficiência da extração. Acetonitrila grau HPLC (Sigma-Aldrich®) foi utilizada como solvente dispersivo.

Para os demais experimentos foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato ferroso amoniacal hexa-hidratado P.A. ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O – 99% / Isofar®); ácido sulfúrico P.A. (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 96% / Vetec®); ácido oxálico di-hidratado P.A. (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O – 98% / Reagen®); oxalato de potássio mono-hidratado P.A. (K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O – 99,5% / Lafan Química Fina®); peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 35% v v<sup>-1</sup> / Impex®); 1,10-fenatrolina mono-hidratada P.A. (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O – 99% / Isofar®); acetato de sódio tri-hidratado P.A. (CH<sub>3</sub>COONa.3H<sub>2</sub>O – 99,5% / Impex®); ácido nítrico P.A. (HNO<sub>3</sub> – 70% / Proquímicos®); álcool etílico absoluto P.A. (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH – 99,5% / Synth®); álcool metílico absoluto P.A. (CH<sub>3</sub>OH – 98% / Quimex®); acetona P.A. ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO – 99,5% / Vetec®); iodeto de potássio P.A. (KI – 99% / Dinâmica®); tiosulfato de sódio P.A. (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 99% / Carlo Erba®); amido solúvel ((C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> – 99,6% / Êxodo Científica®).

### 3.4 Análise cromatográfica

As condições cromatográficas foram determinadas visando a obtenção dos picos da parationa-metílica e do padrão interno (PI) com boa resolução e separação em curto tempo de análise. A separação cromatográfica foi realizada utilizando uma

coluna capilar ZB-5 (Zebron<sup>®</sup>) cuja fase estacionária é composta de 5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,10  $\mu\text{m}$  de espessura do filme. As condições cromatográficas determinadas para os experimentos foram:

- Temperatura do detector (DCE): 300 °C
- Temperatura do injetor: 280 °C
- Volume de injeção: 1,0  $\mu\text{L}$
- Modo de injeção: *Split* na razão 1:5
- Gás de arraste: Nitrogênio
- Vazão do gás de arraste: 1,2 mL min<sup>-1</sup>
- Programação de temperatura do forno da coluna:  
180 °C (0,22 min)  $\xrightarrow{20\text{ °C min}^{-1}}$  205 °C (0,5 min)  $\xrightarrow{5\text{ °C min}^{-1}}$  217 °C  $\xrightarrow{30\text{ °C min}^{-1}}$  290 °C (1,2 min)  
Tempo total de análise: 8 min

As informações referentes às análises cromatográficas foram coletadas e tratadas utilizando o *software GCSolution* (Shimadzu<sup>®</sup>).

A identificação dos analitos, parationa-metílica e bifentrina (PI), foi realizada pela comparação do tempo de retenção ( $t_R$ ) dos picos cromatográficos de soluções-padrão dos agrotóxicos com o  $t_R$  dos agrotóxicos contidos nas amostras.

A quantificação dos agrotóxicos foi realizada pelo método de padronização interna com superposição da matriz (RIBANI *et al.*, 2004). Para a fortificação dos extratos, utilizou-se 1,0  $\mu\text{L}$  da solução-padrão de trabalho do PI a 13,2 mg L<sup>-1</sup> obtendo-se a concentração final de 200,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A curva analítica para quantificações nos experimentos de validação e de degradação foi construída a partir de amostras de água destilada fortificadas com quantidades adequadas da solução-padrão de trabalho de parationa-metílica 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de modo a se obter as concentrações finais de 0,25, 1,0, 5,0, 10,0 15,0 e 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Essas amostras foram submetidas à técnica de extração otimizada. A curva foi construída relacionando-se as razões das áreas de cada nível pela área do PI com suas respectivas concentrações.

Cada nível de concentração da curva foi preparado em triplicata com duas reinjeções cromatográficas para cada repetição (n = 36). Para as quantificações

cujos resultados de concentração estiveram acima do limite superior da curva analítica, procedeu-se a diluição da amostra inicial em três vezes (1/3) utilizando-se água destilada.

### 3.5 Técnica de extração

Nos trabalhos desenvolvidos, foi empregada a técnica de MELLD adaptada. A adaptação da técnica consistiu na utilização de tolueno ( $\rho = 0,87 \text{ g mL}^{-1}$ ) como solvente extrator, o qual é menos denso que a água ( $\rho = 1,0 \text{ g mL}^{-1}$ ). Acetonitrila foi utilizada como solvente dispersivo.

A técnica de extração otimizada consistiu na transferência de 5,0 mL da amostra de água contendo parationa-metílica para um tubo de ensaio de vidro de 9,0 mL com tampa rosqueável. Em seguida, uma mistura extratora contendo 500  $\mu\text{L}$  de acetonitrila e 100  $\mu\text{L}$  de tolueno foi rapidamente injetada na amostra através de uma microsseringa de 1000  $\mu\text{L}$ . A solução turva resultante foi então agitada em vórtex por 30 s com posterior centrifugação a 6.000 rpm durante 5,0 min para separação das fases. Em consequente, 65  $\mu\text{L}$  do extrato localizado na superfície do tubo foi recolhido com uma pipeta automática de 100  $\mu\text{L}$  e depositado dentro de um *vial* provido de um *insert*. Para quantificação a partir do método de padronização interna com superposição da matriz, esse extrato foi fortificado com 1,0  $\mu\text{L}$  da solução-padrão de trabalho do PI a  $13,2 \mu\text{g L}^{-1}$  obtendo-se a concentração final de  $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . O extrato fortificado foi posteriormente injetado no CG-DCE para obtenção das respostas cromatográficas.

Ao contrário do que foi proposto inicialmente por Rezaee *et al.* (2006), o extrato obtido ao final do procedimento localizou-se na superfície do tubo de ensaio, e não sedimentado. Dessa forma, a técnica pôde ser denominada como microextração líquido-líquido dispersiva com solvente de baixa densidade (MELLD-SBD).

A seguir, serão descritos os ensaios realizados para a otimização da técnica.

### 3.5.1 Otimização da técnica de extração (MELLD-SBD)

Foi proposto um planejamento fatorial completo  $2^3$  com duas replicatas de cada condição sem ponto central para otimização das condições de extração avaliando simultaneamente a influência da força iônica, do tempo de agitação em vórtex e do volume do solvente extrator. Baseado nos resultados satisfatórios dos experimentos já descritos na literatura (BERIJANI *et al.*, 2006; REZAEI *et al.*, 2006), o volume de solvente dispersivo foi fixado em 500,0  $\mu\text{L}$ , o volume de amostra aquosa utilizado foi de 5,0 mL e a centrifugação para separação das fases ocorreu a 6.000 rpm por 5,0 min. As extrações foram procedidas à  $25 \pm 2$  °C. Os níveis para as variáveis (fatores) otimizadas estão apresentados nas Tabelas 4 e 5.

**Tabela 4** – Níveis estudados para os fatores avaliados na otimização da MELLD-SBD

Fatores	Níveis	
	-	+
(1) Força iônica $F_i$ ([KCl] / mol L <sup>-1</sup> )	0,0	1,5
(2) Tempo de agitação em vórtex $t_A$ (s)	15	30
(3) Volume de solvente extrator $V_E$ ( $\mu\text{L}$ )	80	100

**Tabela 5** – Planejamento fatorial completo  $2^3$  para otimização da MELLD-SBD

Ensaio	Fatores Codificados			Fatores Decodificados		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
1 e 2	-1	-1	-1	0,0	15	80
3 e 4	1	-1	-1	1,5	15	80
5 e 6	-1	1	-1	0,0	30	80
7 e 8	1	1	-1	1,5	30	80
9 e 10	-1	-1	1	0,0	15	100
11 e 12	1	-1	1	1,5	15	100
13 e 14	-1	1	1	0,0	30	100
15 e 16	1	1	1	1,5	30	100

Para cada condição do planejamento, amostras de água destilada foram fortificadas com 100  $\mu\text{L}$  da solução-padrão de trabalho 250,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de parationa-metílica obtendo-se a concentração final de 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Em seguida, as extrações foram procedidas em tubos de ensaio de vidro com tampa rosqueável e a fase extratora, obtida após centrifugação, foi recolhida com o auxílio de uma pipeta automática de 100  $\mu\text{L}$  e depositada dentro de um *vial* provido de um *insert*. O volume do extrato foi medido utilizando uma microseringa de vidro de 100  $\mu\text{L}$ . Posteriormente, o extrato orgânico foi injetado no CG-DCE.

Para as quantificações realizadas nesta etapa do trabalho, foi construída uma curva analítica a partir da injeção direta de triplicatas de soluções-padrão de parationa-metílica preparadas em tolueno na faixa de 100,0 a 1000,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (6 pontos). Cada replicata foi reinjetada duas vezes, totalizando 36 respostas instrumentais ( $n = 36$ ).

Após a obtenção das respostas cromatográficas por CG-DCE, os resultados foram tratados com base nos efeitos do planejamento fatorial a um nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ) utilizando o *software* Statistica<sup>®</sup> 7. A avaliação dos mesmos foi realizada a partir do fator de enriquecimento ( $F_E$ ) e da eficiência de extração ( $E$ ).

### 3.5.1.1 Fator de enriquecimento e eficiência de extração

Após otimização da técnica de MELLD-SBD e análise por CG-DCE, a mesma foi empregada na extração e análise de 10 amostras de água destilada contendo parationa-metílica. Essas amostras foram fortificadas com 100  $\mu\text{L}$  da solução-padrão de trabalho 250,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  do agrotóxico obtendo-se a concentração final de 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . As injeções cromatográficas foram realizadas em duplicata.

Para as quantificações foi construída uma curva analítica a partir da injeção direta de triplicatas de soluções-padrão de parationa-metílica preparadas em tolueno na faixa de 100 a 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  (6 pontos). Cada replicata foi reinjetada duas vezes, totalizando 36 respostas instrumentais ( $n = 36$ ).

### 3.5.2 Validação da técnica de MELLD-SBD

A validação do método de MELLD-SBD e análise por CG-DCE foi realizada seguindo os critérios estabelecidos pelos principais órgãos regulamentadores e orientadores, tais quais a ANVISA através da Resolução RE nº 899/03 (ANVISA, 2003), o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) pelo documento orientativo DOQ-CCGRE-008/2007 (2010) e pelos Guia de Validação e Controle de Qualidade Analítica e Manual de Garantia da Qualidade Analítica do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2011a; b). As figuras de mérito avaliadas foram: seletividade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade, faixa de trabalho, precisão e veracidade/recuperação.

### 3.6 Sistema experimental para estudos de degradação

#### 3.6.1 Câmara de degradação

O estudo de degradação do agrotóxico parationa-metílica foi conduzido em batelada em um reator cilíndrico de alumínio com volume total de 800,0 mL e área superficial de 147,41 cm<sup>2</sup>. Amostras de água destilada fortificadas com parationa-metílica foram introduzidas no reator e submetidas aos processos de oxidação química (irradiação UV, ozonização e POAs) sob agitação magnética. A temperatura do meio foi monitorada por um termômetro digital e mantida constante através de um trocador de calor artesanal acoplado a um banho termoestabilizado.

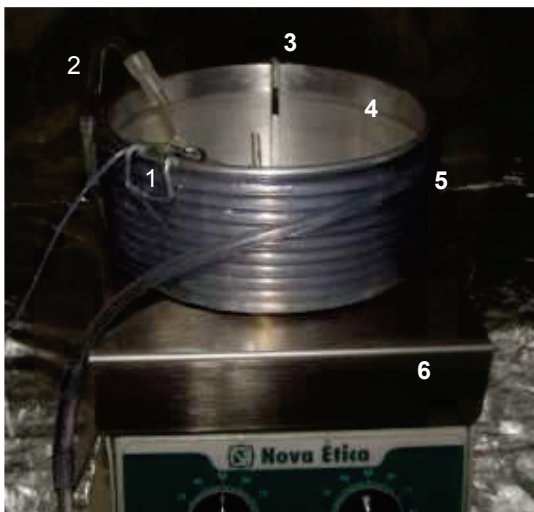
Como fonte de radiação ultravioleta (UV-C), foi utilizada uma lâmpada germicida TUV Sylvania® de 15 W. O ozônio foi obtido “*in situ*” por um gerador desenvolvido pela empresa Ozone & Life® utilizando oxigênio puro (99,5%) como insumo. Este equipamento utiliza o processo corona para produção do gás.

Durante o experimento o reator foi alojado em uma câmara de madeira de 60 cm x 55 cm x 40 cm (largura x altura x profundidade) de dimensões a qual foi

completamente revestida por papel alumínio para maior aproveitamento da radiação UV. Salvo o orifício para saída da fiação, para tubulação de entrada de ozônio e para saída do gás resultante, para entrada do coletor de amostra e do sensor de temperatura, essa câmara foi inteiramente vedada. O reator foi centralizado na câmara sobre um suporte metálico de modo que o centro do volume superficial da amostra distou 10 cm da lâmpada. Todos os experimentos de degradação foram realizados com um volume final de 700,0 mL de amostra contendo o agrotóxico. Nas Figuras 2, 3 e 4 são apresentadas fotos da câmara de degradação, dos aparatos utilizados no sistema de degradação e do gerador de ozônio, respectivamente.



**Figura 2** – Foto ilustrativa da câmara de degradação: 1 - lâmpada germicida; 2 - reator de alumínio; 3 - agitador magnético; 4 - suporte metálico para o reator; 5 - orifício de saída para fiação e tubulação.



**Figura 3** – Aparatos utilizados no sistema experimental de degradação: 1 - coletor de amostra; 2 - difusor de ozônio; 3 - sensor de temperatura encapsulado com tubo de vidro; 4 - reator cilíndrico de alumínio; 5 - trocador de calor artesanal; 6 - agitador magnético.



**Figura 4** – Gerador de ozônio.

### 3.6.2 Determinação actinométrica

Para o cálculo do rendimento quântico conforme descrito no item 2.3.1.1, o número de mol de fótons efetivos nas reações de degradação que utilizam irradiação UV foi determinado por actinometria química utilizando o actinômetro químico de ferrioxalato de potássio, proposto inicialmente por Hatchard e Parker (1956).

### 3.6.2.1 Síntese do Ferrioxalato de Potássio

Para síntese de ferrioxalato de potássio, foi utilizado o procedimento proposto por Woollins (1995):

- Preparou-se uma solução de sulfato ferroso amoniacal hexa-hidratado  $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$   $0,77 \text{ mol L}^{-1}$  pela dissolução de 15,0 g deste sal em 50,0 mL de solução de ácido sulfúrico  $(\text{H}_2\text{SO}_4)$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  aquecida a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (solução A).
- Preparou-se uma solução saturada de ácido oxálico di-hidratado  $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$   $1,13 \text{ mol L}^{-1}$  pela dissolução de 7,12 g desse ácido em 50,0 mL de água aquecida a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (solução B).
- Misturou-se as soluções A e B e aqueceu-se até a fervura permitindo a formação do precipitado amarelo de oxalato de ferro(II) di-hidratado  $(\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ . Esfriou-se a solução resultante. Em seguida, filtrou-se e lavou-se o precipitado com 30,0 mL de água por decantação. Repetiu-se a lavagem 3 vezes.
- Preparou-se uma solução oxalato de potássio mono-hidratado  $(\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$   $1,81 \text{ mol L}^{-1}$  pela dissolução de 10,0 g desse sal em 30,0 mL de água aquecida a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Adicionou-se essa solução ao precipitado formado anteriormente. À mistura resultante, adicionou-se levemente com o auxílio de uma pipeta, 25,0 mL de peróxido de hidrogênio  $(\text{H}_2\text{O}_2)$  6,0% (m v<sup>-1</sup>) e agitou-se continuamente a solução mantendo a temperatura sempre abaixo de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- A mistura contendo hidróxido férrico  $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$  foi aquecida até quase fervura de modo que o precipitado tornou-se marrom. Em seguida, adicionou-se solução saturada de ácido oxálico di-hidratado ( $1,13 \text{ mol L}^{-1}$ ) até ocorrer a redissolução do precipitado. Finalmente, adicionou-se à solução ainda quente 30,0 mL de uma mistura de etanol:metanol na proporção 95:5, respectivamente. Deixou-se a solução em repouso no escuro para a cristalização. Após 24 horas, filtrou-se a mistura e lavou-se os cristais com acetona. Os cristais verdes formados correspondem ao complexo de

ferrioxalato de potássio ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) os quais foram secos à temperatura ambiente em sala escura.

- Estocou-se o ferrioxalato em um frasco âmbar revestido externamente com papel alumínio. Antes da estocagem, o ferrioxalato foi recristalizado três vezes com água quente para a purificação.

### 3.6.2.2 Preparo das soluções actinométricas

O preparo das soluções actinométricas foi baseado nos procedimentos descritos por Hatchard e Parker (1956) & Montalti *et al.* (2006):

- Solução de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ : dissolveu-se 2,46 g de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em 50,0 mL de água destilada, adicionou-se 100,0 mL de ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e completou-se o volume para 500,0 mL em um balão volumétrico. Esta solução foi preparada imediatamente antes da irradiação. A solução contém aproximadamente 5,0 mmol de ferro.
- Solução 1,10-fenatrolina tamponada ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  pH 5,2: pesou-se 0,20 g de  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e dissolveu-se, sob agitação, em 30,0 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se 9,53 g de acetato de sódio tri-hidratado ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e 38,48 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $C_{\text{tampão}} = 0,7 \text{ mol L}^{-1}$ ). Transferiu-se a solução resultante para um balão volumétrico de 100,0 mL e completou-se o volume com água destilada. Cada mL de solução é suficiente para complexar no máximo 3,3  $\mu\text{mol}$  de ferro.
- Solução-estoque de ferro(II)  $200,0 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ : dissolveu-se 1,404 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 50,0 mL de água previamente acidificada com 20,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Diluiu-se a solução resultante para 1000,0 mL com água destilada em balão volumétrico.
- Solução-padrão de ferro(II)  $40,0 \text{ mg L}^{-1}$ : adicionou-se 20,0 mL da solução-estoque de ferro em um balão volumétrico de 100,0 mL e completou-se o volume com água destilada.
- Curva analítica: a partir da solução-padrão de ferro(II)  $40,0 \text{ mg L}^{-1}$ , preparou-se diluições, em duplicata, em balões volumétricos de 10,0 mL, utilizando 0,0;

0,25; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mL da solução-padrão de ferro(II) 40,0 mg L<sup>-1</sup> para obter as concentrações 0,0; 1,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0 e 20,0 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Adicionou-se em seguida, 2,0 mL de solução-tampão 1,10-fenantrolina 0,01 mol L<sup>-1</sup> e completou-se o volume para 10,0 mL com água destilada. Transferiu-se a mistura final para um frasco de vidro âmbar, agitou-se em vórtex e aguardou-se 30 min para completa complexação, protegendo contra a exposição à luz. Mediu-se a absorvância a 510 nm.

Para testar a linearidade dos resultados, construiu-se um gráfico contemplando o número de mols de Fe<sup>2+</sup> formados em função do tempo de exposição ( $t_{exp}$ ) à radiação UV. Os íons ferrosos foram quantificados a partir da curva analítica proposta anteriormente. Converteu-se a quantidade de íons ferrosos formados no volume total de solução irradiada para a dose de radiação média utilizando o rendimento quântico de 1,25 mol Einstein<sup>-1</sup> a 254 nm (HATCHARD; PARKER, 1956; QUAN *et al.*, 2004).

### 3.6.2.3 Determinação empírica do fluxo fótons

O procedimento utilizado para determinação da intensidade de radiação ultravioleta ( $I_{254nm} / \text{Einstein min}^{-1}$ ) efetiva nas reações de fotodecomposição é uma adaptação do procedimento original proposto por Hatchard e Parker (1956):

- A solução de ferrioxalato de potássio foi irradiada pela fonte de radiação UV por 3,0 min, sob agitação magnética, com coleta de alíquotas de 3,0 mL a cada 20 s em frascos de vidro âmbar de 5,0 mL. Após coleta das alíquotas, adicionou-se 2,0 mL de solução-tampão 1,10-fenantrolina 0,01 mol L<sup>-1</sup> em cada frasco, agitou-se em vórtex e estocou-se ao abrigo de luz durante 30 min. Então, mediu-se a absorvância em 510 nm. Outra amostra de ferrioxalato de potássio 0,01 mol L<sup>-1</sup> foi mantida no escuro, de modo que ao final das coletas 2,0 mL de solução-tampão 1,10-fenantrolina 0,01 mol L<sup>-1</sup> também foi adicionada à mesma. Em seguida, aguardou-se 30 min e mensurou-se a absorvância dessa solução de referência em 510 nm.

### **3.6.3 Fotodecomposição direta no UV**

#### **3.6.3.1 Estudo preliminar**

Foi realizado um estudo preliminar na câmara de degradação determinando-se o tempo ótimo para fotodecomposição de parationa-metílica através de radiação UV. Neste estudo, o pH da amostra a ser irradiada foi ajustado para 3 utilizando-se quantidade adequada de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, 700,0 mL da amostra foram fortificados com 1,0 mL da solução-estoque  $35,0 \text{ mg L}^{-1}$  do agrotóxico obtendo-se a concentração final de  $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Posteriormente, essa amostra foi submetida à irradiação UV durante 420 min com amostragens a cada 60 min. O experimento foi realizado à  $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Para extrações e posteriores determinações das quantidades residuais do agrotóxico, foi empregado o método validado de MELLD-SBD e análise por CG-DCE. As quantificações foram realizadas pelo método de padronização interna com superposição da matriz.

#### **3.6.3.2 Ensaio de fotodecomposição**

Após determinar-se o tempo ótimo de fotodecomposição direta no UV, realizou-se ensaios para avaliação das condições ideais para este processo.

Na câmara de degradação foram realizados ensaios de fotodecomposição à  $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$  avaliando-se degradação de parationa-metílica em água destilada durante 180 min com amostragens a cada 30 min. Nesta etapa, foi avaliada a degradação desse agrotóxico em pH 3, 7 e 11. Para variar o pH do meio reacional, foram adicionadas quantidades adequadas de soluções de ácido nítrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  ou hidróxido de sódio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Após avaliação dos resultados e determinação do pH ótimo para fotodecomposição, este foi mantido constante para os estudos posteriores que

avaliaram a influência da temperatura na remoção de parationa-metílica em reações fotolíticas. Além da temperatura já avaliada (25 °C), foram testadas as temperaturas  $15 \pm 1$  °C e  $35 \pm 1$  °C.

Para esses estudos, foi utilizado 1,0 mL da solução-estoque 35,0 mg L<sup>-1</sup> de parationa-metílica em acetonitrila para fortificação de 700,0 mL da amostra a ser irradiada obtendo-se a concentração final de 50,0 µg L<sup>-1</sup>. Para extrações e posteriores determinações das quantidades residuais do agrotóxico, foi empregado o método validado de MELLD-SBD e análise por CG-DCE. Os experimentos, bem como as injeções cromatográficas, foram realizados em duplicada. As quantificações foram realizadas pelo método de padronização interna com superposição da matriz.

#### 3.6.4 Ozonização

Na câmara de degradação foram realizados estudos de ozonização à  $15 \pm 1$  °C avaliando a degradação do agrotóxico parationa-metílica em água destilada durante 60 min com amostragens a cada 5 min. Nesta etapa foi avaliada a degradação de parationa-metílica em pH 3, 7 e 11. Para variar o pH do meio reacional, foram adicionadas quantidades adequadas de soluções de ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> ou hidróxido de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Após avaliação dos resultados e determinação do pH ótimo para ozonização, este foi mantido constante para os estudos posteriores que avaliaram a influência da temperatura na remoção de parationa-metílica em reações de oxidação a partir de ozônio. Além da temperatura já avaliada ( $15 \pm 1$  °C), foram testadas as temperaturas  $25 \pm 1$  °C e  $35 \pm 1$  °C.

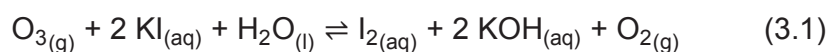
Para esses estudos, foi utilizado 1,0 mL da solução-estoque 35,0 mg L<sup>-1</sup> de parationa-metílica em acetonitrila para fortificação de 700,0 mL da amostra a ser ozonizada obtendo-se a concentração final de 50,0 µg L<sup>-1</sup>. Para extrações e posteriores determinações das quantidades residuais do agrotóxico, foi empregado o método validado de MELLD-SBD e análise por CG-DCE. Os experimentos, bem como as injeções cromatográficas, foram realizados em duplicada. As quantificações foram realizadas pelo método de padronização interna com superposição da matriz.

Nesta etapa do trabalho, a degradação de parationa-metílica foi avaliada a partir de ozônio dissolvido em água utilizando correntes gasosas em fluxo contínuo a  $2,0 \text{ L min}^{-1}$  contendo ozônio na concentração  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ . A concentração de ozônio produzida foi controlada diretamente pela variação de tensão do gerador e pelo fluxo de oxigênio, sendo determinada pelo método iodométrico indireto descrito a seguir (APHA, 2005). A produção de ozônio pelo gerador foi iniciada manualmente pelo acionamento de uma válvula cuja regulação controla a incidência de descargas elétricas sobre a corrente gasosa de oxigênio, e conseqüente a quantidade do gás produzido.

#### 3.6.4.1 Método para determinação da concentração de ozônio

A determinação da concentração de ozônio na corrente gasosa que alimenta a câmara de degradação foi realizada a partir do método iodométrico indireto proposto no *Standard Methods For The Examination Of Water & Wastewater* (APHA, 2005).

O procedimento realizado para o referido método consistiu no borbulhamento da corrente gasosa provida de ozônio ( $2,0 \text{ L min}^{-1}$ ) em uma proveta de  $100,0 \text{ mL}$  contendo  $50,0 \text{ mL}$  de iodeto de potássio (KI)  $20,0 \text{ g L}^{-1}$  por  $30 \text{ s}$ . Através de reações de oxirredução, o iodeto presente foi oxidado a iodo molecular ( $\text{I}_2$ ). Em seguida, a mistura amarela resultante foi acidificada com  $2,5 \text{ mL}$  de ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e imediatamente titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ . Ao verificar-se a descoloração quase total da mistura amarela, adicionou-se  $1,0 \text{ mL}$  de solução indicadora de amido  $5,0 \text{ g L}^{-1}$  e a titulação foi procedida até o ponto de viragem do indicador, no qual a coloração azul-marinho característica desapareceu. A reação de oxidação dos ânions tiosulfato pelo iodo (equação 3.2), produz o ânion tetrionato (SKOOG *et al.*, 2006c). As equações 3.1 e 3.2 representam, genericamente, as reações que ocorreram no sistema:





É válido salientar que a acidificação da mistura se faz necessária uma vez que, de acordo com Shechter (1973), algumas espécies intermediárias formadas em reações de equilíbrios simultâneos como a do íon ozonoide  $\text{O}_3^-$  e sua espécie derivada em meio ácido  $\text{HO}_3^-$  são capazes de oxidar, juntamente com o ozônio molecular ( $\text{O}_3$ ), todo o conteúdo de iodeto a iodo. Assim, valores de pH menores ou iguais a 2 garantem o deslocamento das reações no sentido de formação e fixação de iodo molecular ( $\text{I}_2$ ).

Através da estequiometria (razão molar) das reações das equações 3.1 e 3.2 verificou-se que:

$$\frac{n_{\text{O}_3}}{n_{\text{I}^-}} = \frac{1}{2} \quad \frac{n_{\text{O}_3}}{n_{\text{I}_2}} = \frac{1}{1} \quad \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{n_{\text{I}_2}} = \frac{2}{1} \quad (3.3)$$

Assim:

$$n_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = 2 n_{(\text{I}_2)} = 2 n_{(\text{O}_3)} = n_{(\text{I}^-)} \quad (3.4)$$

E dessa forma o número de mols de ozônio ( $n_{(\text{O}_3)}$ ) foi calculado por:

$$n_{(\text{O}_3)} = \frac{n_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}}{2} = \frac{C_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} \times V_{\text{eq}} \times f_c \times 10^{-3}}{2} \quad (3.5)$$

Em que:

$C_{(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}$  = concentração da solução tiosulfato de sódio ( $\text{mol L}^{-1}$ );

$V_{\text{eq}}$  = volume médio de equivalência da titulação (mL);

$f_c$  = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio padronizada.

Uma vez calculado o  $n_{(\text{O}_3)}$ , procedeu-se a determinação da concentração de ozônio na corrente gasosa ( $\text{mg L}^{-1}$ ) pela seguinte equação (3.6):

$$C_{(O_3)} = \frac{n_{(O_3)} \times MM \times 10^3}{Q \times t} \quad (3.6)$$

Em que:

MM = massa molar de ozônio (47,998 g mol<sup>-1</sup>);

10<sup>3</sup> = fator para conversão da massa em gramas (g) para miligramas (mg);

Q = vazão volumétrica da corrente gasosa (L min<sup>-1</sup>);

t = tempo de borbulhamento na solução de KI (min).

### 3.6.5 Combinação UV/O<sub>3</sub> e otimização dos processos degradativos

Foi proposto um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central (Tabelas 6 e 7) para avaliar a influência simultânea da irradiação UV e da ozonização (POA) nos processos degradativos em diferentes valores de pH e condições de temperatura distintas. Para variar o pH do meio reacional, adicionou-se quantidades adequadas de soluções de ácido nítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> ou hidróxido de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

Na câmara de degradação, foram realizados estudos de UV/O<sub>3</sub> nas condições do planejamento proposto avaliando-se a remoção de resíduos de parationa-metílica em água destilada durante 60 min, com amostragens a cada 5 min até 20 min de experimento e em seguida, a cada 10 min até o final do ensaio. Para tal, foi utilizado 1,0 mL da solução-estoque 35,0 mg L<sup>-1</sup> de parationa-metílica em acetonitrila para fortificação de 700,0 mL da amostra a ser submetida ao tratamento obtendo-se a concentração final de 50,0 µg L<sup>-1</sup>. Para extrações e posteriores determinações das quantidades residuais do agrotóxico, foi empregado o método validado de MELLD-SBD e análise por CG-DCE. Os experimentos, bem como as injeções cromatográficas, foram realizados em duplicada. As quantificações foram realizadas pelo método de padronização interna com superposição da matriz.

Na Tabela 6 são apresentadas as variáveis (fatores) estudadas e seus respectivos níveis. O tempo de degradação foi fixado em 60 min e a concentração de ozônio na corrente gasosa em 2,0 mg L<sup>-1</sup>, cuja determinação foi descrita no item 3.6.4.1.

**Tabela 6** – Níveis estudados para os fatores avaliados na otimização do processo UV/O<sub>3</sub>

Fatores	Níveis	
	-	+
(1) Temperatura (°C)	15	35
(2) pH	3	11

**Tabela 7** – Planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para otimização do processo UV/O<sub>3</sub>

Ensaio	Fatores Codificados		Fatores Decodificados	
	(1)	(2)	(1)	(2)
1 e 2	-1	-1	15	3
3 e 4	1	-1	35	3
5 e 6	-1	1	15	11
7 e 8	1	1	35	11
9 e 10 (C)	0	0	25	7

C: ponto central

Os resultados foram tratados com base nos efeitos do planejamento fatorial a um nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ) utilizando o *software* Statistica<sup>®</sup> 7. A avaliação dos mesmos foi realizada a partir dos efeitos do pH e da temperatura (°C) na taxa de constante cinética da reação ( $k_T$ ) e no rendimento quântico ( $\Phi_{254nm}$ ) determinados para os experimentos.

### 3.6.6 Aplicação dos procedimentos de degradação otimizados

Após otimização das condições operacionais de degradação de parationa-metílica por fotodecomposição direta no UV, por ozonização e pelo POA UV/O<sub>3</sub>, estes foram aplicados em amostras de água tratada.

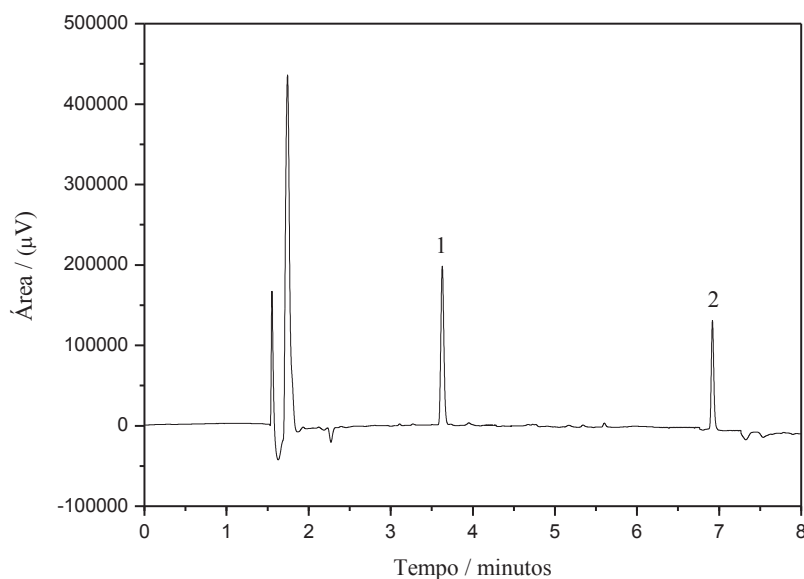
As amostras de água tratada foram coletadas em uma torneira do LAQUA/UFV. Foi utilizado 1,0 mL da solução-estoque 35,0 mg L<sup>-1</sup> de parationa-metílica em acetonitrila para fortificação das mesmas obtendo-se a concentração

final de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para extração e posteriores determinações das quantidades residuais do agrotóxico, foi empregada a MELLD-SBD otimizada. Os extratos obtidos foram analisados por CG-DCE. Os experimentos, bem como as injeções cromatográficas, foram realizados em duplicada. As quantificações foram realizadas pelo método de padronização interna com superposição da matriz.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análise cromatográfica

As condições cromatográficas utilizadas (item 3.4) permitiram separar adequadamente os picos da parationa-metílica e do PI (bifentrina). Na Figura 5 é apresentado o cromatograma de uma solução-padrão, em acetonitrila, de parationa-metílica  $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e do PI  $150,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

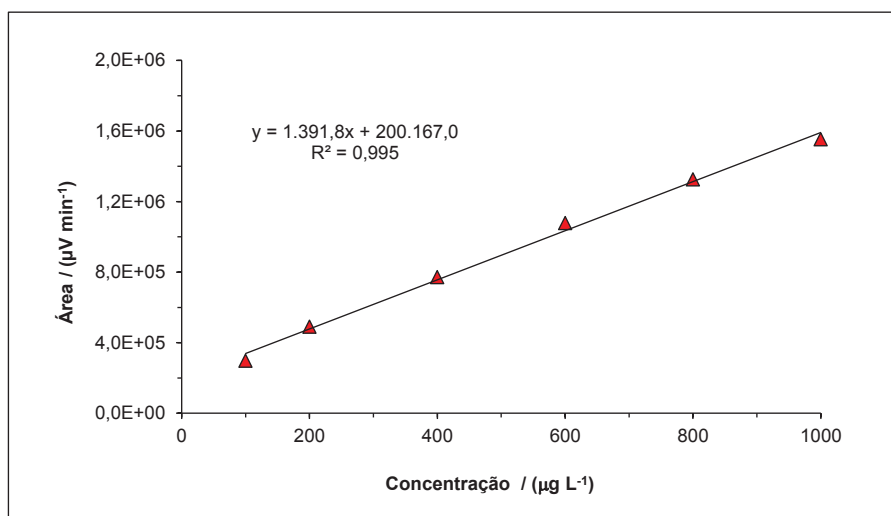


**Figura 5** – Cromatograma de uma solução-padrão, em acetonitrila, de parationa-metílica  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  (1:  $t_R = 3,63 \text{ min}$  / PE =  $143 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e PI  $150 \mu\text{g L}^{-1}$  (2:  $t_R = 6,92 \text{ min}$  / PE =  $453,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Considerando-se os tempos de retenção e as propriedades físico-químicas de cada agrotóxico, verificou-se que a ordem de eluição obedece não apenas os pontos de ebulição dos compostos, como também a ordem de polaridade de suas respectivas moléculas, uma vez que a coluna é predominantemente apolar e o  $\log K_{ow}$  da parationa-metílica é igual 3 e do PI é igual 6,6 (IUPAC, 2012). Segundo este parâmetro, quanto maior o  $\log K_{ow}$ , maior será o caráter hidrofóbico de uma dada molécula. Dessa forma, o PI tende a ficar mais tempo retido na coluna ( $t_R = 6,92$ ), já que apresenta maior temperatura de ebulição e maior lipofilicidade do que a parationa-metílica ( $t_R = 3,63$ ).

## 4.2 Otimização da técnica de extração (MELLD-SBD)

Na Figura 6 é apresentada a curva analítica bem como a equação do modelo de regressão da reta utilizada para as quantificações nos estudos de otimização da MELLD-SBD. Cada ponto da curva representa a média aritmética das respectivas repetições.



**Figura 6** – Curva analítica construída a partir da análise cromatográfica de soluções-padrão de parationa-metilica em tolueno na faixa de 100 a 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $n = 36$ ).

A eficiência da técnica de MELLD-SBD sofre influência de alguns fatores como a força iônica, o tempo e o tipo de agitação, os volumes de solvente extrator e dispersivo, a variação de temperatura, entre outros. A escolha do melhor conjunto de parâmetros de trabalho conduz a menores tempos de extração, à boa sensibilidade e precisão, além de melhores fatores de enriquecimento e eficiências de extração.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados do planejamento fatorial  $2^3$  sem ponto central e com duplicada de cada condição para otimização da MELLD-SBD. Este planejamento avaliou o efeito simultâneo da força iônica, do tempo de agitação em vórtex e do volume de solvente extrator. Os demais parâmetros de extração foram fixados e foram descritos no item 3.5.1.

Na Figura 7, são apresentados os Gráficos de Pareto com os efeitos dos fatores força iônica, tempo de agitação em vórtex e volume do solvente extrator no fator de enriquecimento ( $F_E$ ) e na eficiência de extração ( $E$ ).

$F_E$  é definido como a razão entre a concentração do analito na fase orgânica ( $C_{org}$ ) e a concentração inicial do analito na amostra ( $C_i$ ) como descrito na equação 4.1:

$$F_E = \frac{C_{org}}{C_i} \quad (4.1)$$

A  $C_{org}$  foi obtida através da equação linear da curva analítica apresentada na Figura 6.

$E$  é definida como a porcentagem da quantidade total, em massa, do analito extraída para a fase orgânica, de modo que  $m_i$  (0,0255  $\mu\text{g}$ ) corresponde à quantidade inicial do analito na fase aquosa e  $m_{org}$  corresponde à quantidade de analito extraída. A eficiência de extração foi calculada de acordo com a equação 4.2:

$$E = \frac{m_{org}}{m_i} \times 100 = \frac{C_{org} \times V_{org}}{C_i \times V_{aq}} \times 100 = \left( \frac{V_{org}}{V_{aq}} \right) \times F_E \times 100 \quad (4.2)$$

Em que  $V_{org}$  é o volume de fase orgânica recuperado após extração e  $V_{aq}$  é o volume da solução-amostra.

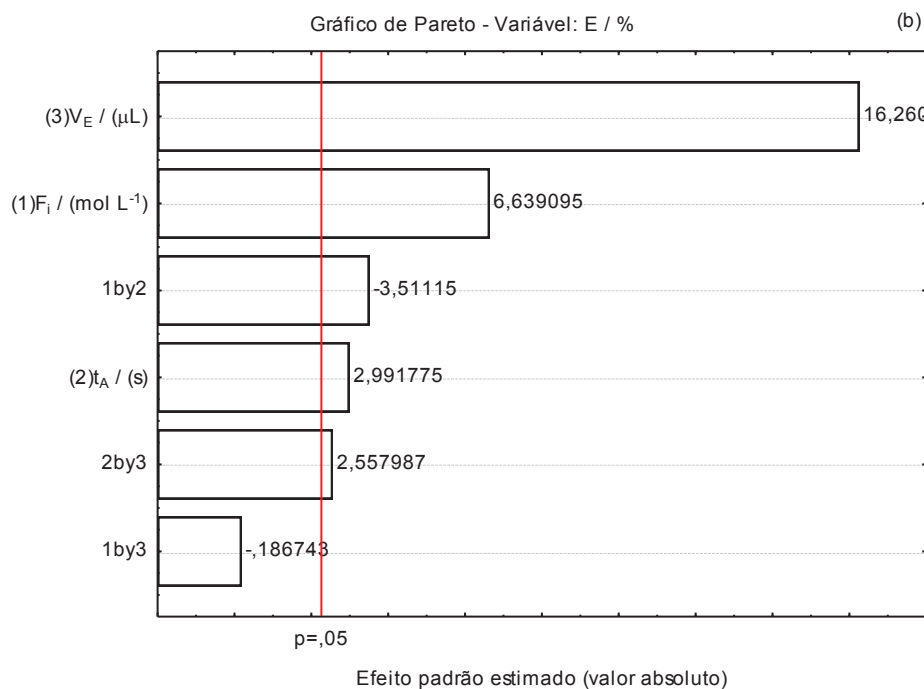
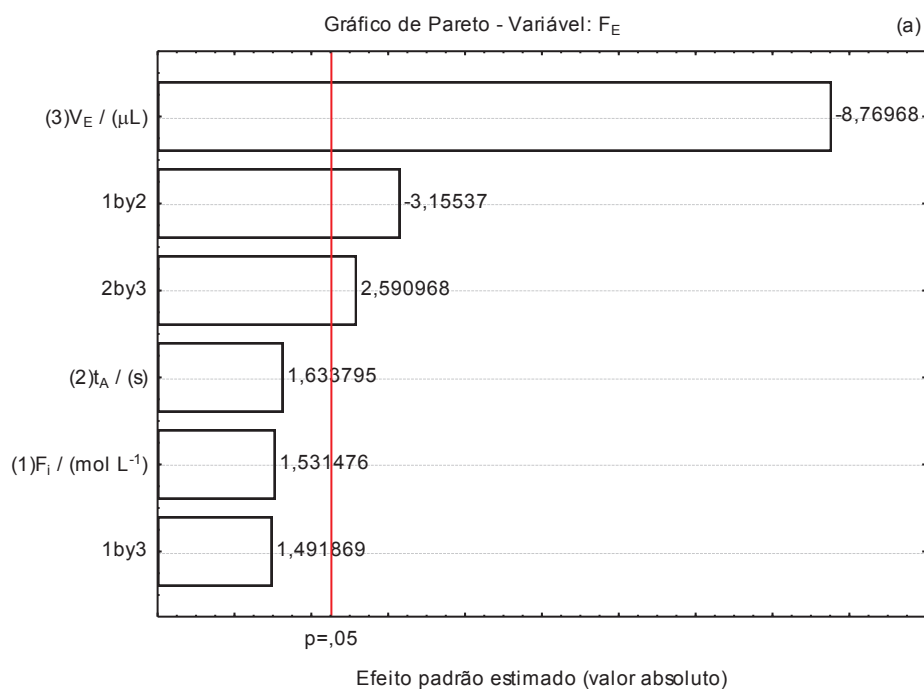
**Tabela 8 – Resultados do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> completo para otimização da MELLD-SBD**

#	Fatores Decodificados						F <sub>E</sub>	F <sub>E</sub>	DP	DPR / (%)
	Ensaio	F <sub>1</sub> / (mol L <sup>-1</sup> )	t <sub>A</sub> / (s)	V <sub>E</sub> / (μL)	V <sub>org</sub> / (μL)	C <sub>org</sub> / (μg L <sup>-1</sup> )				
1		0,0	15	80	60	305,0	61,0	61,5	0,6	1,0
2					58	309,7	61,9			
3		1,5	15	80	68	314,4	62,9	62,1	1,2	1,9
4					66	306,2	61,2			
5		0,0	30	80	60	306,6	61,3	61,3	0,0	0,0
6					62	306,4	61,3			
7		1,5	30	80	68	301,4	60,3	60,8	0,7	1,1
8					67	306,3	61,3			
9		0,0	15	100	88	249,0	49,8	49,9	0,1	0,3
10					88	250,0	50,0			
11		1,5	15	100	92	277,1	55,4	56,4	1,4	2,5
12					92	287,0	57,4			
13		0,0	30	100	90	288,7	57,3	57,3	0,0	0,0
14					89	286,6	57,3			
15		1,5	30	100	93	283,2	56,6	55,4	1,8	3,2
16					94	270,7	54,1			

cont.

cont.

#	Fatores Decodificados				$m_{org} / (\mu g)$	$\bar{E} / (\%)$	DP	DPR / (%)
	Ensaio	$F_i / (mol L^{-1})$	$t_A / (s)$	$V_E / (\mu L)$				
1					0,0183	71,7		
2	0,0	15	80		0,0180	70,4	0,9	1,3
3					0,0214	83,8		
4	1,5	15	80		0,0202	79,2	3,2	4,0
5					0,0184	72,1		
6	0,0	30	80		0,0190	74,5	1,7	2,3
7					0,0205	80,4		
8	1,5	30	80		0,0205	80,4	0,1	0,1
9					0,0219	85,9		
10	0,0	15	100		0,0220	86,2	0,2	0,3
11					0,0255	100,0		
12	1,5	15	100		0,0264	103,5	2,5	2,5
13					0,0258	101,1		
14	0,0	30	100		0,0255	100,0	0,8	0,8
15					0,0263	103,2		
16	1,5	30	100		0,0255	99,8	2,5	2,4



**Figura 7** – Gráficos de Pareto com os efeitos dos fatores força iônica ( $F_i$ ), tempo de agitação em vórtex ( $t_A$ ) e volume de solvente extrator ( $V_E$ ) no  $F_E$  (a) e na E (b) de parationa-metilica para otimização da MELLD-SBD.

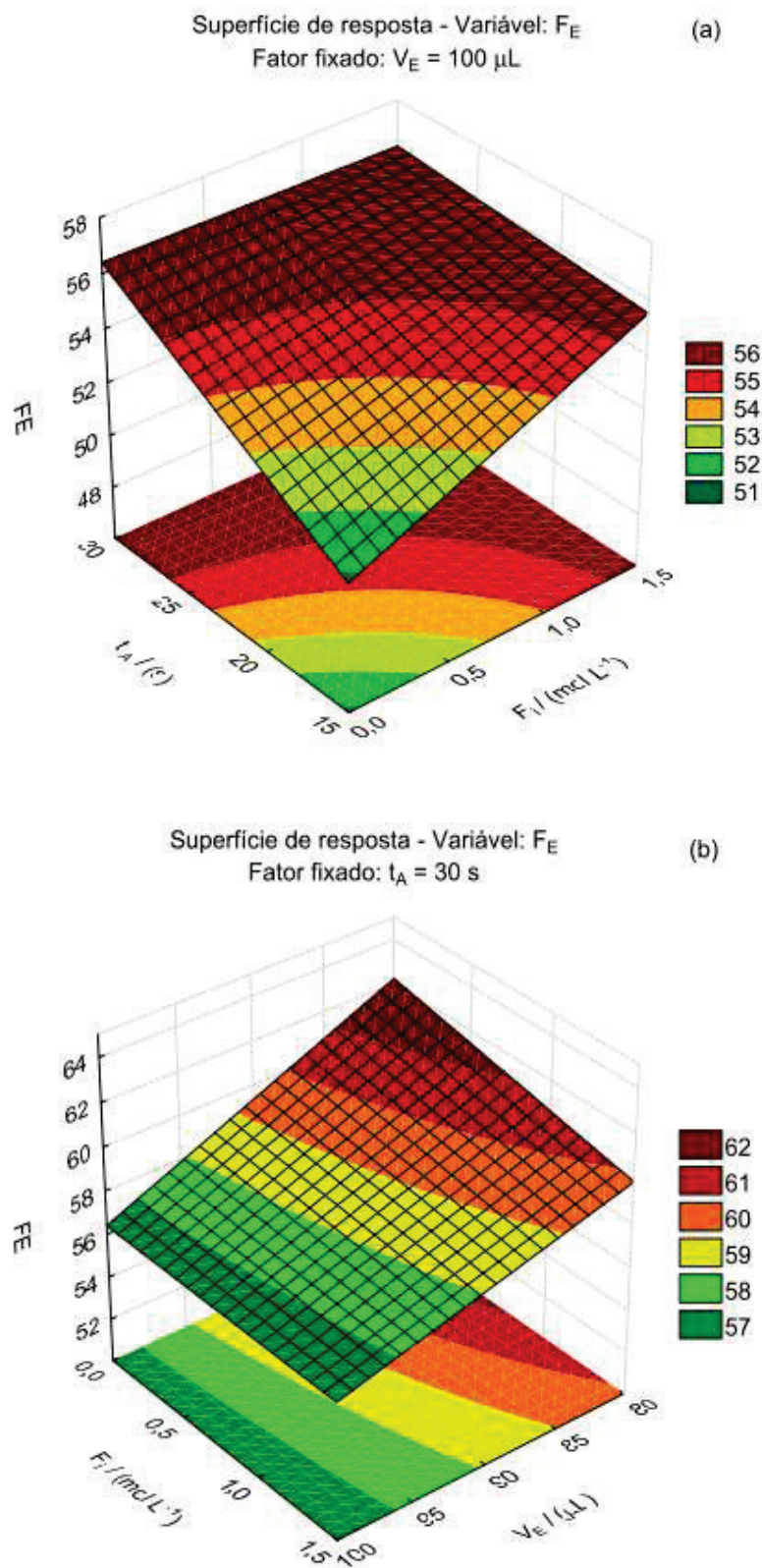
O “teste p” utilizado para construção dos Gráficos de Pareto (Figura 7 – a, b) e realizado através da ANOVA, expressa a probabilidade de uma dado fator

apresentar efeito significativo em um resultado experimental a um determinado nível de confiança. Ao nível de confiança selecionado (95%), a obtenção de  $p \leq 0,05$  ( $\alpha = 5\%$ ) implica que os efeitos dos fatores estudados apresentam influência significativa nos resultados.

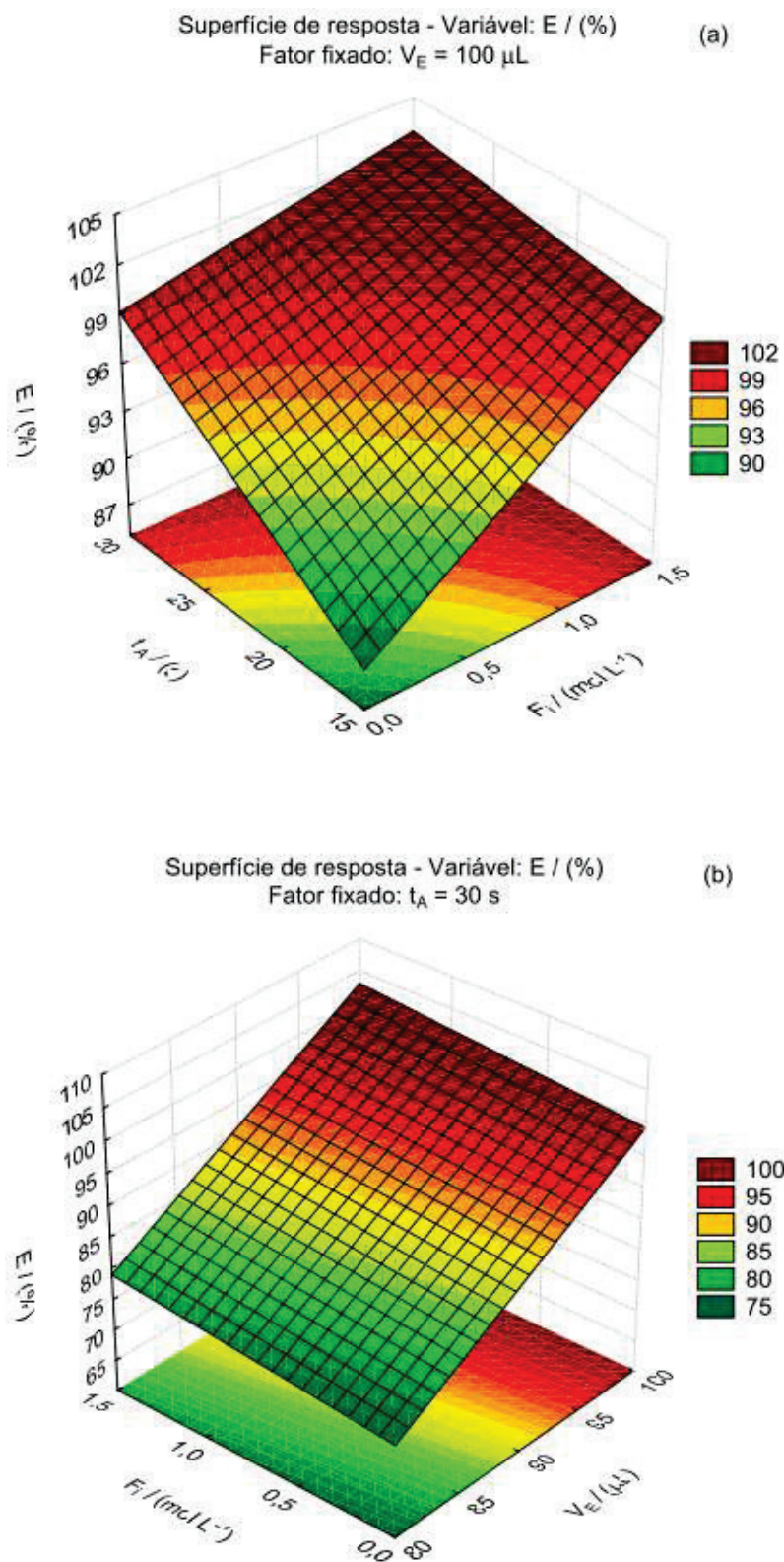
Assim sendo, avaliando-se os resultados dos efeitos principais na variável  $F_E$  da otimização proposta (Figura 7 – a), verificou-se que o volume de solvente extrator influenciou negativamente de maneira significativa ( $p < 0,05$ ), ou seja, quanto menor o volume de tolueno utilizado, maior será o  $F_E$  da extração de parationa-metílica por MELLD-SBD. Por outro lado, os fatores  $t_A$  e  $F_i$  apresentaram valores de  $p > 0,05$  e, dessa forma, não influenciaram significativamente nessa variável para extração de parationa-metílica.

Analisando-se os efeitos principais dos fatores estudados na variável  $E$  (Figura 7 – b), verificou-se que  $V_E$  também influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ), porém de maneira positiva, ou seja, quanto maior o volume de solvente extrator utilizado maior será o  $V_{org}$  e, conseqüentemente, maior será a eficiência de extração de parationa-metílica nas condições trabalhadas. Verificou-se ainda que os fatores  $F_i$  e  $t_A$  também influenciaram positivamente de maneira significativa a variável em questão ( $p < 0,05$ ), pois quanto maiores a força iônica do meio e o tempo de agitação em vórtex, melhores os resultados obtidos para porcentagem de extração.

Embora tenha sido observado nos Gráficos de Pareto (Figura 7 – a, b) que o volume de solvente extrator influenciou de maneira contrária o  $F_E$  e a  $E$ , verificou-se através dos dados da Tabela 8 que as condições de otimização dos ensaios 11 a 16 ofereceram resultados experimentais mais satisfatórios para essas duas variáveis. Dessa forma, no intuito de se escolher a melhor condição para extração de parationa-metílica através de MELLD-SBD gerou-se superfícies de resposta (Figura 8 – a, b; Figura 9 – a, b) com os dados do planejamento fatorial.



**Figura 8** – Superfícies de resposta com os efeitos dos fatores força iônica ( $F_i$ ); tempo de agitação em vórtex ( $t_A$ ) e volume de solvente extrator ( $V_E$ ) no fator de enriquecimento ( $F_E$ ) de parationa-metílica para otimização da MELLD-SBD. Fatores fixados: volume de solvente extrator em 100  $\mu\text{L}$  (a) e tempo de agitação em vórtex em 30 s (b).



**Figura 9** – Superfícies de resposta com os efeitos dos fatores força iônica ( $F_i$ ); tempo de agitação em vórtex ( $t_A$ ) e volume de solvente extrator ( $V_E$ ) na eficiência de extração (E) de parationa-metílica para otimização da MELLD-SBD. Fatores fixados: volume de solvente extrator em  $100 \mu\text{L}$  (a) e tempo de agitação em vórtex em  $30 \text{ s}$  (b).

Analisando-se a superfície de resposta da Figura 8 – a, verificou-se que ao fixar-se o volume de solvente extrator em 100  $\mu\text{L}$ , obteve-se melhores resultados de  $F_E$  quando se utilizou 30 s de agitação em vórtex independentemente da força iônica. Isso pode ser verificado também na Figura 8 – b, de modo que a melhor condição experimental pôde ser alcançada com pouca influência da mesma.

Analisando-se a superfície de resposta da Figura 9 – a, verificou-se que ao fixar-se o volume de solvente extrator em 100  $\mu\text{L}$ , maiores valores de porcentagem de extração foram alcançados utilizando-se os níveis máximos dos fatores  $F_i$  e  $t_A$ , 1,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e 30 s respectivamente. Entretanto, ao fixar-se o tempo de agitação em vórtex em 30 s (Figura 9 – b), verificou-se que a variação da força iônica não influenciou de maneira significativa a  $E$ , já que valores próximos a 100 % foram obtidos sem nenhuma adição de sal.

Na otimização proposta para a MELLD-SBD esperava-se obter altos fatores de enriquecimento tornando essa técnica capaz de extrair e pré-concentrar pequenas quantidades do agrotóxico parationa-metílica para posterior determinação cromatográfica. Ao mesmo tempo, desejava-se também conseguir valores consideráveis de porcentagens de extração, consolidando assim, a eficiência dessa técnica. Dessa forma, a condição experimental dos ensaios 13 e 14 (Tabela 8) foi selecionada como ideal para o emprego da técnica, pois esta ofereceu alta eficiência de extração ( $100,6 \pm 0,8\%$ ), simplicidade analítica e operacional e rapidez. Além disso, essa condição apresentou ainda satisfatório valor de fator de enriquecimento (57,3), o qual, apesar de ser estatisticamente diferente do maior valor alcançado nos resultados do planejamento (62,1), ainda assim não é muito discrepante do mesmo.

Portanto, a condição otimizada para extração de parationa-metílica em meio aquoso foi: sem alteração da força iônica, agitação em vórtex durante 30 s e 100  $\mu\text{L}$  de solvente extrator (tolueno).

#### **4.2.1 Fator de enriquecimento e eficiência de extração**

Com o intuito de se determinar com precisão os valores médios de  $F_E$ ,  $E$  e  $V_{\text{org}}$ , e verificar-se a variabilidade dos resultados com um número maior de

repetições experimentais, a técnica de MELLD-SBD otimizada foi empregada na extração e análise de 10 amostras de água destilada contendo parationa-metílica.

As quantificações foram realizadas a partir de uma curva analítica construída pela injeção direta de triplicatas de soluções-padrão de parationa-metílica preparadas em tolueno na faixa de 100 a 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A equação de regressão linear obtida foi  $y = 1.871,7x + 312.883,7$  com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,996.

Na Tabela 9 são apresentados os valores médios de  $F_E$ ,  $E$  e  $V_{org}$ , bem como seus desvios padrão (DP) e desvios padrão relativos (%DPR), determinados após extração por MELLD-SBD otimizada e análise por CG-DCE das amostras de água destilada fortificadas com parationa-metílica ao nível de concentração de 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

**Tabela 9** – Valores médios de  $F_E$ ,  $E$  e  $V_{org}$  determinados após otimização da técnica de MELLD-SBD

#	Parâmetros		
Variável	Valor médio (n = 20)	DP	DPR / (%)
$\bar{F}_E$	57,3	1,5	2,6
$\bar{E}$ / (%)	101,1	2,8	2,8
$\bar{V}_{org}$ / ( $\mu\text{L}$ )	89,2	2,7	3,0

Através da análise dos dados da Tabela 9, verificou-se que os resultados para todas as variáveis ( $F_E$ ,  $E$  e  $V_{org}$ ) mantiveram coerência com aqueles descritos no estudo de otimização apresentando simultaneamente boa precisão, com um DPR máximo de 3,0%. Isso evidencia a excelente capacidade de repetitividade da técnica de MELLD-SBD nas condições otimizadas.

Uma vez que o  $V_{org}$  apresentou-se constante ( $89,2 \pm 2,7 \mu\text{L}$ ), uma alíquota fixa de 65  $\mu\text{L}$  foi utilizada para os demais experimentos, já que as quantificações para os mesmos foram realizadas por padronização interna com superposição da matriz.

### 4.3 Validação da técnica de MELLD-SBD

Segundo Lanças (2009), validação significa dar validade, tornar válido, legítimo ou legal. A validação visa diminuir ou controlar os fatores que levam à imprecisão ou inexatidão de um dado apresentado e tornar os resultados de um dado laboratório internacionalmente aceitos e reprodutíveis.

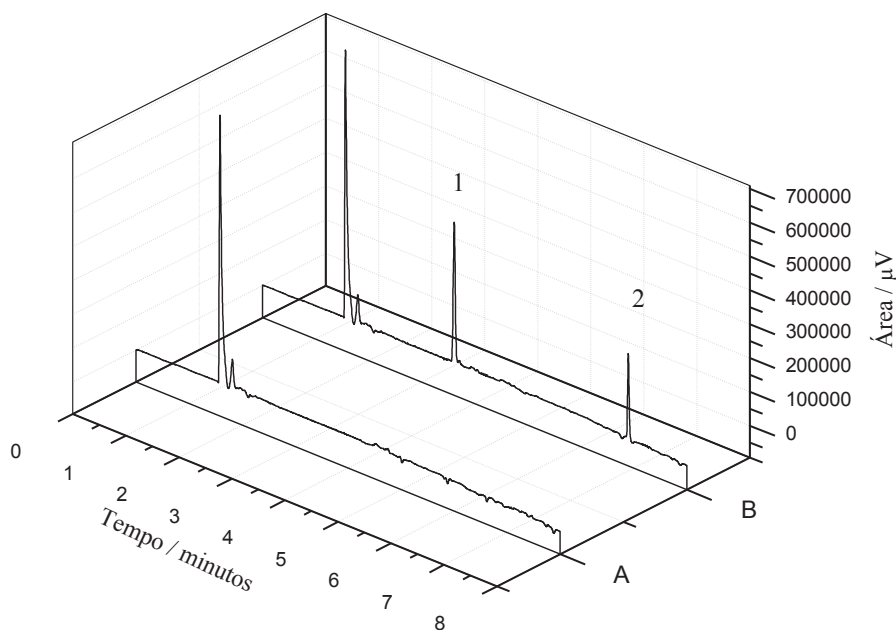
A validação tem como objetivo também demonstrar que os parâmetros de desempenho avaliados atendem aos critérios de aceitação preconizados, tratando-se de um estudo experimental e totalmente documentado cujos resultados analíticos devem possuir qualidade metrológica garantida (MAPA, 2011a).

Assim, a avaliação de desempenho do método foi procedida de acordo com as recomendações e orientações da ANVISA (2003), Ribani *et al.* (2004), INMETRO (2010) e MAPA (2011a; b). A seguir são descritos os parâmetros avaliados bem como seus respectivos resultados.

#### 4.3.1 Seletividade

A seletividade é a extensão na qual um procedimento analítico pode determinar analito(s) particular(es) em mistura(s) ou matriz(es) sem a interferência de outros componentes de comportamentos semelhantes. Portanto, é a capacidade do procedimento analítico discriminar entre a substância a se analisar e substâncias análogas (isômeros, metabólitos, produtos de degradação, componentes da matriz, isóbaros, entre outras) (MAPA, 2011b). Em análises cromatográficas, a seletividade garante que o pico da resposta seja exclusivamente do composto de interesse (RIBANI *et al.*, 2004).

A seletividade do método foi avaliada pela comparação das respostas cromatográficas obtidas após submeter amostras de água destilada, isentas e fortificadas com o agrotóxico em estudo, à técnica de MELLD-SBD otimizada e análise por CG-DCE (Figura 10). A concentração de fortificação foi de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  a partir da solução-padrão  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de parationa-metífica. Para cada situação, a técnica de extração foi empregada em duplicata.



**Figura 10** – Cromatogramas dos extratos obtidos após emprego da técnica de MELLD-SBD e análise por CG-DCE de uma amostra de água destilada isenta de agrotóxicos (A) e de uma amostra de água destilada fortificada com parationa-metílica a  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  – 1,  $t_{R1} = 3,63 \text{ min}$  e com o PI a  $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$  – 2,  $t_{R2} = 6,92 \text{ min}$  (B).

Através da análise dos cromatogramas da Figura 10, verificou-se que nenhum interferente nos tempos de retenção da parationa-metílica e do PI foi encontrado. A pureza e simplicidade da matriz de água destilada pode também ter contribuído para esse resultado. Dessa forma, o método mostrou-se seletivo.

#### 4.3.2 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

O limite de detecção (LD) para métodos cromatográficos representa a menor concentração de determinado analito em uma amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada com segurança, sob condições experimentais estabelecidas. Já o limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração deste analito que pode ser determinada com precisão e veracidade/recuperação aceitáveis sob as mesmas condições (RIBANI *et al.*, 2004; MAPA, 2011a; b).

O LD e o LQ foram calculados a partir do método baseado na estimativa dos parâmetros da curva analítica, o qual é estatisticamente mais confiável que os demais descritos na literatura, como o método visual e o método baseado na relação

sinal-ruído (RIBANI *et al.*, 2004; MAPA, 2011a; b). A curva analítica foi construída pela fortificação de amostras de água destilada com quantidades adequadas da solução-padrão de parationa-metílica  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de modo a se obter concentrações decrescentes do analito em estudo e próximas ao suposto limite de detecção. Essas amostras foram submetidas à técnica de MELLD-SBD otimizada. A curva analítica foi construída a partir do método de padronização interna com superposição da matriz. Os parâmetros da curva foram estimados a partir da equação de regressão linear obtida com o auxílio do *software* Excel<sup>®</sup> (Microsoft Office 2010).

As concentrações para construção da curva analítica foram 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que o procedimento de extração foi realizado em triplicata para cada nível de concentração com duas reinjeções de cada replicata ( $n = 30$ ). A equação de regressão linear obtida para essa curva foi  $y = 0,707x + 0,040$  com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,998 e com o desvio padrão dos resíduos ( $s_R$ ) igual a 0,006.

O LD foi expresso como:

$$\text{LD} = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (4.3)$$

Em que  $s$  é a estimativa do desvio padrão da resposta analítica do branco da matriz no  $t_R$  característico da parationa-metílica e  $S$  é a inclinação (“*slope*”) ou coeficiente angular da curva analítica. Para estimar-se  $s$ , sete amostras de água destilada isentas do agrotóxico em estudo foram submetidas à técnica de MELLD-SBD otimizada e os extratos foram injetados, em duplicata, no CG-DCE para a obtenção da resposta cromatográfica ( $n = 14$ ). O valor obtido para  $s$  foi igual a 0,018.

De maneira análoga ao LD, o LQ foi expresso como:

$$\text{LQ} = 10 \times \frac{s}{S} \quad (4.4)$$

Efetuando-se os cálculos, estimou-se que para a parationa-metílica o LD seja igual  $83 \pm 6 \text{ ng L}^{-1}$  e o LQ seja igual a  $250 \pm 6 \text{ ng L}^{-1}$  no método proposto.

Constatou-se que ambos os limites obtidos para a parationa-metílica através da técnica de MELLD-SBD e análise por CG-DCE estão muito abaixo do VMP

preconizado pelo Ministério da Saúde que é  $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2011), sendo o LD 109 vezes menor e o LQ 36 vezes menor, aproximadamente. Isso evidencia a excelente capacidade de pré-concentração da técnica justificando assim a sua utilização.

### 4.3.3 Linearidade

Segundo Ribeiro *et al.* (2008) e Valderrama *et al.* (2009), a linearidade corresponde à capacidade de um método fornecer resultados analíticos ( $y_i$ ), diretamente proporcionais à concentração das substâncias de interesse ( $x_i$ ), dentro de um determinado intervalo de concentrações onde o método será aplicado. As variáveis dependente e independente,  $y_i$  e  $x_i$  respectivamente, correlacionam-se através da curva analítica cujos parâmetros são normalmente estimados pelo método dos mínimos quadrados.

Segundo o MAPA (2011b), o número de níveis de concentração contemplados em uma curva analítica deve ser  $\geq 5$ , com no mínimo três preparos (re-extrações) para cada nível e duas reinjeções para cada replicata. Assim, o número total de respostas instrumentais deve ser igual ou superior a 30.

Para verificar a linearidade do método, uma curva analítica foi construída pela fortificação de amostras de água destilada com quantidades adequadas das soluções-padrão de parationa-metfílica  $50,0$  e  $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$  em oito níveis de concentrações decrescentes do agrotóxico sendo o LQ o limite inferior da curva. Essas amostras foram submetidas à técnica de MELLD-SBD otimizada e análise por CG-DCE. A curva analítica foi construída a partir do método de padronização interna com superposição da matriz.

As concentrações para construção da curva foram  $0,25$ ,  $1,0$ ,  $10,0$ ,  $20,0$ ,  $30,0$ ,  $40,0$ ,  $50,0$ , e  $60,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que o procedimento de extração foi realizado em triplicata para cada nível de concentração com duas reinjeções de cada replicata ( $n = 48$ ).

A qualidade da curva obtida pode ser avaliada através do coeficiente de correlação ( $r$ ), pois quanto mais próximo este parâmetro estiver de 1, menor a

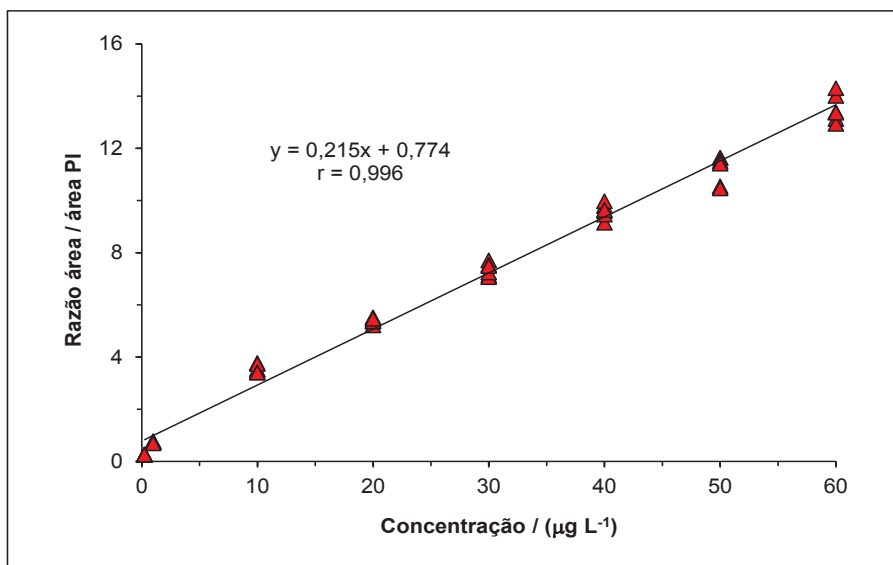
dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados (ANVISA, 2003; RIBEIRO *et al.*, 2008; INMETRO, 2010). De acordo com Ribani *et al.* (2004), um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para um linha de regressão. A ANVISA (2003) recomenda como critério mínimo aceitável para avaliação da linearidade um coeficiente de correlação de 0,99, enquanto o INMETRO (2010) recomenda um valor acima de 0,90.

Contudo, apenas o valor de  $r$  não é suficiente para garantir a adequação de ajuste linear à curva analítica. Modelos de calibração com alto resíduo no sinal analítico ou pontos mal distribuídos ao longo da faixa analítica poderão fornecer um bom coeficiente de correlação, mesmo que a função linear não seja a melhor descrição para o comportamento entre as variáveis dependente e independente. Para evitar problemas de falta de ajuste durante a modelagem, faz-se necessária principalmente a análise cuidadosa do gráfico de resíduos do sinal analítico gerado pela regressão linear (RIBEIRO *et al.*, 2008).

Na obtenção da curva analítica pelo método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO) considera-se que os erros são aleatórios, com média igual a zero e variância constante e os desvios padrão de repetitividade da resposta instrumental em cada nível de concentração ( $s_{y_i}$ ) sejam estatisticamente iguais, caracterizando a homocedasticidade, que representa a homogeneidade da variância dos resíduos. Estes constituem a diferença entre o sinal analítico ( $y_i$ ) e o sinal analítico predito ( $\hat{y}_i$ ) e são calculados a partir da equação de regressão. O resíduo do modelo auxilia na avaliação das suposições necessárias ao modelo de regressão através do gráfico de resíduos. Assim, os pontos no gráfico de resíduos devem estar aleatoriamente distribuídos ao redor do eixo  $x$ , não apresentando nenhum comportamento regular ou tendência funcional (ANDERSON, 1987; MAPA, 2011a; b).

Dessa forma, a linearidade do método foi avaliada pelo coeficiente de correlação ( $r$ ) determinado através da equação de regressão da curva analítica e pela análise de resíduos, ambos obtidos com o auxílio do *software* Excel<sup>®</sup> (Microsoft Office 2010).

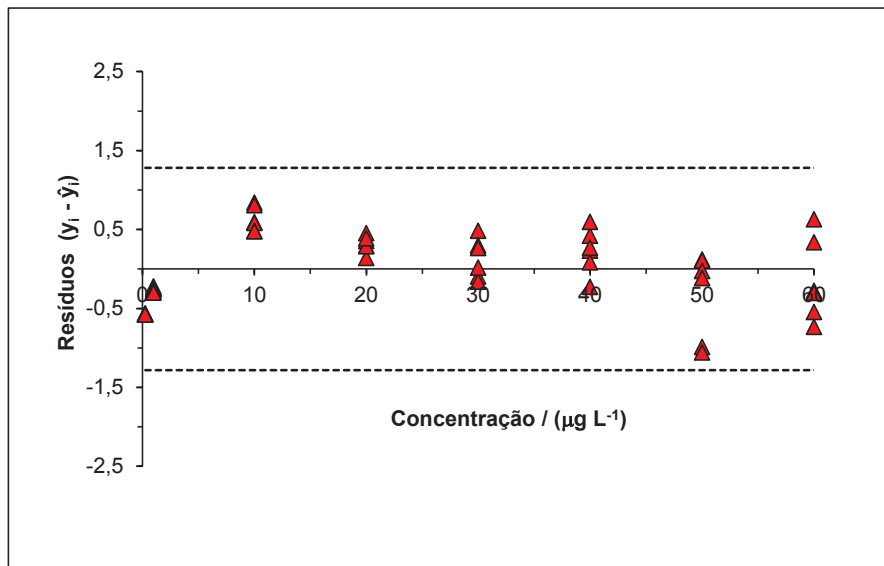
Na Figura 11 é apresentada a curva analítica bem como a respectiva equação de regressão linear e o valor do coeficiente de correlação ( $r$ ). Para cada nível de concentração, todas as respostas analíticas (variável dependente) estão descritas.



**Figura 11** – Linearidade: curva analítica pelo método de padronização interna com superposição da matriz construída a partir da análise cromatográfica de extratos de amostras de água destilada fortificadas com parationa-metílica na faixa de 0,25 a 60,0 µg L<sup>-1</sup> (n = 48).

Avaliando-se os parâmetros da curva analítica, verificou-se que o coeficiente de correlação (r) é igual a 0,996 estando acima do valor mínimo que é preconizado pela ANVISA (0,99) e pelo INMETRO (0,90). Assim, de acordo com esse parâmetro, a curva apresentou-se linear nos níveis de concentração avaliados.

De modo avaliar-se a qualidade do ajuste da curva através da homogeneidade das variâncias, plotou-se o gráfico dos resíduos da resposta analítica para a parationa-metílica (Figura 12). Os limites superior e inferior do gráfico correspondem a três vezes o desvio padrão dos resíduos ( $s_R = 0,427$ ), positiva e negativamente, respectivamente.



**Figura 12** – Dispersão dos resíduos da regressão da resposta analítica em função da concentração de parationa-metílica na faixa de 0,25 a 60,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $n = 48$ ).

Observando-se o gráfico da Figura 12, verificou-se um comportamento sistemático dos resíduos, de modo que o desvio padrão, e conseqüentemente a variância, crescem proporcionalmente com o aumento do nível de concentração, apresentando uma tendência. Isso caracteriza a presença de heterocedasticidade entre os dados de calibração. Para confirmar essa constatação, realizou-se o teste de Levene a um nível de confiança de 95% utilizando o *software* Statistica<sup>®</sup> 7.

Através do teste realizado, verificou-se que  $F_{\text{calc}} > F_{\text{crit}}$  ( $9,18 > 5,05$ ), evidenciando que, a um nível de confiança de 95%, as variâncias podem ser consideradas estatisticamente diferentes. Assim, a heterocedasticidade dos dados sugere a aplicação do Método dos Mínimos Quadrados Ponderados (MMQP) para obtenção dos parâmetros de regressão da curva analítica (SKOOG *et al.*, 2006b; MAPA, 2011a; b). Contudo, uma inconveniência do uso do MMQP é a ausência de rotinas desse cálculo em muitos programas de estatística ou no próprio Microsoft Excel<sup>®</sup>. Dessa forma, o uso do modelo de regressão linear através do MMQO tem sido uma prática, assim como o erro na variável independente ( $x_i$ ) é usualmente descartado na química (MASSART *et al.*, 1988).

Uma possível alternativa para avaliar se o método aplicado para a calibração através da curva analítica pelo método dos MMQO apresenta bom ajuste para o conjunto de dados em estudo é a verificação do fator de recuperação. Dado que a eficiência de extração da técnica de MELLD-SBD otimizada é  $101,1 \pm 2,8\%$ , espera-

se que o fator de recuperação calculado esteja próximo a essa faixa e atenda, simultaneamente, ao que é preconizado na legislação. Tal situação poderia ser um indício de que o método de calibração aplicado pode ser utilizado sem a perda de veracidade nos resultados. Este fator será calculado e discutido no item 4.3.6.

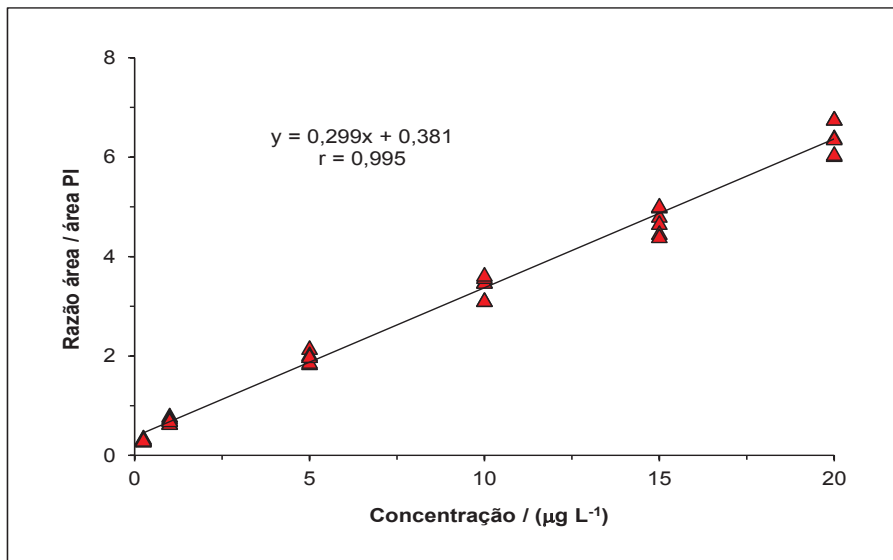
#### 4.3.4 Faixa de trabalho

A faixa de trabalho, ou intervalo de aplicação, é a faixa entre os limites de quantificação inferior e superior de um método analítico. Normalmente é derivada do estudo de linearidade e depende da aplicação pretendida do método. Esta faixa é estabelecida pela confirmação de que o método apresenta veracidade/recuperação, precisão e linearidade adequadas quando aplicadas a amostras contendo quantidades de substâncias dentro de um intervalo especificado (ANVISA, 2003; MAPA, 2011a; b).

A faixa de trabalho para aplicação do método foi selecionada de 0,25 a 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , pois se espera que a maioria das quantificações a serem realizadas nos experimentos de degradação esteja contemplada nesse intervalo. Dessa forma, construiu-se uma curva analítica a partir da fortificação de amostras de água destilada com quantidades adequadas da solução-padrão de parationa-metilica 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  em seis níveis de concentração. Essas amostras foram submetidas à técnica de MELLD-SBD otimizada e análise por CG-DCE. A curva analítica foi construída a partir do método de padronização interna com superposição da matriz.

As concentrações para construção da curva foram 0,25, 1,0, 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo que o procedimento de extração foi realizado em triplicata para cada nível de concentração com duas reinjeções de cada replicata ( $n = 36$ ).

Na Figura 13 é apresentada a respectiva curva analítica bem como a equação de regressão linear e o valor do coeficiente de correlação ( $r$ ). Para cada nível de concentração, todas as respostas analíticas (variável dependente) estão descritas.



**Figura 13** – Faixa de trabalho: curva analítica pelo método de padronização interna com superposição da matriz construída a partir da análise cromatográfica de extratos de água destilada fortificadas com parationa-metílica na faixa de 0,25 a 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $n = 36$ ).

#### 4.3.5 Precisão

A precisão representa a estimativa da dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, a amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas, e é geralmente expressa pelo desvio padrão absoluto (DP) ou pelo desvio padrão relativo (%DPR) também conhecido como coeficiente de variação (CV) (RIBANI *et al.*, 2004; MAPA, 2011a; b). A precisão do método de MELLD-SBD e análise por CG-DCE foi avaliada através da repetitividade e precisão intermediária. A seguir foram descritos os resultados da avaliação precisão do método de MELLD-SBD e análise por CG-DCE.

##### 4.3.5.1 Repetitividade

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de

medição: mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo, etc. (RIBANI *et al.*, 2004). De acordo com o MAPA (2011b), a repetitividade do método é verificada por no mínimo dezoito determinações, de modo que o conjunto de amostras analisadas seja constituído de matrizes brancas fortificadas por, no mínimo, três níveis de concentração do analito em estudo, de tal forma que os limites permitidos se encontrem preferencialmente na região central desses níveis.

Assim, a determinação da repetitividade do método foi realizada pela fortificação de amostras de água destilada com quantidades adequadas da solução-padrão de parationa-metílica  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  nos quatro níveis de concentração: 1 LQ, 2 LQ, 40 LQ e 80 LQ ( $0,25$ ,  $0,50$ ,  $10,0$  e  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente), de modo que o procedimento de extração foi realizado em triplicata para cada nível de concentração com duas reinjeções para cada replicada ( $n = 6$  para cada nível).

As amostras fortificadas foram submetidas à técnica de MELLD-SBD otimizada e análise por CG-DCE. As quantificações foram realizadas pelo método de padronização interna com superposição da matriz.

Após análise cromatográfica, determinou-se a concentração real para cada repetição através da equação de regressão linear da curva analítica referente à faixa de trabalho. Em seguida, foram determinadas as concentrações médias, os desvios-padrão de repetitividade (DP) e os desvios padrão relativos (%DPR) em cada nível de concentração. Os valores de DPR foram calculados a partir equação 4.5:

$$\text{DPR} = \frac{\text{DP}}{\text{CMD}} \times 100 \quad (4.5)$$

Em que CMD é a concentração média determinada para cada nível de concentração em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Na Tabela 10 são apresentados os resultados de CMD e DPR obtidos para os níveis de concentração estudados.

**Tabela 10** – Resultados dos ensaios de repetitividade para avaliação da precisão do método (n = 6)

N	CMD / ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	DPR / (%)	DPR <sub>ac</sub> / (%)
1 LQ	0,25 ± 0,01	2,47	23
2 LQ	0,53 ± 0,01	2,17	23
40 LQ	10,38 ± 0,27	2,57	13
80 LQ	19,50 ± 1,49	7,66	13

N = nível de concentração

DPR<sub>ac</sub> = desvio padrão relativo máximo aceitável (MAPA, 2011a; b)

Avaliando-se os resultados obtidos, verificou-se que o método apresenta boa repetitividade, uma vez que os valores de DPR para todos os níveis de concentração estão abaixo do que é preconizado pelo MAPA (2011a; b).

#### 4.3.5.2 Precisão intermediária

A precisão intermediária representa a concordância entre resultados do mesmo laboratório referentes à mesma amostra, amostras idênticas ou padrões e utilizando o mesmo método, mas alterando algumas condições, tais como: dias de análise, analistas, equipamentos, entre outras (MAPA, 2011a; b).

A precisão intermediária é reconhecida como o parâmetro mais representativo da variabilidade dos resultados em um único laboratório e, como tal, mais aconselhável a ser adotada. O objetivo da validação da precisão intermediária é verificar que no mesmo laboratório o método analítico fornecerá os mesmos resultados (RIBANI *et al.*, 2004).

Para a determinação da precisão intermediária todo o procedimento e cálculos descritos no item anterior (4.3.5.1) foram realizados novamente em mais dois dias diferentes, e não consecutivos, pelo mesmo analista utilizando o mesmo equipamento. Na Tabela 11 são apresentados os resultados de CMD e DPR obtidos para os níveis de concentração avaliados nos três dias cujos ensaios foram realizados.

**Tabela 11** – Resultados dos ensaios de precisão intermediária do método (n = 6)

N	Dia 1		Dia 2		Dia 3		DPR <sub>ac</sub> (%)
	CMD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	DPR (%)	CMD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	DPR (%)	CMD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	DPR (%)	
1 LQ	0,25 ± 0,01	2,47	0,24 ± 0,01	4,81	0,25 ± 0,02	7,43	23
2 LQ	0,53 ± 0,01	2,17	0,53 ± 0,03	4,79	0,49 ± 0,04	8,33	23
40 LQ	10,38 ± 0,27	2,57	10,43 ± 0,16	1,53	9,97 ± 0,56	5,66	13
80 LQ	19,50 ± 1,49	7,66	19,21 ± 1,21	6,32	19,42 ± 1,13	5,80	13

N = nível de concentração

DPR<sub>ac</sub> = desvio padrão relativo máximo aceitável (MAPA, 2011a; b)

Verificou-se que o método de MELLD-SBD e análise por CG-DCE apresentou resultados satisfatórios de DPR para todos os níveis de concentração nos três dias de realização dos ensaios, estando todos abaixo do que é preconizado pelo MAPA (2011a; b). Isso pôde ser verificado também através da Tabela 12 na qual são apresentados os valores de CMD e DPR combinados calculados para todos os resultados em cada nível de concentração.

**Tabela 12** – CMD e DPR combinados para avaliação da precisão intermediária do método (n = 18)

N	CMD <sub>comb</sub> / ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	DPR <sub>comb</sub> / (%)	DPR <sub>ac</sub> / (%)
1 LQ	0,25 ± 0,01	5,53	23
2 LQ	0,51 ± 0,03	6,49	23
40 LQ	10,26 ± 0,41	3,98	13
80 LQ	19,38 ± 1,22	6,27	13

N = nível de concentração

DPR<sub>ac</sub> = desvio padrão relativo máximo aceitável (MAPA, 2011a; b)

De modo avaliar a igualdade estatística entre as CMD nos três dias de realização dos ensaios, comparou-se as mesmas através do teste *F* realizado a partir da ANOVA a um nível de confiança de 95%. O teste foi realizado utilizando o *software* Statistica® 7. Os resultados para este teste estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13** – Resultados do teste  $F$  para avaliação da precisão intermediária do método

N	$F_{\text{calc}}$	$F_{\text{crit}}$
1 LQ	1,32	
2 LQ	4,27	
40 LQ	3,59	5,05
80 LQ	0,07	

Os resultados do teste  $F$  revelaram que as CMD para cada nível de concentração nos três dias distintos são estatisticamente iguais, visto que os valores de  $F_{\text{calc}}$  estão todos abaixo do  $F_{\text{crit}}$ . Dessa forma, o método de MELLD-SBD e análise por CG-DCE demonstrou-se preciso no intervalo de concentração avaliado.

#### 4.3.6 Veracidade/Recuperação

A veracidade, descrita por alguns autores como exatidão, representa o grau de concordância entre a média de resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito convencionalmente como verdadeiro. A determinação da veracidade é normalmente realizada por intermédio de ensaios de recuperação utilizando-se materiais de referência certificados (MRC) e, na ausência destes, através de matriz branca fortificada com concentrações conhecidas do analito de interesse (ANVISA, 2003; MAPA, 2011a; b).

De acordo com Ribani *et al.* (2004), a recuperação (R) é definida como a proporção da quantidade do analito, presente ou adicionada amostra, que é extraída e passível de ser quantificada. A recuperação tem por objetivo corrigir os resultados dos erros sistemáticos oriundos dos efeitos de extração e das perdas advindas de todas as etapas da marcha analítica, realizadas até a leitura da resposta instrumental, tais como limpeza (*clean-up*), diluições ou pré-concentração, derivatizações, secagens, entre outros (MAPA, 2011a; b).

A veracidade do método proposto foi avaliada pelo cálculo do fator de recuperação ( $f_{\text{rec}}$ ). Para tal, amostras de água destilada foram fortificadas com quantidades adequadas da solução-padrão de parationa-metílica  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  nos

quatro níveis de concentração: 1 LQ, 2 LQ, 40 LQ e 80 LQ (0,25, 0,50, 10,0 e 20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente), de modo que o procedimento de extração foi realizado em triplicata para cada nível de concentração com duas reinjeções para cada replicada ( $n = 6$  para cada nível).

As amostras fortificadas foram submetidas à técnica de MELLD-SBD otimizada e análise por CG-DCE. As quantificações foram realizadas pelo método de padronização interna com superposição da matriz.

Após análise cromatográfica, determinou-se as concentrações reais médias para cada nível de concentração através da equação de regressão linear da curva analítica referente à faixa de trabalho. Em seguida, calculou-se  $f_{\text{rec}}$  (%) em cada nível de concentração através da seguinte equação:

$$f_{\text{rec}} = \frac{C_f - C_{\text{nf}}}{C_{\text{ad}}} \times 100 \quad 4.6$$

Em que  $c_f$  é a concentração média do agrotóxico medida da matriz fortificada,  $c_{\text{nf}}$  é a concentração média do agrotóxico medida na matriz branca não fortificada e  $c_{\text{ad}}$  é concentração teórica de fortificação da matriz branca com o analito de interesse (MAPA, 2011a; b).

Na Tabela 14 são apresentados os resultados de  $f_{\text{rec}}$  e DPR obtidos para os níveis de concentração estudados.

**Tabela 14** – Resultados de  $f_{\text{rec}}$  para avaliação da veracidade do método ( $n = 6$ )

N	$f_{\text{rec}}$ / (%)	DPR / (%)	$f_{\text{rec\_ac}}$ / (%)
1 LQ	100,2 ± 4,22	4,21	50 – 120
2 LQ	100,3 ± 4,89	4,88	50 – 120
40 LQ	102,2 ± 5,89	5,47	80 – 110
80 LQ	99,0 ± 5,62	5,67	80 – 110

N = nível de concentração

$f_{\text{rec\_ac}}$  = faixa preconizada para fator de recuperação (MAPA, 2011a; b)

A partir dos dados da Tabela 14, verificou-se que todos os valores de  $f_{\text{rec}}$  para os quatro níveis de concentração estudados estão dentro da faixa de aceitação preconizada pelo MAPA (2011a; b), demonstrando que o método de MELLD-SBD e

análise por CG-DCE fornece resultados com alto grau de concordância com aqueles tidos como reais em uma dada amostra. Para verificar se os valores de  $f_{rec}$  para todos os níveis de concentração são estatisticamente iguais, comparou-se os mesmos através do teste  $F$  a partir da ANOVA a um nível de confiança de 95% utilizando o *software* Statistica<sup>®</sup> 7. Os resultados mostraram que, independente da concentração ao longo da faixa de trabalho proposta para o método, o  $f_{rec}$  manteve-se constante visto que o valor de  $F_{calc}$  é menor  $F_{crit}$  ( $0,386 < 5,05$ ), caracterizando igualdade estatística para o conjunto de dados.

É válido salientar  $f_{rec}$  pode auxiliar na avaliação do ajuste de uma curva analítica para um conjunto de dados. Como os  $f_{rec}$  obtidos para todos os níveis de concentração estudados estiveram próximos a 100%, visto que a eficiência de extração da técnica de MELLD-SBD otimizada é  $101,1 \pm 2,8$  %, conclui-se que o modelo de regressão linear ordinário proposto para a curva analítica garante a veracidade dos resultados analíticos.

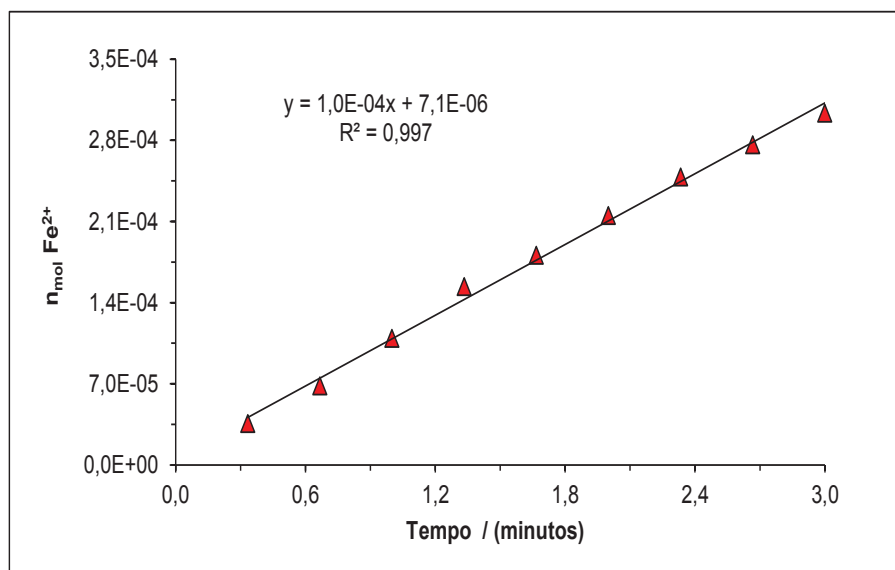
#### **4.4 Estudos de degradação**

A seguir, foram descritos os resultados obtidos para a determinação actinométrica e para os estudos de degradação de parationa-metílica em água destilada utilizando radiação UV, ozônio e UV/O<sub>3</sub>.

##### **4.4.1 Determinação actinométrica**

A intensidade de radiação UV ( $I_{254nm}$  / Einstein min<sup>-1</sup>) efetiva nas reações envolvendo fotodecomposição foi determinada através de actinometria química, cujo procedimento foi originalmente proposto em 1956 por Hatchard e Parker. Na Figura 14 é apresentado o gráfico que descreve a formação de íons ferrosos a partir da decomposição de ferrioxalato de potássio pela exposição do mesmo à radiação UV.

A quantidade de íons ferrosos formados durante o período de irradiação foi monitorado pela formação do complexo vermelho  $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$ .



**Figura 14** – Quantidade de íons  $\text{Fe}^{2+}$  formados pela fotodecomposição de ferrioxalato de potássio em função do tempo (min) de exposição à radiação UV.

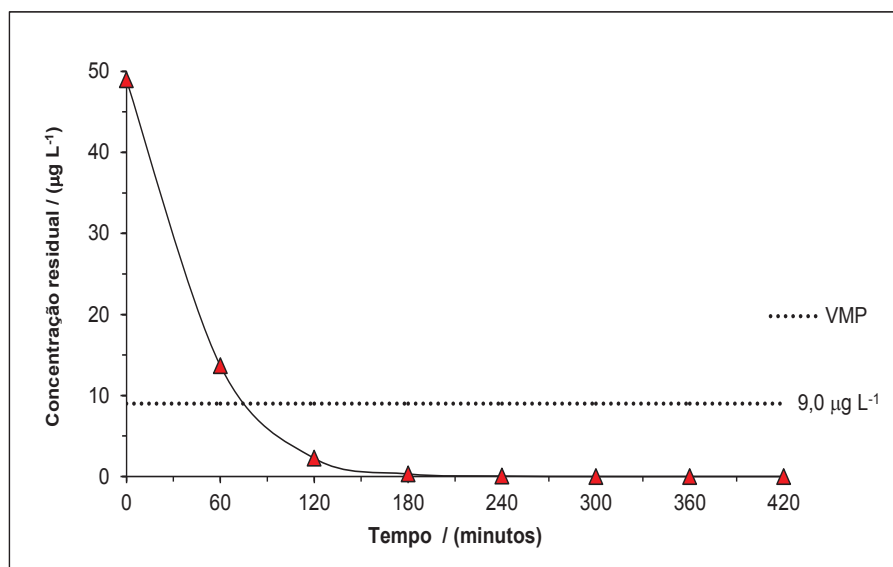
Pela análise da Figura 14, verificou-se que a formação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  apresentou-se linear e constante durante todo o tempo ao qual a solução de ferrioxalato de potássio foi exposta à irradiação UV. Dessa forma, calculou-se  $I_{254\text{nm}}$  em todos os pontos da curva através da equação 2.7 admitindo o rendimento quântico ( $\Phi_{254\text{nm}}$ ) igual a  $1,25 \text{ mol Einstein}^{-1}$  (HATCHARD; PARKER, 1956). A intensidade média de radiação obtida ( $\bar{I}_{254\text{nm}}$ ) foi de  $(8,53 \pm 0,34) \times 10^{-5} \text{ Einstein min}^{-1}$  com um DPR de 4,02%. Convertendo-se  $\bar{I}_{254\text{nm}}$  para a taxa média de intensidade de radiação UV sobre a área da seção transversal do reator ( $\bar{T}_{254\text{nm}}$ ), pode-se se dizer que  $\bar{T}_{254\text{nm}}$  equivale a  $5,79 \times 10^{-7} \text{ Einstein min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Pode-se ainda converter a  $\bar{I}_{254\text{nm}}$  para a potência média de energia irradiada sobre a área da seção transversal do reator  $\bar{P}_{254\text{nm}}$ , a qual corresponde a  $4,55 \text{ mW cm}^{-2}$ .

## 4.4.2 Fotodecomposição direta no UV

### 4.4.2.1 Estudo preliminar

Realizou-se inicialmente, um estudo preliminar na câmara de degradação determinando-se o tempo ótimo para fotodecomposição de parationa-metílica (PM) através de radiação UV a uma concentração inicial ( $[C_{PM}]_0$ ) de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . O pH foi inicialmente ajustado para 3 ( $\text{pH}_i$ ) e o experimento foi conduzido à  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . A amostra contendo o agrotóxico foi submetida à irradiação UV durante 420 min com amostragens a cada 60 min.

Na Figura 15 é apresentado o gráfico do decaimento da concentração de parationa-metílica durante o experimento preliminar de degradação.



**Figura 15** – Decaimento da concentração de parationa-metílica durante fotodecomposição direta no UV para determinação do tempo ótimo de degradação ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_i = 3$ ;  $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Analisando-se o gráfico da Figura 15, verificou-se que com 180 min de exposição da amostra contendo parationa-metílica à irradiação UV, praticamente 100% deste agrotóxico foi degradado, cujos níveis residuais rapidamente atingiram valores abaixo do VMP que é de  $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2011). Dessa forma, o tempo

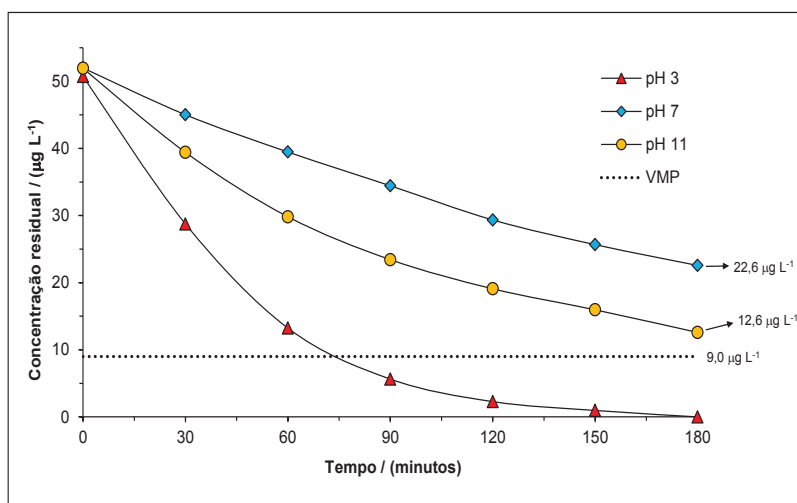
para os demais experimentos envolvendo de fotodecomposição direta foi fixado em 180 min.

#### 4.4.2.2 Ensaio de fotodecomposição

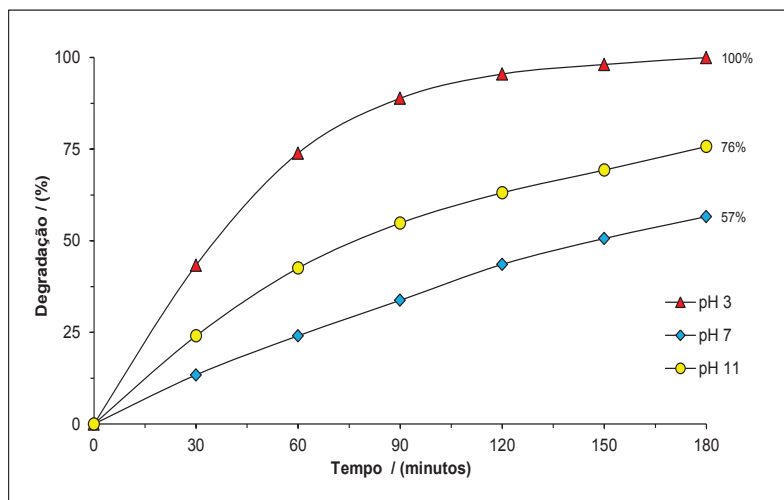
##### 4.4.2.2.1 Efeito do pH

Foram realizados na câmara de degradação ensaios de fotodecomposição à  $25 \pm 1$  °C avaliando-se a degradação de parationa-metílica ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em água destilada em função da alteração do pH. Os experimentos foram realizados em pH, 3, 7 e 11 durante 180 min com amostragens a cada 30 min.

Nas Figuras 16 e 17 são apresentados o gráfico do decaimento da concentração de parationa-metílica durante a fotodecomposição nos diferentes valores de pH e o gráfico de degradação porcentual nas mesmas condições, respectivamente. Cada ponto da curva representa a média aritmética dos resultados das repetições experimentais.



**Figura 16** – Decaimento da concentração de parationa-metílica durante a fotodecomposição utilizando radiação UV em diferentes valores de pH ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $T = 25 \pm 1$  °C).



**Figura 17** – Porcentagem de degradação de parationa-metílica durante fotodecomposição utilizando radiação UV em diferentes valores de pH ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Pela análise dos gráficos das Figuras 16 e 17, verificou-se que a degradação de parationa-metílica é favorecida em pH ácido, uma vez que ocorreu a degradação de 100% do agrotóxico em pH<sub>i</sub> 3 durante os 180 min de exposição. Bhattacharjee e Shah (1998) & Gogate e Pandit (2004b) também relataram que uma maior eficiência para degradação de contaminantes orgânicos pode ser alcançada em baixos valores de pH, na faixa de 2,5 a 5.

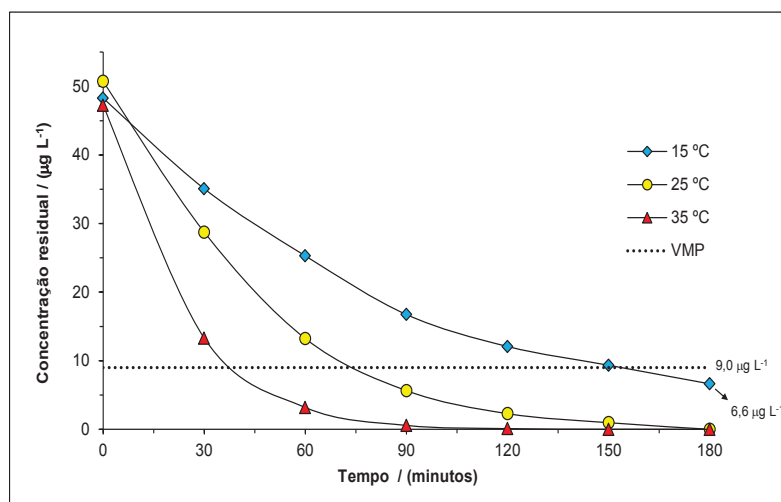
Foi verificado que nos demais valores de pH avaliados (7 e 11) ocorreu degradação parcial da parationa-metílica, de modo que as concentrações residuais do agrotóxico mantiveram-se acima do VMP que é  $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2011). Isso pode ser verificado na Figura 16.

#### 4.4.2.2.2 Efeito da temperatura

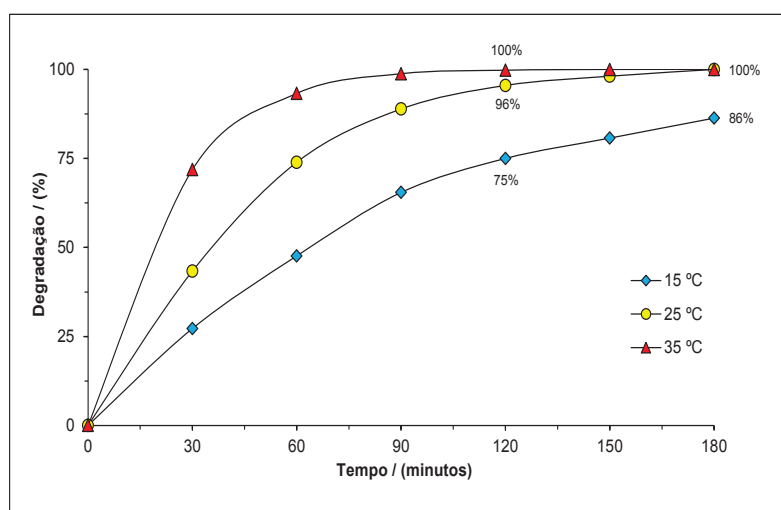
Uma vez que a degradação de parationa-metílica foi mais eficiente em pH<sub>i</sub> 3, este foi fixado para avaliação do efeito da temperatura nas reações de fotodecomposição. Além da temperatura já avaliada ( $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), foram testadas as temperaturas  $15 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $35 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Similarmente aos experimentos para a avaliação do efeito do pH, a concentração inicial do agrotóxico foi de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e a submissão

da amostra à irradiação UV ocorreu durante 180 min com amostragens a cada 30 min.

Nas Figuras 18 e 19 são apresentados o gráfico do decaimento da concentração de parationa-metílica durante a fotodecomposição nas diferentes temperaturas e o gráfico de degradação porcentual nas mesmas condições, respectivamente. Cada ponto da curva representa a média aritmética dos resultados das repetições experimentais.



**Figura 18** – Decaimento da concentração de parationa-metílica durante a fotodecomposição em diferentes temperaturas ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_i = 3$ ).



**Figura 19** – Porcentagem de degradação de parationa-metílica durante fotodecomposição em diferentes temperaturas ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_i = 3$ ).

Analisando os gráficos das Figuras 18 e 19, constatou-se que a degradação de parationa-metílica é favorecida pelo aumento da temperatura, uma vez que ocorreu a degradação de 100% do agrotóxico a 35 °C durante 120 min de exposição. De acordo com Langlais *et al.* (1991), um incremento de 10 °C geralmente aumenta em um fator de 2 ou 3 a taxa de decomposição de um composto orgânico.

Apesar de 35 °C apresentar-se como a melhor temperatura para fotodecomposição direta de parationa-metílica no UV, as demais testadas, 15 °C e 25 °C, também levaram a resultados satisfatórios, já que ao final do tempo total de exposição (180 min), as concentrações residuais do agrotóxico para essas condições encontravam-se abaixo do VMP (BRASIL, 2011).

#### 4.4.2.2.3 Cinética de degradação e rendimento quântico

Sob condições nas quais o agrotóxico parationa-metílica (PM) é o principal absorvedor de radiação UV, a cinética de degradação pode ser representada por um modelo de 1ª ordem sendo expresso por:

$$\frac{-dC_{PM}}{dt} = k_{UV} \times C_{PM} \quad (4.7)$$

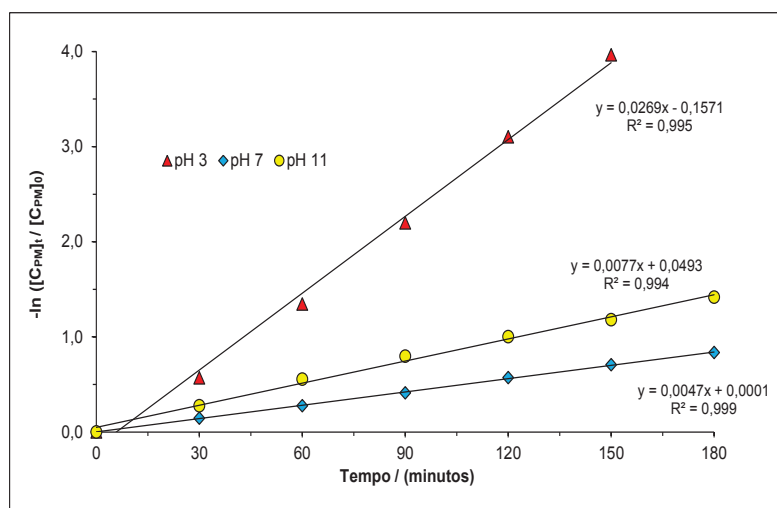
E assim:

$$-\ln\left(\frac{[C_{PM}]_t}{[C_{PM}]_0}\right) = k_{UV} \times t \quad (4.8)$$

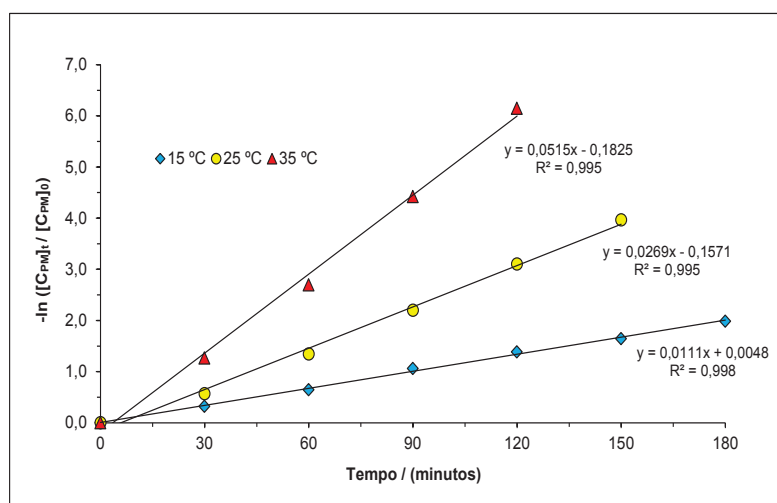
Em que  $[C_{PM}]_0$  e  $[C_{PM}]_t$  correspondem à concentração inicial e à concentração residual de parationa-metílica após um tempo  $t$  (min) de experimento, respectivamente, e  $k_{UV}$  corresponde a constante cinética da taxa de degradação de 1ª ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Para Chelme-Ayala *et al.* (2010) & Wu e Linden (2008) a degradação de agrotóxicos em água através de radiação UV também foi representada por um modelo cinético de 1ª ordem.

Nas Figuras 20 e 21 são apresentados o comportamento cinético dos ensaios de fotodecomposição direta de parationa-metílica no UV em diferentes condições de pH e temperatura, respectivamente. O gráfico contempla  $-\ln([C_{PM}]_t/[C_{PM}]_0)$  versus tempo de exposição.



**Figura 20** – Cinética de degradação de parationa-metílica via fotodecomposição direta no UV em diferentes valores de pH ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $T = 25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 21** – Cinética de degradação de parationa-metílica via fotodecomposição direta no UV em diferentes temperaturas ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_i = 3$ ).

Verificou-se que entre as condições avaliadas, o melhor comportamento cinético foi alcançado nos experimentos realizados em pH 3 à 35 °C, com uma  $k_{UV}$  estimada em  $0,0515 \text{ min}^{-1}$ .

Outra maneira de se monitorar a eficiência das reações de fotodecomposição é através do cálculo do rendimento quântico ( $\Phi_{254\text{nm}}$ ), o qual expressa a energia requerida para degradar determinada quantidade de um composto orgânico (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003). Os valores médios do  $\Phi_{254\text{nm}}$  para os experimentos realizados foram determinados a partir da equação 2.7 e estão descritos na Tabela 15. Para o cálculo, utilizou-se a intensidade de radiação UV ( $I_{254\text{nm}} / \text{Einstein min}^{-1}$ ) quantificada no item 4.4.1. Essa tabela apresenta também os valores médios de  $k_{UV}$  e os tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) para todos os ensaios.

**Tabela 15** – Taxa cinética de degradação, tempo de meia-vida e rendimento quântico determinados para os experimentos de fotodecomposição direta de parationa-metílica no UV em meio aquoso

CE (pH / T $\pm$ 1 °C)	$k_{UV} / (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} / (\text{min})$	$\Phi_{254\text{nm}} / (\text{mol Einstein}^{-1})$
(1) pH 3 / 25 °C	$0,0269 \pm 0,0003$	$25,74 \pm 0,30$	$(8,78 \pm 0,17) \times 10^{-6}$
(2) pH 7 / 25 °C	$0,0047 \pm 0,0004$	$148,38 \pm 11,8$	$(5,09 \pm 0,22) \times 10^{-6}$
(3) pH 11 / 25 °C	$0,0077 \pm 0,0003$	$89,48 \pm 3,84$	$(6,81 \pm 0,51) \times 10^{-6}$
(4) pH 3 / 15 °C	$0,0111 \pm 0,0001$	$62,32 \pm 0,24$	$(7,21 \pm 0,40) \times 10^{-6}$
(5) pH 3 / 35 °C	$0,0515 \pm 0,0007$	$13,46 \pm 0,18$	$(1,22 \pm 0,01) \times 10^{-5}$

CE: condição experimental

Analisando-se os dados da Tabela 15, constatou-se que a condição experimental que forneceu o melhor rendimento quântico, ou seja, apresentou maior degradação de parationa-metílica por unidade de energia UV, foi aquela realizada a pH 3 e 35 °C com um  $\Phi_{254\text{nm}}$  igual  $1,22 \times 10^{-5} \text{ mol Einstein}^{-1}$ . Consequentemente, essa condição apresentou a melhor taxa cinética de reação ( $k_{UV} = 0,0515 \text{ min}^{-1}$ ) e o menor  $t_{1/2}$  (13,46 min). Wu e Linden (2008) reportaram um  $\Phi_{254\text{nm}}$  de  $7,14 \times 10^{-4} \text{ mol Einstein}^{-1}$  para degradação de parationa em pH 5 utilizando lâmpadas monocromáticas de baixa pressão.

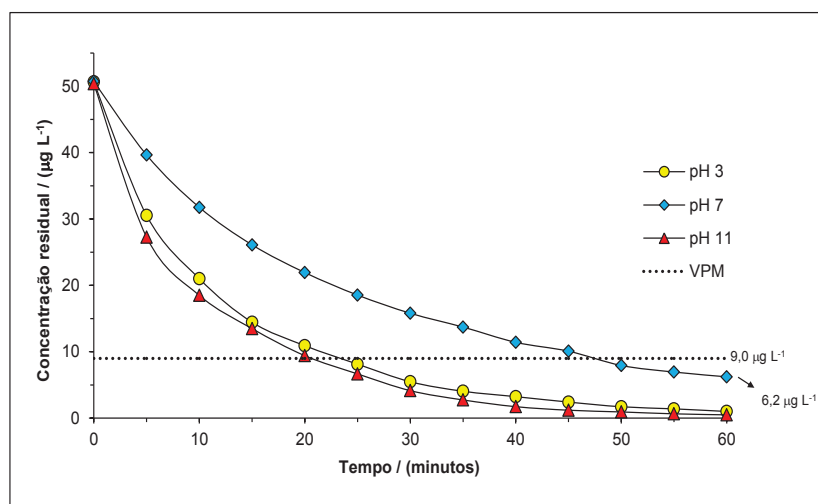
Dessa forma, concluiu-se que o procedimento de fotodecomposição direta no UV proposto para degradação de parationa-metílica realizado em pH 3 e à 35 °C foi eficiente, sendo capaz de eliminar todo o agrotóxico presente na amostra em um curto espaço de tempo (120 min).

### 4.4.3 Ozonização

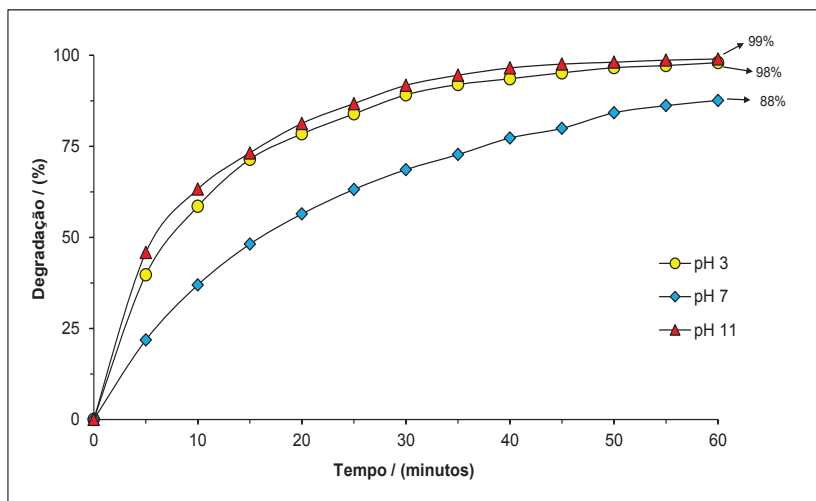
#### 4.4.3.1 Efeito do pH

Foram realizados na câmara de degradação ensaios de ozonização à  $15 \pm 1$  °C avaliando-se a degradação de parationa-metfílica ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em água destilada em função da alteração do pH. Os experimentos foram realizados em pH<sub>i</sub> 3, 7 e 11 durante 60 min com amostragens a cada 5 min.

Nas Figuras 22 e 23 são apresentados o gráfico do decaimento da concentração de parationa-metfílica durante a ozonização nos diferentes valores de pH e o gráfico de degradação porcentual nas mesmas condições, respectivamente. Cada ponto da curva representa a média aritmética dos resultados das repetições experimentais.



**Figura 22** – Decaimento da concentração de parationa-metfílica durante ozonização em diferentes valores de pH ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $T = 15 \pm 1$  °C).



**Figura 23** – Porcentagem de degradação de parationa-metílica durante ozonização em diferentes valores de pH ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $T = 15 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Pela análise dos gráficos, observou-se que a degradação de parationa-metílica através da ozonização apresentou resultados satisfatórios nos três níveis de pH testados (3, 7 e 11), uma vez que ao final do processo todas as concentrações residuais do agrotóxico estavam abaixo do VMP que é  $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2011). Contudo, verificou-se que o experimento realizado em pH 11 apresentou a maior porcentagem de degradação, 99%. Tal resultado pode ser atribuído à predominância das reações de degradação indiretas a partir dos  $\text{HO}^\bullet$  gerados preferencialmente em elevados valores de pH pela decomposição de ozônio (HOIGNÉ; BADER, 1976; LANGLAIS *et al.*, 1991; MUNTER, 2001; KUNZ *et al.*, 2002; O'DONNELL *et al.*, 2012). Os  $\text{HO}^\bullet$  são altamente reativos e não-seletivos e possuem alto poder oxidante ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ ) (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

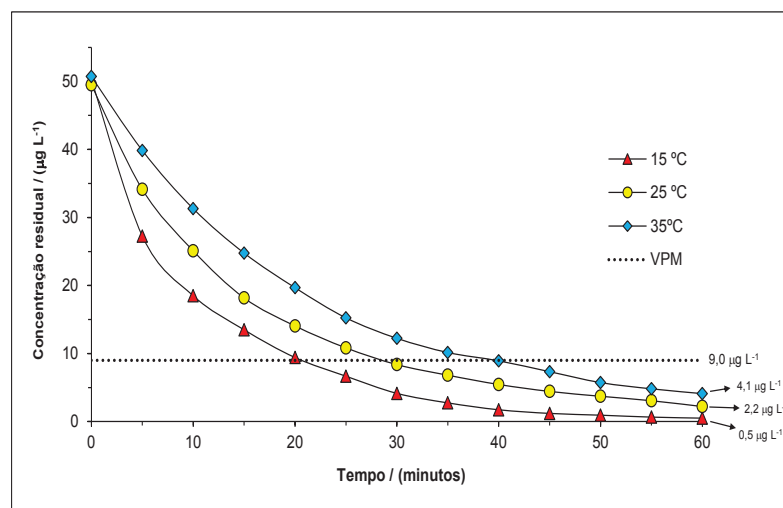
Verificou-se também que a reação de ozonização realizada em pH 3 apresentou uma alta porcentagem de remoção de parationa-metílica, 98%. Nesse pH, as reações de degradação ocorrem via ordem direta a partir de ozônio molecular. Este tipo de reação é seletiva e é favorecida à medida que o pH do meio é diminuído ocorrendo, consequentemente, o aumento da estabilidade do ozônio dissolvido em água. Segundo a USEPA (1999), a seletividade e a menor rapidez na degradação de um determinado contaminante orgânico a partir de ozônio molecular quando comparado àquela via radicais  $\text{HO}^\bullet$ , é compensada pela alta solubilidade e concentração deste gás em meio ácido. O ozônio também possui um alto poder

oxidante,  $E^\circ = 2,07 \text{ V}$ , porém inferior ao dos radicais  $\text{HO}^\bullet$ . (LEGRINI *et al.*, 1993; TEBBUTT, 1998; O'DONNELL *et al.*, 2012).

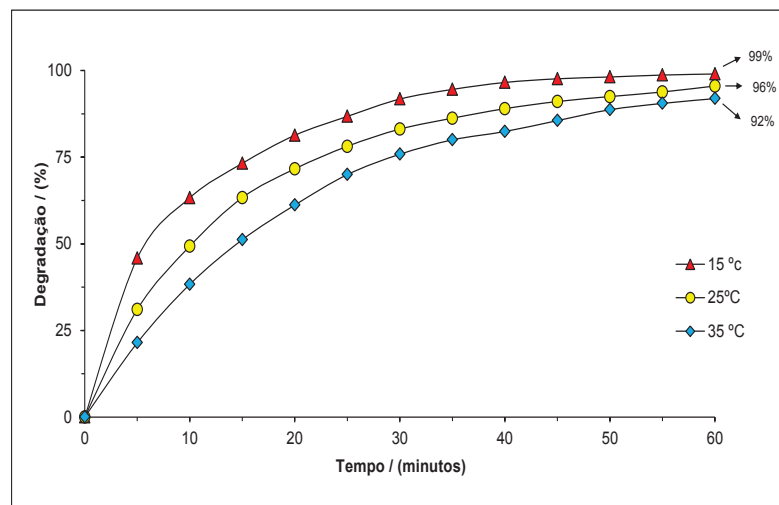
#### 4.4.3.2 Efeito da temperatura

Uma vez que a degradação de parationa-metílica foi mais eficiente em pH 11, este foi fixado para avaliação do efeito da temperatura nas reações de oxidação química via ozonização. Além da temperatura já avaliada ( $15 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), foram testadas as temperaturas  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $35 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Similarmente aos experimentos para a avaliação do efeito do pH, a concentração inicial do agrotóxico foi de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e a submissão da amostra à ozonização ocorreu durante 60 min com amostragens a cada 5 min.

Nas Figuras 24 e 25 são apresentados o gráfico do decaimento da concentração de parationa-metílica durante a ozonização nas diferentes temperaturas e o gráfico de degradação porcentual nas mesmas condições, respectivamente. Cada ponto da curva representa a média aritmética dos resultados das repetições experimentais.



**Figura 24** – Decaimento da concentração de parationa-metílica durante ozonização em diferentes temperaturas ( $[C_{\text{PM}}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_i = 11$ ).



**Figura 25** – Porcentagem de degradação de parationa-metílica durante ozonização em diferentes temperaturas ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_i = 11$ ).

Analisando os gráficos das Figuras 24 e 25, constatou-se que a eficiência do ozônio na degradação de parationa-metílica em água decresce à medida que se aumenta a temperatura, de modo que os menores níveis residuais do agrotóxico ( $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram verificados à  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . De acordo com Gogate e Pandit (2004a; b) & O'Donnell (2012), o aumento da temperatura diminui a quantidade de ozônio dissolvido no meio reduzindo, portanto, a quantidade desse gás disponível para degradação. É válido ressaltar que os resultados obtidos nos outros níveis de temperatura testados ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ) também se mostraram satisfatórios, já que a quantidade residual de parationa-metílica nos respectivos experimentos esteve abaixo do VMP que é  $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (BRASIL, 2011). Tais resultados podem ser atribuídos ao aumento na taxa da constante de reação em função do incremento de temperatura, compensando assim a instabilidade do gás (LANGLAIS *et al.*, 1991).

#### 4.4.3.3 Cinética de degradação

O mecanismo de oxidação por ozônio em meio aquoso tem sido amplamente investigado, elucidando que a taxa de degradação de compostos orgânicos por este agente sofre contribuição de dois tipos de reação: reações diretas através do ozônio molecular preferencialmente em meio ácido e as indiretas, as quais envolvem os

radicais HO<sup>•</sup> a valores de pH elevados (HOIGNÉ; BADER, 1976; LANGLAIS *et al.*, 1991; MUNTER, 2001; KUNZ *et al.*, 2002; O'DONNELL *et al.*, 2012). Assim, a cinética de degradação por esse mecanismo pode ser representada por:

$$\frac{-dC_{PM}}{dt} = (k_{O_3} \times [O_3] \times C_{PM}) + (k_{HO^{\bullet}} \times [HO^{\bullet}] \times C_{PM}) \quad (4.9)$$

Em que  $k_{O_3}$  e  $k_{HO^{\bullet}}$  correspondem às constantes cinéticas de 2ª ordem das taxas de degradação via ozônio molecular e via radicais HO<sup>•</sup> respectivamente, e  $[O_3]$  e  $[HO^{\bullet}]$  correspondem às concentrações residuais de ozônio e dos radicais, respectivamente. Contudo, é verificado que tanto a concentração de ozônio molecular quanto a dos radicais HO<sup>•</sup> atingem rapidamente um estado estacionário em função da alimentação constante do reator (BENITEZ *et al.*, 2002; BENITEZ *et al.*, 2006; EVGENIDOU *et al.*, 2007; RAO; CHU, 2009; CHELME-AYALA *et al.*, 2010). Dessa forma, a seguinte equação pode ser descrita para representar a degradação de parationa-metílica a partir de ozônio em meio aquoso:

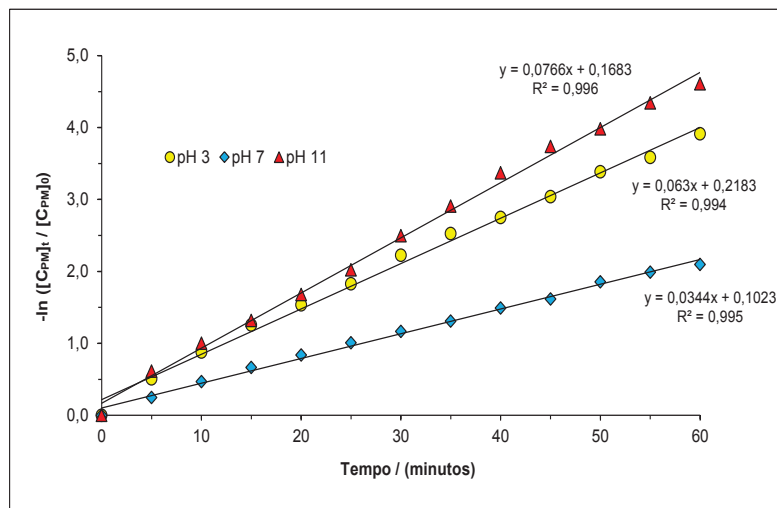
$$\frac{-dC_{PM}}{dt} = (k'_{O_3} \times C_{PM}) + (k'_{HO^{\bullet}} \times C_{PM}) = (k'_{O_3} + k'_{HO^{\bullet}}) \times C_{PM} \quad (4.10)$$

E assim:

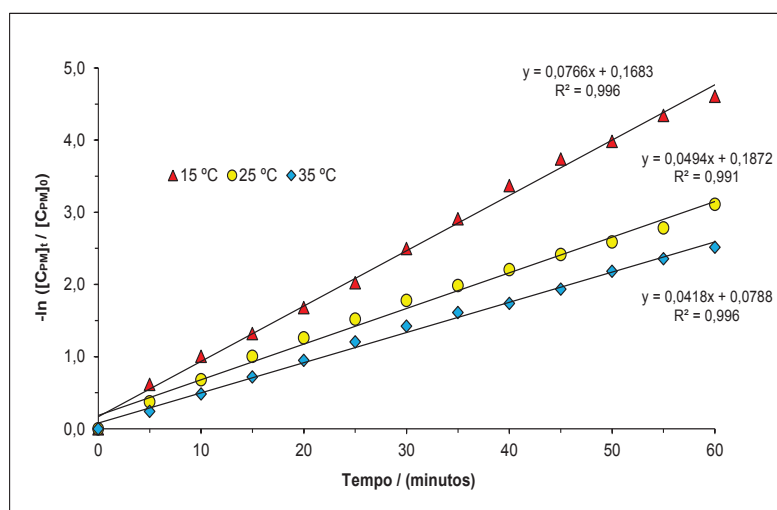
$$-\ln\left(\frac{[C_{PM}]_t}{[C_{PM}]_0}\right) = (k'_{O_3} + k'_{HO^{\bullet}}) \times t = k_T \times t \quad (4.11)$$

Em que  $k_T$  ( $\text{min}^{-1}$ ) representa a constante cinética de pseudo 1ª ordem da taxa de degradação global do agrotóxico via ozonização.

Nas Figuras 26 e 27 são apresentados o comportamento cinético dos ensaios de ozonização de parationa-metílica em meio aquoso em diferentes condições de pH e de temperatura, respectivamente. O gráfico contempla  $-\ln([C_{PM}]_t/[C_{PM}]_0)$  *versus* tempo de exposição. Na Tabela 16 são apresentados os valores médios de  $k_T$  obtidos em todos os ensaios de ozonização bem como os respectivos tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ).



**Figura 26** – Cinética de degradação de parationa-metílica via ozonização em diferentes valores de pH ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $T = 15 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 27** – Cinética de degradação de parationa-metílica via ozonização em diferentes temperaturas ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_i = 11$ ).

**Tabela 16** – Taxa cinética de degradação e tempo de meia-vida de parationa-metílica determinados para os experimentos de ozonização em meio aquoso

CE (pH / T $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )	$k_T / (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} / (\text{min})$
(1) pH 3 / 15 $^\circ\text{C}$	$0,0630 \pm 0,0002$	$11,00 \pm 0,04$
(2) pH 7 / 15 $^\circ\text{C}$	$0,0344 \pm 0,0004$	$20,16 \pm 0,26$
(3) pH 11 / 15 $^\circ\text{C}$	$0,0766 \pm 0,0007$	$9,04 \pm 0,08$
(4) pH 11 / 25 $^\circ\text{C}$	$0,0494 \pm 0,0001$	$14,03 \pm 0,04$
(5) pH 11 / 35 $^\circ\text{C}$	$0,0418 \pm 0,0004$	$16,56 \pm 0,15$

CE: condição experimental

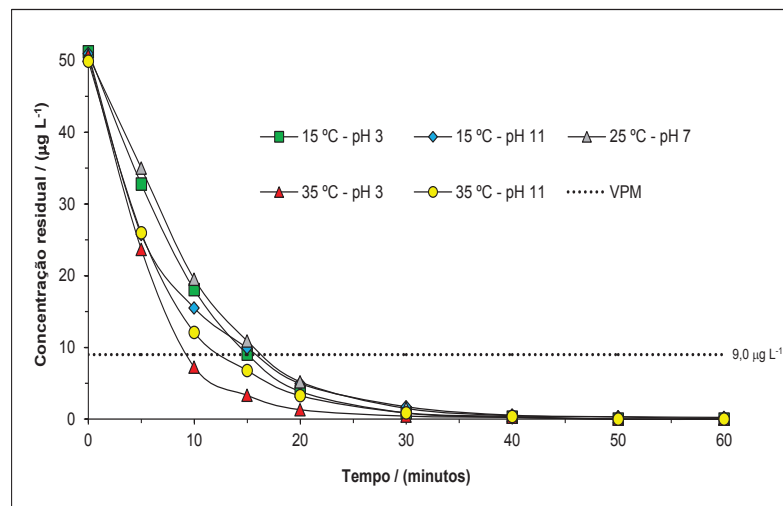
Verificou-se que entre as condições avaliadas, o melhor comportamento cinético para degradação de parationa-metílica via ozonização em meio aquoso foi verificado nos experimentos realizados em pH 11 à 15 °C, com uma  $k_T$  estimada em  $0,0766 \text{ min}^{-1}$  e  $t_{1/2}$  igual a 9,04 min. Essa condição experimental apresentou-se muito eficiente eliminando 99% do agrotóxico presente em apenas 60 min.

#### **4.4.4 Combinação UV/O<sub>3</sub>**

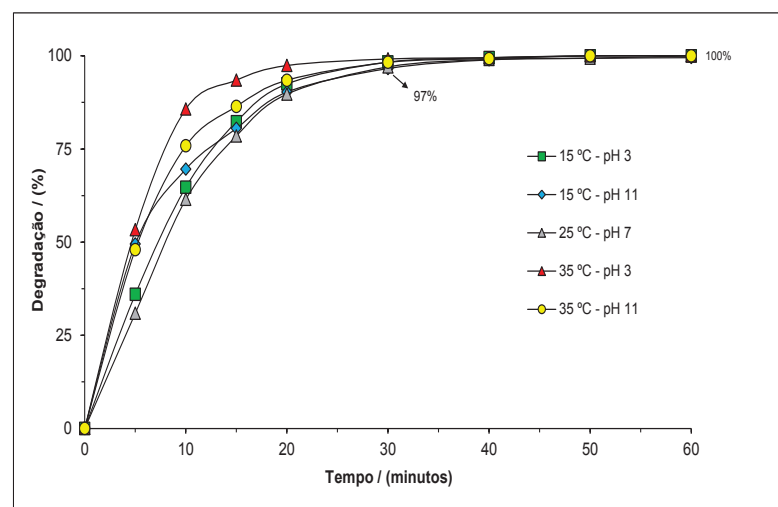
##### **4.4.4.1 Planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para otimização dos processos**

Para avaliar a influência simultânea da radiação UV e da ozonização (POA) na degradação do agrotóxico parationa-metílica ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ), foi proposto um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central em diferentes níveis de pH<sub>i</sub> (3, 7 e 11) e condições de temperatura distintas (15, 25 e  $35 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Os experimentos foram realizados durante 60 min com amostragens a cada 5 min até 20 min do ensaio, e em seguida, a cada 10 min.

Nas Figuras 28 e 29 são apresentados o gráfico do decaimento da concentração de parationa-metílica nas combinações experimentais (pH e T) propostas pelo planejamento fatorial e o gráfico de degradação porcentual nas mesmas condições, respectivamente. Cada ponto da curva representa a média aritmética dos resultados das repetições experimentais.



**Figura 28** – Decaimento da concentração de parationa-metílica via UV/O<sub>3</sub> nas diferentes condições de pH e temperatura propostas pelo planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ).



**Figura 29** – Porcentagem de degradação de parationa-metílica via UV/O<sub>3</sub> nas diferentes condições de pH e temperatura propostas pelo planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com ponto central ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Analisando os gráficos das Figuras 28 e 29, constatou-se que o POA UV/O<sub>3</sub> se mostrou eficiente em todas as condições experimentais do planejamento fatorial avaliadas, visto que com apenas 20 min de exposição da amostra contendo parationa-metílica ao processo foram observados resíduos deste agrotóxico abaixo do VMP (BRASIL, 2011). Para os ensaios realizados em pH 3 e a 35 °C foi alcançado 100% de remoção de resíduos de parationa-metílica com 30 min.

Analisando-se ainda os resultados apresentados na Figura 29 verificou-se que, com 30 min de exposição, a degradação de parationa-metílica atingiu um valor

mínimo de 97%. Isso evidencia a grande capacidade oxidativa deste processo, já que coexistem três mecanismos principais de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta, e a oxidação por radicais HO<sup>•</sup> gerados através da fotodecomposição do ozônio e pela decomposição deste gás a elevados valores de pH, nos casos devidos. As reações a partir destes mecanismos são rápidas e não-seletivas, e na maioria das vezes conduz à completa mineralização do contaminante (BELTRÁN *et al.*, 1992; LEGRINI *et al.*, 1993; BELTRÁN *et al.*, 1994; BHATTACHARJEE; SHAH, 1998; DOMÈNECH *et al.*, 2001; MUNTER, 2001). A partir de aproximadamente 45 min de realização dos experimentos, verificou-se a degradação de 100% do agrotóxico em todos os ensaios.

#### 4.4.4.2 Cinética de degradação e rendimento quântico

Conforme abordado no item 4.4.3.3, o mecanismo de oxidação por ozônio em meio aquoso sofre contribuição de dois tipos de reação: reações diretas através do ozônio molecular em meio ácido e as indiretas, as quais envolvem os radicais HO<sup>•</sup> a valores de pH elevados (HOIGNÉ; BADER, 1976; LANGLAIS *et al.*, 1991; MUNTER, 2001; KUNZ *et al.*, 2002; O'DONNELL *et al.*, 2012). Como agrotóxico parationametilica (PM) é o absorvedor prioritário de radiação UV no processo, a taxa cinética de degradação via combinação UV/O<sub>3</sub> em meio aquoso pode ser representada por (LAFI; AL-QODAH, 2006; LIU *et al.*, 2012):

$$\frac{-dC_{PM}}{dt} = (k_{UV} \times C_{PM}) + (k_{O_3} \times [O_3] \times C_{PM}) + (k_{HO^{\bullet}} \times [HO^{\bullet}] \times C_{PM}) \quad (4.12)$$

Assumindo que tanto a concentração de ozônio molecular quanto a dos radicais HO<sup>•</sup> atingem rapidamente um estado estacionário em função da alimentação constante do reator, a equação 4.12 pode ser reescrita da seguinte forma (BENITEZ *et al.*, 2006; LAFI; AL-QODAH, 2006; CHELME-AYALA *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2012):

$$\frac{-dC_{PM}}{dt} = (k_{UV} \times C_{PM}) + (k'_{O_3} \times C_{PM}) + (k'_{HO\cdot} \times C_{PM}) = (k_{UV} + k'_{O_3} + k'_{HO\cdot}) \times C_{PM} \quad (4.13)$$

E assim:

$$-\ln\left(\frac{[C_{PM}]_t}{[C_{PM}]_0}\right) = (k'_{O_3} + k'_{HO\cdot} + k_{UV}) \times t = k_T \times t \quad (4.14)$$

Em que  $k_T$  ( $\text{min}^{-1}$ ) representa a constante cinética de pseudo 1ª ordem da taxa de degradação global do agrotóxico via processo UV/O<sub>3</sub>.

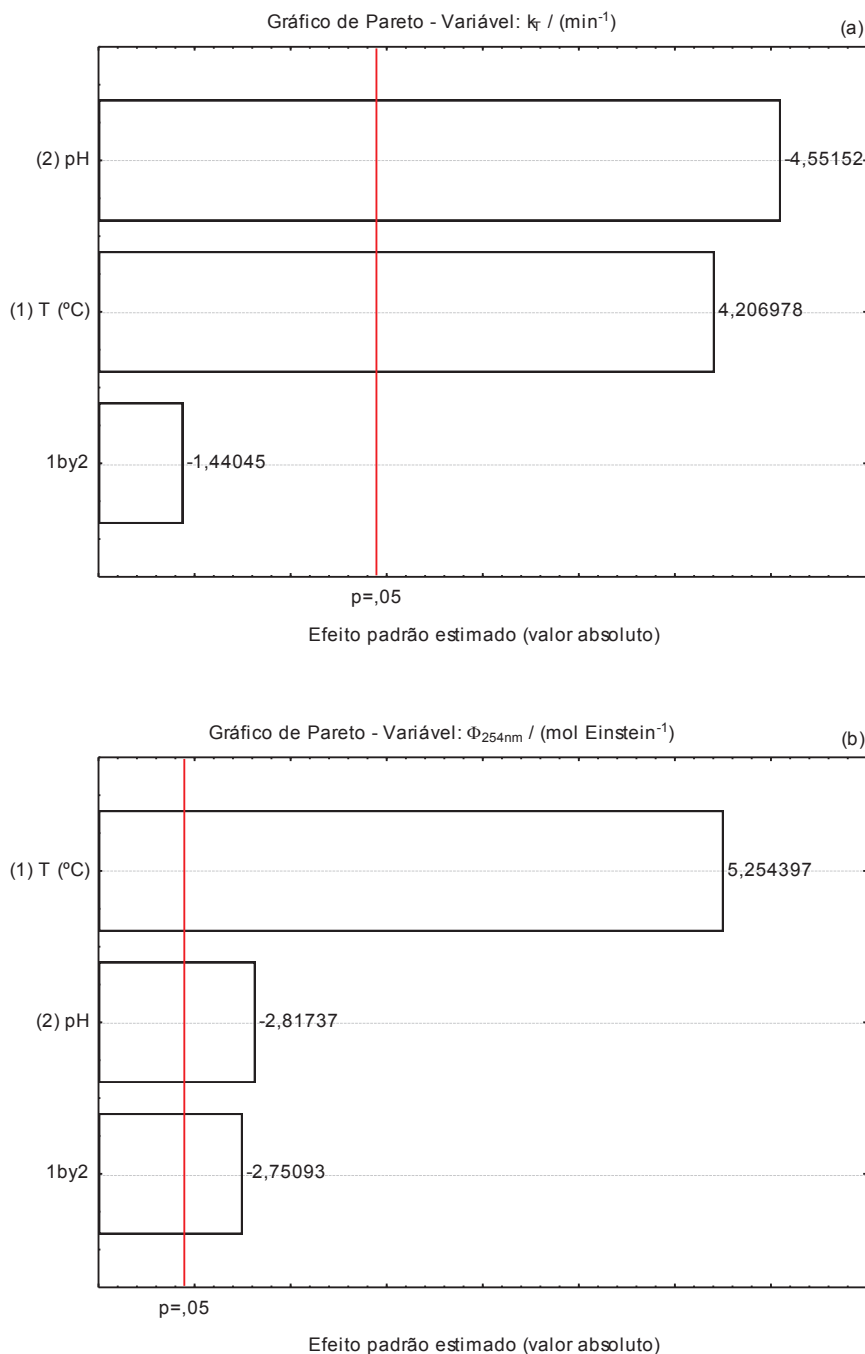
A eficiência do processo de degradação de parationa-metilica via UV/O<sub>3</sub> foi monitorada também através do cálculo do rendimento quântico ( $\Phi_{254\text{nm}}$ ). Os valores médios do  $\Phi_{254\text{nm}}$  para os experimentos realizados foram determinados a partir da equação 2.7 e estão descritos na Tabela 17. Para o cálculo, utilizou-se a intensidade de radiação UV ( $I_{254\text{nm}} / \text{Einstein min}^{-1}$ ) quantificada no item 4.4.1. Nessa tabela são apresentados também os valores médios de  $k_T$  e os tempos de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) para todos os ensaios contemplados no planejamento fatorial.

**Tabela 17** – Taxa cinética de degradação, tempo de meia-vida e rendimento quântico determinados para os experimentos de degradação de parationa-metilica via UV/O<sub>3</sub> em meio aquoso

CE (pH / T ± 1 °C)	$k_T / \text{min}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$	$\Phi_{254\text{nm}} / \text{mol Einstein}^{-1}$
(1) pH 3 / 15 °C	0,1380 ± 0,0006	5,02 ± 0,02	(3,98 ± 0,09) x 10 <sup>-5</sup>
(2) pH 3 / 35 °C	0,1855 ± 0,0037	3,74 ± 0,08	(7,79 ± 0,15) x 10 <sup>-5</sup>
(3) pH 11 / 15 °C	0,1119 ± 0,0038	6,20 ± 0,21	(3,95 ± 0,10) x 10 <sup>-5</sup>
(4) pH 11 / 35 °C	0,1351 ± 0,0024	5,13 ± 0,09	(5,14 ± 0,18) x 10 <sup>-5</sup>
(5) pH 7 / 25 °C	0,1202 ± 0,00251	5,77 ± 0,12	(3,93 ± 0,14) x 10 <sup>-5</sup>

CE: condição experimental

De modo a se avaliar os efeitos do pH e da temperatura atuando simultaneamente na degradação de parationa-metilica em meio aquoso, construiu-se Gráficos de Pareto cujas variáveis abordadas foram taxa de constante cinética global ( $k_T$ ) e rendimento quântico ( $\Phi_{254\text{nm}}$ ). Para a construção dos gráficos da Figura 30 utilizou-se os dados da Tabela 17 e os mesmos foram tratados utilizando o *software* Statistica<sup>®</sup> 7 a um nível de confiança de 95%.



**Figura 30** – Gráficos de Pareto com os efeitos dos fatores pH e temperatura (°C) na constante cinética (a) e no rendimento quântico (b) da degradação de parationa-metílica em meio aquoso através do processo oxidativo avançado UV/O<sub>3</sub> ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

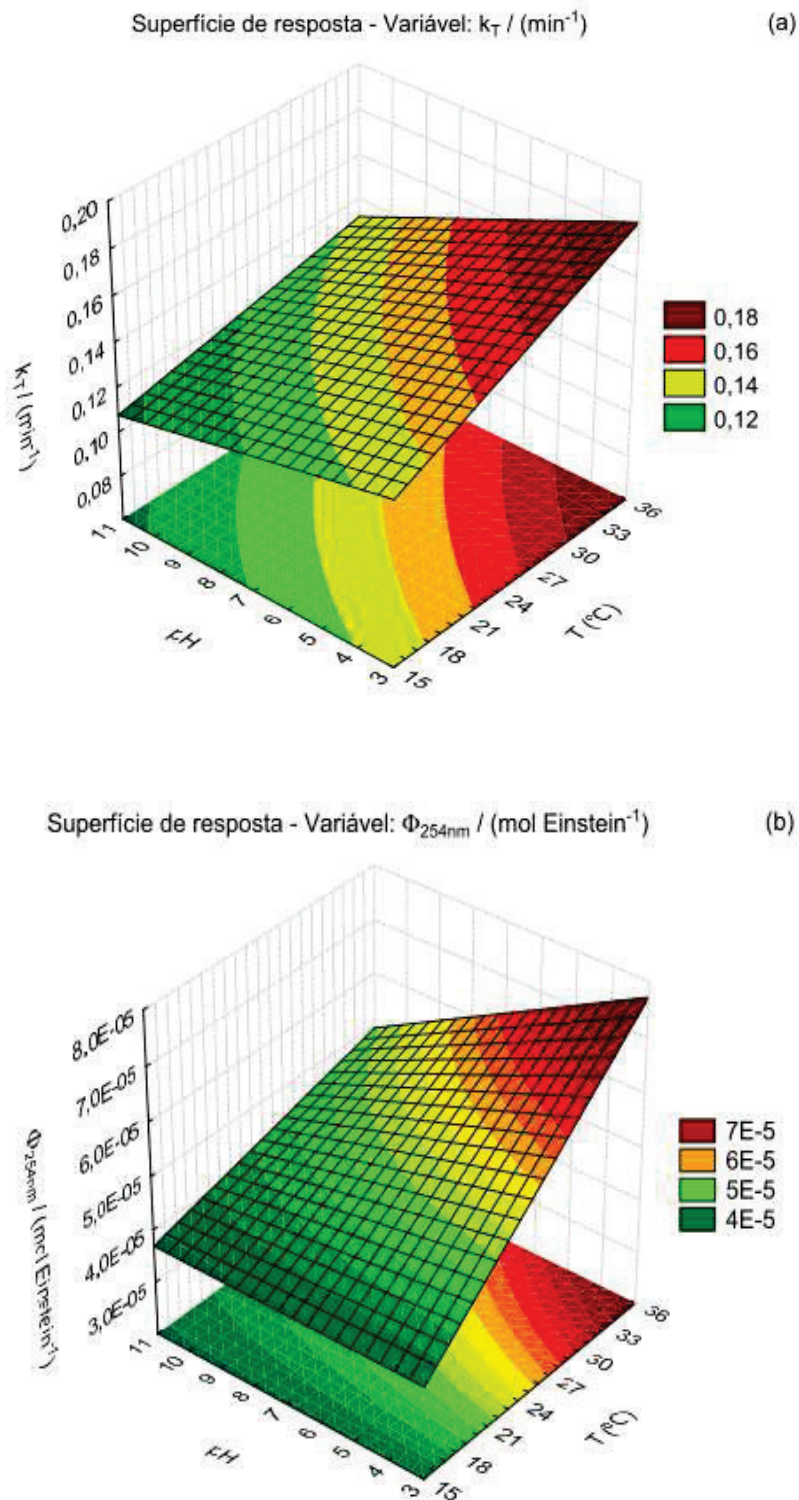
Como já explicado no item 4.2, o “teste p” utilizado para construção dos Gráficos de Pareto (Figura 30 – a, b) expressa a probabilidade de um dado fator apresentar efeito significativo em um resultado experimental a um determinado nível de confiança. Ao nível de confiança selecionado (95%), a obtenção de  $p \leq 0,05$  ( $\alpha =$

5%) implica que os efeitos dos fatores estudados apresentam influência significativa nos resultados.

Dessa forma, avaliando-se os resultados dos efeitos principais na variável  $k_T$  do processo degradativo proposto (Figura 30 – a) verificou-se que o pH influenciou negativamente de maneira significativa ( $p < 0,05$ ), ou seja, quanto menor for o pH do meio, maior será a taxa da constante cinética de degradação de parationa-metílica através do POA UV/O<sub>3</sub>. Verificou-se ainda, que o fator T (°C) também influenciou significativamente a degradação do agrotóxico, porém de maneira positiva, pois quanto maior for a temperatura do sistema, maior será o valor de  $k_T$ . Ambos os fatores avaliados apresentaram similares efeitos em termos de grau de significância para a variável  $k_T$ .

Analisando-se agora os efeitos principais dos fatores estudados na variável  $\Phi_{254nm}$  (Figura 30 – b), constatou-se que o fator T (°C) apresentou influência significativa e majoritária na degradação de parationa-metílica ( $p < 0,05$ ), de modo que um incremento na temperatura do experimento aumenta o rendimento quântico do processo. Para esta variável, o pH influenciou negativamente de maneira significativa a degradação do agrotóxico pelo POA UV/O<sub>3</sub>, porém de maneira menos acentuada quando comparada à  $k_T$ .

No intuito de se escolher a melhor condição de pH e temperatura para degradação de parationa-metílica pelo POA UV/O<sub>3</sub> e de se confirmar a constatação feita anteriormente, gerou-se superfícies de resposta (Figura 31 – a, b) com os dados do planejamento fatorial. Para a construção das superfícies foi utilizado o *software* Statistica<sup>®</sup> 7 e os dados foram tratados com base nos efeitos a um nível de confiança também de 95% ( $\alpha = 0,05$ ).



**Figura 31** – Superfícies de resposta com os efeitos dos fatores pH e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) na constante cinética (a) e no rendimento quântico (b) da degradação de parationa-metílica em meio aquoso através do processo oxidativo avançado  $\text{UV}/\text{O}_3$  ( $[\text{C}_{\text{PM}}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

A superfície de resposta da Figura 31 – a, evidenciou as influências significativas do pH e da temperatura na taxa de constante cinética, de modo que um incremento na temperatura e a diminuição do pH aumentam substancialmente o valor de  $k_T$ . A superfície de resposta da Figura 31 – b mostra claramente que o pH do meio apresenta pouca influência no rendimento quântico da degradação de parationa-metilica pelo processo UV/O<sub>3</sub>. Já a temperatura, assim como no fator  $k_T$ , apresentou grande influência positiva no aumento de  $\Phi_{254nm}$ . Tais observações confirmaram as constatações feitas a partir dos Gráficos de Pareto da Figura 30 – a, b.

Através da análise dos dados da Tabela 17 e da avaliação das Figuras 30 (a, b) e 31 (a, b), verificou-se que a condição experimental de maiores  $K_T$  e  $\Phi_{254nm}$  foi a condição 2, cujos resultados foram  $0,1855 \text{ min}^{-1}$  e  $7,79 \times 10^{-5} \text{ mol Einstein}^{-1}$ , respectivamente, e conseqüentemente, menor  $t_{1/2}$  (3,74 min).

Já é sabido que o aumento da temperatura diminui a quantidade de ozônio dissolvido em meio aquoso, e conseqüentemente, ocorre a redução de sua concentração disponível para atuar como agente oxidativo (GOGATE; PANDIT, 2004a; b). Contudo, Langlais *et al.* (1991) relataram que diversos experimentos têm mostrado que o efeito da diminuição da solubilidade desse gás é amplamente compensado pelo aumento na taxa da constante de reação na faixa de temperatura compreendida entre 0 °C e 35 °C. Tal constatação pode ser confirmada através dos experimentos propostos, uma vez que a maior taxa cinética foi obtida no nível extremo de temperatura do planejamento, 35 °C. Langlais *et al.* (1991) afirmaram ainda que, geralmente, um incremento de 10 °C aumenta em um fator de 2 ou 3 a taxa de decomposição de um dado composto orgânico.

Portanto, a condição 2 do planejamento apresentou-se mais eficiente para degradação de parationa-metilica em meio aquoso principalmente porque: em pH 3 ocorre o aumento da solubilidade e a estabilidade de ozônio em meio aquoso compensando o efeito inverso através do aumento da temperatura (USEPA, 1999); o aumento de temperatura aumenta a taxa cinética de reação (LANGLAIS *et al.*, 1991); e em pH 3 existe uma maior quantidade de ozônio dissolvido, e dessa forma, ocorre significativa decomposição desse gás pela absorção de radiação UV, produzindo radicais HO<sup>•</sup> (DOMÈNECH *et al.*, 2001; MUNTER, 2001). Então, nessa condição experimental verifica-se a degradação de parationa-metilica em meio

aquoso ocorrendo de maneira significativa através dos três agentes oxidantes agindo simultaneamente:  $O_3$  ( $E^\circ = 2,07$  V),  $HO^\bullet$  ( $E^\circ = 2,8$  V) e radiação UV (LEGRINI *et al.*, 1993; ANDREOZZI *et al.*, 1999; O'DONNELL *et al.*, 2012). É válido ressaltar que nas outras condições experimentais também pôde ser verificada a presença desses três agentes, entretanto, em função da menor quantidade de ozônio dissolvido nos outros níveis de pH avaliados, a degradação de parationa-metílica é levemente menos pronunciada (HOIGNÉ; BADER, 1976; USEPA, 1999).

#### 4.4.5 Comparação dos processos degradativos: UV, $O_3$ e UV/ $O_3$

Com o objetivo de se determinar qual entre os processos degradativos estudados apresentou-se mais eficiente na degradação de parationa-metílica em água destilada, relacionou-se na Tabela 18 os resultados obtidos de  $k_T$ ,  $t_{1/2}$  e  $\Phi_{254nm}$  para os processos de fotodecomposição direta no UV, ozonização e POA UV/ $O_3$  nas condições otimizadas.

**Tabela 18** – Resultados obtidos para os processos degradativos estudados nas condições otimizadas

Parâmetro	Processo degradativo		
	UV	$O_3$	UV/ $O_3$
$k_T / \text{min}^{-1}$	$0,0515 \pm 0,0007$	$0,0766 \pm 0,0007$	$0,1855 \pm 0,0037$
$t_{1/2} / \text{min}$	$13,46 \pm 0,18$	$9,04 \pm 0,08$	$3,74 \pm 0,08$
$\Phi_{254nm} / \text{mol Einstein}^{-1}$	$(1,22 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	NA	$(7,79 \pm 0,15) \times 10^{-5}$

NA: Não aplicável

A partir da análise dos dados da Tabela 18, constatou-se que o POA UV/ $O_3$  otimizado mostrou-se o mais eficiente processo na oxidação de parationa-metílica devido à sinergia dos agentes oxidantes, visto que a taxa de constante cinética e o rendimento quântico alcançados nas condições experimentais empregadas foram muito superiores aos demais,  $0,1855 \text{ min}^{-1}$  e  $7,79 \times 10^{-5} \text{ mol Einstein}^{-1}$ , respectivamente. Em consequência, esse processo forneceu o menor tempo de meia-vida em solução aquosa para a parationa-metílica, apenas 3,74 min.

#### 4.4.6 Aplicação dos procedimentos de degradação otimizados

Após obtenção das condições ótimas experimentais para degradação de parationa-metílica em água destilada através da fotodecomposição direta no UV, da ozonização e do POA UV/O<sub>3</sub>, estes foram aplicados em amostras de água tratada fortificadas com o agrotóxico em estudo ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Na Tabela 19 são apresentadas as condições otimizadas para esses processos.

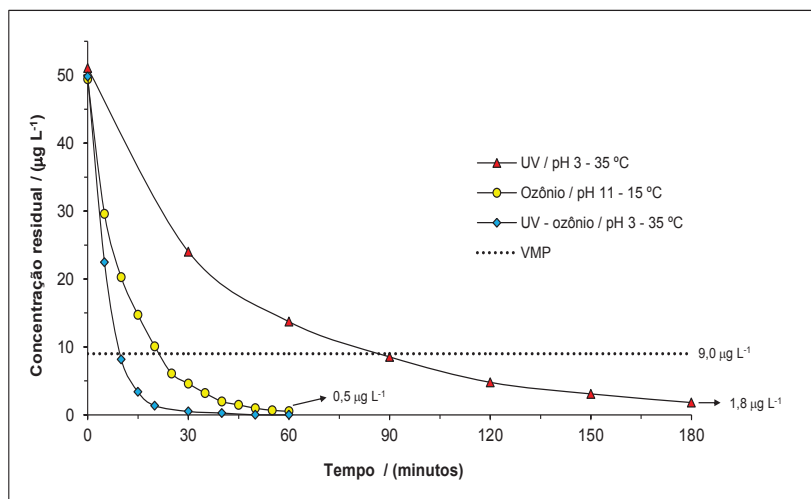
**Tabela 19** – Condições experimentais de melhor eficiência dos processos degradativos

CE	Processo degradativo		
	UV	O <sub>3</sub>	UV/O <sub>3</sub>
pH	3	11	3
T (°C)	35	15	35
t <sub>exp</sub> (min)	180	60	60

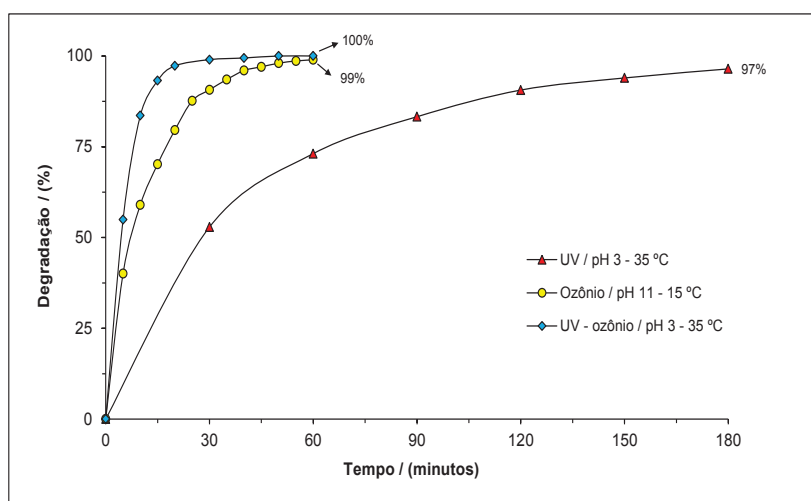
CE: condição experimental

t<sub>exp</sub>: tempo de exposição ao processo degradativo

Nas Figuras 32 e 33 são apresentados o gráfico do decaimento da concentração de parationa-metílica em amostras de água tratada após aplicação dos três processos degradativos nas condições otimizadas e o gráfico de degradação porcentual nas mesmas condições, respectivamente. Cada ponto da curva representa a média aritmética dos resultados das repetições experimentais.



**Figura 32** – Decaimento da concentração de parationa-metífica em amostras de água tratada após aplicação dos processos degradativos nas condições otimizadas ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ).



**Figura 33** – Porcentagem de degradação de parationa-metífica em amostras de água tratada após aplicação dos processos degradativos nas condições otimizadas ( $[C_{PM}]_0 = 50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Uma vez realizada as quantificações e calculados os parâmetros de eficiência ( $k_T$ ,  $t_{1/2}$  e  $\Phi_{254nm}$ ) para a degradação de parationa-metífica nas amostras de água tratada, comparou-se os resultados obtidos com aqueles determinados a partir da aplicação dos processos otimizados em água destilada. Na Tabela 20 são apresentados esses resultados.

**Tabela 20** – Resultados da aplicação dos processos degradativos otimizados em água tratada

Parâmetro	Matriz	Processo degradativo		
		UV	O <sub>3</sub>	UV/O <sub>3</sub>
k <sub>T</sub> / (min <sup>-1</sup> )	PW	0,0515 ± 0,0007	0,0766 ± 0,0007	0,1855 ± 0,0037
	DW	0,0181 ± 0,0001	0,0761 ± 0,0008	0,1823 ± 0,0008
t <sub>1/2</sub> / (min)	PW	13,46 ± 0,18	9,04 ± 0,08	3,74 ± 0,08
	DW	38,37 ± 0,30	9,11 ± 0,10	3,80 ± 0,02
Φ <sub>254nm</sub> / (mol Einstein <sup>-1</sup> )	PW	(1,22 ± 0,01) × 10 <sup>-5</sup>	NA	(7,79 ± 0,15) × 10 <sup>-5</sup>
	DW	(8,52 ± 0,24) × 10 <sup>-6</sup>	NA	(7,76 ± 0,53) × 10 <sup>-5</sup>

PW: água destilada; DW: água tratada; NA: Não aplicável

A comparação dos respectivos resultados para cada parâmetro foi conduzida através do teste estatístico *F* realizado a partir da ANOVA, de modo avaliar se os mesmos são estatisticamente iguais. O teste foi realizado a um nível de confiança de 95% utilizando o *software* Statistica<sup>®</sup> 7. Após a realização do teste, verificou-se que apenas os resultados para os parâmetros avaliados (k<sub>T</sub>, t<sub>1/2</sub> e Φ<sub>254nm</sub>) na degradação de parationa-metílica por fotodecomposição direta no UV em água tratada diferiu daqueles obtidos para o mesmo processo em amostras de água destilada. Tal verificação pode ser claramente confirmada pela observação dos resultados da Tabela 20.

Segundo Gálvez *et al.* (2001) & Bhattacharjee e Shah (1998), o processo de fotodecomposição é fortemente influenciado pela presença de alguns íons interferentes, como sulfatos, fosfatos, carbonatos e bicarbonatos, de modo que essas espécies atuam como sequestradores, competindo assim, com o substrato orgânico pela absorção de radiação. Essa foi provavelmente a causa para diferença significativa verificada entre os resultados de fotodegradação direta no UV em água destilada e água tratada, já que para esta última é permitido em âmbito nacional a existência de diversas espécies passíveis de exercer tal interferência (BRASIL, 2011).

## 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A técnica de MELLD-SBD otimizada mostrou-se muito eficaz na extração do agrotóxico organofosforado parationa-metílico em amostras de água destilada e tratada apresentando alta eficiência de extração ( $101,1 \pm 2,8\%$ ) e alto fator de enriquecimento ( $57,3 \pm 1,5$ ), além da simplicidade, rapidez, baixo custo e miniaturização do uso de solventes orgânicos tóxicos verificados.

O método de MELLD-SBD e análise por CG-DCE mostrou-se seletivo, preciso e verídico para extração e quantificação de resíduos de parationa-metílico em amostras de água destilada e tratada na faixa de concentração de  $0,25$  a  $60 \mu\text{g L}^{-1}$ . Foram verificados para o método baixos limites de detecção e quantificação,  $83 \pm 6 \text{ ng L}^{-1}$  e  $250 \pm 6 \text{ ng L}^{-1}$ , respectivamente.

Nas condições otimizadas, todos os processos degradativos estudados foram capazes de oxidar parationa-metílico em meio aquoso, visto que ao final dos ensaios, os resíduos, quando ainda presentes, se mantiveram abaixo do VMP preconizado pelo Ministério da Saúde através da Portaria nº 2.914/11 (BRASIL, 2011). Para esses processos, foi verificado que a taxa de constante cinética ( $k_T$ ) e o rendimento quântico ( $\Phi_{254\text{nm}}$ ) são dependentes do pH e da temperatura do meio reacional.

O processo de fotodecomposição direta de parationa-metílico no UV em pH 3 e a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  foi eficiente, de modo que todo o agrotóxico presente na amostra de água destilada foi degradado em 180 min de exposição. A eliminação de resíduos de parationa-metílico através da ozonização em meio aquoso também mostrou-se muito eficiente, uma vez que nas condições otimizadas, pH 11 e à temperatura de  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , 99% deste agrotóxico foi removido em apenas 60 min.

O POA UV/O<sub>3</sub> por sua vez, apresentou-se como o processo mais efetivo na degradação de parationa-metílico na matriz estudada, já que 100% do conteúdo de parationa-metílico foi eliminado em aproximadamente 30 min de tratamento. O pH e a temperatura ótimos para este experimento foram 3 e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Consequentemente, este ensaio forneceu a maior taxa de cinética de degradação ( $0,1855 \text{ min}^{-1}$ ), o menor tempo de meia-vida (3,74 min) e o maior rendimento quântico ( $7,79 \times 10^{-5} \text{ mol Einstein}^{-1}$ ). Os bons resultados obtidos para esse processo

se devem à coexistência de três mecanismos principais de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação via radicais  $\text{HO}^\bullet$  oriundos da fotodecomposição de ozônio pela radiação UV.

A aplicação dos processos degradativos otimizados em amostras de água tratada confirmou a eficiência e a versatilidade dos mesmos pois, em todos os casos, os resíduos de parationa-metílica alcançados mantiveram-se abaixo do VMP de  $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$  ao final dos experimentos. Isso foi verificado até mesmo para o processo de fotodecomposição direta no UV, cujos parâmetros de eficiência obtidos foram estatisticamente diferentes daqueles obtidos nos ensaios em água destilada. Tal diferença, provavelmente, pode ser atribuída à presença de determinados ânions interferentes que competiram com o agrotóxico pela absorção de radiação.

Nesse contexto recomenda-se para trabalhos futuros o estudo aprofundado do efeito de íons interferentes nos processos de oxidação química avaliados. Recomenda-se também, a identificação e a quantificação dos subprodutos de degradação de parationa-metílica possivelmente formados após aplicação de cada processo, bem como avaliar o grau de toxicidade dos mesmos.

Outra recomendação seria a análise de viabilidade econômica para utilização dos processos de degradação estudados, levando-se em consideração a relação custo-benefício de cada um de acordo com propósito de aplicação.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFZAL, A.; OPPENLÄNDER, T.; BOLTON, J. R.; EL-DIN, M. G. Anatoxin-a degradation by Advanced Oxidation Processes: Vacuum-UV at 172 nm, photolysis using medium pressure UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Water Research**, v. 44, n. 1, p. 278-286, 2010.

AHMADI, F.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, S. M. R. M.; REZAEI, M. Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector. **Journal of Chromatography A**, v. 1101, n. 1-2, p. 307-312, 2006.

ALVES, M. I. R.; FILHO ANTONIOSI, N. R.; OLIVEIRA, L. G.; FURTADO, S. T. F. Avaliação da contaminação por pesticidas organoclorados em recursos hídricos do Estado de Goiás. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 15, n. 1, p. 67-74, 2010.

ANDERSON, R. L. **Practical statistics for analytical chemists**. 1. ed. New York, USA: Van Nostrand Reinhold, 1987, 316 p.

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

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial [da] da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 2 jun. 2003, seção 1, p. 56-59.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Nota Técnica: Reavaliação de agrotóxicos - Resolução RDC nº 10/2008**. Brasília, DF, 2008. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: 22 abr. 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Monografias autorizadas**. Brasília, DF, 2012. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: 18 set. 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Monografias autorizadas: Parationa-Metilica**. Brasília, DF, 2012. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: 10 out. 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Reavaliação de agrotóxicos - Resolução RDC nº 10/2008**. Brasília, DF, 2012. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: 1 mar. 2012.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: APHA, 2005, cap. 2, p. 43-44.

ARAÚJO, T. M. R. **Degradação de parationa-metílica em ambientes aquáticos naturais**. 2006. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Campos dos Goytacazes, RJ, 2006.

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 19, p. 2145-2148, 1990.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. In: \_\_\_\_\_. Produtos Orgânicos Tóxicos. 2. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2002, cap. 26, p. 314-331.

BELTRÁN, F. J.; ENCINAR, J. M.; ALONSO, M. A. Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water 2: combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 1, p. 32-40, 1998.

BELTRÁN, F. J.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; ACEDO, B. Advanced oxidation of atrazine in water. Part I: ozonation. **Water Research**, v. 28, n. 10, p. 2153-2164, 1994.

BELTRÁN, F. J.; GÓMEZ-SERRANO, V.; DURÁN, A. Degradation kinetics of p-nitrophenol ozonation in water. **Water Research**, v. 26, n. 1, p. 9-17, 1992.

BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. 1, p. 51-65, 2002.

BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; ACERO, J. L.; GARCIA, C. Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 2, p. 278-287, 2006.

BERIJANI, S.; ASSADI, Y.; ANBIA, M.; MILANI HOSSEINI, M.-R.; AGHAEI, E. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection: Very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water. **Journal of Chromatography A**, v. 1123, n. 1, p. 1-9, 2006.

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.

BRASIL. Ministério da Saúde (MS). Portaria do MS nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011, seção 1, p. 39-46.

BRITTO, F. B.; VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S.; MÉLLO JÚNIOR, A. V.; NOGUEIRA, L. C. Herbicidas no alto rio Proxim (SE) e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012.

CALVERT, J. G.; PITTS JR, J. N. **Photochemistry**. 1. ed. London, New York (USA): John Wiley & Sons, 1966, cap. 6, p. 580-685.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 244-253, 2007.

CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G.; SMITH, D. W. Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. **Water Research**, v. 44, n. 7, p. 2221-2228, 2010.

CHEMSPIDER. **Database of Chemical Structures and Property Predictions**. The free chemical database, 2012. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/>>. Acesso em: 10 ago. 2012.

CHEN, H.; CHEN, R.; LI, S. Low-density extraction solvent-based solvent terminated dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of carbamate pesticides in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 8, p. 1244-1248, 2010.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESA, M. A.(Ed.). **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. La Plata, AR: CYTED (Digital Graf.), 2001, cap. 1, p. 3-26.

EVGENIDOU, E.; KONSTANTINOY, I.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Research**, v. 41, n. 9, p. 2015-2027, 2007.

FREIRE, R. S.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Remediation and toxicity removal from kraft E1 paper mill effluent by ozonization. **Environmental Technology**, v. 22, n. 8, p. 897-904, 2001.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: BLESA, M. A.(Ed.). **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. La Plata, AR: CYTED (Digital Graf.), 2001, cap. 3, p. 51-76.

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, n. 4, p. 335-352, 1987.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004a.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 553-597, 2004b.

GULYAS, H. Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 2-3, p. 9-16, 1997.

GUO, L.; LEE, H. K. Low-density solvent-based solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction for the fast determination of trace levels of sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 31, p. 5040-5046, 2011.

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer. **Proceedings of The Royal Society**, v. 235, n. 1203, p. 518-536, 1956.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. **Water Research**, v. 10, n. 5, p. 377-386, 1976.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I: Non-dissociating organic compounds. **Water Research**, v. 17, n. 2, p. 173-183, 1983.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Documento de caráter orientativo DOQ-CGCRE-008. Revisão 3, fev. 2010, 20 p.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Global availability of information on agrochemicals**. Pesticide Properties DataBase (PPDB), 2012. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/205.htm>>. Acesso em: 14 mai. 2012.

JEANNOT, M. A.; CANTWELL, F. F. Solvent Microextraction into a Single Drop. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 13, p. 2236-2240, 1996.

KANG, J.-W.; PARK, H.-S.; WANG, R.-Y.; KOGA, M.; KADOKAMI, K.; KIM, H.-Y.; LEE, E.-T.; OHL, S.-M. Effect of ozonation for treatment of micropollutants present in drinking water source. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 12, p. 299-307, 1997.

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. Chemical Actinometry. **Pure and Applied Chemistry (IUPAC technical report)**, v. 61, n. 2, p. 187-210, 1989.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. D.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LAFI, W. K.; AL-QODAH, Z. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 489-497, 2006.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia Líquida Moderna**. 1. ed. Campinas, SP: Átomo, 2009, cap. 13, p. 319-354.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in water treatment: application and engineering**. 1. ed. Chelsea, MI (USA): Lewis Publishers, 1991, 569 p.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LEONG, M.-I.; HUANG, S.-D. Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic drop combined with gas chromatography with electron-capture or mass spectrometry detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1211, n. 1-2, p. 8-12, 2008.

LIU, H.; DASGUPTA, P. K. Analytical Chemistry in a Drop - Solvent Extraction in a Microdrop. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 11, p. 1817-1821, 1996.

LIU, X.; GAROMA, T.; CHEN, Z.; WANG, L.; WU, Y. SMX degradation by ozonation and UV radiation: A kinetic study. **Chemosphere**, v. 87, n. 10, p. 1134-1140, 2012.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MANSILLA, H. C. D.; CRISTINA YEBER, M.; FREER, J.; RODRÃ-GUEZ, J.; BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Guia de Validação e Controle de Qualidade Analítica**. 1. ed. Ângelo de Queiroz Maurício (Coordenador), Coordenação Geral de Apoio Laboratorial (CGAL). Secretaria de Defesa Agropecuária (SDA). Brasília, DF, 2011, 78 p.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Manual de Garantia da Qualidade Analítica**. 1. ed. Ângelo de Queiroz Maurício (Coordenador), Coordenação Geral de Apoio Laboratorial (CGAL). Secretaria de Defesa Agropecuária (SDA). Brasília, DF, 2011, 239 p.

MARASCHIN, L. **Avaliação do grau de contaminação por pesticidas na água dos principais rios formadores do Pantanal Mato-Grossense**. 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente) - Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT), Cuiabá, MT, 2003.

MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; DEMING, S. N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L. **Chemometrics: a textbook**. 1. ed. Amsterdam, Oxford: Elsevier Science, v. 2, 1988, cap. 5, p. 75-92.

MATSUMURA, F. **Toxicology of insecticides**. 2. ed. New York, USA: Plenum Press, 1985, 598 p.

MONTALTI, M.; CREDI, A.; PRODI, L.; GANDOLFI, M. T. **Handbook of Photochemistry**. 3. ed. London, New York (USA): Taylor & Francis, 2006, cap. 12, p. 601-616.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes – current status and prospects. **Proceedings of the Estonian Academy of Science (Chemistry)**, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001.

O'DONNELL, C.; TIWARI, B. K.; CULLEN, P. J.; RICE, R. G. **Ozone in food processing**. 1. ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2012, 308 p.

OLIVEIRA, A. G. **Remoção do agrotóxico organofosforado Clorpirifós usando processo oxidativo avançado**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, CE, 2011.

ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE (OPAS/OMS). **Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. Ministério da Saúde - Escritório Regional da Organização Mundial de Saúde. Brasília, DF, 1997, 69 p.

OPPENLÄNDER, T.; WALDDÖRFER, C.; BURGBACHER, J.; KIERMEIER, M.; LACHNER, K.; WEINSCHROTT, H. Improved vacuum-UV (VUV)-initiated photomineralization of organic compounds in water with a xenon excimer flow-through photoreactor (Xe<sub>2</sub> lamp, 172 nm) containing an axially centered ceramic oxygenator. **Chemosphere**, v. 60, n. 3, p. 302-309, 2005.

PACHECO, P. **Brasil lidera uso mundial de agrotóxicos**. O Estado de São Paulo, 7 ago. 2009. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/noticias/>>. Acesso em: 17 out. 2012.

PAWLISZYN, J. Sample Preparation: Quo Vadis?. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 11, p. 2543-2558, 2003.

PENA, M. F.; AMARAL, E. H.; SPERLING, E. V. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 1, n. 13, p. 37-44, 2003.

PROGRAMA DE PESQUISAS EM SANEAMENTO BÁSICO (PROSAB). **Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas: aplicações para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidroponia**. Ricardo Franci Gonçalves (Coordenador), Rede Cooperativa de Pesquisas. Rio de Janeiro, RJ: ABES, RIMA, 2003, 438 p.

QUAN, Y.; PEHKONEN, S. O.; RAY, M. B. Evaluation of Three Different Lamp Emission Models Using Novel Application of Potassium Ferrioxalate Actinometry. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 4, p. 948-955, 2004.

RAO, Y. F.; CHU, W. A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O<sub>3</sub> processes. **Chemosphere**, v. 74, n. 11, p. 1444-1449, 2009.

REZAEI, M.; ASSADI, Y.; MILANI HOSSEINI, M.-R.; AGHAEI, E.; AHMADI, F.; BERIJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, n. 1-2, p. 1-9, 2006.

REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2342-2357, 2010.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. C. F. V. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, F. A. D. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R. D.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

RYER, A. D. **Light measurement handbook**. 2. ed. Newburyport, USA: Technical Publications International Light Inc, 1997, 64 p.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. 2. ed. Hoboken, New Jersey (USA): John Wiley & Sons, 2003, cap. 15, p. 611-654.

SHECHTER, H. Spectrophotometric method for determination of ozone in aqueous solutions. **Water Research**, v. 7, n. 5, p. 729-739, 1973.

SHEN, G.; LEE, H. K. Hollow fiber-protected liquid-phase microextraction of triazine herbicides. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 3, p. 648-654, 2002.

SILVA, D. R. O.; ÁVILA, L. A.; AGOSTINETTO, D.; MAGRO, T. D.; OLIVEIRA, E. D.; ZANELLA, R.; NOLDIN, J. A. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, v. 39, n. 9, p. 2383-2389, 2009.

SILVA, H. C.; MEDINA, H. G. S.; FANTA, E.; BACILA, M. Sub-lethal effects of the organophosphate folidol 600 (methyl parathion) on *Callichthys callichthys* (pisces:teleostei). **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 105, n. 2, p. 197-201, 1993.

SILVA, L. M. D.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 310-317, 2006.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA A DEFESA AGRÍCOLA (SINDAG). **Mercado de defensivos: câmara temática de insumos agropecuários**. Dados de Mercado, nov. 2011. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/>>. Acesso em: 17 out. 2012.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TÓXICO-FARMACOLÓGICAS (SINITOX). **Registro de Intoxicações - dados nacionais (Brasil, 2010)**. Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), Instituto de Comunicação e Informação Científica e Tecnológica em Saúde, Rio de Janeiro, RJ, 18 set. 2012. Disponível em: <[http://www.fiocruz.br/sinitox\\_novo/](http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/)>. Acesso em: 16 out. 2012.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. In: \_\_\_\_\_. Aplicações dos potenciais padrão de eletrodo. 8. ed. São Paulo, SP: Thomson, 2006a, cap. 19, p. 493-526.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. In: \_\_\_\_\_. Tratamento e avaliação estatística de dados. 8. ed. São Paulo, SP: Thomson, 2006b, cap. 7, p. 132-162.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. In: \_\_\_\_\_. Aplicações das titulações de oxidação-redução. 8. ed. São Paulo, SP: Thomson, 2006c, cap. 20, p. 527-552.

TEBBUTT, T. H. Y. **Principles of Water Quality Control**. 5. ed. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1998, 280 p.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004, v. 3, 83 p.

TOMLIN, C. **The Pesticide Manual incorporating the Agrochemicals Handbook: a World Compendium**. 10. ed. Cambridge, UK: The royal society of chemistry, 1994, 1341 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Design manual: municipal wastewater disinfection**. EPA/625/1-86/021. 1. ed. Cincinnati, OH (USA): USEPA, 1986, cap. 6, p. 97-155.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Alternative disinfectantes and oxidantes**. EPA Guidance manual. 1. ed. Washington, DC (USA): USEPA, 1999, cap. 3, p. 1-52.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278-1287, 2009.

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

WILL, I. B. S.; MORAES, J. E. F.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. **Separation and Purification Technology**, v. 34, n. 1-3, p. 51-57, 2004.

WOOLLINS, J. D. **Inorganic experiments**. 1. ed. Weinheim, New York (USA): VCH, 1995, 286 p.

WU, C.; LINDEN, K. G. Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment. **Water Research**, v. 42, n. 19, p. 4780-4790, 2008.

YAWALKAR, A. A.; BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. C. M. Solar-assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 76, n. 4, p. 363-370, 2001.

YUE, P. L. Modeling of kinetics and reactor for water purification by photo-oxidation. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 1, p. 1-11, 1993.

ZANG, X.-H.; WU, Q.-H.; ZHANG, M.-Y.; XI, G.-H.; WANG, Z. Developments of Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 161-168, 2009.