



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em
Química

Karla Carvalho Fernandes Curti

**Estudo comparativo da degradação do inseticida
Endosulfan através de: ozônio, fotólise e ozonização
fotolítica.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Uberlândia,
como requisito parcial para obtenção do título
de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio de Faria

UBERLÂNDIA – MG
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA – IQUFU

**Estudo comparativo da degradação do inseticida
Endosulfan através de: ozônio, fotólise e ozonização
fotolítica.**

Karla Carvalho Fernandes Curti
aluna

Prof. Dr. Luiz Antônio de Faria
Orientador



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: (34) 3239-4385

ALUNO(A): Karla Carvalho Fernandes Curti

NÚMERO DE MATRÍCULA: 86345

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL DOUTORADO

TÍTULO DA TESE:

***“Estudo comparativo da degradação do inseticida
Endosulfan através de: ozônio, fotólise direta
e ozonização fotolítica”***

ORIENTADOR:

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE FARIA

A Tese foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Auditório F do Bloco 5O, no Campus Santa Mônica, no dia 28 de fevereiro de 2011, às 13h30 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE FARIA

(Instituto de Química / UFU)

PROF. DR. LUIS ANTÔNIO DA SILVA

(Universidade Federal do Triângulo Mineiro)

PROF^a DRA. VALÉRIA DE ALMEIDA ALVES

(Universidade Federal do Triângulo Mineiro)

PROF. DR. ALAM GUSTAVO TROVÓ

(Instituto de Química / UFU)

PROF. DR. WALDOMIRO BORGES NETO

(Instituto de Química / UFU)

ASSINATURA:

Uberlândia, 28 de fevereiro de 2011.

*“Tu que habitas sob a proteção do Altíssimo,
que moras à sombra do Onipotente,
dize ao Senhor: “Sois meu refúgio e minha cidadela,
meu Deus, em quem eu confio.”
Salmo 90, 1-2.*

*A Deus, o Senhor da minha vida.
Aos meus pais João Fernandes e Helena,
minha fonte de inspiração.
Aos meus amores, meu marido Philippo e
meu filho Gabriel.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pela luz do Espírito Santo que guia e conduz a minha caminhada tornando-me capaz de superar os meus limites.

Agradeço aos meus amados Pais, João Fernandes e Helena, presentes de Deus na minha vida, que são meus heróis, minha maior fonte de inspiração para alcançar a vitória.

Agradeço ao meu Amor, meu marido Philippo Curti, pela paciência, companheirismo, carinho, por me fazer acreditar que eu seria capaz de chegar até aqui, por ter vivenciado comigo cada minuto até chegar neste momento tão especial.

Ao meu filho, meu tesouro, Gabriel Fernandes Curti, que mesmo tão pequeno já me incentiva a cada minuto, pelas horas de atenção, carinho e brincadeiras dispensadas para que eu pudesse concluir este trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Antonio de Faria, meu “pai” na vida acadêmica, obrigada por me “agüentar” desde a Iniciação Científica. Fica difícil expressar aqui em tão poucas palavras o meu MUITO OBRIGADA, pela confiança, paciência, sabedoria, por tudo.

Aos meus amigos de laboratório e agora da vida. Admildo, amigo pra todas as horas, Patrícia, um anjo que cruzou o meu caminho, Renata, Tamires, Fernando, vocês fazem parte desta história.

Aos meus irmãos, cunhados, sobrinhos e minhas sogras, pela torcida e apoio moral constante pela conclusão deste trabalho.

Ao técnico do IQ/UFU Ildo Borges, pela boa vontade e pela ajuda sempre.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado e ao técnico Paulo Souza Muller do LAFOT/UFU, pela gentileza de realizar as medidas de DQO e COT.

Aos Profs. Dr. Otávio Luiz Bottecchia, Dr. Alam Gustavo Trovo, Dr. Waldomiro Borges Neto, Dr. Luís Antônio da Silva e Dra. Valéria Almeida Alves, pela importante contribuição no exame de qualificação e defesa.

À FAPEMIG pela bolsa de doutorado e aos órgãos científicos CNPq, CAPES e FAPEMIG pelos auxílios financeiros concedidos.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU) e a todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO.....	01
1.1 – Considerações iniciais.....	01
1.2 - Organoclorados.....	02
1.3 – Endosulfan.....	03
1.4 – Tratamentos de efluentes.....	09
1.4.1 – Tratamentos tradicionais de efluentes.....	09
1.4.2 – Tratamento de efluentes utilizando radiação ultravioleta – UV.....	12
1.4.2.1 – Aspectos gerais da radiação UV.....	12
1.4.2.2 – Utilização da fotólise direta com radiação UV na degradação de pesticidas.....	13
1.4.3 – Aspectos gerais dos Processos Oxidativos Avançados (POA).....	15
1.5 – Ozônio.....	17
1.5.1 – História do ozônio.....	17
1.5.2 – Propriedades e aplicações do ozônio.....	18
1.5.3 – Mecanismos para a ozonização.....	20
1.5.4 – Métodos de geração de ozônio.....	23
1.5.4.1– Método fotoquímico.....	23
1.5.4.2 – Processo Corona.....	24
1.5.4.3 – Método eletroquímico.....	26
1.5.5 – Produção eletroquímica de ozônio: aspectos teóricos.....	27
1.5.6 – Reatores eletroquímicos de ozônio.....	29
1.6 – Sistemas combinados O ₃ /UV.....	30
1.7 – Métodos de degradação do Endosulfan.....	33
2 – OBJETIVOS.....	37
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
3.1 – Reator eletroquímico de ozônio.....	38
3.1.1 – Eletrodos utilizados no reator eletroquímico gerador de O ₃	39
3.1.2 – Equipamentos utilizados na operação do reator eletroquímico de O ₃	41
3.1.3 – Determinação de ozônio em fase gasosa.....	42
3.1.4 – Eletrólito utilizado na geração de ozônio.....	43
3.2 – Reator fotoquímico.....	43
3.3 – Reator combinado O ₃ /UV.....	45
3.4 – Endosulfan empregado nos estudos de degradação.....	46

3.4.1 – Verificação da concentração do Endosulfan presente no Thiodan CE [®]	46
3.4.2 – Extração do Endosulfan a partir de soluções aquosas de Thiodan CE [®]	47
3.5 – Estudos espectrofotométricos.....	47
3.6 – Estudos cromatográficos.....	48
3.7 – Carbono Orgânico Total (COT).....	48
3.8 – Demanda Química do Oxigênio (DQO).....	48
3.9 – Testes de toxicidade com cistos de <i>Artemia Salina</i>	50
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1 – Caracterização do eletrodo de β -PbO ₂	53
4.1.1 – Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
4.1.2 – Caracterização <i>ex situ</i> utilizando Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	55
4.2 - Cálculo da eficiência de corrente utilizada para a RFO nos sistemas O ₃ e O ₃ /UV.....	56
4.3 – Quantificação do ozônio na fase gasosa.....	59
4.4 – Verificação da concentração do Endosulfan presente no Thiodan CE [®]	60
4.4.1 – Quantificação da extração do Endosulfan a partir de soluções aquosas de Thiodan CE [®]	63
4.5 – Comportamento espectrofotométrico do Endosulfan em fase aquosa.....	64
4.6 – Hidrólise do Endosulfan.....	67
4.7 – Degradações do Endosulfan em fase aquosa.....	71
4.7.1 – Acompanhamento espectrofotométrico da degradação do Endosulfan.....	71
4.7.2 – Comportamento cinético das degradações do Endosulfan obtidas por ozonização, fotólise e O ₃ /UV.....	73
4.7.3 – Resultados cromatográficos da degradação do Endosulfan.....	78
4.7.3.1 – Degradação por ozonização.....	78
4.7.3.2 – Degradação por radiação UV.....	82
4.7.3.3 – Degradação por O ₃ /UV.....	85
4.7.3.4 – Comparação das taxas de degradação.....	89
4.7.4 – Avaliação da degradação do Endosulfan através da determinação de carbono orgânico total	95
4.7.5 – Degradação do Endosulfan segundo os parâmetros de DQO.....	96
4.7.6 - Susceptibilidade da oxidação da matéria orgânica durante as degradações.....	99
4.7.7 – Variação do pH da solução durante as degradações.....	101
4.7.8 – Testes de toxicidade com <i>Artemias Salinas</i>	102

4.8 – Análise comparativa de custos.....	105
5 – CONCLUSÕES.....	110
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

LEGENDA DAS FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do Endosulfan e seus derivados.....	04
Figura 2 - Possíveis processos de tratamento de efluentes.....	10
Figura 3 - Esquema das possíveis reações químicas da fotólise direta.....	14
Figura 4 - Estruturas representativas das formas de ressonância da molécula de O ₃	18
Figura 5 - Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo corona...24	
Figura 6 - Corte esquemático de reator de EPS (PbO ₂ /Nafion®)	30
Figura 7 - Mecanismos de reação para o sistema O ₃ /UV.....	32
Figura 8 - Reator eletroquímico gerador de O ₃ , Protótipo nº1.....	38
Figura 9 - Suporte de titânio perfurado empregado no reator Protótipo nº 1, (A) sem β-PbO ₂ ; (B) após deposição de β-PbO ₂	39
Figura 10 - Configuração final do reator eletroquímico gerador de O ₃ , Protótipo nº1..40	
Figura 11 - Fotografia do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica de O ₃	41
Figura 12 - Esquema representativo do conjunto experimental empregado na degradação fotolítica do Endosulfan.....	44
Figura 13 - Fotografia do conjunto experimental empregado na degradação fotolítica do Endosulfan.....	44
Figura 14 - Esquema representativo do sistema combinado O ₃ /UV.....	45
Figura 15 - Aspecto visual do microcrustáceo <i>Artemia salina</i>	51
Figura 16 - Sistema utilizado para incubação dos cistos de <i>Artemia salina</i>	51
Figura 17 - Micrografias dos filmes de β-PbO ₂ preparados por eletrodeposição.....	54
Figura 18 - Espectro de EDX, representativo da superfície global do filme de β-PbO ₂	55
Figura 19 - Comparação entre os cromatogramas: (A) mistura padrão de Endosulfan; (B) Thiodan, ambos dissolvidos em hexano.....	60
Figura 20 - Cromatogramas de amostras de Thiodan CE®, preparadas em (A) pH 5 e (B) pH 12, obtidos após extração com hexano.....	62
Figura 21 - Dependência das áreas dos picos obtidos por CG/DCE em função da concentração de Endosulfan.....	64

Figura 22 - Comportamento espectrofotométrico de soluções aquosas de Thiodan CE [®]	65
Figura 23 - Relação da Área ^{UV} vs. [ES] em: (A) pH 5,0 e (B) pH 12,0.....	66
Figura 24 - Cromatogramas de soluções de Thiodan CE [®] preparadas em pH 12, extraídas com hexano, em função do tempo de preparo das amostras.....	68
Figura 25 - Esquema da hidrólise dos isômeros do Endosulfan.....	69
Figura 26 - Evolução dos espectros UV durante as degradações da solução aquosa de Thiodan, com o sistema O ₃ /UV: (A) pH 5 e (B) pH 12.....	72
Figura 27 - Gráficos mostrando a dependência de $\ln(\text{Área}^{\text{UV}}/\text{Área}_0^{\text{UV}})$ em função do tempo de degradação.....	75
Figura 28 - Evolução dos cromatogramas durante a ozonização, efetuada em pH 5.....	79
Figura 29 - Evolução dos cromatogramas durante a ozonização, efetuada em pH 12.....	80
Figura 30 - Esquema representativo da ozonização do ES em meio ácido.....	81
Figura 31 - Evolução dos cromatogramas durante a fotólise direta, efetuada em pH 5.....	82
Figura 32 - Evolução dos cromatogramas durante a fotólise direta, efetuada em pH 12.....	83
Figura 33 - Esquema representativo da fotólise do ES em meio ácido.....	84
Figura 34 - Evolução dos cromatogramas durante a degradação através do sistema combinado O ₃ /UV, efetuada em pH 5.....	86
Figura 35 - Evolução dos cromatogramas durante a degradação através do sistema combinado O ₃ /UV, efetuada em pH 12.....	87
Figura 36 - Esquema representativo da degradação do ES com o sistema combinado O ₃ /UV em meio ácido.....	89
Figura 37 - Influência do tempo de reação sobre a Área ^{CG} do Endosulfan, em pH 5, com os sistemas de degradação: (—●—) O ₃ ; (---○---) UV e (---●---) O ₃ /UV.....	90

Figura 38 - Influência do tempo de reação sobre a Área ^{CG} , do Endosulfan, em pH 12, com os sistemas de degradação: (—●—) O ₃ ; (···○···) UV e (---●---) O ₃ /UV. $t_r \approx 15,0$ min.....	91
Figura 39 - Perfil cinético obtido para a remoção do Endosulfan, em pH 5, com os sistemas de degradação: (—●—) O ₃ ; (···○···) UV e (---●---) O ₃ /UV.....	92
Figura 40 - Perfil cinético obtido para a remoção do Endosulfan, em pH 12, com os sistemas de degradação: (—●—) O ₃ ; (···○···) UV e (---●---) O ₃ /UV.....	93
Figura 41 - Perfis cinéticos obtidos pela análise de COT.....	95
Figura 42 - Perfis cinéticos obtidos para a remoção de DQO.....	97
Figura 43 - Variação de γ (= DQO/COT) com o tempo de degradação.....	100
Figura 44 – Variação do pH durante a degradação do Endosulfan.....	101
Figura 45 - Relação entre % mortalidade <i>Artemias salinas</i> vs. [ES].....	103
Figura 46 - Relação entre % de mortalidade das <i>Artemias salinas</i> vs. tempo de degradação.....	104

LEGENDA DOS QUADROS

Quadro I - Propriedades físico-químicas dos isômeros Endosulfan (α -ES + β -ES).....	05
Quadro II - Classificação toxicológica dos agrotóxicos segundo a ANVISA.....	06
Quadro III - Limites de potabilidade estabelecidos para o Endosulfan.....	07
Quadro IV - Potenciais de oxidação de alguns oxidantes.....	15

LEGENDA DAS TABELAS

Tabela I - Porcentagens atômicas nominal e experimental obtidas a partir das análises de EDX.....	56
Tabela II - Resultados experimentais obtidos com as degradações através dos sistemas O_3 e O_3/UV e cálculo da eficiência de corrente (Φ_{RFO}).....	58
Tabela III - Resultados obtidos do cálculo da quantificação do ozônio na fase gasosa (ν_{RFO}), na execução das degradações através dos sistemas O_3 e O_3/UV	59
Tabela IV - Áreas cromatográficas (CG/DCE) dos picos (α e β -Endosulfan) extraídas dos cromatogramas do Endosulfan padrão ($17,5 \text{ mg dm}^{-3}$) e Thiodan CE [®] ($17,5 \text{ mg dm}^{-3}$).....	61
Tabela V - Área cromatográfica dos picos referentes ao α e β -ES da solução padrão de Thiodan CE [®] e após extração com hexano ($[ES] = 16,8 \text{ mg dm}^{-3}$).....	63
Tabela VI - Constantes de velocidade da hidrólise, k_{hid} , do α -ES e β -ES em meio alcalino.....	70
Tabela VII - Resultados obtidos dos estudos espectrofotométricos das degradações do Endosulfan.....	76
Tabela VIII - Resultados obtidos dos estudos cromatográficos das degradações do Endosulfan.....	94
Tabela IX - Redução de COT, k_{obs} e $t_{1/2}$ obtidos das degradações do Endosulfan.....	96
Tabela X - Resultados extraídos das degradações do Endosulfan, obtidos dos estudos de DQO.....	98
Tabela XI - Resumo da taxa de remoção do ES, em pH 5, através das diferentes técnicas investigadas.....	99
Tabela XII - Custos envolvidos nos processos de degradação do Endosulfan.....	108

ABREVIACÕES

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DL₅₀	Dose Letal a 50% da população em estudo
edv	Etapas determinante da velocidade
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
EPS	Eletrólito Polimérico Sólido
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos EUA)
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
ES	Endosulfan
ETZ	etridiazole
CG/DCE	Cromatografia Gasosa /Detector de Captura de Elétrons
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Nox	Número de oxidação
PEO	Produção Eletroquímica de Ozônio
POA	Processos Oxidativos Avançados
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
RFO	Reação de Formação de Ozônio
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível

SIMBOLOGIA

t	Tempo
$t_{1/2}$	Tempo de meia-vida
t_r	Tempo de retenção
λ	Comprimento de onda
h	Constante de Planck
Φ	Eficiência de corrente
Φ_{RFO}	Eficiência de corrente para a reação de formação de ozônio
b	Coeficiente de Tafel
θ e β	Coberturas superficiais
T	Temperatura
j_T	Densidade de corrente total
j_{RDO}	Corrente parcial para a reação de desprendimento de oxigênio
j_{RFO}	Corrente parcial para a reação de formação de ozônio.
ε	Coeficiente de absortividade molar
l	Caminho ótico da cubeta
z	Número de elétrons
V	Fluxo volumétrico dos gases
V	Volts
A_b	Absorbância
A	Ampère
F	Constante de Faraday
ν_{O_3}	Velocidade de geração de ozônio
e^-	Elétron
k_{obs}	Constante cinética de velocidade observada
k_{obs-1}	Constante cinética de velocidade observada na primeira inclinação
k_{obs-2}	Constante cinética de velocidade observada na segunda inclinação
k_{hid}	Constante cinética de velocidade da hidrólise
k_{obs}^{UV}	Constante cinética de velocidade obtida dos estudos espectrofotométricos
k_{obs}^{CG}	Constante cinética de velocidade obtida dos estudos cromatográficos
k_{obs}^{COT}	Constante cinética de velocidade obtida dos estudos de COT
k_{obs}^{DQO}	Constante cinética de velocidade obtida dos estudos de DQO

°C	Graus Celsius
min	Minuto
h	Hora
kg	Quilograma
g	Grama
L	Litro
dm ³	Decímetro cúbico
cm ³	Centímetro cúbico
mm ³	Milímetro cúbico
W	Watt
kW	Quilowatt
kWh	Quilowatt-hora

RESUMO

Soluções aquosas contendo o inseticida Endosulfan foram degradadas através da aplicação de ozônio, de radiação UV e dos processos combinados ozônio/radiação UV. O ozônio foi gerado eletroquimicamente num reator eletroquímico tipo prensa, construído no laboratório, representado pelo diagrama de célula $\beta\text{-PbO}_2/\text{Nafion}^{\text{®}}117/\text{aço316}$ e aplicado sob condições de semi-batelada usando um reator de coluna tipo bolha. Utilizou-se como fonte de radiação UV uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HPL-N), 400 W, a qual foi inserida num reator cilíndrico anelar de PVC com capacidade de 1,0 dm³. As degradações do Endosulfan foram realizadas em soluções aquosas (pH 5 e pH 12) e a extensão da reação foi monitorada através de espectrofotometria, cromatografia gasosa, e medidas de DQO e COT. Estes estudos revelaram que a velocidade de degradação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Em particular, as degradações realizadas através de radiação UV foram caracterizadas pela presença de duas inclinações, ambas com um perfil cinético de pseudo-primeira ordem. Uma análise comparativa revelou que tanto a velocidade de degradação bem como a taxa de mineralização do Endosulfan procede mais rapidamente e mais eficientemente sob condições ácidas via oxidação direta. Por outro lado, os resultados confirmaram que as degradações em meio alcalino ocorrem com o Endosulfan diol, que é o principal produto da hidrólise do Endosulfan. O processo combinado O₃/UV apresentou a melhor performance para a degradação alcançando uma remoção máxima de Endosulfan. Com base nos resultados foi proposto um esquema geral de reação para a degradação do Endosulfan. Os resultados obtidos das medidas de DQO e COT revelaram que a razão DQO/COT permaneceu praticamente constante independente da técnica utilizada na degradação. Foi observado um ligeiro decréscimo na razão DQO/COT quando a radiação UV foi aplicada isoladamente, demonstrando que, nestes casos, os produtos da degradação têm uma menor recalcitrância em relação ao composto parental. Este comportamento é indicativo de que os produtos da degradação apresentam diminuição da recalcitrância e devem ser diferentes quando se compara ozonização com fotólise direta, estando de acordo com o esquema geral proposto. Testes de toxicidade indicam que os produtos da degradação são menos tóxicos quando comparados ao composto parental. A análise de custo-benefício com base na demanda de energia revelou que ozonização sem a presença de

luz (quando o ozônio é aplicado isoladamente) apresentou maior eficiência para a degradação do Endosulfan.

Palavras-chave: Endosulfan, Endosulfan diol, degradação, ozonização, fotólise, ozonização fotolítica

ABSTRACT

Aqueous solutions containing the insecticide Endosulfan was degraded using ozone, UV radiation and the ozone/UV radiation combined process. The ozone was generated electrochemically using a laboratory-made filter-press electrochemical reactor, represented by the cell diagram $\beta\text{-PbO}_2/\text{Nafion}^{\text{®}}117/\text{aço316}$. Ozone was applied under the semi-batch conditions using a column bubble reactor. A high-pressure mercury vapor lamp (HPL-N) 400 W, was used as a source of UV radiation. This lamp was inserted in a cylindrical annular reactor made of PVC (1.0 dm³). Degradation of Endosulfan was carried out in aqueous solutions (pH 5 and pH 12) and the reaction extent monitored by means of the UV spectrophotometry, gas chromatography, and COD and TOC measurements. This study revealed that the degradation rate follows the pseudo-first order kinetics. In particular, the degradation assisted by the UV radiation was characterized by the presence of two slopes in the pseudo-first order kinetic profile. A comparative analysis revealed that both the degradation and mineralization of Endosulfan proceed faster and more efficiently under acid conditions (direct oxidation). Moreover, the results confirmed that degradation in alkaline medium takes place through the Endosulfan diol which is the main hydrolysis product of Endosulfan. The O₃/UV combined process presented the best performance for degradation showing a maximum removal of Endosulfan. It was proposed a general reaction scheme for the degradation of Endosulfan. The experimental findings concerning the COD and TOC measurements revealed that the COD/TOC ratio remains almost constant regardless the technique used for degradation. Only a slight decrease in the COD/TOC ratio was verified when the UV radiation was applied alone. These findings indicated that the degradation products have a reduced recalcitrance in comparison to the parental compound. Toxicity tests showed that the products of degradation are less toxic when compared to the parental compound. The cost-effective analysis based upon the energy demand revealed that ozonation under dark conditions (when ozone is applied alone) furnished the more promising scenario for degradation of Endosulfan.

Keywords: Endosulfan, Endosulfan diol, degradation, ozonation, photolysis, photolytic ozonation.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações iniciais

O crescimento populacional vem acompanhado pela intensificação das atividades agrícola e industrial, gerando um aumento na produção de efluentes (resíduos industriais, agrícolas e urbanos), os quais são os principais responsáveis por importantes alterações na qualidade da água, do ar, do solo e sua respectiva biodiversidade, representando um grande risco para a saúde humana e manutenção dos ecossistemas aquáticos (IKEHATA e GAMAL EL-DIN, 2005a).

Desta maneira, a falta de tratamentos eficazes e adequados a cada situação, pode causar sérios problemas de contaminação ambiental por substâncias tóxicas descartadas no ambiente. Um exemplo desta classe de substâncias são os pesticidas, indispensáveis para obtenção de maior produtividade e qualidade dos produtos agrícolas, quando utilizadas de forma adequada, em recomendações seguras, que nem sempre são obedecidas por produtores rurais (RISSATO et al., 2004).

No Brasil, o consumo de agrotóxicos cresceu significativamente nas últimas décadas, transformando o país no líder mundial no consumo destes insumos químicos sintéticos no ano de 2008. O faturamento do segmento de agrotóxicos saltou de 1,9 bilhões em 2002 para 7,1 bilhões em 2008 (ANVISA, 2010a).

Apesar do benefício decorrente da utilização de pesticidas e fertilizantes para o aumento na produtividade agrícola, o problema de intoxicações por defensivos tem preocupado as autoridades, sobretudo pelo fato de que estas ocorrem pela ingestão gradual desses produtos que contaminam a água, o solo e os alimentos. Estes produtos agrícolas podem sofrer processos de concentração em diferentes níveis tróficos, como por exemplo, acumulando-se na gordura de peixes e crustáceos ou ainda em aves e outros animais terrestres, como no leite das vacas que utilizam a água de córregos e rios contaminados e, principalmente, em organismos do topo da cadeia trófica na qual o homem está inserido (CORBI et al., 2006).

Neste contexto, há necessidade de novas técnicas mais seguras e práticas alternativas, tais como utilização de inimigos naturais de insetos em escala comercial, Manejo Integrado de Pragas (MIP), uso de inseticidas orgânicos e seletivos aos insetos de interesse, inseticidas menos tóxicos e novas técnicas de degradação por vias alternativas, tanto ecologicamente corretas como economicamente viáveis.

Tanto a condição econômica como cultural do país, também influenciam diretamente na escolha dos produtos utilizados nas lavouras e consequente contaminação. Vários países desenvolvidos, já baniram o uso de pesticidas organoclorados, devido a sua alta persistência e toxicidade. Entretanto, o baixo custo destas substâncias, aliados a uma falta de fiscalização e noções de segurança ainda tornam comum o seu uso em países em desenvolvimento, como o Brasil (SINGH et al., 1991).

Assim, pode-se dizer que é indispensável investigar as vantagens e desvantagens do uso dos pesticidas e os impactos que podem causar no meio ambiente e na saúde humana. Além disso, é importante desenvolver processos eficientes de degradação, que podem minimizar os riscos ecológicos que estas substâncias podem causar ao meio ambiente (IKEHATA e GAMAL EL-DIN, 2005b).

1.2 - Organoclorados

A história dos organoclorados teve início no século XX com a descoberta do diclorodifeniltricloroetano, também conhecido como DDT, sintetizado pela primeira vez em 1874 por Othmar Zeidler. No entanto, as suas propriedades inseticidas foram descobertas apenas em 1939, durante a Segunda Guerra Mundial, pelo suíço Paul Hermann Müller. Esta descoberta foi muito importante pelo seu potencial no uso da erradicação de insetos que provocavam doenças e que destruíam as colheitas na agricultura. O DDT foi extensivamente usado durante a Segunda Guerra Mundial (1939-45), como forma de controle dos insetos responsáveis pela propagação da malária e do tifo. Depois de 1945, o DDT passou a ser extremamente utilizado como inseticida na agricultura, tendo-se tornado extraordinariamente popular entre os técnicos de saúde pública, agricultores e guardas florestais (D'AMATO et al., 2002).

Em 1962, com o lançamento do livro "Primavera Silenciosa" da bióloga norte-americana Rachel Carson, foram levantadas sérias questões sobre os efeitos ambientais do DDT. O livro foi considerado a primeira manifestação ecológica contra o uso indiscriminado do DDT, pois denuncia os efeitos altamente nocivos que os inseticidas podem produzir sobre a natureza, quando aplicados sem critério.

Após a publicação deste e de outros estudos, a produção do DDT começou a declinar e foi sendo gradativamente banido de vários países, como a Suécia e os Estados

Unidos. No Brasil, as primeiras medidas restritivas se deram em 1971, com a Portaria nº 356/71, que proibiu em todo o território nacional o uso de inseticidas organoclorados em controle de pragas em pastagens (BRASIL, 1971). Em 1985 proibiu-se em todo o território nacional a comercialização, o uso e a distribuição de produtos organoclorados destinados a agropecuária (BRASIL, 1985).

Apesar da proibição do uso e fabricação do DDT, muitos dos seus derivados, como por exemplo: o hexaclorobenzeno (BHC); o grupo do hexaclorocicloexanos (α -HCH, β -HCH, δ -HCH e γ -HCH ou lindano), o grupo dos ciclodienos (Endosulfan, aldrin, dieldrin endrin, clordano) e os hidrocarbonetos clorados (dodecloro, toxafeno, etc.) ainda são utilizados e encontrados em diversas partes do mundo (JÚNIOR e RÉ-POPPI, 2007; JIN et al., 2008; BERNTSEN et al., 2008, SARKAR et al., 2008, GUARDIA-RUBIO et al., 2008).

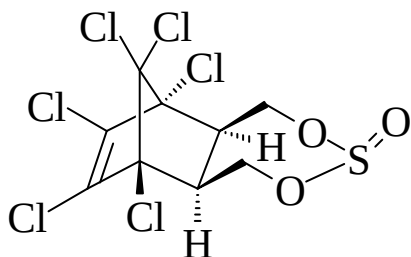
1.3 – Endosulfan

O Endosulfan (ES) é um inseticida organoclorado que foi desenvolvido na década de 1950 pelo laboratório Hoechst AG (agora Bayer CropScience) e introduzido no mercado com o nome comercial Thiodan CE[®]. Posteriormente, também passou a ser comercializado com outros nomes como, por exemplo, Benzoepin, Cyclodan, Thimol, Thiofar, Malix, Endosulfan 350EC, etc. (GUPTA e GUPTA, 1979).

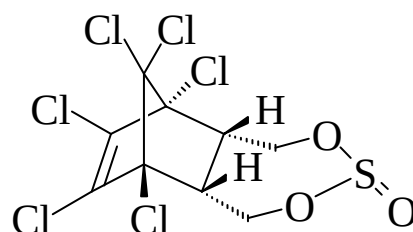
Em muitos casos o ES foi utilizado como substituto do DDT, pois apresenta um grande espectro de ação, possuindo propriedades inseticidas, acaricidas e formicidas (CORRÊA, 2005). Pode ser utilizado em mais de 60 tipos de cultivos como: cana-de-açúcar, soja, café, cacau, hortaliças, frutas, cereais, algodão, chá, e também em plantas ornamentais, arbustos, árvores, vinhedos e na preservação da madeira (SHETTY et al., 2000; ATSDR, 2000).

O Endosulfan possui a estrutura química de um sulfito orgânico cíclico e pertence ao grupo dos ciclodienos. É um derivado do hexaclorociclopentadieno, quimicamente similar ao aldrin, clordano e ao heptacloro. A sua estrutura possui três anéis fechados que levam a existência dos isômeros α e β , também conhecidos como Endosulfan-I e II, respectivamente (WALSE et al., 2003).

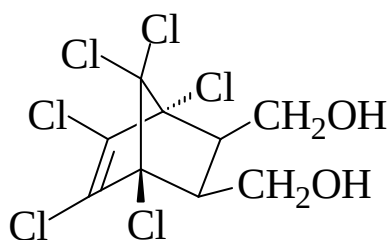
A fórmula estrutural dos isômeros α e β -Endosulfan e alguns dos seus principais derivados (Endosulfan diol, Sulfato de Endosulfan, Endosulfan éter e Endosulfan lactona) são mostrados na Fig.1.



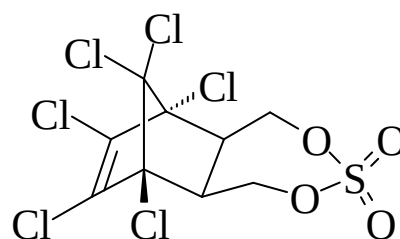
α -Endosulfan



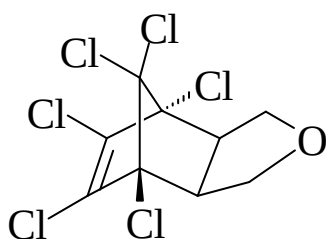
β -Endosulfan



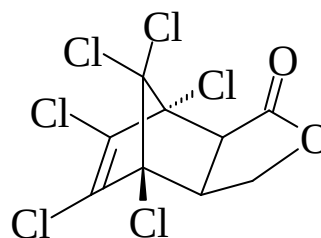
Endosulfan diol



Sulfato de Endosulfan



Endosulfan éter



Endosulfan lactona

Figura 1 – Estrutura molecular do Endosulfan e seus derivados.

Fonte: WALSE et al., 2003.

A mistura de isômeros é encontrada na proporção de aproximadamente 70% α -Endosulfan (α -ES) e 30% de β -Endosulfan (β -ES). Apesar de possuírem propriedades inseticidas semelhantes, as propriedades físicas dos isômeros tais como, ponto de fusão e solubilidade em água são diferentes, conforme pode ser visto no Quadro I.

Quadro I – Propriedades físico-químicas dos isômeros Endosulfan (α -ES + β -ES).

	Endosulfan	Referências
Massa molar	406,93 g/mol	BUDAVARI, 1996.
Fórmula Molecular	$C_9H_6Cl_6O_3S$	ANVISA, 2010b.
Nome químico	1, 4, 5, 6, 7,7-hexachloro-8, 9,10-trinorborn-5-em-2,3-ylenebis methylene sulfite	ANVISA, 2010b.
Grupo Químico	Organoclorados	EPA, 1999.
	Subgrupo: Clorociclodieno	ANVISA, 2010b.
Nº CAS	115-29-7	ANVISA, 2010b.
Cor	Bege	TOMLIN, 2006.
Estado Físico	Sólido cristalino	TOMLIN, 2006.
Ponto de fusão	108-110 °C (α -ES) 208-210 °C (β -ES)	BUDAVARI, 1996.
Solubilidade em água (22°C)	0,32 mg dm ⁻³ (α -ES) 0,33 mg dm ⁻³ (β -ES)	TOMLIN, 2006.
Solubilidade em hexano (20°C)	24 g dm ⁻³	ASTDR, 2000.

De maneira geral um agrotóxico pode ser classificado em função dos efeitos à saúde, decorrentes da exposição humana a esses agentes e também quanto à periculosidade ambiental, em classes que variam de I a IV (ver Quadro II).

De acordo com os dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, o Endosulfan pertence à Classe I, ou seja, é extremamente tóxico e altamente perigoso ao meio ambiente (1988).

Quadro II - Classificação toxicológica dos agrotóxicos segundo a ANVISA.
Toxicidade Oral: DL₅₀¹ (mg/kg)

Grupos	DL₅₀ (mg/kg)	
	Sólido	Líquido
Classe I - Extremamente tóxicos	= 5	= 20
Classe II - Altamente tóxicos	5-50	20 - 200
Classe III - Moderadamente tóxicos	50-500	200 - 2000
Classe IV - Pouco tóxicos	>500	> 2000

Apesar de sua alta toxicidade e persistência no meio ambiente, o Endosulfan é um dos poucos organoclorados que ainda tem uso liberado em alguns países, como por exemplo, o Brasil, onde foram comercializadas aproximadamente 6.600 toneladas de ingrediente ativo no ano de 2005 (ANVISA, 2010a).

Porém, vários grupos ambientalistas estão em campanha para uma proibição mundial deste inseticida, alegando que é uma substância extremamente tóxica para peixes e invertebrados aquáticos, pois afetam o sistema nervoso central, rins, fígado e as glândulas paratireóides que provocam efeito mutagênico, reprodutivo, etc. (PAUL et al., 1997; BAKER et al., 1998; SIDDIQUE et al., 2003; CAPKIN et al., 2006; SILVA e GAMMON, 2009). Além disso, estudos relatam que o Endosulfan está associado à problemas nos sistemas reprodutivo e endócrino, também possui efeitos de neurotoxicidade nos seres humanos expostos a este por motivos intencionais ou acidentais (SILVA, 2008; CHAN e MOHD, 2005).

A principal forma de exposição ao Endosulfan pela população em geral, é através da ingestão de alimentos contendo resíduos provenientes da aplicação em culturas agrícolas, de água e de alimentos contaminados, tais como peixes e frutos do mar (ATSDR, 2000) e ainda pela dispersão aérea de agrotóxicos, que pode constituir-se em acidentes rurais (PIGNATI et al., 2007).

O Quadro III apresenta os limites estabelecidos para o Endosulfan, em água de consumo humano, segundo a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde. Além disso,

¹ A dose letal (DL₅₀) é a quantidade de uma determinada substância que é necessário para provocar a morte de 50% da população em estudo.

também são apresentados os limites para águas doces² e salinas³ de classe 1, definida pela Resolução N° 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005). No caso de lançamento direto ou indireto de efluentes, nos corpos de água, os valores máximos admissíveis para compostos organoclorados (pesticidas, solventes, etc.) é de 0,05 mg dm⁻³ (CONAMA, 1986).

Quadro III – Limites de potabilidade estabelecidos para o Endosulfan.

Agência regulamentadora	Classificação	Limite de potabilidade / $\mu\text{g dm}^{-3}$
Portaria 518	Água potável	20
CONAMA 357	Águas doces	0,056
CONAMA 357	Águas salinas	0,01

O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do Endosulfan é dependente das condições de pH, temperatura e umidade (STEWART e CAIRNS, 1974; RAO e MURTY, 1980; KATHPAL et al., 1997; GHADIRI e ROSE, 2001). De acordo com Miles e Moy (1979), em condições neutras de pH, o $t_{1/2}$ dos isômeros α e β é de 88 e 40 dias, respectivamente. Sob circunstâncias ácidas, o valor de $t_{1/2}$ pode variar de 100 a 120 dias até nove meses, dependendo das condições do meio investigado (RAO e MURTY, 1980; KATHPAL et al., 1997). Estes valores são relativamente favoráveis em comparação com os valores de meia vida para os demais organoclorados (DDT, Heptacloro, Endrin, Toxafeno, Aldrin, Dieldrin, Clordano e BHC), que variam de 365 a 4380 dias (KHAN, 1980).

Contudo, um importante problema associado ao ES é o acúmulo do sulfato de Endosulfan no solo e na água. Esta substância é resultante da oxidação do ES e possui o inconveniente de apresentar toxicidade e persistência no ambiente igual ou superior ao composto parental (SIDDIQUE et al., 2003; DELORENZO et al., 2002; SILVA et al., 2010). Por outro lado, um importante caminho para a desintoxicação de

² Águas doces - Classe 1: águas que podem ser destinadas: ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; a proteção das comunidades aquáticas; a recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; a irrigação de hortaliças e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película e a proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas (CONAMA, 2005).

³ Águas salinas - Classe 1: águas que podem ser destinadas a recreação de contato primário, a proteção das comunidades aquáticas e a aqüicultura e a atividade de pesca (CONAMA, 2005).

ambientes contaminados por ES é a produção do ES diol, produto da reação de hidrólise do Endosulfan. Esta substância apresenta a vantagem de não ser tóxico para peixes e outros organismos aquáticos, além de poder ser degradado a outros derivados menos tóxicos como o Endosulfan éter, Endosulfan hidroxietér e Endosulfan lactona (SHIVARAMAIAH et al., 2005; BECK et al., 1966).

Vale destacar que apesar de ter seu uso eliminado da maioria dos países da União Européia e dos Estados Unidos, resíduos de Endosulfan são uma das principais fontes de contaminação do solo e da água em diversas partes do mundo, como por exemplo, Índia (SARKAR et al., 2008), Grécia (LENTZA-RIZOSA et al., 2001; KONSTANTINOU et al., 2006), Turquia (TURGUT et al., 2009), Espanha (ALBERO et al., 2003), Estados Unidos (SILVA e GAMMON, 2009), Austrália (NOWAK, 1990; GHADIRI e ROSE, 2001) e até mesmo no Ártico (leste da Rússia, oeste do Canadá) no ar, chuva, neve, lagos, rios, mar, sedimentos do solo, nas plantas, peixes e anfíbios (CARRERA et al., 2002; FAN, 2008).

No Brasil estudos realizados em áreas agrícolas mostram a presença do Endosulfan nos solos e na água de rios e lagos próximo das lavouras (RISSATO et al., 2004; SILVA et al., 2010).

Em um estudo realizado por Corbi et al., 2006, analisou-se a presença de organoclorados e de metais em córregos situados na região de cultivo da cana-de-açúcar. Os resultados obtidos mostraram a presença de α -ES (0-27,4 $\mu\text{g/kg}$) e β -ES (0-74,8 $\mu\text{g/kg}$). Entretanto, o sulfato de Endosulfan, produto da oxidação dos isômeros α e β -ES, esteve presente em todos os córregos com altas concentrações, cujos valores variaram entre 6,06 e 144,1 $\mu\text{g/kg}$. Esse fato reflete o grande problema, consequência da utilização do ES, que é a contaminação ambiental gerada pelo sulfato de ES.

Além das áreas agrícolas, as indústrias também devem ser consideradas como importantes fontes de contaminação ambiental. Por exemplo, Anjos (2005) analisou a qualidade do solo e da água freática na área desativada de uma fábrica de imunizantes para madeira, onde o Endosulfan era utilizado como matéria-prima. O teor médio de Endosulfan detectado foi de 0,19 a 0,71 $\mu\text{g dm}^{-3}$, valores que são consideravelmente mais elevados que os recomendados pela Resolução nº 357 do CONAMA para águas de Classe I (0,056 $\mu\text{g dm}^{-3}$).

Em Novembro de 2008, o Rio Paraíba do Sul-RJ foi afetado pelo vazamento de oito mil litros de ES, proveniente da empresa Servatis. Como consequência, a contaminação provocada pelo vazamento percorreu uma extensão de mais de 400 km ao longo do rio (de Resende até sua foz em São João da Barra, no Rio de Janeiro), provocando, em toda a sua extensão, enorme mortandade de variadas espécies de peixes. Este desastre trouxe enormes consequências para os ecossistemas e para as populações ribeirinhas, além de prejuízos econômicos (ANVISA, 2010 b), acelerando a proibição da importação e o registro de agrotóxicos a base de Endosulfan determinada pela ANVISA que ocorreu em Setembro de 2009 (ANVISA, 2010 c).

Na etapa de finalização deste trabalho, a ANVISA publicou uma resolução que determina o banimento do ingrediente ativo Endosulfan do Brasil (ANVISA, 2010 d). A determinação é fundamentada em estudos toxicológicos que associam o uso desse agrotóxico a problemas reprodutivos e endócrinos detectados em trabalhadores rurais e na população. A retirada do produto do mercado brasileiro será realizada de forma gradativa, para que os agricultores consigam substituir o uso do Endosulfan por produtos menos nocivos para a saúde da população. Banido em 45 países, o Endosulfan fazia parte de uma lista de 14 agrotóxicos submetidos à reavaliação pela ANVISA por causa das suspeitas de associação com doenças que afetam o homem. As importações do produto serão proibidas a partir de 31 de julho de 2011, mas a produção nacional terá fim em igual mês de 2013 (ANVISA, 2010 d).

1.4 – Tratamentos de efluentes

1.4.1 – Tratamentos tradicionais de efluentes

Vários trabalhos têm sido realizados com o objetivo de investigar alternativas de tratamentos que possam reduzir concentrações de pesticidas na água e minimizar os riscos para a saúde associados com a exposição a estes produtos químicos pelo consumo de águas contaminadas (AL MOMANI et al., 2004).

De acordo com Freire et al., (2000), o tratamento para estes efluentes devem ser diferentes daqueles aplicáveis para águas municipais. Devido à sua extrema complexidade e a diversidade de compostos organoclorados que podem ser encontrados nos mesmos, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira

isolada. Isto é, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes. Procura-se uma alternativa que permita, não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas também a sua completa mineralização.

De maneira geral, os processos de tratamento de efluentes podem ser divididos em físicos, químicos e biológicos, estes por sua vez são subdivididos em outros, conforme é ilustrado na Fig. 2.

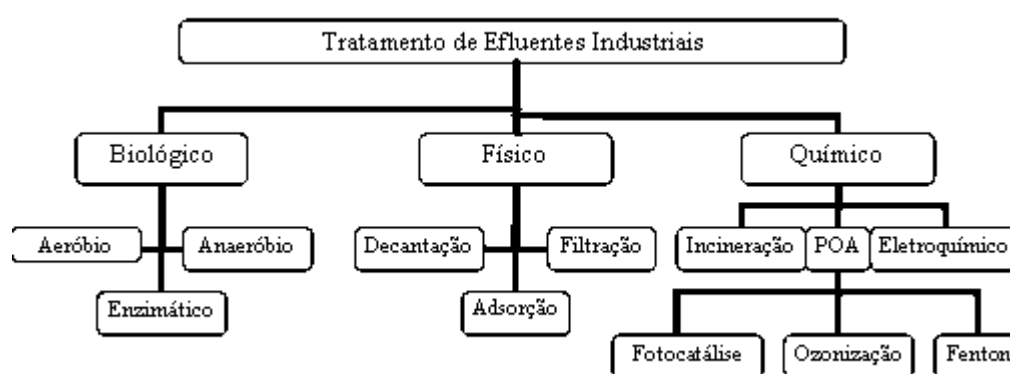


Figura 2 – Possíveis processos de tratamento de efluentes (FREIRE et al., 2000).

a) Processos biológicos

Os processos biológicos baseiam-se na capacidade de certos microorganismos para degradar substâncias orgânicas. Em essência, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos orgânicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microorganismos. A principal aplicação deste tipo de processo está orientada na remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT) (SUBRAMANI et al., 1995). Nos últimos anos, o grande desenvolvimento da microbiologia tem propiciado muitas alternativas que viabilizam o tratamento biológico de efluentes.

b) Processos físicos

Os tratamentos físicos são caracterizados principalmente por processos de separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transferência de fases (adsorção, extração por solventes, air-stripping⁴) e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise) (FREIRE et al., 2000).

Entretanto, apesar da eficiência que estes processos apresentam na remoção de resíduos indesejáveis, possuem a desvantagem de realizar somente a transferência dos poluentes à outra fase, necessitando de uma etapa posterior para a destruição dos resíduos indesejáveis (SILVA et al., 1999; LIN e LAI, 2000; AL-DEGS et al., 2000).

c) Processos químicos

Os tratamentos químicos podem ser aplicados em sistemas ambientais como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e efluentes industriais (HOFFMANN et al., 1995).

Dentre os processos químicos utilizados na eliminação de compostos pode-se citar: precipitação, incineração e os Processos Oxidativos Avançados (POA). A precipitação promove somente uma mudança de fase dos compostos, e assim como os processos físicos não eliminam completamente o problema ambiental. A incineração apresenta a desvantagem de ser um processo caro e, além disso, pode levar a formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente, tipicamente dioxinas e furanos (ADDINK et al., 2005; ADDINK et al., 1998; ADDINK et al., 1998; HARNLY et al., 1995).

Os POA têm ganhado destaque por apresentarem uma maior eficiência no tratamento químico de efluentes, servindo de alternativas para tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes (DA SILVA et al., 2009, TÜNAY, 2003).

⁴ Air-stripping é a passagem de ar dentro de uma coluna separadora em contracorrente à corrente aquosa. É uma tecnologia da engenharia química usada para a purificação das águas subterrâneas e de efluentes contendo compostos orgânicos voláteis.

1.4.2 – Tratamento de efluentes utilizando radiação ultravioleta – UV

1.4.2.1 – Aspectos gerais da radiação UV

A radiação ultravioleta é a radiação eletromagnética compreendida entre os comprimentos de onda de 40 a 400 nm, entre os raios-X e a luz visível. O espectro da radiação UV é arbitrariamente dividido em três faixas (SOBOTKA, 1993).

- UVA - 315 a 400 nm;
- UVB - 280 a 315 nm;
- UVC - 100 a 280 nm; sendo que a faixa de 40 – 200 nm é denominada como ultravioleta extremo ou de vácuo. A denominação de ultravioleta de vácuo deve-se à necessidade de, ao se operar em baixos comprimentos de onda, remover o O₂ atmosférico que absorve radiação em $\lambda < 200$ nm (WAYNE, 1988).

O sol emite em uma ampla faixa de comprimento de onda, no entanto 99% da radiação ultravioleta que chega a superfície terrestre é do tipo UVA, a qual é responsável pelo bronzeamento da pele. A radiação UVA é também conhecida como radiação UV-próxima ou luz negra. A radiação UVC, também conhecida como radiação de comprimento de onda curto, é extremamente perigosa, pois é absorvida pelas proteínas, RNA, DNA e pode levar a mutações celulares, ocasionando câncer ou morte das células (BOLTON, 1999). Essa radiação tem atividade germicida e pode ser usada na inativação de algas e microorganismos patogênicos, podendo ser empregada para desinfecção de águas e efluentes (ALAM et al., 2001).

Na prática, o aproveitamento da radiação ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio. Entre elas, as de vapor de mercúrio são as mais utilizadas em aplicações de laboratórios e industriais, quando não é exigida muita estabilidade (no que as lâmpadas de deutério são mais favoráveis) ou amplo leque de emissão, cobrindo o visível e infravermelho próximo (propiciado pelas lâmpadas de xenônio). Isto se deve ao fato das lâmpadas de mercúrio estarem associadas a um custo relativamente baixo e a facilidade de funcionamento. Além disso, estas lâmpadas possuem boa eficiência energética (proporção de potência elétrica convertida em radiação) e espectral (proporção de radiação emitida no UV) (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003; WAYNE, 1988).

Nas lâmpadas de mercúrio o espectro de emissão depende fortemente da pressão dos gases no interior do bulbo havendo, por este motivo, a distinção entre lâmpadas de baixa, média e alta pressão.

As lâmpadas de baixa pressão são essencialmente monocromáticas com $\lambda = 253 \text{ nm}$, sendo que outra linha gerada em 189 nm é, em lâmpadas convencionais, filtrada pelas paredes do bulbo e pelo O_2 atmosférico. Já as fontes de média e alta pressão apresentam um espectro de emissão caracterizado por linhas mais alargadas e um fundo contínuo que cobre toda a região UV, inclusive a faixa do ultravioleta próximo (UVA) e têm incursão na região visível. A quantidade de mercúrio no estado de vapor é determinada, no primeiro tipo de lâmpada, pela sua pressão parcial, isto é pela temperatura, enquanto nos demais modelos são definidas pela quantidade de metal inserido no bulbo durante a manufatura que, portanto, deve ser cuidadosamente estabelecida (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

1.4.2.2 – Utilização da fotólise direta com radiação UV na degradação de pesticidas

A fotólise direta com radiação UV consiste em empregar a luz como única fonte para a destruição do poluente, podendo ser utilizada na degradação de vários pesticidas que possuem bandas de absorção no UV-Vis em comprimentos de onda relativamente curtos (MUROV et al., 1993; KRUPA et al., 1998).

A interação da luz com o substrato orgânico em solução aquosa é utilizada para provocar a sua dissociação em fragmentos menores (BRAUN et al., 1993).

A irradiação direta levará a promoção dos pesticidas ao estado singlete excitado, que pode produzir o estado triplete (*intersystem cross*). A molécula excitada, por sua vez, pode sofrer: homólise, heterólise ou fotoionização, conforme está representado no esquema mostrado na Fig. 3 (BURROWS et al., 2002).

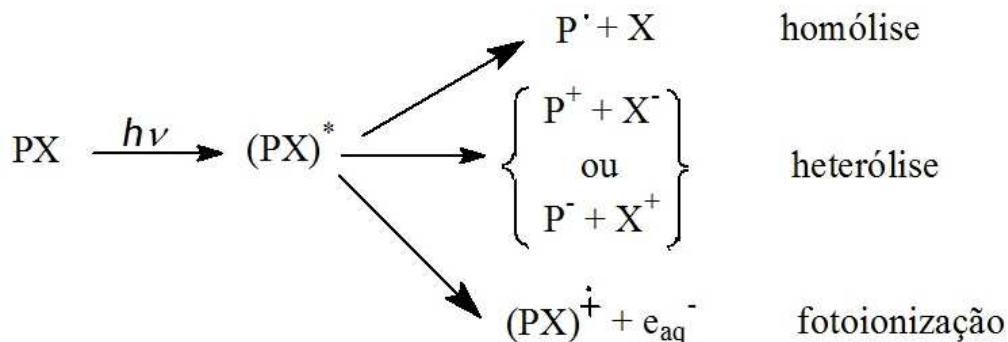
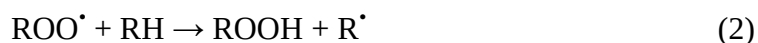


Figura 3 - Esquema das possíveis reações químicas da fotólise direta.

As reações mais comuns são a formação de espécies radicalares e a “decloração” (substituição de Cl por grupos hidroxila) podendo ser aplicadas na degradação de soluções aquosas diluídas de substâncias de pesticidas das classes dos organoclorados, como por exemplo, clorofenóis (BOULE et al., 1984; WONG e CROSBY, 1981; GONZÁLEZ e BRAUN, 1994; KAWAGUCHI, 1993).

Além disso, também podem ocorrer processos secundários convencionais, reações térmicas que permitem converter espécies intermediárias geradas nas etapas fotoquímicas. Tais intermediários incluem espécies como átomos e radicais livres, que apresentam uma reatividade elevada e peculiar, gerando reações em cadeia. Por exemplo, as reações a seguir (ACHTERBERG e VAN DEN BERG, 1994):



De modo geral, a fotólise direta apresenta baixa eficiência, quando comparada com as tecnologias que geram $\text{HO}^{\bullet}$, e na maioria das vezes é usada de forma combinada com sistemas de oxidação avançados, como por exemplo, com O_3 e H_2O_2 (LEGRINI et al., 1993).

Entretanto, alguns autores citam a fotólise direta de compostos orgânicos usando somente radiação UV, como reportado por Liu et al., (2009), que degradaram o fungicida etridiazole (ETZ) em água utilizando radiação UV em 254 nm. Os resultados mostraram que a irradiação UV resultou na degradação do ETZ em três subprodutos orgânicos com uma redução de aproximadamente 90% de cloro (decloração).

Em outro trabalho recente, Martinez et al., (2009) utilizaram um Protótipo em pequena escala (1 dm^3) para efetuar a degradação fotoquímica de resíduos de pesticidas presentes no azeite de oliva. A radiação UV foi uma alternativa eficaz alcançando uma redução de 70-80% dos pesticidas, dependendo do tempo e da temperatura aplicada, sem prejudicar os parâmetros de qualidade do azeite.

1.4.3 – Aspectos gerais dos Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os POA são métodos químicos de tratamento, baseados na oxidação de compostos orgânicos através da geração do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$). Estes radicais, são altamente reativos, têm alto poder oxidante (ver Quadro IV) e são conhecidos como espécies ativas capazes de oxidar vários compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e ânions inorgânicos (GLAZE et al., 1987; BIGDA, 1995).

Quadro IV - Potenciais de oxidação de alguns oxidantes.

Espécie	Potencial de oxidação (V) vs. ERH
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,68
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,57
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1,09
Iodo (I_2)	0,54

Fonte: LEGRINI et al., 1993.

A geração dos radicais $\text{HO}^\bullet$ pode ocorrer através de reações envolvendo oxidantes fortes, como O_3 , H_2O_2 , semicondutores como o TiO_2 , íons metálicos e radiação UV-Vis. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos na

geração dos radicais $\text{HO}^\bullet$ são chamados heterogêneos, enquanto os demais são denominados homogêneos. Os principais sistemas de POA estão apresentados abaixo (TÜNAY, 2003; PERA-TITUS et al., 2004):

1 - Ozônio (O_3);

- ozonização: O_3 ;
- foto-ozonização: O_3/UV ;
- ozonização + catálise: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$;

2 - Peróxido de hidrogênio (H_2O_2);

- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$;
- Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$;
- Foto-Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{UV}$;

3 – Fotocatálise heterogênea.

- $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$;
- TiO_2/UV ;
- $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$;

Dados da literatura (GALVÉZ et al., 2001; SAROJ et al., 2005; BIANCHI et al., 2006; DA SILVA e JARDIM, 2006; VOGELPOHL, 2007; RIVAS et al., 2009) relatam que estes tratamentos podem produzir excelentes resultados podendo, em alguns casos, chegar a uma degradação quase total de contaminantes orgânicos das águas e dos solos.

Entre as diversas vantagens provenientes da aplicação dos POA, podemos citar:

- a destruição do contaminante é realizada dentro do reator;
- a possibilidade de serem combinados com outros métodos como adsorção com carvão ativado, processos biológicos, etc.;
- a eficiência para uma grande faixa de contaminantes;
- a possibilidade de obtenção de formas biodegradáveis a partir de poluentes recalcitrantes ou até mesmo da completa mineralização dos mesmos.

Além disso, observa-se que a maioria destes processos atua como tecnologias limpas, pois não formam subprodutos sólidos além de serem extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas não biodegradáveis (GALVÉZ et al., 2001). Desta forma, mesmo que não resulte na completa mineralização dos compostos tratados, os POA podem resultar na conversão de compostos tóxicos em outros menos prejudiciais e serem utilizados como etapa de um tratamento preliminar, seguida por um processo biológico (MARCO et al., 1997; YU e HU, 2000; TÜNAY, 2003).

Os processos oxidativos baseados na aplicação de O_3 (ozonização) e ozonização fotolítica (O_3/UV), objetos de estudo deste trabalho, serão apresentados com mais detalhes nos próximos itens.

1.5 - Ozônio

1.5.1 – História do Ozônio

A descoberta do gás ozônio ocorreu em 1785 quando Martin Van Marun, físico holandês, observou que o ar próximo a sua máquina eletrostática apresentava um odor irritante e bastante característico. Entretanto, quase 60 anos se passaram para que em 1840, a descoberta do ozônio fosse anunciada oficialmente por Schönbein, na Academia de Munique (SHUB e REZNIK, 1985).

Em 1845, de La Rive e Marignas conseguiram obter ozônio através da passagem de um arco elétrico em oxigênio puro. Alguns anos mais tarde, em 1886, a habilidade do ozônio para desinfecção de água foi descoberta e, em 1891, testes pilotos já eram realizados em Martinkelfelde, na Alemanha. A primeira instalação de ozônio em escala industrial ocorreu somente alguns anos mais tarde, em 1893, em Oudshoorn, na Holanda, objetivando a desinfecção de água na estação de tratamento de água potável desta cidade (DE OLIVEIRA-SOUSA et al., 2000).

Até 1914 o número de estações de tratamento de água utilizando ozônio cresceu significativamente, na Europa já haviam pelo menos 49 instalações. O crescimento do ozônio foi contido na época da primeira guerra mundial, quando pesquisas relacionadas a gases venenosos levaram a descoberta do cloro, um agente desinfetante mais vantajoso do ponto de vista econômico. Mesmo assim, o número de instalações de

ozônio continuou crescendo, principalmente na Europa, e em 1936 já haviam aproximadamente 100 instalações na França e 140 no mundo (EPA, 1999).

A partir de 1975, foi descoberto que compostos organoclorados (subprodutos das reações do cloro com matéria orgânica) são cancerígenos e consequentemente o cloro começou a ter sua aplicação cada vez mais limitada. A principal preocupação quanto aos organoclorados é o potencial de formação dos trihalometanos, produzidos geralmente na fase de pré-oxidação da água bruta com cloro antes do processo físico-químico de tratamento de água. Neste contexto, o ozônio ressurgiu como uma das principais alternativas na substituição do cloro, resultando na retomada do desenvolvimento das aplicações de ozônio e principalmente dos sistemas de geração de ozônio (FRANCO et al., 2008; DOS SANTOS et al., 2011).

Nas últimas décadas ocorreu o desenvolvimento de geradores de ozônio em grande escala seguido da redução dos custos operacionais, acompanhado pelo crescente interesse em utilizar o ozônio no tratamento de efluentes tóxicos ao homem e ao meio ambiente (SANTANA et al., 2009; DA SILVA, 2004; SCHRÖDER, 1996; PROUSEK, 1996; RICE, 1997).

1.5.2 – Propriedades e aplicações do ozônio

A molécula de ozônio consiste de três átomos de oxigênio e apresenta geometria angular. Em condições normais de temperatura e pressão o ozônio é moderadamente solúvel em água (cerca de 13 vezes mais solúvel que o O_2), é um gás instável, possuidor de um odor irritante e característico, detectável no ar em baixas concentrações, da ordem de $0,01 \text{ g dm}^{-3}$. Em soluções aquosas o ozônio se decompõe em oxigênio, sua velocidade de decomposição é favorecida pela presença de impurezas. Em concentrações acima de 20% o ozônio forma misturas explosivas com o oxigênio, tanto na fase líquida, como na gasosa. Em temperaturas inferiores a $-112 \text{ }^\circ\text{C}$, o ozônio condensa-se em um líquido azul que explode facilmente (HILL e RICE, 1982).

De modo similar ao cloro, o ozônio apresenta alta toxicidade ao ser humano e sua aspiração direta pode ser extremamente perigosa. Quando exposto durante cerca de 2 h a uma dosagem de ozônio no ar da ordem de 2 mg dm^{-3} , o ser humano sente secura na boca e na garganta, dores no peito, perda de habilidade mental, dificuldade de coordenação e articulação, tosse e perda de 13% da capacidade vital (DI BERNARDO,

1993). Entretanto, a ingestão de água ozonizada não representa perigo ao ser humano, pois a meia vida do ozônio dissolvido na água é de apenas alguns minutos (SANCHES et al., 2003).

Em meados da década de 70 o ozônio recebeu uma atenção muito especial após a descoberta de que radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), um dos mais poderosos agentes oxidantes conhecido $E^\circ = 2,80 \text{ V (vs. ERH)}$ (GLAZE et al., 1987), são formados em grandes quantidades em ambiente aquoso contendo ozônio na presença de radiação ultravioleta ou peróxido de hidrogênio (TATAPUDI e FENTON, 1994). Atualmente, o O_3 é utilizado em diversas aplicações:

- Efluentes industriais (indústria química, alimentícia, farmacêutica, celulose e papel, têxtil, etc.);
- Redução de cor, odor, Nox;
- Água mineral (enxágue de desinfecção de reatores, tanques e garrafas);
- Processos de lavagens e desinfecção de frutas, verduras, carnes, etc.;
- Tratamento de lixívia e chorume;
- Lavanderias industriais;
- Processos de branqueamento;
- Processos de síntese;
- Limpeza de piscinas;
- Uso odontológico e medicinal, etc.

O ozônio também é um potencial agente de pré-tratamento, pois promove a oxidação da matéria orgânica, transformando diversos compostos recalcitrantes em substâncias que podem ser removidas pelos métodos convencionais (BAIG e LIECHTI, 2001; YU e HU, 1994).

A utilização da ozonização no tratamento de efluentes pode ocorrer sozinha ou associada à radiação UV, H_2O_2 , radicais hidroxila, etc. (ANDREOZZI et al., 1999; RIVAS et al., 2009). Vários trabalhos relatam a utilização de POA baseados em ozônio no tratamento de soluções aquosas contendo pesticidas, com o objetivo de desintoxicar ou transformar estes efluentes em subprodutos biodegradáveis (CHIRON et al., 2000). Entretanto, o tratamento incompleto ou inadequado destes efluentes pode conduzir à descarga dos pesticidas e de seus subprodutos potencialmente tóxicos, tornando necessário que se tenham informações detalhadas das características da ozonização e/ou dos subprodutos dos processos de degradação (KOJIMA et al., 2004).

IKEATA e EL-DIN (2005), realizaram um levantamento bibliográfico detalhado com o objetivo de avaliar os POA na degradação de pesticidas. Os autores relataram que carbamatos, organofosforados, anilinas, organoclorados, etc., são consideravelmente reativos para a ozonização. Entretanto, os melhores resultados foram alcançados em processos combinados, tais como O_3/H_2O_2 e O_3/UV . No caso dos organoclorados, o ozônio molecular é pouco reativo em moléculas contendo muitos átomos de Cl ou insaturações com impedimento estérico (por exemplo, lindano, endrin e clordano). Em geral, a remoção de pesticidas por ozonização está relacionada à solubilidade em água desses compostos e é limitada pela transferência de massa de O_3 para a fase líquida (HISLOP e BOLTON, 1999; HOIGNÉ e BADER, 1983). Diferentes pesticidas naturalmente apresentam distintos mecanismos e velocidades de degradação, sobretudo se o O_3 é empregado na forma molecular ou usado para gerar radicais $HO^\bullet$. Essa última opção pode ser conseguida de várias maneiras: em meio alcalino, com irradiação UV, adição de H_2O_2 , reagente de Fenton, fotocatalise heterogênea (HUGÜL et al., 2000; HULING et al., 2000; IZUMI, 1980).

1.5.3 – Mecanismos para a ozonização

Um dos fatos mais importantes ao estudar a oxidação de matéria orgânica através do ozônio é a elevada influência do pH na cinética e mecanismos da reação. Isto ocorre devido ao fato de que o pH afeta a ação do ozônio na degradação da matéria orgânica, podendo esta reagir através de um caminho direto ou indireto (radical $HO^\bullet$) (MAHMOUD e FREIRE, 2007; BELTRAN-HEREDIA et al., 2001). Estes diferentes caminhos de reação podem gerar diferentes produtos da oxidação e são controlados por diferentes modelos cinéticos (DA SILVA e JARDIM, 2006).

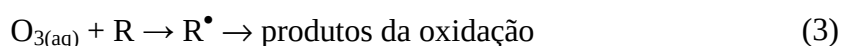
A seguir, temos um resumo dos mecanismos da ozonização direta e indireta:

i) Ozonização direta

Quando a ozonização ocorre em meio ácido ($pH \leq 4$) o caminho principal na degradação da matéria orgânica é a ozonização direta (ozonólise), uma reação seletiva que geralmente resulta na formação de ácidos carboxílicos (AGUSTINA et al., 2005).

Os compostos mais suscetíveis à ozonólise são aqueles que contêm duplas ligações entre carbonos C=C, grupos funcionais específicos (OH, CH₃, OCH₃) e átomos com densidade de carga negativa (N, P, O, S) (ALVARES et al., 2001).

Nas ozonização direta, a decomposição do ozônio, que é iniciada pela ação dos íons HO⁻, é muito menor e a formação dos radicais HO[•] é limitada (STRAEHELIN e HOIGNÉ, 1982). A Eq. 3 representa um esquema geral da ozonização direta de um composto orgânico:



onde, R representa a molécula orgânica.

ii) Ozonização indireta

A ozonização indireta ocorre em elevados valores de pH (≥ 9). Neste caso, as moléculas de ozônio se decompõem em radicais hidroxila, OH[•], que são espécies altamente oxidantes. Esta decomposição ocorre através de um processo complexo que pode ser dividido em três etapas, denominadas: iniciação, propagação e terminação, as quais são mostradas nas reações a seguir (PERA-TITUS et al., 2004; MAHMOUD e FREIRE, 2007):

Iniciação

A reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva a formação do ânion radical superóxido O₂^{•-} e do radical hidroperoxila HO₂[•]:

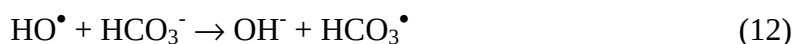


O radical hidroperoxila apresenta um equilíbrio ácido-base:



Propagação**Terminação**

Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o $\text{HO}^{\bullet}$ e formam radicais secundários que não produzem $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^{\bullet}$, atuando como inibidores das reações em cadeia.



Outra possibilidade para reação de terminação é a reação entre dois radicais:



A combinação destas reações mostra que três moléculas de ozônio produzem dois radicais $\text{HO}^{\bullet}$:



Entre as várias espécies radicalares formadas durante a decomposição do O_3 , o radical $\text{OH}^{\bullet}$, desempenha o papel mais importante nos processos de oxidação de compostos orgânicos devido ao seu elevado potencial de oxidação ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$), podendo assim promover uma oxidação mais enérgica (DA SILVA e JARDIM, 2006).

Além disso, as reações com o ozônio molecular tendem a ser seletivas (ataque a centros nucleofílicos), enquanto que com os radicais hidroxila, como na maioria das reações radicalares, não são seletivas. Desta forma, o emprego do ozônio por via indireta é muito mais versátil (AGUSTINA et al., 2005).

1.5.4 - Métodos de geração de ozônio

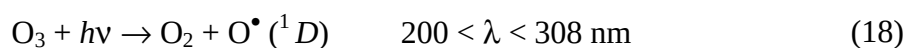
1.5.4.1– Método fotoquímico

Segundo Volman (1963), evidências experimentais apontam para um mecanismo onde uma molécula de oxigênio no seu estado fundamental dissocia-se com a absorção da radiação eletromagnética em dois átomos de oxigênio. Posteriormente, o átomo de oxigênio reage com uma molécula de oxigênio, produzindo a molécula de ozônio. A energia envolvida no processo descrito acima corresponde a um comprimento de onda (λ) de 242 nm. Teoricamente, em $\lambda < 242$ nm a eficiência quântica da formação de O_3 por irradiação de luz é 2, pois cada fóton absorvido produzirá dois radicais de oxigênio, os quais serão utilizados na produção de duas moléculas de ozônio. A reação de formação de ozônio pode ser assim descrita (GROTH e PHYS, 1937):



onde, $h\nu$ é a energia do fóton.

Na prática é muito difícil produzir luz em comprimentos de onda suficientemente curtos para produzir ozônio a partir do oxigênio sem a simultânea produção de comprimentos de onda que promovam a fotólise do ozônio, a eficiência quântica observada é sempre menor que 2. O rendimento real é o valor de equilíbrio entre os respectivos processos de produção e de dissociação do ozônio. A decomposição de O_3 pode ser assim descrita (GROTH e PHYS, 1937):



onde, $O^\bullet(^1D)$ representa o estado eletrônico excitado singlete.

Segundo Duron (1982), a presença de um corpo inerte afeta a produção de ozônio no processo fotoquímico. Esta influência, decorrente de uma colisão de terceira ordem, baseia-se no fato do corpo inerte M atuar removendo o excesso de energia adquirido pela molécula de O_3 imediatamente após a colisão. A eficiência da produção de ozônio no processo fotoquímico varia com a natureza do gás empregado (por

exemplo, CO_2 , N_2 , ar), apresentando valores no intervalo de 0,5 a 1,0%. A tecnologia fotoquímica para a geração de ozônio encontra aplicações em pequenas escalas laboratoriais com o propósito de eliminar odores e efetuar assepsia. O mais interessante desta tecnologia é a facilidade de se obter um controle preciso e reprodutível da produção de ozônio através do controle da potência da lâmpada empregada.

1.5.4.2 – Processo Corona

O processo Corona, desenvolvido por Von Siemens (VON SIEMENS, 1857) é baseado na produção de O_3 a partir da passagem de O_2 gasoso através de um arco elétrico. É a tecnologia mais difundida para a produção de ozônio em pequena, média e grande escala. A Fig. 5 mostra um esquema do princípio de funcionamento dos ozonizadores do tipo corona (CARLINS e CLARK, 1982).

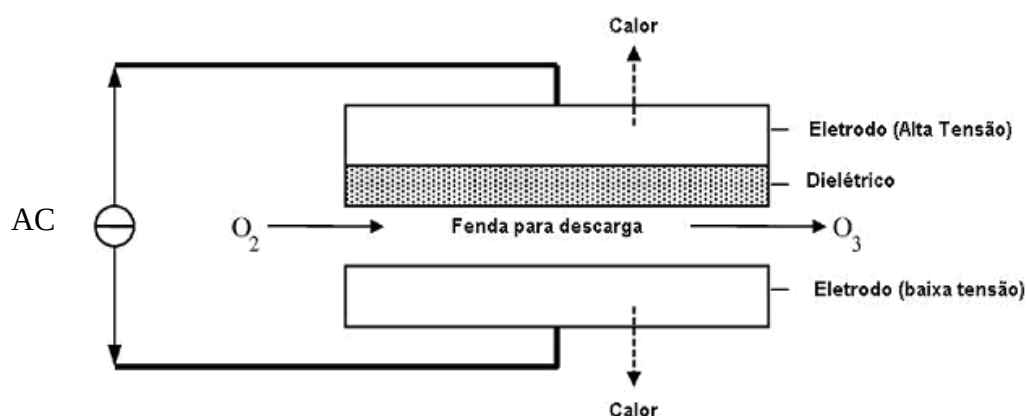


Figura 5 - Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo corona.

Como mostra a Fig. 5, o ozonizador do tipo corona é geometricamente semelhante a um capacitor. Neste tipo de configuração, a aplicação de uma elevada diferença de potencial alternado provoca a passagem de elétrons (arco elétrico) entre os dois pólos (eletrodos) da corona, cuja energia é parcialmente absorvida pelas moléculas de oxigênio, podendo assim resultar na formação do ozônio, sendo que o restante da energia é dissipada na forma de calor (efeito Joule).

A produção de ozônio no processo corona pode ser assim representada (BENSON, 1959):



onde, M representa uma molécula de um gás inerte (por ex. N_2) que serve para remover o excesso de energia adquirido pelo O_3 imediatamente após o encontro bimolecular.

Pelo mecanismo acima, a reação de formação de ozônio inicia-se quando elétrons livres de alta energia (e^{-1}) do arco elétrico colidem com a molécula de oxigênio, dissociando-a. Na etapa seguinte, o ozônio é formado a partir de uma colisão de terceira ordem, na qual a espécie inerte M absorve o excesso de energia adquirido no choque, estabilizando assim a molécula de ozônio recém-formada. Estudos comprovaram a importância da espécie inerte M na formação do ozônio. Verificou-se um aumento de 5% na eficiência da produção de ozônio com a adição de 5 a 8% (v/v) de nitrogênio ao oxigênio puro (POPOVICH et al., 1971; ROSEN, 1972).

Paralelamente ao processo de produção de ozônio, ocorre a reação de decomposição do O_3 , a qual é representada pelas seguintes etapas (BENSON, 1959):



As etapas elementares descritas acima mostram claramente que a eficiência da reação de formação de ozônio é resultante da competição entre os processos de formação e de decomposição ocorrido dentro da corona. Os parâmetros controladores da eficiência de formação do ozônio são: (i) temperatura do gás de entrada; (ii) conteúdo de oxigênio (ar ou oxigênio puro); (iii) presença de contaminantes na fase gasosa; (iv) potência elétrica da corona e (v) o fluxo do gás de alimentação (CARLINS e CLARK, 1982; DA SILVA et al., 2003).

O processo corona é intrinsecamente pouco eficiente para a produção de O_3 , fazendo com que a maioria dos equipamentos disponíveis comercialmente apresente valores de eficiência inferiores a 10% (CARLINS e CLARK, 1982). No entanto, em virtude da durabilidade, custo e do consumo de energia elétrica relativamente baixa

($\leq 14 \text{ Wh g}^{-1}$), esta tecnologia é bastante difundida e empregada em diferentes aplicações (DA SILVA et al., 2003).

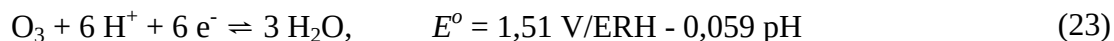
1.5.4.3 – Método eletroquímico

Conforme pode ser verificado mais adiante nos itens 1.5.4.1 e 1.5.4.2, o emprego das tecnologias fotoquímica e corona de produção de ozônio não permitem a obtenção de uma concentração elevada de ozônio na fase gasosa. Tal fato indica uma limitação ao uso do ozônio em processos oxidativos que apresentam cinética lenta, como é o caso da decomposição de certos tipos de agrotóxicos e corantes presentes em efluentes urbanos e industriais (TATAPUDI e FENTON, 1994). A baixa eficiência demonstrada pelos métodos corona e fotoquímico se deve ao fato das fontes de energia empregadas para promover a dissociação da molécula de oxigênio (radiação UV e arco elétrico) também acarretarem a degradação da molécula de O_3 recém formada, já que a reação ocorre em fase homogênea. A produção eletroquímica de ozônio (PEO), ao contrário, possibilita a geração de radicais $\text{O}^\bullet$ (precursores da molécula de O_3) em uma interface sólido/líquido. Sendo assim, uma vez formadas as moléculas de O_3 na interface, estas podem inicialmente se deslocar para o seio da fase líquida, evitando que a fonte de energia responsável pela sua formação propicie a sua decomposição em moléculas de O_2 .

No processo eletroquímico, a molécula de água é oxidada no ânodo, podendo resultar em elevadas concentrações de radicais oxigenados, os quais são precursores tanto da molécula de O_2 , quanto da molécula de O_3 . Inúmeros trabalhos (FOLLER e TOBIAS, 1982; KÖTZ e STUCKI, 1987; FOLLER e KELSALL, 1993; BABAK et al., 1994; CHERNIK et al., 1997; DA SILVA et al., 2003; SANTANA et al., 2004; SANTANA et al., 2009) sobre a reação de formação de ozônio, RFO, em diferentes materiais eletródicos e eletrólitos de suporte, têm sido apresentados na literatura com eficiência de corrente para a RFO, Φ_{RFO} , entre 3 e 50%. O fato da tecnologia eletroquímica permitir a obtenção de elevadas concentrações de ozônio na fase gasosa aumenta, de forma considerável, as possibilidades de aplicação do ozônio em diversos processos oxidativos. Isso tem resultado num grande interesse por parte da comunidade científica nos últimos anos no sentido de buscar um aprimoramento desta tecnologia (SANTANA et al., 2004; DA SILVA et al., 2003; FOLLER e KELSALL, 1993).

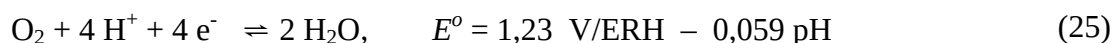
1.5.5 - Produção eletroquímica de ozônio: aspectos teóricos

As semi-reações seguintes representam o processo redox do ozônio (FOLLER e TOBIAS, 1982):



Contudo, do ponto de vista experimental, somente a reação 24 tem sido considerada (FOLLER e TOBIAS, 1982; SANTANA et al., 2004).

A RDO é o processo termodinamicamente mais favorável em meio aquoso e ocorre simultaneamente à RFO, de acordo com a reação:



Vários mecanismos foram propostos para a RFO em eletrodos inertes (por exemplo, β -PbO₂) (WABNER e GRAMBOW, 1985; BABAK et al., 1994; CHERNIK et al., 1997). De acordo com o mecanismo proposto por Da Silva (2003), o favorecimento cinético da RDO frente à RFO pode ser compreendido em termos de uma baixa concentração superficial do intermediário O[•] associada a uma baixa cobertura por bolhas de O₂. Uma melhor compreensão das conclusões relatadas por esses autores pode ser obtida analisando-se o mecanismo para as etapas da RDO/RFO em eletrodos inertes (DA SILVA et al., 2003):

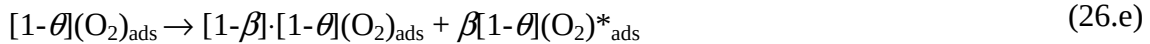
Mecanismo para as etapas da RDO/RFO em eletrodos inertes: (26)

Etapas eletroquímicas: Controle cinético⁵ b/mV ($\alpha = 0,5$; $T = 25^\circ\text{C}$)



⁵ b = coeficiente de Tafel; “ θ ” e “ β ” são as coberturas parciais descrevendo a competição entre os processos da RDO e da RFO enquanto que “*” representa a cobertura superficial responsável pela formação do O₃.

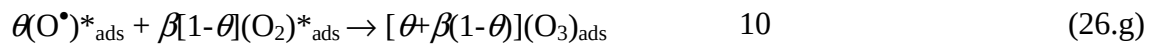
Etapas químicas: Controle da eficiência



Evolução do oxigênio:



Formação do ozônio:



O mecanismo descrito acima mostra que o desfavorecimento cinético da RFO frente à RDO é proveniente do fato da formação do O_2 ser uma etapa anterior e necessária à formação do O_3 , demonstrando assim que a fração do oxigênio produzido, que permanece adsorvido na superfície do eletrodo (ver Eq. 26.c), torna-se um dos intermediários da RFO. Em decorrência disso, a eficiência da corrente para a RFO é função da concentração superficial das espécies oxigenadas adsorvidas no eletrodo ($O_{2(ads)}$ e $O^{\bullet}_{(ads)}$) (DA SILVA et al., 2003).

Há três necessidades básicas associadas à RFO: (i) o material eletródico deve ter boa condutividade e um elevado sobrepotencial para o processo da RDO; (ii) o eletrólito deve ser inerte, ou seja, os ânions e cátions do eletrólito não devem apresentar processos eletródicos que compitam com a RDO/RFO e com a reação de desprendimento de hidrogênio, RDH, respectivamente; (iii) para minimizar/evitar o desgaste do eletrodo, o material eletródico deve estar em seu estado de oxidação mais elevado ou deve apresentar uma cinética de corrosão eletroquímica extremamente lenta (DA SILVA et al., 2003).

As considerações acima limitam, consideravelmente, a escolha do material eletródico para o ânodo e do eletrólito a serem empregados na RFO. Dados da literatura (FOLLER e TOBIAS, 1982; TATAPUDI e FENTON, 1994; DA SILVA et al., 2003), demonstram que a maioria das investigações da RFO emprega como material eletródico a platina, o carbono vítreo, diamante dopado com boro, dióxido de chumbo ou uma

mistura de dióxido de chumbo com Ebonex^{®6}, e como eletrólito, soluções aquosas dos ácidos sulfúrico, perclórico e fosfórico (DA SILVA et al., 2003). Trabalhos mais recentes continuam a empregar o dióxido de chumbo como ânodo (FREITAS, 2008; SANTANA et al., 2009).

1.5.6 – Reatores eletroquímicos de ozônio

Ozônio pode ser gerado eletroquimicamente usando um eletrólito polimérico sólido (EPS) ao invés de eletrólitos aquosos. Um fluxo de água fica em contato direto com a face interna do ânodo poroso, o qual está separado do cátodo por um polímero sólido: a membrana trocadora de prótons (STUCKI et al., 1985; STUCKI et al., 1987; TATAPUDI e PALLAV, 1993). Estas membranas são polímeros de ácido sulfônico perfluorado que operam como separador de gases do eletrólito sólido devido à sua alta eficiência de transporte de prótons. Esse sistema, conhecido e comercializado como processo Membrel[®] (sistema eletrolítico de produção de ozônio Membrel), tem a vantagem da dissolução de altas concentrações de O₃ diretamente na água, eliminando os problemas de contato deste gás com o fluxo de água (FOLLER e KELSALL, 1993). A Fig. 6 exemplifica um gerador deste tipo:

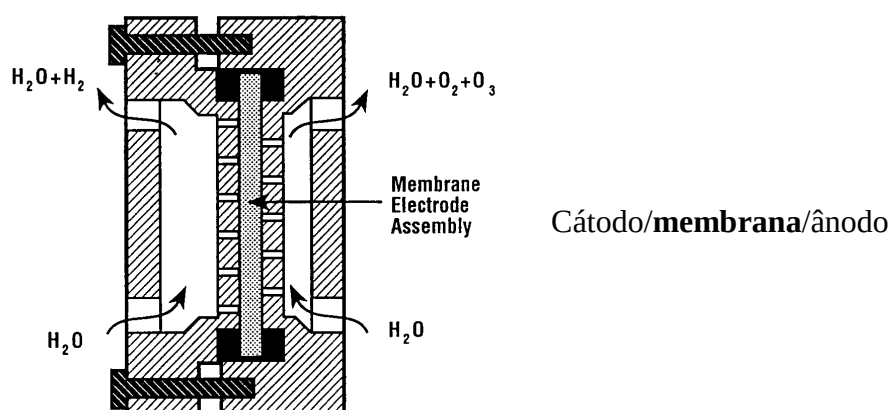


Figura 6 - Corte esquemático de reator de EPS (PbO₂/Nafion[®]) extraído de Stucki et al., (1985).

⁶ Ebonex[®] é uma cerâmica condutora composta de subóxido de titânio (Ti₄O₇) que combina a alta resistência à corrosão, característica das cerâmicas, e a condutividade elétrica dos metais (Hayfield, 2002).

No tipo de ozonizador mostrado na Fig. 6, altas concentrações de ozônio dissolvido (20 mg dm^{-3}) podem ser obtidas, sendo a principal desvantagem a dependência da eficiência de corrente para a RFO com as condições de preparo do eletrodo.

A utilização do EPS aumenta sobremaneira a estabilidade do ânodo, com reatores operando por mais de 3 anos a $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ (STUCKI et al., 1987). Isso é possível graças à ausência de convecção do eletrólito, diminuindo o desgaste do filme de $\beta\text{-PbO}_2$, e ao EPS, que evita o acúmulo de prótons na superfície do eletrodo, impedindo assim sua dissolução (STUCKI et al., 1985). Este sistema apresenta um consumo energético relativamente elevado quando a RDH é empregada como processo catódico e menor consumo ao se usar cátodos difusores de gás para a redução de oxigênio.

O ozônio também pode ser produzido a partir de um sistema ozonizador operando à base de eletrólitos aquosos contendo flúor-compostos, como por exemplo, NaF , HBF_4 , KPF_6 (FOLLER e KELSALL, 1993). O ânodo é estável em densidades de corrente de até 400 mA cm^{-2} , obtendo-se uma concentração de ozônio na fase gasosa ($\text{O}_2 + \text{O}_3$) de até 35% quando o HBF_4 (48% m/m) é empregado.

A principal vantagem do EPS é a menor quantidade de energia elétrica quando comparado a reatores que fazem uso de eletrólitos aquosos. Tem-se também a possibilidade de operar em temperaturas maiores do que as praticadas em sistemas eletrolíticos aquosos (STUCKI et al., 1985; STUCKI et al., 1987; TATAPUDI e PALLAV, 1993). De fato, os resultados presentes na literatura indicam maiores rendimentos para a RFO em $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Por essas qualidades, empresas como a Permelec (Japão), Air Liquide (França), OxyTech (Inglaterra) e Lynntech (EUA) utilizam a tecnologia EPS nos seus reatores eletroquímicos de geração de ozônio (STUCKI et al., 1985; STUCKI et al., 1987; TATAPUDI e PALLAV, 1993).

1.6 – Sistemas combinados O_3/UV

A principal função do mecanismo dos POA é a geração de radicais livres altamente reativos. Consequentemente, espera-se que a combinação de dois ou mais POA aumente a geração de radical livre, o que pode resultar em um aumento nas taxas de oxidação. Assim, o uso combinado de ozônio e radiação UV é uma rota atrativa para aumentar a eficiência na geração de radical hidroxila, os quais podem

oxidar completamente a matéria orgânica presente no sistema aquoso (AGUSTINA et al., 2005).

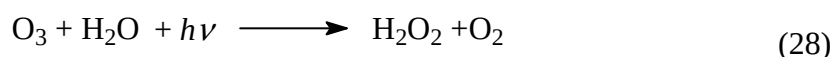
A ação conjunta do ozônio com radiação UV provoca a ação simultânea de três diferentes processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta (ozonólise) e a oxidação por radical hidroxila, que geram reações rápidas e não seletivas (BELTRÁN et al., 1994).

O ozônio absorve na faixa de comprimento de onda em 254 nm, assim, quando irradiado com luz UV ocorre a fotólise do ozônio que conduz à produção de peróxido de hidrogênio. Em seguida, o íon peróxido (HO_2^-) pode reagir com ozônio para produzir O_3^- e $\text{HO}^\bullet$. A sequência de reações envolvidas na fotodecomposição do ozônio é mostrada abaixo (LEGRINI et al., 1993):

- i) o O_3 pode gerar átomos de oxigênio singlete que, por sua vez, reagem com a água formando radicais hidroxila:



- ii) ou o O_3 pode reagir diretamente com a água para produzir peróxido de hidrogênio:



A água oxigenada formada pode decompor e gerar radicais hidroxila:



A presença de H_2O_2 em solução também possui a vantagem de acelerar a decomposição do O_3 em radicais hidroxila (STRAEHELIN e HOIGNÉ, 1982):



Observe, portanto, que este processo forma quantidades apreciáveis de espécies radicalares que, quando utilizadas na oxidação de compostos orgânicos, iniciam uma

Entretanto, há alguns pesquisadores que apresentam resultados divergentes, nos quais a ozonização sozinha se mostra mais efetiva (VON GUNTEN, 2003).

1.7 – Métodos de degradação do Endosulfan

Não existe a ocorrência natural do Endosulfan no meio ambiente. A contaminação ambiental ocorre durante o processo de fabricação, transporte, distribuição, aplicação, depósito inadequado de embalagens e resíduos. O Endosulfan adere às partículas argilosas e é facilmente detectado em solos contaminados, onde permanece por vários anos, dependendo de fatores que afetem a sua degradação (NAQVI e VAISHNAVI, 1993).

A degradação natural do Endosulfan no solo e na água depende de vários fatores, como por exemplo, fotodecomposição, pH, microorganismos, presença de fertilizantes, tipo de cultura, condições climáticas, como temperatura atmosférica, chuvas, etc. (GOEBEL et al., 1982; EL BEIT et al., 1981). Assim, o estudo de investigação de técnicas alternativas e ecologicamente corretas de degradação do Endosulfan e seus derivados torna-se muito importante (GUPTA e GUPTA, 1979).

O Endosulfan pode ser degradado através de processos bióticos e abióticos (HUSSAIN, 2008; KUMAR e PHILIP, 2006a). Quanto ao processo químico, o Endosulfan pode ser degradado pelo ataque ao grupo sulfito por oxidação formando o sulfato de Endosulfan, que é tão ou mais tóxico que o composto parental, sendo o principal resíduo depois da aplicação do produto. O Endosulfan também pode ser hidrolisado formando o Endosulfan diol que é menos tóxico (GOEBEL et al., 1982). A hidrólise é o principal caminho para a degradação do Endosulfan no solo e em ambientes aquáticos, sendo uma reação dependente do pH e da temperatura. Os dois isômeros do Endosulfan (α e β) são susceptíveis a hidrólise alcalina (BARR e AUST, 1987; KULLMAN e MATSUMURA, 1996).

Há, contudo, reduzida bibliografia de degradação de organoclorados com ozônio, especialmente Endosulfan. Neste caso, Yasgan et al., (2003) observaram velocidades de degradação semelhantes para α e β -Endosulfan com ozônio, alcançando uma redução de até 97% após 60 min de reação com O_3 a uma taxa de 960 mg h^{-1} . Os autores concluem também que a degradação aumenta com maiores concentrações de O_3 dissolvido no meio reacional e com a diminuição do pH.

Singh et al., (1991) realizaram um estudo da hidrólise e da degradação fotolítica do Endosulfan e Dieldrin dissolvidos em hexano, sob condições que simulam os ecossistemas tropicais. O estudo mostrou que a reação de hidrólise e a degradação fotolítica do Endosulfan seguem um modelo de primeira ordem e os valores de $t_{1/2}$ em solução aquosa são de 48 e 33 h para o α e β -Endosulfan, respectivamente. Recentemente, Barcelo-Quintal et al., (2008), também investigaram a degradação fotolítica do Endosulfan em meio aquoso e observaram a formação do Endosulfan diol e Endosulfan éter.

A degradação biológica utilizando microrganismos, principalmente bactérias e fungos, em meio aquoso e no solo, é amplamente estudada no caso do Endosulfan (MARTENS, 1976; MILES e MOY, 1979; SHETTY et al., 2000; SETHUNATHAN et al., 2004; AWASTHI et al., 2000; VERMA et al., 2006; HUSSAIN et al., 2007; BHALERAO e PURANIK, 2007; GUERIN, 1999; KWON et al., 2005; LEE et al., 2003). Martens (1976) estudou extensivamente a degradação do Endosulfan em 28 espécies de fungos do solo e 50 espécies de bactérias *in vitro* por 10 dias. A maioria das espécies de fungos formou o sulfato de Endosulfan como principal subproduto, enquanto as bactérias originaram, preferencialmente, o Endosulfan diol.

Miles e Moy (1979) incubaram, separadamente, α e β -Endosulfan, sulfato de ES, ES diol, ES éter, ES α -hidroxiéter e ES lactona numa cultura mista de microorganismos obtidos de solo arenoso, durante 20 semanas. O $t_{1/2}$ dos isômeros α e β -Endosulfan foi de 1,1 e 2,2 semanas, respectivamente. Observou-se que o aumento do pH da mistura reacional resulta numa maior produção do derivado Endosulfan diol. Este fato foi atribuído a hidrólise do Endosulfan, que é altamente favorecida em meio alcalino. Este resultado também foi observado, posteriormente, por Awasthi et al., (2000) que investigaram a degradação do Endosulfan em diferentes valores de pH utilizando bactérias isoladas da espécie *Bacillus sp.*

Li et al., (2009) isolaram a bactéria *Achromobacter xylosoxidans* CS5, capaz de utilizar o Endosulfan como fonte de carbono, enxofre e energia. As análises realizadas demonstraram que CS5 pode degradar em torno de 24,8 mg dm⁻³ de α -Endosulfan e 10,5 mg dm⁻³ de β -Endosulfan após um período de 8 dias em meio aquoso, formando o Endosulfan diol e o Endosulfan éter.

O fungo denominado *Aspergillus sydoni* degradou 95% de α -Endosulfan e 97% de β -Endosulfan após 18 dias de incubação, formando como produto principal o

sulfato de Endosulfan e pequenas quantidades de Endosulfan éter e Endosulfan lactona (GOSWAMI et al., 2009).

As bactérias *Bordetella* sp. B9 foram utilizadas para a degradação do Endosulfan, onde foi alcançada uma taxa de 80% de degradação do α -Endosulfan e 86% do β -Endosulfan em 18 dias, tendo como principais resíduos o Endosulfan éter e Endosulfan lactona (GOSWAMI e SINGH, 2009).

Shetty et al., (2000) estudaram a degradação do Endosulfan com o fungo denominado *Mucor thermo-hyalospora* MTCC 1384 em meio deficiente de carbono, numa concentração de 5 mg dm⁻³ de Endosulfan por 20 dias. O fungo utilizado degradou 80% do Endosulfan inicial, formando, preferencialmente o Endosulfan diol e uma quantidade insignificante de Sulfato de Endosulfan.

Sutherland et al., (2000) utilizaram o enxofre presente nas moléculas do Endosulfan como fonte de energia para uma cultura mista de bactérias em pH 6,6. Os resultados obtidos mostraram que ocorreram simultaneamente a oxidação e hidrólise do inseticida. A reação de oxidação produziu o Sulfato de Endosulfan. A hidrólise envolveu um intermediário identificado como Endosulfan monoaldeído que é oxidado a Endosulfan hidroxiéter e, posteriormente, metabolizado a produtos polares.

Verma et al., (2006) utilizaram o Endosulfan como fonte de carbono para as bactérias *Rhodococcus* MTCC 6716 isoladas do intestino de minhocas. Houve uma redução de 92,58% do inseticida após 15 dias, com a vantagem do principal produto de degradação ter sido o ES diol que é menos tóxico do que composto parental e o sulfato de ES formado na maioria dos casos.

Sethunathan et al., (2004), investigaram a degradação do α -Endosulfan no solo utilizando de duas espécies de algas denominadas *Chlorococcum* sp. e *Scenedesmus* sp. Os resultados obtidos pelos autores mostraram uma redução de 95 a 99% do α -ES após um período de 30 dias, originando o Sulfato de Endosulfan como principal produto da degradação e Endosulfan éter em menores quantidades.

Segundo Roberts e Hutson, (1999) o Endosulfan foi degradado em meio de culturas mistas de organismos de solos agriculturáveis sob condições aeróbicas, sendo identificados o diol, o éter, a lactona e o éter hidróxi. Ambos isômeros, α e β -ES, incubados com *Aspergillus Níger* originaram o diol. No caso do microorganismo da família *Pseudomonadae* também originou o diol, como o maior derivado.

O Endosulfan também foi utilizado como fonte de carbono por três diferentes culturas de bactérias mistas, onde foi alcançada uma remoção máxima de 72% e 87% do α e β -ES, respectivamente, após 20 dias. A remoção máxima obtida em um solo, simulando um ambiente real foi de 91% para o α -Endosulfan e 67% do β -ES, após 30 dias (KUMAR et al., 2008).

Uma análise dos dados da literatura mostra que os métodos biológicos são os caminhos mais estudados para a degradação do Endosulfan. Entretanto, estes processos apresentam algumas desvantagens em relação à degradação com ozônio, dentre as quais pode-se citar a necessidade de longos períodos de degradação, em torno de 10 a 20 dias, enquanto a ozonização demonstrou ser eficiente em um período de 60 min (YASGAN et al., 2003). Outra desvantagem é que, na maioria dos casos, o principal produto obtido é o derivado tóxico sulfato de Endosulfan, enquanto a degradação fotolítica resultou em substâncias menos tóxicas tais como ES diol, ES éter e ES lactona depois da exposição de filmes de ES a radiação UV (ARCHER et al., 1972; BARCELO-QUINTAL et al., 2008). Desta maneira, pode-se salientar que a ozonização e degradação fotolítica deste inseticida é uma alternativa promissora no tratamento desta classe de resíduos.

Vale destacar que estudos recentes (BARCELO-QUINTAL et al., 2008; YASGAN et al., 2003) avaliaram somente as taxas de degradação de padrões do Endosulfan, não utilizando, em nenhum dos casos, o produto comercial que contém o ES como princípio ativo. Além disso, estes autores não relataram investigações de toxicidade e mineralização.

2 – OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é fazer um estudo comparativo da degradação do inseticida Endosulfan através das técnicas fotólise direta, ozonização, ozonização fotolítica (O_3/UV). Nos experimentos envolvendo ozônio, o mesmo será gerado num reator eletroquímico, especialmente projetado para este fim. O estudo também irá avaliar a influência do pH e, para isso, todos os experimentos serão realizados em meio ácido (pH 5) e alcalino (pH 12). A degradação do Endosulfan será monitorada através das seguintes técnicas analíticas: espectrofotometria, cromatografia gasosa (CG), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e testes de toxicidade.

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – Reator eletroquímico de ozônio

O ozônio utilizado nos estudos de degradação do Endosulfan foi gerado pelo reator eletroquímico denominado Protótipo nº1, desenvolvido por Da Silva (2004). A Fig. 8 mostra o reator eletroquímico, Protótipo nº1, que foi utilizado para geração de ozônio neste trabalho.

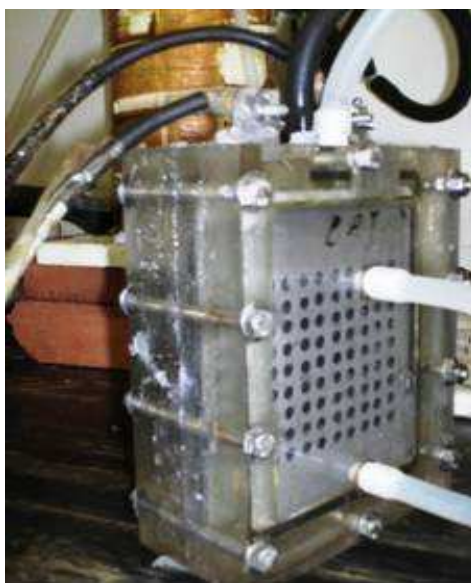


Figura 8 - Reator eletroquímico gerador de O₃, Protótipo nº1.

O reator possui uma dimensão de 19x15x10 cm e foi construído em acrílico, utilizando como eletrólito polimérico sólido (EPS) a membrana Nafion[®] 117⁷. O Protótipo nº1 foi projetado de modo que os compartimentos anódico e catódico sejam simétricos, com o conjunto ânodo/EPS/cátodo montado sob pressão contra a carcaça de acrílico. Este procedimento visa reduzir ao máximo a queda ôhmica localizada entre os eletrodos, minimizando assim a perda de energia elétrica. A membrana Nafion[®] foi previamente condicionada, deixando-a, inicialmente por 30 min, em solução de HNO₃ 5,6 mol dm⁻³ em ebulição, seguido de imersão em água deionizada em ebulição por 2 h.

O ozonizador opera em valores de corrente de até 80 A, e dependendo da temperatura, do eletrólito e da corrente aplicada, pode produzir até 4 g de ozônio por hora a uma potência específica de 60 Wh g⁻¹ (DA SILVA, 2004).

⁷ Nafion[®] 117 são membranas permeáveis aos prótons, que possuem alta estabilidade química e mecânica, são amplamente usadas como separadores sólidos.

3.1.1 – Eletrodos utilizados no reator eletroquímico gerador de O₃

O suporte metálico do ânodo é constituído por titânio, Ti, enquanto que o do cátodo é aço inoxidável 316⁸, ambos com a mesma dimensão (11,0 x 15,0 x 0,15 cm) e o mesmo número de perfurações (81, com $\varnothing = 6$ mm). Os suportes foram perfurados para permitir uma distribuição do campo elétrico superficial entre os eletrodos e o fluxo de prótons através do EPS no sentido ânodo – cátodo. A área ativa dos eletrodos, incluindo a área da seção transversal oriunda da perfuração, é de 207 cm² e pode ser vista na Fig. 9.

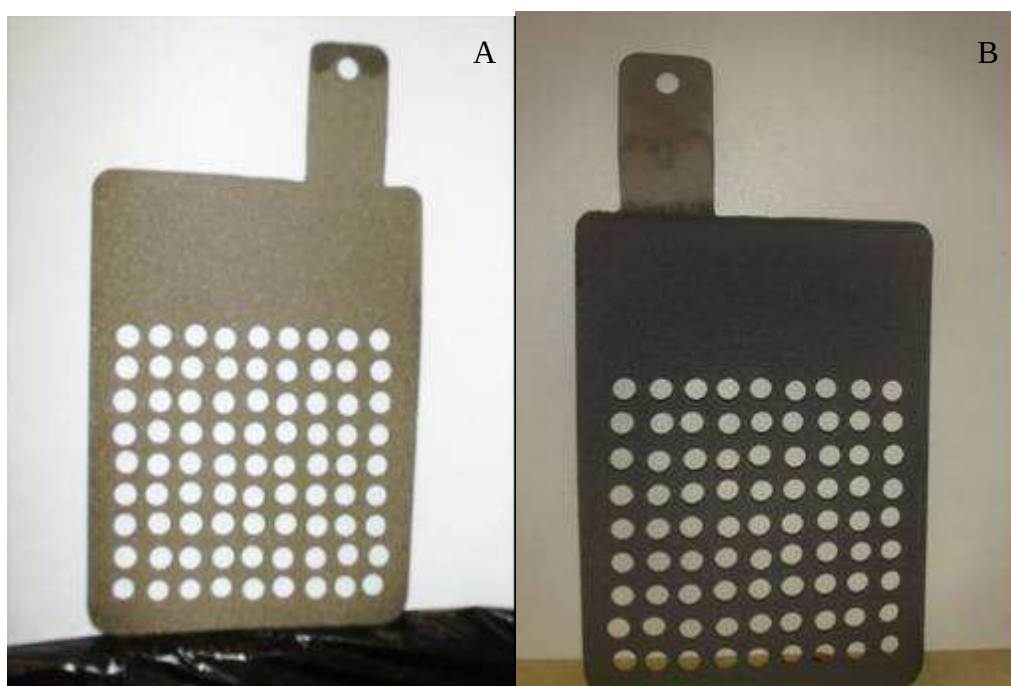


Figura 9 - Suporte de titânio perfurado empregado no reator Protótipo nº 1, (A) sem β -PbO₂; (B) após deposição de β -PbO₂.

O ânodo de Ti foi jateado com microesferas de aço, lavado com isopropanol, atacado com ácido oxálico (5% m/m) em ebulição por 30 min. Após esta etapa, efetuou-se a eletrodeposição de β -PbO₂ nas duas faces do suporte de Ti a partir de uma solução ácida de Pb(NO₃)₂ (VETEC) nas condições: [Pb²⁺] = 0,2 mol dm⁻³;

⁸ Aço inoxidável 316 – Composto de no máximo de 0,085% de C, 2% de Mn, 1% de Si, 0,045% de P, 0,03% de S, 16% de Cr e 10% de Ni e o restante de Fe. Utilizado em peças que exigem alta resistência à corrosão localizada; equipamentos de indústrias químicas, farmacêutica, têxtil, petróleo, papel, celulose, borracha, nylon e tintas; peças e componentes diversos usados na construção naval; equipamentos criogênicos; equipamentos para processamento de filme fotográfico; cubas de fermentação; instrumentos cirúrgicos.

$[\text{HNO}_3] = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$; $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$. O cátodo de aço inoxidável 316 não foi submetido a nenhum pré-tratamento para seu emprego no reator. Uma das grandes diferenças e vantagens deste trabalho em relação a da referência (DA SILVA, 2004) foi a eliminação da etapa de platinização, que antecedeu a deposição de $\beta\text{-PbO}_2$.

A configuração do reator eletroquímico gerador de ozônio Protótipo nº 1 é mostrada em detalhes na Fig. 10.

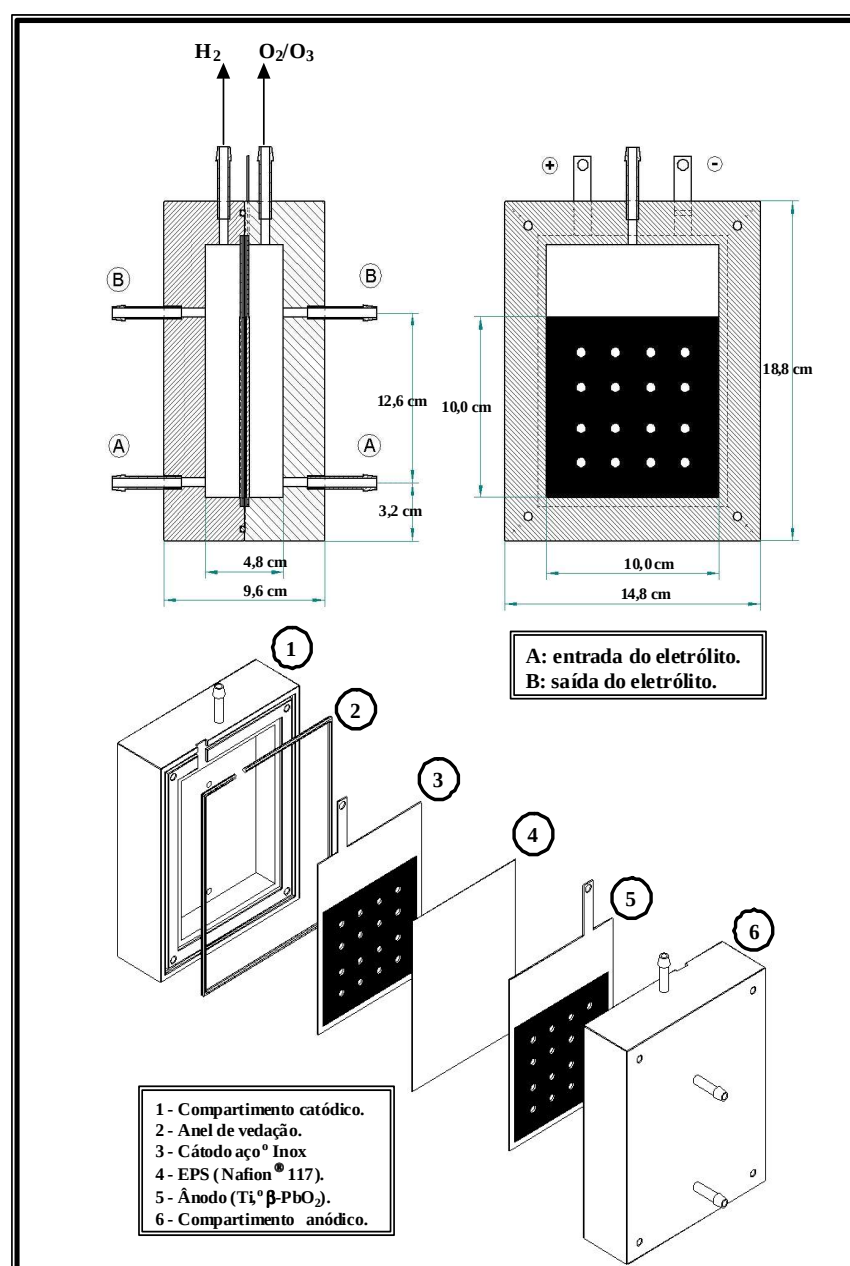


Figura 10 - Configuração final do reator eletroquímico gerador de O_3 , Protótipo nº 1.
Fonte: DA SILVA, 2004.

3.1.2 – Equipamentos utilizados na operação do reator eletroquímico de O₃

Fonte de corrente contínua: O controle galvanostático da corrente aplicada ao Protótipo nº1 foi efetuado com o auxílio de uma fonte de corrente contínua (80 A/12 V) especialmente projetada para este fim. Os valores da corrente aplicada ao reator foram medidos com o auxílio de um amperímetro digital da Fluke, modelo 337, enquanto que o potencial do reator foi medido empregando-se um multímetro digital da Tektronix, modelo DMM 137.

Fluxômetro: A medida do fluxo volumétrico dos gases (O₂ + O₃), Q, transportados do frasco separador de gases até o espectrofotômetro por arraste com N₂ ultra-puro (>99,99% - White Martins) foi efetuada com o auxílio de um fluxômetro da Brooks previamente calibrado.

Bomba: Empregou-se uma bomba centrífuga magnética, própria para fluidos corrosivos, da Machi Bombas, modelo 5CMD.

Sistema de refrigeração: O controle da temperatura do eletrólito foi efetuado através do uso de um sistema de refrigeração de alta precisão ($\pm 0,1$ °C) da Frigomix®-Thermomix BM, da B. Braun Biotech International. O líquido refrigerante utilizado foi uma mistura água-etanol 1:2 (v/v). A Fig. 11 mostra uma foto do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica do ozônio.

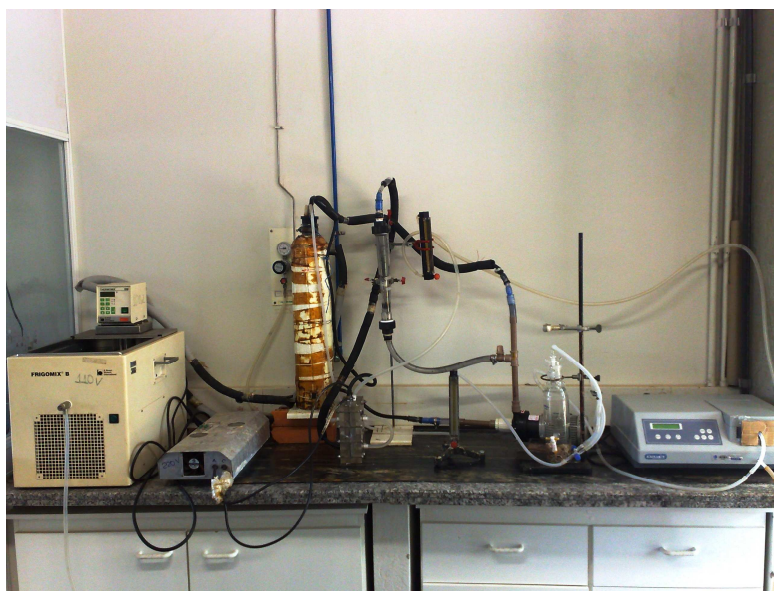


Figura 11 - Fotografia do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica de O₃. Da esquerda para direita: sistema de refrigeração (banho ultratermostatizado), fonte de corrente contínua, frasco reservatório e separador de gases, reator eletroquímico, fluxômetro, bomba centrífuga, frasco reator e espectrofotômetro.

3.1.3 – Determinação de ozônio em fase gasosa

A determinação em fluxo da concentração do ozônio produzido foi efetuada através de medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta (UV), em comprimento de onda (λ) de 254 nm e considerando-se um valor para o coeficiente de absorvidade molar (ε) de $3\,024\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{ dm}^3$ (LEITZKE, 1977). A leitura da absorbância foi feita com o auxílio de um espectrofotômetro da Biospectro, modelo SP 220, utilizando-se uma cubeta de fluxo especialmente projetada para este fim ($l = 0,63\text{ cm}$) (DA SILVA, 2004). O branco utilizado para definir a linha de base nas medidas espectrofotométricas foi o gás nitrogênio ultrapuro (pureza $> 99,99\%$ - White Martins), em condições estacionárias de vazão idêntica à da medida da absorbância do O_3 . Assim, a precisão das medidas está diretamente ligada à precisão da medida de vazão do N_2 ultrapuro usado como gás de arraste. Desta forma, empregou-se um fluxômetro, marca Brooks, de alta precisão, previamente calibrado para o gás de arraste utilizado.

A eficiência de corrente para a RFO, ou seja, a parcela da corrente total utilizada na RFO é um parâmetro adimensional indicativo da quantidade de ozônio gerado numa eletrólise. Ela pode ser determinada em condições estacionárias do fluxo volumétrico da mistura gasosa $\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{N}_2$ relacionando-se a absorbância do ozônio em 254 nm com a corrente total aplicada à cela ($j_T = j_{RDO} + j_{RFO}$) (SANTANA, 2004). Desta forma, a mistura gasosa O_2/O_3 gerada (DA SILVA et al., 2003), no compartimento anódico do reator foi transportada por bombeamento juntamente com o eletrólito até o frasco reservatório onde o gás (O_2/O_3) foi separado do líquido espontaneamente, por diferença de pressão. Então, a mistura gasosa é transportada por arraste com N_2 ultrapuro até o espectrofotômetro. Para a quantificação de O_3 na fase gasosa, calculou-se a corrente responsável pela reação de formação de ozônio, j_{RFO} , utilizando-se a Eq. 31:

$$j_{RFO} = \frac{A_b \cdot \bar{V} \cdot z \cdot F}{\varepsilon \cdot l} \quad (31)$$

onde: $\bar{V}$ é o fluxo volumétrico dos gases ($\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{N}_2$), A_b é a absorbância do O_3 em 254 nm, z é o número de elétrons ($z = 6$), F é a constante de Faraday ($96\,485\text{ C mol}^{-1}$), ε é a absorvidade molar do O_3 ($3\,024\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{ dm}^3$) e l é o caminho ótico da cubeta empregada no espectrofotômetro ($0,63\text{ cm}$).

3.1.4 - Eletrólito utilizado na geração de ozônio

Empregou-se como eletrólito uma solução de H_2SO_4 com concentração $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ na presença do flúor-composto KPF_6 , na concentração de $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$. A adição de KPF_6 aumenta a eficiência da produção de ozônio (DA SILVA, 2004).

3.2 - Reator fotoquímico

O reator utilizado nos estudos de degradação fotolítica do inseticida Endosulfan é composto por um tubo cilíndrico de PVC (marca Tigre), com 23 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento, denominado reator UV. Este sistema foi disposto na posição vertical e ligado a um reator auxiliar de vidro, ambos com capacidade de $1,0 \text{ dm}^3$.

Utilizou-se como fonte de radiação UV, uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão da marca Osram (HPL-N), 400 W de potência, cujo espectro de emissão apresenta várias bandas na região UV (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003; MACHADO et al., 2008). Antes da utilização foi removido o invólucro externo de vidro, expondo o núcleo interno da lâmpada de mercúrio, a qual foi operada com o suporte de um reator externo, que serve para compensar a característica voltagem-corrente negativa de condutores gasosos e manter um funcionamento estável (PHILLIPS, 1983). A determinação da intensidade exata da luz e o rendimento quântico da reação não foram realizados, desta forma, os resultados obtidos poderão ser considerados somente como índices semi-quantitativos da estabilidade fotoquímica relativa do Endosulfan.

A amostra foi mantida em bombeamento contínuo entre os dois frascos reatores a uma velocidade constante durante todo o experimento, com o auxílio de uma bomba peristáltica Masterflex. Além disso, a amostra presente no reator auxiliar de vidro também foi mantida em agitação magnética com o uso de um agitador marca Corning. O pH foi monitorado com um pHmetro da Hanna Instruments, modelo HI 221. A temperatura da amostra foi mantida em 30°C , para tal, o reator UV foi “encamisado”, ou seja, foi inserido num tubo PVC com 50 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento, no qual ocorreu circulação de uma mistura refrigerante água-etanol 1:2 (v/v) com o auxílio de uma bomba centrífuga. A temperatura da mistura refrigerante

foi mantida à 1 °C através do uso de um sistema de refrigeração de alta precisão ($\pm 0,1$ °C) da Frigomix®-Thermomix BM, da B. Braun Biotech International.

As Figs. 12 e 13 apresentam o esquema representativo e a fotografia do conjunto experimental empregado na degradação fotolítica do Endosulfan, respectivamente.

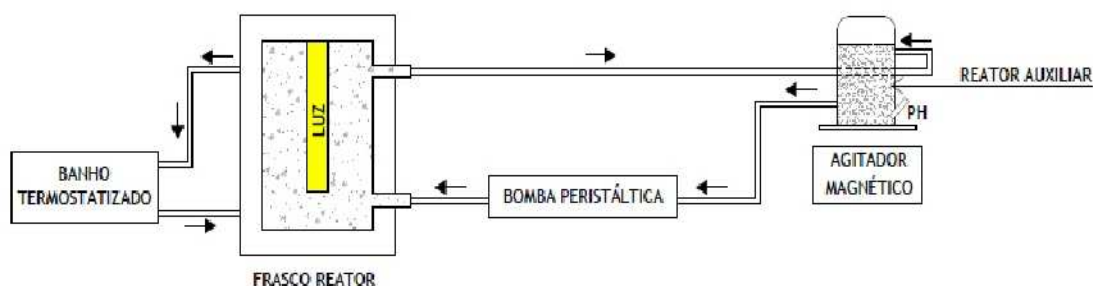


Figura 12 - Esquema representativo do conjunto experimental empregado na degradação fotolítica do Endosulfan.

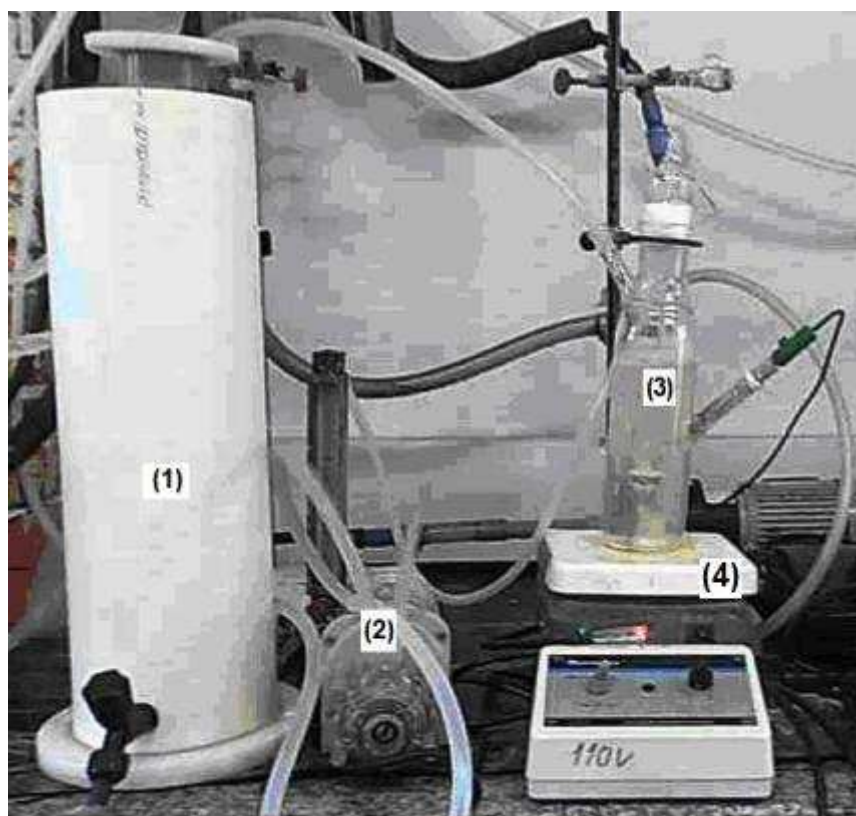


Figura 13 - Fotografia do conjunto experimental empregado na degradação fotolítica do Endosulfan. Da esquerda para direita: (1) reator fotoquímico, (2) bomba peristáltica, (3) reator auxiliar de vidro, (4) agitador magnético.

3.3 - Reator combinado O_3/UV

O sistema combinado O_3/UV , utilizado nos estudos de degradação do Endosulfan é constituído pelo reator eletroquímico Protótipo nº1 combinado ao reator UV. A Fig. 14 apresenta o esquema representativo do sistema combinado O_3/UV , utilizado nos estudos de degradação do Endosulfan.

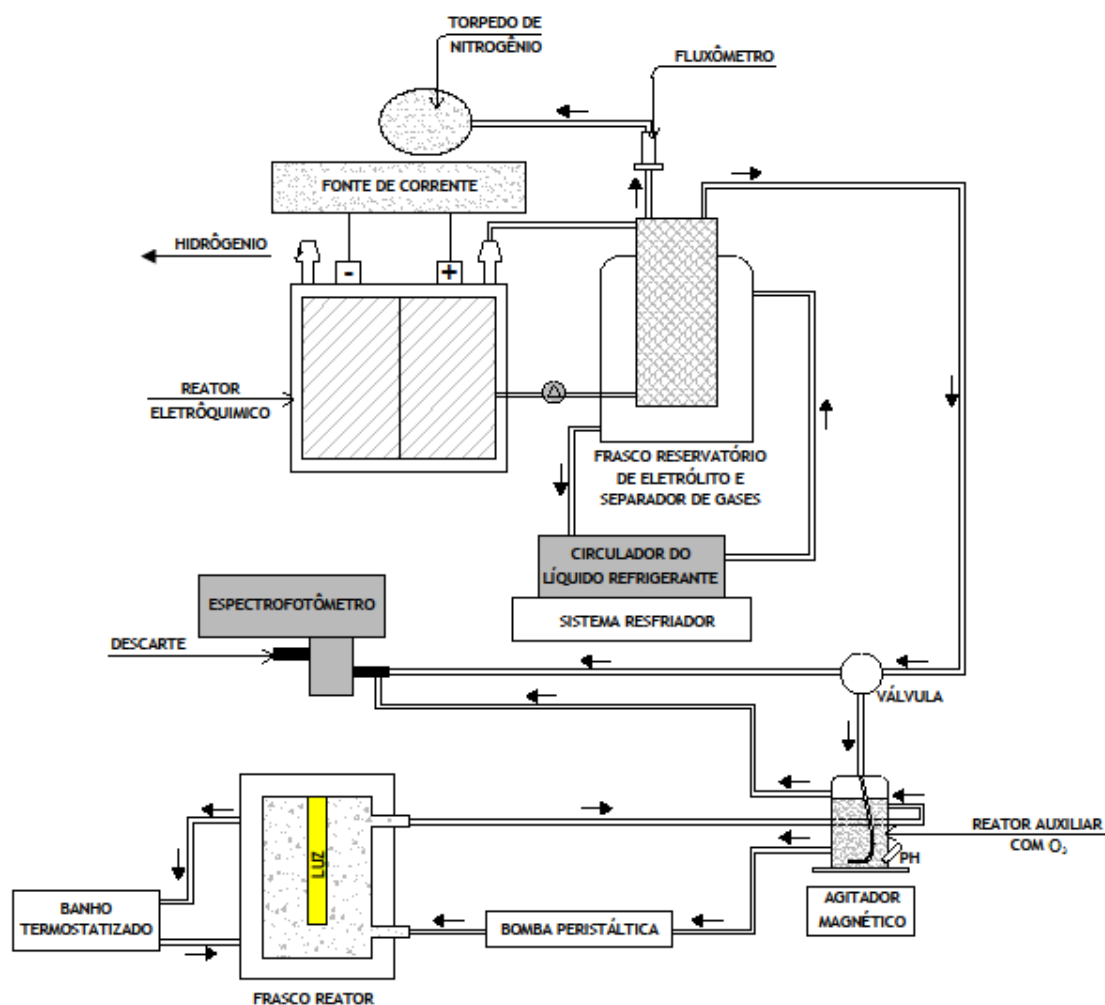


Figura 14 - Esquema representativo do sistema combinado O_3/UV .

Para facilitar a comparação dos dados obtidos, em todas as degradações, independente do método utilizado, foram degradados um volume de $2,0 \text{ dm}^3$ da solução, nas mesmas condições de concentração, pH e temperatura. Além disso, o esquema geral do frasco reator e reator auxiliar também foram mantidos em todos os experimentos.

3.4 - Endosulfan empregado nos estudos de degradação

O pesticida organoclorado estudado foi o Endosulfan, adquirido no comércio agropecuário com o nome Thiodan CE[®] da Bayer (1,0 dm³). Nesta formulação, a concentração de Endosulfan é cerca de 350 g dm⁻³, sendo que a solução contém ainda emulsificantes não identificados. Esse pesticida foi degradado da maneira como é comercializado, a fim de se aproximar o máximo possível das condições reais em que se encontra nos efluentes agro-industriais.

Todas as degradações foram efetuadas com soluções aquosas de Thiodan CE[®], preparadas utilizando-se água deionizada nas concentrações de 50 e 200 mg dm⁻³, em duas condições de pH: pH original da amostra (pH 5) e em meio fortemente alcalino (pH 12). Estas concentrações foram escolhidas por permitirem que os estudos de degradação sejam conduzidos em intervalos de tempos acessíveis do ponto de vista laboratorial, dada à carga de ozônio normalmente empregada na ozonização eletroquímica, possibilitando a realização do estudo da cinética química dos processos envolvidos na degradação do Endosulfan.

Para a realização dos estudos em meio alcalino, o pH das amostras foi elevado com a adição de solução de KOH 1,0 mol dm⁻³ até a obtenção do valor desejado, o qual foi medido com um pHmetro da marca Hanna Instruments, modelo HI 221, munido de um eletrodo de vidro previamente calibrado com três soluções tampão de pH 4,0; 7,0 e 10,0.

Os testes de degradação (O₃, O₃/UV e UV) foram realizados utilizando os dois frascos reatores mostrados na Fig. 12. Para cada experimento, utilizou-se um volume total de 2,0 dm³ de solução aquosa de Endosulfan comercial, num período de 180 min, sendo retiradas alíquotas de 10,0 cm³ das amostras degradadas em intervalos de 15 min.

3.4.1 – Verificação da concentração do Endosulfan presente no Thiodan CE[®]

Visando verificar o valor real da concentração do Endosulfan na solução comercial, foram preparadas soluções individuais de uma mistura padrão sólida, do Endosulfan (Aldrich) e do Thiodan CE[®], na concentração de 17,5 mg dm⁻³, ambos dissolvidos em hexano. Após as análises cromatográficas destas soluções, realizou-se a

comparação entre as áreas cromatográficas (CG/DCE) da mistura padrão e da solução comercial Thiodan CE[®].

3.4.2 – Extração do Endosulfan a partir de soluções aquosas de Thiodan CE[®]

Para realizar as análises cromatográficas das soluções degradadas, foi necessário extrair o Endosulfan das soluções aquosas, com hexano, uma vez que não é possível injetar amostra aquosa no cromatógrafo gasoso. Para isso, utilizou-se um volume de 5,0 cm³ da solução aquosa de Thiodan CE[®], os quais foram adicionados a um funil de separação com igual volume de hexano (Vetec), agitando-se por 2 min. Em seguida, separou-se a fase orgânica e repetiu-se o procedimento de extração mais duas vezes. Ao final da tripla extração, a fase orgânica foi lentamente concentrada com a utilização de uma manta de aquecimento, e transferida quantitativamente para um balão volumétrico e o volume completado com hexano até 10,0 cm³. O rendimento da extração foi obtido comparando-se as áreas dos picos nos cromatogramas do padrão e das amostras contendo Endosulfan.

Para confirmar a reprodutibilidade das extrações em diferentes concentrações, construiu-se uma curva de calibração para o Endosulfan, obtida a partir da área dos picos dos cromatogramas (ver item 4.4.1) em função de sua concentração (entre 1 e 50 mg dm⁻³).

3.5 - Estudos espectrofotométricos

O registro dos espectros de UV foi efetuado empregando-se um espectrofotômetro da marca Mecasys modelo Optizen 2120UV Plus, interfaceado a um PC com o programa Optizenviiew 3.2. Foi utilizada uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 10 mm e capacidade de 3,5 cm³, para a obtenção dos espectros de absorção. Inicialmente foi registrado um espectro de absorção na região UV da solução aquosa de Endosulfan. Após início do experimento foram retiradas amostras em períodos de 15 min, das quais foram efetuadas as varreduras na região do UV no intervalo de 190 a 350 nm.

3.6 - Estudos cromatográficos

A cinética de degradação do Endosulfan também foi acompanhada através do registro de cromatogramas, utilizando-se um cromatógrafo gasoso marca Shimadzu, modelo GC 14-B, com detector de captura eletrônica e coluna capilar CP-Sil 8 CB para pesticidas de dimensões 50 m x 0,25 mm x 0,12 μm , marca Varian. Após um estudo prévio, as melhores condições encontradas para o registro dos cromatogramas foram: temperatura inicial = 214 $^{\circ}\text{C}$; temperatura final = 229 $^{\circ}\text{C}$, programa de temperatura 0,5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, temperatura injetor = 270 $^{\circ}\text{C}$ e temperatura do detector = 300 $^{\circ}\text{C}$, gás de arraste = N_2 , fluxo de 1,5 $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$.

3.7 - Carbono Orgânico Total (COT)

As medidas do carbono orgânico total, COT, foram realizadas empregando-se um analisador de COT marca Shimadzu, modelo 5000A, que determina o conteúdo de carbono orgânico e inorgânico de uma amostra (em mg dm^{-3}) em duas etapas. Inicialmente, o conteúdo de Carbono Total (CT) da amostra é determinado após injeção da mesma em um forno a 680 $^{\circ}\text{C}$ contendo um catalisador, o CO_2 liberado na combustão é quantificado por absorção na região do infravermelho não dispersivo, fornecendo a concentração de carbono total. Em seguida, o conteúdo de carbono inorgânico (CI), proveniente de carbonatos e bicarbonatos, é quantificado quando a amostra é acidificada e o CO_2 liberado, sendo medido da mesma forma que o CT. O COT da amostra é calculado por diferença entre o conteúdo de CT e CI.

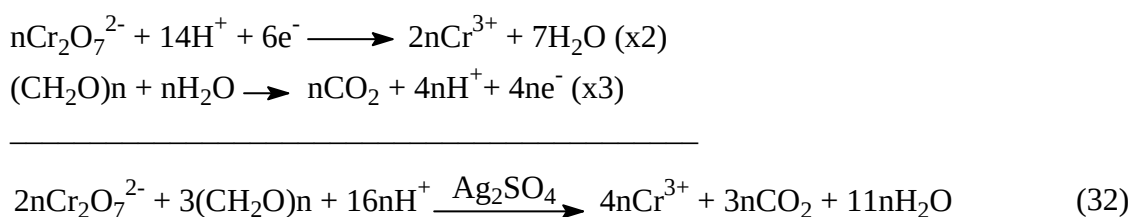
O COT das amostras degradadas foi determinado em função do tempo de reação.⁹

3.8 - Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada empregando-se o método padrão descrito na literatura (CLESCERI et al., 1998). Esta análise consistiu da digestão de um volume conhecido

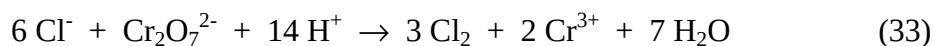
⁹ As medidas de DQO e COT foram realizadas gentilmente no laboratório LAFOT/UFU.

de amostra através do aquecimento (150°C por 2 h) com um excesso de dicromato de potássio na presença de ácido sulfúrico (H₂SO₄) num tubo de vidro hermeticamente fechado. Neste procedimento a matéria orgânica, representada por (CH₂O)_n, é oxidada com a redução do ânion dicromato (amarelo), o qual é convertido ao cátion crômio (verde), de acordo com a seguinte reação de oxi-redução:



O sulfato de prata (Ag₂SO₄) é adicionado como catalisador, para assegurar a oxidação total dos compostos orgânicos. O método é concluído através da determinação do cátion crômio por medida colorimétrica.

A presença de íons cloreto pode interferir no cálculo da DQO, de acordo com a seguinte reação:



Esta interferência foi eliminada através da adição de sulfato de mercúrio (HgSO₄) na solução, o qual combina-se com o íon cloreto, resultando na formação do complexo solúvel HgCl₄²⁻ (CLESCERI et al., 1998).

Para a aplicação do procedimento descrito acima foram preparadas as seguintes soluções:

(i) A *solução digestora* (dicromato de potássio + sulfato de mercúrio (II)) foi preparada dissolvendo-se 5,11 g de K₂Cr₂O₇ (previamente seco a 150 °C por 2 h) em aproximadamente 250 cm³ de água destilada. Adicionou-se 16,6 g de HgSO₄ e, em seguida, lentamente, 83,6 cm³ de H₂SO₄ concentrado. O volume da solução foi completado para 500 cm³ com água destilada.

(ii) A *solução catalisadora* foi preparada dissolvendo-se 6,08 g de Ag₂SO₄ em 600 cm³ de H₂SO₄ concentrado. A dissolução completa foi obtida após 48 h.

(iii) A solução padrão de ftalato ácido de potássio (KHP) foi preparada dissolvendo-se 0,106 g de ftalato ácido de potássio (previamente seco a 120 °C por 2 h) em água destilada. Completou-se o volume para 500 cm³ com água destilada.

O meio reacional contendo as soluções (i) e (ii) e a amostra foram misturadas em tubos padrão de 10 cm³ da Hach, modelo DR 4000U. A sequência da mistura das soluções seguiu a ordem: (1º) 1,5 cm³ da solução digestora; (2º) 2,5 cm³ da amostra ozonizada e (3º) 3,5 cm³ da solução catalisadora. Em seguida, os tubos foram hermeticamente fechados, homogeneizados e colocados num bloco digestor da Hach a 150 °C por 2 h. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, mediu-se a absorção de cada amostra, do branco e do padrão no comprimento de onda apropriado (620 nm), utilizando-se um espectrofotômetro Hach, modelo DR 4000U.

Antes da realização das análises de DQO, o procedimento experimental foi feito com volume conhecido de solução de ftalato ácido de potássio (iii) para certificar-se de que o mesmo leve ao valor correto da DQO.

3.9 – Testes de toxicidade com cistos de *Artemia salina*

A avaliação da toxicidade é um procedimento de extrema importância para avaliar a toxicidade dos produtos intermediários e finais dos processos de degradação frente ao composto parental (PARKINSON et al., 2001).

Os experimentos para avaliação da toxicidade foram efetuados utilizando-se larvas de *Artemia salina*, que são amplamente utilizadas em ensaios de toxicidade aguda, podendo ser cultivadas em laboratório, pois é uma espécie de fácil manipulação e baixo custo econômico (HLYWKA et al., 1997; HARTL e HUMPF, 2000; METCALF et al., 2002; BEATTIE et al., 2003; LIMA et al., 2009). A Fig. 15 apresenta uma fotografia do microcrustáceo *Artemia salina*.



Figura 15 - Aspecto visual do microcrustáceo *Artemia salina*.

Os cistos de *Artemia salina* apresentam um envoltório duro, podendo permanecer férteis por 4 a 5 anos, esperando que as condições sejam favoráveis para que ocorra a eclosão. Os embriões encontram-se em uma fase anterior ao dos náuplios (estágio anterior a fase larvária) e eclodem depois de 24 a 48 h em água salina.

Utilizou-se a metodologia de Meyer et al., (1982) adaptada, para os testes de toxicidade das amostras de Endosulfan nas degradações efetuadas neste trabalho. A Fig. 16 apresenta o esquema geral do sistema utilizado para incubação dos cistos de *Artemia salina*.

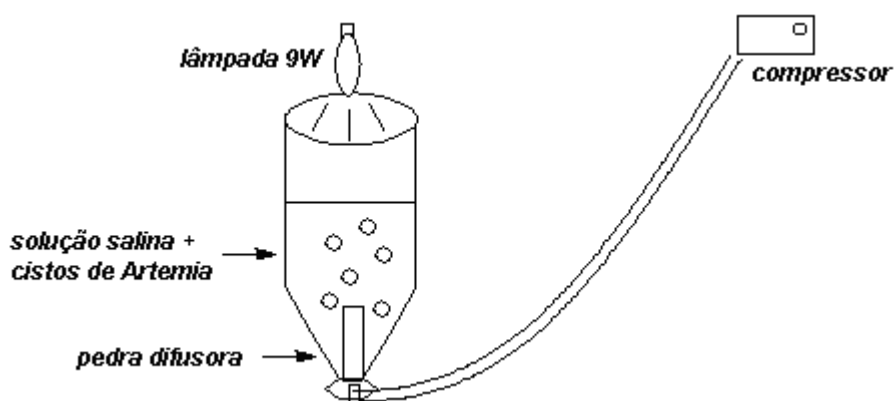


Figura 16 – Sistema utilizado para incubação dos cistos de *Artemia salina*.

Os cistos foram incubados em água do mar sintética preparada pela dissolução de sal marinho da marca Red Sea com concentração em torno de 20 g dm^{-3} em água deionizada. O pH da solução foi mantido em torno de 8,5 pela adição de bicarbonato de sódio. A garrafa de incubação foi iluminada por uma lâmpada de 9 W de potência e com aeração constante durante todo o período de incubação (48 h).

Inicialmente, os experimentos de toxicidade foram realizados com o controle (branco), para tal, utilizou-se 10 larvas de *Artemia salina* que foram transferidas para tubos contendo água do mar artificial sem Endosulfan.

Para a curva de calibração as larvas de *Artemia salina* foram transferidas para tubos contendo água do mar artificial com amostras de Endosulfan de concentração conhecida. Os testes foram feitos em triplicata e a contagem dos animais foi realizada após 24 h. A porcentagem de mortalidade foi corrigida utilizando a fórmula de Abbot, levando em consideração o número de mortes do controle.

$$\% \text{ mortalidade} = 100 \times \frac{(\% T - \% C)}{(100\% - \% C)} \quad (34)$$

onde : % T representa a mortalidade das *Artemias* testadas com o efluente de interesse e % C a mortalidade das *Artemias* utilizadas como controle.

Os testes de toxicidade também foram realizados com as amostras degradadas em função do tempo de reação, conforme procedimento descrito anteriormente. Todas as amostras foram submetidas às devidas correções da salinidade, a fim de evitar o fenômeno da osmose e a variação de pH.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Caracterização do eletrodo de β -PbO₂

O dióxido de chumbo, PbO₂, é provavelmente o primeiro óxido condutor onde a reação de desprendimento de oxigênio, RDO, foi extensivamente investigada (ELBS e FORSELL, 1902). O PbO₂ não é um bom eletrocatalisador para o processo da RDO, pois comporta-se como uma superfície inerte durante o processo da RDO, não participando, portanto, de nenhum ciclo eletrocatalítico relacionado com a geração do O₂ (KUHN, 1976).

Por outro lado, o PbO₂ é muito conveniente para a reação de formação de ozônio, RFO, pois apresenta valores de eficiência de corrente para a reação de formação de ozônio, Φ_{RFO} , relativamente altos (até 53%) quando comparados aos valores obtidos para o eletrodo de platina (até 27%) nas mesmas condições de eletrólito e temperatura, o qual foi o primeiro material eletródico estudado para a RFO (FOLLER e TOBIAS, 1982). Além disso, o PbO₂ é um material de baixo custo que suporta a passagem de elevadas densidades de corrente sem apresentar um desgaste considerável (DA SILVA, 2004).

O PbO₂ pode ser obtido por eletrodeposição em duas diferentes formas cristalográficas (POHL e RICKET, 1981; HILL, 1982): (i) a forma ortorrômbica α -PbO₂ (do tipo columbita) e (ii) a forma tetragonal β -PbO₂ (do tipo rutílica). A principal diferença entre estas estruturas é a forma na qual as unidades hexacoordenadas, PbO₆, se empacotam. Na forma β -PbO₂, as celas unitárias vizinhas compartilham bordas opostas, resultando na formação de cadeias lineares octaédricas. Já na forma α -PbO₂, as celas unitárias vizinhas compartilham bordas não-opostas, resultando na formação de cadeias na forma de ziguezague. Estas formas podem ser diferenciadas através de análises por difração de Raios-X.

Em estudos anteriores, realizados por Da Silva (2004) comprovou que o método de eletrodeposição do PbO₂, utilizado neste trabalho, resulta preferencialmente na formação da estrutura β -PbO₂. Esta, por sua vez, apresenta um melhor desempenho para a produção de ozônio quando comparada à forma “ α ”.

4.1.1 – Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV é bastante empregada na investigação topográfica de filmes rugosos, e serve como ferramenta para a visualização da morfologia (grau de rugosidade/porosidade) da superfície de filmes de óxidos, como, por exemplo, o β -PbO₂. A Fig. 17 apresenta as micrografias dos filmes de β -PbO₂.

O conhecimento da morfologia do óxido é de grande importância, já que, tanto o desempenho eletrocatalítico aparente como o tempo de vida útil de um eletrodo são afetados pelo seu grau de rugosidade/porosidade (DA SILVA et al., 2001).

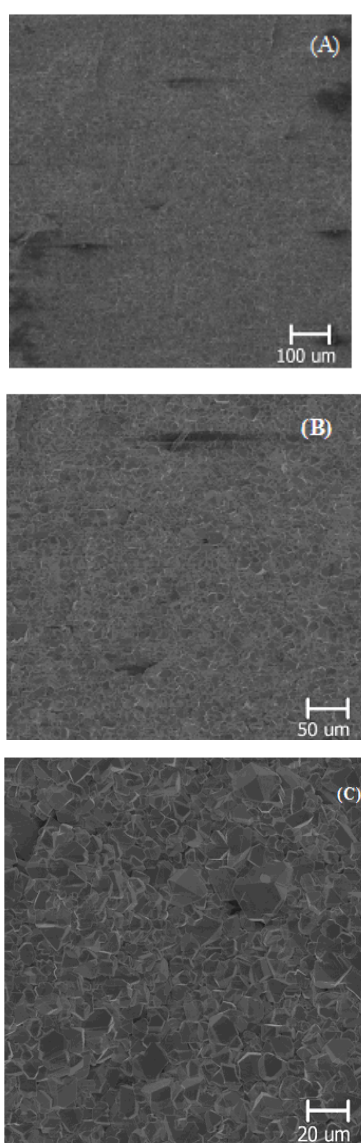


Figura 17 - Micrografias dos filmes de β -PbO₂ preparados por eletrodeposição. (A) 100 μ m; (B) 50 μ m e (C) 20 μ m.

Como pode ser observado na escala de 20 μm , Fig. 17C, a camada superficial de $\beta\text{-PbO}_2$ obtida apresenta uma uniformidade na distribuição e tamanho das partículas e possui também fendas e rachaduras homogêneas. Este comportamento é oriundo do processo de eletrocristalização dos filmes de $\beta\text{-PbO}_2$. O fato de possuir fendas, rachaduras e, provavelmente, poros torna a área eletroquímica ativa muito superior à sua área geométrica, o que é bom para a produção de ozônio. Micrografias semelhantes foram obtidas anteriormente por Da Silva (2004).

4.1.2 – Caracterização *ex situ* utilizando Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A técnica EDX pode ser utilizada em conjunto com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para efetuar, simultaneamente, uma análise “topográfica” e química da superfície do óxido, a fim de se investigar a distribuição não uniforme de um dos componentes da mistura decorrente dos fenômenos de enriquecimento superficial e de segregação (DA SILVA et al., 2002).

O EDX do filme de $\beta\text{-PbO}_2$ foi obtido em várias regiões da superfície do eletrodo. A Fig. 18 mostra os espectro de EDX representativo do filme de $\beta\text{-PbO}_2$ depositado eletroquimicamente sobre o suporte de titânio.

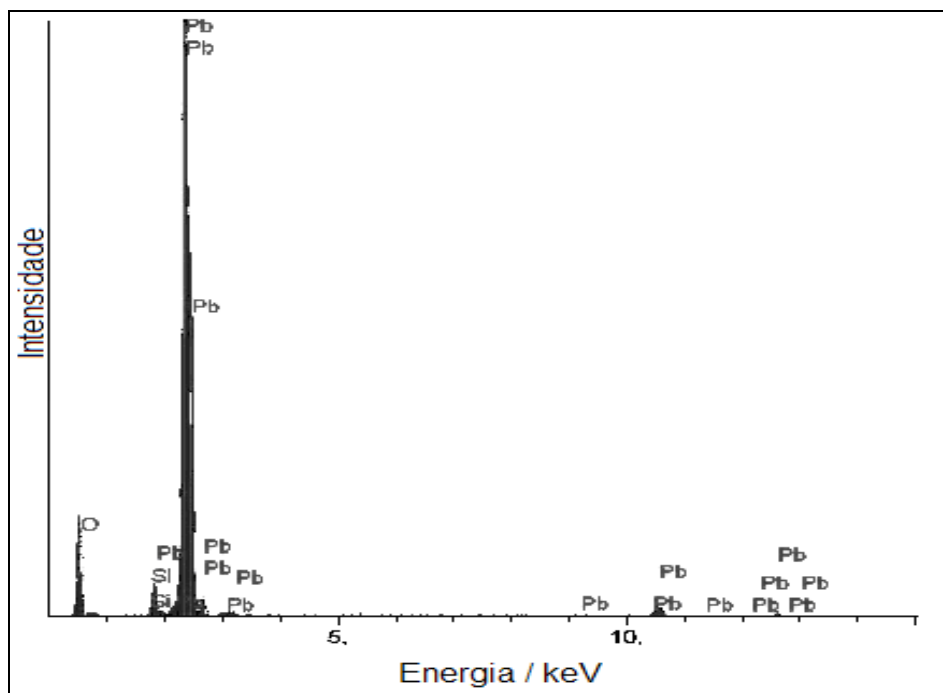


Figura 18 – Espectro de EDX, representativo da superfície global do filme de $\beta\text{-PbO}_2$.

A Tabela I exibe os valores médios da porcentagem atômica nominal e experimental obtidos utilizando as análises de EDX. Os resultados mostram uma boa concordância entre os valores nominal versus experimental, demonstrando não haver enriquecimento superficial e segregação dos átomos na superfície.

Tabela I - Porcentagens atômicas nominal e experimental obtida a partir das análises de EDX.

Elemento	Concentração Experimental (%)	Concentração nominal (%)	Erro relativo (%)
O	11,93	13,37	1,53
Si	0,22	-	-
Ca	0,12	-	-
Ti	0,28	-	-
Pb	87,45	86,63	2,32
Total	100,00	100,00	-

4.2 - Cálculo da eficiência de corrente utilizada para a RFO nos sistemas O₃ e O₃/UV

De acordo com os trabalhos relatados na literatura (STUCKI et al., 1985; DA SILVA et al., 2003), a eficiência de corrente para a reação de formação de ozônio, RFO, ou seja, a parcela da corrente total devida a este processo, pode ser determinada em condições estacionárias do fluxo volumétrico da mistura gasosa O₂ + O₃ + N₂ relacionando-se a absorvância do ozônio em um determinado comprimento de onda com a corrente total aplicada à cela ($j_T = j_{RDO} + j_{RFO}$).

Admitindo-se que os únicos produtos formados no compartimento anódico sejam o O₂ e o O₃, tem-se que a eficiência de corrente com respeito à reação de formação de ozônio, Φ_{RFO} , pode ser representada pela seguinte equação:

$$\Phi_{RFO} = \frac{j_{RFO}}{(j_{RDO} + j_{RFO})} = \frac{j_{RFO}}{j_T} \quad (35)$$

onde o numerador e o denominador da expressão são representativos das correntes parciais devido a RFO e total (RDO + RFO), respectivamente.

De acordo com a Lei de Faraday, a velocidade da RFO, v_{RFO} , pode ser relacionada com a corrente parcial da RFO, j_{RFO} , de acordo com a seguinte relação:

$$j_{RFO} = z v_{RFO} F \quad (36)$$

onde z é o número de elétrons envolvidos no processo da RFO ($z = 6$) (DA SILVA et al., 2003; FOLLER e TOBIAS, 1982) e F é a constante de Faraday ($96\,485\text{ C mol}^{-1}$).

A velocidade da reação v_{RFO} pode ser alternativamente representada pela seguinte expressão:

$$v_{RFO} = \frac{\Delta n(O_3)}{\Delta t} \quad (37)$$

onde $\Delta n(O_3)$ representa o número de mols de ozônio produzido no intervalo de tempo, Δt .

Substituindo-se a Eq. 37 na Eq. 36, e introduzindo-se o conceito de concentração molar do gás:

$$j_{RFO} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta t} \right) [O_3] z F \quad (38)$$

Definindo-se o fluxo volumétrico dos gases como sendo $\bar{V} = (\Delta V / \Delta t)$, e introduzindo-se a Lei de Lambert-Beer na Eq. 38, obtém-se a seguinte expressão para o cálculo da corrente parcial e para o processo da RFO:

$$j_{RFO} = \frac{(\bar{V} \cdot A_b \cdot z \cdot F)}{(\varepsilon \cdot l)} \quad (31)$$

onde A_b é a absorbância do O_3 , ε é a absortividade molar do O_3 ($3\,024\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}\text{ dm}^3$) e l é o caminho ótico da cubeta empregada no espectrofotômetro (0,63 cm).

Finalmente, através da substituição da Eq. 31 na Eq. 35 obtém-se a seguinte expressão para o cálculo da eficiência da corrente para o processo da RFO, Φ_{RFO} (DA SILVA et al., 2001; DA SILVA et al., 2003):

$$\Phi_{RFO} = \frac{(\bar{V} \cdot A_b \cdot z \cdot F)}{(\epsilon \cdot l \cdot j_T)} \quad (39)$$

Pode-se verificar na Eq. 39 que, para cada valor de j_T o produto $\bar{V} \cdot A_b$ é uma constante. Isto permite que os valores da absorbância possam ser medidos em um limite analiticamente aceitável através de um simples processo de diluição ou concentração da massa de O_3 efetuado por meio de uma variação do fluxo volumétrico do gás de arraste (N_2). Os valores experimentais substituindo na Eq. 39, obtidos das degradações com os sistemas O_3 e O_3/UV são apresentados na Tabela II.

Tabela II – Resultados experimentais obtidos com as degradações através dos sistemas O_3 e O_3/UV e cálculo da eficiência de corrente (Φ_{RFO}).

	O₃				O₃/UV			
	[ES]₀ = 50 mg dm⁻³		[ES]₀ = 200 mg dm⁻³		[ES]₀ = 50 mg dm⁻³		[ES]₀ = 200 mg dm⁻³	
pH = 5								
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
A_b	1,92	1,61	0,94	1,10	1,48	1,33	0,72	1,08
$\bar{V} \text{ (dm}^3 \text{ s}^{-1}) \times 10^{-3}$	5,52	4,85	8,20	9,31	7,38	7,38	8,20	9,31
$j \text{ (A)}$	25,2	25,0	25,0	25,0	25,0	26	25,5	25,0
$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	2,1	1,5	2,0	2,2	1,8	2,0	1,9	2,3
Φ_{RFO}	12,77	9,49	9,37	12,4	13,27	11,5	7,03	12,2
pH = 12								
A_b	1,86	1,33	0,92	1,15	1,17	1,18	0,78	1,35
$\bar{V} \text{ (dm}^3 \text{ s}^{-1}) \times 10^{-3}$	4,85	9,31	10,43	6,0	7,38	7,38	10,43	8,20
$j \text{ (A)}$	20,0	25,2	25,0	25	25,0	25,0	26,4	25,1
$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	1,4	1,8	2,0	2,0	2,0	2,3	2,1	2,0
Φ_{RFO}	13,7	14,9	11,7	8,39	10,5	10,6	9,36	13,4

*1^a e 2^a referem-se à degradação das amostras 1 e 2, respectivamente.

4.3 – Quantificação do ozônio na fase gasosa

De acordo com Stuchi et al., (1985); Da Silva et al., (2003), na quantificação do ozônio na fase gasosa, calculou-se inicialmente a corrente responsável pela reação de formação de ozônio, j_{RFO} , utilizando-se a Eq. 31:

$$j_{RFO} = \frac{(\bar{V} \cdot A_b \cdot z \cdot F)}{(\varepsilon \cdot l)} \quad (31)$$

A partir dos valores de j_{RFO} calculou-se a massa de O_3 produzida por unidade de tempo e concentração do ozônio ($g \cdot h^{-1}$), ou seja, a velocidade de geração de ozônio, ν_{O_3} , de acordo com Eq. 40:

$$\nu_{O_3}(g \cdot h^{-1}) = 3600 \left[\frac{j_{RFO} M}{zF} \right] = 0,298 \cdot j_{RFO} \quad (40)$$

onde, M é a massa molar de O_3 gerado ($g \cdot mol^{-1}$).

A partir do valor da corrente aplicada ao reator e da temperatura do eletrólito, cujos valores experimentais foram adotados de acordo com a Tabela II e substituindo na Eq. 40, obteve-se o valor correspondente à concentração do ozônio ($g \cdot h^{-1}$) para cada degradação realizada, conforme pode ser verificado na Tabela III.

Tabela III - Resultados obtidos do cálculo da quantificação do ozônio na fase gasosa (ν_{RFO}), na execução das degradações através dos sistemas O_3 e O_3/UV .

	O_3				O_3/UV			
	[ES] ₀ = 50		[ES] = 200		[ES] = 50		[ES] = 200	
	mg dm ⁻³		mg dm ⁻³		mg dm ⁻³		mg dm ⁻³	
	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
$\nu_{O_3}(g \cdot h^{-1})$ pH = 5	0,96	0,71	0,70	0,92	0,99	0,89	0,53	0,91
$\nu_{O_3}(g \cdot h^{-1})$ pH = 12	0,82	1,12	0,87	0,62	0,78	0,79	0,74	1,00

*1^a e 2^a referem-se à degradação das amostras 1 e 2, respectivamente.

4.4 – Verificação da concentração do Endosulfan presente no Thiodan CE[®]

Visando verificar o valor real da concentração do Endosulfan na solução comercial, realizou-se a comparação entre as áreas cromatográficas (CG/DCE) da solução do padrão do Endosulfan (Aldrich) e da solução comercial Thiodan CE[®]. Para isso, foram preparadas soluções individuais da mistura padrão e do Thiodan CE[®], na concentração de $17,5 \text{ mg dm}^{-3}$, ambos dissolvidos em hexano. A Fig. 19 apresenta os cromatogramas obtidos destas soluções.

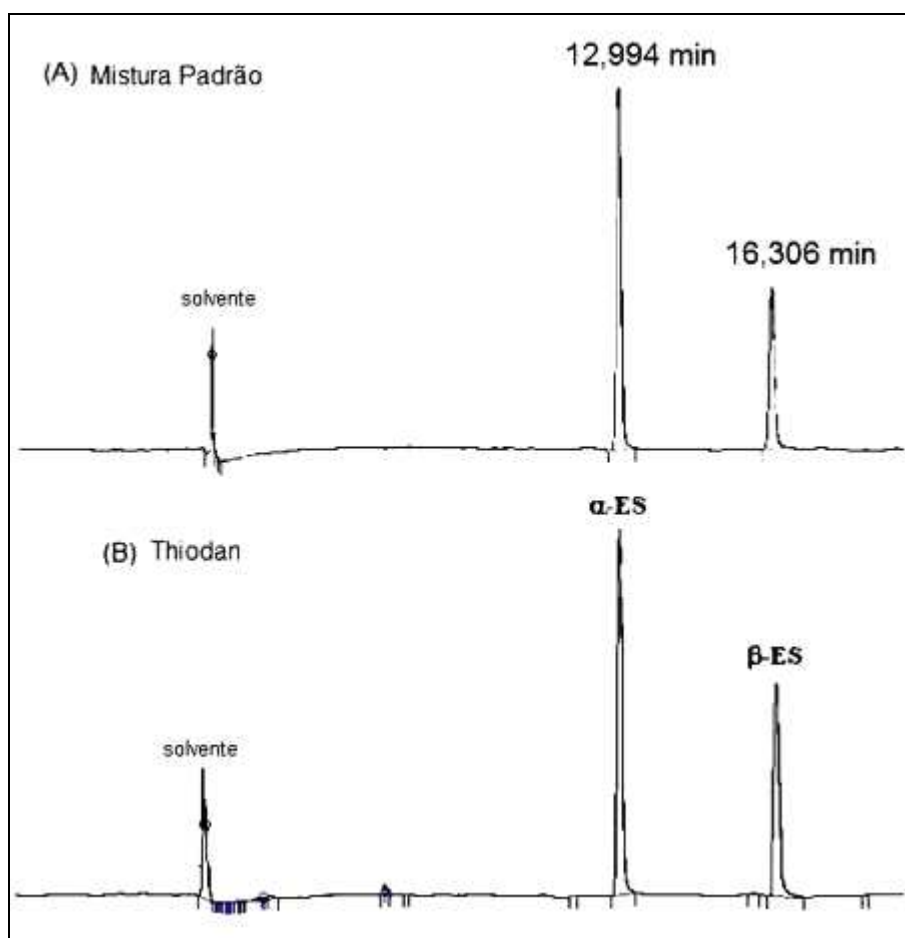


Figura 19 – Comparação entre os cromatogramas: (A) mistura padrão de Endosulfan; (B) Thiodan, ambos dissolvidos em hexano. $[\text{ES}] = 17,5 \text{ mg dm}^{-3}$. Volume injetado = 2 mm^3 .

O cromatograma mostrado na Fig. 19A exibe a presença de dois picos localizados nos tempos de retenção, t_r , de 12,994 e 16,306 min, identificados como Endosulfan I ou α e Endosulfan II ou β , respectivamente. A Fig. 19B também mostra

dois picos bem definidos, localizados nos t_r de 12,78 min e 16,03 min. Por comparação com o cromatograma da mistura padrão, mostrado na Fig. 19A, identificou-se os picos localizados em 12,78 min como sendo o isômero α -Endosulfan e em 16,03 min como o β -Endosulfan. As diferenças observadas nos valores de t_r , em relação ao padrão, podem ser atribuídas aos grupos tensoativos presentes na mistura comercial.

A Tabela IV apresenta a média das áreas cromatográficas (CG/DCE) obtidas da solução preparada a partir do padrão do Endosulfan e do produto comercial Thiodan CE[®].

Tabela IV - Áreas cromatográficas (CG/DCE) dos picos (α e β -Endosulfan) extraídas dos cromatogramas do Endosulfan padrão (17,5 mg dm⁻³) e Thiodan CE[®] (17,5 mg dm⁻³). Volume injetado = 2 mm³.

Espécie	Padrão/u.a.	Thiodan /u.a.
α-ES	7 592 740	7 217 599
β-ES	3 062 030	2 968 271
$\alpha + \beta$-ES	10 654 770	10 185 870

Observa-se, na Tabela IV, que tanto o composto padrão como o Thiodan são constituídos de uma mistura dos isômeros α e β -Endosulfan, na proporção de aproximadamente 70:30, o que está de acordo com os dados da literatura (SILVA e GAMMON, 2009; GUPTA e GUPTA, 1979).

Sabendo que o valor da área cromatográfica do padrão ($\alpha + \beta$ -ES), mostrado na Tabela IV, corresponde a uma concentração de 17,5 mg dm⁻³ de Endosulfan, pode-se calcular que a quantidade de ES na mistura comercial Thiodan CE[®] é de 16,8 mg dm⁻³, ou seja, 96% do valor indicado no rótulo do produto.

Em seguida, visando verificar o comportamento cromatográfico do Endosulfan presente no produto comercial Thiodan CE[®], preparou-se uma solução em fase aquosa, na concentração de 50 mg dm⁻³, sem correção do pH (pH 5) e com adição de KOH, pH 12.

A Fig. 20 apresenta os cromatogramas das soluções de Thiodan CE[®], preparadas em condições ácida e alcalina, respectivamente, obtidos após extração com hexano.

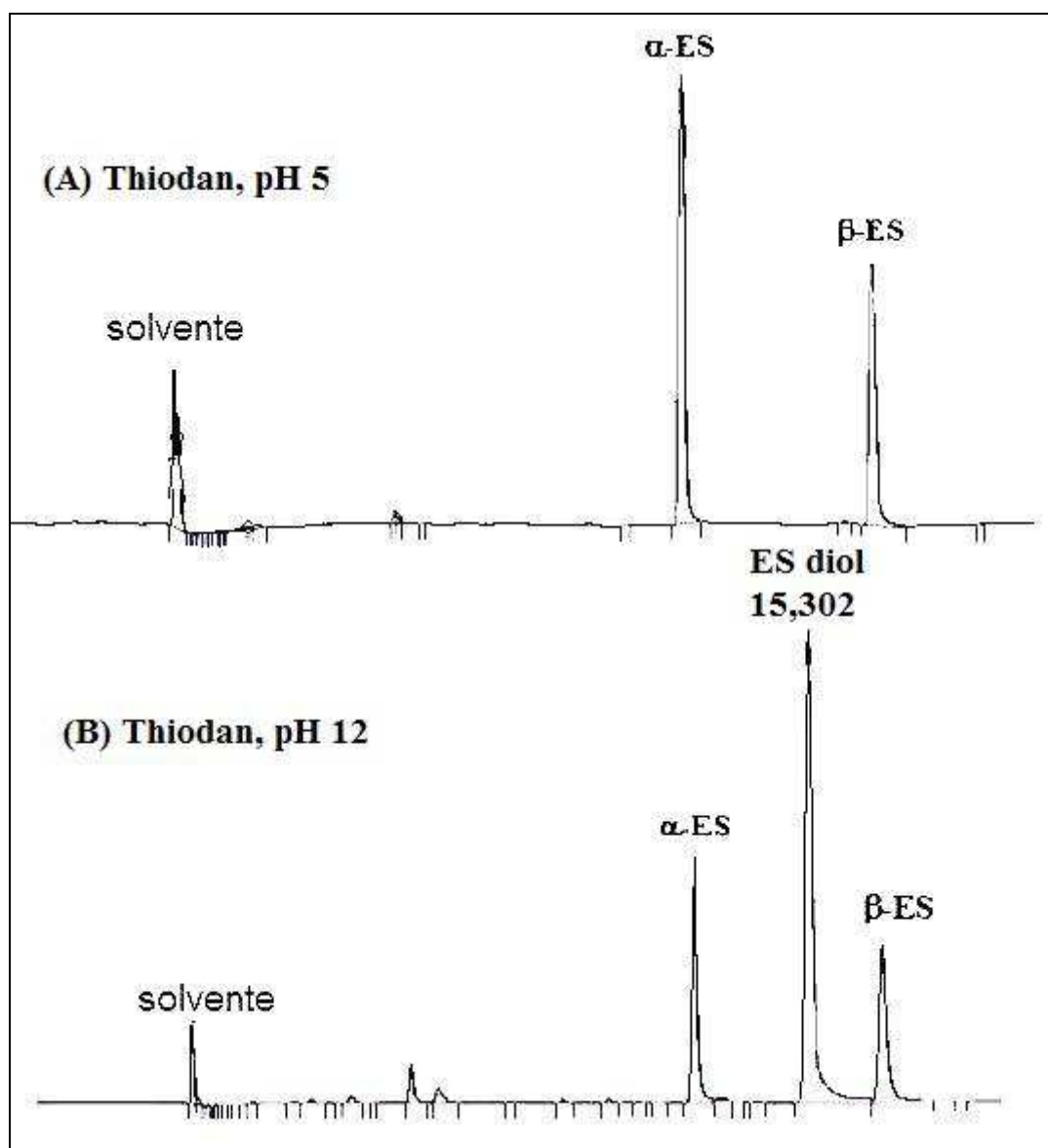


Figura 20 – Cromatogramas de amostras de Thiodan CE[®], preparadas em (A) pH 5 e (B) pH 12, obtidos após extração com hexano. [ES] = 50 mg dm⁻³. Volume injetado = 2 mm³.

A Fig. 20 mostra que o cromatograma da solução de Thiodan CE[®], preparada em solução alcalina, é diferente daquela preparada em solução ácida. No cromatograma da Fig. 20A, oriundo da solução preparada em pH ácido, observa-se apenas os picos característicos dos isômeros α e β -ES. Por outro lado, em meio alcalino, há um pico novo e intenso localizado no $t_r \approx 15$ min. Este pico pode ser atribuído ao ES diol, produto da hidrólise do Endosulfan, que é favorecido em altos valores de pH e será discutido no item 4.6.

4.4.1 – Quantificação da extração do Endosulfan a partir de soluções aquosas de Thiodan CE[®]

Para realizar as análises cromatográficas das soluções degradadas, foi necessário extrair o Endosulfan das soluções aquosas, com hexano, uma vez que não é possível injetar amostra aquosa no cromatógrafo gasoso. Para isso, utilizou-se um volume de 5,0 cm³ da solução aquosa de Thiodan CE[®], os quais foram adicionados a um funil de separação contendo igual volume de hexano (Vetec). Em seguida separou-se a fase orgânica e repetiu-se o procedimento de extração mais duas vezes. Ao final da tripla extração, a fase orgânica foi lentamente concentrada com a utilização de uma manta de aquecimento, transferida quantitativamente para um balão volumétrico, e o volume completado até 10,0 cm³.

Visando verificar o rendimento da extração com hexano, preparou-se uma solução aquosa de Thiodan CE[®] na concentração de 17,5 mg dm⁻³, na qual efetuou-se três diferentes extrações, conforme procedimento descrito anteriormente. O resultado obtido é mostrado na Tabela V.

Tabela V – Área cromatográfica dos picos referentes ao α e β -ES da solução padrão de Thiodan CE[®] e após extração com hexano ([ES] = 16,8 mg dm⁻³). Volume injetado = 2 mm³.

Espécie	Thiodan /u.a.	1ºExtração/u.a	2ºExtração/u.a	3ºExtração/u.a
α-ES	7 217 599	6 409 764	6 921 646	6 742 896
β- ES	2 968 271	3 164 020	2 773 901	3 038 474
α + β-ES	10 185 870	9 573 784	9 695 547	9 781 370

Como pode ser verificado na tabela, obteve-se um rendimento de 95% de recuperação. Este resultado está em excelente acordo com os valores obtidos por Chagas et al., (1999). Esses autores demonstraram que, trabalhando com uma mistura padrão de organoclorados, esta técnica é bastante eficiente para Endosulfan, com rendimentos em torno de 94%.

Utilizando uma solução aquosa de Thiodan CE[®], [ES] = 50 mg dm⁻³, foram preparadas, por diluição, soluções nas concentrações de 1,0, 5,0, 10,0, 20,0, 30,0 e 40,0 mg dm⁻³. Após extração com hexano, conforme procedimento descrito no início,

foram construídas as curvas de calibração graficando-se as áreas cromatográficas dos isômeros α e β -ES e a área total ($\alpha + \beta$ -ES) em função da [ES]. O resultado obtido é apresentado na Fig. 21.

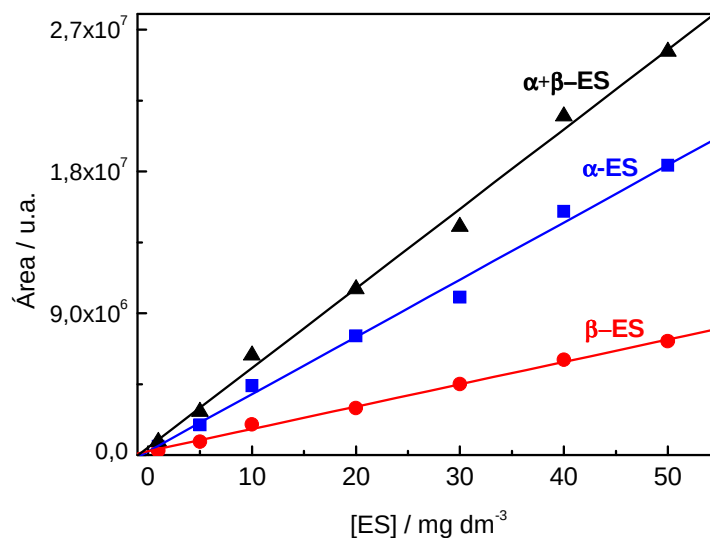


Figura 21 - Dependência das áreas dos picos obtidos por CG/DCE em função da concentração de Endosulfan. Volume injetado = 2 mm³.

Observa-se que todas as curvas apresentam boa correlação dos dados ($r > 0,99$). Além disso, os resultados das extrações asseguram confiabilidade no tratamento de dados das soluções degradadas de ES. Portanto, os picos observados nos t_r de ~13 e ~16 min, respectivamente, serão utilizados para acompanhar, cromatograficamente, a evolução das degradações das soluções aquosas de Thiodan CE[®] em pH 5.

4.5 – Comportamento espectrofotométrico do Endosulfan em fase aquosa

Para estudar o comportamento do Endosulfan em fase aquosa foram registrados espectros de absorção na região do UV em função da concentração de ES, cobrindo o intervalo de 1,0 a 50,0 mg dm⁻³. A Fig. 22 apresenta esses espectros, obtidos a partir de soluções recém-preparadas em meios ácido e básico, respectivamente.

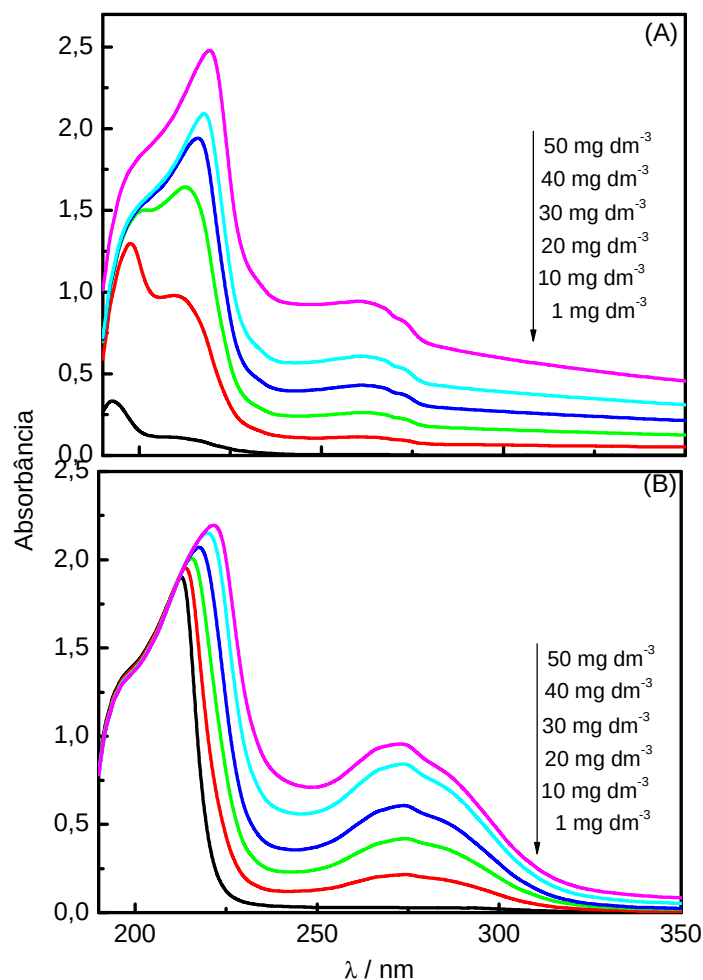


Figura 22 - Comportamento espectrofotométrico de soluções aquosas de Thiodan CE®. Os números nos espectros correspondem às concentrações de Endosulfan. (A) pH 5; (B) pH 12 .

Com exceção dos picos e bandas mais pronunciados, observados na Fig. 22, situados na fronteira de validade da técnica ($\sim 190\text{-}200\text{ nm}$), de modo geral os picos tanto em meio ácido como em alcalino localizam-se ao redor de 220 e 260 nm. A diferença entre os espectros mostrados na Fig. 22A e 22B pode ser atribuída à reação de hidrólise do Endosulfan favorecida em altos valores de pH, a qual será discutida no item 4.6.

Devido as ligeiras variações no valor de $\lambda_{\text{máx}}$ mostradas na Fig. 22, optou-se pela utilização da absorbância integrada, denominada Área^{UV} , ao invés da altura dos picos para descrever as transformações que ocorrerem durante os experimentos de degradação do Endosulfan, pois este procedimento confere uma maior precisão no

tratamento dos dados. Além disso, conforme será discutido posteriormente, observou-se que há uma correlação desses dados com os resultados de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) (DORÉ et al., 1980; THOMAS et al., 1999; SAROJ et al., 2005; MARTINS et al., 2008).

A partir da integração da Área^{UV}, no intervalo de 190 a 320 nm, dos espectros mostrados na Fig. 22, foram construídas as curvas de calibração mostradas na Fig. 23.

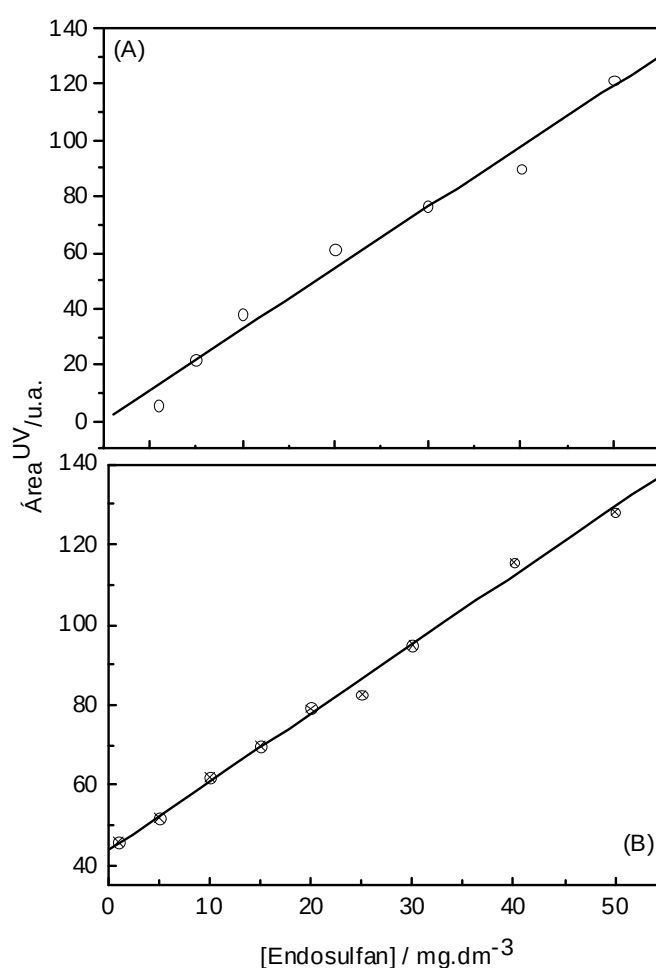


Figura 23 - Relação da Área^{UV} vs. [ES] em: (A) pH 5,0 e (B) pH 12,0. Coeficientes de correlação: (A) 0,989; (B) 0,997.

Obteve-se, a partir da Fig. 23 boa linearidade em ambos valores de pH: 0,989 em meio ácido e 0,997 em meio alcalino. Apesar da instabilidade verificada em meio alcalino, o coeficiente de correlação, obtido com a Área^{UV}, apresentou excelente

resultado, demonstrando ser este parâmetro uma escolha correta para acompanhar as degradações do Endosulfan.

4.6 - Hidrólise do Endosulfan

Durante a realização dos experimentos de curva de calibração, observou-se diferenças no comportamento das soluções em meio ácido e alcalino, como pode ser verificado nos espectros e cromatogramas mostrados nas Fig. 20 e 22.

Este fato pode estar relacionado à reação de hidrólise do Endosulfan, conforme já relatado anteriormente por alguns autores, sendo esta extremamente dependente do pH e da temperatura, além de ser considerada o principal caminho para a degradação do Endosulfan em solução alcalina (SHIVARAMAIAH et al., 2005; WALSE et al., 2003; WALSE et al., 2002).

Para verificar a influência da hidrólise do Endosulfan em nossos experimentos, foi preparada uma solução aquosa do Thiodan CE[®] de concentração 50 mg dm⁻³, na qual foi adicionada [KOH] = 1 mol dm⁻³ para elevar o pH até 12. Imediatamente após a adição do KOH, a reação de hidrólise foi acompanhada por meio de análises cromatográficas, realizadas após extração com hexano, conforme procedimento descrito no item 3.4.2.

A Fig. 24 mostra a evolução dos cromatogramas em função do tempo de reação da solução contendo Thiodan + KOH.

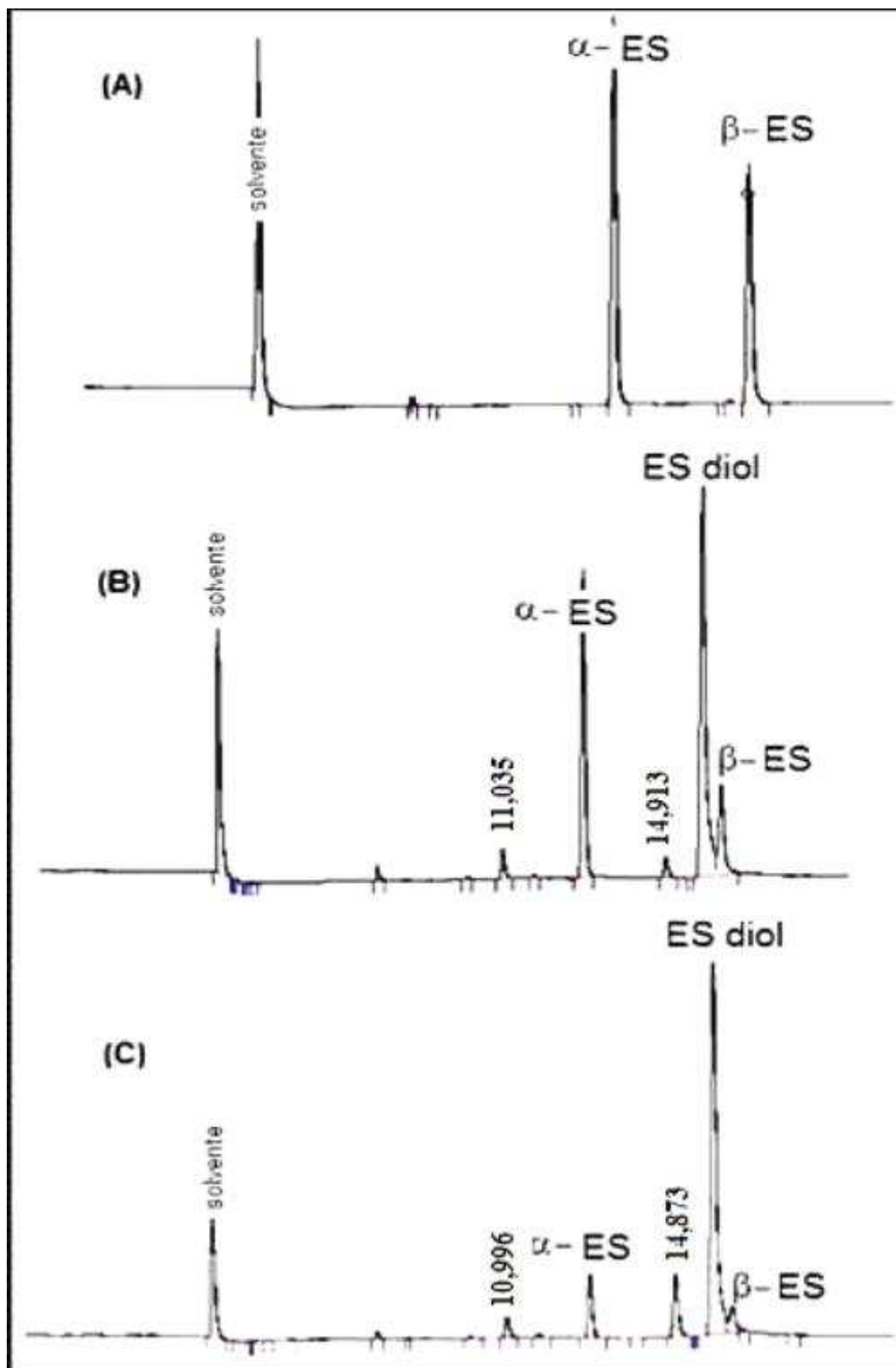


Figura 24 – Cromatogramas de soluções de Thiodan CE[®] preparadas em pH 12, extraídas com hexano, em função do tempo de preparo das amostras. (A) $t = 0$ min, (B) $t = 10$ min, (C) $t = 300$ min. $[ES]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. Volume injetado = 2 mm^3 .

A Fig. 24A exibe os picos dos isômeros α e β -Endosulfan, antes da adição de KOH (sem hidrólise), enquanto as Figs. 24B e 24C mostram os picos obtidos após a adição de KOH (com hidrólise). Após 10 min, observa-se a formação de um pico bem definido localizado no tempo de retenção, t_r , de 15,7 min, o qual pode ser atribuído a formação do ES diol, substância que apresenta a vantagem de ser menos tóxica do que o composto parental (SHIVARAMAIAH et al., 2005, GOEBEL et al., 1982).

Além disso, a Fig. 24 mostra também o aparecimento de novos picos de pequena intensidade nos t_r , de 8,0, 11,0 e 14,9 min. Este fato pode ser explicado, visto que uma pequena parte do ES diol, resultante do hidrólise, é convertida por um processo redox, em ES éter, ES lactona e ES hidróxiéter.

A Fig. 25 apresenta um esquema geral da hidrólise dos isômeros α e β -ES, seguida de um processo redox do ES diol.

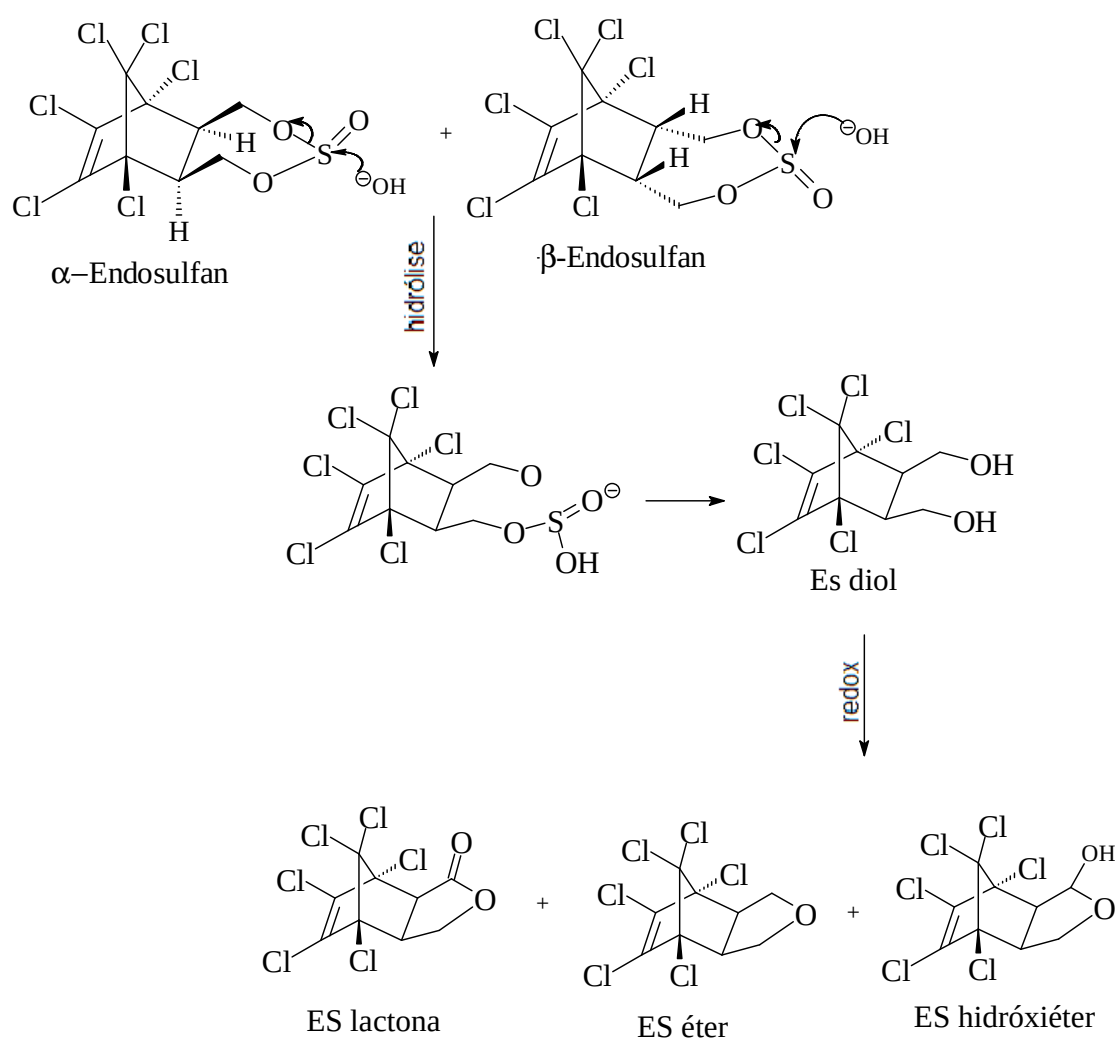


Figura 25 - Esquema da hidrólise dos isômeros do Endosulfan.

Fonte: adaptado de Walse et al., 2002.

A velocidade da reação química de hidrólise do Endosulfan pode ser escrita através da seguinte expressão:

$$-\frac{d[ES]_{aq}}{dt} = k_{OH^-}[OH^-][ES]_{aq} \quad (41)$$

onde, $[ES]_{aq}$ é a concentração do Endosulfan em solução aquosa; k_{OH^-} ou k_{obs} é a constante cinética de velocidade da hidrólise em um dado valor de pH:

$$k_{hid} = k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{H_2O}[H_2O] + k_{OH^-}[OH^-] \cong k_{OH^-}[OH^-] \quad (42)$$

Visto que $[OH^-]$ é constante e $k_{OH^-}[OH^-] = k_{hid}$, tem-se que:

$$-\frac{d[ES]_{aq}}{dt} = k_{hid}[ES]_{aq} \quad (43)$$

Desse modo, se a cinética for de primeira ordem, neste caso de pseudo-primeira ordem, visto que $[OH^-]$ está em excesso, o valor de k_{hid} pode ser calculado pelas inclinações das retas $\ln[\alpha\text{-ES}]/\ln[\alpha\text{-ES}]_0$ e $\ln[\beta\text{-ES}]/\ln[\beta\text{-ES}]_0$ vs. tempo, sendo que $[\alpha\text{-ES}]$ e $[\beta\text{-ES}]$ foram extraídos dos dados de cromatografia.

A Tabela VI apresenta uma comparação entre os valores de k_{hid} obtidas neste trabalho, pelas inclinações das retas $\ln[\alpha\text{-ES}]/\ln[\alpha\text{-ES}]_0$ e $\ln[\beta\text{-ES}]/\ln[\beta\text{-ES}]_0$ vs. tempo, em pH 12, e os valores relatados por Walse et al., (2002) em pH 8,15:

Tabela VI – Constantes de velocidade da hidrólise, k_{hid} , do α -ES e β -ES em meio alcalino.

	pH 8,15 *		pH 12	
	$k_{hid}(s^{-1})$	$t_{1/2}(\text{dias})$	$k_{hid}(s^{-1})$	$t_{1/2}(\text{dias})$
α-ES	$3,23.10^{-5}$	0,24	$8,23.10^{-5}$	0,097
β-ES	$4,01.10^{-5}$	0,20	$12,2.10^{-5}$	0,065

*Valores obtidos da referência Walse et al., 2002.

Uma análise da Tabela VI mostra que os valores de k_{hid} obtidos neste trabalho são maiores do que os valores obtidos por Walse et al., (2002). De fato, a Eq. 41 mostra

que a k_{hid} é influenciada pela $[\text{OH}^-]$ em solução, ou seja, quanto maior o pH maior o valor de k_{hid} . Como neste trabalho, a $[\text{OH}^-]$ é superior a de Walse et al., (2002), os resultados exibidos na Tabela VI são concordantes com a Eq. 42.

Além disso, observa-se que o isômero β -ES hidrolisa mais rápido do que o isômero α . Esta observação pode ser explicada por um estado de transição mais estável para o β -ES, o que foi confirmado com cálculos *ab initio* de orbitais moleculares (STO-6G), aplicados aos intermediários aniônicos da reação de hidrólise (WALSE et al., 2002; WALSE et al., 2003).

Em vista dos resultados da hidrólise, todas as degradações em pH 12 foram conduzidas após 48 h de preparo da solução, para garantir a condição de equilíbrio químico no sistema. Após, esse período, praticamente todo o Endosulfan, princípio ativo do Thiodan CE[®], foi convertido em ES diol.

4.7 – Degradações do Endosulfan em fase aquosa

4.7.1 – Acompanhamento espectrofotométrico da degradação do Endosulfan

As degradações do Endosulfan em concentração de 50 e 200 mg dm⁻³ foram efetuadas através das técnicas UV, O₃ e O₃/UV em solução natural (sem ajuste no valor de pH), e em meio fortemente alcalino (pH 12).

As degradações foram monitoradas por meio de diferentes técnicas: espectrofotometria UV, cromatografia gasosa (CG/DCE), DQO e COT. Para as análises de monitoramento, foram retiradas alíquotas das amostras degradadas em intervalos de 15 min.

Em todas as degradações realizadas, seja aplicando O₃, UV e O₃/UV, seja em pH 5 ou 12, foram registrados os espectros, os cromatogramas, as análises de DQO, COT e as medidas de toxicidade.

A Figura 26 obtida com a técnica O₃/UV é representativa da evolução da degradação da solução aquosa de Thiodan CE[®] com todas as técnicas estudadas.

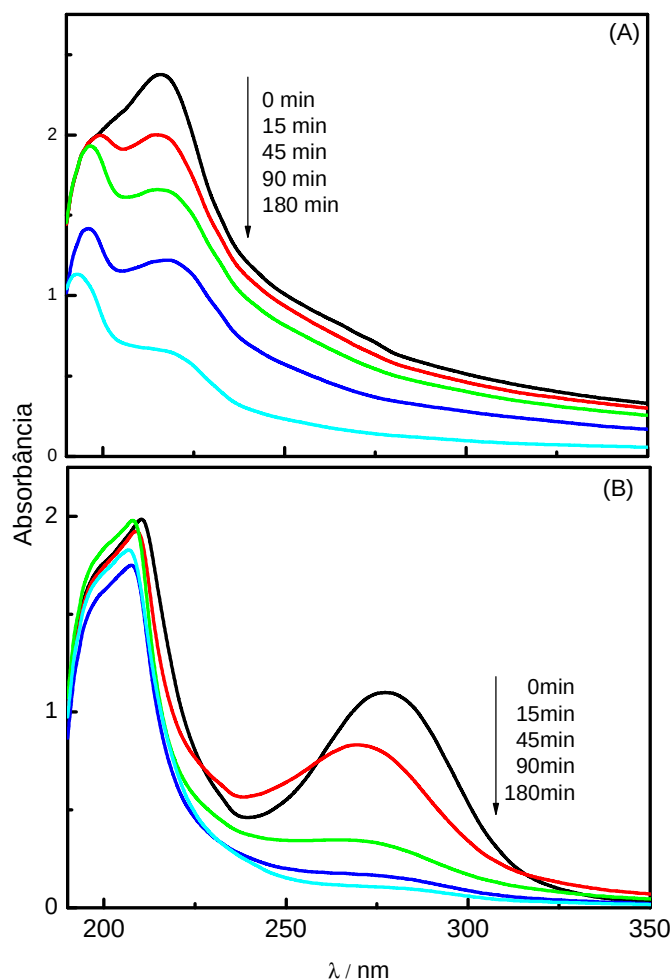


Figura 26 - Evolução dos espectros UV durante as degradações da solução aquosa de Thiodan, com o sistema O_3/UV : (A) pH 5 e (B) pH 12. $[ES]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$.

A molécula do Endosulfan é composta de três anéis fechados, sendo que um deles possui uma dupla ligação, sobre a qual estão ligados dois átomos de Cl. Além disso, esta molécula também possui o grupo $—O—SO—O—$ (ver Fig. 25, pág. 68). Os picos observados no espectro de absorção, na região de 190–230 nm, podem estar relacionados às transições $n \rightarrow \pi^*$, que podem ocorrer entre os elétrons livres dos átomos de cloro ligados à ligação dupla e $\pi \rightarrow \pi^*$, da ligação dupla.

O acompanhamento dos espectros, da Fig. 26 revela uma diminuição da Área^{UV} com o aumento do tempo de degradação. Este comportamento é representativo de todas as degradações efetuadas, mudando-se a magnitude das taxas de degradação de acordo com a técnica utilizada para degradar.

Além disso, a Fig. 26 também mostra que não ocorrem mudanças significativas no perfil dos espectros durante a degradação, ou seja, não há surgimento de novos picos. Este fato, segundo a literatura (DORÉ et al., 1980), pode significar que os subprodutos provenientes da oxidação são principalmente constituídos de moléculas e/ou íons simples, visto que não foi verificado o surgimento de novos picos característicos de compostos orgânicos saturados complexos.

4.7.2 – Comportamento cinético das degradações do Endosulfan obtidas por ozonização, fotólise e O₃/UV

De modo geral, no presente trabalho, a velocidade de oxidação é dependente das concentrações de ozônio e de Endosulfan, da temperatura da solução e da intensidade da radiação UV. No caso da ozonização, tanto a temperatura como a concentração de ozônio foram mantidas constantes durante as degradações, variando apenas a concentração de ES. Desse modo, a equação geral de velocidade pode ser escrita como:

$$-\frac{dC}{dt} = k_d C_{ES} C_{O_3} \quad (44)$$

sendo, k_d a constante de velocidade, C_{ES} e C_{O_3} são as concentrações do Endosulfan e ozônio, respectivamente.

Se C_{O_3} é constante, temos:

$$k' = k_d C_{O_3} \quad (45)$$

onde, k' é chamada de constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, comumente chamada de k_{obs} (SANTANA et al., 2009).

O mesmo procedimento aplica-se às degradações efetuadas por fotólise, visto que a intensidade de radiação ultravioleta irradiada também foi mantida constante durante as degradações. Neste caso, a constante cinética de velocidade, k_{UV} ou k_{obs} , pode ser definida como (BARCELO-QUINTAL et al., 2008):

$$k_{UV} = -2,303 \phi I_0 \varepsilon_E b \left(\frac{A}{V} \right) \quad (46)$$

onde,

ϕ é o rendimento quântico;

I_0 é a intensidade de radiação incidente;

ε_E é o coeficiente de absorvidade molar do Endosulfan ($37\,569\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$);

b é o caminho ótico;

$\left(\frac{A}{V}\right)$ é a luz absorvida pela solução (cm^{-1}), sendo A = área em cm^2 e

V é o volume em cm^3 .

No caso das degradações efetuadas pelo sistema combinado O_3/UV , a constante cinética de velocidade pode ser o resultado do somatório de três processos: fotólise, ozonização e ozonização fotolítica, a qual envolve os efeitos sinérgicos da combinação O_3/UV . De maneira geral, a soma destes processos pode ser representada pela Eq. 47:

$$-\frac{dC}{dt} = k_d C_{ES} C_{O_3} + k_{UV} C_{ES} + k_{O_3UV} C_{ES} C_{O_3} \quad (47)$$

Considerando um processo de degradação de primeira ordem a Eq. 47 pode ser reescrita como:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{total} C_{ES} = \sum k C_{ES} \quad (48)$$

Independente do processo de degradação a constante cinética será definida por k_{obs} , a Eq. 44 passa a ser:

$$-\frac{d[ES]_{aq}}{dt} = k_{obs} [ES]_{aq} \quad (49)$$

Resolvendo a equação diferencial (Eq. 49), a equação final pode ser descrita pelo seguinte modelo cinético geral:

$$\ln \frac{[ES]}{[ES]_0} = -k_{obs} t \quad (50)$$

Sabendo-se que a Área^{UV} é proporcional à concentração de ES na solução, a Eq. 50 pode ser escrita como:

$$\ln \frac{\text{Área}^{\text{UV}}}{\text{Área}_0^{\text{UV}}} = -k_{\text{obs}}^{\text{UV}} t \quad (51)$$

onde, a razão $\text{Área}^{\text{UV}}/\text{Área}_0^{\text{UV}}$ é a Área^{UV} normalizada, e $k_{\text{obs}}^{\text{UV}}$ é a constante cinética de velocidade de primeira ordem.

A Figura 27 apresenta o perfil cinético representativo das duas concentrações investigadas, obtido pela integração da absorbância (190-320 nm) em função do tempo de degradação:

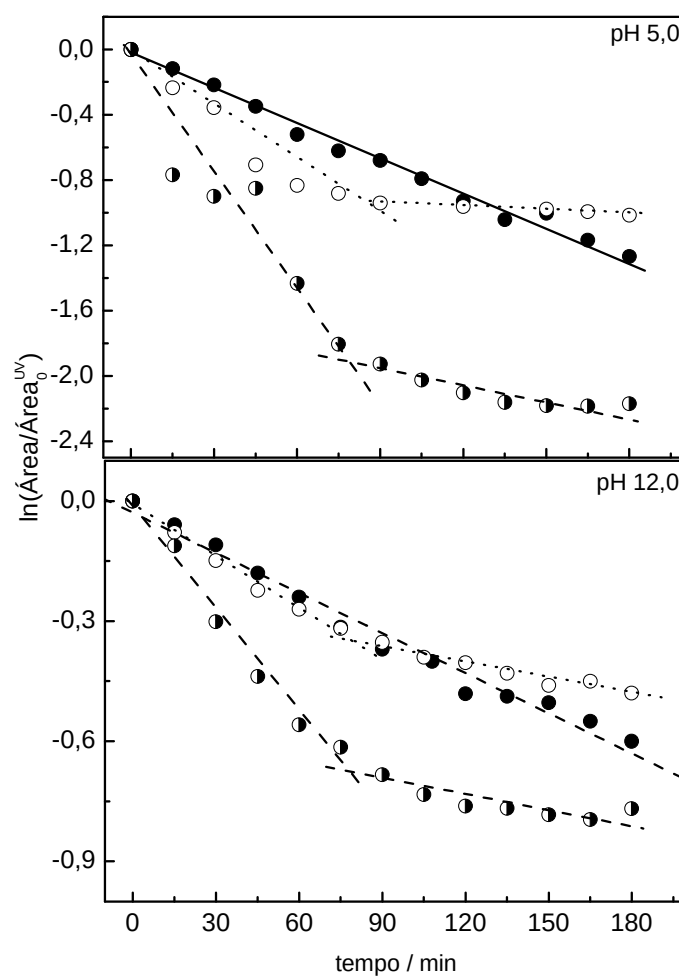


Figura 27- Gráficos mostrando a dependência de $\ln(\text{Área}^{\text{UV}}/\text{Área}_0^{\text{UV}})$ em função do tempo de degradação. Condições: (—●—) O₃; (···○···) UV e (---●---) O₃/UV. $[\text{ES}]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$.

De modo geral, a dependência da função $\ln(\text{Área}^{\text{UV}}/\text{Área}_0^{\text{UV}})$ com o tempo, mostrou ser linear para todas as técnicas de degradação empregadas para os diferentes

valores de pH investigados. Isto mostra que a cinética de degradação é de primeira ordem para todos os estudos efetuados. Particularmente, onde empregou-se o O_3 , na verdade, é de pseudo-primeira ordem, visto que a concentração de O_3 foi mantida constante em todas as degradações efetuadas.

Um fenômeno muito importante observado na Fig. 27, é que quando as degradações são efetuadas somente com O_3 , nota-se a existência de somente uma inclinação, nos dois valores de pH investigados. Pelo contrário, na presença de radiação UV, mesmo no sistema combinado com O_3 , surge uma mudança de inclinação com o avanço da degradação. Isto sugere, em princípio, que os intermediários e produtos finais da degradação são diferentes quando se emprega radiação UV e O_3 , independente do meio reacional.

A Tabela VII apresenta todos os dados extraídos da Fig. 27, tais como: taxa de degradação (%), as constantes cinéticas (k_{obs}^{UV}) e $t_{1/2}$.

Tabela VII – Resultados obtidos dos estudos espectrofotométricos das degradações do Endosulfan.

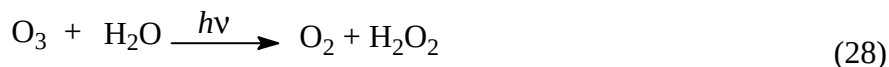
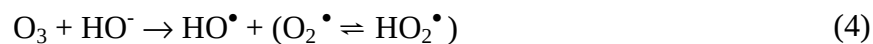
	O_3		UV		O_3/UV	
	$[ES]_0 = 50$ $mg\ dm^{-3}$	$[ES]_0 = 200$ $mg\ dm^{-3}$	$[ES]_0 = 50$ $mg\ dm^{-3}$	$[ES]_0 = 200$ $mg\ dm^{-3}$	$[ES]_0 = 50$ $mg\ dm^{-3}$	$[ES]_0 = 200$ $mg\ dm^{-3}$
pH = 5						
Degradação	74%	81%	64%	68%	89%	88%
UV (%)						
k_{obs-1}^{UV}/min^{-1}	$6,85 \times 10^{-3}$	$11,9 \times 10^{-3}$	$14,2 \times 10^{-3}$	$9,28 \times 10^{-3}$	$21,7 \times 10^{-3}$	$13,5 \times 10^{-3}$
k_{obs-2}^{UV}/min^{-1}	---	---	$1,06 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-3}$	$6,53 \times 10^{-3}$
$t_{1/2-1}/min^{-1}$	101	58	49	75	32	51
$t_{1/2-2}/min^{-1}$	---	---	653	385	219	106
pH = 12						
Degradação	34%	56%	35%	40%	54%	64%
UV (%)						
k_{obs-1}^{UV}/min^{-1}	$3,28 \times 10^{-3}$	$4,70 \times 10^{-3}$	$4,26 \times 10^{-3}$	$5,44 \times 10^{-3}$	$7,18 \times 10^{-3}$	$5,70 \times 10^{-3}$
k_{obs-2}^{UV}/min^{-1}	---	---	$1,33 \times 10^{-3}$	$2,24 \times 10^{-3}$	$0,81 \times 10^{-3}$	$0,87 \times 10^{-3}$
$t_{1/2-1}/min^{-1}$	211	147	163	127	96	121
$t_{1/2-2}/min^{-1}$	---	---	521	309	856	800

De imediato, verifica-se na Tabela VII, que a taxa de degradação em pH 12 é sempre inferior à obtida em pH 5. Como mencionado anteriormente (item 4.6), em pH 12, ocorre a hidrólise do Endosulfan, cujo principal produto é o ES diol. Isto significa que as degradações em pH 5 e 12 foram efetuadas com compostos iniciais diferentes, ou seja, Endosulfan em pH 5 e ES diol em pH 12 (LEE et al., 2003, GUPTA e GUPTA, 1979). Dos valores obtidos da taxa de degradação, k_{obs}^{UV} e $t_{1/2}$, pode-se dizer que o ES diol, presente em meio básico, é mais resistente à degradação do que os isômeros α e β -ES.

A mudança de k_{obs}^{UV} (aparecimento da segunda inclinação), com o tempo de degradação pode ser atribuída às modificações na razão [ES]/[Subprodutos], ocasionando uma considerável modificação na cinética intrínseca entre o oxidante (UV) e os centros reativos das moléculas. Uma comparação entre o k_{obs-1}^{UV} e k_{obs-2}^{UV} indica que o estágio secundário da oxidação observado na presença de radiação UV corresponde à etapa lenta da degradação. Correspondentemente, estes resultados também indicam que a reação química entre o oxidante (UV) e a molécula parental (α e β -ES) é a etapa rápida. A ausência da segunda inclinação na ozonização é indicativo de que os intermediários provenientes da oxidação inicial do ES são diferentes quando se utiliza O_3 e radiação UV.

Recentemente, Barcelo-Quintal et al., (2008), utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão com potência de 6 W, estudaram a degradação fotolítica dos isômeros α e β -ES e da mistura isomérica ($\alpha + \beta : 2 + 1$)-ES em meio aquoso, pH 2, durante um período de 10 min. Os autores obtiveram uma única inclinação com os seguintes valores: $k_{obs} = 6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o α -ES, $1,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o β -ES e também de $6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a mistura $\alpha + \beta$ -ES. A única inclinação deve-se ao fato de terem realizado as degradações em apenas 10 min, o que está de acordo com o comportamento obtido neste trabalho. Entretanto, a taxa de remoção e o valor de k_{obs} não podem ser comparados com os valores alcançados neste trabalho devido às diferentes condições experimentais empregadas.

Além disso, também verifica-se na Tabela VII, que as degradações foram mais eficientes e mais rápidas em meio ácido do que em alcalino, contrário ao comportamento previsto, principalmente para as técnicas baseadas no emprego de O_3 . Em meio alcalino o ozônio pode reagir para formar radicais $HO^\bullet$ em solução, o qual é um poderoso agente oxidante, seguindo os mecanismos:



Assim, em vários trabalhos (AGUSTINA et al., 2005; KUO, 1999; PEYTON e GLAZE, 1988), o maior grau de mineralização ocorre em degradações efetuadas em meio alcalino. Entretanto, não deve ser esquecido que o produto degradado em meio básico foi o ES diol, o qual já é um subproduto mais estável que o composto parental.

4.7.3 – Resultados cromatográficos da degradação do Endosulfan

Similarmente aos estudos espectrofotométricos, a cromatografia gasosa (CG/DCE) também foi utilizada para monitorar a cinética de degradação do Endosulfan. Os resultados obtidos para as diferentes técnicas de degradação serão apresentados nos itens a seguir.

4.7.3.1 – Degradação por ozonização

As Figuras 28 e 29 são representativas da evolução dos cromatogramas em função do tempo de ozonização de soluções aquosas de Thiodan CE[®] em pH 5 e 12, respectivamente.

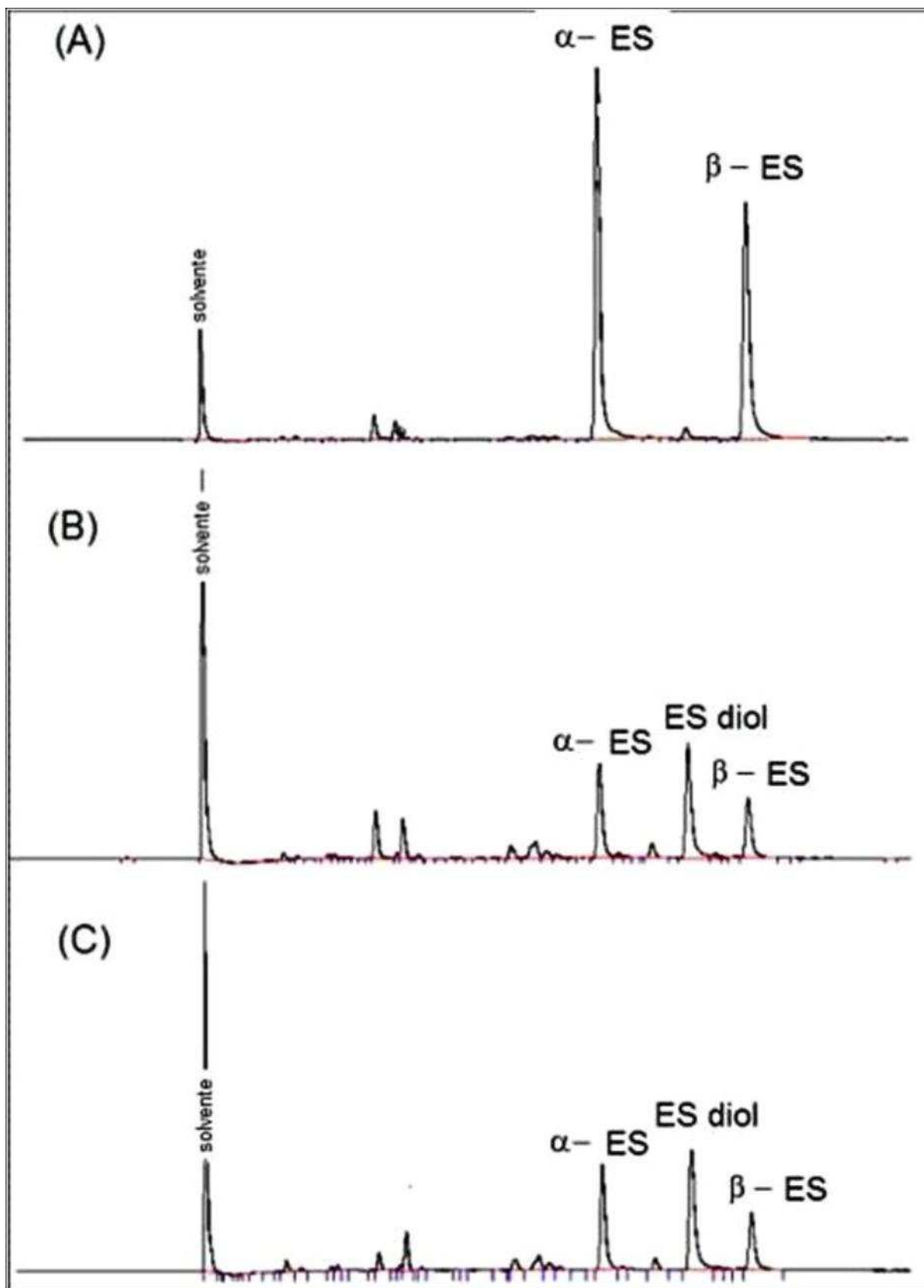


Figura 28 - Evolução dos cromatogramas durante a ozonização efetuada em pH 5. (A) $t = 0$ min, (B) $t = 60$ min, (C) $t = 180$ min. $[ES]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. Volume injetado = 2 mm^3 . $v_{\text{PEO}} = 0,96 \text{ g h}^{-1}$.

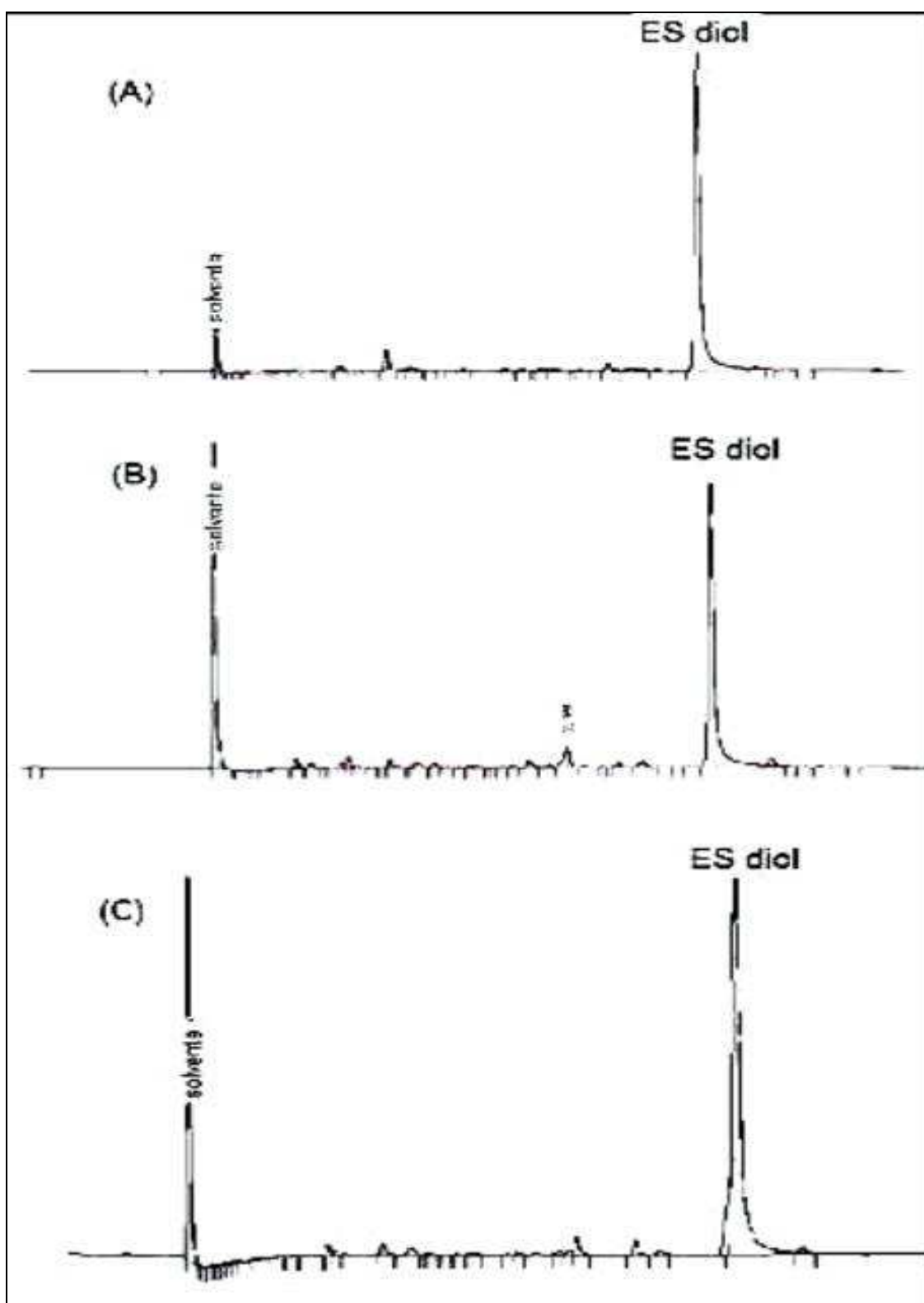


Figura 29 - Evolução dos cromatogramas durante a ozonização efetuada em pH 12. (A) $t = 0$ min, (B) $t = 60$ min, (C) $t = 180$ min. $[ES]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. Volume injetado = 2 mm^3 . $v_{\text{PEO}} = 0,82 \text{ g h}^{-1}$.

Como mencionado anteriormente, ocorre uma grande diferença de comportamento em função do pH. Em pH 5, a Fig. 28A, para $t = 0$ min de degradação, pode ser observado os picos dos isômeros α e β -ES. No entanto, a Fig. 29A apresenta somente o pico do ES diol, que é o produto da hidrólise.

Com a evolução da ozonização em pH 5, além da diminuição acentuada dos picos correspondentes aos isômeros α e β -ES, surgem novos picos, sendo o de maior intensidade, identificado no $t_r \approx 15,0$ min, como sendo o ES diol. Pelo contrário, em pH 12, desde $t = 0$ min de ozonização, há o aparecimento de um só pico (ES diol), com o decréscimo do mesmo com a evolução da ozonização. Este resultado é indicativo de que tanto a ozonização do ES em meio ácido como a hidrólise em pH básico (ver Fig. 25A) fornecem como produto principal o ES diol. Observa-se, na Fig. 28, que o pico do ES diol aumenta com a evolução da degradação, enquanto na Fig. 29 o mesmo diminui com o aumento do tempo de degradação.

A Figura 30 apresenta um esquema representativo dos possíveis produtos da ozonização do Endosulfan em meio ácido:

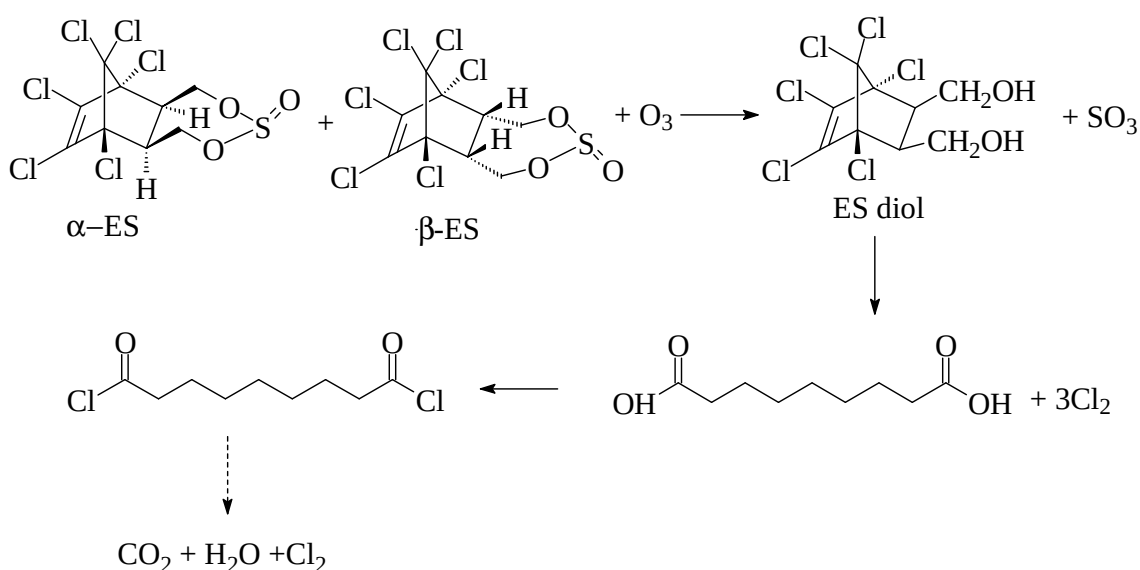


Figura 30 – Esquema representativo da ozonização do ES em meio ácido (ENJARLIS et al., 2008).

O esquema anterior concorda com os resultados cromatográficos em relação ao “surgimento” do ES diol e à consequente diminuição, com o avanço da reação de ozonólise, de todos os picos correspondentes (α -ES, β -ES e ES diol). Além disso, como

não são observados novos picos oriundos da ozonólise em meio básico, a degradação do ES diol, vista cromatograficamente, segue o mesmo esquema proposto anteriormente para o meio ácido (Fig. 30).

4.7.3.2 – Degradação por radiação UV

As Figuras 31 e 32 são representativas da evolução dos cromatogramas em função do tempo de fotólise de soluções aquosas de Thiodan CE[®] em pH 5 e 12, respectivamente.

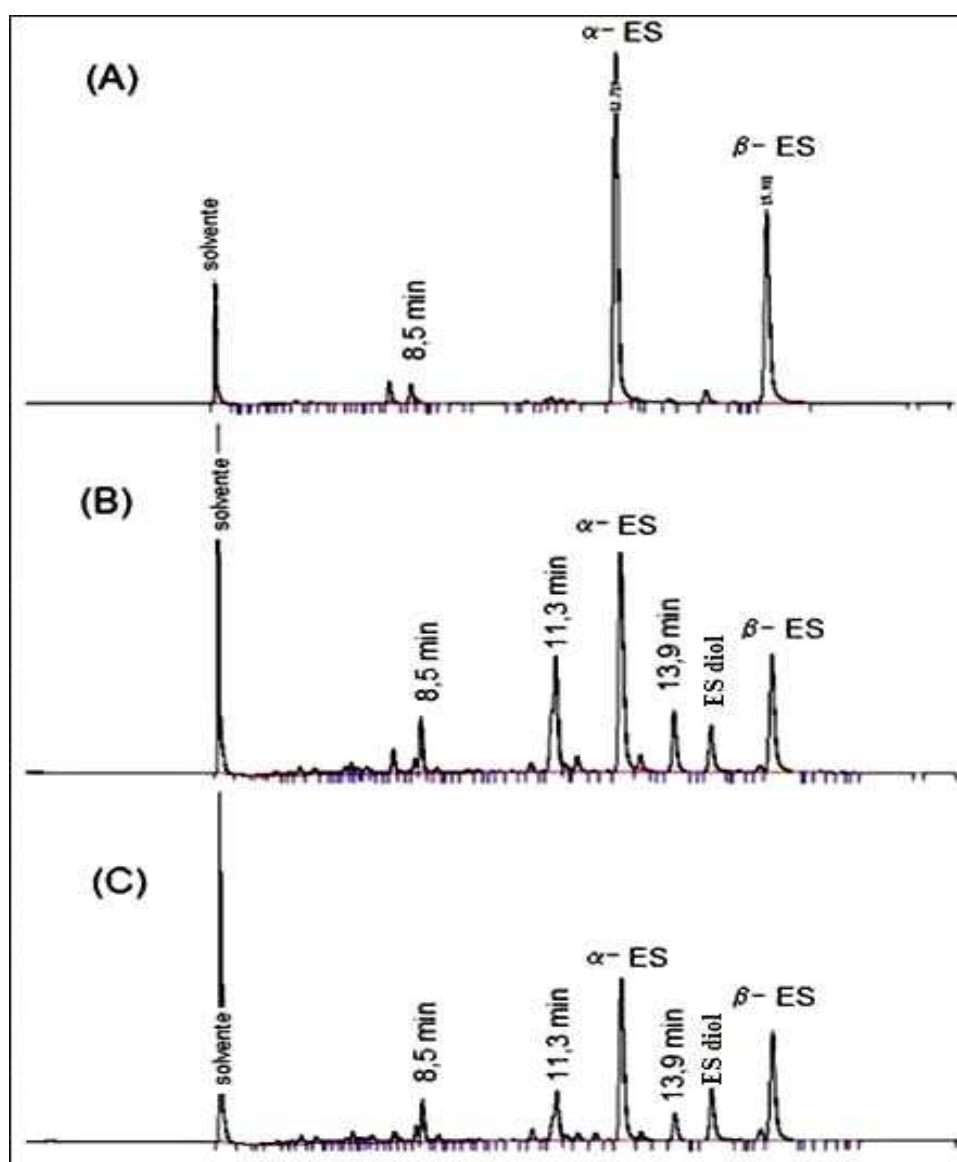


Figura 31 - Evolução dos cromatogramas durante a fotólise direta, efetuada em pH 5. (A) $t = 0$ min, (B) $t = 60$ min, (C) $t = 180$ min. $[ES]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. Volume injetado = 2 mm^3 .

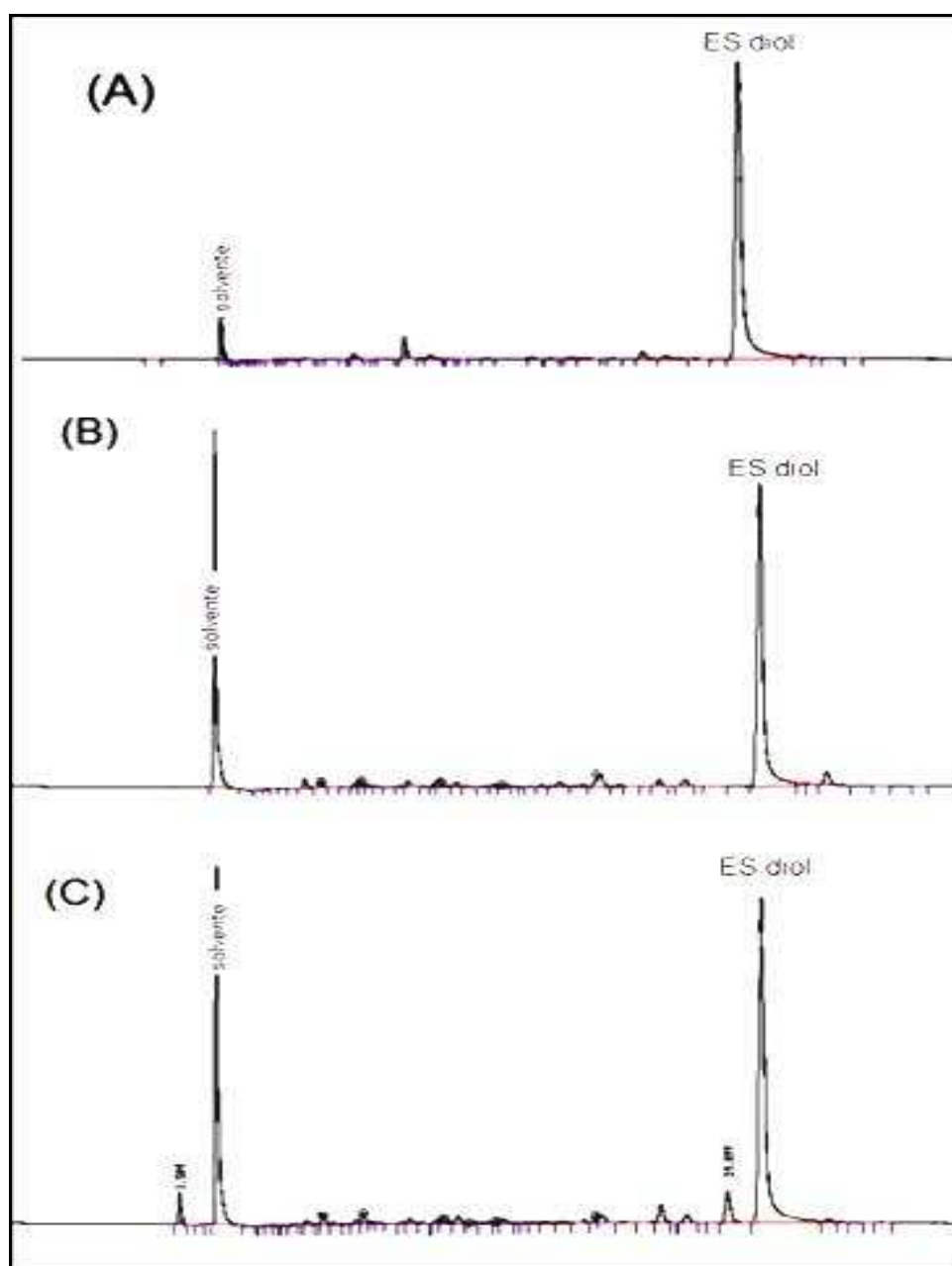


Figura 32 – Evolução dos cromatogramas durante a fotólise direta, efetuada em pH 12. (A) $t = 0$ min, (B) $t = 60$ min, (C) $t = 180$ min. $[ES]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. Volume injetado = 2 mm^3 .

Como pode ser verificado na Fig. 31, a diferença mais marcante na evolução dos cromatogramas obtidos nas degradações por fotólise direta, em meio ácido, em comparação com as degradações efetuadas por ozonização é o aparecimento, concomitante ao pico do ES diol, de três novos picos, localizados nos $t_r \approx 8,5$; $11,3$ e $13,9$ min. Além disso, o aumento da intensidade do pico do ES diol, comparada ao

obtido através da ozonização, é bem menor. A degradação pela ozonização não produziu estes picos, confirmando que os produtos das degradações são dependentes da técnica de degradação utilizada.

Num estudo efetuado por Walse et al., (2003), envolvendo a degradação estereoseletiva de soluções aquosas de Endosulfan em módulos de ecossistemas aquáticos, foi detectado a presença de sulfato de ES como produto da oxidação e ES diol como produto da hidrólise do ES. Concomitantemente, com a evolução da degradação foram detectados por RMN ^1H as substâncias ES éter, ES lactona e ES α -hidroxiéter como sendo os produtos principais.

Destas substâncias, a única presente em nossa mistura padrão de organoclorados é o sulfato de ES, cujo pico, localizado no t_r de ~21min, não foi detectado nos cromatogramas das amostras degradadas. Apesar da ausência de padrões cromatográficos, propõe-se como consequência dos resultados obtidos, e também em comparação com os resultados obtidos por Walse et al., (2003) o seguinte esquema para representar a fotólise das soluções aquosas contendo o ES:

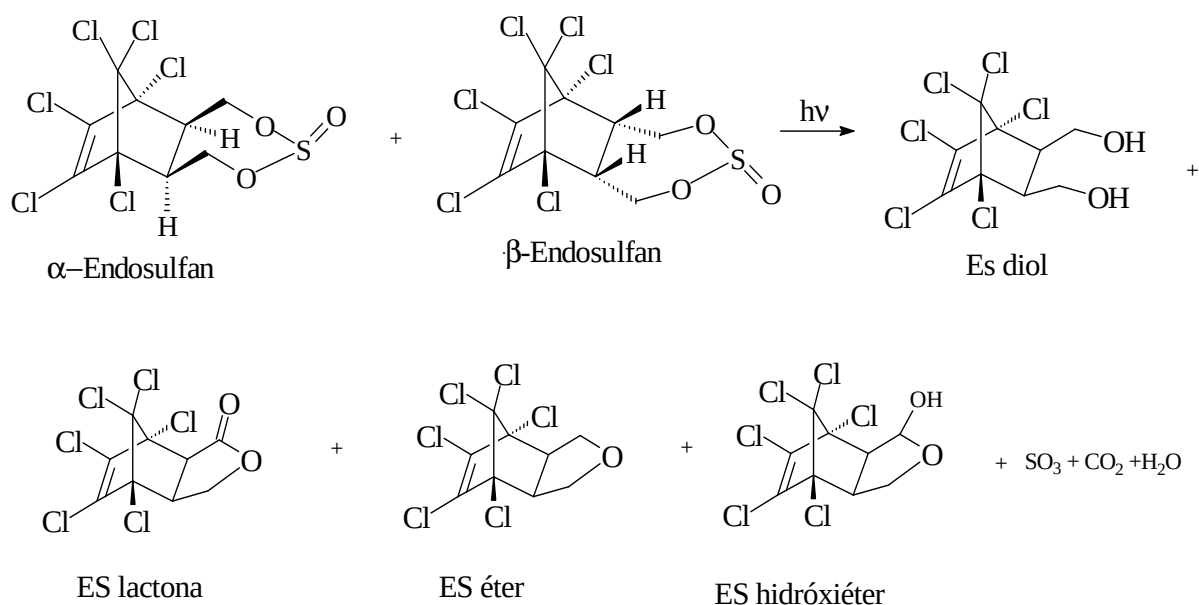


Figura 33 - Esquema representativo da fotólise do ES em meio ácido.

Como pode ser observado no esquema acima, além do ES diol, a fotólise do ES também produz ES lactona, ES éter e ES α -hidroxiéter, além de outros produtos inorgânicos. Como mencionado anteriormente, a formação do sulfato de ES foi descartada por comparação com o cromatograma de uma mistura padrão. No esquema,

as substâncias ES lactona, ES éter e ES hidroxiéter podem ser provenientes simultaneamente da oxidação do ES ou da oxidação do intermediário ES diol. Esquema semelhante foi proposto por Barcelo-Quintal et al., (2008) na fotólise do ES, onde foi sugerida a formação do produto final ES éter diretamente do ES ou através da decomposição do ES diol.

No caso do comportamento observado na degradação por fotólise, em meio básico, tem-se uma diminuição do pico principal, ou seja, do ES diol, produzido pela hidrólise, confirmando que tanto o pH quanto a técnica de degradação utilizada têm forte influência nos produtos finais das degradações de soluções aquosas de Thiodan CE[®].

4.7.3.3 – Degradação por O₃/UV

Os cromatogramas obtidos da evolução dos experimentos empregando-se o sistema combinado O₃/UV, apresentaram comportamento semelhante ao obtido quando empregou-se somente radiação UV, tanto em pH 5 como em 12.

As Figuras 34 e 35 mostram a evolução dos cromatogramas em função do tempo de degradação de soluções aquosas de Thiodan CE[®] em meio ácido e básico, respectivamente.

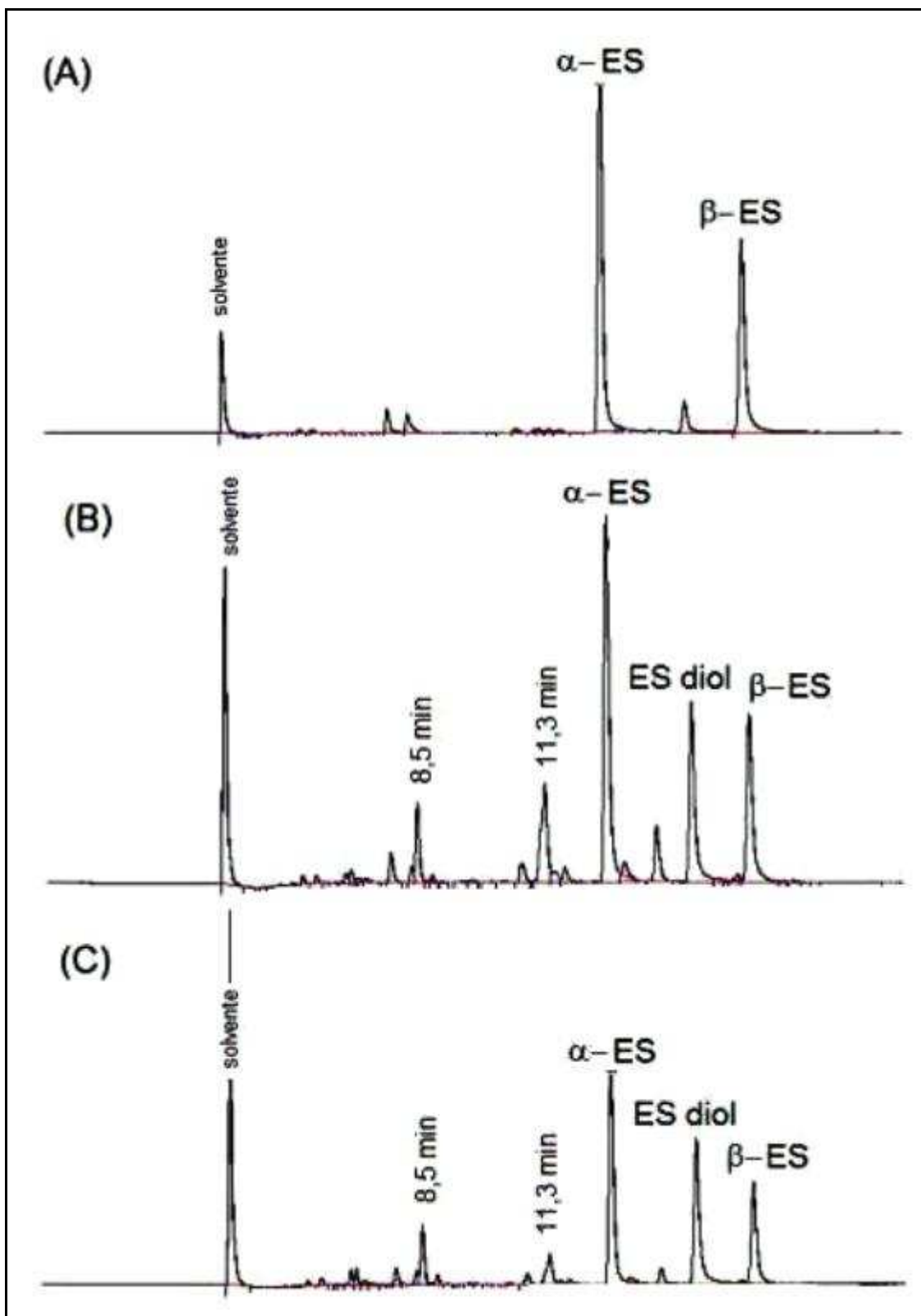


Figura 34 – Evolução dos cromatogramas durante a degradação utilizando o sistema combinado O_3/UV , efetuada em pH 5. (A) $t = 0$ min, (B) $t = 60$ min, (C) $t = 180$ min. $[ES]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. Volume injetado = 2 mm^3 . $v_{PEO} = 0,89 \text{ g h}^{-1}$.

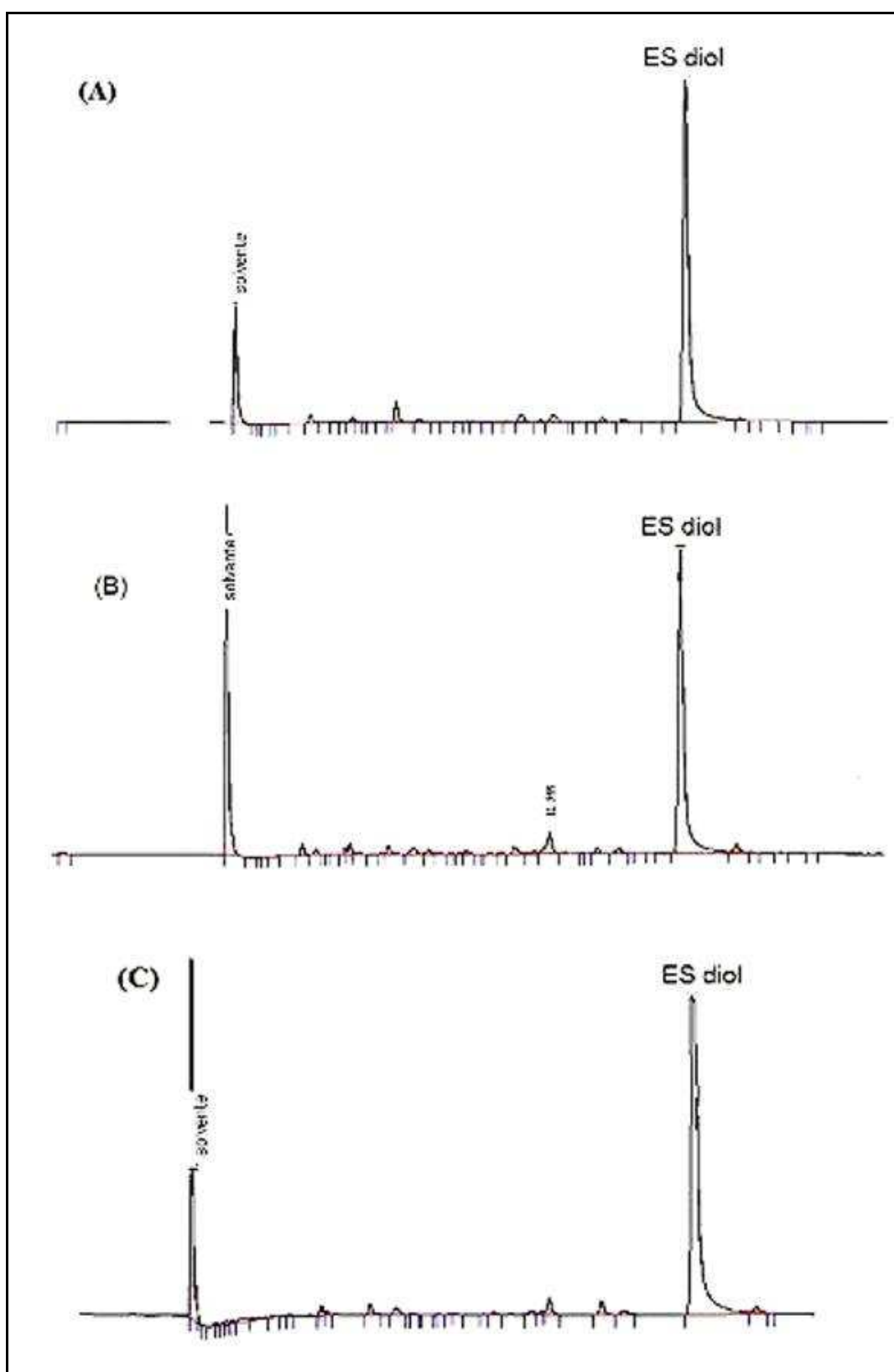


Figura 35 – Evolução dos cromatogramas durante a degradação utilizando o sistema combinado O_3/UV , efetuada em pH 12. (A) $t = 0$ min, (B) $t = 60$ min, (C) $t = 180$ min. $[ES]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. Volume injetado = 2 mm^3 . $v_{PEO} = 0,79 \text{ g h}^{-1}$.

Como pode ser observado em todos os cromatogramas anteriores, o comportamento obtido quando se empregou a técnica combinada “O₃/UV” tem um perfil intermediário em relação àqueles apresentados pelas degradações com técnicas isoladas como O₃ e fotólise. Por exemplo, os cromatogramas exibidos na Fig. 34, obtidos das degradações em meio ácido, também apresentam o surgimento dos mesmos picos observados na Fig. 31, obtida somente com fotólise. Comparando as Figs. 31-C e 32-C observa-se uma diminuição dos mesmos picos quando se utiliza a técnica combinada de degradação. Ou seja, os picos atribuídos aos compostos ES éter, ES hidroxiéter e ES lactona quase desaparecem após 180 min de degradação. Este fato pode ser atribuído à presença do ozônio, que atua na degradação destas substâncias.

Portanto, pode-se concluir do estudo comparativo que:

- (i) Nas degradações efetuadas somente com O₃, o principal produto é o ES diol;
- (ii) Nas degradações efetuadas somente com fotólise, os principais produtos são o ES diol, ES éter, ES hidroxiéter e ES lactona.
- (iii) Nas degradações efetuadas com a técnica combinada, o principal produto volta a ser o ES diol, mostrando que as substâncias derivadas da fotólise do Endosulfan são mais facilmente degradadas pelo O₃ que o ES diol.

Face ao comportamento observado usando os três diferentes sistemas de degradação (O₃, fotólise e O₃/UV), propõe-se o seguinte esquema representativo da degradação do ES:

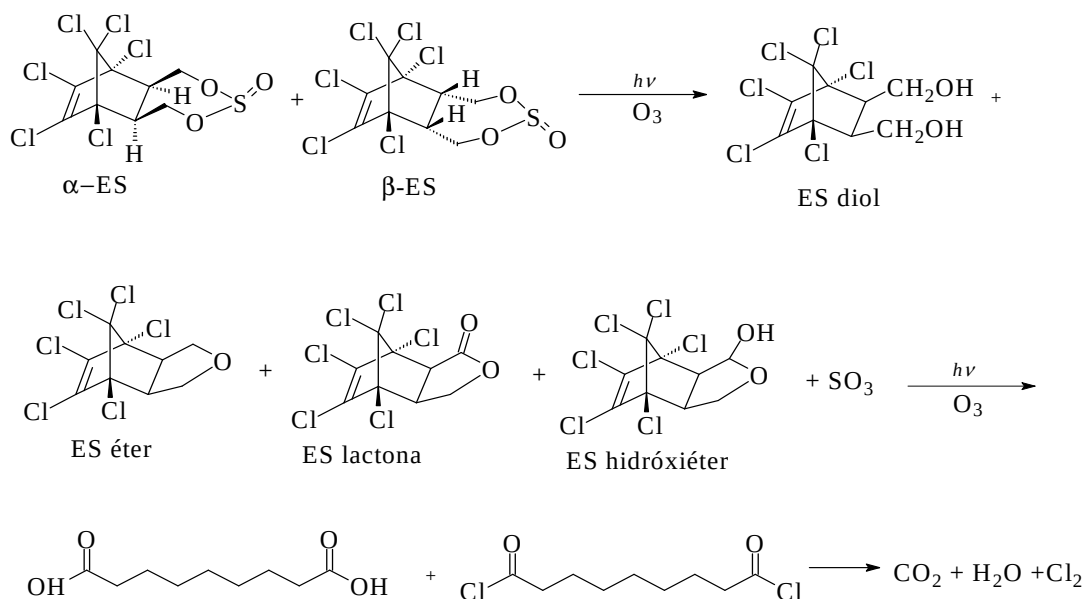


Figura 36 – Esquema representativo da degradação do ES com o sistema combinado O_3 /UV em meio ácido.

O esquema acima permite dizer, mais uma vez, que as etapas das reações quando se emprega O_3 e/ou radiação UV são diferentes. Entretanto, poder-se-ia questionar se os subprodutos da reação quando se emprega radiação UV (ES éter, ES hidroxiéter e ES lactona) são derivados do composto parental (ES) ou do próprio ES diol, que já é um subproduto. A Fig. 34C mostra, que após 180 min, o ES diol ainda persiste com razoável intensidade mesmo com aplicação de radiação UV e O_3 , enquanto as outras substâncias praticamente desaparecem. Finalmente, o fato de todas as degradações efetuadas em meio básico terem sido efetuadas sobre o próprio ES diol, e em todas elas não terem sido detectadas outras substâncias, reforça a hipótese de que os produtos ES éter, ES hidroxiéter e ES lactona são, de fato, oriundos da degradação do ES ou, então, fortemente dependentes do pH do meio reacional. Neste caso, a questão da dependência da origem dos produtos ainda persiste.

4.7.3.4 – Comparação das taxas de degradação

As Figuras 37 e 38 mostram a variação da área cromatográfica, $\text{Área}^{CG}/\text{Área}_0^{CG}$, com o tempo de reação, em meios ácido e básico, respectivamente, e também em função das diferentes técnicas de degradação empregadas.

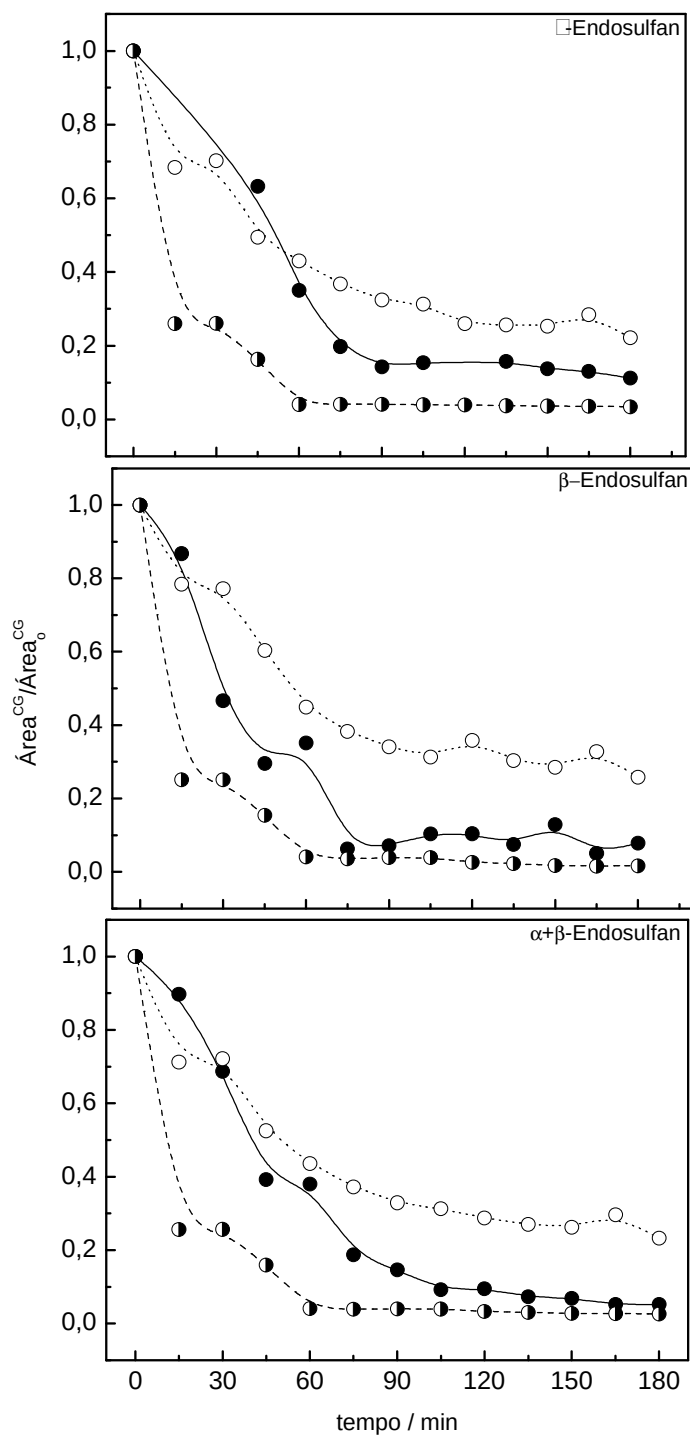


Figura 37 - Influência do tempo de reação sobre a Área^{CG} do Endosulfan, em pH 5, com os sistemas de degradação: (—●—) O_3 ; (···○···) UV e (---●---) O_3/UV . $[\text{ES}]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$.

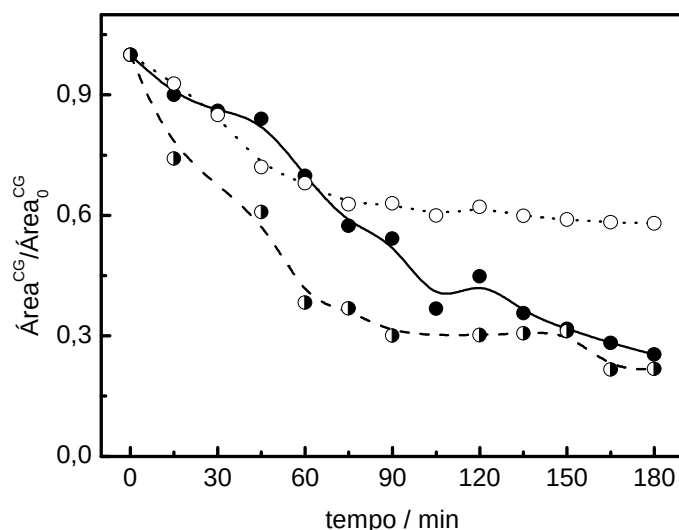


Figura 38 - Influência do tempo de reação sobre a Área^{CG} , do Endosulfan, em pH 12, com os sistemas de degradação: (—●—) O_3 ; (···○···) UV e (---●---) O_3/UV . $t_r \approx 15,0$ min.

A diferença de comportamento da variação da área em função do pH é grande. Enquanto que em pH ácido tem-se que 60 min de degradação com ozonização fotolítica são suficientes para atingir um estado estacionário de degradação, o mesmo não ocorre em pH alcalino. Pelo contrário, neste caso, a degradação parece não cessar mesmo após 180 min de reação. O mesmo comportamento ocorre com O_3 e com radiação UV, quando empregadas separadamente. Além disso, em pH ácido ocorre uma taxa de degradação (diminuição da razão $\text{Área}^{\text{CG}}/\text{Área}_0^{\text{CG}}$) que obedece a sequência: $\text{O}_3/\text{UV} > \text{O}_3 > \text{UV}$. Já em pH alcalino, ocorre uma ligeira mudança nesta sequência, com $\text{O}_3/\text{UV} \approx \text{O}_3 > \text{UV}$.

A diferença de comportamento observada nas Figs. 37 e 38 deve-se a dois fatores principais:

i) A degradação em pH 5 é efetuada sobre o composto Endosulfan, princípio ativo do Thiodan CE[®], enquanto que em pH 12 a degradação se dá com o ES diol, o produto principal da hidrólise do Endosulfan;

ii) Os subprodutos das degradações são diferentes nos meios investigados. Em pH 5, a ozonização fotolítica é mais eficiente para degradar os isômeros α e β -ES, produzindo vários subprodutos, sendo o principal o próprio ES diol. Já em pH 12, a

degradação do ES diol deve gerar, provavelmente, produtos diferentes, sendo uma forte razão para explicar a diferença de comportamento observado.

Com a Eq. 50, empregada nos estudos cinéticos dos dados espectrofotométricos, ver item 4.7.2 da pág. 73, adaptada para os dados cromatográficos,

$$\ln \frac{\text{Área}^{CG}}{\text{Área}_0^{CG}} = -k_{obs}^{CG} t \quad (53)$$

foi realizado um estudo cinético visando obter as constantes de velocidade, o perfil cinético, $t_{1/2}$ e a taxa de remoção da área cromatográfica. As Figs. 39 e 40 apresentam os resultados obtidos destes estudos.

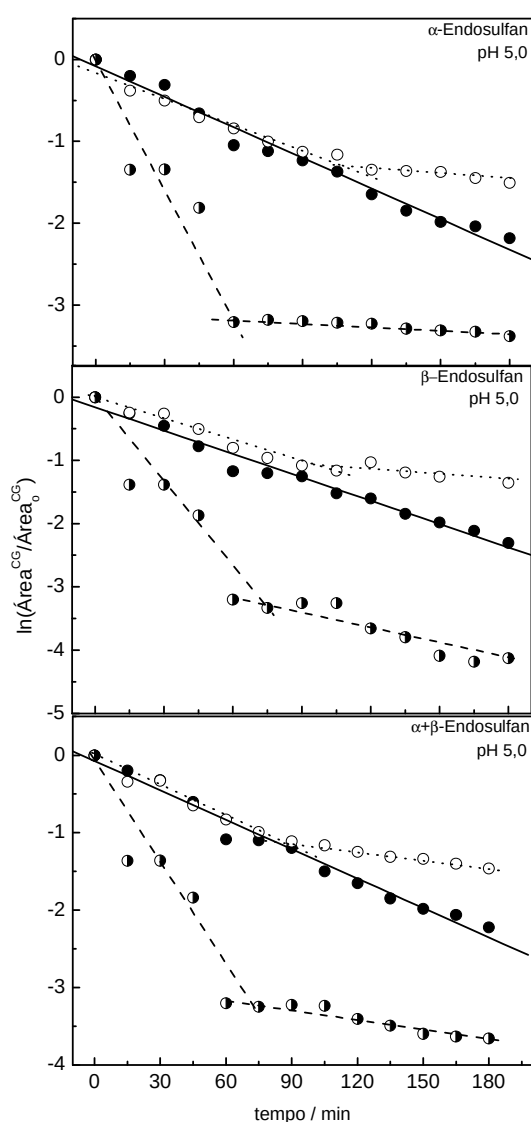


Figura 39 - Perfil cinético obtido para a remoção do Endosulfan, em pH 5, com os sistemas de degradação: (—●—) O_3 ; (···○···) UV e (---●---) O_3 /UV. $[ES]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$.

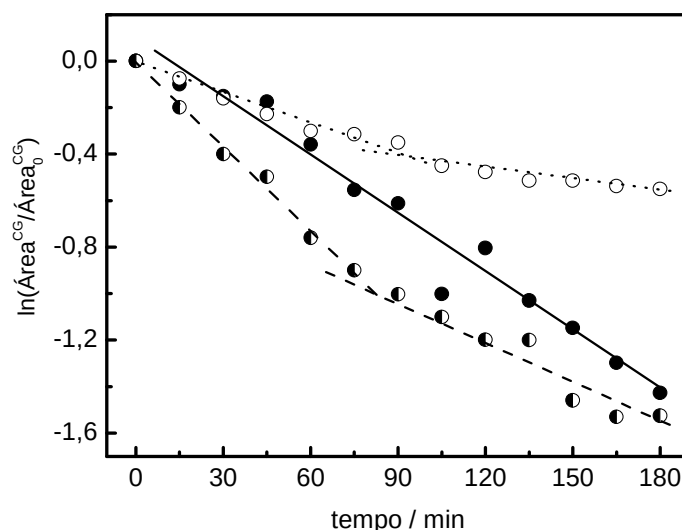


Figura 40 - Perfil cinético obtido para a remoção do Endosulfan, em pH 12, com os sistemas de degradação: (—●—) O_3 ; (---○---) UV e (---●---) O_3/UV , $t_r \approx 15,0\text{min}$. $[\text{ES}]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$.

Conforme pode ser verificado, em ambos valores de pH, há a presença de um perfil cinético de primeira ordem (pseudo onde há O_3) na degradação do Endosulfan. De modo semelhante ao comportamento obtido no acompanhamento cinético por espectrofotometria UV, nas degradações efetuadas somente com O_3 nota-se a existência de apenas uma inclinação, nos dois valores de pH investigados. Na presença de radiação UV e mesmo no sistema combinado com O_3 , surge uma segunda inclinação com o avanço da degradação. Isto sugere, em princípio, que os intermediários e produtos finais da degradação são diferentes quando se emprega a radiação UV e O_3 , independente do meio reacional. Mesmo no sistema combinado O_3/UV , continuam a existir duas inclinações, mostrando que a radiação UV, tem uma forte influência na geração de subprodutos mais recalcitrantes que o obtido somente com O_3 .

A Tabela VIII reúne os valores das taxas de redução do ES, constantes cinéticas de velocidade, $k_{\text{obs}}^{\text{CG}}$, e os seus respectivos $t_{1/2}$, obtidos das Figs. 39 e 40, em função das diferentes técnicas empregadas na degradação do ES.

Tabela VIII - Resultados obtidos dos estudos cromatográficos das degradações do Endosulfan.

	O₃		UV		O₃/UV	
	[ES]₀ = 50 mg dm⁻³	[ES]₀ = 200 mg dm⁻³	[ES]₀ = 50 mg dm⁻³	[ES]₀ = 200 mg dm⁻³	[ES]₀ = 50 mg dm⁻³	[ES]₀ = 200 mg dm⁻³
pH₀ = 5						
Redução CG	90%	95%	77%	85%	97%	88%
	12,3x10 ⁻³	17,8x10 ⁻³	12,2x10 ⁻³	23,9x10 ⁻³	45,9x10 ⁻³	13,52x10 ⁻³
k_{obs}^{CG} / min⁻¹	---	---	3,82x10 ⁻³	2,09x10 ⁻³	5,55x10 ⁻³	6,53x10 ⁻³
t_{1/2} / min	56	39	57	29	15	51
	---	---	181	331	124	106
pH₀ = 12						
Redução CG	75%	72%	44%	46%	78%	80%
	9,46x10 ⁻³	7,15x10 ⁻³	5,02x10 ⁻³	6,56x10 ⁻³	11,9x10 ⁻³	11,4x10 ⁻³
k_{obs}^{CG} / min⁻¹	---	---	1,30x10 ⁻³	---	6,40x10 ⁻³	7,6x10 ⁻³
t_{1/2} / min	73	97	138	195	60	61
	---	---	533	---	108	92

Verifica-se, na Tabela VIII que o desaparecimento do Endosulfan é mais pronunciado em condições ácidas, corroborando com a tendência geral obtida nos estudos UV. Esses resultados confirmam os obtidos da análise espectrofotométrica (ver Tabela VII, pág. 75), assumindo-se que, a maior redução da intensidade na região de 190-220 nm (presente tanto em meio natural, quanto básico) reflete a degradação da espécie correspondente a esta banda espectral.

Estes resultados também estão de acordo com o estudo realizado por Yasgan et al., (2003), onde foram observadas velocidades de degradação semelhantes para α e β -Endosulfan com ozônio, alcançando uma redução de até 97% após 60 min de reação com O₃ a uma taxa de 960 mg h⁻¹. Os autores, concluem também que a degradação aumenta com maiores concentrações de O₃ dissolvido no meio e com a diminuição do pH até o valor ótimo de 4,0. Uma degradação ligeiramente maior em meio ácido também foi confirmada pelas análises do COT e DQO, as quais serão discutidas a seguir.

4.7.4 – Avaliação da degradação do Endosulfan através da determinação de carbono orgânico total

Da mesma forma que nos estudos espectrofotométricos e cromatográficos descritos anteriormente, as degradações de soluções de Thiodan CE[®], em condições ácidas e básicas, também foram monitoradas pela medida da variação de carbono orgânico total. A Fig. 40 mostra a variação de $\ln(\text{COT}/\text{COT}_0)$ vs. tempo de degradação, extraída das diferentes metodologias empregadas na degradação.

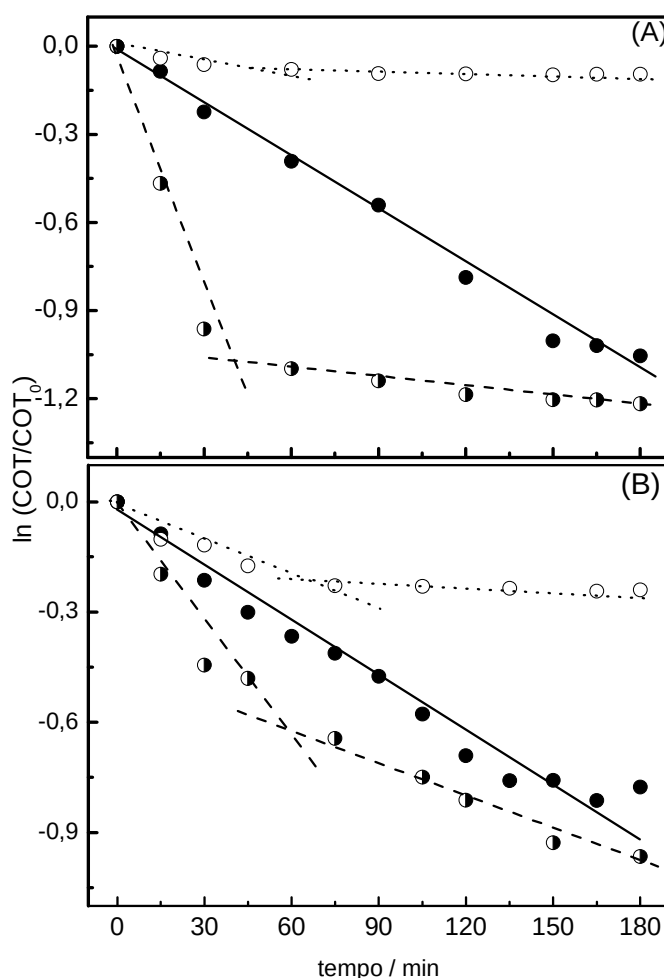


Figura 41 – Perfis cinéticos obtidos pela análise de COT. (A) pH 5 e (B) pH 12.

Condições: (—●—) O₃, (···○···) UV e (---○---) O₃/UV. [ES]₀ = 50 mg dm⁻³.

A Figura 41 mostra que a cinética de degradação segue um modelo cinético de primeira ordem (pseudo no caso da ozonização). Revela também que a dependência da remoção com o tempo de degradação apresenta duas inclinações quando a degradação ocorre com irradiação UV e nos dois valores de pH investigados, como foi obtido nos

estudos espectrofotométricos e cromatográficos. Nos experimentos onde não há radiação UV (degradação somente com a ozonização), observou-se novamente a ocorrência de apenas uma inclinação durante todo o período de experimento.

A Tabela IX apresenta os valores das constantes cinéticas de velocidade, k_{obs}^{COT} , e os seus respectivos tempo de meia-vida, $t_{1/2}$, extraídos do gráfico da Fig. 41. A Tabela IX apresenta também a taxa de remoção de Endosulfan obtida com as diferentes técnicas empregadas na degradação.

Tabela IX - Redução de COT, k_{obs} e $t_{1/2}$ obtidos das degradações do Endosulfan. [ES] = 50 mg dm⁻³

	O ₃		UV		O ₃ /UV	
	pH = 5	pH = 12	pH = 5	pH = 12	pH = 5	pH = 12
Redução COT	65%	54%	10%	21%	71%	62%
$k_{obs-1}^{COT} / \text{min}^{-1}$	6,13x10 ⁻³	4,64x10 ⁻³	2,06x10 ⁻³	2,85x10 ⁻³	32,1x10 ⁻³	8,39x10 ⁻³
$k_{obs-2}^{COT} / \text{min}^{-1}$	---	---	0,03x10 ⁻³	0,16x10 ⁻³	0,97x10 ⁻³	3,19x10 ⁻³
$t_{1/2-1} / \text{min}$	113	149	336	243	113	83
$t_{1/2-2} / \text{min}$	---	---	23 100	4 331	714	217

Paralelamente aos resultados obtidos por meio do acompanhamento das degradações por espectrofotometria e cromatografia gasosa, foi obtido o grau de mineralização do Endosulfan superior em condições ácidas, onde ocorre o processo de oxidação dos isômeros α e β -Endosulfan. Observa-se também que o grau máximo de remoção de COT foi obtido com a combinação das técnicas de degradação (O₃/UV). Esses resultados são muito similares àqueles obtidos na seção 4.7.2, confirmando a existência de uma relação muito próxima entre os dados da absorbância integrada, da cromatografia e do COT (THOMAS et al., 1999).

4.7.5 - Degradação do Endosulfan segundo os parâmetros de DQO

Dependendo das propriedades intrínsecas do agrotóxico, pode ser encontrada uma relação entre a remoção da absorbância integrada na região do UV e a DQO

(MARTINS et al., 2008). As medidas de DQO fornecem informações sobre a quantidade de matéria orgânica sob condições drásticas de oxidação, enquanto a análise da absorbância integrada permite uma avaliação da evolução da complexidade da matéria orgânica solúvel (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1989; TCHOBANOGLOUS et al., 2003).

A Figura 42 exibe o perfil cinético que foi obtido através da remoção de DQO durante as degradações em função das condições de pH e das técnicas de degradação empregadas.

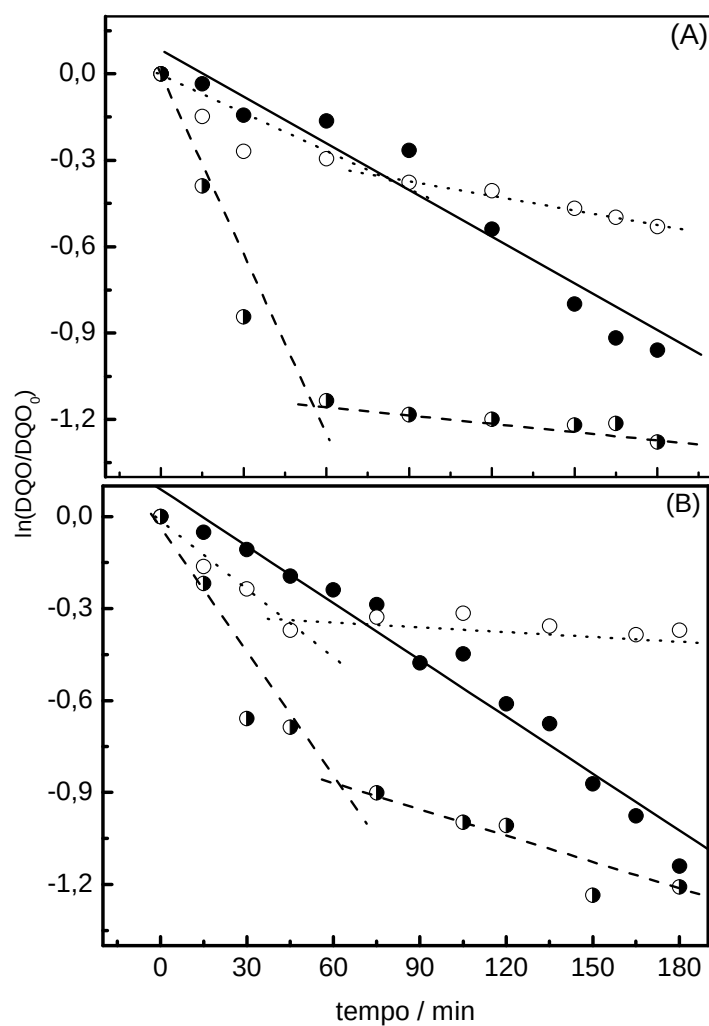


Figura 42 - Perfis cinéticos obtidos para a remoção de DQO. Condições: (—●—) O_3 , (···○···) UV e (---●---) O_3 /UV. (A) pH 5 e (B) pH 12. $[ES]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$.

A Tabela X apresenta os valores das constantes cinéticas de velocidade, $k_{\text{obs}}^{\text{COT}}$, e os seus respectivos $t_{1/2}$, extraídos das análises de DQO.

Tabela X – Resultados extraídos das degradações do Endosulfan, obtidos dos estudos de DQO.

	O₃		UV		O₃/UV	
	pH 5	pH 12	pH 5	pH 12	pH 5	pH 12
Redução DQO	62%	68%	41%	31%	73%	70%
$k_{obsDQO-1} / \text{min}^{-1}$	$5,60 \times 10^{-3}$	$6,18 \times 10^{-3}$	$3,72 \times 10^{-3}$	$7,91 \times 10^{-3}$	$38,5 \times 10^{-3}$	$16,7 \times 10^{-3}$
$k_{obsDQO-2} / \text{min}^{-1}$	---	---	$2,08 \times 10^{-3}$	$0,06 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$3,34 \times 10^{-3}$
$t_{1/2-1} / \text{min}$	124	112	186	88	17	42
$t_{1/2-2} / \text{min}$	---	---	333	1155	301	207

Uma análise comparativa dos resultados experimentais acima com aqueles obtidos nas seções anteriores (UV, COT e cromatografia) revela uma boa concordância dos dados relativos à degradação do Endosulfan discutidos sob diferentes pontos de vista. A dependência fato de k_{obs} com o tempo de reação, quando a degradação foi efetuada com radiação UV, é indicativo de que o processo de oxidação conduz à fragmentação das moléculas de Endosulfan, gerando vários subprodutos, cada um contribuindo significativamente no processo global de degradação. Além disso, observa-se que os valores de k_{obs-1} são sempre superiores aos de k_{obs-2} e que estes valores são fortemente influenciados pelos valores de pH do meio reacional. Nota-se também que os valores de k_{obs} são consideravelmente superiores em pH 5, reforçando a tese de que em meio básico ocorre a degradação do ES diol, o qual é, diante dos resultados obtidos, mais resistente à degradação do que o composto parental, no caso os isômeros α e β -Endosulfan.

A Tabela XI apresenta um resumo da taxa de remoção, obtida na melhor condição experimental (pH 5), por meio das diferentes técnicas investigadas. Observa-se na Tabela XI que as maiores remoções foram obtidas por UV e CG, dentre essas duas a remoção por CG ainda foi maior, enquanto que COT e DQO caminham juntas no que tange às menores remoções verificadas.

A maior redução obtida com a técnica CG, reflete o desaparecimento do princípio ativo Endosulfan (em ambas formas isoméricas). Entretanto, esse desaparecimento não é acompanhado totalmente pela remoção da área UV, visto que esta engloba o sinal, além do ES não degradado, de todos os outros subprodutos da

degradação que absorvem nesta região. Comportamento semelhante foi obtido por Castro (2010) na degradação do pesticida 2,4-D.

Tabela XI - Resumo da taxa de remoção do ES, em pH 5, através das diferentes técnicas investigadas.

	O₃		UV		O₃/UV	
	[ES]₀ = 50	[ES]₀ = 200	[ES]₀ = 50	[ES]₀ = 200	[ES]₀ = 50	[ES]₀ = 200
	mg dm⁻³	mg dm⁻³	mg dm⁻³	mg dm⁻³	mg dm⁻³	mg dm⁻³
Redução UV	74%	81%	64%	68%	89%	88%
Redução CG	90%	95%	77%	85%	97%	88%
Redução COT	65%	54%	10%	21%	71%	62%
Redução DQO	62%	68%	41%	31%	73%	70%

Novamente, percebe-se ainda na Tabela XI que a remoção do sinal correspondente ao princípio ativo não é acompanhado na mesma magnitude pela remoção de DQO e COT, reforçando a tese de que os subprodutos gerados continuam consumindo o oxigênio (mas em quantidade bem inferior ao princípio ativo presente no produto comercial Thiodan CE[®]) e não são mineralizados completamente.

4.7.6 - Susceptibilidade da oxidação da matéria orgânica durante as degradações

A degradação parcial de substâncias recalcitrantes (por exemplo: pesticidas e herbicidas) levando à formação de substâncias orgânicas com menor toxicidade, em comparação ao composto parental, tem sido um dos principais interesses na aplicação do ozônio, visto que nesses casos a matéria orgânica resultante pode ser posteriormente degradada por processos naturais que ocorrem nos ambientes terrestres e aquáticos (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

A extensão da oxidação do Endosulfan por meio da ozonização foi determinada observando-se o declínio nos valores de DQO das amostras ozonizadas, e pode ser atribuído parcialmente à mineralização, onde a porção mineralizada de carbono deixará de contribuir com a DQO (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

Neste contexto, a susceptibilidade à oxidação da matéria orgânica degradada, $\gamma = \text{DQO}/\text{COT}$, torna-se um parâmetro importante para propósitos ambientais, visto que ele pode ser utilizado para avaliar mudanças na recalcitrância e/ou na toxicidade da matéria orgânica (SAROJ et al., 2005). De modo a elucidar este ponto, a razão $\gamma = \text{DQO}/\text{COT}$ das amostras ozonizadas foi determinada em função do pH e do tempo de degradação, conforme pode ser visto na Fig. 43.

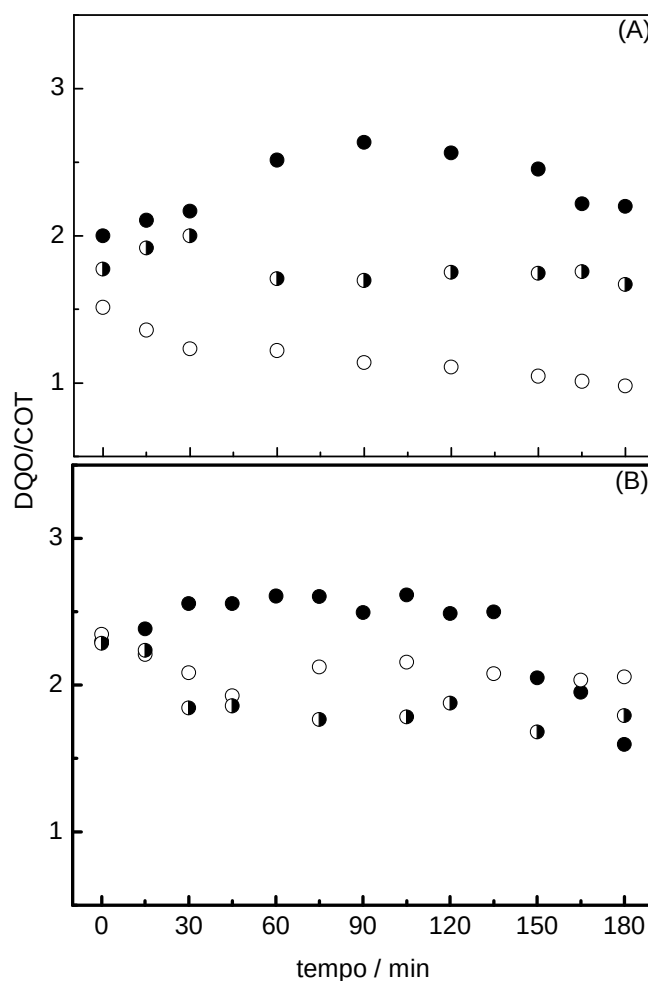


Figura 43 - Variação de $\gamma (= \text{DQO}/\text{COT})$ com o tempo de degradação. Condições: (—●—) O_3 , (---○---) UV e (---●---) O_3/UV . (A) pH 5 e (B) pH 12. $[\text{ES}]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$.

Os resultados apresentados na Fig. 43 mostram que o fator γ praticamente não se altera com a evolução das degradações, apresentando, comportamento muito semelhante com todas as técnicas utilizadas. Intrigantemente, com a técnica UV, em meio ácido, apresentou a menor taxa de degradação dentre todas as utilizadas, observa-se um decaimento no valor de γ para as degradações efetuadas. Este comportamento

pode ser indicativo de que os vários subprodutos gerados por meio da degradação com esta técnica sejam mais susceptíveis à posterior biodegradabilidade do que o produto gerado pelas outras técnicas, no caso o ES diol. Nota-se também, em relação ao composto parental, pouca mudança ocorreu na razão DQO/COT, principalmente em meio básico, onde o composto degradado foi o ES diol, significando que o ES diol apresenta recalcitrância semelhante ao ES. Este resultado também corrobora com os dados cromatográficos e com o esquema geral proposto para a degradação do Endosulfan.

4.7.7 – Variação do pH da solução durante as degradações

Tem sido observado que a degradação de organoclorados é acompanhada normalmente, de uma variação do pH reacional (CHEN, 2000; ZHANG et al., 2004). Esta variação com o tempo de ozonização tem sido atribuída à formação de ácidos orgânicos e inorgânicos, originados da oxidação parcial do composto e do consumo de íons OH^- durante o processo de análise do O_3 em fase aquosa (CHEN, 2000). A Fig. 44 mostra a variação do pH do meio reacional com o tempo de ozonização do Endosulfan.

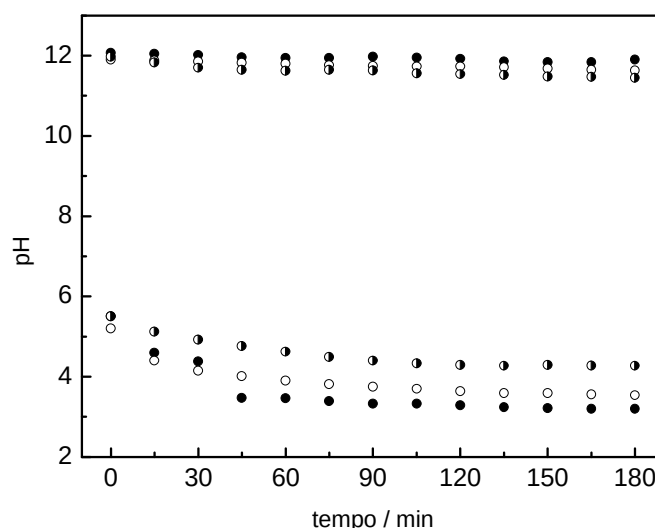


Figura 44 – Variação do pH durante a degradação do Endosulfan. Condições: (●) O_3 ; (○) UV e (◐) O_3/UV . $[\text{ES}]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$.

A Figura 44 mostra que durante as degradações realizadas em condições alcalinas, o pH permanece constante. Por outro lado, em meio ácido observa-se uma redução do pH com o tempo de reação. Neste caso, o decréscimo de pH ocorre de forma mais acentuada nos minutos iniciais da reação, em seguida o decréscimo é suave até o tempo de 180 min. Estes resultados também estão de acordo com os dados cromatográficos e espectrofotométricos, reforçando a ideia de que a reação de degradação ocorre principalmente nos minutos iniciais do processo e rapidamente atinge um estado de equilíbrio. A redução do pH observada pode ser atribuída, principalmente, a formação de ácidos inorgânicos durante o processo de degradação do Endosulfan.

4.7.8 – Testes de toxicidade com *Artemias salinas*

Efluentes tóxicos e recalcitrantes contendo organoclorados, como o Endosulfan, podem promover efeitos negativos como a diminuição da taxa de fotossíntese na biota aquática ou a mortalidade da mesma. Neste sentido, a avaliação da toxicidade é de extrema importância para verificar se os produtos finais ou subprodutos da degradação são mais nocivos ao meio ambiente e aos seres vivos em geral do que as substâncias iniciais.

A toxicidade do Endosulfan foi acompanhada com testes feitos em triplicata com microcrustáceos *Artemias salinas*. A contagem dos animais vivos e mortos foi realizada após 24 h.

Para determinar o valor de DL_{50} , concentração necessária para matar 50% das larvas de *Artemias salinas*, realizou-se um estudo preliminar utilizando soluções de Endosulfan de diferentes concentrações, cobrindo o intervalo de 1,0 a 15,0 mg dm⁻³.

Os resultados sobre o efeito do aumento da concentração do Endosulfan na taxa de mortalidade da *Artemia salina* estão apresentados na Fig. 45.

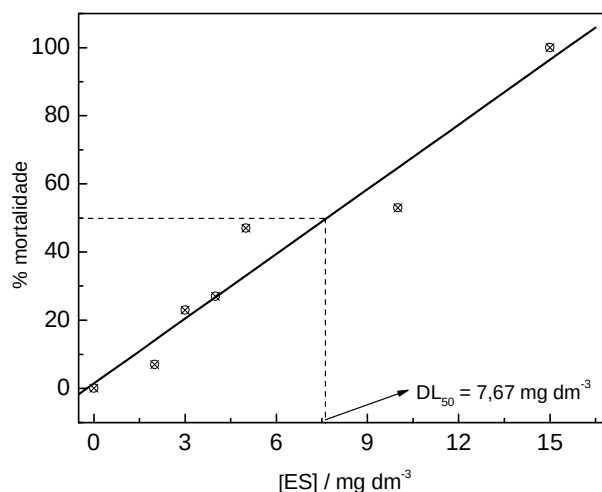


Figura 45 - Relação entre % de mortalidade das *Artemias salinas* vs. [ES]. Os animais vivos e mortos foram contados após 24 h.

Os resultados apresentados na Fig. 45 são os valores médios da mortalidade das *Artemias*, corrigidos pela fórmula de Abbot. Observou-se que a taxa de mortalidade das *Artemias* apresenta um aumento linear com a concentração no intervalo estudado. A concentração necessária para matar 50% das larvas de *Artemia*, DL_{50} , foi obtida por interpolação no eixo das abscissas, como pode ser visto no gráfico da Fig. 45. O valor encontrado para DL_{50} é de $7,67 \text{ mg dm}^{-3}$. A Fig. 46 apresenta a variação da mortalidade das *Artemias salinas* com o tempo de degradação, os valores médios da porcentagem de mortalidade das *Artemias salinas*, foram corrigidos pela fórmula de Abbot. Os animais vivos e mortos foram contados após 24 h.

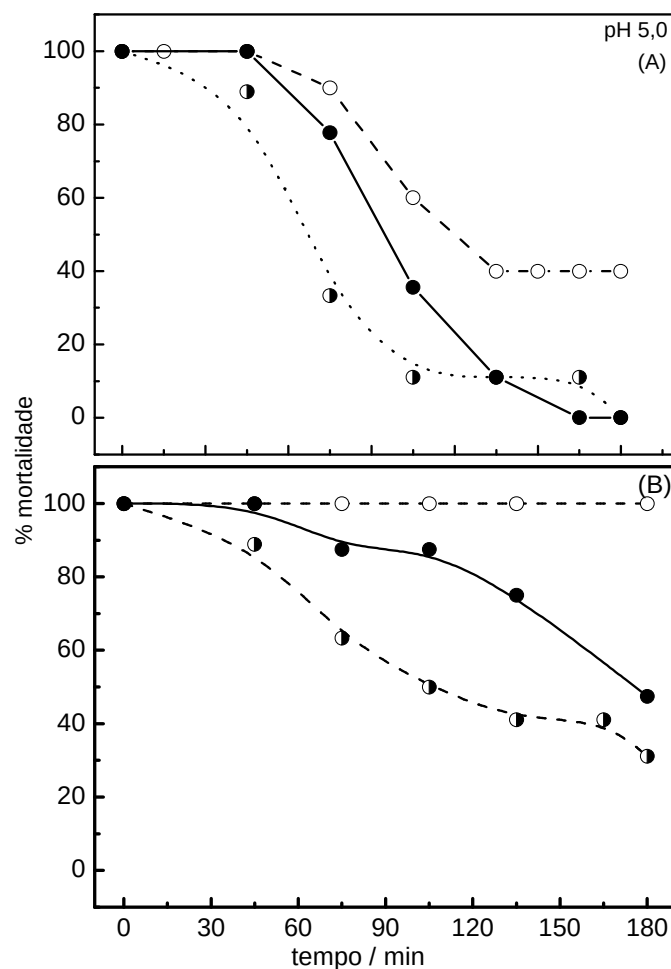


Figura 46 - Relação entre % de mortalidade das *Artemias salinas* vs. tempo de degradação. Condições: (—●—) O₃, (---○---) UV e (---●---) O₃/UV. (A) pH 5 e (B) pH 12. [ES]₀ = 50 mg dm⁻³. Os animais vivos e mortos foram contados após 24 h.

O comportamento da taxa de mortalidade das degradações efetuadas em condições ácidas e básicas é diferente. Como pode ser visto na Fig. 46A ocorre uma redução mais acentuada na taxa de mortalidade das *Artemias salinas* com tempo de degradação do ES em condições ácidas. Este resultado está de acordo com as medidas cromatográficas, de redução de 50 para aproximadamente 3 mg dm⁻³ de Endosulfan, concentração esta inferior à DL₅₀ de 7,67 mg dm⁻³ obtida com o Endosulfan. Portanto, a redução da taxa de mortalidade verificada na Fig. 46A caminha paralelamente aos resultados das degradações em meio ácido e com todas as técnicas utilizadas. Com a conversão do ES para ES diol, mesmo tendo este uma concentração acima da DL₅₀, o ES diol é um composto menos tóxico do que o parental (CAPKIN et al., 2006).

Uma comparação da Fig. 46A com a Fig. 46B, mostra que em pH 12 a taxa de mortalidade das *Artemias salinas* é maior. Este fato é consequência da hidrólise do ES formando o ES diol, que é o produto degradado. Após 180 min de degradação fotolítica em meio básico, uma comparação da área cromatográfica do ES com a do ES diol, mostra que ainda restam aproximadamente 30 mg dm⁻³ de ES diol. Portanto, apesar da menor toxicidade do ES diol quando comparado ao ES, as elevadas concentrações desta substância em pH 12 resultam nas altas taxas de mortalidade obtidas neste meio.

4.8 – Análise comparativa de custos

Para comparar a eficiência dos processos de degradação estudados neste trabalho, não é suficiente considerar apenas a redução da concentração do Endosulfan, em função do tempo de reação de degradação a que ele tenha ficado exposto. Além disso, também devem ser considerados fatores operacionais (manutenção, segurança, controle), as metas de qualidade do efluente e, principalmente, a viabilidade econômica de cada técnica.

Sabendo que todos os processos de oxidação empregados (irradiação UV, ozonização e o processo combinado O₃/UV) foram baseados na utilização de energia elétrica, e considerando que esta representa a maior fração dos custos operacionais, torna-se necessário calcular o consumo energético de cada técnica para avaliação de sua eficiência.

De acordo com Bolton et al., (2001), o cálculo da energia elétrica consumida nos processos de oxidação são baseados no conhecimento cinético da degradação do contaminante orgânico. Por exemplo, para reações governadas por constantes cinéticas de primeira ordem, o consumo energético é definido como energia elétrica por ordem, E_{EO} , que é a energia em kWh (quilowatt-hora) necessária para reduzir a concentração de um contaminante C de uma ordem de grandeza em 1 m³ de água ou ar contaminado.

O valor de E_{EO} para processos em batelada pode ser calculado pela Eq. 54 (BOLTON et al., 2001):

$$E_{EO} = \frac{P.t.1000}{V.\log(c_0/c_f)} \quad (54)$$

onde:

E_{EO} é a energia elétrica por ordem de grandeza, em kWh/m³/ordem;

P é a potência elétrica do sistema (kW);

t é o tempo gasto no processo de degradação (h);

V é o volume de água tratada (dm³);

C_0 e C_f são as concentrações inicial e final do contaminante;

1000 é o fator de conversão de g para kg.

Deste modo, para calcular o consumo energético para reduzir a concentração de Endosulfan, em uma ordem de grandeza, ou seja, de 50 para 5 mg dm⁻³ e de 200 para 20 mg dm⁻³, a Eq. 54 pode ser escrita:

$$E_{EO} = \frac{P.t.1000}{V.\log([ES]_0/[ES]_f)} \quad (55),$$

onde, ES_0 e ES_f são as concentrações inicial e final do Endosulfan, em mg dm⁻³.

Os valores de P foram determinados de acordo com o método empregado na degradação, como será exemplificado a seguir:

i) Cálculo da potência consumida na ozonização:

Para o cálculo da potência, P , empregada na geração eletroquímica do ozônio, em cada caso, utilizou-se o valor da corrente aplicada e do potencial do reator, medidos com um amperímetro (Fluke) e um multímetro digital (Tektronix), respectivamente. Os dados empregados nos cálculos são mostrados na Tabela XII.

De acordo com a Lei de Ohm, tem-se que:

$$P = U.i \quad (56)$$

onde,

P é a potência elétrica do sistema (W);

U é o valor do potencial do reator (V);

i é o valor da corrente aplicada (A).

ii) Cálculo da potência consumida na irradiação UV:

Para o cálculo da potência, P , empregada na irradiação UV, utilizou-se o valor de 400 W, referente à potência da lâmpada.

iii) *Cálculo da potência consumida no sistema combinado O₃/UV:*

Neste caso, o valor de P foi calculado pela soma entre a potência aplicada à fonte de corrente do reator eletroquímico e o valor de 400 W, referente à potência da lâmpada, ou seja:

$$P = P_{O_3} + P_{UV} \quad (57)$$

Finalmente, calculou-se o custo energético de cada processo:

$$\text{Custo energético} = E_{EO} \cdot \text{valor do kWh} \quad (58)$$

Os valores do kWh são altamente variáveis. Entretanto, foi considerada a tarifa para classes comercial, industrial e serviços e o valor utilizado nos cálculos foi de R\$ 0,3683, disponível no site da empresa responsável pelo serviço no estado de Minas Gerais (CEMIG, 2010).

Nos casos em que a redução da concentração foi menor do que uma ordem de grandeza, o valor de t corresponde a 3 h, que é o período máximo estabelecido para a realização de todos os experimentos. O volume da solução aquosa de Thiodan CE[®] utilizado nas degradações foi de 2 dm³.

A Tabela XII apresenta os dados utilizados nos cálculos do custo energético e os resultados obtidos nos processos de degradação do Endosulfan.

Tabela XII – Custos envolvidos nos processos de degradação do Endosulfan.

	O₃		UV		O₃/UV	
	[ES]₀ = 50	[ES]₀ = 200	[ES]₀ = 50	[ES]₀ = 200	[ES]₀ = 50	[ES]₀ = 200
	mg dm⁻³	mg dm⁻³	mg dm⁻³	mg dm⁻³	mg dm⁻³	mg dm⁻³
pH = 5						
[ES]_f / mg dm⁻³	4,59	18,0	11,6	30,0	5,0	20,0
t / h	1,75	2,25	3,00	3,00	0,88	1,75
ddp / V	5,64	5,90	---	---	5,80	5,98
i / A	25,2	25,0	---	---	26,0	25,0
E_{EO} / kWh	119,8	158,1	945,6	728,2	242	480,8
Custo energético / R\$	44,12	58,24	348,55	268,20	89,13	177,08
pH = 12						
[ESdiol]_f / mg dm⁻³	12,5	44	36,7	120	10,87	40
t / h	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
ddp / V	5,90	6,02	---	---	5,95	5,75
i / A	25,2	25,0	---	---	25,0	25,1
E_{EO} / kWh	370	343	4467	27045	1242	1168
Custo energético / R\$	136,42	126,43	1645,37	996,08	457,43	430,17

Deve-se destacar que não foram levados em consideração os custos relacionados à construção dos reatores, reagentes, bombas para circulação da amostra, lâmpadas, etc.

O consumo energético apresentado na Tabela XII pode ser comparado entre as técnicas de degradação utilizadas neste trabalho. Observa-se que, apesar das degradações realizadas pelo processo O₃/UV ter alcançado as maiores taxas de degradação em relação aos processos individuais, a ozonização mostrou ser o método de mais baixo custo econômico na degradação do ES, em ambos valores de pH.

Por outro lado, uma comparação do custo envolvido na degradação com os dados da literatura é difícil, pois são poucos os trabalhos em que este valor é calculado. Além disso, as diferenças entre os métodos analítico de monitoramento aumentam a complexidade de comparação entre os trabalhos. Por exemplo, conforme foi citado por

Teixeira (2002), se for levado em consideração apenas a potência da lâmpada utilizada, tem-se trabalhos em que este parâmetro varia desde 8 W (KALLAS et al., 1995) e 17 W (ANDREOZZI et al., 2000) até 1 kW. Além disso, processos onde os resultados são aparentemente atrativos, podem não ser tão viáveis para aplicação prática, se for levado em conta, que os volumes irradiados são pequenos em comparação à potência utilizada, por exemplo, lâmpada de 500 W para um volume de 25 mL (TANAKA et al., 2000).

5 – CONCLUSÕES

Os resultados experimentais dos estudos de degradação de soluções aquosas de Endosulfan, efetuados por ozonização, fotólise e ozonização fotolítica mostram que todas as técnicas são eficientes para degradar o Endosulfan. A seguinte ordem foi observada: a ozonização fotolítica foi mais eficiente, seguida pela ozonização e fotólise.

O monitoramento das degradações, efetuado através de espectrofotometria UV, cromatografia, DQO e COT, permitiu verificar que as velocidades das degradações apresentam um perfil cinético comum, que segue um modelo de primeira ordem. Nas degradações com a presença de radiação UV foi observada uma segunda inclinação com o avanço da reação.

A mudança de k_{obs} (aparecimento da segunda inclinação), com o tempo de degradação pode ser interpretada como sendo devido às modificações na razão $[ES]/[Subprodutos]$, ocasionando uma considerável modificação na cinética intrínseca entre a radiação UV e os centros reativos das moléculas. Uma comparação entre o k_{obs-1} e k_{obs-2} indica que o estágio secundário da oxidação, observado na presença de radiação UV, corresponde à etapa lenta da degradação. Correspondentemente, estes resultados também indicam que a reação química entre a radiação UV e a molécula parental (α e β -ES) é a etapa rápida. A ausência da segunda inclinação na ozonização é indicativo de que o processo ocorre num único estágio, com predomínio da reação entre O_3 e Endosulfan e que os intermediários provenientes da oxidação inicial do ES são diferentes quando se utiliza O_3 e radiação UV.

Os estudos cinéticos de degradação efetuados em função do pH revelaram que a degradação do Endosulfan procede mais rapidamente e mais eficientemente em condições ácidas, via oxidação direta. Por outro lado, os resultados confirmam que as degradações em meio alcalino ocorrem com o Endosulfan diol, principal produto da hidrólise do Endosulfan.

Os estudos cromatográficos permitiram verificar que os produtos da degradação são funções tanto da técnica de degradação empregada bem como do pH do meio reacional.

A análise da razão DQO/COT revelou que, praticamente, não ocorre aumento da susceptibilidade à degradação das substâncias formadas em comparação ao composto parental Endosulfan.

Os ensaios de toxicidade realizados com os microcrustáceos *Artemia salina* permitiram verificar que os subprodutos e/ou produtos finais da degradação em meio ácido e básico apresentam uma redução de toxicidade, quando comparado às amostras iniciais. Este fator, aliado à boa eficiência da mineralização e degradação, tornam os métodos utilizados neste trabalho, alternativas para o tratamento de efluentes contendo organoclorados.

Finalmente, apesar de ser menos eficiente que a ozonização fotolítica, a ozonização foi o método que apresentou o menor consumo energético na degradação do Endosulfan em ambos valores de pH.

6- REFERÊNCIAS

ACERO, J. L.; BENÍTEZ, F. J.; GONZÁLEZ, M.; BENÍTEZ, R. Kinetics of Fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.41, n.17, p. 4225-4232, 2002.

ACHTERBERG, E. P.; VAN DEN BERG, C. M. G. In-line UV-digestion of natural water samples for trace metal determination using an automated voltammetric system. **Anal. Chim. Acta**, v.291, p. 213-232, 1994.

ADDINK, R.; BAKKER, W. C. M.; OLIE, K. Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans on fly ash from precursors and carbon model compounds. **Environ. Sci. Technol.**, v. 29, p. 2055-2058, 1995.

ADDINK, R.; ESPOURTEILLE, F.; ALTWICKER, M. Role of inorganic chlorine in the formation of polychlorinated dibenzo- p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on incinerator fly ash. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, p. 3356-3359, 1998.

ADDINK, R.; GOVERS, H. A. J.; OLIE, K. Isomer distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans formed during de novo synthesis on incinerator fly ash. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, p. 1888-1893, 1998.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA– Ministério da Saúde, Toxicologia. **Nota técnica reavaliação toxicológica do ingrediente ativo Endossulfam**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/reavaliacaodeprodutosagrotoxicos-2010/Endossulfam/Notatecnicaendoendossulfamcolocadaemconsulta publica.pdf>>. Acesso em: 08 de Dez de 2010a.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA -ANVISA– Ministério da Saúde, **Toxicologia. E02-Endossulfam**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/e02.pdf>>. Acesso em: 15 de Fev de 2010b.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA -ANVISA – Ministério da Saúde, Toxicologia. **Consulta Pública nº 61, de 3 de Set de 2009**. D.O.U de 04/09/09. Disponível em: <<[http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/reavaliacaodeprodutosagrotoxicos-2010/Endossulfam/Consulta Pública nº 61, de 3 de Set. de 2009.pdf](http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/reavaliacaodeprodutosagrotoxicos-2010/Endossulfam/ConsultaPública nº 61, de 3 de Set. de 2009.pdf)>>. Acesso em: 08 de Nov de 2010c.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA – Ministério da Saúde, **Diár. Of. da União**, Brasília, 16 de Ago 2010. Seq. 1, p.64, ISSN 1677 - 7042. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/reavaliacaodeprodutos>>

agrotóxicos-2010/Endosulfam/ - Decisão final da Reavaliação Toxicológica do Endossulfam – RDC nº 28 de 9 de Ago de 2010.pdf >. Acesso em: 07 de Dez de 2010d.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA – Ministério da Saúde, **Toxicologia**. Portaria nº 15, de 23 de Ago de 1988. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/15_88.htm>. Acesso em 29 de nov. de 2010e.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY –ATSDR- [Toxicological Profile for Endosulfan], 2000. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.html>>. Acesso em 19 de mar. de 2009.

AGUIAR, M. A. S; MÁRQUEZ, K. S. G.; GUTZ, I. G. R. Determination of traces of Uranium in environmental samples using a flow injection system with amperometric catalytic detection. **Electroanalysis**. v.12, p.742-746, 2000.

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. v.6, p. 264-273, 2005.

AL MOMANI, F. A.; GAMAL EL-DIN, M.; SMITH, A.; BHANDARI, A.; HUTCHINSON, S. L. Pesticides and Herbicides. **Water Environ. Res.** v.76, n.6, p. 1775-1856, 2004.

ALAM, M. Z. B.; OTAKI, M.; FURUMAI, H.; OHGAKI, S. Direct and indirect inactivation of *Microcystis aeruginosa* by UV-radiation. **Water Res.**, v. 35, n. 4, p. 1008-1014, 2000.

ALBERO, B.; SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; TADEO, J.L. Determination of endosulfan isomers and endosulfan sulfate in tomato juice by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography. **J. Chromatogr. A**, v. 1007, p. 137-143, 2003.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Wat. Res.**, v.34, p. 927-935, 2000.

ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSON S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - A review. **Environ. Technol.**, v. 2, n. 4, p. 409-427, 2001.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater, 17^a ed., APHA, Washington, D.C., 1989.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. **Wat. Res.** v.34, n.2, p. 620-628, 2000.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. **Catal. Today.** v.53, n.1, p. 51-59, 1999.

ANJOS, G. C. **Qualidade da água freática e do solo na área desativada de uma fábrica de imunizantes para madeira.** 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica)-Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2005.

ARCHER, T. E.; NAZER, I. K.; CROSBY, D. G. Photodecomposition of Endosulfan and Related Products in Thin Films by Ultraviolet Light Irradiation, **J. Agr. Food Chem.**, v. 20, n. 5, p.954-956, 1972.

AWASTHI, N.; AHUJA, R.; KUMAR, A. Factors influencing the degradation of soil-applied Endosulfan isomers. **Soil Biology Biochem.**, v. 32, p. 1697-1705, 2000.

BABAK, A. A.; AMADELLI, R.; DE BATTISTI, A.; FATEEV, V. N. Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO₂/spe and PbO₂/Ti electrodes in neutral pH media. **Electrochim. Acta.**, v. 39, p. 1597-1602, 1994.

BAIG, S.; LIECHTI, P. A. Ozone treatment for biorefractory COD removal. **Water Sci. Technol.**, v. 43, n. 2, p. 197-204, 2001.

BAKER, J. I.; HITES, R. A. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the remote North Atlantic, marine atmosphere. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, p. 14-20, 1999.

BAKER, S. C.; FERGUSON, S. J.; LUDWIG, B.; PAGE, M. D.; RICHTER, O. M.; VAN SPANNING, R. J. Molecular genetics of the genus *Paracoccus*: metabolically versatile bacteria with bioenergetic flexibility. **Microbiol. Mol. Biol. Rev.**, v. 62, p. 1046-1078, 1998.

BARCELO-QUINTAL, M. H.; CEBADA-RICALDE, M. C.; TREJO-IRIGOYEN, A. R.; RENDON-OSORIO, R. B.; MANZANILLA-CANO, J. A. Kinetic Studies of

Endosulfan Photochemical Degradations by Ultraviolet Light Irradiation in Aqueous Medium. **J. Environ. Sci. Health B.**, v. 43, p. 120-126, 2008.

BARR, D. P.; AUST, S. A. **Mineralization of recalcitrant environmental pollutants by a white rot fungus**. In: Proceedings of the National Conference on Hazardous Materials, p.146-151, Hazardous Materials Control Research Institute, Silver Spring, MD. 1987.

BAYER CROPSCIENCE, **Material Safety Data Sheet**, 02 de Maio, 2007. Disponível em: <<http://www.bayercropscience.com.au/resources/uploads/msds/file7389.pdf>>. Acesso em 30 de Ago de 2009.

BEATTIE, K. A.; RESSLER, J.; WIEGAND, C.; KRAUSE, E.; CODD, G. A.; STEINBERG, C. E.W.; PFLUGMACHER, S. Comparative effects and metabolism of two microcystins and nodularin in the brine shrimp *Artemia salina*. **Aquatic Toxicology**. v.62, p. 219-226, 2003.

BECK, E. W.; JOHNSON JR, J. C.; WOODHAM, D. W.; LEUCK, D. B.; DAWSEY, L. H.; ROBBINS, J. E.; BOWMAN, M. C. Residues of Endosulfan in meat and milk of cattle fed treated forages. **J. Econ. Entomol.**, v.59, p.1444-1450, 1966.

BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; GIMENO, O. Comparison between photocatalytic ozonation and other oxidation processes for the removal of phenols from water. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v.80, p. 973-984, 2005.

BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A. Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. **Wat. Res.**, v. 35, n. 4, p. 1077-1085, 2001.

BELTRÁN, F. J.; GARCÍA-ARAYA, J.; ACEDO, B. Advanced oxidation of Atrazine in water-II. Ozonation combined with ultraviolet radiation. **Wat. Res.**, v. 28, n.10, p. 2165-2174, 1994.

BENÍTEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J. Kinetics of Fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems. **Hazard Mater. B.**, v. 41, p. 4225-4232, 2002.

BENÍTEZ, F. J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; ACERO, J. L.; RUBIO, F. J. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation techniques. **Chemosphere**. v. 41, p. 1271-1277, 2000.

BENSON, S. W. **Ozone chemistry and technology**. American Chemical Society, Califórnia, v. 21, p. 405-409, 1959. (Advances in Chemistry Series, n. 21).

BERNTSSEN, M. H. G.; GLOVER, C. N.; ROBB, D. H. F.; JAKOBSEN, J-V.; PETRI, D. Accumulation and elimination kinetics of dietary Endosulfan in Atlantic salmon (*Salmo salar*). **Aquatic Toxicology**, v. 86, p.104-111, 2008.

BHALERAO, T. S.; PURANIK, P. R. Biodegradation of organochlorine pesticide, Endosulfan, by a fungal soil isolate, *Aspergillus niger*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, p. 315-321, 2007.

BIANCHI, C. L.; PIROLA, C.; RAGAINI, V.; SELLI, E. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, p. 131-138, 2006.

BIDGA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, n.12, p. 62-66, 1995.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **J. Adv. Oxid. Technol.**, v. 1, n. 1, p. 13-17, 2001.

BOLTON, J. R. Ultraviolet principles and applications. **EPA Newsletter**, n. 66, p. 9-36, 1999.

BOULE, P.; GUYON, C.; LEMAIRE, J. Photochemistry and environment. VI. Direct phototransformation of chlorophenols and interactions with phenol on UV exposure in aqueous solutions. **Toxicol. Environ. Chem.**, v. 7, p. 97-110, 1984.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Portaria n.329, **Diár. Of. da União**, Brasília, 3 de Set 1985. Seq. 1, p.12941.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Portaria n.356, **Diár. Of. da União**, Brasília, 15 de Out 1971. Seq.1 p.8318.

BRASIL, Ministério da Saúde, Portaria n.518, 25 de Mar, 2004. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/518_04.htm>. Acesso em: 12 de Dez. de 2009.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Lei nº 11.936, de 14 de maio de 2009. Disponível em:< <http://www.planalto.gov.br/ccivil-03/Ato2007-2010/Lei/L11936.htm>>. Acesso em 12 de Fev. de 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria n.329. Diár. Of. União, Brasília, 2 Set. 1985, Seq 1, p. 12941. Disponível em:< http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/329_85.htm>. Acesso em 10 de Fev. de 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria n.356. Diár. Of. União, Brasília, 15 Out. 1971, Seq 1, p. 8318.

BRAUN, A. M.; JACOB, L.; OLIVEROS, E.; NASCIMENTO, C. A. O. **Do Up-scaling photochemical reactions**, In: D. Volman, G.S. Hammond, D.C. Neckers (Eds.), *Advances in Photochemistry*, Wiley, New York, v. 18, p. 235-313, 1993.

BURROWS, H. D.; CANLE, L. M.; SANTABALLA, J. A.; STEENKEN, S. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. **J. Photochem. Photobiol. B: Biol.**, v. 67, p. 71-108, 2002.

CAPKIN, E.; ALTINOK, I.; KARAHAN, S. Water quality and fish size affect toxicity of Endosulfan, an organochlorine pesticide, to rainbow trout. **Chemosphere**, v. 64, p. 1793-1800, 2006.

CARLINS, J. J.; CLARK, R. G. **Ozone generation by corona discharge IN: Handbook of ozone technology and applications**. Ann Arbor Science, Michigan, v. 1, p. 41-75, 1982.

CARRERA, G.; FERNANDEZ, P.; GRIMALT, JO.; VENTURA, M.; CAMARERO, L.; CATALAN, J.; NICKUS, U.; THIES, H.; PSENNER, R. Atmospheric deposition of organochlorine compounds to remote high mountain lakes of Europe. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, p. 2581-2588, 2002.

CARSON, R. **Silent spring**, Houghton Mifflin Company: New York, 1962.

CASTRO, F. D. **Degradação do ácido diclorofenoxiacético (2, 4-D) com ozônio eletrogerado**. 2010. 65f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, MG, 2010.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. In-line TiO_2 -assisted photodigestion of organic matter in aqueous solution for voltammetric flow analysis of heavy metals in water samples. **Anal. Chim. Acta**, v. 445, p. 127-138, 2001.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Quim. Nova**, v. 26, n. 6, p. 913-921, 2003.

CEMIG (Companhia Energética do Estado de Minas Gerais). Tarifas de fornecimento e tabela de serviços, Resolução Homologatória N° 9608, Abr 2010. Disponível em: <<http://agenciavirtual.cemig.com.br/portal/avisos/?txtCod=1#>>. Acesso em 10 de Dez. de 2010.

CHAGAS, C. M.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, J. H.; OLIVEIRA, T. T.; NAGEM T. J. Determinação de resíduos de organoclorados em águas fluviais do município de Viçosa-MG. **Quim. Nova**, v. 22, p. 506-508, 1999.

CHAN, M. P. L.; MOHD, M. A. Analysis of Endosulfan and its metabolites in rat plasma and selected tissue samples by gas chromatography–mass spectrometry. **Environ. Toxicol.**, v. 20, p. 45-52, 2005.

CHEN, L. C. Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone. **Water Res.**, v. 34, p. 974-982, 2000.

CHERNIK, A. A.; DROZDOVICH, V. B.; ZHARSKII, I. M. Ozone evolution at the lead dioxide electrode in highly acid and neutral electrolytes IN: the influence of polarization and fluoride ions on the process kinetics. **Russ. J. Electrochem.**, v.33, p.259, 1997.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Res.**, v. 34, n. 2, p. 366-377, 2000.

CHU, W.; MA, C-W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. **Water Res.**, v. 34, p. 3153-3160, 2000.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. P. **Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters**, APHA, Washington, p. 5-13, 1998.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA- Ministério do Meio Ambiente, Resolução n° 20, de 18 de Junho de 1986. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 15 de dez. de 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA- Ministério do Meio Ambiente, Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 15 de dez. de 2010.

CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A.; DEL GRANDE, M. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar. **Quim. Nova**, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.

CORRÊA, C. M. D. **Efeito de óleo de soja na persistência do endosulfan no ambiente**, 2005, Tese de doutorado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, 2005.

CRITTENDEN, J. C.; HU, S.; HAND, D. W.; GREEN, S. A. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. **Wat. Res.**, v. 33, n. 10, p. 2315-2328, 1999.

D'AMATO, C.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. DDT: dicloro difenil tricloroetano: Toxicidade e contaminação ambiental - Uma Revisão. **Quim. Nova**, v. 25, n. 6, p. 995-1002, 2002.

DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Green processes for environmental application. Electrochemical ozone production. **Pure Appl. Chem.**, v. 73, p. 1871-1884, 2001.

DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency. **Electrochim. Acta**, v.48, p. 699-709, 2003.

DA SILVA, L. M. **Investigação da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio: aspectos fundamentais e aplicados**. 2004. 203f. Tese (Doutorado)- Universidade de São Paulo, SP, 2004.

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

DA SILVA, L. M.; FRANCO, D. V.; GONÇALVES, I. C., SOUSA, L. G. IN: Gertsen, N. and Sonderby, L. (eds.), **Water Purification**, Nova Science Publishers Inc., New York, 2009.

DAVIS, R. A.; RINKER, R. G.; SANDALL, O. C. Kinetics of the reaction of ozone with 2,4,6-trichlorophenol, **J. Hazard. Mater.**, v. 41, p. 65-72, 1995.

DELORENZO, M. E.; TAYLOR, L. A.; LUND, S. A.; PENNINGTON, P. L.; STROZIER, E. D.; FULTON, M. H. Toxicity and bioconcentration potential of the agricultural pesticide Endosulfan in phytoplankton and zooplankton, **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 42, p. 173-181, 2002.

DE OLIVEIRA-SOUZA, A. O.; SILVA, M. A. S.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; LIMA NETO, O. P. Influence of the preparation method on the morphologic and electrochemical properties of Ti/IrO₂-Coated Electrode. **Electrochim. Acta**, v.45, p. 4467-4473, 2000.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, v.2, 1993.

DONAIRE, P. P. R. **Desinfecção de Águas utilizando Radiação Ultravioleta e Fotocatálise Heterogênea**, 2001, Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.

DORÉ, M.; LANGLAIS, B.; LEGUBE, B. Mechanism of the reaction of ozone with soluble aromatic pollutants. **Ozone Sci. Eng.**, v.2, n. 1, p. 39-54, 1980.

DOS SANTOS, P. K.; FERNANDES, K. C.; DE FARIA, L. A.; FREITAS A. C.; DA SILVA, L. M. Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 com ozônio gerado eletroquimicamente. **Quim. Nova**. 2011 (*aceito*).

DURON, B.; RICE, R. G.; NETZER, A. Handbook of ozone technology and applications. eds.; **Ann Arbor Science: Michigan**, v. 1, p. 77, 1982.

EL BEIT, I. O. D.; WHEELLOCK, J. V.; COTTON, D. E. Factors affecting soil residues of Dieldrin, Endosulfan, γ -HCH, Dimethoate and Pyrolan-Review, **Ecotoxicol. Environ. Safety**, v. 5, p. 135-160, 1981.

ELBS, K.; FORSELL, J. Z. **Electrochem.**, v.8, p.760, 1902.

ENJARLIS; BISMO, S.; SLAMAET; ROEKMIJATI. Simultaneous degradation of Carbofuran-Endosulfan mixtures by ozonation in the presence of activated carbon, **World Appl. Sci. J.**, v. 3, n. 6, p. 979-984, 2008.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). -Registration Eligibility Decision for Endosulfan, nov. 2002. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/endossulfam_red.pdf>. Acesso em 03 de Mar. de 2010.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual, Office of Water, US Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1999.

ESPLUGAS, S.; YUE, P. L.; PERVEZ, M. I. Degradation of 4-chlorophenol by photolytic ozonation. **Water Res.**, v. 28, p. 1323-1328, 1994.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA), 2005. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the food chain on a request from the Commission related to Endosulfan as undesirable substance in animal feed. EFSA J. 234, 1–29.

FAN, S.; Endosulfan Risk Characterization Document, Volume III: Environmental Fate. Environmental Monitoring Branch, Department of pesticide regulation, Califórnia Environmental Protection Agency. Maio 2008. Disponível em: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/tac/tacpdfs/endosulfan/enviro_fate3.pdf>. Acesso em 20 de Nov. de 2010.

FARRÉ, M. J.; FRANCH, M. I.; MALATO, S.; AYLLÓN, J. A.; PERAL, J.; DOMÉNECH, X. **Chemosphere**, Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. v. 58, n. 8, p. 1127-1133, 2005.

FOLLER, P. C.; TOBIAS, W. Electrolytic process for the production of ozone. **J. Appl. Electrochem.**, v. 129, p. 506-515, 1982.

FOLLER, P. C.; KELSALL, G. H. Ozone generation via the electrolysis of fluoboric acid using glassy-carbon anodes and air depolarized cathodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 23, p. 996-1010, 1993.

FRANCO, D. V.; JARDIM, W. F.; BOODTS, J. F. C.; DA SILVA, L. M. Electrochemical ozone production as an environmentally friendly technology for water treatment. **Clean.**, v. 36, n. 1, p. 34-44, 2008.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Quim. Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FREITAS, A. C. **Degradação da vinhaça bruta com ozônio gerado eletroquimicamente**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2009.

GALVÉZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de águas por fotocátalisis heterogênea: Estado Del arte. In: Cytel. Eleminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.

GHADIRI, H.; ROSE C. W. Degradation of Endosulfan in a clay soil from cotton farms of western Queensland. **J. Environ. Manage.**, v. 62, p. 155–169, 2001.

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

GOEBEL, H; GORBACH, S; KNAUF, W; RIMPAU, R. H; HUTTENBACH, H. Properties, effects, residues and analytics of the insecticide Endosulfan. **Residue Rev.**, v. 83, p. 1-122, 1982.

GONZÁLEZ, M. C; BRAUN, A. M. Vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of water: mineralization of atrazine. **Chemosphere**, v. 28, p. 2121-2127, 1994.

GOSWAMI, S.; SINGH, D. K. Biodegradation of α and β Endosulfan in broth medium and soil microcosm by bacterial strain *Bordetella* sp. B9. **Biodegradation**. v. 20, p. 199-207, 2009.

GOSWAMI, S; VIG, K.; SINGH, D. K. Biodegradation of α and β -Endosulfan by *Aspergillus sydoni*. **Chemosphere**. v. 75, p. 883-888, 2009.

GROTH, W.; PHYS, Z. **Chemosphere**. v. 37, p. 307, 1937.

GUARDIA-RUBIO, M.; RUIZ-MEDINA, A.; MOLINA-DÍAZ, A.; AYORA-CAÑADA, M. J. Pesticide residues in washing water of olive oil mills: effect on olive washing efficiency and decontamination proposal. **J. Sci. Food Agric**. v. 88, p. 2467-2473, 2008.

- GUERIN, T. F. The anaerobic degradation of Endosulfan by indigenous microorganisms from low-oxygen soils and sediments. **Environ. Pollut.**, v. 106, p. 13-21, 1999.
- GUPTA, P. K; GUPTA, R. C. Pharmacology, Toxicology and degradation of Endosulfan. A review. **Toxicology**. v.13, p. 115-130, 1979.
- HARNLY, M.; STEPHENS, R.; MCLAUGHLIN, C.; MARCOTTE, J.; PETREAS, M.; GOLDMAN, L. Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran contamination at metal recovery facilities, open burn sites, and a railroad car incineration facility. **Environ. Sci. Technol.**, v. 29, p.677-684. 1995.
- HARTL, M.; HUMPF, H. U. Toxicity assessment of Fumonisin using the brine shrimp (*Artemia salina*) bioassay. **Food Chem. Toxicol.**, v. 38, p. 1097-1102, 2000.
- HAYFIELD; P. C. S. **Development of a New Material –Monolithic Ti₄O₇ Ebonex[®] Ceramic**. Royal Society of Chemistry, 2002.
- HILL, A. G.; RICE, R. G.; NETZER, A. **Handbook of ozone technology and applications**. Eds: Ann Arbor Science: Michigan, v.1, p.1, 1982.
- HILL, R. J. The crystal structures of lead dioxides from the positive plate of the lead/acid battery. **Mater. Res. Bull.**, Port Melbourne Victoria v. 17, p. 769-784, 1982.
- HISLOP, K. A.; BOLTON, J. R. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-Vis/ferrioxalate/H₂O₂ system. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, n. 18, p. 3119-3126, 1999.
- HLYWKA, J. J.; BECK, M. M.; BULLERMAN, L. B. The use of the chicken embryo screening test and brine shrimp (*Artemia salina*) bioassays to asses the toxicity of Fumonisin B₁ Mycotoxin. **Food Chem. Toxicol.**, v. 35, n. 18, p. 991- 999, 1997.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chem. Rev.**, v.95, p.69, 1995.
- HOIGNÉ, J.; BADER, H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solution. **Water Res.**, v. 10, p. 377-386, 1976.

HOIGNÉ, J; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II. **Water Res.**, v. 17, p. 185-194, 1983.

HUGÜL, M.; APAK, R.; DEMIRCI, S. Modeling kinetics of UV/hydrogen peroxide of some mono-, di- and trichlorophenols. **J. Hazard. Mater.**, v. 77, p. 193-208, 2000.

HULING, S. C. G.; ARNOLD, R. G.; SIERKA, R. A.; JONES, P. K.; FINE, D. D. Contaminant adsorption and oxidation via Fenton reaction. **J. Environ. Eng.**, v. 126, n. 7, p. 595-600, 2000.

HUSSAIN, S.; ARSHAD, M.; SALEEM, M.; KHALID, A. Biodegradation of α and β -Endosulfan by soil bacteria. **Biodegradation**. v. 18, p. 731-740, 2007.

HUSSAIN, S. **Accelerated biodegradation of Endosulfan in soil and water environments**. 2008. 141f. Tese (Doutorado) - Institute of Soil and Environmental Sciences, University of Agriculture Faisalabad, Paquistão, 2008.

IKEHATA, K.; M. GAMAL EL-DIN. Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based Advanced Oxidation Processes: A review (Part I). **Ozone Sci. Eng.**, v. 27, p. 83-114, 2005a.

IKEHATA, K.; M. GAMAL EL-DIN. Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based Advanced Oxidation Processes: A review (Part II). **Ozone Sci. Eng.**, v. 27, p. 173-202, 2005b.

IZUMI, I.; DUNN, W. W.; WILBOURN, K. O.; FAN, F. F.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hydrocarbons on platinized TiO₂ powders. **J. Phys. Chem.**, v. 84, n. 24, p. 3207-3210, 1980.

JIN, Y.; HONG, S. H.; LI, D.; SHIM, W. J.; LEE, S. S. Distribution of persistent organic pollutants in bivalves from the northeast coast of China, **Mar. Pollut. Bull.**, v. 57, p. 775–781, 2008.

JÚNIOR, J. L. R.; RÉ-POPPI, N. Determination of organochlorine pesticides in ground water samples using solid-phase microextraction by gas chromatography-electron capture detection. **Talanta**, v. 72, p. 1833–1841, 2007.

KALLAS, J.; HUUSKONEN, M.; KAMENEV, S.; MUNTER, R.; VIIRJOJA, A. Ozonation and AOP parameter estimation from countercurrent film absorber data. **Ozone Sci. Eng.**, v. 17, p. 527-550, 1995.

KATHPAL, T. S.; SINGH, A.; DHANKHAR, J. S.; SINGH, G. Fate of Endosulfan in cotton soil under sub-tropical conditions of Northern India. **Pesticide Sci.**, v. 50, p. 21-27, 1997.

KAWAGUCHI, H. Oxidation efficiency of hydroxyl radical in the photooxidation of 2-chlorophenol using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. **Environ. Technol.**, v. 14, n. 2, p. 8993, 1993.

KHAN, S. U. **Pesticide in the soil environment**. New York: Academic Press, p.240. 1980.

KOJIMA, H.; KATSURA, E.; TAKEUCHI, S.; NIYAMA, K.; KOBAYASHI, K. Screening for Estrogen and Androgen Receptor Activities in 200 Pesticides by in vitro Reporter Gene Assays Using Chinese Hamster Ovary Cells, **Environ. Health Perspect.**, v. 112, n. 5, p. 524–531, 2004.

KONSTANTINOOU, I. K.; HELA, D. G.; ALBANIS, T. A. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. **Environ. Pollut.**, v. 141, p. 555-570, 2006.

KÖTZ, R.; STUCKI, S. Ozone and oxygen evolution on PbO₂ electrodes in acid solution. **J. Electroanal. Chem.**, v. 228, p. 407-415, 1987.

KU, Y.; LEU, R. M.; LEE, K. C. Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Res.** v.30, n.11, p. 2569–2578, 1996.

KRUPA, S. V.; KICKERT, R. N.; JÄGER, H. J. Elevated Ultraviolet (UV)-B (MCPA) in water. **Water Res.**, v. 32, p. 623, 1998.

KU, Y.; WANG, W.; SHEN, Y. Reaction behaviors of decomposition of monocrotophos in aqueous solution by UV and UV/O₃ processes. **J. Hazard. Mater.**, v. B72, p. 25–37, 2000.

KU, Y.; LIN, H. Decomposition of phorate in aqueous solution by photolytic ozonation. **Water Res.**, v. 36, p. 4155–4159, 2002.

KUHN, T. Chem. Ind. London. v. 31, p. 867, 1976.

KULLMAN, S. W.; MATSUMURA, F. Metabolic pathway utilized by *Phanerochete chrysosporium* for degradation of the cyclodiene pesticide Endosulfan. **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 62, n. 2, p. 593-600, 1996.

KUMAR, M.; PHILIP, L.; KHANNA, S. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide Endosulfan in four Indian soils, **Chemosphere**, v. 62, p. 1064-1077, 2006.

KUMAR, M.; LAKSHMI, C. V.; KHANNA, S. Biodegradation and bioremediation of Endosulfan contaminated soil. **Bioresour. Technol.**, v. 99, p. 3116-3122, 2008.

KUO, W. S. Destruction of toxic organics in water by an injection-type downflow UV/O₃ oxidation reactor, **Ozone Sci. Eng.**, v. 21, n. 5, p. 539-550, 1999.

KUO, W. S. Synergistic effects of combination of photolysis and ozonation on destruction of chlorophenols in water, **Chemosphere**, v. 39, n. 11, p. 1853-1860, 1999.

KWON, G.; SOHN, H.; SHIN, K.; KIM, E.; SEO, B. Biodegradation of the organochlorine insecticide, Endosulfan, and the toxic metabolite, Endosulfan Sulfate, by *Klebsiella oxytoca* KE-8. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 67, p. 845-850, 2005.

LEE, S.; KIM, J.; KENNEDY, I. R.; PARK, J.; KWON, G.; KOH, S.; KIM, J. Biotransformation of an organochlorine insecticide Endosulfan, by *Anabaena Species*. **J. Agric. Food Chem.**, v. 51, p. 1336-1340, 2003.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LEITZKE, O. **Instrumentelle Ozonanalytik in der Wasser und in der Gas-Phase**, Internationales Symposium Ozon und Wasser, Berlin, p. 164, 1977.

LENTZA-RIZOSA, C.; AVRAMIDES, E. J.; VISI, E. Determination of residues of Endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron-capture detection. **J. Chromatogr. A**, v. 921, p. 297-304, 2001.

LI, W.; DAI, Y.; XUE, B.; LI, Y.; PENG, X.; ZHANG, J.; YAN, Y. Biodegradation and detoxification of Endosulfan in aqueous medium and soil by *Achromobacter xylosoxidans* strain CS5, **J. Hazard. Mater.**, v. 167, n. 1-3, p. 209-216, 2009.

LIMA, J.M.; SILVA, C.A.; ROSA, M.B.; SANTOS, J.B.; OLIVEIRA, T.G.; SILVA, M.B. Phytochemical prospecting of *Sonchus oleraceus* and its toxicity to *Artemia salina*. **Planta Daninha**, v. 27, n. 1, p. 7-11, 2009.

LIN, S.H.; LAI, C.L. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. **Wat. Res.**, v. 34, p. 4243-4249, 2000.

LIU, CHAO; QIANG, ZHIMIN; TIAN, FANG; ZHANG, TAO. Photodegradation of etridiazole by UV radiation during drinking water treatment. **Chemosphere**, v.76, p.609, 2009.

MACHADO, A. E. H.; FRANÇA, M. D.; VELANI, V.; MAGNINO, G. A.; VELANI, H. M. M.; FREITAS, F. S.; MÜLLER, JR. P. S.; SATTTLER, C.; SCHMÜCKER, M. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/Zinc phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **Int. J. Photoenergy**, v. 2008, p.1, 2008.

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

MANSILLA, H. D.; GONZALEZ, E.; CASAS, S.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA, J. **The decomposition of chlorophenols by ozone/UV**, in Proceedings of the 12th Ozone World Congress, vol. 1, Lille, France, International Ozone Association, European-African Group, Paris, France, p. 743-746, 1995.

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

MARTENS, R. Degradation of [8, 9-14C] Endosulfan by soil microorganisms. **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 31, p. 853-878, 1976.

MARTINEZ NIETO, L.; HODAIFAB, G.; CASANOVA, M. S. Elimination of pesticide residues from virgin olive oil by ultraviolet light: Preliminary results. **J. Hazard. Mater.**, v. 168, p. 555-559, 2009.

MARTINS, A. F.; ARSAND, D. R.; BRENNER, C. B.; MINETTO, L. COD evaluation of hospital effluent by means of UV-spectral deconvolution. **Clean.** v. 36, n. 10-11, p. 875-878, 2008.

METCALF, J. S.; LINDSAY, J.; BEATTIE, K. A.; BIRMINGHAM, S.; SAKER, M. L.; TÖRÖKNÉ, A.K.; CODD, G.A. Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp *Artemia salina*: comparisons with protein synthesis inhibitors and microcystins. **Toxicon**, v. 40, p. 1115-1120, 2002.

MEYER, B. N.; FERRIGINI, N. R.; PUTNAN, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L. Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Med.**, v. 45, n. 1, p. 31-34, 1982.

MILES, J. R. W.; MOY, P. Degradation of Endosulfan and its metabolites by a mixed culture of soil microorganisms. **Bull. Environm. Contam. Toxicol.**, v. 23, p. 13-19, 1979.

MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; MALATO, S.; BLANCO, J. Large solar plant photocatalytic water decontamination: effect of operational parameters. **Sol. Energy**, v. 56, p. 421-428, 1996.

MÜLLER, C. F. G. **Avaliação de tecnologia avançada para tratamento de efluentes de curtume**. 2009. 203f. Dissertação (Mestrado), Univates, Lajeado, RS, 2009.

MUROV, S. L.; CARMICHAEL, I.; HUG, G. L. Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker, New York, 1993.

NAQVI, S. M.; VAISHNAVI, C. Bioaccumulative potential and toxicity of Endosulfan insecticide to non-target animals. **Comp. Biochem. Physiol.**, v. 105-C, n. 3, p. 347-361, 1993.

NOWAK, B. Residues of Endosulfan in the livers of wild catfish from a cotton growing area. **Environ. Monitor. Assess.**, v. 14, p. 347-351, 1990.

PARKINSON, A.; BARRY, M.; RODDICK, F. A.; HORDAY, M. D. Preliminary toxicity assessment of water after treatment with UV-irradiation and UVC/H₂O₂. **Wat. Res.**, v. 35, n. 15, p. 3656-3664, 2001.

PAUL, V.; BALASUBRAMANIAM, E. Effect of single and repeated administration of Endosulfan on behavior and its interaction with centrally acting drugs in experimental animals: a mini review. **Environ. Toxicol. Pharmacol.**, v. 18, p. 571-575, 1997.

PELIZZETTI, E.; MINERO, C.; CARLIN, V.; VICENTI, M.; PRAMAURO, E.; DOLCI, M. Identification of photocatalytic degradation pathways of 2-Cl-s-triazine

herbicides and detection of their decomposition intermediates. **Chemosphere**, v.24, p. 891-910, 1992.

PEÑUELA, G. A.; BARCELO, D. Comparative degradation kinetics of alachlor in water by photocatalysis with FeCl₃, TiO₂ and photolysis, studied by solid-phase disk extraction followed by gas chromatographic techniques, **J. Chromatogr. A**, v. 754, n. 1-2, p. 187-195, 1996.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 47, p. 219-256, 2004.

PETERSON, S. M.; BATLEY, G. E. The fate of Endosulfan in aquatic systems. **Environ. Pollut.**, v. 82, p. 143-152, 1993.

PEYTON, G. R. Oxidative treatment methods for removal of organic compounds from drinking water supplies. In **Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies**. RAM, N. M.; CHRISTMAN, R. F.; CANTOR, K. P., Eds.; Lewis Publ.: Chelsea, MI, p. 313-362, 1990.

PEYTON, G. R.; GLAZE, W.H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone, **Environ. Sci. Technol.**, v. 22, p. 761-767, 1988.

PHILLIPS, R. **Sources and applications of ultraviolet radiation**, Academic Press Inc.: London, 1983.

PIGNATI, W. A.; MACHADO, J. M. H.; CABRAL, J. F. Acidente rural ampliado: o caso das "chuvas" de agrotóxicos sobre a cidade de Lucas do Rio Verde - MT. **Ciênc. saúde coletiva**, v. 12, n. 1, p. 105-114, 2007.

POHL, J. P.; RICKET, H. **Electrochemistry of lead dioxide. In: Electrodes of conductive metallic oxides**. Elsevier, Amsterdã, v. 1, p. 183-220, 1981.

POPOVICH, M. P.; ZHITNEV, Y. N.; FILIPPOV, Y. V. **Russ. J. Phys. Chem.**, v. 45, p. 123-125, 1971.

PROUSEK, J. Advanced oxidation processes for water treatment. Chemical processes. **Chem. Listy**, v.90, p.229-237, 1996.

- RAJESWARI, R.; KANMANI, S. A study on synergistic effect of photocatalytic ozonation for carbaryl degradation. **Desalination**, v. 242, p. 277–285, 2009.
- RAO, D. M. R.; MURTY, A. S. Persistence of Endosulfan in soils. **J. Agric. Food Chem.**, v. 28, p. 1099-1101, 1980.
- REYNOLDS, G.; GRAHAM, N.; PERRY, R.; RICE, R. G. Aqueous ozonation of pesticides - A review. **Ozone Sci. Eng.**, v.11, n.4, p. 339-382, 1989.
- RICE, R. G. Application of ozone for industrial wastewater treatment – A review. **Ozone Sci. Eng.**, v. 18, p. 477-515, 1997.
- RISSATO, S. R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP), **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004.
- RIVAS, J. F.; ENCINAS, A.; ACEDO, B.; GIMENO, O.; BELTRÁN, F. Mineralization of bisphenol A by Advanced Oxidation Processes. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, n. 84, p. 589–594, 2009.
- RIVAS, J.; GIMENO, O.; BELTRÁN, F. Wastewater recycling: Application of ozone based treatments to secondary effluents. **Chemosphere**, v. 74, p. 854-859, 2009.
- ROBERTS, T.; HUTSON, D. H. **Metabolic pathways of agrochemicals, insecticides e fungicides**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, v. 2, 1999.
- ROSEN, H. M. **Ozone in water and wastewater treatment**. Ann Arbor Science, Michigan, p. 101-112, 1972.
- SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; VIEIRA, E. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de águas. **Quim. Nova na escola**, n. 17, p. 8–12, 2003.
- SANTANA, M. H. P.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Investigation of the properties of Ti/[IrO₂-Nb₂O₅] electrodes for simultaneous oxygen evolution and electrochemical ozone production, EOP. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 1925-1935, 2004.
- SANTANA, M. H. P.; DA SILVA, L. M.; FREITAS, A. C.; BOODTS, J. F. C.; FERNANDES, K. C.; DE FARIA, L. A. Application of electrochemically generated

ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122. **J. Hazard. Mater.**, v. 164, p. 10-17, 2009.

SARKAR, S. K.; BHATTACHARYA, B. D.; BHATTACHARYA, A.; CHATTERJEE, M.; ALAM, A.; SATPATHY, K. K.; JONATHAN, M. P. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticide residues in tropical coastal environment of India: An overview. **Environ. Int.**, v. 34, p. 1062–1071, 2008.

SAROJ, D. P.; KUMAR, A.; BOSE, P; TARE, V.; DHOPAVKAR, Y. Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation. **Water Res.**, v. 39, p. 1921-1933, 2005.

SETHUNATHAN, N.; MEGHARAJ, M.; CHEN, Z. L.; WILLIAMS, B. D.; LEWIS, G.; NAIDU, R. Algal degradation of a known endocrine disrupting insecticide, α -Endosulfan, and its metabolite, Endosulfan Sulfate, in liquid medium and soil, **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, p. 3030-3035, 2004.

SHETTY, P. K.; MITRA, J.; MURTHY, N. B. K.; NAMITHA, K. K.; SAVITHA, K. N.; RAGHU, K. Biodegradation of cyclodiene insecticide Endosulfan by *Mucor thermohyalospora* MTCC 1384. **Current Sci.**, v.79, n. 9, p. 1381-1383, 2000.

SHIVARAMAIAH, H. M.; ANCHEZ-BAYO, S. F.; AL-RIFAI, J.; KENNEDY, I. R. The fate of Endosulfan in water. **J. Environ. Sci. Health B**, v.40, p.711-720, 2005.

SHUB, D. M.; REZNIK, M. F. **Elektrokhimiya**, v.21, p.855, 1985.

SIDDIQUE, T.; OKEKE. B. C.; ARSHAD. M.; FRANKENBERGER, W. T. JR. Biodegradation kinetics of Endosulfan by *Fusarium ventricosum* and a *Pandora* Species. **J. Agric. Food Chem.**, v.51, p.8015-8019, 2003.

SILVA, F. A.; LOURENCETTI, C.; DORES, E. F. G. C. Influência da temperatura, umidade e profundidade do solo na persistência do Diurom e Sulfato de Endossulfam em um solo tropical, **Quim. Nova**, v. 33, n. 7, p.1457-1463, 2010.

SILVA, M. H.; GAMMON, D. Review Article: An Assessment of the Developmental, Reproductive, and Neurotoxicity of Endosulfan. **Birth Defects Res. B**, v. 86, p. 1–28, 2009.

SILVA, M. H.; Endosulfan risk characterization document, Volume 1, Medical Toxicology and Worker Health and Safety Branches Department of Pesticide

Regulation California Environmental Protection Agency. Disponível em:
<http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/endosulfan.pdf>. Acesso em: 06 de dez de 2010.

SINGH, N. C.; DASGUPTA, J. T.; ROBERTS, E. V.; MANSINGH, A. Dynamics of pesticides in tropical conditions. 1. Kinetic studies of volatilization, hydrolysis, and photolysis of Dieldrin and α - and β -Endosulfan. **J. Agric. Food Chem.**, v. 39, p. 575-579, 1991.

SOBOLEVA, E.; AMBRUS, A.; JARJU, O. Estimation of uncertainty of analytical results based on multiple peaks. **J. Chromatogr. A**, v.1029, n.1-2, p.161-166, 2004.

SOBOTKA, J. The efficiency of water treatment and disinfections by means of ultraviolet radiation. **Wat. Sci. Tech.**, v. 27, n. 3-4, p. 343-436, 1993.

SOUTHAN, S.; KENNEDY, I. R. Dissipation the pesticide Endosulfan from cotton field runoff water using an improved apparatus for the simulation of field conditions. E022-1-5. In Proc. 4th RACI Environ. Chem. Conf. Darwin. Austrália.

STEWART, D. K. R.; CAIRNS, K.G. Endosulfan persistence in soil and uptake by potato tubers, **J. Agric. Food Chem.**, v. 22, p. 984-986, 1974.

STRAEHELIN, S.; HOIGNÉ, J. Mechanism and kinetics of decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, **Environ. Sci. Technol.**, v. 16, p. 676-681, 1982.

STUCKI, S.; BAUMANN, H.; CHRISTEN, H. J.; KÖTZ, R. Performance of a pressurized electrochemical ozone generator. **J. Appl. Electrochem.**, v. 17, p. 773-778, 1987.

STUCKI, S.; THEIS, G.; KÖTZ, R.; DEVANTAY, H.; CHRISTEN, H. IN: Situ Production of Ozone in Water Using a Membrel Electrolyzer. **J. Electrochem. Soc.**, v. 132, p. 367-371, 1985.

SUBRAMANI, P.; SHANMUGAS, K. P.; RAVIKUMAR, X. J. **Waste Treat. Plants**, v.1, p. 382, 1995.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Activation of hydrogen peroxide by iron (III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water. **J. Agric. Food Chem.**, v. 41, n. 2, p. 308-312, 1993.

SUTHERLAND, T. D.; HORNE, I.; LACEY, M. J.; HARCOURT, R. L.; RUSSELL, R. J.; OAKESHOTT, J. G. Enrichment of an Endosulfan degrading mixed bacterial culture. **Appl. Environ. Microbiol.**, v. 66, n. 7, p. 2822-2828, 2000.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Wat. Res.**, v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.

TATAPUDI, P.; FENTON, J. M. **Electrochemical oxidant generation for wastewater treatment**. IN: SERQUEIRA, C. A. C. Environmental oriented electrochemistry. Amsterdam, Elsevier, v.59, p. 103-124, 1994. (Studies in Environmental Science, 59).

TATAPUDI, P.; PALLAV, J. M. Investigation of the paired synthesis of ozone and hydrogen peroxide in a proton exchange membrane reactor. **J. Electrochem. Soc.**, v.140, p. 3527-3530, 1993.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, 4^o ed., Metcalf and Eddy Inc., New York, 2003.

TEIXEIRA, C. P. A. B. **Estudo comparativo de tipos diferentes de Processos Oxidativos Avançados**. 2002. 191f. Tese (Doutorado)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas. SP, 2002.

THOMAS, O.; EL KHORASSANI, H.; TOURAUD, E.; BITAR, H. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. **Talanta**, v. 50, p. 743-749, 1999.

TOMLIN, C. **Endosulfan. The pesticide manual: Incorporating the agrochemicals handbook**. 14th ed. Crop Protection Publications, and the Royal Society of Chemistry. p. 88-390, 2006.

TÜNAY, O. Developments in the application of chemical technologies to wastewater treatment. **Water Sci. Technol.**, v. 48, n. 11-12, p. 43-52, 2003.

TURGUT, C.; ERDOGAN, O.; ATES, D.; GOKBULUT, C.; CUTRIGHT, T. J.; Persistence and behavior of pesticides in cotton production in Turkish soils, **Environ. Monit. Assess.**, 2009

VERMA, K.; AGRAWAL, N.; FAROOQ, M.; MISRA, R.B.; HANS, R.K. Endosulfan degradation by a *Rhodococcus* strain isolated from earthworm gut. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v. 64, p. 377-381, 2006.

- VOGELPOHL, A. Applications of AOPs in wastewater treatment. **Wat. Sci. Technol.**, v. 55, n. 12, p. 207-211, 2007.
- VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Wat. Res.**, v. 37, p. 1443-1467, 2003.
- VON SIEMENS, W. Über die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in flaschendrahten poggendorfs. **Annual Physical Chemistry**, Germany, v.102, p. 66-122, 1857.
- WABNER, D. W.; GRAMBOW, C. J. Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 195, p. 95, 1985.
- WALSE, S. S.; SCOTT, G. I.; FERRY, J. L. Stereoselective degradation of aqueous Endosulfan in modular estuarine mesocosms: formation of Endosulfan γ -hydroxycarboxylate. **J. Environ. Monit.**, v. 5, p. 373-379, 2003.
- WALSE, S. S.; SHIMIZU, K. D; FERRY, J. L. Surface catalyzed transformations of aqueous Endosulfan, **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, p. 4846-4853, 2002.
- WAYNE, R. P. **Principles and Applications of Photochemistry**, Oxford University Press: Oxford, 1988.
- WONG, A. S.; CROSBY, D.G. Photodecomposition of pentachlorophenol in water. **J. Agric. Food Chem.**, v. 29, p. 125-130, 1981.
- YAZGAN, M. S.; KINACI, C. β -Endosulfan removal from the water by ozone oxidation. **Water Sci. Technol.**, v. 48, n. 11-12, p. 511-517, 2003.
- YAZGAN, M. S.; KINACI, C.; TOROZ, I. Ozonation of aqueous solution of alpha-Endosulfan. **J. Environ. Sci. Health, Part B**, v. B38, n. 6, p. 843-853, 2003.
- YU, C. P.; HU, Y. H. Identifying useful real-time control parameters in ozonation process. **Water Sci. Technol.**, v. 42, n. 3-4, p. 435-440, 2000.
- ZHANG, F.; YEDILER, A.; LIANG, X.; KETTRUP, A. Effect of dyes additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed C.I Reactive Red 120. **Dyes Pigments**, v. 60, p. 1-7, 2004.

ZOU, L.; ZHU, B. The synergistic effect of ozonation and photocatalysis on color removal from reused water. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 196, p. 24-32, 2008.