

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DEGRADAÇÃO DO DIAZINON PELOS MÉTODOS FENTON,
FOTO FENTON, FOTO FENTON SOLAR E OXIDAÇÃO
ANÓDICA**

Autora: Tayanara Menezes Santos

Orientadoras: Prof^a. Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.
Prof^a. Odelsia L. Sanchez de Alsina, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2015

DEGRADAÇÃO DO DIAZINON PELOS MÉTODOS FENTON, FOTO FENTON,
FOTO FENTON SOLAR E OXIDAÇÃO ANÓDICA

Tayanara Menezes Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Aprovada por:

Sergi Garcia-Segura, Ph.D.

Maria Nogueira Marques, D.Sc.

Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D.Sc.

Odelsia L. Sanchez de Alsina, D.Sc.

Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por seu amor, graça e misericórdia sobre minha vida, pela sabedoria e por seu plano traçado para mim.

Agradeço ao meu noivo Marcos Luciano por sempre me apoiar e me ajudar em toda a minha caminhada, não só a acadêmica, mas a da vida.

Agradeço a minha família, principalmente, a minha mãe por me amar e por acreditar em mim.

Agradeço às Professoras Eliane Bezerra Cavalcanti e Odelsia Leonor Sanchez de Alsina pela orientação, pela paciência e pelo ensino dado a mim durante estes dois anos.

Agradeço aos meus colegas de grupo de pesquisa por toda a ajuda prestada, possibilitando a realização desta dissertação.

Agradeço aos colegas da turma de Mestrado em Eng. de Processos 2013.1, da Universidade Tiradentes, pela parceria.

Agradeço aos meus grandes amigos e engenheiros, Epaminondas, Gabrielly, Laio, Licianne e Marília.

Agradeço ao Professor Gabriel Francisco da Silva por ter me dado a oportunidade de uma excelente iniciação científica, pela amizade, pelas boas risadas e pelos colegas que me proporcionou, através do LTA.

Agradeço, também, ao CNPq pelo apoio financeiro. Ao ITP e à UNIT pela excelente acolhida.

“É estranho sentir tudo e não saber descrever nada.”
(Renato Russo)

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

DEGRADAÇÃO DO DIAZINON PELOS MÉTODOS FENTON, FOTO FENTON, FOTO FENTON SOLAR E OXIDAÇÃO ANÓDICA

Tayanara Menezes Santos

Pesticidas são muito utilizados na agricultura, principalmente no Brasil, onde grandes plantações de monoculturas são cada vez mais comuns. O Brasil é um dos maiores consumidores de pesticidas no mundo. Sabe-se que estes compostos são prejudiciais à saúde, principalmente devido à sua bioacumulação. Os pesticidas organofosforados, por sua vez, estão entre os mais utilizados e tem como característica intrínseca a inibição da enzima acetilcolinesterase, que causa distúrbios no Sistema Nervoso Central e pode levar à morte. O diazinon é um inseticida desta classe, e tem sido pouco estudado. Embora seja de uso restritivo nos domicílios dos EUA, no Brasil ele é pouco discutido. Neste trabalho, foi avaliada a degradação do diazinon pelos processos Fenton, foto-Fenton, foto-Fenton solar e oxidação anódica. Foi utilizada nos experimentos uma solução sintética de diazinon, numa concentração calculada para 40 mg.L^{-1} . Nos processos baseados na tecnologia Fenton, foram analisados a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, a influência da temperatura (25 e 35°C), e a presença de luz solar e artificial. No processo de oxidação anódica, os efeitos do material anódico, da intensidade de corrente, do eletrólito suporte e da concentração de eletrólito. Eletrodos do tipo DSA, de composição $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$, e DDB foram avaliados. Todos os processos foram capazes de promover a diminuição do COT, no entanto, a oxidação anódica foi mais eficiente para a degradação do diazinon. O processo Fenton teve sua alta dependência da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratificada. A temperatura, no entanto, não revelou-se decisiva na eficiência do processo. Na oxidação anódica, DDB foi mais eficiente na degradação do diazinon que o ADE. O Na_2SO_4 mostrou-se como um eletrólito suporte mais eficiente que o NaCl para esta degradação, e o incremento de sua concentração não trouxe resultados tão significativos. A intensidade de corrente, por sua vez, mostrou ser uma variável altamente importante para uma oxidação anódica eficiente.

ABSTRACT

Pesticides are largely used on agriculture, mainly in Brazil, where monoculture plantations are increasingly common. Brazil is one of the largest consumers of pesticides in the world. It is known that these compounds are hazardous to health mostly due to the bioaccumulation. Organophosphorus compounds, in turn, are among the most used and have as intrinsic characteristic the inhibition of the enzyme acetylcholinesterase, which causes disturbs on the Central Nervous System and can lead to death. The diazinon is an insecticide of that class and that has not being well studied. Although it has restricted home use in USA, in Brazil it is barely discussed. In the present work, degradation of diazinon by process Fenton, Photo-Fenton, Solar Photo-Fenton and Anodic Oxidation was evaluated. The 40 mg.L⁻¹ synthetic solution of diazinon was used during the experiments. Regarding the Fenton-based processes, the relation H₂O₂/Fe²⁺, the influence of temperature (25-35°C) and the presence of artificial and solar lights were analyzed. Concerning the process of anodic oxidation, the influences of the anodic material, of the current intensity and of the electrolyte supporting were evaluated. DSA, RuO₂-IrO₂-based and BDD electrodes were analyzed. All processes were able to provide a decreasing on TOC, however, anodic oxidation were more efficient on diazinon degradation. Fenton process showed a strong dependence on the ratified relation H₂O₂/Fe²⁺. Temperature was not found to be decisive. In anodic oxidation, DDB electrode was proved to be most efficient on diazinon degradation than DSA. Na₂SO₄ also was proved to be a most efficient electrolyte supporting than NaCl on that degradation, and the increasing on its concentration had no significant results. Current intensity, on the other hand, was found to be a very important parameter to perform an efficient anodic oxidation.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	
1. Introdução.....	01
CAPÍTULO 2	
2. Objetivos.....	04
2.1. Objetivo geral.....	04
2.2. Objetivos específicos.....	04
CAPÍTULO 3	
3. Revisão bibliográfica.....	05
3.1. Pesticidas.....	05
3.2. Uso de pesticidas.....	08
3.2.1. Contaminação da água por pesticidas.....	10
3.2.2. Danos à saúde e toxicidade.....	11
3.3. Diazinon.....	12
3.4. Tratamento de efluentes.....	15
3.4.1. Tratamentos convencionais.....	15
3.4.2. Processos oxidativos avançados.....	16
3.4.2.1. Fenton.....	19
3.4.2.2. Oxidação anódica.....	23
3.4.2.3. Oxidação anódica com eletrodos do tipo ânodo dimensionalmente estável (Ti/RuO ₂ -IrO ₂).....	25
3.4.2.4. Oxidação anódica com eletrodo do tipo diamante dopado com boro.....	26
3.5. Degradação do diazinon.....	27
CAPÍTULO 4	
4. Materiais e métodos.....	30
4.1. Materiais.....	30
4.1.1. Preparo do efluente sintético.....	31
4.2. Metodologia analítica.....	31
4.2.1. Teor de carbono orgânico total (COT).....	31
4.2.2. Cromatografia líquida de alto desempenho (CLAD).....	31
4.3. Metodologia experimental.....	31
4.3.1. Fenton.....	32
4.3.2. Oxidação anódica.....	34
CAPÍTULO 5	
5. Resultados e discussões.....	36
5.1 Comparação dos processos Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar.....	36
5.2.Oxidação anódica: comparação dos eletrodos DDB e DSA®(Ti/RuO ₂ - IrO ₂) e influência do eletrólito suporte.....	42
5.3. Influência da concentração do eletrólito suporte na A.....	45
5.4. Influência da intensidade de corrente na AO.....	46
5.5. Degradação do diazinon padrão em comparação ao diazinon comercial	50
5.6. Comparação: processos com Reação de Fenton e Oxidação Anódica.....	51
5.7. Cinética de degradação do diazinon por oxidação anódica, utilizando como ânodo o DDB e caminho de degradação.....	52
CAPÍTULO 6	
6. Conclusões.....	58
CAPÍTULO 7	
7. Referências bibliográficas.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estimativa da Participação do Brasil no Mercado Mundial de agrotóxicos em 2010. Fonte: Sindag (2011).....	09
Figura 2 – Estrutura molecular do diazinon. Fonte: EPA (2006)	13
Figura 3 - Mecanismo de oxidação de orgânicos pelo radical hidroxila: via formação de óxidos superiores (reações d-e); via combustão direta (reação f). Fonte: Bertazzoli e Pelegrini, 2002.....	24
Figura 4 – Esquema do caminho de degradação do diazinon por irradiação ultrassônica. Fonte: Zhang <i>et al.</i> , 2011	27
Figura 5 – Comparação entre diazinon puro e formulação do diazinon durante a oxidação por tratamento Fenton anódico. Fonte: Wang e Lemley, 2002	28
Figura 6 – Fluxograma do processo experimental.....	32
Figura 7 – Esquemática dos experimentos baseados na tecnologia Fenton: Fenton, Foto Fenton e Foto Fenton Solar.....	33
Figura 8 – Sistema eletrolítico para Oxidação anódica: (1) Ânodo, (2) Cátodo, (3) Potenciostato, (4) Agitador magnético e (5) Banho termostático.....	34
Figura 09 – Degradação do diazinon por Processo Fenton em diferentes razões de H_2O_2/Fe^{2+} , para concentrações fixas de Fe^{2+} : 0,5 mM e 1,0 mM, à 25°C. Diazinon: 60 mg.L ⁻¹ ; COT: 30 mg.L ⁻¹ (a) $H_2O_2/Fe^{2+} = 2$; (■) 0,5 mM de Fe^{2+} e 1,0 mM de H_2O_2 e (■) 1,0 mM de Fe^{2+} e 2,0 mM de H_2O_2 (b) $H_2O_2/Fe^{2+} = 5$; (◆) 0,5 mM de Fe^{2+} e 2,5 mM de H_2O_2 e (◆) 1,0 mM de Fe^{2+} e 5,0 mM de H_2O_2 , (c) $H_2O_2/Fe^{2+} = 10$; (●) 0,5 mM de Fe^{2+} e 5,0 mM de H_2O_2 e (●) 1,0 mM de Fe^{2+} e 10,0 mM de H_2O_2 , (d) $H_2O_2/Fe^{2+} = 20$; (✱) 0,5 mM de Fe^{2+} e 10,0 mM de H_2O_2 e (✱) 1,0 mM de Fe^{2+} e 20,0 mM de H_2O_2 , (e) $H_2O_2/Fe^{2+} = 30$; (▲) 0,5 mM de Fe^{2+} e 15,0 mM de H_2O_2 e (▲) 1,0 mM de Fe^{2+} e 30,0 mM de H_2O_2	39
Figura 10 Monitoramento dos processos Fenton (◆), Foto Fenton (■) e Foto Fenton Solar (▲) na degradação do pesticida diazinon. Diazinon: 60 mg.L ⁻¹ ; COT: 30 mg.L ⁻¹ , pH: 3; $[H_2O_2]$: 1,0 mM; $[Fe^{2+}]$: 0,5 mM, V = 150 mL.....	40
Figura 11 – Processo Fenton na degradação do pesticida diazinon. Diazinon: 60 mg.L ⁻¹ ; COT: 30 mg.L ⁻¹ ; pH: 3; $[H_2O_2]$: 1,0 mM; $[Fe^{2+}]$: 0,5 mM. (◆) 25°C e (■) 35°C.....	42
Figura 12 – Oxidação anódica: comparação entre diferentes ânodos e eletrólito suporte. (a) Ânodo DDB, (●) $[Na_2SO_4]$: 25,0 mM, (■) $[NaCl]$: 25,0mM. (b) Ânodo DSA, (▲) $[Na_2SO_4]$: 25,0mM e (◆) $[NaCl]$: 25,0 mM. Condições de operação: Diazinon: 60 mg.L ⁻¹ ; COT: 30 mg.L ⁻¹ ; pH = 3; T = 25°C; I = 100 mA, V = 150 mL.....	43
Figura 13 – Oxidação anódica: diferentes concentrações para o eletrólito suporte Na_2SO_4 , utilizando como ânodo DDB. Concentração de Na_2SO_4 (◆) 25,0 mM, (■) 50,0 mM e (▲) 75,0 mM. Condições de operação: Diazinon: 60 mg.L ⁻¹ ; COT: 30 mg.L ⁻¹ ; pH = 3; T = 25°C; I = 100 mA, V= 150 mL.....	46
Figura 14 – Influência da densidade de corrente na degradação do diazinon por OA. Condições de operação da OA: Diazinon: 60 mg.L ⁻¹ ; COT: 30 mg.L ⁻¹ ; pH = 3; T = 25°C; V= 150 mL; $[Na_2SO_4]$: 25,0 mM, DDB.....	48
Figura 15 – Eficiência corrente de mineralização <i>versus</i> tempo (min) para diferentes intensidades de correntes aplicadas. Condições de operação da OA: Diazinon: 60 mg.L ⁻¹ ; COT: 30 mg.L ⁻¹ ; pH = 3; T = 25°C; V= 150 mL, $[Na_2SO_4]$: 25,0 mM, DDB.....	49

Figura 16 – Remoção do COT na degradação do diazinon por oxidação anódica. COT: 30 mg.L ⁻¹ , pH = 3; T = 25°C; V = 150 mL; I = 300 mA, [Na ₂ SO ₄]: 25,0 mM, DDB.....	51
Figura 17 – Comparação dos processos com Reação de Fenton e OA. Diazinon: 60 mg.L ⁻¹ ; COT: 30 mg.L ⁻¹ , pH = 3; T = 25°C; Condições para processos por Reação de Fenton: [H ₂ O ₂]: 1,0 mM; [Fe ²⁺]: 0,5 mM, V = 150 mL. Condições de operação da OA: I = 300 mA, V= 150 mL, [Na ₂ SO ₄]: 25,0 mM, DDB.....	52
Figura 18 – Degradação do diazinon por oxidação anódica. Diazinon: 60 mg.L ⁻¹ ; COT: 30 mg.L ⁻¹ , pH = 3; T = 25°C. Condições de operação da OA: I = 300 mA, V= 150mL, [Na ₂ SO ₄]: 25,0mM, DDB.....	53
Figura 19 - Determinação da constante cinética <i>k</i> (1ª ordem) da degradação do diazinon por oxidação anódica utilizando o ânodo DDB, pelo Software Statistica@.....	54
Figura 20 – Cromatograma da degradação do diazinon por oxidação anódica, em diferentes intervalos de tempo, com a identificação de diferentes picos. (a) Cromatograma completo. (b) Cromatograma com o pico dos intermediários. (c) Cromatograma com o pico do diazinon. Diazinon: 60 mg.L ⁻¹ ; COT: 30 mg.L ⁻¹ , pH = 3; T = 25°C. Condições de operação da OA: I = 300 mA, V= 150 mL, [Na ₂ SO ₄]: 25,0 mM, DDB.....	55
Figura 21 – Proposta do caminho de degradação do diazinon por oxidação anódica.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação das substâncias segundo via de absorção e toxicidade aguda, expressa em DL ₅₀ do Ministério da Saúde	07
Tabela 2 – Relação de alguns dos pesticidas mais utilizados, sua classificação quanto à toxicidade e classe química	07
Tabela 3 – Propriedades físico químicas do diazinon	14
Tabela 4 – Potencial de redução (V) de algumas espécies.....	17
Tabela 5 – Tipos de processos oxidativos avançados	18
Tabela 6 – Resultados da escolha da melhor condição H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ para o processo Fenton.....	37
Tabela 07 – Tempo de retenção do diazinon e de seus possíveis intermediários na degradação por oxidação anódica.....	52

Capítulo 1

1. Introdução

A água exerce uma função vital e insubstituível em nossas vidas. Sendo um recurso natural indispensável ao equilíbrio do planeta Terra e também ao desenvolvimento socioeconômico. Por estes motivos, a preocupação com a qualidade da água tem aumentado consideravelmente nos últimos anos.

A industrialização e o crescimento demográfico têm levado a um aumento significativo no consumo e na contaminação das águas. Esta última causada, principalmente, pelo aumento da produção de compostos sintéticos, muitas vezes tóxicos, e que são descartados no meio ambiente sem qualquer tratamento prévio. Sabe-se que muitas dessas substâncias são orgânicas e bastante resistentes à biodegradação, o que favorece a sua permanência por longos períodos de tempo no meio ambiente. Substâncias com essas características são denominadas poluentes orgânicos persistentes (POPs), compostos altamente estáveis, que têm a capacidade de bioacumular em organismos vivos e podem ser transportados a longas distâncias pela água e vento. É o caso dos pesticidas, dos policlorobifenilos (PCBs), dioxinas e furanos.

Dentre as atividades antropogênicas, a agricultura tem chamado bastante atenção. Segundo a *Food and Agriculture Organization* (Organização para a Alimentação e Agricultura), a agricultura é de longe a atividade que mais consome água no mundo, representando quase 70% da água utilizada, alcançando um percentual de até 95% em países em desenvolvimento. Esta água, em sua grande maioria, terá contato com algum tipo de pesticida.

Pesticidas são substâncias químicas ou naturais, que tem como intento destruir ou mitigar pragas. Dividem-se em diversas classes, tais como bactericidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, inseticidas, entre outros, a depender da praga a ser tratada. Os pesticidas causam sérios riscos ao meio ambiente e à saúde do ser humano, tanto para os que manipulam, quanto para os que consomem alimentos cultivados com essas substâncias. Um dos principais danos causados é a mutação dos genes das células, o que pode desencadear o câncer em vários órgãos. Além disso, defeitos de nascença,

distúrbios do sistema nervoso, problemas nos rins, fígado e sistema reprodutor podem ser ocasionados devido o uso de pesticidas.

Segundo a Organização das Nações Unidas, o Brasil é um dos países que mais consome pesticidas em suas lavouras, principalmente, pela implantação de grandes monoculturas, altamente dependente dos pesticidas, entre eles os organoclorados e organofosforados que são de uso restrito ou proibido em vários países devido a sua toxicidade e permanência no ambiente. É dispensável dizer que é praticamente irreversível esta situação na agricultura, já que estamos passando por um aumento demográfico bastante acelerado.

Sendo assim, faz-se necessário o tratamento desta água contaminada com pesticidas. Os tratamentos convencionais, no entanto, tais como adsorção, filtração, flotação, osmose reversa, evaporação, entre outros, não são capazes de degradá-los, apenas os deslocam para uma nova fase, concentrando-os e “transferindo o problema” para uma nova etapa.

Baseado nisto, muitos estudiosos têm procurado alternativas eficientes para o tratamento e destino destes poluentes. Parâmetros de emissão, cada vez mais limitativos, demandam empenhos voltados para inovações tecnológicas que permitam a destruição dos pesticidas, transformando-os em substâncias menos tóxicas e persistentes. Neste cenário, têm surgido os processos oxidativos avançados (POA's), por tratar-se de tecnologias destrutivas que ocorrem com a liberação de espécies transitórias oxidantes ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2\bullet^-$), geradas através de reações envolvendo oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2), semicondutores e, por vezes, fontes de luz. Em geral, são não seletivos e têm a capacidade de mineralizar os contaminantes orgânicos tais como pesticidas, ou seja, transformá-los em CO_2 , água e íons inorgânicos.

Paralelo aos POA's, outro processo relativamente eficiente para a geração de radicais hidroxilas, baseado na tecnologia eletroquímica, tem sido bastante estudado, a oxidação anódica. Este método eletroquímico consiste basicamente na eletrólise do efluente, com um potencial que seja capaz de oxidar ou reduzir o composto de interesse, transformando os poluentes em substâncias mais simples, e às vezes até a completa mineralização. Além disto, nesta tecnologia, a adição de reagentes químicos é normalmente limitada à adição de substâncias que elevam a condutividade do meio - os

chamados eletrólitos de suporte. Com a utilização de um material eletrodico adequado, a técnica eletroquímica previne a formação de lodo, além de que os parâmetros operacionais podem ser controlados. Na oxidação anódica (OA), radicais $\bullet\text{OH}$ são produzidos a partir da oxidação da água em diferentes ânodos, e estes degradam o composto orgânico.

Dentre os pesticidas mais utilizados no mundo se encontram os organofosforados, que surgiram em substituição aos organoclorados, muito mais tóxicos que aqueles. Ainda assim, a classe dos organofosforados tem trazido preocupação à sociedade, visto que, muitas dessas substâncias estão associadas a disfunções nos organismos vivos, como problemas nos rins e fígado, além de afetar o sistema nervoso central, o que pode provocar a doença de Parkinson ou mesmo a morte, nos casos mais extremos.

Diazinon foi selecionado neste trabalho, como um modelo de inseticida organofosforado, devido à sua ampla aplicação e a frequência com a qual foi identificada em fontes de água. No Brasil, ele é muito empregado na dedetização domiciliar, na agricultura e, também, em uso veterinário. Nos Estados Unidos a sua utilização com a finalidade domiciliar já foi proibida por causa dos malefícios à saúde humana. Baseado nisto, em suas características e na pouca literatura disponível sobre a degradação do mesmo, o diazinon foi escolhido neste trabalho para estudar os processos Fenton, foto-Fenton, foto-Fenton Solar e oxidação anódica, tendo como objetivo avaliar a eficiência destes processos na sua degradação.

Capítulo 2

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Analisar o desempenho de processos baseados na tecnologia Fenton e o processo de oxidação anódica no tratamento de água contaminada com pesticida, objetivando a mineralização total do mesmo. Para este fim, foi escolhido o inseticida organofosforado diazinon.

Os processos testados em laboratório foram:

- Processo Fenton
- Processo Foto-Fenton
- Processo Foto-Fenton Solar
- Oxidação Anódica

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a melhor razão H_2O_2/Fe^{2+} a ser utilizada nos processos Fenton.
- Determinar o POA de melhor desempenho, nas condições estudadas, para a degradação do diazinon.
- Estudar a degradação do pesticida diazinon no processo Fenton, em diferentes temperaturas (25 °C e 35 °C).
- Avaliar a influência do tipo e concentração de eletrólito utilizado para degradar diazinon por oxidação anódica.
- Estudar a influência do ânodo no processo de degradação do diazinon por oxidação anódica (Ânodo dimensionalmente estável (ADE) e o diamante dopado com boro (DDB)).
- Analisar a degradação do pesticida diazinon por oxidação anódica, em diferentes intensidades de corrente (50 mA, 100 mA, 200 mA e 300 mA).
- Estudar a cinética de degradação do pesticida por oxidação anódica.

Capítulo 3

3. Revisão bibliográfica

3.1. Pesticidas

Pesticidas, defensivos agrícolas ou agrotóxicos são substâncias químicas, naturais ou sintéticas, utilizadas com a finalidade de prevenir a ação, controlar ou eliminar pragas que podem ser constituídas por insetos, fungos, ervas daninhas, ácaros, bactérias, nematoides, roedores, entre outras formas de vida animal ou vegetal, indesejáveis ou prejudiciais à agricultura e à pecuária. Esta definição para o termo genérico pesticida, foi proposta pela *Food and Environmental Protection Act* (FEPA,1985) e abrange um largo espectro de substâncias.

No Brasil, A Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89, regulamentada pelo Decreto 98.816, no seu Artigo 2º, Inciso I, define o termo agrotóxico como sendo "Os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento”.

Defensivos agrícolas são aplicados como líquidos pulverizados na cultura e/ou no solo, ou aplicado na forma de grânulos. Uma aplicação de pesticidas depende do estágio de colheita, formulação, alvo pretendido e técnica de aplicação (WERF, 1996).

De acordo com Savoy (2011) os pesticidas podem ser classificados como:

a) Inseticidas: possuem ação de combate a insetos, larvas e formigas. Os inseticidas pertencem a quatro grupos químicos:

- Organofosforados: são compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico ou do ácido tiofosfórico. Alguns exemplos são: diazinon, metilparation, metolaclor e paration.
- Carbamatos: são derivados do ácido carbâmico. Alguns exemplos: aldicarb, carbofuran e carbaril.
- Organoclorados: são compostos à base de carbono, com átomos de cloro. Foram muito utilizados na agricultura como inseticidas, porém seu emprego tem sido progressivamente restringido ou mesmo proibido. Alguns exemplos de pesticidas organoclorados são: 4,4´DDD, 4,4´DDT, aldrin, clordano, dieldrin, endosulfan, endrin, heptacloro, trifluarina e lindano.
- Piretróides: são compostos sintéticos que apresentam estruturas semelhantes à piretrina, substância existente nas flores do *Chrysanthemum* (Pyrethrum) *cinerariifolium*. Exemplos desses compostos são: aletrina e cipermetrina.

b) Fungicidas: ação de combate a fungos. Os principais grupos químicos são: trifenil estânico; captan e hexaclorobenzeno.

c) Herbicidas: combatem ervas daninhas. Nas últimas duas décadas, esse grupo tem tido uma utilização crescente na agricultura. Seus principais representantes são: paraquat, glifosato, pentaclorofenol; derivados do ácido fenoxiacético como o 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D) e 2,4,5 triclorofenoxiacético (2,4,5 T). Os herbicidas do grupo das triazinas vêm sendo bastante empregados na agricultura para o controle de ervas daninhas em razão da capacidade de inibir a fotossíntese. O principal composto dessa família é a atrazina.

d) Outros grupos importantes compreendem: raticidas; acaricidas; nematocidas; bactericidas.

Estas substâncias oferecem comprovadamente danos à saúde humana, devido a sua bioacumulação e biomagnificação. Por esse motivo, é fundamental estudar tecnologias que visem à sua degradação em águas e efluentes.

Os pesticidas ainda são classificados de acordo com sua toxicidade. O Ministério da Saúde do Brasil se baseia na distinção entre as formas de maior e menor risco de cada substância, sob o aspecto da toxicidade intrínseca de cada uma destas (Tabela 1). Podendo ser entendido como a capacidade de causar dano agudo à saúde, por meio de uma única ou múltiplas exposições em um curto período de tempo. Esta toxicidade é expressa pela Dose Letal 50 (DL₅₀) aguda, por via oral ou dérmica para ratos. A DL₅₀ é o valor estimado da dose necessária, em mg/Kg de peso corpóreo, que irá levar a morte 50% dos animais em experimentação (FAIT, 1994). A Tabela 1 apresenta a classificação dos pesticidas segundo a toxicidade.

Tabela 1 - Classificação das substâncias segundo via de absorção e toxicidade aguda, expressa em DL₅₀ do Ministério da Saúde.

Formulação DL ₅₀ (mg/kg)		
Classe	Líquida	Sólida
Extremamente Perigoso (Ia)	≤ 200	≤ 100
Altamente Perigoso (Ib)	200 – 2000	100 – 500
Moderadamente Perigoso (II)	2000 – 6000	500 – 2000
Ligeiramente Perigoso (III)	> 6000	> 2000

* Os termos Sólidos e Líquidos se aplicam ao estado físico do produto ou formulação testada. Fonte: FAIT, 1994.

A Tabela 2 destaca alguns dos pesticidas mais conhecidos no mundo e sua classificação quanto à toxicidade.

Tabela 2 - Relação de alguns dos pesticidas mais utilizados, sua classificação quanto à toxicidade e classe química.

Nome	Classificação ¹	Classificação ²
Paration	Ia	OP
Metil Paration	Ia	OP
Aldrin	Ib	OC
Dieldrin	Ib	OC
Carbofuran	Ib	C
DDT	II	OC
Deltametrina	II	P

Endosulfan	II	OC
Diazinon	II	OP
Malation	III	OP
Glifosato	III	OP

Classificação¹: (Ia): extremamente perigoso, (Ib): altamente perigoso, (II) moderadamente perigoso, (III) ligeiramente perigoso. Classificação²: (OP) Organofosforados, (OC) Organoclorados, (C) Carbamatos, (P) Piretróides.

Fonte: MEYER, 1998.

3.2. Uso de Pesticidas

Segundo Werf (1996) e Pereira (2011), durante muito tempo os problemas enfrentados na agricultura eram resolvidos através de soluções alternativas, como por exemplo, a rotação de culturas e o controle biológico de pragas. Em 1874, Othmar Zeidler sintetizou o primeiro inseticida organoclorado, o 2,2,bis (p-clorofenil) 1,1,1-tricloroetano, mundialmente conhecido como DDT, mas somente em 1939 que Paul Müller descobriu suas propriedades inseticidas (ZAMBRONE, 1986). Após sua introdução na Inglaterra, no começo da década de 40, o DDT apresentou resultados tão magníficos no controle de pragas que chegou a ser comparado à penicilina e ao radar em termos de benefícios para a humanidade, motivo pelo qual foi considerado a maior descoberta científica da época (WEST e CAMPBELL, 1952).

Durante a II Guerra Mundial os pesticidas organoclorados salvaram populações inteiras do tifo e outras doenças provenientes de insetos. A partir da década de 1960, o pesticida conhecido como DDT e seus metabólitos começaram a despertar desconfiança e preocupação da sociedade, quando graves problemas ambientais, como o enfraquecimento das cascas de ovos de várias espécies de pássaros, como pelicano, falcão e águia foram identificados. Atualmente sabe-se que esses compostos afetam o metabolismo do cálcio. Desde então, o debate sobre os riscos e benefícios de pesticidas não cessou e uma enorme quantidade de pesquisas tem sido realizada sobre o impacto dos defensivos agrícolas no meio ambiente (CASARETT, 1996).

Nos 35 anos seguintes à Segunda Guerra Mundial o controle de pragas por substâncias químicas foi amplamente adotado na maioria das culturas. Durante este tempo houve um aumento crescente do uso de pesticidas por hectare; pesquisas públicas e privadas introduziram novos pesticidas para aumentar a produtividade e reduzir o

tempo de trabalho no campo (BARNARD *et al.*, 1997). Desde então os pesticidas têm estado presente nas nossas culturas.

Na década de 70 os pesticidas organofosforados passaram a ser os mais utilizados no mundo e o seu consumo tem aumentado drasticamente desde então, assim como, os relatos de casos de intoxicações em função de exposição aguda, crônica e até mesmo a baixas doses. Estes compostos são largamente utilizados no Brasil, seja na lavoura ou no combate a endemias, como o controle da dengue, febre amarela e doença de Chagas (BARTH e BIAZON, 2010). São exemplos de organofosforados comerciais altamente tóxicos: Tameron®, Azodrin®, Granutox®, Carbax®, Rodhiatox®, Aldrim® e Ethion®. Malatol®, Diazinon® e Polytrin® são exemplos de organofosforados medianamente tóxicos. Um exemplo de organofosforado pouco tóxico é o Orthene® (SOARES *et al.*, 2003).

Em 2010, o Brasil foi considerado o segundo maior consumidor de pesticidas do mundo pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), conforme mostra a Figura 1. Em 2010, no seminário Mercado de Agrotóxicos e Regulação, a ANVISA apresentou um estudo sobre a concentração do mercado de pesticidas e a evolução do setor. Segundo foi relatado, em 1990 vendeu-se mais de US\$ 25 bilhões de dólares em pesticidas, enquanto que em 2008 o valor foi de US\$ 40 bilhões, com um crescimento de aproximadamente 60%. O Brasil, em 2007, importou mais de 800 milhões (US\$) e estava entre os principais importadores de pesticidas no mundo junto com França, Alemanha, Canadá, USA e Reino Unido (SINDAG, 2011).

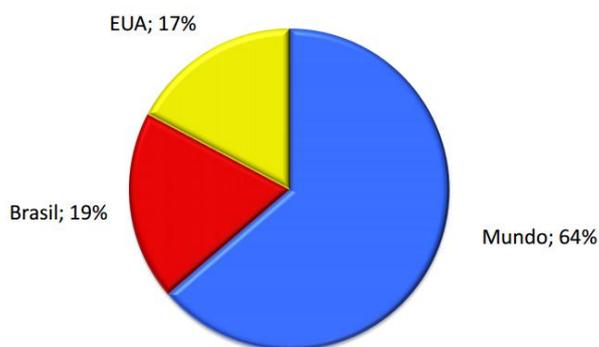


Figura 1 - Estimativa da Participação do Brasil no Mercado Mundial de Agrotóxicos em 2010. FONTE: SINDAG (2011).

3.2.1. Contaminação da Água por Pesticidas

O comportamento dos pesticidas no ambiente é bastante complexo. Quando utilizado, independente do modo de aplicação, possui grande potencial de atingir o solo e as águas, principalmente devido aos ventos e à água das chuvas, que promovem a deriva, a lavagem das folhas tratadas, a lixiviação e a erosão. Além disso, qualquer que seja o caminho do agrotóxico no meio ambiente, invariavelmente o homem é seu potencial receptor (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2014). Segundo Pimentel (1995), a quantidade de pesticida que entra em contato direto com a praga alvo é uma porcentagem extremamente pequena do que é aplicado. Na maioria dos estudos a proporção de pesticidas aplicados atingindo a praga alvo foi menor do que 0,3%, de modo que 99,7% foi parar em 'outro lugar' no ambiente. Em geral, rios e lagos das regiões circunvizinhas.

A complexidade da avaliação do comportamento de um agrotóxico, depois de aplicado deve-se à necessidade de se considerar a influência dos agentes que atuam provocando seu deslocamento físico e sua transformação química e biológica. As substâncias sofrem processos físicos, ou químicos ou biológicos, os quais podem modificar as suas propriedades e influenciar no seu comportamento, inclusive com a formação de subprodutos com propriedades absolutamente distintas do produto inicial e cujos danos à saúde ou ao meio ambiente também são diferenciados (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2014).

Os efeitos ambientais e de saúde dos pesticidas estão sendo levadas em conta pelos órgãos reguladores, levando ao aumento das restrições sobre o uso de pesticidas ou a sua proibição (WERF, 1996). No Brasil, a ANVISA é responsável por avaliar os agrotóxicos e adotar as medidas pertinentes em função do produto e de seus efeitos adversos decorrentes da exposição dietética e ocupacional. Entre os ingredientes ativos banidos no país em decorrência de processos de reavaliação citam-se benomil, heptacloro, monocrotofos, lindano, pentaclorofenol, triclorfom, ciexatina, endossulfam e metamidofós, e outros como captana, folpete, carbendazim, clorpirifós, metaldeído e fosmete sofreram restrições de uso (ANVISA, 2013). O IBAMA (Instituto brasileiro de meio ambiente e dos recursos naturais renováveis) realiza a avaliação do potencial de periculosidade ambiental de todos os agrotóxicos registrados no Brasil.

A atual legislação brasileira de potabilidade de água, Portaria MS nº 2914/2011, regulamenta 64 substâncias químicas que representam riscos à saúde humana, estabelecendo um Valor Máximo Permitido (VMP) – em µg/L – em água para consumo humano, dentre as quais 27 são agrotóxicos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011). O diazinon, por sua vez, não consta na Portaria brasileira, mesmo sendo de uso restritivo em outros países, como nos EUA (EPA, 2006). A lista é composta principalmente por organoclorados, carbamatos e triazinas, destacando apenas o glifosato do grupo dos organofosforados.

As principais propriedades dos pesticidas que determinam sua dinâmica no ambiente (solo, água e ar) são: pressão de vapor, coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{oc}), constante de Henry (H_c), tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), solubilidade em meio aquoso e coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). A pressão de vapor conceitua a disposição de evaporação, quanto maior mais volátil será o líquido. O K_{oc} indica a possibilidade da substância adsorver no carbono orgânico do solo. O tempo de meia-vida é definido como o tempo necessário para que a metade da concentração de uma substância degrade independentemente da sua concentração inicial no meio. A lei de Henry (H_c) é usada para descrever a tendência dos produtos químicos em mover-se da fase aquosa para a fase de gás, ou vice-versa. O K_{ow} , ou coeficiente de partição octanol-água, representa a tendência da distribuição de um produto químico orgânico entre as fases orgânica e aquosa. Para baixos valores de K_{ow} a substância é considerada hidrofílica e possui uma baixa solubilidade em gorduras, elevada solubilidade em água e pequena adsorção em solo/sedimento (IEH, 2004).

3.2.2. Danos à Saúde e Toxicidade

Os agrotóxicos podem determinar três tipos de intoxicação: aguda, subaguda e crônica. Na intoxicação aguda os sintomas surgem rapidamente, algumas horas após a exposição excessiva, por curto período, a produtos extrema ou altamente tóxicos. Pode ocorrer de forma leve, moderada ou grave, a depender da quantidade de veneno absorvido. Os sinais e sintomas são nítidos e objetivos. A intoxicação subaguda ocorre por exposição moderada ou pequena a produtos altamente tóxicos ou medianamente tóxicos e tem aparecimento mais lento. Os sintomas são dor de cabeça, fraqueza, mal-estar, dor de estômago e sonolência, entre outros. A intoxicação crônica caracteriza-se por surgimento tardio, após meses ou anos, por exposição pequena ou moderada a

produtos tóxicos ou a múltiplos produtos, acarretando danos irreversíveis, do tipo paralisias e neoplasias (OPAS/OMS, 1996).

Mesmo que alguns dos ingredientes ativos possam ser classificados como medianamente ou pouco tóxicos – baseado em seus efeitos agudos – não se pode perder de vista os efeitos crônicos que podem ocorrer meses, anos ou até décadas após a exposição, manifestando-se em várias doenças como cânceres, malformação congênita, distúrbios endócrinos, neurológicos e mentais (ABRASCO, 2012).

Inseticidas organoclorados têm sido ligados a arritmias cardíacas, lesões hepáticas e renais. Enquanto que os inseticidas organofosforados e carbamatos têm sido relacionados com efeitos neurotóxicos retardados, alterações cromossomiais e dermatites (ABRASCO, 2012).

Os inseticidas organofosforados agem como inibidores do acetilcolinesterase (AChE), eles representam um risco para a saúde humana (WESSELING *et al.*, 2002). Esses pesticidas são suspeitos de causar câncer, defeitos de nascimento, interrupção das funções hormonais e são proibidos em alguns países (LOZOWICKA *et al.*, 2014). No Brasil, as ocorrências de intoxicações por estes pesticidas continuam frequentes, apesar de seu uso ter diminuído em relação à década dos anos oitenta. Os dados estatísticos dos Centros de Toxicologia de Belo Horizonte, Campinas, Florianópolis, Ribeirão Preto, Londrina e Maringá mostram que, em 1994, dos 495 casos de intoxicações ocupacionais, cerca de 34,9% foram devidos a exposição à organofosforados (UNICAMP, 1994). O Ministério da Saúde, por meio do Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SINITOX, 2011), registrou 8.000 casos de intoxicação por agrotóxicos em 2011.

3.3. Diazinon

Diazinon é o nome comum para o primeiro pesticida organofosforado sintético registrado nos Estados Unidos em 1956 (EPA, 2006). Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) o nome científico do diazinon é O,O-dietil O-2-isopropil-6-metilpirimidin-4-il fosforotioato. A Figura 2 mostra a estrutura molecular da substância.

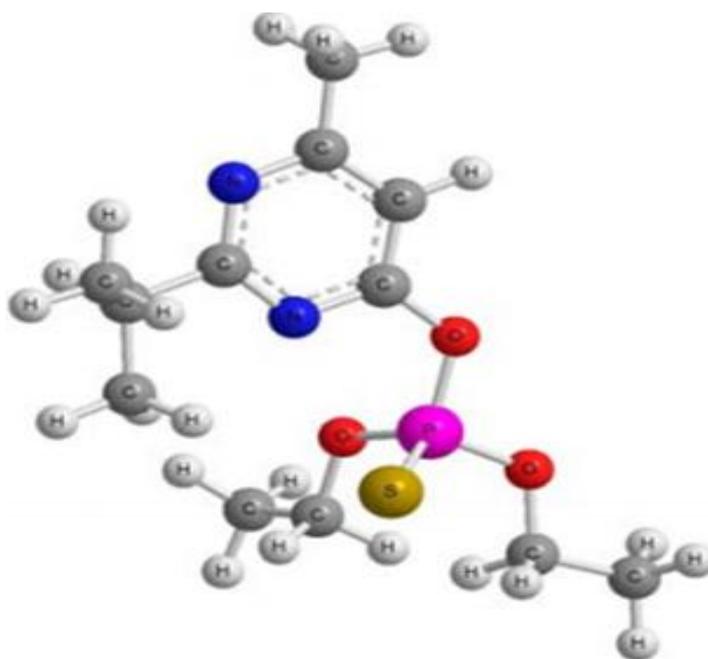


Figura 2 – Estrutura molecular do diazinon. Fonte: EPA, 2006.

Diazinon é um inseticida, acaricida e nematicida (AGGARWAL *et al.*, 2013). Usado na agricultura para controle de insetos no solo e folhagens, e pestes numa variedade de frutas, vegetais e nozes. Produtos de diazinon podem ser formulados tanto em pó como em grânulos, líquidos, concentrados, microencapsulados e impregnados em materiais (EPA, 2006). É um dos inseticidas mais facilmente usados domesticamente e no controle de peste em agricultura. No entanto, no ano 2004, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos anunciou um acordo com os registrantes do diazinon para cancelar todos os usos residenciais do produto, autorizando seu uso somente na agricultura. Muito utilizado nas culturas de citros e maçã e no controle da mosca-dos-chifres em bovinos (BRAGA e BARROS, 2004).

Sua classificação toxicológica segundo a Portaria nº 10/SNVS de 08 de março de 1.985 é II, moderadamente tóxico. E, por esse motivo, deve ser utilizado com prudência. A Tabela 3 mostra as propriedades físico químicas do diazinon.

Tabela 3 - Propriedades físico químicas do diazinon

Propriedades Físico Químicas	Valor
Pressão de vapor (20 °C)	$1,40 \cdot 10^{-4} - 8,4 \cdot 10^{-5}$ mmHg
Peso Molecular	304,3 g.mol ⁻¹
Solubilidade em água (20-40 °C)	Valores entre 0.040 e 0.069 g.L ⁻¹ têm sido reportados
Densidade	1,12 g.cm ³ ⁻¹
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS
Coefficiente de partição/distribuição octanol-água (K _{ow})	2,5.10 ⁴
Constante da Lei de Henry	$1,4 \cdot 10^{-6}$ atm.m ³ .mol ⁻¹

Fonte: EPA (2006), EPA (2007), HORNSBY *et al.* (1996) e NEY (1995).

O diazinon é pouco miscível em água, mas é completamente miscível em acetona, benzeno, etanol, tolueno e xileno (HORNSBY *et al.*, 1996), o que pode ser observado pela sua solubilidade e seu alto K_{ow}. Com base em sua pressão de vapor e constante da Lei de Henry, não se espera que o diazinon volatilize rapidamente, no entanto, em alguns estudos, até 50% do diazinon aplicado volatilizou. Diazinon foi detectado em concentrações de até 2 mg.L⁻¹ em chuva, e em nevoeiro, em concentrações de até 76 µg.L⁻¹ (EPA, 2006).

Segundo a EPA (2006), a persistência e a mobilidade do diazinon, como também de seus metabólitos, sugerem potencial para contaminação de águas subterrâneas. É estável em meio alcalino, mas é lentamente hidrolisado pela água e por ácidos diluídos. Em água acidificada (pH = 5), diazinon apresentou uma meia-vida de apenas 12 dias, e 138 dias em água neutra (pH = 7). A degradação deste composto é mais rápida a temperaturas mais altas de água, degradando 2 a 4 vezes mais rápido a 21 °C do que em 10 °C (MOORE *et al.*, 2007). Diazinon é estável à fotólise em água, e tem como principal produto da sua degradação o diazoxon, que pode hidrolisar rapidamente para oxipirimidina. No corpo, rapidamente se transforma em diazoxon, um composto bem

mais tóxico que o primeiro (EPA, 2007). Oxipirimidina é muito móvel no ambiente e foi medido em até 72 centímetros abaixo da superfície do solo (EPA, 2000). Oxipirimidina parece ser mais persistente em comparação com o diazinon (EPA, 2007).

A exposição ao diazinon tem sido associada ao desenvolvimento de lesões histopatológicas graves no fígado, nos rins e no cérebro (KALENDER *et al.*, 2005; YEHIA *et al.*, 2007). Castro *et al.* (2007) descreveram a morte de bovinos pulverizados com diazinon, tendo o diagnóstico confirmado pela detecção do princípio ativo no fígado e no cérebro dos bovinos. O diazinon tem a propriedade de acumular em vários tecidos, tais como cabelos, e a análise destes tecidos permite a determinação e estabelecimento de uma exposição a longo prazo (MARAVGAKIS *et al.*, 2012; TSATSAKIS e TUTUDAKI, 2004).

A toxicidade do diazinon para organismos não-alvo é semelhante ao modo de ação nos organismos-alvo. A enzima acetilcolinesterase (AChE), que remove o neurotransmissor acetilcolina, é inibida pelo diazinon. A inibição da AChE provoca um acúmulo de acetilcolina nas sinapses nervosas e perturbação da função do nervo, um mecanismo de toxicidade que pode levar à morte (PEAKELL, 1992 *apud* OROPESAN *et al.*, 2014). Diazinon é altamente tóxico para pássaros, com um LD₅₀ que varia de 1,44 a 69,00 mg.kg⁻¹ (EPA, 2006).

3.4. Tratamento de efluentes

As tecnologias de tratamentos industriais podem ser divididas basicamente em dois grupos, métodos convencionais – fundamentados na transferência de fases e tecnologias biológicas – e métodos oxidativos, fundamentados na destruição dos poluentes.

3.4.1. Tratamentos Convencionais

Os tratamentos convencionais reduzem significativamente o volume do meio contaminado, entretanto, baseiam-se somente na transferência de fase do componente, sem que ele seja destruído. Nesse tipo de tratamento, duas fases são obtidas: a água tratada e o concentrado do resíduo retirado, ou seja, o problema ainda persiste. São processos de transferência de fases: precipitação, coagulação, floculação, flotação,

filtração, adsorção, osmose reversa, destilação, extração, evaporação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Além disso, existem outras desvantagens associadas essas tecnologias.

Boving *et al.* (1999), Takehita *et al.* (1995) e Streat *et al.* (1995), por exemplo, estudaram a eliminação de pesticidas em carvão ativado. Segundo eles, a eficiência deste sistema mostrou-se elevada, entretanto, problemas associados à perda de atividade dos adsorventes, tornam os procedimentos pouco viáveis economicamente.

Os tratamentos baseados em processos biológicos permitem o tratamento de grandes volumes de efluente transformando compostos orgânicos tóxicos em CO₂ e H₂O, com custos relativamente baixos. Este tipo de processo, entretanto, apresenta os inconvenientes de ser susceptível à composição do efluente, requer um acompanhamento rigoroso das condições de pH, temperatura e nutrientes, produz grande volume de lodo e ainda necessita de uma grande área territorial para instalação (FREIRE *et al.*, 2000).

3.4.2. Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado como uma excelente alternativa para tratar efluentes contendo pesticidas, assim como outros orgânicos. Ozcan *et al.* (2008), Oturan *et al.* (2011), Oliveira *et al.* (2014) e Orbeci *et al.* (2014) estudaram a degradação de compostos orgânicos utilizando POAs, obtendo excelentes resultados. Os POAs caracterizam-se pela geração de espécies fortemente oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de promover rapidamente a degradação de vários compostos poluentes em gás carbônico e água. Quando esta mineralização não é completa, o POA pode transformar compostos altamente complexos em substâncias que possam ser mais facilmente degradadas por processos biológicos. O elevado potencial de redução do radical $\bullet\text{OH}$ (2,80V) e sua baixa seletividade justifica a eficácia dos POAs do ponto de vista termodinâmico. A reatividade e a instabilidade desses radicais exigem que os mesmos sejam produzidos *in situ* (ESPLUGAS, 2002; MALATO *et al.*, 2002; NOGUEIRA *et al.*, 2007). A Tabela 4 mostra que o $\text{OH}\bullet$ é o segundo oxidante mais forte, perdendo apenas para o flúor.

Tabela 4 – Potencial de redução (V) de algumas espécies

Espécie Oxidante	Reação de Redução	Potencial de Redução (V)
Flúor	$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3,03
Radical Hidroxila	$\bullet OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Ozônio	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	2,07
Peróxido de Hidrogênio	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,78
Íon Permanganato (II)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$	1,68
Íon Hidroperoxila (II)	$HO_2^- + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
Oxigênio	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23

Fonte: BARD *et al.*, 1985.

POAs são aplicados sempre que as técnicas de oxidação convencionais são insuficientes. No entanto, também deve ser tomado em consideração que a capacidade de oxidação da maioria dos POAs diminui consideravelmente quando o teor de matéria orgânica é alto ($> 5,0 \text{ g.L}^{-1}$), exigindo assim, o consumo de quantidades excessivas de reagentes dispendiosos, o que torna o tratamento menos acessível (PERA-TITUS *et al.*, 2004). Uma grande vantagem dos POAs frente aos processos físico-químicos é a possível mineralização da carga poluente, enquanto que nos tratamentos físico-químicos, ela é apenas removida, ou seja, ocorre apenas transferência de massa e, por conseguinte, do problema (SILVA, 2013).

De um modo geral, nestes processos a matéria orgânica dissolvida na água é oxidada por uma sequência de reações em cadeia, iniciadas por exemplo, pela abstração de um átomo de hidrogênio do composto poluente alvo pelo radical hidroxila. Os mecanismos, a diversidade e a eficiência dos POAs têm sido abordados em algumas revisões (NEYENS e BAEYENS, 2003; PERA-TITUS *et al.*, 2004; BRILLAS *et al.*, 2009; HERNEY-RAMÍREZ *et al.*, 2010).

A literatura apresenta um grande número de processos que podem ser utilizados para geração *in situ* de radical hidroxila (Legrini *et al.*, 1993). Este trabalho irá explorar alguns dos processos que envolvem o uso de H₂O₂, radiação ultravioleta, semicondutores e reagentes de Fenton (BAUER e FALLMANN, 1997; BALI *et al.*, 2004; HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014; GARZA-CAMPOS *et al.*, 2014). A Tabela 5 destaca alguns dos principais POAs.

Tabela 5 – Tipos de Processos Oxidativos Avançados

Processo	Sem Irradiação	Com Irradiação
Heterogêneo	Eletro-Fenton	Eletro-Fenton/UV
		TiO ₂ /O ₂ /UV
		TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
		Oxidação anódica
Homogêneo	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Foto-Fenton)
		H ₂ O ₂ /UV
	O ₃ / H ₂ O ₂	Ultrassom (US)
		H ₂ O ₂ /US
		O ₃ / UV

Fonte: PERA-TITUS *et al.*, 2004; BRILLAS *et al.*, 2009.

Os POAs dividem-se em processos homogêneos e heterogêneos. O primeiro ocorrerá em uma única fase (geralmente na fase líquida), gerando radicais hidroxila do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ozônio (O₃) ou outros oxidantes (OLLER, 2011). Os processos heterogêneos, no entanto, consistem na utilização, de materiais sólidos, como catalisadores, por exemplo, metais de transição suportados em uma matriz (zeólitas, carvão ativado, argila, etc), ou semicondutores, tais como dióxido de titânio, óxido de zinco, entre outros (DUARTE e DA MADEIRA, 2010; NAVALON *et al.*, 2010).

O H_2O_2 é um oxidante fraco mas, segundo Pletcher (1999), pode ter seu poder de oxidação melhorado, caso seja combinado com O_3 , ultravioleta e catalisadores, tais como os íons ferro. À combinação H_2O_2 e Fe^{2+} dá-se o nome de Reação Fenton (KOPPENOL, 1993), um dos mais famosos POAs.

Considerando a eficiência dos processos POAs, surgiram então os Processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOAs), processos onde os radicais $\text{OH}\cdot$ são produzidos por oxidação direta e/ou indireta (BRILLAS *et al.*, 2005; OTURAN *et al.*, 2001). A oxidação anódica é um exemplo de PEOA, sendo bastante estudado e difundido nos últimos anos. Os processos eletroquímicos são, em geral, de natureza heterogênea, o que significa que as reações têm lugar na interface de um condutor elétrico, o eletrodo, e de um meio condutor, solução eletrolítica. Isto implica que o rendimento do processo pode sofrer limitações devido à transferência de massa entre as duas fases. Outro aspecto de extrema importância é a estabilidade química dos componentes que constituem a célula, e que podem estar em contato com um meio agressivo. Os eletrodos, em particular, devem ser constituídos por materiais química e fisicamente estáveis e que apresentem uma atividade que não seja alterada pela composição do meio (PACHECO *et al.*, 2007).

3.4.2.1. Fenton

O mecanismo da reação de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) ocorre, inicialmente, com a formação do radical hidroxila, conforme a reação de Fenton clássica, onde os reagentes iniciais são H_2O_2 e Fe^{2+} (KOPPENOL, 1993), de acordo com a equação 1.



Quando em meio ácido, a reação acima pode ser escrita conforme equação 2:



Íons ferrosos iniciam a decomposição do H_2O_2 , resultando na geração de $\cdot\text{OH}$, oxidante muito mais poderoso que o H_2O_2 , conforme foi descrito por Neyens e Bayens (2003). Manter o pH próximo de 3 é descrito como sendo ideal para a geração de radicais livres. A reação de Fenton deve ocorrer num pH ácido, entre 2,8 e 3,0, caso o pH seja elevado, o ferro precipitará na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e irá decompor H_2O_2 a O_2 , o

que não é interessante para o processo, já que não haverá a produção do $\bullet\text{OH}$ (KWON *et al.*, 1999; PÉREZ *et al.*, 2002). Além disso, a reação de Fenton é, também, dependente da temperatura. Quando a temperatura aumenta, a cinética é melhorada, no entanto, a decomposição do H_2O_2 a O_2 e H_2O é favorecida. A relação $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ é outro fator determinante para o sucesso do processo (BRILLAS *et al.*, 2009).

O acréscimo da concentração de H_2O_2 favorece o processo Fenton, contudo, em excesso ele funciona como sequestrador do $\bullet\text{OH}$, conforme é apontado na equação 12 (CHAMARRO *et al.*, 2001). Dessa maneira, para cada tipo de efluente é necessário a investigação da concentração ideal do H_2O_2 . A concentração de Fe^{2+} influencia diretamente na cinética da reação, uma vez que o íon Fe^{2+} age como catalisador para a formação do $\bullet\text{OH}$. Segundo Neyens e Bayens (2003), quando a concentração do íon Fe^{2+} presente no meio reacional for superior à concentração de H_2O_2 , o tratamento tende a proporcionar uma coagulação química. Entretanto, quando a concentração de H_2O_2 se encontrar em valor superior a do Fe^{2+} , o tratamento tem comportamento de oxidação química.

Segundo Venny *et al.* (2012), como o Fe^{2+} age apenas como catalisador, ele não é consumido na reação. O Fe^{2+} é regenerado no processo conforme as equações 3, 4 e 5.



Entretanto, a cinética da equação 3 é lenta ($k_3 = 0,001\text{--}0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) e o hidroperoxila é nitidamente menos oxidante que o radical hidroxila (OTURAN *et al.*, 2011), consequentemente, íons férricos precipitam.

Paralelamente a estas reações existem tantas outras, disputando o $\bullet\text{OH}$, o $\text{HO}_2\bullet$ e mesmo os íons ferro. É um processo constante de consumo e regeneração dos íons Fe^{2+} , conforme apresentado pelas equações 1, 4, 5, 6, 7, 8 e 9.





Alinhada às reações expostas, tem-se ainda, outras reações que, em geral, justificam este trabalho (equações 10, 11, 12, 13 e 14). O RH representa o composto orgânico que se tem o interesse de degradar.



O processo Fenton é geralmente conduzido da seguinte maneira: ajuste do pH, reação de oxidação propriamente dita, neutralização para pH neutro e coagulação/floculação (BIGDA, 1995). Muitos autores vêm estudando a eficiência do processo Fenton, e obtendo resultados satisfatórios. Torrades *et al.* (2003) avaliaram a eficiência do processo Fenton no tratamento do efluente do branqueamento da celulose e relataram uma remoção de 90% do TOC, o que indica uma grande mineralização dos orgânicos, que desprenderam-se em forma de CO₂. Catalkaya e Kargi (2007) estudaram a mineralização do pesticida diuron com reagentes Fenton e destruíram 98,5% do pesticida. Tamimi *et al.* (2008) conseguiu, valor semelhante na mineralização de outro pesticida, o metomil.

De acordo com Legrini *et al.* (1993), a principal desvantagem de POAs é que, caso existam íons carbonatos (CO₃²⁻) e bicarbonatos (HCO₃⁻), eles servirão como sequestradores do •OH, diminuindo a eficiência do processo, conforme equações 15 e 16.





A reação de Fenton pode ainda sofrer algumas adaptações para obter melhores resultados, daí surgem os processos foto-Fenton e foto-Fenton Solar. Ambas combinam à reação de Fenton, a radiação ultravioleta (UV).

Fotoquímica é o estudo das reações químicas que ocorrem na presença de luz, ou seja, estudo das reações químicas onde a luz fornece a energia de ativação necessária para propiciar as transformações químicas (NEUMANN e QUINA, 2002). As taxas de degradação do processo Fenton são significativamente melhoradas, quando incorporado à radiação UV-visível (luz artificial). Este processo é conhecido como Foto Fenton (processo fotocatalítico), nesta técnica o íon Fe^{2+} oxidado a Fe^{3+} na reação de Fenton é reduzido novamente para Fe^{2+} por ação da radiação, conforme as equações 17 e 18 (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2009; ZAYANI *et al.*, 2009).



Entre os diversos mecanismos que a fotoquímica envolve, destaca-se aqui, as transformações químicas típicas de estados excitados, que incluem a produção de intermediários reativos e rearranjos estruturais da molécula (NEUMANN e QUINA, 2002). Segundo Pignatello e Sun (1995), outra reação importante associada ao Foto Fenton é a equação 19. Nesta reação, o H_2O_2 se degrada em duas moléculas de $\bullet OH$, o oxidante de maior interesse num POA.



Associado ao processo foto-Fenton, nasceu a ideia de substituir a luz artificial pela luz solar, tendo em vista o mesmo propósito. A luz solar como fonte de radiação tem como principal objetivo a redução dos custos de um sistema Foto Fenton, visando aplicações em escala industrial (XU *et al.*, 2007). A este processo dá-se o nome Foto Fenton Solar. Kavitha e Palanivelu (2004) trataram fenol usando os processos Fenton-UV e Fenton-Solar e obtiveram 96 % de mineralização do Fenol em 15 e 25 minutos, respectivamente. Apesar do sistema Fenton UV-artificial apresentar eficiência levemente maior em relação às taxas de mineralização, o baixo custo do sistema solar o torna

bastante atrativo. Outros estudos com aplicação do processo Foto Fenton para degradação de poluentes orgânicos têm sido apresentados nos últimos anos, tais como, a degradação de cloro-fenol (PERA-TITUS *et al.*, 2004), efluentes do tingimento de lã (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014) e pesticidas (FALLMANN *et al.*, 1999). Todos com elevado grau de sucesso.

3.4.2.2. Oxidação anódica

A tecnologia eletroquímica apresenta uma grande vantagem em relação aos outros processos químicos convencionais, uma vez que as oxidações e/ou reduções acontecem sem a necessidade de reativos químicos perigosos. Como consequência, a produção de resíduos é minimizada (CHEN, 2003).

Na oxidação anódica (OA), Zhou *et al.* (2011) e Ramírez *et al.* (2013) afirmam que os $\bullet\text{OH}$ são produzidos, adsorvidos na superfície do ânodo, a partir da oxidação da água. A sua aplicação tem possibilitado a descontaminação tanto dos efluentes sintéticos como reais, incluindo águas residuais de curtumes e têxteis, corantes sintéticos, pesticidas e lixiviados de aterros sanitários (PANIZZA e CERISOLA, 2009; ANGLADA *et al.*, 2010).

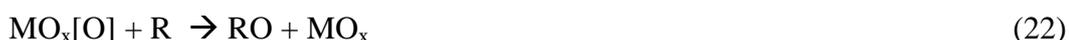
Segundo Comninellis (1994) a oxidação eletroquímica direta de compostos orgânicos acontece de acordo com três etapas principais. A primeira etapa é dada pela equação 20.



Os radicais hidroxila adsorvidos podem interagir com vacâncias de oxigênio presente no ânodo oxidado, com possível transição do oxigênio do $\bullet\text{OH}$ para a estrutura do óxido anódico, formando um óxido superior de acordo com a equação 21 (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002; ANGLADA *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011a).



O óxido superior formado tem a capacidade de oxidar compostos orgânicos (R) sem promover total mineralização (equação 22).



É possível ainda que os radicais hidroxilas eletrogerados oxidem diretamente os compostos orgânicos a dióxido de carbono e água, como indicado na equação 23:



A Figura 3 mostra as diferentes vias de oxidação anódica.

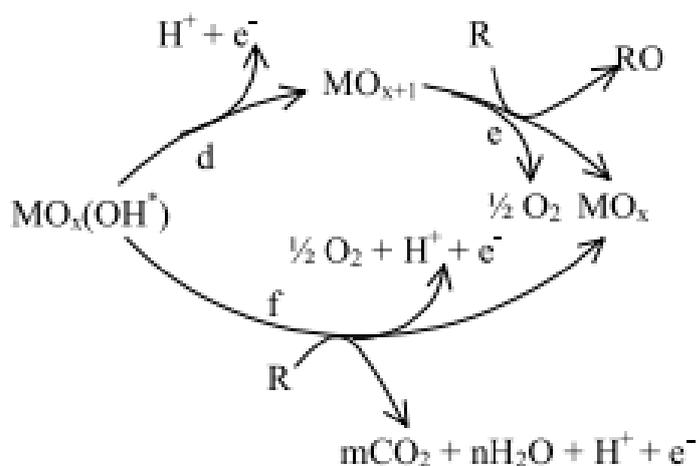


Figura 3 – Mecanismo de oxidação de orgânicos pelo radical hidroxila: via formação de óxidos superiores (reações d-e); via combustão direta (reação f). Fonte: BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002.

3.4.2.3. Oxidação anódica com eletrodos do tipo Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE)

Os eletrodos do tipo Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE, do inglês DSA®-Dimensionally stable anode) têm sido pesquisados e desenvolvidos desde 1969. Eletrodos do tipo ADE são formados por um suporte metálico (frequentemente titânio) sobre o qual é depositada uma mistura de óxidos de metal de transição. Estas, podem ser formadas por óxidos eletrocataliticamente ativos como RuO₂, IrO₂ e Co₃O₄, e um ou mais óxidos semicondutores adicionados para melhorar a seletividade e a estabilidade como por exemplo, TiO₂. Eletrodos comerciais são constituídos por uma mistura de óxidos para evitar o uso de grandes quantidades de óxidos eletrocatalisadores de elevado custo e para modular as propriedades do eletrodo. (ARDIZZONE e TRASATTI, 1996).

RuO₂ e IrO₂ são eletrocatalisadores ativos para a reação de desprendimento de cloro, sendo o primeiro mais ativo que o segundo. No entanto, IrO₂ é anodicamente mais estável que RuO₂. Um modo de evitar a dissolução de RuO₂ é a mistura de IrO₂ e RuO₂. Apesar disso, a presença de IrO₂ diminui a atividade eletrocatalítica do RuO₂ (TRASATTI, 1991). O ADE avaliado neste trabalho, é um óxido de metal misturado Ti/RuO₂-IrO₂, da DeNora/Itália. O TiO₂ é um componente típico dos eletrodos de ADE, por oferecer uma melhor adesão dos filmes de óxido metálico, por exemplo quando Ti é utilizado como suporte (ARDIZZONE e TRASATTI, 1996).

Os ADEs são denominados de eletrodos “ativos”. Esta denominação se dá pela interação do radical ●OH com a superfície do eletrodo (oxigênio quimicamente adsorvido) (INCE e TEZCANLI, 1999). Neste tipo de ânodo, o mecanismo de oxidação se dá, inicialmente, pela formação de radicais ●OH adsorvidos sob a superfície do eletrodo, em presença de água (Eq.20). MO_x representa o ânodo. Óxidos superiores podem ser formados devido à interação entre o ânodo e radicais hidroxila adsorvidos (Eq. 24) (COMNINELLIS,1994.).



Vários estudos têm demonstrado a versátil propriedade eletrocatalítica, estabilidade e a eficácia dos ADEs na degradação eletroquímica de inúmeros compostos, tais como atrazina, carbaril, hidrocarbonetos de petróleo, fenóis e corantes (MIWA *et al.*, 2006; MALPASS *et al.*, 2008; RAMALHO *et al.*, 2010).

3.4.2.4. Oxidação anódica com eletrodo do tipo Diamante Dopado com Boro (DDB)

A oxidação eletroquímica com o ânodo de diamante dopado com boro (DDB) tem recebido especial atenção nos últimos anos, porque apresenta elevadas eficiências de tratamento (ANGLADA *et al.*, 2010).

DDB é considerado um excelente ânodo para OA devido a sua ampla janela eletroquímica, baixa capacidade de adsorção, grande estabilidade química e um dos maiores potenciais em relação ao oxigênio, o que justifica o fato de esse eletrodo apresentar as maiores eficiências de remoção de compostos orgânicos (BRILLAS *et al.*, 2007; PANIZZA e CERISOLA, 2009). O BDD tem um excelente desempenho eletroquímico e as espécies ativas eletroquimicamente não são adsorvidas na sua superfície, dando lugar a um mecanismo de oxidação indireta (ENACHE *et al.*, 2009). Sua principal desvantagem é o alto custo (ZHANG *et al.*, 2011).

Segundo Marselli *et al.*, (2003) a oxidação da água em DDB se dá pela equação 25:



O DDB(HO[•]) formado pela equação 29 oxida o composto orgânico (RUIZ *et al.*, 2011). Um inconveniente de se utilizar o DDB é que, ao se aplicar cargas mais elevadas, a geração relativa de $\bullet\text{OH}$ é reduzida, devido a uma grande formação do O₂ (PANIZZA e CERISOLA, 2009), dada pela equação 26.



3.4.3. Degradação do diazinon

Na literatura, poucos trabalhos relacionados à degradação do diazinon estão disponíveis em periódicos. Este tópico, no entanto, faz um breve coleta das informações mais relevantes referentes ao assunto.

Zhang *et al.* (2011) investigaram a degradação do diazinon por irradiação ultrassônica. A análise de degradação do pesticida após a irradiação de ultrassons foi realizada por cromatografia gasosa, num GC-MS QP2010-Plus (Shimadzu). Sete produtos de degradação (D1-D7) foram identificados para o diazinon sob irradiação ultrassônica. Todos os produtos de degradação dizem respeito a um tiofosfato, exceto IMP (D1) e diazoxon (D2). O IMP (2-isopropil-6-metilpirimidin-4-ol) pertence ao grupo pirimidina. Alguns destes produtos foram também identificados por Kouloumbos *et al.* (2003), após a exposição aos raios UV do diazinon com TiO₂.

Baseado na identificação dos produtos de degradação, o caminho de degradação do diazinon sob irradiação ultrassônica foi postulado conforme Figura 4. A oxidação da ligação P=S para P=O formou o diazoxon. IMP foi produzido pela hidrólise de diazinon ou diazoxon através da cisão da ligação P-O.

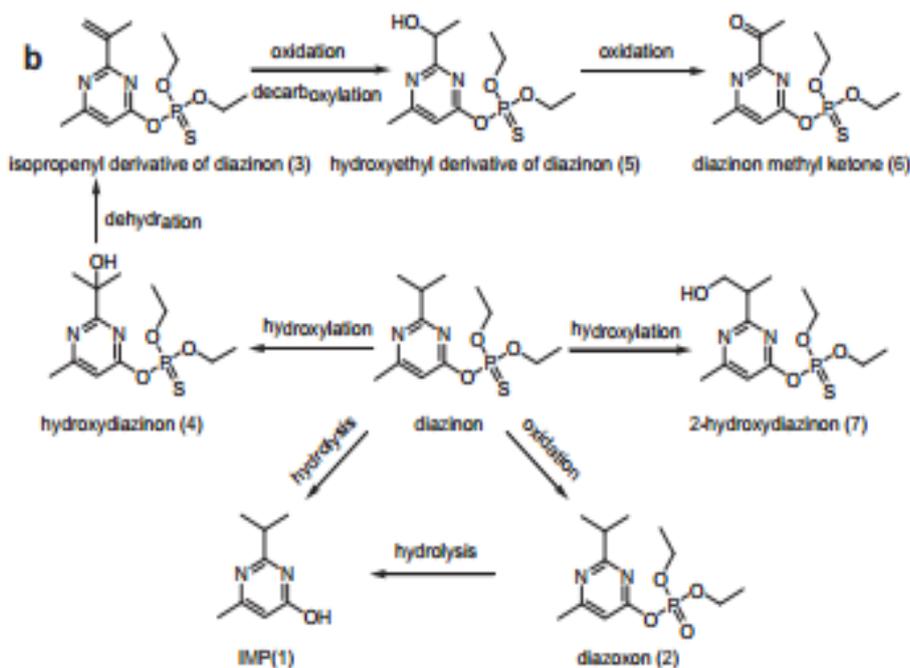


Figura 4 – Esquema do caminho de degradação do diazinon por irradiação ultrassônica.
Fonte: Zhang *et al.*, 2011.

O monitoramento da mineralização, no entanto, foi feito através da redução em COT. A solução de diazinon ($2,4 \text{ mg.L}^{-1}$) foi sonicada em 900 W durante 60 minutos, alcançando uma degradação 57% para a solução contendo diazinon. Isto indicou que não houve a mineralização completa durante a sonicação.

Wang e Lemley (2002) estudaram a oxidação do diazinon por tratamento fenton anódico. Nesta tecnologia, o ânodo é de ferro, e utilizado como eletrodo de sacrifício. A concentração de diazinon foi analisada utilizando um Cromatógrafo Líquido de Alto Desempenho (HP 1090). A fase móvel do cromatógrafo foi composta por acetonitrila e água (70:30), com o pH ajustado a 3,0 com ácido fosfórico. Uma coluna em fase reversa C_{18} 250 mm x 4,6 mm foi usada para análise. O comprimento de onda foi 254,720 nm. Sob estas condições, os tempos de retenção de diazinon e diazoxon foram de 10,1 e 4,9 min, respectivamente. Os experimentos foram realizados em dois béqueres de 250 mL, que serviram como meia-células, anódica e catódica. Uma ponte salina, com o mesmo sal utilizado nas meia-células como eletrólito, foi utilizada para conectá-las. Foi avaliada a eficiência dos eletrólitos NaCl, KCl, Na_2SO_4 e $NaNO_3$.

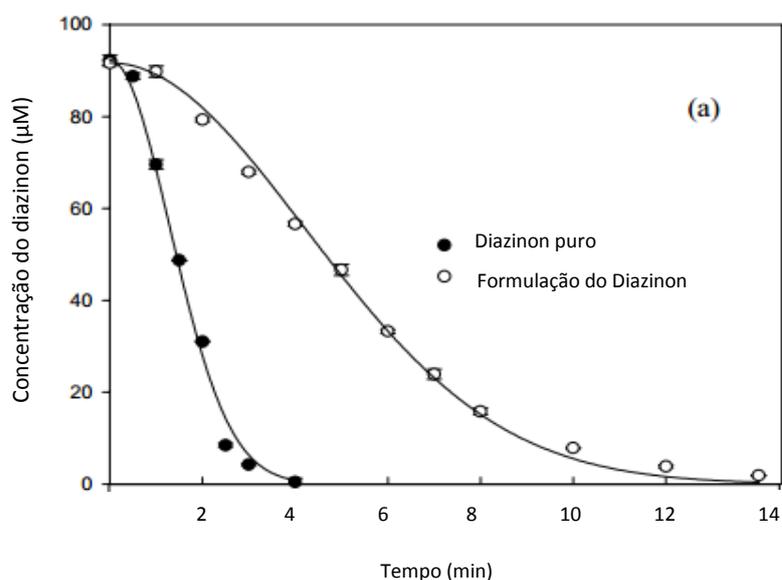


Figura 5 – Comparação entre diazinon puro e formulação do diazinon durante a oxidação por tratamento Fenton anódico. Fonte: Wang e Lemley, 2002.

Segundo Wang e Lemley (2002), diazinon pode ser eficazmente oxidado por tratamento Fenton anódico utilizando NaCl, KCl ou Na_2SO_4 como eletrólito, no entanto, o uso de $NaNO_3$ causou uma baixa eficiência na produção do íon ferroso e uma baixa taxa de oxidação do diazinon. Diazoxon foi observado como um produto intermediário

da oxidação nestes experimentos. A energia de ativação da oxidação do diazinon por este tratamento foi estimada em $12.6 \pm 0.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Eles compararam, também, a degradação Fenton anódica do diazinon de uma formulação (diazinon comercial) com o diazinon puro. Observaram que o processo foi mais eficiente no último caso.

Ku *et al.* (1998) avaliaram a decomposição do diazinon por em solução aquosa por ozonização. A decomposição completa do diazinon ocorreu aos 60 minutos. As taxas de decomposição de diazinon por ozonização foram relativamente independente do valor do pH da solução, da alcalinidade e da temperatura. A taxa de decomposição, no entanto, aumentou com o incremento da dosagem de ozônio. O grupo de enxofre do diazinon foi libertado da estrutura cíclica pela oxidação direta das moléculas de ozônio, seguido pela mineralização dos intermediários orgânicos para formar íons fosfatos, carbonatos e nitratos pela oxidação indireta de radicais livres hidroxilas.

Mais recentemente, Lazarević-Pašti *et al.* (2013) estudaram a oxidação eletroquímica do diazinon em soluções aquosas via halogênios eletrogerados. Neste trabalho, diazinon foi indiretamente oxidado sob condições galvanostáticas por meio de Cl_2 , Br_2 e I_2 eletrogerados. Análise em HPLC mostrou que um único produto de oxidação foi produzido, o diazoxon, este manteve-se estável durante pelo menos duas horas depois do tratamento de oxidação, sem formar outros intermediários.

Capítulo 4

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Os experimentos foram montados no Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes (LTRE), localizado no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), na Universidade Tiradentes (UNIT).

4.1. Materiais

Foi utilizado o pesticida diazinon padrão com 96 % de pureza (Fluka). O diazinon é um composto líquido que se apresenta na coloração amarela. O sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), utilizado como catalisador no processo Fenton, foi adquirido da Synth, 99 % de pureza. O H_2O_2 , de pureza 33,33%, foi obtido da Synth. Os sais Na_2SO_4 e NaCl (Vetec), foram empregados como base eletrolítica nos experimentos. Todas as soluções foram preparadas com água de elevado grau de pureza obtida a partir de um sistema Milli-Q da Millipore (resistividade $> 18 \text{ MX cm}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). O pH inicial da solução foi ajustado com NaOH (99 % - Synth) ou H_2SO_4 (99 % - Synth).

Além dos produtos químicos citados acima, foram utilizados:

- Ânodo: Diamante dopado com boro (DDB), 15 microns, *Eletrocell Europe A/S*.
- Cátodo: placa perfurada de aço inoxidável 316.
- Reator encamisado: diâmetro de abertura = 7,5 cm, volume = 200 mL.
- Agitador magnético Fisatom (Modelo 753) – Para manter a solução sob agitação constante.
- Potenciostato (Modelo VMP3, BioLogic Science Instruments) – Aplicação da intensidade de corrente.
- Banho termostático (Modelo 521/2D, Nova Ética) – Para manter a temperatura constante.
- Lâmpada fluorescente do tipo bulbo preto, 6 W – Experimentos fotoassistidos artificialmente.

4.1.1. Preparo do efluente sintético

O volume adotado para as soluções preparadas com o diazinon padrão foi de 150 mL. Admitindo a solubilidade de 60 mg.L^{-1} do diazinon, definimos esta concentração como sendo a inicial para os experimentos, por conseguinte, sabendo-se que para cada grama de diazinon tem-se 473,2 mg de carbono, o teor de Carbono Orgânico Total foi de aproximadamente 30 mg.L^{-1} . Utilizou-se água ultrapura, e o sistema permaneceu sob sistema de agitação por 30 minutos até a completa dissolução do composto.

4.2. Metodologia Analítica

4.2.1. Teor de Carbono Orgânico Total (COT)

A concentração de COT foi medida em um analisador de carbono Shimadzu, TOC-L 00074. Alíquotas de 0,5 mL eram colhidas de acordo com os tempos pré-determinados e analisadas no aparelho. O teor de COT foi utilizado para avaliar os processos fenton, foto-Fenton, foto-Fenton Solar e oxidação anódica.

4.2.2. Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (CLAD)

A concentração de diazinon foi medida através do método de CLAD. A metodologia para determinação da concentração do diazinon foi proposta por Wang e Lemley (2002). Nesta proposta, a fase móvel da CLAD é composta por uma mistura de acetonitrila e água (70:30), sendo o pH ajustado a 3 com ácido fosfórico. Uma coluna de fase reversa C_{18} é usada para a análise. O comprimento de onda utilizado é 254,720 nm. Sob estas condições, Wang e Lemley (2002), observaram que o tempo de retenção do diazinon foi 10,1 min.

4.3. Metodologia Experimental

O reator utilizado nos experimentos foi uma célula cilíndrica de vidro de mistura perfeita, à pressão atmosférica e termostalizada pelo banho Nova Ética, 521/2D.

Inicialmente, a solução de diazinon foi submetida ao processo Fenton para avaliação da relação ótima $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. O sucesso dos experimentos, nesta etapa, foi avaliado por meio da análise do COT. Determinada esta relação, utilizou-se da mesma para os processos seguintes: foto-Fenton e foto-Fenton Solar. Da mesma maneira, a

análise da eficiência foi feita via percentagem de remoção do COT. Em sequência, o processo de oxidação anódica foi utilizado, também, para avaliar a degradação do diazinon.

Para apresentar os passos que foram seguidos nesta dissertação, faz-se interessante a apresentação de um fluxograma, conforme Figura 6.

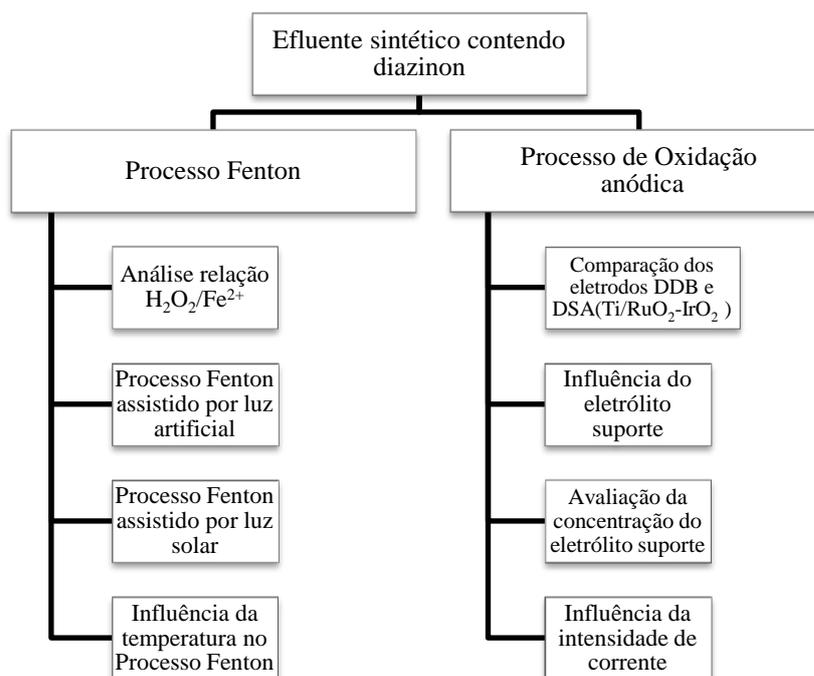


Figura 6 – Fluxograma do processo experimental.

4.3.1. Processo Fenton

Inicialmente, a solução de diazinon foi submetida ao processo Fenton para avaliação da relação H_2O_2/Fe^{2+} . Determinada esta relação, utilizou-se da mesma para os processos foto-Fenton e foto-Fenton solar. Foram utilizados 150 mL da solução contendo diazinon numa concentração calculada para um COT de $30,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Partindo do princípio que a Resolução CONAMA N°430/11 estabelece uma concentração máxima de ferro dissolvido em 15 mg.L^{-1} para descarte de efluentes, foi escolhido então, como ponto de partida para nosso estudo, a concentração de 13 mg.L^{-1} de ferro dissolvido (0,5 mM). No entanto, Oturan *et al.* (2011) relataram uma degradação de 97,3 % do pesticida diuron utilizando uma concentração de 1,0 mM (26 mg.L^{-1}) de Fe

dissolvido. O diuron possui carga orgânica com valor semelhante ao diazinon e, assim como este, tem em sua estrutura um anel aromático. O diazinon, no entanto, carece de trabalhos relacionados à sua degradação utilizando o processo Fenton. Por este motivo, fixamos as concentrações do Fe^{2+} em 0,5 e 1,0 mM, mesmo sendo necessário para o último caso um segundo tratamento para remoção do ferro em excesso. As concentrações de H_2O_2 foram calculadas baseadas nas razões predefinidas, 2, 5, 10, 20 e 30. Ou seja, para 0,5 mM Fe^{2+} , as concentrações de H_2O_2 foram 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 e 15,0 mM. Para 1,0 mM Fe^{2+} , as concentrações de H_2O_2 foram 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 mM. Nos experimentos Fenton fotoassistidos foi acrescentada a luz artificial – lâmpada fluorescente tipo bulbo 6 W - (Foto Fenton) ou solar (Foto Fenton solar).

Os experimentos ocorreram em batelada, num reator encamisado, sob agitação e temperatura controlada, conforme Figura 7.

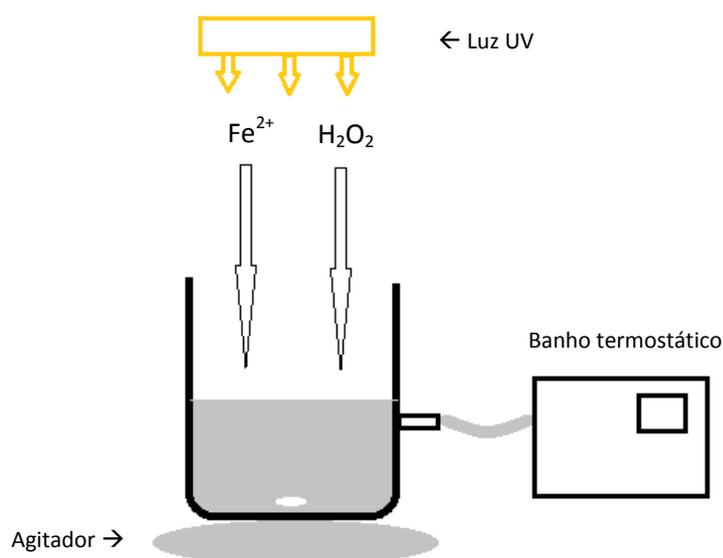


Figura 7 – Esquematização dos experimentos baseados na tecnologia Fenton: Fenton, Foto Fenton e Foto Fenton Solar.

O pH inicial foi ajustado para 3,0, utilizando-se de uma solução de ácido sulfúrico. Em seguida, acrescentou-se as dosagens de H_2O_2 e Fe^{2+} .

4.3.2. Oxidação anódica

Os experimentos de OA foram realizados utilizando um potenciostato da BioLogic, modelo VMP3, sob condições galvanostáticas, em intensidade de corrente

previamente determinada, em uma célula de vidro cilíndrica não dividida, com capacidade para 150 mL, sob agitação, à temperatura controlada por termostato. Como cátodo foi utilizada uma placa perfurada de aço inox 316[®], de 7,0 cm², e um ânodo de mesma dimensão, separados por uma distância de 1,0 cm, conforme Figura 8. Ambos os ânodos testados foram adquiridos prontos para utilização, um ânodo dimensionalmente estável (DSA), do tipo Ti/RuO₂-IrO₂ (da DeNora / Sorocaba, Brasil), e um DDB (diamante dopado com boro) da *Eltech/Dinamarca*. As soluções foram mantidas sob regime de agitação por meio do agitador magnético FISATOM, 752. O pH das soluções foi ajustado a 3,0 e medido com o peagâmetro IONLAB, pHB 500. O meio ácido estabelece uma eficiência maior ao processo de oxidação anódica, quando comparado ao meio neutro e básico. Segundo Garcia-Segura *et al.* (2015), um pH mais elevado gera espécies menos oxidantes, como o O₂⁻, diminuindo a capacidade de oxidação do sistema.

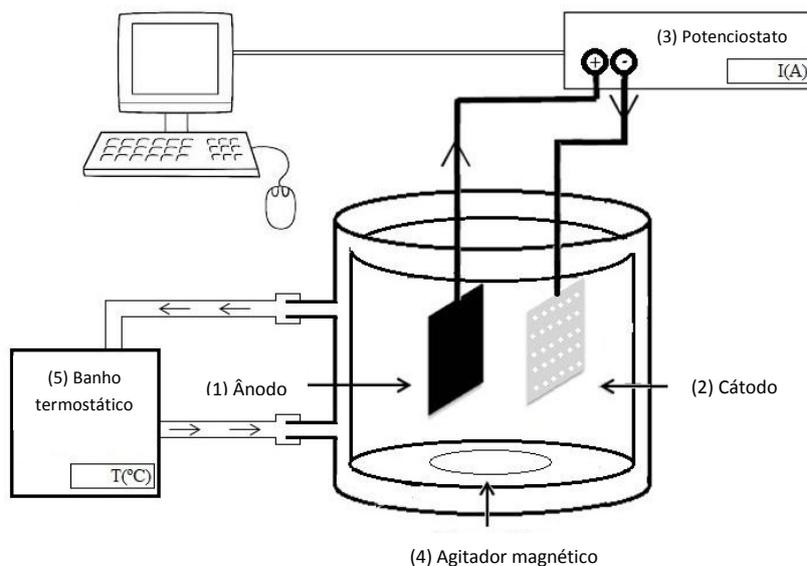


Figura 8 – Sistema eletrolítico para Oxidação anódica: (1) Ânodo, (2) Cátodo, (3) Potenciostato, (4) Agitador magnético e (5) Banho termostático.

A oxidação do composto em solução aquosa foi feita a temperatura constante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), em várias intensidades de corrente, de 50 a 300 mA. Foi investigado o efeito de dois diferentes eletrólitos de suporte, Na₂SO₄ e NaCl. Em geral, muitos trabalhos (FLORENZA *et al.*, 2014; MOREIRA *et al.*, 2013; OZCAN, *et al.*, 2008; RABAAOUI *et al.*, 2013) têm estudado a degradação de compostos orgânicos, por oxidação eletroquímica, utilizando Na₂SO₄ em 50,0 mM e obtendo excelentes resultados.

Partindo do objetivo de avaliar a variável concentração de eletrólito, resolveu-se fixar a metade do valor já discutido na literatura – ou seja, 25,0 mM – e, a partir daí, avaliar outras concentrações.

Capítulo 5

5. Resultados e Discussões

5.1. Comparação dos processos Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton solar

Em geral, estima-se que a concentração de H_2O_2 e concentração de Fe^{2+} sejam determinantes nas reações Fenton, principalmente em função da sua relação estequiométrica comandar a produção de radical hidroxila e, conseqüentemente, a eficiência do processo de degradação (NEYENS E BAEYENS, 2003; GULKAYA *et al.*, 2006).

A concentração do H_2O_2 desempenha papel fundamental na eficiência do processo. Normalmente, tem-se observado que a percentagem de degradação tem aumentado com o incremento do H_2O_2 (OLIVEIRA *et al.*, 2014), mas isto nem sempre acontece, como observado neste trabalho. Segundo Chamarro *et al.* (2001) e Ramirez *et al.* (2005), o acréscimo da concentração de H_2O_2 pode favorecer o processo Fenton, mas em excesso ele funciona como sequestrador do $\bullet\text{OH}$. Ou seja, o H_2O_2 pode servir como gerador ou removedor de $\bullet\text{OH}$ e, além disso, decompor-se (Eq. 27 e 9). Assim, a quantidade do H_2O_2 deve ser ajustada de tal maneira que a dose seja utilizada o máximo possível na reação de Fenton. Esta quantidade varia para cada molécula orgânica a ser degradada e pode ser determinada em escala de laboratório (BABUPONNUSAMI E MUTHUKUMAR, 2014). A concentração de Fe^{2+} , no entanto, influencia diretamente na cinética da reação, uma vez que o íon ferro age como catalisador para a formação do $\bullet\text{OH}$ (NEYENS E BAYENS, 2003, OLIVEIRA *et al.*, 2014).



A Tabela 6 e a Figura 09 mostram os resultados obtidos na avaliação da razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ para a degradação do diazinon pela reação de Fenton. Conforme apresentado, a razão 2:1 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) foi eficiente, para ambos os casos de concentração de Fe^{2+} estudados (0,5 mM e 1,0 mM), quanto todas as razões que utilizaram a

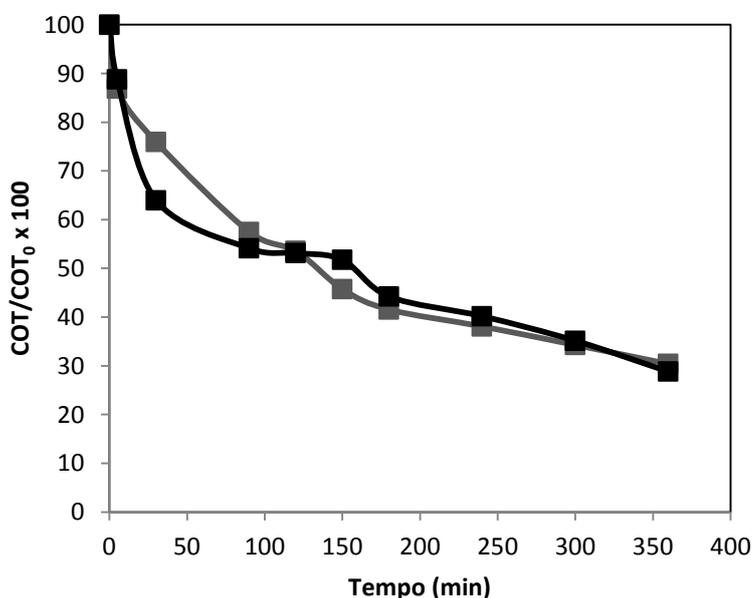
concentração de 1,0 mM de Fe^{2+} . Sendo assim, não se faz interessante empregar uma concentração maior de Fe^{2+} , sendo que uma dosagem menor irá obter o mesmo resultado.

Tabela 6 – Resultados da escolha da melhor condição $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ para o processo Fenton

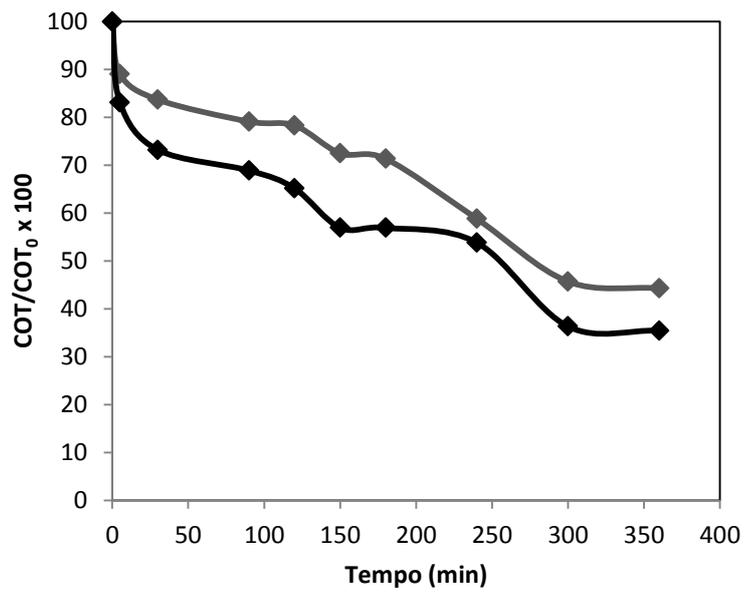
Razão	[Fe^{2+}]: 0,5 mM		[Fe^{2+}]: 1,0 mM	
	[H_2O_2]	Degradação (%)	[H_2O_2]	Degradação (%)
2	1	69,61	2	71,2
5	2,5	55,70	5	64,54
10	5	47,24	10	68,70
20	10	45,59	20	67,84
30	15	44,07	30	63,68

Pode-se constatar ainda que houve uma variação insignificante na degradação do diazinon para [Fe^{2+}]: 1,0 mM em relação a [Fe^{2+}]: 0,5 mM, na razão 2. Normalmente, a velocidade de degradação aumenta com o aumento da concentração de íon ferroso. No entanto, um enorme aumento dos íons ferrosos conduz a um aumento na quantidade não utilizada de sais de ferro, o que contribui para um aumento dos sólidos totais dissolvidos. Desta forma, avaliou-se como a melhor relação, para as condições estudadas, as concentrações [Fe^{2+}]: 0,5 mM e [H_2O_2]: 1,0 mM.

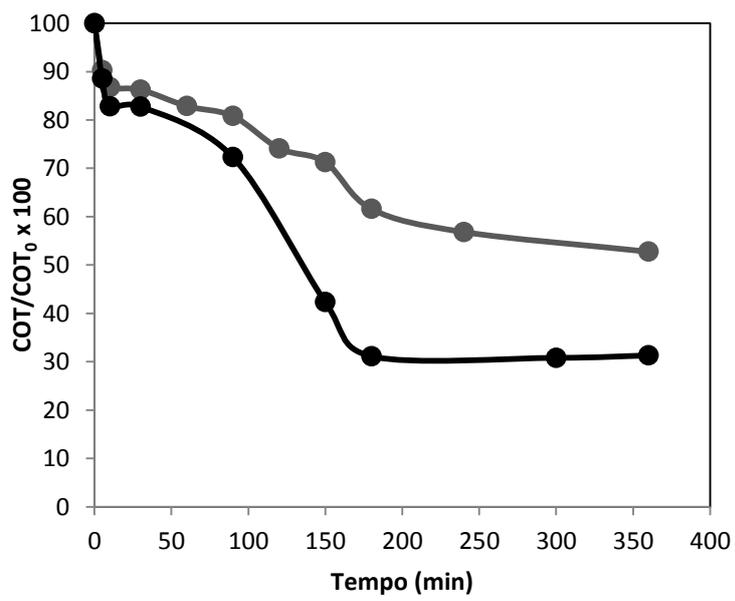
(a)



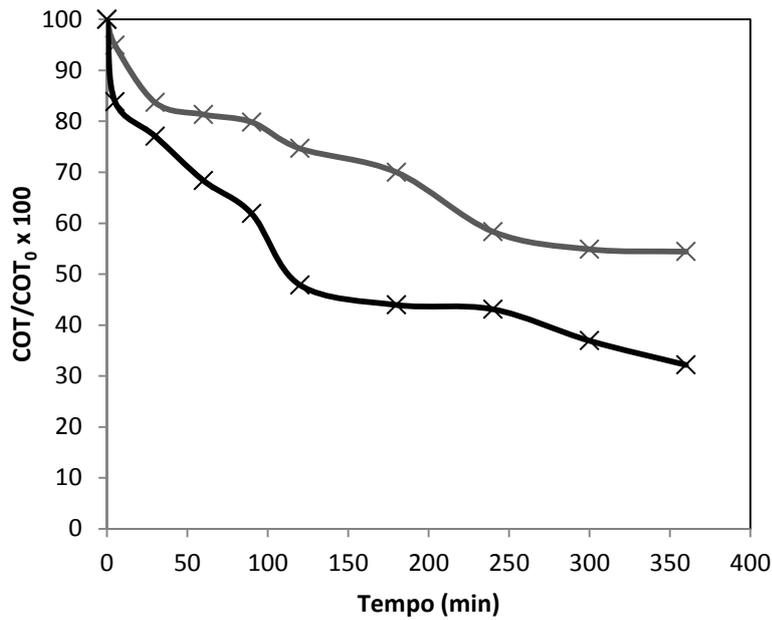
(b)



(c)



(d)



(e)

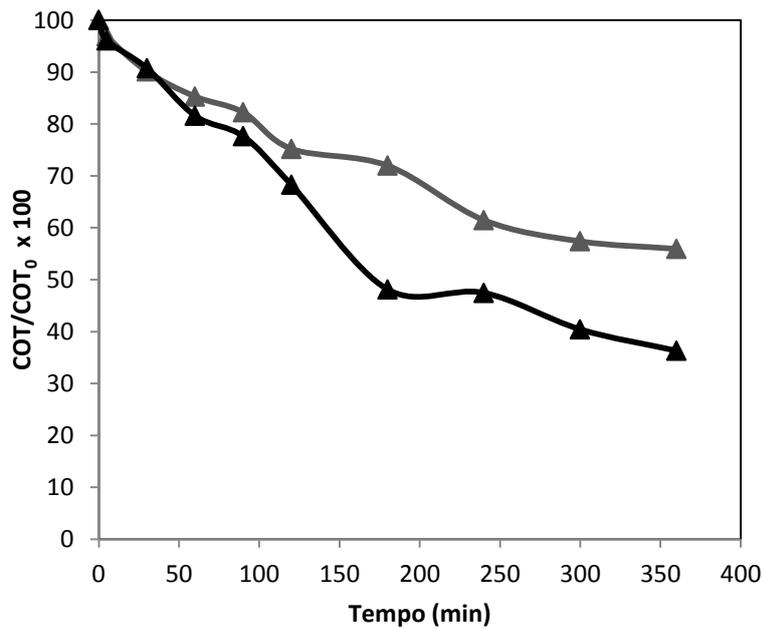


Figura 09 – Degradação do diazinon por Processo Fenton em diferentes razões de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, para concentrações fixas de Fe^{2+} : 0,5 mM e 1,0 mM, à 25°C. Diazinon: 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; COT: 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (a) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 2$; (■) 0,5 mM de Fe^{2+} e 1,0 mM de H_2O_2 e (■) 1,0 mM de Fe^{2+} e 2,0 mM de H_2O_2 (b) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 5$; (◆) 0,5 mM de Fe^{2+} e 2,5 mM de H_2O_2 e (◆) 1,0 mM de Fe^{2+} e 5,0 mM de H_2O_2 , (c) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10$; (●) 0,5 mM de Fe^{2+} e 5,0 mM de H_2O_2 e (●) 1,0 mM de Fe^{2+} e 10,0 mM de H_2O_2 , (d) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20$; (✕) 0,5 mM de Fe^{2+} e 10,0 mM de H_2O_2 e (✕) 1,0 mM de Fe^{2+} e 20,0 mM de H_2O_2 , (e) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 30$; (▲) 0,5 mM de Fe^{2+} e 15,0 mM de H_2O_2 e (▲) 1,0 mM de Fe^{2+} e 30,0 mM de H_2O_2 .

Sendo assim, reproduziu-se os processos Fenton fotoassistidos (Foto Fenton e Foto Fenton Solar) com as concentrações $[\text{Fe}^{2+}]$: 0,5 mM e $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1,0 mM, a fim de comparação, conforme Figura 10.

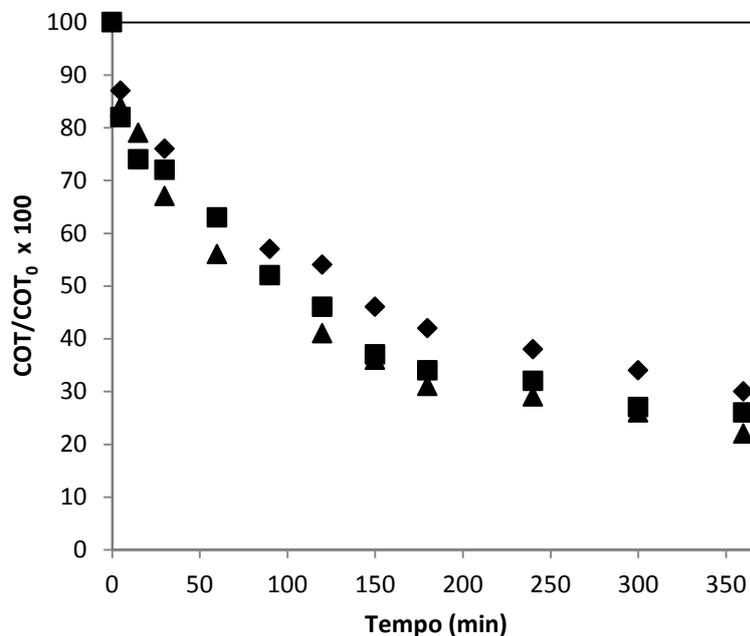
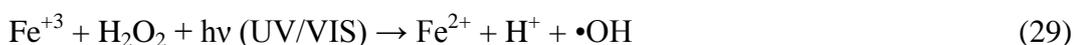


Figura 10 - Monitoramento dos processos Fenton (◆), Foto Fenton (■) e Foto Fenton Solar (▲) na degradação do pesticida diazinon. Diazinon: 60 mg.L⁻¹; COT: 30 mg.L⁻¹, pH: 3; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 1,0 mM; $[\text{Fe}^{2+}]$: 0,5 mM, V = 150 mL.

Conforme esperado, o processo Fenton mostrou-se mais eficiente quando associado à radiação UV (foto-Fenton), devido à geração de um ciclo catalítico capaz de gerar uma quantidade maior de radical hidroxila (Eq. 28 e 29). Martins *et al.* (2011) observaram o mesmo no tratamento de um efluente têxtil sintético. Neste trabalho, enquanto o processo Fenton obteve uma remoção de COT de 69,61 %, o foto-Fenton alcançou 74,32 % e o foto-Fenton Solar 78,37 %, em 360 min. Uma explicação para isto ter acontecido, é a possível foto-descarboxilação dos ácidos carboxílicos, principalmente, pela maior intensidade de radiação no processo Foto Fenton Solar.



Pode-se observar ainda da Figura 10, duas etapas para a taxa de degradação: a inicial, nos primeiros 5 minutos, é muito rápida; enquanto a segunda, a partir deste ponto, torna-se mais lenta. A principal razão para este comportamento é que os íons ferrosos (Fe^{2+}) desempenham um papel importante na iniciação da decomposição do H_2O_2 para gerar os radicais hidroxilas, que reagem rapidamente com o diazinon – primeira etapa. No entanto, na segunda etapa, Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} , e deve ser regenerado; estes íons (Fe^{3+}) produzidos reagem agora com H_2O_2 para a produção de Fe^{2+} . No entanto, este passo do processo (Eq. 29) é muito mais lento do que o primeiro. Uma vez que a conversão de íons ferrosos a íons férricos é muito rápida, a segunda etapa do processo torna-se limitante (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2014). Ramirez *et al.* (2009) observaram, também, estes dois estágios, típico do processo Fenton, uma fase muito rápida e, depois, uma fase mais lenta, onde o ferro está principalmente no estado de oxidação Fe^{3+} . Orbeci *et al.* (2014) constataram três estágios no tratamento de antibióticos pelo processo Foto Fenton. Na primeira fase (0-10 min) o processo de degradação ocorre com uma elevada taxa de reação, que pode ser explicada pela presença de radicais $\bullet\text{OH}$ formados pela fotólise direta do H_2O_2 na presença da radiação UV. Na segunda fase (10-60 minutos) a processo tem uma velocidade de reação moderada. Na terceira fase (mais do que 60 min) o processo ocorre a uma velocidade lenta, provavelmente devido aos ácidos orgânicos de baixo peso molecular que são mais resistentes ao processo oxidativo.

Influência da variável temperatura na reação de Fenton

Para efeitos de comparação, foram avaliadas duas temperaturas distintas, 25 e 35 °C, conforme Figura 11. Temperaturas superiores não foram estudadas por não ser conveniente, dado que essa condição favorece a decomposição do H_2O_2 (NESHEIWAT E SWANSON, 2000). A partir da análise da Figura 11, pode ser visto que a degradação ocorre mais rapidamente, mesmo que de modo tênue neste trabalho, à temperatura mais elevada, como comumente encontrado na literatura. Esta tendência pode ser explicada pela influência da temperatura nas constantes cinéticas de acordo com a Lei de Arrhenius. O aumento da temperatura favorece a cinética, o que leva a uma maior taxa de degradação. No entanto, resolvemos prosseguir o trabalho adotando a temperatura ambiente (25 °C).

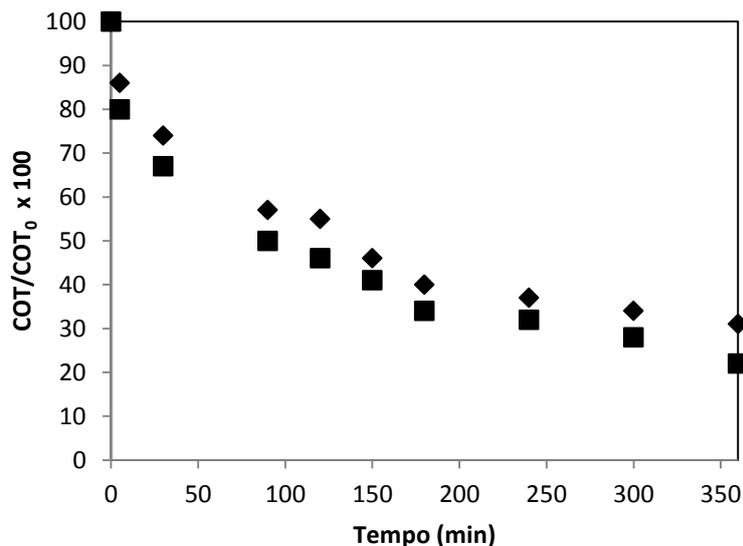


Figura 11 – Processo Fenton na degradação do pesticida diazinon. Diazinon: 60 mg.L⁻¹; COT: 30 mg.L⁻¹; pH: 3; [H₂O₂]: 1,0 mM; [Fe²⁺]: 0,5 mM. (◆) 25°C e (■) 5°C.

5.2. Oxidação anódica: comparação dos eletrodos DDB e DSA®(Ti/RuO₂-IrO₂) e influência do eletrólito suporte

Nesta etapa do trabalho, foi avaliada a eficiência do processo de oxidação anódica em função do ânodo e do eletrólito suporte. Foram observados os comportamentos dos eletrodos DDB e DSA®(Ti/RuO₂-IrO₂), e os eletrólitos Na₂SO₄ e NaCl, conforme Figura 12.

A Figura 12 mostra a variação COT/COT₀ versus tempo de eletrólise para a degradação do diazinon por OA, comparando os ânodos e eletrólitos. Como pode ser visto, a redução de COT foi mais acentuada quando o ânodo de DDB foi utilizado independente do eletrólito utilizado, indicando claramente que este eletrodo tem uma capacidade de mineralização do diazinon maior que o DSA®(Ti/RuO₂-IrO₂). A combinação DDB-Na₂SO₄ removeu 89,70 % do COT, enquanto que a combinação DSA®(Ti/RuO₂-IrO₂)-Na₂SO₄ alcançou uma redução de 74,08 %. Utilizando NaCl como eletrólito, as remoções para DDB e DSA®(Ti/RuO₂-IrO₂) foram, respectivamente, 83,06 e 66,64 %. Segundo Panizza e Cerisola (2005), a ação oxidativa do M(•OH) formado na OA (Eq.(35)) é reduzida para eletrodos clássicos, tais como Pt, SnO₂, PbO₂, IrO₂, ou RuO₂, sendo muito mais eficiente quando o DDB é utilizado como o ânodo. A uma intensidade de corrente suficiente, o DDB(•OH) é produzido em

quantidades muito elevadas e podem mineralizar completamente aromáticos e compostos insaturados tais como ácidos carboxílicos (BRILLAS *et al.*, 2005; 2006; PANIZZA E CERISOLA, 2005; SÍRES *et al.*, 2006). No tempo avaliado neste trabalho, não foi possível a total mineralização do composto, mas um índice de remoção do COT muito interessante foi alcançado, 89,70 %. Tempos maiores para o processo anódico, talvez, possam alcançar este objetivo. Além disso, a baixa capacidade de adsorção de $\bullet\text{OH}$ em DDB favorece sua dimerização para H_2O_2 conforme Eq. (30), enquanto que seu alto poder de oxidação favorece a geração de ozônio (Eq. (31)). Dentre as principais características do DDB destacam-se sua ampla janela eletroquímica em meios aquosos e estabilidade à corrosão (BRILLAS *et al.*, 2005; PANIZZA E CERISOLA, 2005; PANIZZA *et al.*, 2008).

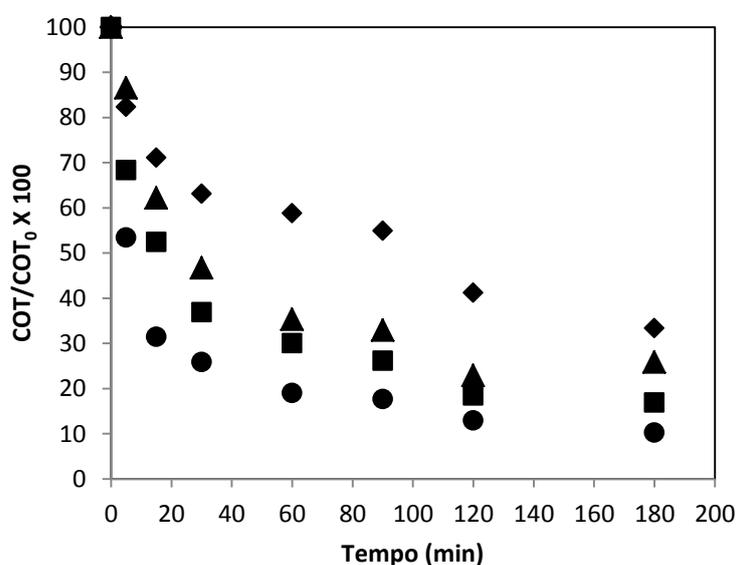


Figura 12 – Oxidação anódica: comparação entre diferentes ânodos e eletrólito suporte. (a) Ânodo DDB, (●) $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 25,0 mM, (■) $[\text{NaCl}]$: 25,0 mM. (b) Ânodo DSA, (▲) $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 25,0 mM e (◆) $[\text{NaCl}]$: 25,0 mM. Condições de operação: Diazinon: 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; COT: 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH = 3; T = 25 °C; I = 100 mA, V = 150 mL.

Simultaneamente, a fraca adsorção do diazinon e de seus intermediários podem ter reduzido a taxa de oxidação direta no DSA®, que se baseia na transferência de elétrons

entre a superfície do eletrodo e os substratos adsorvidos, como foram propostos por diversos autores para eletrodos tipo-DSA (TAVARES *et al.*, 2012). Além disso, o DDB apresenta alto sobrepotencial para reação de despreendimento de oxigênio, minimizando a competição existente com a oxidação da matéria orgânica. Estudos, entretanto, têm mostrado a eficiência dos DSA na degradação de compostos orgânicos (MALPASS *et al.*, 2008). Sopaj *et al.* (2015), Brillas *et al.* (2009), entre outros pesquisadores, constatam melhor eficiência do DDB em relação ao DSA.

Da Figura 12 foi observada, para as condições estudadas, uma degradação do diazinon mais eficaz quando se utilizou como eletrólito Na₂SO₄ ao invés do NaCl. Isto pode ser explicado pelo alto potencial de oxi-redução do radical sulfato, com um potencial estimado em 2,6V, pouco inferior ao do radical hidroxila, 2,8V, contra 1,36V do cloro (BRILLAS *et al.*, 2009). Além disso, os íons SO₄²⁻ são facilmente oxidados no ânodo DDB, formando íons persulfato (Equação 32) (RODRIGO *et al.*, 2001; PANIZZA E CERISOLA, 2005; RAMÍREZ *et al.*, 2013). Estas espécies, muito reativas, também podem reagir com os compostos orgânicos e provocar um aumento da taxa de mineralização. Além disso, os íons cloretos devem ter sido oxidados a gás cloro no ânodo (Equação 33), o qual reage com H₂O para formar íons hipoclorito (Equação 34). O gás cloro e os íons hipocloritos, por sua vez, podem reagir com o diazinon e seus intermediários, formando compostos clorados, mais difíceis de serem degradados (INIESTA *et al.*, 2001; OZCAN *et al.*, 2008). A força iônica do Na₂SO₄, maior que a do NaCl também favorece a sua melhor eficiência, enquanto o primeiro tem uma força iônica, nesta solução, calculada em 0,075, o NaCl tem 0,025. Ozcan *et al.* (2008) estudaram a mineralização de um herbicida por OA utilizando DDB, comparando diversos eletrólitos suporte, e a taxa de mineralização foi mais eficiente quando o Na₂SO₄ foi utilizado, comparado ao NaCl, ao NaNO₃ e LiClO₄.



Cloro e hipoclorito são agentes oxidantes largamente utilizados como desinfetantes em tratamentos de águas poluídas. Eles podem ser eletroquimicamente gerados *in situ*, quando a eletrólise ocorre em presença de NaCl, utilizando ânodos do tipo DSA, o que possibilita a oxidação de poluentes no seio da solução (Equações 33 a 35), num processo dependente do pH do meio e conhecido por oxidação indireta (RAJKUMAR e KIM, 2006).



Uma desvantagem da utilização de íons cloreto em eletrólises de compostos orgânicos é que, quando não há a completa mineralização, existe a possibilidade de formação de compostos organoclorados, por vezes, mais tóxicos que o composto original. Assim, muitos pesquisadores evitam a adição de íons cloreto ao meio, trabalhando com outros tipos de sais. Entretanto, um estudo realizado por Malpass *et al.* (2011), revelou que nenhuma toxicidade foi observada em amostras de herbicida atrazina tratada com o método eletroquímico fotoassistido em ânodos do tipo DSA, utilizando NaCl como eletrólito suporte.

Além disso, a Figura 12 evidencia a existência de duas etapas na taxa de remoção de COT para ambos os conjuntos de ânodos e eletrólitos de suporte. Na 1ª etapa (primeiros 30 min), o COT da solução sofre um decaimento bastante rápido, alcançando 74,14 % para o DDB-Na₂SO₄ e 53,26 % para o DSA-Na₂SO₄. Na 2ª etapa (até 180 min) houve um incremento na degradação para 89,70 % e 74,08 %, respectivamente, uma taxa de remoção de COT bem mais lenta que a primeira. Nos experimentos utilizando NaCl como eletrólito observamos o mesmo acontecimento, sendo que, a degradação na presença deste sal mostrou-se mais lenta que com o Na₂SO₄, pelos motivos já discutidos anteriormente.

5.3. Influência da concentração do eletrólito suporte na OA

Nesta etapa do trabalho, avaliamos a influência da concentração do eletrólito suporte na OA. Pelo fato do Na₂SO₄ ter sido mais eficiente na degradação do composto diazinon que o NaCl, o escolhemos para as análises que seguem.

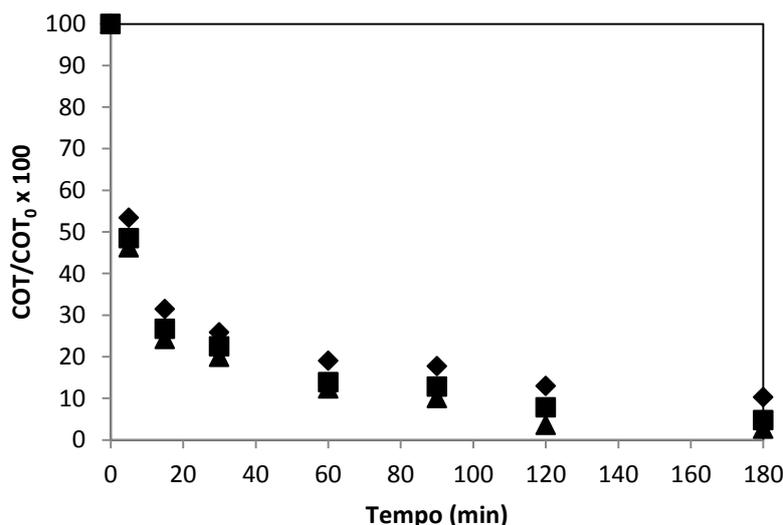


Figura 13 – Oxidação anódica: diferentes concentrações para o eletrólito suporte Na_2SO_4 , utilizando como ânodo DDB. Concentração de Na_2SO_4 (◆) 25,0 mM, (■) 50,0 mM e (▲) 75,0 mM. Condições de operação: Diazinon: 60 mg.L^{-1} ; COT: 30 mg.L^{-1} ; pH = 3; T = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; I = 100 mA, V = 150 mL.

Pode-se constatar da Figura 13 que houve um pequeno incremento na remoção do COT, na degradação do diazinon, conforme a concentração de eletrólito foi aumentada. As remoções alcançadas foram 89,70, 95,24 e 97,52 %, respectivamente, para as concentrações 25,0, 50,0 e 75,0 mM. Neste caso, a maior eficiência do sistema para maiores concentrações de eletrólito de suporte deve estar relacionada com a diminuição da resistência do meio. No entanto, ao aumentar a concentração do eletrólito, com a intenção de aumentar a densidade de corrente, também pode-se diminuir a eficiência da OA, por resultar na alta liberação de íons sulfatos e, por consequência, em reações paralelas indesejáveis. Pelo fato da taxa de degradação não ter sofrido um aumento tão relevante à medida que se acrescentou Na_2SO_4 , foi escolhida a concentração 25,0 mM como conveniente para a degradação do diazinon nas condições estabelecidas.

5.4. Influência da intensidade de corrente na AO

Com o objetivo de avaliarmos a influência da intensidade de corrente na OA, fixamos as condições anteriores, incluindo a concentração do eletrólito Na_2SO_4 em 25,0 mM e, variamos as intensidades de corrente: 50, 100, 200 e 300 mA, o que nos fornece uma densidade de corrente de 7, 14, 28 e 42 mA.cm^{-2} , respectivamente.

As reações de oxidação anódica de compostos orgânicos ocorrem heterogeneamente, considerando que os poluentes deverão ser transportados para a superfície do eletrodo primeiro e, em seguida, ser oxidado nesta (BRILLAS *et al.*, 2009). A degradação pode ser sujeita tanto a densidade de corrente quanto à transferência de massa, e as reações parasitas podem diminuir a eficiência do sistema.

Conforme mostra a Figura 14, o aumento da densidade de corrente acarretou numa taxa de remoção maior do COT, nas condições estabelecidas. Sendo este aumento melhor perceptível quando a corrente muda de 7 para 14 mA.cm⁻². A densidade de corrente, portanto, aumentou e melhorou a taxa de degradação, possivelmente, pela maior produção de DDB(•OH). Garcia-Segura *et al.* (2015), El-Ghenymy *et al.* (2013) e Rabaaoui e Allagui (2012) observaram este mesmo comportamento estudando a degradação de outros compostos.

A taxa de remoção do COT é fortemente acelerada quando a corrente aumenta de 7 a 42 mA.cm⁻². A 42 mA.cm⁻², por exemplo, em 5 min o COT diminui em 64,90 %, contra 33,65% a 7 mA.cm⁻². No entanto, resultados não tão expressivos, – em termos de diferença –, são obtidos para 28 e 42 mA.cm⁻² (52,97 e 64,90 %, respectivamente), indicando que o sistema já pode estar atingido sua máxima potência de oxidação a cerca de 42 mA.cm⁻². Outros pesquisadores também já constataram que esta taxa de decaimento do COT é, somente, significativamente melhorada com o aumento da intensidade de corrente até um valor limite (OZCAN *et al.*, 2008). A partir deste ponto, os efeitos de transferência de massa passam a ser controlantes. Ainda segundo Ozcan *et al.* (2008), a elevadas intensidades de corrente, a oxidação de H₂O a O₂ é favorecida, em detrimento da formação de •OH.

Bedoui *et al.* (2009) conseguiram mineralizar o corante EBT em 80 minutos, a uma densidade de corrente de 30 mA.cm⁻². Rabaaboui *et al.* (2013) estudaram a influência de diferentes densidades de corrente, 20, 40 e 60 mA.cm⁻², aplicada na degradação do nitrobenzeno por oxidação anódica utilizando DDB. Eles observaram que o aumento da densidade propiciava uma remoção maior da carga orgânica. No entanto, eles não conseguiram mineralizar o composto em 8 horas à 60 mA.cm⁻².

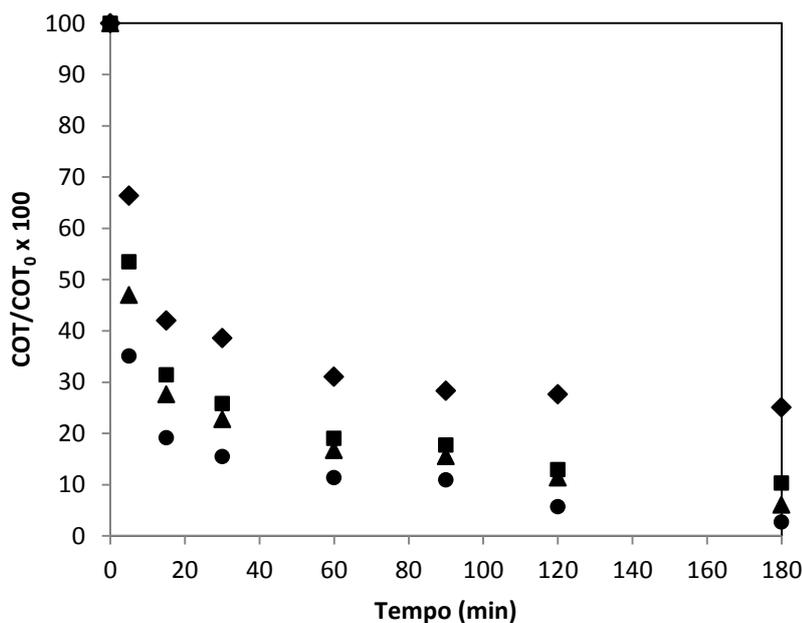


Figura 14 – Influência da densidade de corrente na degradação do diazinon por OA. Condições de operação da OA: Diazinon: 60 mg.L⁻¹; COT: 30 mg.L⁻¹; pH = 3; T = 25 °C; V= 150 mL; [Na₂SO₄]: 25,0 mM, DDB. (◆) 7 mA.cm⁻², (■) 14 mA.cm⁻², (▲) 28 mA.cm⁻² e (●) 42 mA.cm⁻²

Eficiência da corrente de mineralização

Quando os dados de COT são determinados por um único poluente, a eficiência corrente de mineralização da solução eletrolisada num dado momento t (h) é calculada a partir da Eq. (41).

$$ECM (\%) = \frac{n \cdot F \cdot V_s \cdot \Delta(COT)_{EXP}}{4,32 \cdot 10^7 \cdot m \cdot I \cdot t} \cdot 100 \quad (41)$$

Para os ensaios acima, que avaliaram a intensidade de corrente, a eficiência corrente de mineralização (ECM) em dado tempo de eletrólise (t, em h) foi estimada, onde F é a constante de Faraday (96487 C mol⁻¹), V_s é o volume da solução (L), (COT)_{exp} é o decaimento experimental COT (mg.L⁻¹), 4,32 × 10⁷ é um fator de conversão (3600 s.h⁻¹ × 12.000 mg.mol⁻¹), m é o número de átomos de carbono do diazinon (12 átomos de carbono) e I é a intensidade de corrente aplicada (A). O número n de elétrons consumidos por molécula de diazinon foi tomado como 84 (Equação 36),

considerando a sua mineralização para CO_2 com a perda de NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} como principais íons inorgânicos.



A Fig. 14 mostra os valores da ECM, calculados a partir da Eq. 41, *versus* tempo (min) para as diferentes correntes. A eficiência de corrente é maior para menores intensidades de corrente aplicadas no tratamento eletroquímico. Com o aumento da intensidade de corrente, obtém-se uma diminuição na eficiência da mesma porque em altas densidades de corrente, a reação de desprendimento de oxigênio ocorre em maior quantidade. Pode-se observar, também, que nos primeiros 10 minutos de eletrólise, para todas as correntes aplicadas, atingiu-se um pico da ECM. Isto sugere que no início da OA, a alta quantidade de DDB($\bullet\text{OH}$) produzidos reagem com grandes quantidades do diazinon e seus intermediários que podem ser facilmente degradados, inibindo as reações paralelas, como a Eq. 37 sugere (BRILLAS *et al.*, 2009; PANIZZA E CERISOLA, 2005). O decaimento seguinte na ECM pode ser explicado pela presença de matéria orgânica inferior, bem como a formação gradual de produtos mais dificilmente oxidáveis como os ácidos carboxílicos de cadeia curta.

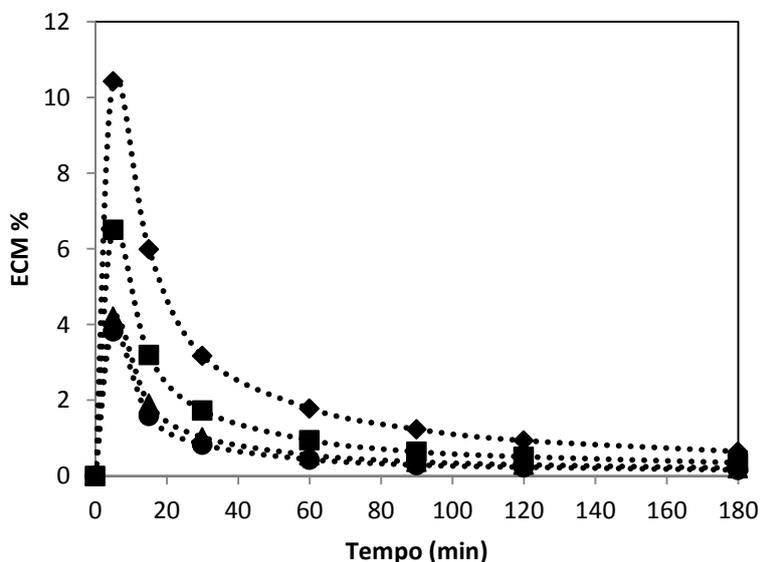


Figura 15 – Eficiência corrente de mineralização *versus* tempo (min) para diferentes intensidades de correntes aplicadas. Condições de operação da OA: Diazinon: 60 mg.L^{-1} ; COT: 30 mg.L^{-1} ; pH = 3; T = $25 \text{ }^\circ\text{C}$; V = 150 mL, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 25,0 mM, DDB. (◆) 50 mA, (■) 100 mA, (▲) 200 mA e (●) 300 mA.



Alguns dos estudos eletroquímicos que foram feitos utilizando filmes sintéticos de diamante dopado com boro, depositados em substrato de silício ou de titânio, no tratamento de efluentes industriais por oxidação (CAVALCANTI *et al.*, 2013; GANDINI *et al.*, 2000), revelaram que se obtém mineralização completa dos poluentes orgânicos, e que a eficiência de corrente é influenciada pela concentração inicial de poluente e pela corrente aplicada. Em particular, para concentrações elevadas e densidades de corrente baixas, o COT diminui linearmente e as eficiências de corrente instantâneas (ECI) permanecem a cerca de 100 %, o que indica um processo controlado pela corrente. Por outro lado, para concentrações baixas dos compostos e densidades de correntes elevadas, o COT diminui exponencialmente e as ECI começam a decair, devido às limitações de transporte de massa e da reação paralela de libertação de oxigênio (PANIZZA *et al.*, 2008; RODRIGO *et al.*, 2001).

5.5. Degradação do diazinon padrão em comparação ao diazinon comercial

Para efeito de comparação, repetimos o procedimento de degradação do diazinon por oxidação anódica, a 300 mA, utilizando DDB como ânodo e Na₂SO₄ a 25,0 mM; desta vez, utilizando-o na forma comercial. A formulação comercial utilizada neste trabalho foi o Diazinon 40 PM®, da Agener União, destinado ao controle de moscas em bovinos, onde a cada 100 g desta formulação, está contida 40 g de diazinon puro.

Da Figura 16, podemos observar que o processo de remoção do COT no diazinon puro (padrão) é muito mais rápido que no diazinon comercial. Enquanto no primeiro caso a remoção foi de 97,29 %, no segundo caso foi de apenas 66,43 %, uma diferença bastante significativa quando se trata de COT. Wang e Lemley (2002) observaram a mesma discrepância degradando o diazinon por tratamento Fenton anódico. Essa diferença, provavelmente, se dá pela grande quantidade de outros compostos presentes na formulação comercial, cerca de 60 %, compostos estes que são desconhecidos e podem ser de difícil degradação.

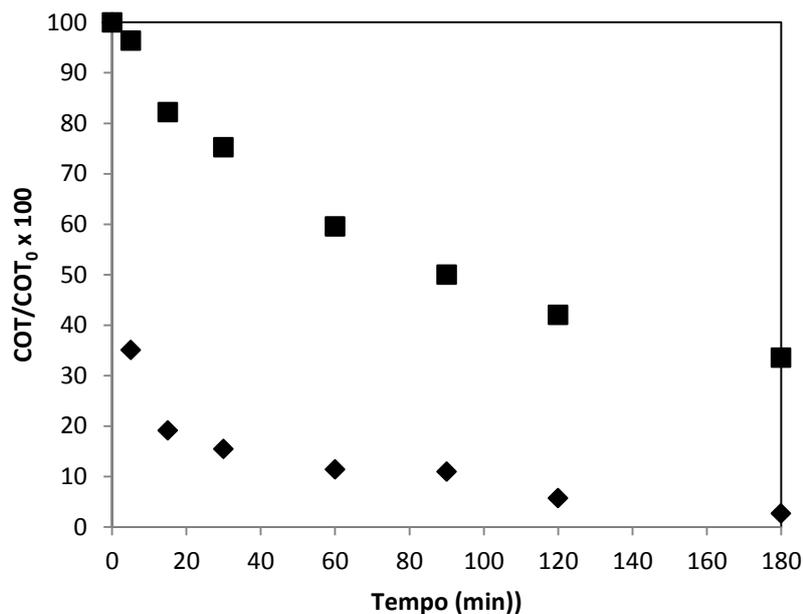


Figura 16 – Remoção do COT na degradação do diazinon por oxidação anódica. COT: 30 mg.L⁻¹, pH = 3; T = 25°C; V = 150mL; I = 300 mA, [Na₂SO₄]: 25,0 mM, DDB. (◆) diazinon padrão e (■) diazinon comercial.

5.6.Comparação: processos com Reação de Fenton e Oxidação Anódica

Sendo o objetivo deste trabalho comparar os processos por Reação de Fenton e a oxidação anódica, a Figura 17 mostra a degradação do diazinon pelos processos Fenton (F), foto-Fenton (FF), foto-Fenton Solar (FFS) e OA, utilizando as condições avaliadas e consideradas mais interessantes quando comparadas às outras.

No período avaliado, 180 min, a OA mostrou-se muito mais eficiente que os processos por reação de Fenton, alcançando uma degradação de 89,70%, contra 58,45, 67,72 e 69,42%, F, FF e FFS, respectivamente. Sendo a diferença nos primeiros 5 minutos dos processos muito mais expressiva. A OA diminuiu o COT em 46,54%, enquanto que o F, FF e FFS diminuiram, nesta ordem 13,14, 16,37 e 15,52%.

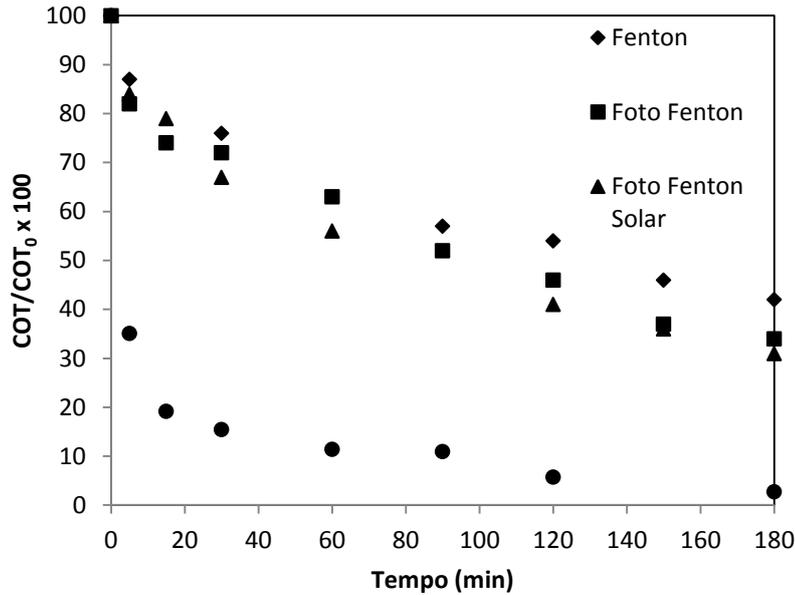


Figura 17 – Comparação dos processos com Reação de Fenton e OA. Diazinon: 60 mg.L^{-1} ; COT: 30 mg.L^{-1} , pH = 3; T = 25°C ; Condições para processos por Reação de Fenton: $[\text{H}_2\text{O}_2]$: $1,0 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]$: $0,5 \text{ mM}$, V = 150 mL . Condições de operação da OA: I = 300 mA , V = 150 mL , $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: $25,0 \text{ mM}$, DDB. (◆) Fenton, (■) Foto Fenton, (▲) Foto Fenton Solar e (●) Oxidação anódica.

Bedoui *et al.* (2009) estudaram a degradação de um corante pelos processos Fenton e por oxidação anódica, utilizando o DDB. Eles observaram, também, a maior eficiência do segundo processo, com a remoção total da carga orgânica, enquanto que o primeiro removeu o COT em apenas 75%.

5.7. Cinética de degradação do diazinon por oxidação anódica, utilizando como ânodo o DDB e caminho de degradação.

Por meio da CLAD foi possível estudar a cinética de degradação do diazinon puro por oxidação anódica, utilizando o ânodo DDB, num intervalo de 180 min.

O desaparecimento do diazinon e a evolução e destruição de produtos intermédios da reação de oxidação, durante a oxidação anódica, foram seguidos por análise de CLAD. A cinética da oxidação do diazinon por $\bullet\text{OH}$ em solução aquosa apresenta um decréscimo irregular com o tempo de eletrólise. A Figura 18 mostra o comportamento cinético do diazinon, na solução aquosa, durante o processo de oxidação anódica. Como pode ser visto da Figura 18, a oxidação anódica requer mais que 180 min para o

desaparecimento completo do diazinon. Um resultado melhor poderia ser obtido utilizando o processo UV/OA, tal como ocorreu com o processo Fenton.

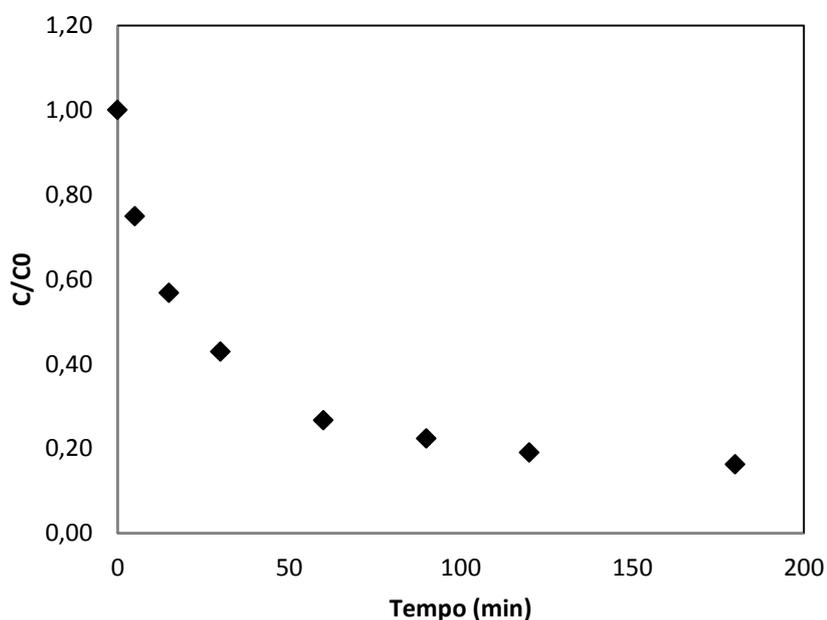


Figura 18 – Degradação do diazinon por oxidação anódica. Diazinon: 60 mg.L⁻¹; COT: 30 mg.L⁻¹, pH = 3; T = 25 °C. Condições de operação da OA: I = 300 mA, V= 150 mL, [Na₂SO₄]: 25,0 mM, DDB.

Os dados da oxidação do diazinon mostram que a concentração de decaimento ajusta-se melhor a uma cinética de primeira ordem. Assim, a constante de velocidade da reação (k) pode ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$C_A = C_{A0} \cdot \exp(-k.t)$$

Assim, calculamos que a constante cinética k para a degradação do diazinon por oxidação anódica é $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, com um R^2 de 0,925268.

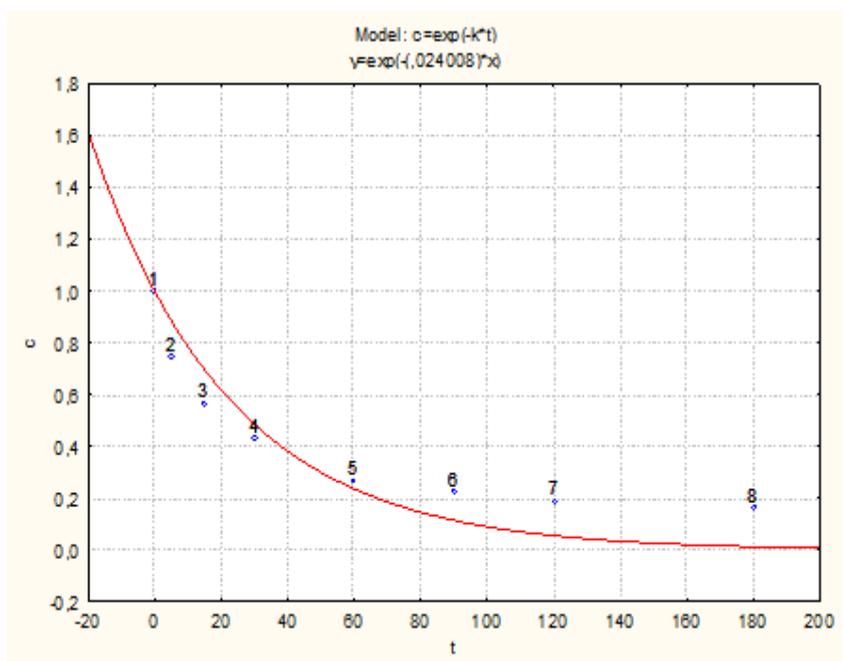


Figura 19 - Determinação da constante cinética k (1ª ordem) da degradação do diazinon por oxidação anódica utilizando o ânodo DDB, pelo Software Statistica®.

Pensando num possível caminho de degradação para o diazinon por oxidação anódica, foram sugeridos alguns possíveis intermediários, baseados na literatura e na estrutura do mesmo. Inicialmente, foram identificados os tempos de retenção de cada um destes compostos e, também, do diazinon por CLAD, conforme metodologia explicitada na sessão Materiais e Métodos. A Tabela 08 mostra o tempo de retenção do diazinon e dos 4 intermediários propostos.

Tabela 07 – Tempo de retenção do diazinon e de seus possíveis intermediários na degradação por oxidação anódica

Composto	Tempo de retenção (min)
Diazinon	6,30
Diazoxon	4,25
2-isopropil-6-metil-4-pirimidinol (IMP)	3,00
4-pirimidinol	3,50
Pirimidina	3,65

Como observado da Tabela 07, o tempo de retenção para os intermediários, na metodologia aplicada para o CLAD foram muito próximos, o que dificultou a identificação dos mesmos nos cromatogramas relativos à degradação do diazinon por oxidação anódica. A utilização do método de Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa (CG-EM) poderá auxiliar nesta identificação. De qualquer forma, podemos observar da Figura 20 a evolução e decaimento dos intermediários, assim como a mineralização parcial do composto estudado.

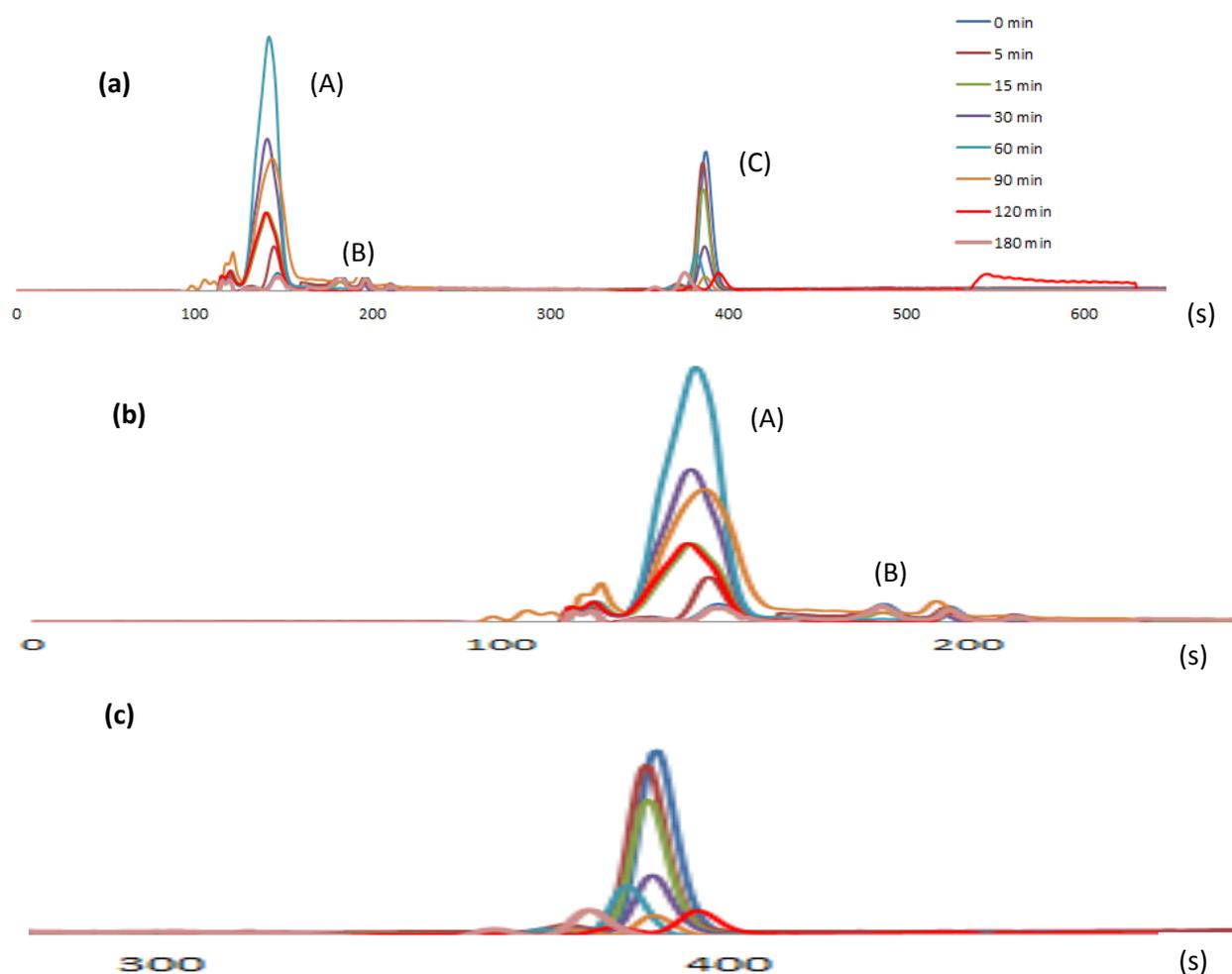


Figura 20 – Cromatograma da degradação do diazinon por oxidação anódica, em diferentes intervalos de tempo, com a identificação de diferentes picos. (a) Cromatograma completo. (b) Cromatograma com o pico dos intermediários. (c) Cromatograma com o pico do diazinon. Diazinon: 60 mg.L^{-1} ; COT: 30 mg.L^{-1} , pH = 3; T = 25°C . Condições de operação da OA: I = 300mA, V = 150mL, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: 25,0 mM, DDB.

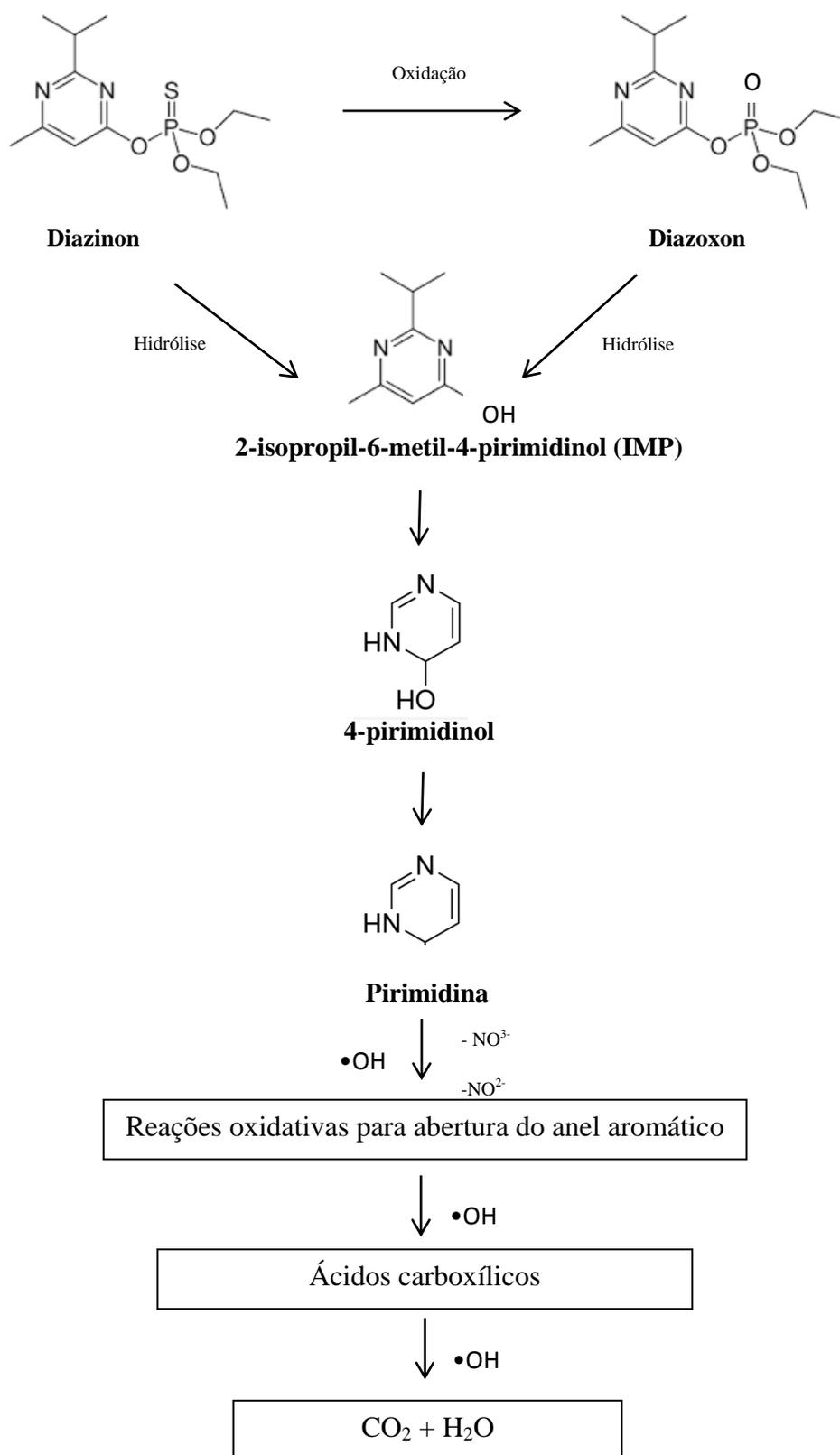
O pico C refere-se ao diazinon, no tempo de retenção de, aproximadamente, 6,30 minutos. Podemos observar o decréscimo desse pico cromatográfico com o passar dos minutos, sendo bastante evidente quando passamos do intervalo de 15 para 30 minutos,

e tornando-se mais constante após os 90 min, o que caracteriza a dificuldade em degradá-lo a partir deste ponto. Isto acontece, principalmente, devido à disputa com as reações paralelas.

Os picos A e B, contudo, não identificam os intermediários de que se trata, abrangendo, portanto, todos os intermediários analisados, por possuírem tempos de retenção muito próximos. Ainda assim, podemos constatar a evolução e degradação destes. No intervalo de 0 a 60 minutos constata-se a evolução dos intermediários, o que ratifica que, à medida que degradamos o diazinon, produtos intermediários são formados. A partir de 60 minutos, no entanto, há uma queda nessa evolução, mostrando que, possivelmente, estes produtos intermediários também começam a degradar-se.

Com base nos intermediários propostos, identificados o tempo de retenção por CLAD, e foi proposta a sequência de reação da Figura 21 para o caminho de degradação eletroquímica do diazinon por OA. Nesta sequência, $\bullet\text{OH}$ formado na superfície do DDB é considerado como o principal oxidante dos compostos orgânicos, embora reações paralelas de alguns deles com outros oxidantes mais fracos, como H_2O_2 e $\text{HO}_2\bullet$, também sejam viáveis. O processo é iniciado pela oxidação do diazinon, substituindo o S por O, gerando o diazoxon. Ambos o diazinon e diazoxon, por sua vez, sofrem hidrólise, dando origem ao IMP, um composto de cadeia heterocíclica, com um hidroxila, um metila e um isopropila ligados ao anel (ZHANG *et al.*, 2011). O IMP, por sua vez, perde o radical hidroxila, transformando-se na pirimidina. A degradação deste derivado heterocíclico, pirimidina, ocorre com a abertura do anel aromático, conduzindo à mistura de ácidos carboxílicos. O BDD($\bullet\text{OH}$), então, oxida os ácidos carboxílicos, que são diretamente transformados em CO_2 e H_2O (GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2011). Note a simplificação em algumas etapas.

Proposta de caminho de degradação do diazinon



Capítulo 6

6. Conclusões

A oxidação anódica mostrou-se um processo mais eficiente na degradação de soluções contendo diazinon que os processos Fenton, o foto-Fenton e o foto-Fenton Solar. O processo Fenton, no entanto, mostrou-se mais eficiente quando associado à radiação UV (foto-Fenton), devido à geração do ciclo catalítico capaz de produzir uma quantidade maior de $\bullet\text{OH}$. Enquanto o processo Fenton obteve uma remoção de COT de 69,61%, o foto-Fenton alcançou 74,32% e o foto-Fenton Solar 78,37 %, em 360 min. Os processos relacionados à reação de Fenton mostraram-se altamente dependentes da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, sendo a razão 2 estabelecida como a mais eficiente neste trabalho. A temperatura, também, mostrou-se como uma variável importante para este processo. Na OA, o eletrodo de DDB tornou a taxa de degradação do COT muito mais rápida que quando utilizado o ADE, o que confirma suas excelentes características para ser utilizado como ânodo. O sulfato de sódio comportou-se como um eletrólito de suporte mais eficiente que o cloreto de sódio, e o incremento de sua concentração não trouxe resultados tão significativos na diminuição do COT. A intensidade de corrente, por sua vez, mostrou ser uma variável que pode definir a taxa de degradação. A taxa de remoção do COT foi fortemente acelerada quando a corrente aumentou de 7 a 42 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Em 5 min, à 42 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o COT diminuiu em 64,90%, contra 33,65% a 7 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Em geral, quanto maior a densidade de corrente, maior a taxa de degradação. Por sua vez, existe um limite para esse incremento, e este deve ser observado.

Capítulo 7

7. Referências Bibliográficas

- ABRASCO - Associação Brasileira de Saúde Coletiva. Dossiê “Um alerta sobre os impactos dos Agrotóxicos na Saúde”, Rio de Janeiro, 2012.
- AGGARWAL, V., DENG, X., TULI, A., GOH, K.S. Diazinon-chemistry and environmental fate: a California perspective. *Environmental Contamination Toxicology*, v. 223, p. 107–140, 2013.
- ANGLADA, Á.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I.; Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications; *Emerging Technologies*; v. 84, p. 1747-1755, 2009.
- ANGLADA, Á.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I.; MANTZAVINOS, D.; DIAMADOPOULOS, E.; Boron-doped Diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products; *Water Research*, v. 45, p. 828 – 838, 2010.
- ANVISA. Monitoramento do Mercado de Agrotóxicos. Observatório da Indústria de Agrotóxicos, Brasília, março/2010, Disponível na internet. URL: <http://portal.anvisa.gov.br>. Acesso em 12/02/2014.
- ANVISA. Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA). Relatório de atividades de 2011 e 2012. Brasília, 2013.
- ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxide with technological impact in electrochemistry. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 64, p. 173-251, 1996.
- ARSLAN-ALATON, I.; TURELI, G.; OLMEZ-HANCI, T. Treatment of azo dye production wastewaters using photo-Fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 202, p. 142–153, 2009.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.2, p. 557-572, 2014.

- BALI, U.; CATALKAYA, E.; SENGUL, F. Photodegradation of reactive black 5, direct red 28 and direct yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 114, p. 159–166, 2004.
- BARD, A. J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. *Standard Potentials in Aqueous Solutions*; Marcel Dekker Inc.: New York, 1985.
- BARNARD, C. *et al.* Alternative measures of pesticide use. *The Science of the Total Environment*, v. 203, p. 229-244, 1997.
- BARTH, V. G., BIAZON, A. C. B. Complicações decorrentes da intoxicação por Organofosforados. *SaBios: Revista Saúde e Biologia*, v. 5, n. 2, p. 27-33, jul./dez, 2010.
- BAUER, R.; FALLMANN, H. The photo-Fenton oxidation — a cheap and efficient wastewater treatment method. *Research on Chemical Intermediates*, v. 23, p. 341–354, 1997.
- BEDOUI, A.; AHMADI, M. F.; BENSALAH, N.; GADRI, A. Comparative study of Eriochrome black T treatment by BDD-anodic oxidation and Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, v. 146, p. 98–104, 2009.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, Vol. 25, No. 3, 477- 482, 2002.
- BIGDA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Treatment. *Chemical Engineering Progress*. v. 91, n. 12, p. 62 -66, 1995.
- BRAGA, R. M.; BARROS, A. T. M. Avaliação da susceptibilidade da mosca dos chifres, *Haematobia irritans* (Diptera:Muscidae) a inseticida da classe dos organofosforados (diazinon) em Roraima. *Comunicado Técnico 06*, Novembro, Boa Vista, 2004.
- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; ARIAS, C.; CABOT, F. CENTELLAS, R.M. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*, v. 58, p. 399-406, 2005.
- BRILLAS, E.; BAÑOS, M. A.; SKOUMAL, M. Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, v. 68, p. 199-209, 2007.

- BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.*, v. 109, p. 6570–6631, 2009.
- BOVING, T. B.; WAREG, X. J.; BRUSSEAU, M. L. *Environmental Science Technology*, v. 33, p. 764, 1999.
- CASARETT. *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, 5^a ed., Curtis D. Klaassen Editor, McGraw-Hill Inc., 1996.
- CASTRO, M. B.; MOSCARDINI, A. R. C.; REIS JR., J. L.; NOVAES, E. DE P. F.; BORGES, J. R. J. Intoxicação aguda por diazinon em bovinos. *Ciência Rural*, v. 37, n. 5, 2007.
- CAVALCANTI, E. B.; GARCIA -SEGURA, S.; CENTELLAS, F.; BRILLAS, E. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products. *Water Research*, v. 47, p. 1803-1815, 2013.
- CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Effects of operating parameters on advanced oxidation of diuron by the Fenton's reagent: A statistical design approach. *Chemosphere*, v. 69, p. 485–492, 2007.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. *Water Research*, v. 35, n. 4, p. 1047 -1051, 2001.
- CHEN, X.; GAO, F.; CHEN, G.; YUE, P. L. High performance Ti/BDD electrodes for pollutants oxidation. *Environmental Science Technology*, v. 37, p. 5021-5026, 2003..
- COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 11–12, p. 1857-1862, 1994.
- DUARTE, F.; MADEIRA, L. M. Fenton and photo-Fenton-like degradation of a textile dye by heterogeneous processes with Fe/ZSM-5 zeolite. *Separation Science and Technology*, v. 45, p. 1512–1520, 2010.
- EL-GHENYMY, A.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.; GARRIDO, J. A.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; BRILLAS, E. Comparative electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide using a stirred DDB/air-diffusion tank reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 234, p. 115–123, 2013.

- EPA - *Environmental Protection Agency*. Environmental Risk Assessment for Diazinon; U.S., Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office: Washington, 2000.
- EPA - *Environmental Protection Agency*. Diazinon; EPA 738-R-04-006; U.S., Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office: Washington, 2006.
- EPA - *Environmental Protection Agency*. Risks of Diazinon Use to the Federally Listed Endangered Barton Springs Salamander (*Eurycea sosorum*); Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs, U.S. Government Printing Office: Washington, 2007.
- ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, v. 36, p. 1034–1042, 2002.
- FAIT, A. Introduction: General Structure of the Manual. *Toxicology* 91:1-3, 1994.
- FALLMANN, H.; BAUER, R.; WALDNER, G.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P., The photo-Fenton Reaction and TiO₂/UV Process for Waste Water Treatment – Novel Developments, *Catalysis Today*, v. 53, p. 131-144, 1999.
- FEPA – *Food and Environmental Protection Act*. Lei de Alimentos e Proteção Ambiental (1985). <http://www.legislation.gov.uk/uksi/1997/1771/contents/made>. Acesso em 19 de dezembro de 2013.
- Food and Agriculture Organization*. www.fao.org. Acesso em 21 de dezembro de 2013.
- FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Pesticides in drinking water: a risk assessment approach and contribution to the Brazilian legislation updating process. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.
- FLORENZA, X.; SOLANO, A. M. S.; CENTELLAS, F.; MARTÍNEZ-HUITLEB, C. A.; BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S. Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products. *Electrochimica Acta*, v. 142, p. 276–288, 2014.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. *Química Nova*, v. 23, p. 504-511, 2000.

- GANDINI, D., E. MAHE, P.A. MICHAUD, W. HAENNI, A. PERRET AND C. COMNINELLIS. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Journal Applied Electrochemical*, v. 30, p.1345-1350, 2000.
- GARCIA-SEGURA S, BRILLAS E. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Water Research*, v. 45, p. 2975-84, 2011.
- GARCIA-SEGURA, S.; KELLER, J.; BRILLAS, E.; RADJENOVIC, J. Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.283, p. 551–557, 2015.
- GARZA-CAMPOS, B. R.; GUZMÁN-MAR, J. L.; REYES, L. H.; BRILLAS, E. ; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; RUIZ-RUIZ, E. J. Coupling of solar photoelectro-Fenton with a DDB anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. *Chemosphere*, v. 97, p. 26–33, 2014.
- HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. J.; FERNÁNDEZ-RODRIGUEZ, C.; DONÑ-RODRIGUEZ, J. M.; GONZÁLEZ-DÍAZ, O. M.; ZERBANI, D.; PEÑA, J. P. Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 163–171, 2014.
- HERNEY-RAMÍREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, p. 10–26, 2010.
- HORNSBY, A. G.; WAUCHOPE, R. D.; HERNER A. E. *Pesticide Properties in the Environment*; Springer-Verlag: New York, p.83-84, 1996.
- IEH, 2004, “A Screening Method for Ranking Chemicals by their Fate and Behaviour in the Environment and Potential Toxic Effects in Humans Following Nonoccupational Exposure” (Web Report W14), Leicester, UK, MRC Institute for Environment and Health, Disponível na internet. URL: <http://www.le.ac.uk/ieh/>. Acesso em 20/12/2013.
- INCE, N. H.; TEZCANLI, G. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. *Water Science Techonology*, v. 40, n. 1, p. 183-190, 1999.
- INIESTA, J.; MICHAUD, P-A.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; ALDAZ, A.; COMNINELLIS, C. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Eletrochemical Acta*, v. 46, p. 3573-3578, 2001.

- KALENDER, S., OGUTCU, A., UZUNHISARCIKLI, M., AC, IKGOZ, F., DURAK, D., ULUSOY, Y., KALENDER, Y. Diazinon-induced hepatotoxicity and protective effect of vitamin E on some biochemical indices and ultrastructural changes. *Toxicology*, v. 211, p. 197–206, 2005.
- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, v. 55, p. 1235–1243, 2004.
- KU, Y.; CHANG, J.; SHEN, Y-S; LIN, S-Y. Decomposition of diazinon in aqueous solution by ozonation. *Water Research*, v. 32, n. 6, p. 1957-1963, 1998.
- KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N; YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*, v. 33, n. 9, p. 2110-2118, 1999.
- KOPPENOL, W. H. The centennial of the Fenton reaction. *Free Radical Biology and Medicine*, v. 15, p. 645–651, 1993.
- KOULOUMBOS, V.N., TSIPI, D.F., HISKIA, A.E., NICOLIC, D., VAN BREEMAN, R.B. Identification photocatalytic degradation products of diazinon in TiO₂ aqueous suspensions using GC/MS/MS and LC/MS with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectr.* 14, 803–817, 2003.
- LAZAREVIC-PASTI, T.; MOMIC, T.; RADOJEVIC, M. M.; VASIC, V. Influence of organophosphorus pesticides on peroxidase and chlorination activity of human myeloperoxidase. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, v.107, p. 55–60, 2013.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, v. 93, p. 671-698, 1993.
- LOZOWICKA, B.; KACZYNSKI, P.; PARITOVA, A. E.; KUZEMBEKOVA, G. B.; ABZHALIEVA, A. B.; SARSEMBAYEVA, N. B.; ALIHAN, K.. Pesticide residues in grain from Kazakhstan and potential health risks associated with exposure to detected pesticides. *Food and Chemical Toxicology*, v. 64, p. 238–248, 2014.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, p. 1-15, 2002.
- MALPASS, G. R.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A.; MOTHEO, A. J. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: effect of electrode composition. *Journal Hazardous Materials*, v. 156, n. 1-3, p. 170-7, 2008.

- MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; SANTOS, R. L.; VIEIRA, E. M.; MOTHEO, A.J. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. *Environmental Chemistry Letters*, v. 10, n. 2, p. 177-182, 2011.
- MARAVGAKIS, G., TZATZARAKIS, M.N., ALEGAKIS, A.K., STIVAKTAKIS, P.D., TSATSAKIS, A.M. Diethyl phosphates accumulation in rabbits' hair as an indicator of long term exposure to diazinon and chlorpyrifos. *Forensic Science International*, v. 218, p. 106–110, 2012.
- MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P.-A.; RODRIGO, M.A.; COMNINELLIS, C. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Journal Electrochemical Society*, v. 150, 2003.
- MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; MOITA NETO, J. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 16, n. 3, p. 261-270, 2011.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. <http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>. Acesso em 11/03/2014.
- MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MACHADO, S. A.; MOTEHO, A. J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. *Water Research*, v. 40, n. 17, p. 3281-9, 2006.
- MOORE, M. T.; COOPER, C. M.; SMITH JR., S.; CULLUM, R. F.; KNIGHT, S. S.; LOCKE, M. A.; BENNETT, E. R. Diazinon Mitigation in Constructed Wetlands: Influence of Vegetation. *Water, Air, Soil Pollut*, v. 184, p. 313-321, 2007.
- MOREIRA, F. C.; GARCIA-SEGURA, S.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E. Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142–143, p. 877– 890, 2013.
- NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 1–26, 2010.
- NESHEIWAT F. K.; SWANSON A. G. Clean contaminated sites using Fenton's reagent. *Chemical Engineering Progress*, p. 61-66, 2000.
- NEY, R. E. *Fate and Transport of Organic Chemicals in the Environment*, 2nd ed.; Government Institutes, Inc.: Rockville, MD, p. 9-24, 1995.

- NEUMANN, M. G.; QUINA, F. H. A Fotoquímica no Brasil. *Química Nova*, v. 25, supl. 1, p. 34 -38, 2002.
- NEYENS, E; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal Hazard Mater*, v. 98, p. 33-50, 2003.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. Da; VILLA, R. D. fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v.30, n.2, p.400-408, 2007.
- OLIVEIRA, C.; ALVES, A.; MADEIRA, L. M. Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, v. 241, p. 190–199, 2014.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review. *Science Total Environmental*, v. 409, p. 4141–4166, 2011.
- OPAS/OMS - Organização Pan-Americana Da Saúde e Organização Mundial da Saúde. Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos, Brasília, 1996.
- ORBECI, C.; UNTEA, I.; NECHIFOR, G.; SEGNEANU, A. E.; CRACIUN, M. E. Effect of a modified photo-Fenton procedure on the oxidative degradation of antibiotics in aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v.22, p.290–296, 2014.
- OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; LAHITTE C. “Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 507, p. 96-102, 2001.
- OTURAN, M. A.; BRILLAS, E. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. *Electrochimical Acta*, v. 25, n. 1, p. 1-18, 2007.
- OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; EDELAHI, M. C.; PODVORICA, F. I.; KACEMI, K.. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 127–135, 2011.
- OZCAN, A.; SAHIN, Y.; KOPARAL, A. S.; OTURAN, M. A. Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 718–727, 2008.

- PACHECO, M.J., MORÃO, A.; LOPES, A.; CIRÍACO, L.; GONÇALVES, I. Degradation of phenols using boron doped diamond electrodes: a method for quantifying the extent of combustion. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 629-636, 2007.
- PANIZZA, M.; BRILLAS, E.; COMNINELLIS, C. Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Environmental Engineering and Management*, v. 18, p. 139-153, 2008.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 6541–6569, 2009.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G., 2005. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimical Acta*, v. 51, p. 191–199, 2005.
- PEAKELL, D. Biomarkers of the nervous system indicators. In: Depledge, M.H., Sanders, B. (Eds.), *Animal Biomarkers as Pollution*. Chapman & Hall, London, pp. 19–45, 1992 *apud* Oropesan, A. L.; Pérez-López, M.; Soler, F. Characterization of plasma cholinesterase in rabbit and evaluation of the inhibitory potential of diazinon. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 100, p. 39–43, 2014.
- PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINAA, V.; BAÑOSB, M. A.; GIMÉNEZA, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219–256, 2004.
- PEREIRA, S. V. Degradação da atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica. Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, Issue 1, p. 63–74, 2002.
- PIGNATELLO, J. J.; SUN, Y. Complete Oxidation of Metolachlor and Methyl Parathion in Water by the Photoassisted Fenton reaction. *Water Research*, v. 29, p. 1837-1844, 1995.
- PIMENTEL, D. Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, v. 8, p. 17-29, 1995.
- PLETCHER, D. Indirect Oxidations using electrogenerated hydrogen peroxide. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 53, p. 745, 1999.

- RABAAOUI, N.; ALLAGUI, M. S. Anodic oxidation of salicylic acid on BDD electrode: variable effects and mechanisms of degradation. *Journal Hazard Materials*; 243: 187-92, 2012.
- RABAAOUI, N.; SAAD, M. K.; MOUSSAOUIA, Y.; ALLAGUI, M. S.; BEDOUI, A.; ELALOUI, E. Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 250-25, p.447-453, 2013.
- RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electrogenerated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal Hazardous Materials*, v. 136, n. 2, p. 203-12, 2006.
- RAMALHO, A. M. Z.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R. D. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. *Fuel*, v. 89, n. 2, p. 531-534, 2010.
- RAMÍREZ, C.; SALDAÑA, A.; HERNÁNDEZ, B.; ACERO, R.; GUERRA, A.; GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using DDB technology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, p. 571-579, 2013.
- RAMIREZ, J. H.; DUARTE, F. M.; MARTINS, F. G.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation *Chemical Engineering Journal*, v. 148, p. 394-404, 2009.
- RAMIREZ, J. H.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catal. Today*, v. 107-108, p. 68-76, 2005.
- RODRIGO, M.A., MICHAUD, P.A., DUO, I., PANIZZA, M., CERISOLA, G., COMMINELLIS, CH. Oxidation of 4-chlorophenol at borondoped diamond electrodes for wastewater treatment. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, p. 60-64, 2001.
- RUIZ, E.J.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M. Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, v. 82, p. 495-501, 2011.
- SAVOY, V. L. T. Classificação dos Agrotóxicos. *Biológico*, São Paulo, v. 73, n. 1, p. 91-92, jan./jun., 2011.

- SILVA, S. S. da. Integração dos Processos de Flotação e Foto-Fenton para Redução de Óleos e Graxas de Água Produzida em Campos de Petróleo. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.
- SINDAG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Vendas de defensivos agrícolas sobem 3,8% em 2011. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2188> Acesso em: 27/11/2013.
- SINITOX. Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas. <http://www.sinitox.iciet.fiocruz.br/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm>. Acesso em 10/10/2013.
- SOARES, W.; ALMEIDA, R. M.; MORO, S. Trabalho rural e fatores de risco associados ao regime de uso de agrotóxicos em Minas Gerais, Brasil. Caderno de Saúde Pública, v. 19, n. 4, p. 1117-1127, jul./ago, 2003.
- SIRÉS, I.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. Electrochimica Acta, v. 52, p. 5493–5503, 2007.
- SOPAJ, F.; RODRIGO, M. A.; OTURAN, N.; PODVORICA, F.; PINSON, J.; OTURAN, M.A. Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. Chemical Engineering Journal, p. 286-294, 2015.
- STREAT, M.; PATRICK, J. W.; PEREZ, M. J. C. Water Research, v. 29, p. 467, 1995.
- TAKEHITA, R.; AKIMOTO, Y.; NITO, S. Environmental Science Technology, v. 29, p. 1186, 1995.
- TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. Separation and Purification Technology, v. 61, p. 103–108, 2008.
- TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. Caderno Temático – Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. UNICAMP – Campinas, 2004.
- TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. Chemosphere, v. 53, p. 1211–1220, 2003.
- TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. Electrochimica Acta, v. 36, p. 225-241, 1991.

- TSATSAKIS, A., TUTUDAKI, M. Progress in pesticide and POPs hair analysis for the assessment of exposure. *Forensic Science International*, v. 145, p. 195–199, 2004.
- UNICAMP/ANDEF/SINDAG. Perfil epidemiológico das intoxicações ocorridas nos Centros de Toxicologia de Belo Horizonte, Campinas, Florianópolis, Ribeirão Preto, Londrina e Maringá, relatório do projeto CCI, Campinas, 1994.
- VENNY, S.; GAN, H. K.; NG. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. *Chemical Engineering Journal*, v. 213, p. 295–317, 2012.
- YEHIA, M.A., EL-BANNA, S.G., OKAB, A.B. Diazinon toxicity affects histophysiological and biochemical parameters in rabbits. *Toxicol. Pathol.* v. 59, p. 215–225, 2007.
- XU, M.; WANG, O.; HAO, Y. Removal of Organic Carbon from Wastepaper Pulp Effluent by Lab-scale Solar Photo-Fenton Process. *Journal of Hazardous Materials* v. 148, p. 103-109, 2007.
- WANG, Q.; LEMLEY, A. T. Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment. *Water Research*, v. 36, p. 3237–3244, 2002.
- WERF, H. M. G. van der. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 60, p. 81-96, 1996.
- WESSELING, C., KEIFER, M., AHLBOM, A., MCCONNELL, R., MOON, J.D., ROSENSTOCK, L., HOGSTEDT, C. Long-term neurobehavioral effects of mild poisonings with organophosphate and n-methyl carbamate pesticides among banana workers. *International Journal Occupational and Environmental Health*, v. 8, p. 27–34, 2002.
- WEST, T.F. & CAMPBELL, G.A., 1952. História y Desarrollo. In: DDT y los Modernos Inseticidas Persistentes *apud* MELLO. Avaliação da Contaminação por HCH e DDT dos Leites de Vaca e Humano Provenientes da Cidade do Meninos, Duque de Caxias – RJ. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro: ENSP/FIOCRUZ, 1999.
- ZAMBRONE, F. A. D. Perigosa Família. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, n. 4, v. 22, jan./ fev. 1986. ISSN 0101-8515.
- ZAYANI, G.; BOUSSELMI, L.; MHENNI, F.; GHRABI, A. Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor. *Desalination*, v. 246, p. 344–352, 2009.

ZHANG, H.; RAN, X.; WU, X.; ZHANG, D.; Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology; Journal of Hazardous Materials; 188 261-268, 2011a.

ZHANG, Y.; HOU, Y.; CHEN, F.; XIAO, X.; ZHANG, J.; HU, X. The degradation of chlorpyrifos and diazinon in aqueous solution by ultrasonic irradiation: Effect of parameters and degradation pathway. Chemosphere, v. 82, p. 1109–1115, 2011b.

ZHOU, M., SÄRKKÄ, H., SILLANPÄÄ, M. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on DDB and MMO electrodes. Separation and Purification Technology, v. 78, p. 290–297, 2011.

ANEXO A

A.1. Curva de calibração do diazinon na CLAE

