



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

IZA NATÁLIA MORAES FERREIRA

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS
MEDIANTE O USO DE TiO_2 /UV EM AMBIENTE SATURADO**

São Luis, MA

2014

IZA NATÁLIA MORAES FERREIRA

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALITICA DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS
MEDIANTE O USO DE TiO₂/UV EM AMBIENTE SATURADO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Gilvanda Silva Nunes

São Luis

2014

IZA NATÁLIA MORAES FERREIRA

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALITICA DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS
MEDIANTE O USO DE TiO₂/UV EM AMBIENTE SATURADO**

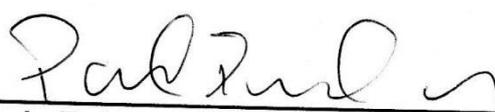
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em 15 de julho de 2014

BANCA EXAMINADORA:



Prof.^a Dr.^a Gilvanda Silva Nunes (Orientadora, DETQI-UFMA)



Prof. Dr. Paulo Roberto Brasil de Oliveira Marques (UFMA)



Prof.^a Dr.^a Natilene Mesquita Brito (IFMA)

Aos meus Pais adorados, Miriam e José Nilson Moraes (*in memoria*).

À meu esposo Marcos Leandro.

À Maiza, minha filha amada.

Dedico esta conquista a vocês, que estiveram sempre presente em minha vida, me apoiando e dando forças para prosseguir.

AGRADECIMENTOS

À Deus que me deu o dom da vida e está sempre presente no meu dia-a-dia iluminando os meus caminhos;

À UFMA e ao PPGQUIM por terem possibilitado o desenvolvimento desta pesquisa;

À Prof^ª Dr^ª Gilvanda Nunes que me acolheu como aluna, muito obrigada pela paciência e orientação sempre consistente.

Aos meus pais e meus irmãos que me deram todo o apoio necessário e me mostraram que só vence aquele que não desiste, apesar das dificuldades;

Ao meu esposo Marcos Leandro pela confiança, incentivo e companheirismo;

Aos meus amigos e colegas do NARP, pelo convívio constante e amizade sincera que construímos ao longo dessa jornada, vou lembrar com muito carinho de Ingrid, Fernanda, Tainá, Rayssa, Elanira, Ricardo e Temistocles;

Aos meus amigos “extra-laboratório”, Renan e Pedro, muito obrigado pela amizade de vocês;

A Francisco Eduardo que me ajudou no início desse trabalho, muito obrigada “Dudu”!

A Ilmar Lopes, que sempre acreditou no meu trabalho e me aconselhou em não desistir dos meus objetivos;

A todos que, de alguma forma, participam da minha vida, e que contribuíram para o trabalho.

*Dificuldades são prêmios de
Deus à nossa inteligência.*

Como vencer o sofrimento

Paiva Neto

RESUMO

Os pesticidas que são utilizados no combate às pragas em plantações atuam paralelamente sobre outras espécies causando sérios problemas por serem tóxicos e permanecerem no ambiente por um longo tempo. Este trabalho propôs avaliar a degradação fotocatalítica de um pesticida organofosforado por processos oxidativos avançados, tendo sido selecionado o inseticida paration metílico (PM), amplamente utilizado nas lavouras brasileiras, em especial maranhenses. O POA consistiu na aplicação do TiO_2 imobilizado, como fotocatalisador, bem como a radiação UV para acelerar o processo de degradação do pesticida. Foram estudados efeitos de alguns parâmetros, tais como o tempo de iluminação e concentração inicial dos compostos durante a degradação fotocatalítica. Foi otimizado um método para análise do pesticida por cromatografia a líquido bem como avaliados dois processos oxidativos avançados (POA) para a destruição deste contaminante. Os POA testados foram os seguintes: combinação TiO_2/UV e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. O método analítico mostrou-se adequado para fins de avaliação do POA, com limites de detecção e quantificação de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,17 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, este método foi, então, aplicado para o monitoramento das concentrações do pesticida, durante a aplicação dos procedimentos POA. Entre os POAs, os dois casos apresentaram bons resultados na destruição catalítica do pesticida, onde 100% do pesticida foi removido logo nos primeiros 30 min de exposição à radiação UV. Os resultados mostraram que a eficiência de fotodegradação do PM aumenta com o aumento do tempo de iluminação e a eficiência de fotodegradação diminui com o aumento na concentração inicial do PM.

Palavras-chaves: Pesticida; Dióxido de titânio, Degradação fotocatalítica.

ABSTRACT

Pesticides that are used to combat pests in plantations operate in parallel on other species causing serious problems to be toxic and remain in the environment for a long time. This study aimed to evaluate the photocatalytic degradation of an organophosphorus pesticide by advanced oxidation processes, the insecticide methyl parathion were selected (PM), widely used in Brazilian crops, especially Maranhão. The POA consist the application of immobilized TiO_2 as photocatalyst and UV radiation to accelerate the degradation of the pesticide. Effects of some parameters such as the illumination time and initial concentration of the compounds during photocatalytic degradation were studied. Was optimized a method for pesticide analysis by liquid chromatography and two advanced reviews (POA) for the destruction of this contaminant oxidation processes. The POA tested were: combination TiO_2/UV and $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. The analytical method was suitable for evaluation of the POA, with limits of detection and quantification limits of $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ and $0,17 \text{ mg L}^{-1}$, respectively, this method was then applied to monitoring the concentrations of the pesticide during application of POA procedures. Among the POAs, both cases showed good results in catalytic destruction of pesticide, where 100% of the pesticide was removed immediately first 30 min of exposure to UV radiation. The results showed that the efficiency of photodegradation of PM increases with increasing illumination time and photodegradation efficiency decreases with an increase in the initial concentration of PM.

Keywords: Pesticide; Titanium dioxide, Photocatalytic degradation.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. As fórmulas molecular e estrutural do Paration Metílico	19
Tabela 2. Informações básicas para agrícolas do inseticida paration metílico	20
Tabela 3. Potencial redox de alguns oxidantes	22
Tabela 4. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados	23
Tabela 5. Condições utilizadas para o ensaio de inibição	34
Tabela 6. Condições cromatográficas estabelecidas para o estudo.....	37
Tabela 7. Curva analítica, coeficientes de regressão e limites de detecção e de quantificação instrumentais para o pesticida paration metílico	38
Tabela 8. Teste de significancia para os POAs estudados	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química geral dos organofosforados.	18
Figura 2. Níveis energéticos dos materiais.	25
Figura 3. Princípios eletrônicos de um processo fotocatalítico. BV: Banda de Valência ; BC: Banda de condução; e-, h+: par elétron-lacuna; hv: Radiação externa (UV); MO: Matéria orgânica; MO*: Matéria orgânica oxidada.	26
Figura 4. Esquema da montagem do POA catalisado por TiO ₂ P25 imobilizado/UV.	32
Figura 5. Sensor tipo serigrafado, constituído de três canais.	34
Figura 6. Cromatograma da solução-padrão do pesticida, na concentração 10 mg L ⁻¹ para o composto (ACN:H ₂ O 45:55 (v:v), modo isocrático, fluxo de 1 mL min ⁻¹ , volume de injeção de 20 µL, λ = 274 nm, temp. = 27 °C).	35
Figura 7. Cromatograma da solução-padrão do pesticida, na concentração 10 mg L ⁻¹ para o composto (ACN:H ₂ O 50:50 (v:v), modo isocrático, fluxo de 1 mL min ⁻¹ , volume de injeção de 20 µL, λ = 274 nm, temp. = 27 °C).	36
Figura 8. Cromatograma da solução-padrão do pesticida, na concentração 10 mg L ⁻¹ para o composto (ACN:H ₂ O 60:40 (v:v), modo isocrático, fluxo de 1 mL min ⁻¹ , volume de injeção de 20 µL, λ = 274 nm, temp. = 27 °C).	37
Figura 9. Curva analítica para o pesticida paration metilico. Condições cromatográficas: fase móvel ACN:H ₂ O (60:40)(v:v) modo isocrático; fluxo de 1 mL min ⁻¹ ; volume de injeção de 20 µL; λ = 274 nm; temp. = 27 °C, n=3.	38
Figura 10. Efeito do tempo de aplicação do POA 1 (TiO ₂ /UV) em relação à eficiência de fotodegradação do pesticida paration metilico, n=3.	39

Figura 11. Efeito da concentração inicial do pesticida paration metilico na eficiência de fotodegradação, tempo de exposição: 30 min, n=3.....	41
Figura 12. Aumento da eficiência de degradação do pesticida paration metilico com tempo de exposição, em relação aos procedimentos testados (POA 1 e POA 2) com concentração inicial de 10 mg L ⁻¹ , n=3.....	43
Figura 13. Efeito do tempo de exposição na eficiência de fotodegradação utilizado o POA 2 (concentração do PM de 5 mg/L , n=3).	44
Figura 14. Cromatograma do PM antes da exposição ao processo: TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV (A) , após 2 min de exposição (B)e após 5 min de exposição (C).	45
Figura 15. Monitoramento da degradação do pesticida empregando um biossensor sensível á organofosforados (concentração do PM de 20 µgL ⁻¹ , 30 µgL ⁻¹ e 50 µgL ⁻¹ , n=3).....	46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Geral	16
2.2 Eespecíficos	16
3 REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 PESTICIDAS	17
3.1.1 Pesticidas organofosforados.....	18
3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)	22
3.2.1 Sistema heterogêneo.....	24
3.2.2 Fotocatálise heterogênea com dióxido de titânio (TiO ₂).....	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Limpeza do Material Utilizado	29
4.2 Reagentes e demais materiais	29
4.3 Instrumentação	30
4.4 Procedimentos de fotorreação e fotodegradação	30
4.4.1 Imobilização de dióxido de titânio (P25) em vidro.....	30
4.4.2 Processos Oxidativos Avançados testados.....	31
4.5 Análises preliminares do experimento de fotodegradação	32
4.6 Monitoramento da degradação empregando-se um biossensor sensível á organofosforados	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Otimização das condições cromatográficas	35

5.1.1 Seleção da fase móvel.....	35
5.2 Efeito do Tempo de aplicação para o POA 1 (TiO₂/UV).....	39
5.3 Efeito da Concentração Inicial do pesticida para o POA 1 (TiO₂/UV).....	40
5.4 Efeito da Presença do H₂O₂.....	42
5.5 Monitoramento do Processo de Fotodegradação por HPLC/UV.....	44
5.6 Monitoramento da degradação empregando-se um biossensor sensível á organofosforados.....	46
6 CONCLUSÃO.....	48
REFERÊNCIAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

Os pesticidas são amplamente usados no controle de pragas em agricultura, com o objetivo de aumentar a produtividade agrícola. São uma das fontes de contaminação de água com sérios riscos para a saúde humana e animal. Adicionalmente, causam alterações nos ecossistemas com consequências prejudiciais para o ambiente e a agricultura, devido ao surgimento de organismos mais resistentes e de novas doenças em decorrência do aumento da necessidade do uso de mais agrotóxicos (MENEZES FILHO, 2010).

Pesticidas do grupo dos organofosforados são compostos com amplo grau de toxicidade para humanos, devido à sua capacidade de inibição da acetilcolinesterase (AChE), enzima que promove a hidrólise da acetilcolina em colina e ácido acético, o que causa variado grau de toxicidade para o ser humano e são amplamente utilizados na agricultura há muitas décadas (GOES, 2009). Em razão do benefício do agrotóxico para o sucesso do plantio, o trabalhador tem a tendência de superestimar seus efeitos benéficos para o plantio, desconsiderando os efeitos maléficos a saúde em curto, médio e longo prazos. Sendo assim, apesar da importância na economia, o uso destes compostos oferece risco à saúde humana e à sobrevivência de outras espécies do ecossistema, alterando os equilíbrios existentes nas cadeias tróficas, causando diminuição e até desaparecimento de espécies naturais do ambiente (da SILVA, 2010).

O estudo de novas alternativas para o tratamento de efluentes que contenham resíduos tóxicos é uma das principais armas de combate à contaminação ambiental antropogênica. Nesse aspecto, a utilização de processos oxidativos avançados (POA) surge como alternativa para o tratamento desses resíduos, pois tais processos se apresentam mais sustentáveis no longo prazo para a descontaminação ambiental. Esses processos baseiam-se na formação de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), que promovem a mineralização dos compostos orgânicos tóxicos, transformando-os em compostos inócuos, como dióxido de carbono e água (COSTA, 2011). Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos (catalisador e resíduo orgânico ou apenas o resíduo orgânico, em uma única fase) e heterogêneos (catalisador, geralmente em

forma sólida, e resíduos orgânicos formando duas ou mais fases), em que os radicais $\text{OH}\cdot$ podem ser gerados com ou sem irradiação ultravioleta (UV). Muitos agentes oxidantes são aplicáveis nessas reações de oxidação realizadas na presença de radiações UV, porém alguns se destacam, como TiO_2 , H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , O_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e HNO_3 (GROMBONI e NOGUEIRA, 2008).

A literatura menciona vários trabalhos envolvendo diversos catalisadores semicondutores, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , kaolin, SiO_2 , Al_2O_3 (TANAKA e HISANAGA, 2004). Entretanto, de todos eles, o dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador mais ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. Além disso, nas últimas décadas, o TiO_2 tem sido extensivamente estudado por suas propriedades elétricas, magnéticas e eletroquímicas e, com isso, tem sido utilizado numa variedade enorme de aplicações tecnológicas. Algumas vantagens do TiO_2 são o baixo custo, a não-toxicidade, a insolubilidade em água, a foto estabilidade, a estabilidade química em uma ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos, e a possibilidade de ativação por luz solar (TEXEIRA e JARDIM, 2004).

Este trabalho propôs avaliar a degradação fotocatalítica de um pesticida organofosforado por processos oxidativos avançados, tendo sido selecionado o inseticida paration metílico (PM), amplamente utilizado nas lavouras brasileiras, em especial maranhenses. O POA consistiu na aplicação do TiO_2 imobilizado, como fotocatalisador, bem como a radiação UV para acelerar o processo de degradação do pesticida. Foram estudados efeitos de alguns parâmetros, tais como o tempo de iluminação e concentração inicial dos compostos durante a degradação fotocatalítica do pesticida. Para dar maior celeridade às avaliações dos POAs, um biossensor amperométrico previamente otimizado pelo grupo do NARP, foi empregado na determinação do decaimento das concentrações do pesticida.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a degradação fotocatalítica do pesticida Paration Metílico empregando dióxido de titânio imobilizado mediante processos oxidativos avançados.

2.2 Específicos

- a)** Otimizar uma metodologia para análise de pesticida em meio aquoso empregando cromatografia a líquido;
- b)** Otimizar os procedimentos para destruição fotocatalítica do pesticida de interesse, mediante Processos Oxidativos Avançados (POAs);
- c)** Determinar a eficiência de degradação dos POAs estudados, em função do tempo e da concentração do pesticida;
- d)** Monitorar a degradação do pesticida por meio de um biossensor sensível a organofosforados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Pesticidas

Pesticidas são substâncias químicas naturais ou sintéticas, destinadas a exterminar, controlar ou combater de algum modo pragas, no sentido mais amplo: tudo aquilo que ataca, lesa ou transmite enfermidade às plantas, aos animais e ao homem. Suas funções na agricultura incluem a elevação da produção, a melhoria da qualidade dos produtos e a redução do trabalho e de gastos com energia (da SILVA, 2011e LEITE, 2013).

Os pesticidas constituem um sério problema, devido ao seu impacto potencial sobre a saúde humana, em virtude do contato direto e da ingestão de água e de alimentos contaminados. Acrescenta-se a isso o fato de que muitos pesticidas têm dado origem a problemas ambientais, devido à sua toxicidade, persistência, hidrofobicidade e capacidade de se bioacumular em organismos aquáticos (CAMPOS, 2009).

Os pesticidas estão divididos em várias classes, que obedecem a vários critérios, como por exemplo, estrutura química, organismo alvo e ação sobre os organismos. Quanto à estrutura química, estes compostos podem pertencer às classes dos organoclorados (OCs), dos organofosforados (OFs), dos carbamatos, entre outros. Em relação aos organismos alvo, podem ser herbicidas, inseticidas, fungicidas, acaricidas, etc. (LEITE, 2013). Já quanto ao modo de ação nos organismos, podem ser divididos em sistêmicos e não-sistêmicos (ou de contato). Os sistêmicos são aqueles que, quando aplicados nas plantas, circulam através da seiva por todos os tecidos vegetais, de forma a se distribuir uniformemente e ampliar o seu tempo de ação. Os não-sistêmicos são aqueles que agem externamente no vegetal, tendo necessariamente que entrar em contato com o alvo biológico. E mesmo estes são também, em boa parte, absorvidos pela planta, penetrando em seu interior através de suas porosidades (dos SANTOS, 2012).

3.1.1 Pesticidas organofosforados

Os organofosforados (Figura 1) são substâncias químicas formadas por ésteres do ácido fosfórico ou por seus derivados e são, em sua maioria, muito tóxicos. Essa classe química de inseticidas apresenta elevada lipossolubilidade, sendo absorvido pelo organismo humano: pela pele, especialmente pelas membranas mucosas, e pela via respiratória (PACHECO, 2010).

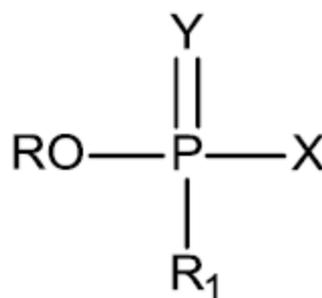


Figura 1. Estrutura química geral dos organofosforados.

O átomo de fósforo da molécula do OF é polarizável. Os radicais R e R₁ são, usualmente, os grupos arilas ou alquilas que são ligados diretamente ao átomo de fósforo, formando fosfinatos, ou através de um átomo de oxigênio ou de enxofre, formando fosfatos e fosforotioatos (ANVISA, 2012).

O modo de ação dos pesticidas organofosforados é pela inibição da enzima acetilcolinesterase nos sistemas nervosos de vertebrados e de invertebrados. O principal sítio de ação dos inseticidas organofosforados é o sistema nervoso na junção neuromuscular, interagindo com a cetilcolinesterase, cuja função é catalisar a hidrólise da acetilcolina (Ach) em ácido acético e colina. Interrompendo a transmissão dos impulsos nervosos nas sinapses dos neurônios colinérgicos do sistema nervoso central e periférico (da SILVA, 2011).

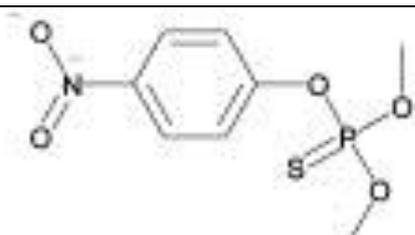
Em virtude do efeito inibidor das acetilcolinesterases, os pesticidas organofosforados podem ocasionar, em mamíferos, diversos efeitos, tais como lacrimejamento, salivação, sudorese, diarreia, tremores por intoxicação aguda e distúrbios cardiorespiratórios. Estes últimos são decorrentes de broncoconstrição, aumento das secreções brônquicas e bradicardia, bem como de depressão do sistema

nervoso central, sendo as principais causas de morbidez e mortalidade por tais produtos (da SILVA, 2010).

3.1.1.1 Inseticida Paration metílico

O paration metílico (o,o-dimetil o-4-nitrofenil fosforotioato) é um inseticida organofosforado que foi amplamente utilizado na agricultura para o controle de pragas, sendo classificado como extremamente tóxico (Tabela 1), seu uso e comercialização foi proibido no Brasil no ano 2013, devido á sua elevada toxicidade e ecotoxicidade, porém existem estudos mostrando que seus resíduos ainda persistem por meses nos ambientes áquaticos (RACKE *et al.*, 1996). Além disso, nos campos agrícolas maranhenses, ainda se observa seu uso por trabalhadores rurais. O mau uso desses pesticidas resulta na contaminação dos campos, plantações, o ambiente aquático e aéreo. O PM é relativamente insolúvel em água, e facilmente solúvel na maior parte dos solventes orgânico (RAGHU *et al*, 2012, ANVISA, 2013).

Tabela 1. As fórmulas molecular e estrutural do Paration Metílico

Pesticidas organofosforados Seleccionado	Fórmula Molecular	Estrutura química
Paration Metilico	$C_8H_{10}O_5NPS$	

Fonte: Elaborada pela autora.

Segundo a FAO, a rotulagem do paration metílico deve conter, no mínimo, as seguintes indicações de risco: extremamente tóxico; perigoso para o ambiente; se aquecido pode causar explosão; inflamável; tóxico em contato com a pele; muito tóxico se inalado ou ingerido; perigo de dano grave à

saúde pela exposição prolongada; muito tóxico aos organismos aquáticos; pode causar efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático e tóxico para abelhas (FAO, 2005).

Na tabela 2 encontram-se as culturas nas quais sua utilização é permitida no Brasil, assim como sua forma de aplicação, limite máximo residual (LMR) e intervalo de segurança, período mínimo que deve decorrer entre a última aplicação de um produto fitofarmacêutico e a colheita.

Tabela 2. Informações básicas para agrícolas do inseticida paration metílico

Culturas	Modalidade de aplicação	LMR (mg/Kg)	Intervalo de confiança
Algodão	Foliar	0,3	15 dias
Alho	Foliar	0,1	15 dias
Arroz	Foliar	0,2	*
Batata	Foliar	0,1	15 dias
Cebola	Foliar	0,1	15 dias
Feijão	Foliar	0,05	15 dias
Milho	Foliar	0,1	15 dias
Soja	Foliar	0,1	15 dias
Trigo	Foliar	0,1	15 dias

FONTE: ANVISA, 2012.

*Intervalo de segurança não determinado por tratar-se de arroz proveniente de importação.

LMR: limite máximo de resíduo

O paration metílico possui as seguintes propriedades físico-químicas: peso molecular de 263,23 g/mol; pressão de vapor de 0,5 mmHg a 20°C; ponto de ebulição de 143°C; ponto de fusão de 35-38°C;

coeficiente de partição (Log octanol-água) de 1,81 a 3,43 (média relatada) e solubilidade em água de 55-60 mg/L a 25°C (WHO, 2004; ANVISA, 2012).

O paration metílico é um inseticida e acaricida não-sistêmico bastante tóxico para vertebrados e invertebrados. Quando em contato com os indivíduos, podem provocar sinais de estimulação colinérgica, como sudorese, tontura, vômitos, diarreia, convulsões, dores abdominais, aceleração dos batimentos cardíacos, paralização e até mesmo a morte (SHARBIDRE, METKARI e PATODE, 2011). Estas manifestações clínicas são causadas pela inibição da enzima AChE, que resulta no acúmulo da acetilcolina nas terminações nervosas (SILVA et al., 2004; COSTA, 2006; KELLAR, 2006; UZUNHISARCIKLI e KALENDER, 2011).

A principal via de exposição ao paration metílico em humanos é a inalatória, porém o contato dérmico e a ingestão acidental ou intencional representam vias de exposição frequentes e também significativas (INSTITORIS et al, 2004; EDWARDS e TCHOUNWOU, 2005). Por serem de constituição lipoprotéica, as membranas biológicas são facilmente transpostas pelo paration metílico, devido à sua lipossolubilidade (MA et al, 2003). Estudos em humanos demonstram que o sistema nervoso é o principal alvo da toxicidade aguda do paration metílico independentemente da via de exposição (INSTITORIS et al, 2004).

O paration metílico, além de possuir elevada toxicidade, dá origem a um metabólito que aumenta e prolonga seus efeitos tóxicos, o metil paraoxon. Este metabólito inibe a enzima paraoxonase, responsável pela desintoxicação do paration metílico. Além disso, o composto é também um potente inibidor da enzima AChE (ANVISA, 2012).

3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Processos oxidativos avançados (POA) têm sido considerados métodos eficientes para acelerar a oxidação não seletiva e, portanto, a destruição de uma vasta gama de substâncias orgânicas resistentes às tecnologias convencionais de tratamento (GARCIA, 2013).

Esses processos são caracterizados por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila. Esses radicais tem potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V (tabela 3) (BORGES, 2011), São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros, Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (TEXEIRA e JARDIM, 2004).

Tabela 3. Potencial redox de alguns oxidantes

Espécies	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte : BORGES, 2011

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes com ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) ou por adição ultravioleta (UV) ou visível (Vis) combinada com um reagente catalisador (BORGES, 2011).

Os POA podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos (Tabela 4), nos quais os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta.

Tabela 4. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

HOMOGÊNEOS		HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
$H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (foto-Fenton)	O_3/H_2O_2	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
H_2O_2/UV	O_3/OH^-	Catalisador/ H_2O_2/UV	
$O_3/H_2O_2/UV$	H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)		
O_3/UV			

Fonte: BORGES, 2011

Os POA apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- ✓ Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- ✓ Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- ✓ Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- ✓ Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- ✓ Geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final;

- ✓ Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- ✓ Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- ✓ Possibilitam tratamento *in situ*.

Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas. Entre as diversas publicações referentes à fotocatalise, uma série de revisões recentes abordam a aplicação do processo à descontaminação ambiental. Uma breve descrição do princípio do processo bem como de sua aplicação à descontaminação ambiental são apresentados a seguir.

3.2.1 Sistema heterogêneo

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semi-condutores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química; as reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (TEXEIRA e JARDIM, 2004).

Semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre essas duas regiões existe a zona de “band-gap”. A energia de “band-gap” é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promove-lo de uma banda de menor para outra de maior energia (BRITO e SILVA, 2012).

Quanto à condutividade elétrica, esses catalisadores são classificados em (figura 2):

- ✓ **Condutores**- onde os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BV e a BC;

- ✓ **Semicondutores**- onde existe uma descontinuidade de energia entre as bandas, porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica;
- ✓ **Não condutores**- onde existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica (TEXEIRA e JARDIM, 2004).

Na fotocatalise heterogênea uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A região entre as duas bandas é denominada “band gap” (Figura 3). Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, criam-se sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de espécies contaminantes e efluentes industriais (BRITO e SILVA, 2012).

NÍVEIS ENERGÉTICOS DOS MATERIAIS

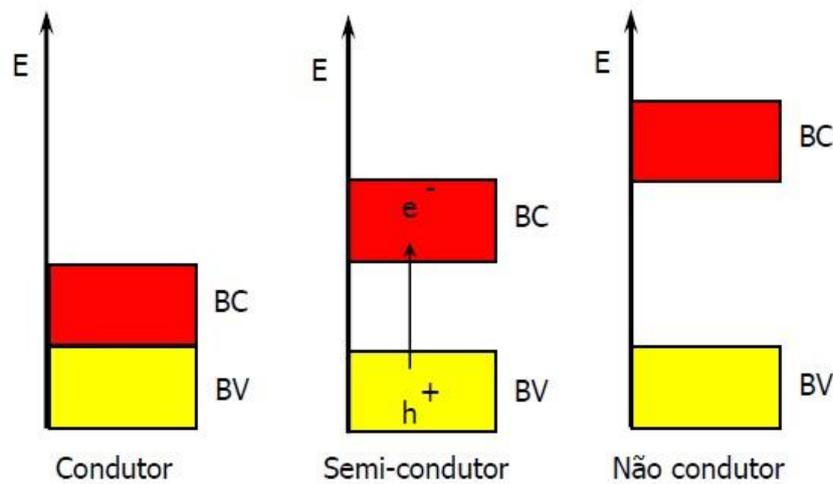


Figura 2. Níveis energéticos dos materiais.

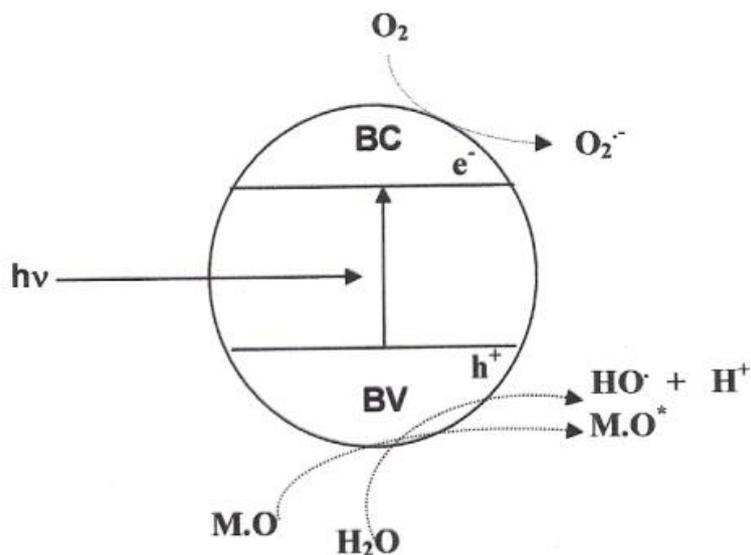


Figura 3. Princípios eletrônicos de um processo fotocatalítico. BV: Banda de Valência ; BC: Banda de condução; e⁻, h⁺: par elétron-lacuna; hv: Radiação externa (UV); MO: Matéria orgânica; MO*: Matéria orgânica oxidada.

Fonte: BRITO e SILVA, 2012.

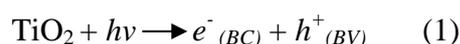
3.2.2 Fotocatálise heterogênea com dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise devido a várias propriedades interessantes tais como: possibilidade de ativação por luz solar, é estável fotocataliticamente; apresenta insolubilidade em água; estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo, possibilidade de reutilização, e ausência de toxicidade (GROBONI E NOGUEIRA, 2008). Por estas razões o TiO₂ tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos apresentando uma ampla variedade de aplicações em áreas de pesquisa aplicadas e tecnológicas, tais como: semicondutores, catálise, fotocatalise, fotoeletroquímica, sensores e células solares. Grande parte das propriedades anteriormente mencionadas provém da estrutura cristalina, de bandas e defeitos de material (BRITO e SILVA, 2012).

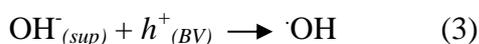
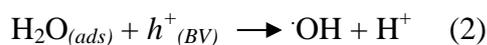
Dentre as estruturas do TiO_2 a forma anatase é a que apresenta a fotoatividade, porém há estudos comprovando que a estrutura rutilica pode apresentar uma pequena fotoatividade (RODRIGUES, 2007). Muitos estudos têm sido desenvolvidos com uma porcentagem de 75% anatase e 25% rutilo apresentando maior fotoatividade (GROBONI E NOGUEIRA, 2008).

A principal razão para a elevada atividade catalítica do TiO_2 deve-se a sua capacidade para gerar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais são fortes oxidantes que atacam as moléculas até degradá-las. Ainda que existam diferentes rotas para gerar radicais hidroxilas, um dos mais importantes é por meio da geração do par elétron-lacuna criado durante a excitação eletromagnética do semicondutor. Os radicais hidroxila podem ser produzidos através da interação de moléculas de água com a lacuna da banda de valência (BRITO e SILVA, 2012).

De acordo com MOCTEZUMA *et al*, 2007, quando o TiO_2 é irradiado com fótons de energia maior do que a energia de “band-gap” na presença de água, contendo oxigênio dissolvido e compostos orgânicos, ocorre a fotodegradação dos compostos orgânicos. O primeiro passo na fotodegradação é a geração de elétrons e vacâncias dentro da partícula de TiO_2 a partir da fotoativação do semicondutor como pode ser visto na equação (x).

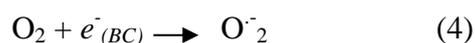


Esse par pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície da partícula do TiO_2 , onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com adsorção de espécies como H_2O e OH^- segundo as reações representadas pelas equações: (2) reações entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida e (3) reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH^- na superfície da partícula de TiO_2 .

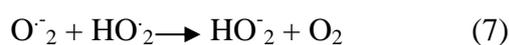
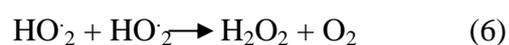


O oxigênio tem um importante papel nas reações medidas por semicondutores (TiO_2), aprisionando o elétron da banda de condução como o íon radical superóxido (O_2^-), evitando o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeando uma série de reações, que levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio, reações que são mostradas abaixo, nas equações de (4) à (10).

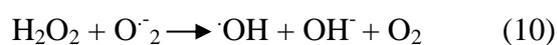
Formação do íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório do Núcleo de Análises de Resíduos de Pesticidas (NARP) do Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

4.1 Limpeza do Material Utilizado

A vidraria foi previamente lavada com solução de detergente Extran® alcalino a 5% (v/v), e depois enxaguados, sequencialmente, com água potável, água destilada e acetona. No caso de material volumétrico, a secagem foi feita ao ar; para os demais materiais, procedeu-se à secagem em estufa a cerca de 70°- 80° C.

4.2 Reagentes e demais materiais

O padrão cromatográfico do pesticida teve pureza mínima de 97% (Sigma-Aldrich). Os solventes metanol (MeOH), acetonitrila (ACN) e acetona (ACT) foram de grau cromatográfico, e a água deionizada, obtida pelos sistemas Milli-Q e Direct-Q, da Millipore. Foram preparadas soluções estoque e de trabalho do pesticida paration metílico (Sigma-Aldrich) em MeOH. Soluções de trabalho foram preparadas por diluição desta solução no mesmo solvente, até a concentração de 10 mg L⁻¹. Tais soluções foram utilizadas na construção das curvas analíticas e na determinação das figuras de mérito do método cromatográfico.

4.3 Instrumentação

Na etapa de otimização do método cromatográfico e determinação das concentrações após aplicação dos POAS, foi utilizado um cromatógrafo a líquido da Varian equipado com bomba binária de alta pressão (Varian Polaris ProStar 210/210), injetor manual com *loop* de 20 μL , detector espectrofotométrico por arranjo de diodos DAD e software Galaxie para aquisição e processamento dos dados. Na avaliação dos POAs, também foram utilizados um espectrofotometro UV-VIS Orion AquaMate 800 e um potenciostato/galvanostato (Micro-AUTOLAB Tipo III, Methrom), para as medidas eletroanalíticas empregando os biossensores amperométricos.

4.4 Procedimentos de Fotorreação e Fotodegradação

Os processos de fotocatalise heterogênea foram conduzidos, empregando-se um reator cilíndrico, fabricado em vidro e com capacidade de 10 mL, como suporte para a imobilização do TiO_2 . Utilizou-se, como fonte de radiação UV nos experimentos de fotodegradação, uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 125 W (HPL-N Philips), desprovida de bulbo externo. Foram testadas soluções de paration metilico em diversas concentrações, a fim de otimizar a concentração de partida para o ensaio de degradação. Foram testados dois POAs nas concentrações mínima e máxima do pesticida.

4.4.1 Imobilização de dióxido de titânio (P25) em vidro

O TiO_2 utilizado nos estudos, nos quais se empregou o fotocalisador imobilizado, foi adquirido da empresa Sigma- Aldrich. Este material é comercialmente conhecido como TiO_2 P25, e possui as

seguintes características: área superficial de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, tamanho médio de partícula de 30 nm, composição cristalina de 80% anatase e 20% rutilo.

Imobilizou-se o fotocatalizador TiO_2 P25 em suporte de vidro com formato cilíndrico, de forma que se ajustasse ao reator utilizado para os processos de fotodegradação.

Primeiramente, a superfície do suporte foi limpa com detergente neutro (Extran) e etanol. O suporte foi transferido para estufa a 150°C durante 12 h, e posteriormente resfriado em dessecador. Antes de realizar a imobilização do fotocatalisador TiO_2 P25, passou-se hexano no cilindro a fim de retirar qualquer resíduo de gordura da superfície. A pasta contendo TiO_2 P25 foi preparada conforme procedimento descrito a seguir: em um béquer de 50 mL adicionou-se 7 gL^{-1} de álcool polivinílico (PVA), sob vigorosa agitação e aquecimento a 80°C , até completa dissolução do polímero. Em seguida, adicionou-se 20 gL^{-1} de TiO_2 P25 a solução e deixou-se essa mistura sob aquecimento e agitação por aproximadamente 1 h. Obteve-se uma pasta homogênea, espessa e viscosa. Passou-se então a pasta na superfície interna do suporte, com auxílio de um bastão de vidro. Deixou-se secar a temperatura ambiente durante 12 h. Posteriormente, realizou-se a calcinação à temperatura de 450°C em mufla por 1h. Finalmente deixou-se o suporte contendo o fotocatalisador resfriar naturalmente até temperatura ambiente. Este procedimento de imobilização do TiO_2 P25 ao suporte e posterior calcinação foi repetido 4 vezes, com o objetivo de aderir o máximo de catalisador na parede do cilindro (SILVA, 2007).

4.4.2 Processos Oxidativos Avançados testados:

1) Combinação TiO_2/UV : foi adicionado um volume de 5 mL da solução do pesticida no reator (Figura 4). Posteriormente, a solução foi exposta à irradiação UV por meio da lâmpada de vapor de mercúrio. O processo de oxidação foi realizado em capela totalmente fechada, com o auxílio de um agitador automático, por um período de 60 min, período no qual foram sendo realizadas análises das soluções em intervalos de 15 em 15 min, de forma a calcular a degradação do composto.

2) Combinação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: foi adicionado 1 mL da solução de H_2O_2 (5 mmol/L) a 5 mL da solução contendo o pesticida. Em seguida, a mistura foi exposta a irradiação UV por meio da lâmpada de vapor de mercúrio por 60 min, sendo que a cada 15 min foi realizada a análise da solução para a verificação da degradação.

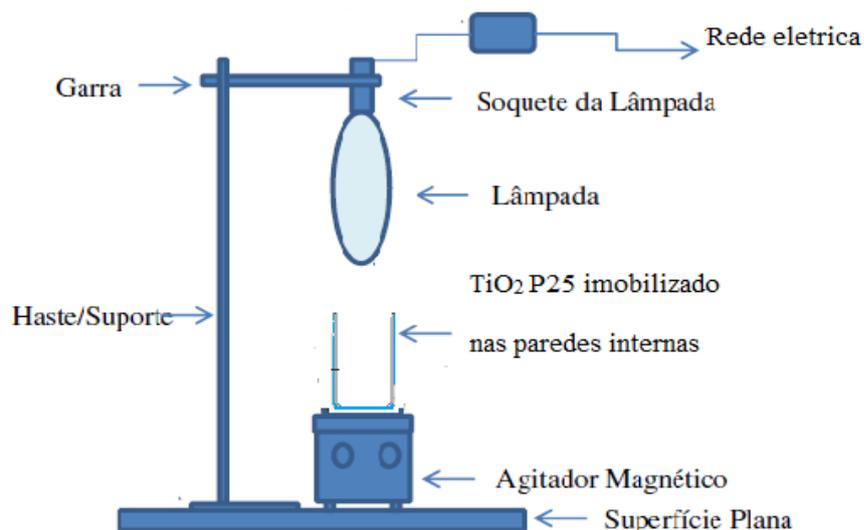


Figura 4. Esquema da montagem do POA catalisado por TiO_2 P25 immobilizado/UV.

4.5 Análises preliminares do experimento de fotodegradação

Um dos produtos finais de degradação do inseticida paration metílico é o íon fosfato (PO_4^{3-}). A geração de fosfato representa, estequiometricamente, a completa degradação do paration metílico, com um mol de fosfato gerado para cada mol de paration metílico. Assim, a quantidade de paration metílico degradado é determinado, indiretamente, utilizando-se a concentração de fosfato (WEI, 2009). A determinação de PO_4^{3-} foi realizada pelo método colorimétrico do azul de molibdênio (CHEN, 2004). A eficiência de fotodegradação para cada amostra foi calculada a partir da seguinte expressão:

$$\eta = \frac{c_f}{c_0} \times 100\%$$

onde η é a eficiência de fotodegradação do paration metílico c_f é a quantidade de fosfato em solução depois de sofrer iluminação, e c_0 é a quantidade total do organofosforado em solução, antes de ser submetida a solução á iluminação. Para as análises preliminares, utilizou-se um espectrofotômetro, com comprimento de onda fixo em 850 nm, inicialmente empregando-se uma solução do pesticida a 10 mg L⁻¹ e monitorando-se a formação do PO₄³⁻ com o tempo de fotodegradação.

4.6 Monitoramento da Degradação por Biossensores

Os biossensores amperométricos representam uma ferramenta promissora para suplementar as técnicas existentes, sua principal aplicação tem sido na detecção de pesticidas organofosforados, mediante inibição enzimática (LEITE, 2013; NUNES, 1999; NUNES *et. al*,2001), diante disso, foi utilizado um biossensor amperométrico acetilcolinesterase (AChE) para monitorar a degradação fotocatalítica do pesticida estudado. Na avaliação utilizando biossensores amperométricos, foram empregados sensores serigrafados contendo três eletrodos: de referencia (Ag/AgCl), auxiliar (grafite) e de trabalho (de grafite, contendo o mediador TCNQ e a enzima imobilizada) (Figura 5). Os procedimentos para a preparação e utilização de biossensores baseados em AChE têm sido descritos em detalhes por Nunes *et al*, 2013. A Inibição Relativa (IR) foi calculada pela equação: IR (%) = [1 - (I/I₀)] x 100, em que: IR = inibição relativa, dada em porcentagem; I₀ = intensidade da corrente antes da inibição enzimática; I = intensidade da corrente após a inibição enzimática. Os ensaios de inibição foram realizados antes e depois da exposição do pesticida à radiação UV a fim de calcular a porcentagem de degradação, o que parece ser proporcional à diminuição da inibição.

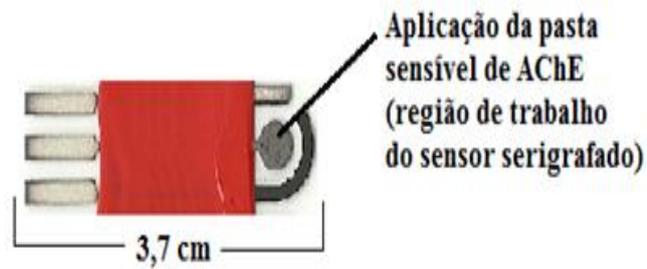


Figura 5. Sensor tipo serigrafado, constituído de três canais.

Para o monitoramento da porcentagem de degradação, preparou-se soluções do pesticida PM em concentrações $20 \mu\text{g L}^{-1}$, $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e $50 \mu\text{g L}^{-1}$, em seguida aplicou-se o POA 1 (TiO_2 /UV), por um período de 60 min, período no qual foram sendo realizadas análises das soluções em intervalos de 15 em 15 min, de forma a calcular a degradação do composto, através da inibição enzimática.

Tabela 5. Condições utilizadas para o ensaio de inibição

concentração de substrato	2,5 mM,
potencial de trabalho	60 mV,
Corrente	200 nA.
Tempo	30s

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização das condições cromatográficas

5.1.1 Seleção da fase móvel

A escolha da fase móvel é muito importante na separação dos analitos devido á interação que ocorre entre ambos. A fase móvel precisa ser selecionada de modo a proporcionar uma resolução adequada dos analitos, em menores tempos de retenção, mantendo, entretanto, a solubilidade dos analitos no decorrer da separação cromatográfica e, principalmente, sem interferir na detecção do analito no decorrer da separação cromatográfica (PINHEIRO, 2011). A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura utilizam como fase móvel uma mistura acetonitrila e água. O cromatograma apresentado na Figura 6, mostra a separação do pesticida PM obtida usando a fase móvel ACN:H₂O na proporção (45:55) (v:v). Nesta proporção, a separação foi excelente, mas o tempo total da corrida cromatográfica foi elevado, e o tempo de retenção (t_R) do pesticida de aproximadamente 18 min, o que resulta no uso de maior volume de solvente e maior tempo com o equipamento ligado.

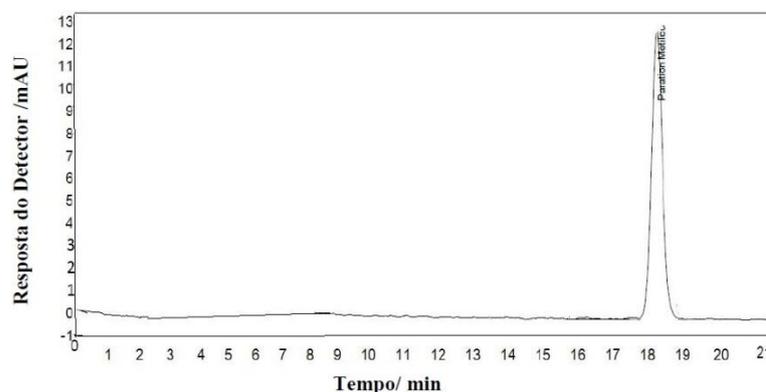


Figura 6. Cromatograma da solução-padrão do pesticida, na concentração 10 mg L⁻¹ para o composto (ACN:H₂O 45:55 (v:v), modo isocrático, fluxo de 1 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, $\lambda = 274$ nm, temp. = 27 °C).

Posteriormente, alterou-se a composição da fase móvel ACN:H₂O para a proporção 50:50 (v:v). Nesta condição, o pico cromatográfico apresentou-se bem resolvido, para o composto analisado, com tempo de retenção (t_R) de aproximadamente 13 min (Figura 7).

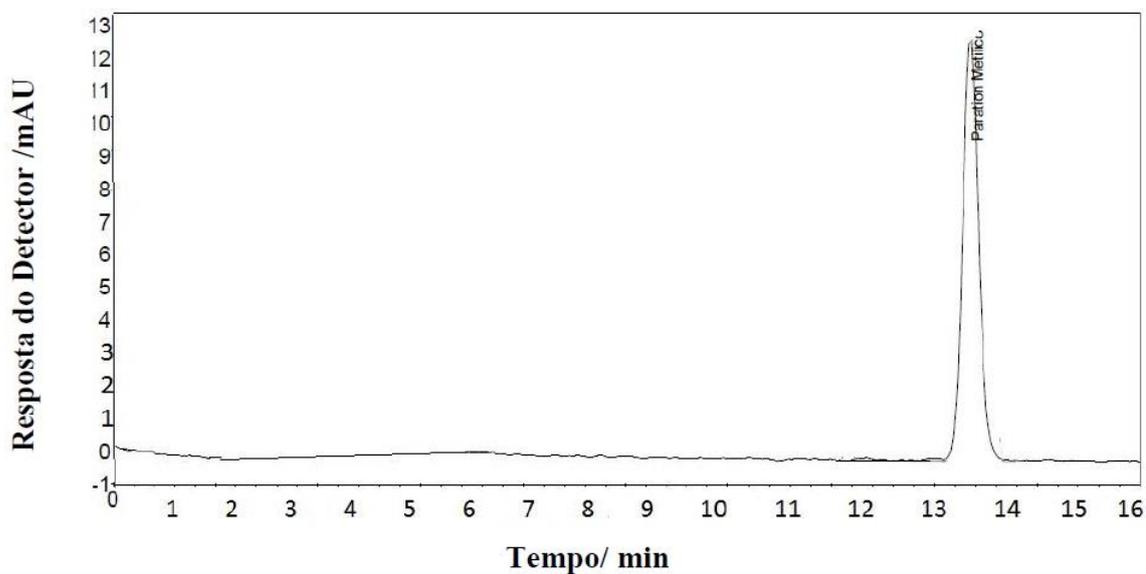


Figura 7. Cromatograma da solução-padrão do pesticida, na concentração 10 mg L⁻¹ para o composto (ACN:H₂O 50:50 (v:v), modo isocrático, fluxo de 1 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 μ L, λ = 274 nm, temp. = 27 °C).

O composto foi eluído em um menor intervalo de tempo quando finalmente alterou-se a proporção da fase móvel ACN:H₂O para 60:40 (v:v) (Figura 8). Apesar de se utilizar maior quantidade do solvente orgânico, o que encarece o processo, o tempo da corrida diminuiu para cerca de 10 min, com t_R de aproximadamente 8 min. Além disso, o pico apresenta-se mais simétrico, possibilitando uma adequada quantificação por integração.

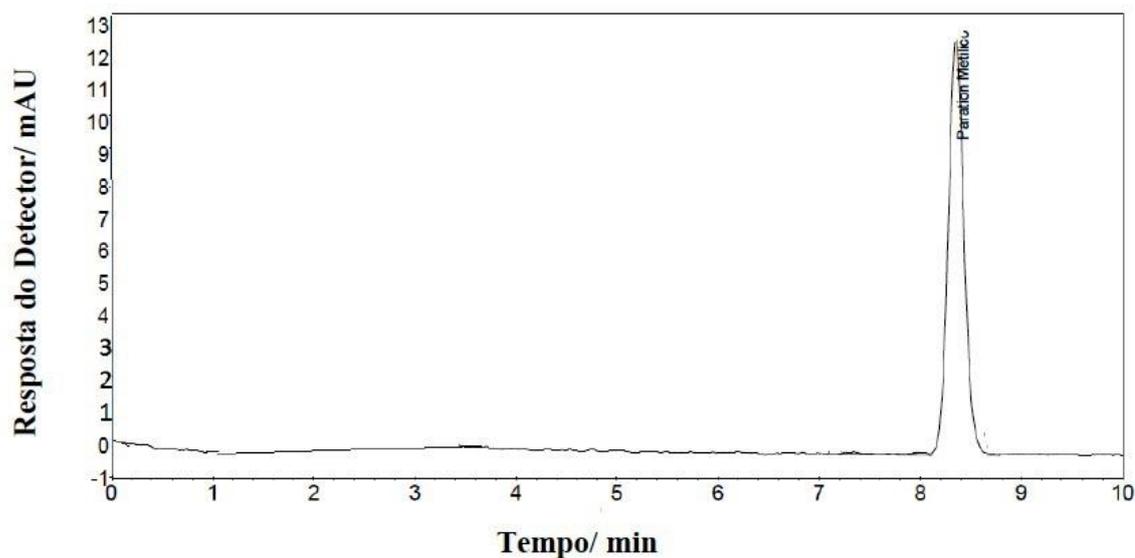


Figura 8. Cromatograma da solução-padrão do pesticida, na concentração 10 mg L⁻¹ para o composto (ACN:H₂O 60:40 (v:v), modo isocrático, fluxo de 1 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL, λ = 274 nm, temp. = 27 °C).

As condições cromatográficas otimizadas neste trabalho, para análise do Paration Metílico por Cromatografia á liquido/DAD estão simplificadas na Tabela 6.

Tabela 6. Condições cromatográficas estabelecidas para o estudo

Coluna	C ₁₈ , Supelco (150mm x 3,9mm x 5,0µm)
Fase móvel	ACN/H ₂ O, na proporção 60/40 (v/v)
Vazão	1mL. min ⁻¹
Comprimento de onda (λ)	274 nm
Tempo de retenção (t _r)	8,3 minutos
Tempo de análise	10 minutos

5.1.2 Linearidade, curva analítica, Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) do equipamento

A Figura 9 apresenta a curva analítica construída para o composto, a partir da qual foram extraídas as informações apresentadas na Tabela 7.

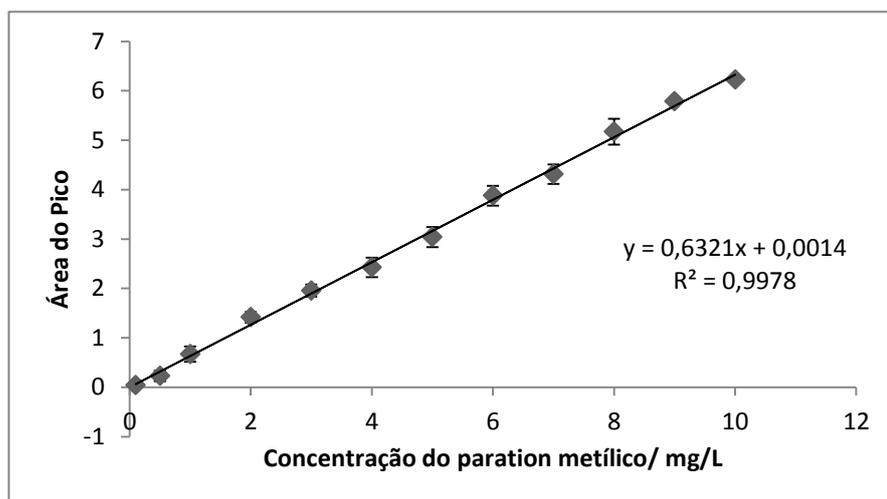


Figura 9. Curva analítica para o pesticida paration metílico. Condições cromatográficas: fase móvel ACN:H₂O (60:40)(v:v) modo isocrático; fluxo de 1 mL min⁻¹; volume de injeção de 20 µL; λ = 274 nm; temp. = 27 °C, n=3.

Tabela 7. Curva analítica, coeficientes de regressão e limites de detecção e de quantificação instrumentais para o pesticida paration metílico

Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)	Curva analítica	r ²	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
0,1 – 10	y = 0,6321x + 0,0014	0,9978	0,05	0,17

O método apresentou-se linear na faixa de 0,1 a 10 mg L⁻¹, resultando em r² maiores que 0,99, o que indica que, nesta faixa, o método cromatográfico mostrou-se adequado para a determinação do analito de interesse. Embora para análise de resíduos este método analítico apresente LD relativamente alto, torna-se adequado para fins de avaliação do POA. Contudo se um procedimento de pré-concentração for empregado, este LD poderá ser diminuído cerca de 200 a 1000 vezes, tornando o método adequado mesmo para fins analíticos.

5.2 Efeito do Tempo de aplicação para o POA 1 (TiO₂/UV)

Foi investigada a relação entre a eficiência de fotodegradação do paration metílico e o tempo de aplicação da radiação UV, em presença de TiO₂. Foram testadas diferentes concentrações do pesticida e diferentes tempos de aplicação do POA 1, e o resultado é mostrado na Figura 10.

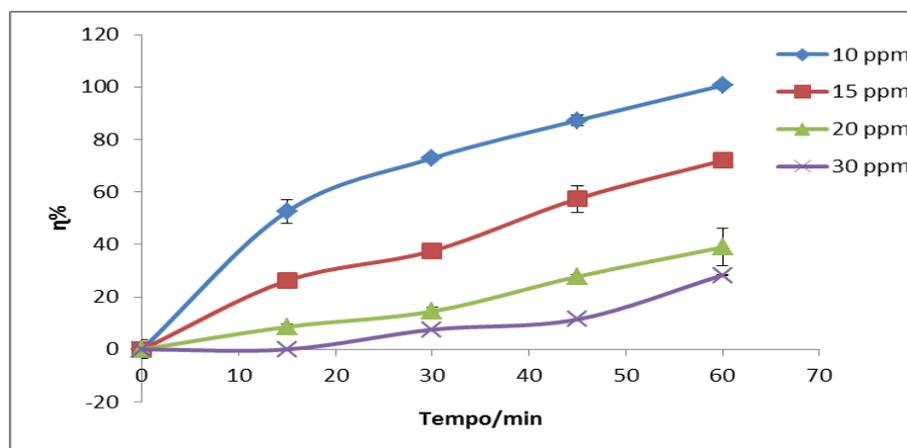


Figura 10. Efeito do tempo de aplicação do POA 1 (TiO₂/UV) em relação à eficiência de fotodegradação do pesticida paration metílico, n=3.

Da Figura 10, pode-se observar que a eficiência de fotodegradação do paration metílico (PM) aumenta com o aumento do tempo de iluminação. Para a concentração de 10 ppm, cerca de 90,0% do pesticida foi degradado nos primeiros 45 min de exposição. Para a concentração de 30 ppm, o máximo de foi de 28,3% no tempo de 60 min. Foram encontrados resultados semelhantes na degradação do metamidofos em meio aquoso catalisado por TiO_2/UV . A eficiência de fotodegradação do metamidofos aumentou de 19,6% para 87,7%, quando o tempo de iluminação foi de 10-110 min (WEI, 2009). Um estudo desenvolvido por TAK-SOO KIM *et al*, 2006 possibilitou a completa degradação do pesticida PM após 60 min de reação fotocatalítica. ZHANG, 2007 constatou que 92,4% de dimetoato foi degradado no sistema TiO_2/UV após 180 minutos de tratamento.

Acredita-se que a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos ocorre na superfície do TiO_2 , onde é necessária a presença de O_2 e H_2O para a degradação fotocatalítica. Sob iluminação UV, pares elétron-lacuna são criados na superfície do TiO_2 . O Oxigênio adsorvido sobre a superfície do TiO_2 impede a recombinação de pares elétron-lacuna por eletros de armadilhagem; radicais superóxido (O_2^-), são assim formado. Radicais $\cdot\text{OH}$ são formados a partir de furos podendo reagir tanto com H_2O quanto com o OH^- adsorvido na superfície TiO_2 (WEI, 2009).

O $\cdot\text{OH}$ e O_2^{2-} são amplamente aceitos como agentes oxidantes primários em fotocatalise heterogênea. O poder oxidante dos radicais $\cdot\text{OH}$ é suficientemente forte para oxidar completamente o paration metílico adsorvidos sobre a superfície de TiO_2 , restando íon fosfato PO_4^{3-} , além de H_2O e outros minerais ácidos.

5.3 Efeito da Concentração Inicial do pesticida para o POA 1 (TiO_2/UV)

O efeito da concentração inicial do PM na degradação fotocatalítica foi estudado através da variação da concentração inicial. Da Figura 11, pode-se observar que a eficiência de fotodegradação do

PM diminui de 72,9% para 6,4%, no tempo fixo de 30 min, quando o aumento da concentração inicial vai de 10 mg.L⁻¹ a 50 mg.L⁻¹.

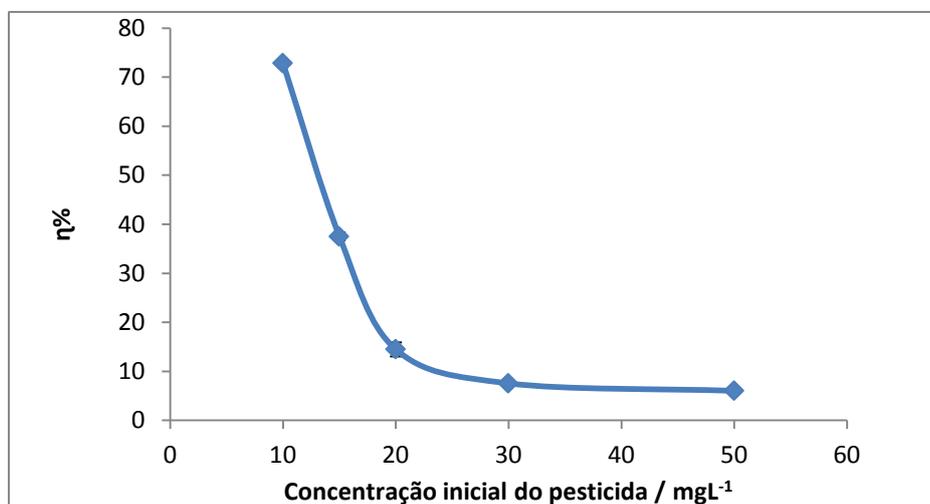


Figura 11. Efeito da concentração inicial do pesticida paration metilico na eficiência de fotodegradação, tempo de exposição: 30 min, n=3.

Resultados semelhantes foram encontrados, para o estudo de degradação do metamidofos⁶, a eficiência de fotodegradação do metamidofos diminui de 58,7% para 37,7%, com o aumento da concentração inicial de $5,9 \times 10^{-5}$ a $1,9 \times 10^{-4}$ mol / L.

LATHASREE *et al.*, 2004 estudaram o efeito da concentração inicial (40-100 mgL⁻¹) na degradação fotocatalitica de fenol utilizando ZnO como catalisador. As taxas iniciais de fotodegradação foram elevadas no intervalo de concentração mais baixa, mas que diminui com o aumento da concentração. Foi indicado que, em várias investigações, com o aumento da concentração de poluente alvo, mais e mais moléculas do composto são adsorvidos na superfície do fotocatalisador. Portanto, a espécie reativa ($\cdot\text{OH}$ e O_2^-), necessária para a degradação do poluente também aumenta. Assim, os radicais OH disponíveis são inadequados para a degradação do poluente em concentrações mais elevadas (AHMED *et al*, 2011). Relatou-se que a recombinação de elétrons e lacunas foto gerados na superfície de

TiO₂ pode acontecer dentro de 10⁻⁹ s , o que implica que os contaminantes não podem ser degradados a menos que estes sejam adsorvidos na superfície do TiO₂. Assim, o processo de adsorção na superfície do TiO₂ é de primordial importância no controle da degradação do PM. A uma quantidade fixa de TiO₂ imobilizado na parede do reator, e conseqüentemente constante sítios totais disponíveis para absorção, a eficiência de degradação tende a diminuir com o aumento da concentração do PM. Além disso, um aumento na concentração da substancia a ser degradada pode levar à geração de produtos intermédios, que pode adsorver na superfície do catalisador. Difusão lenta dos intermediários gerados a partir da superfície do catalisador pode resultar na desativação dos sítios ativos sobre o fotocatalisador resultando em uma redução na taxa de degradação (AHMED *et al*, 2011). Resultados semelhantes foram relatados para a degradação de outros compostos orgânicos como fenol (PARDESHI, 2008), thiram (KANECO, 2009), o lindano (SENTHILNATHAN, 2010), dimetoato (CHEN *et al*, 2007a), diazinon (DANESHVAR *et al*, 2006) e erioglaucine (DANESHVAR *et al*, 2007), bentazon (. POURATA *et al*, 2009) e 2-clorofenol (BARAKAT *et al*, 2005).

5.4 Efeito da Presença do H₂O₂ (POA 2)

A adição de H₂O₂ a suspensão de TiO₂ é um procedimento bem conhecido e em muitos casos leva a um aumento na taxa de degradação fotocatalítica. A Figura 12 ilustra o efeito da presença de H₂O₂ (5 mmol / L) na degradação do pesticida PM (10 mg L⁻¹).

Para o POA 1 o máximo de eficiência foi de 97,7% no tempo de 60 min, enquanto que o POA 2 no tempo de 60 min, apresentou eficiência de 100%. Para o teste de significância, um dos mais usados para comparação entre dois métodos diferentes é o teste “F”, utilizou-se “F” tabelado (F_{tab}) igual a 19,0 e graus de liberdade igual a 2. Sendo assim, os valores obtidos para o F_{cal} foram menores que o F_{tab}, ou seja, não há uma diferença significativa entre os dois métodos (SILVA, 2013) (Tabela 8). O POA 1 mostrou-

se mais adequado, embora os dois processos apresentaram desempenho semelhantes, a combinação TiO_2/UV torna-se o método prático e mais barato para o estudo.

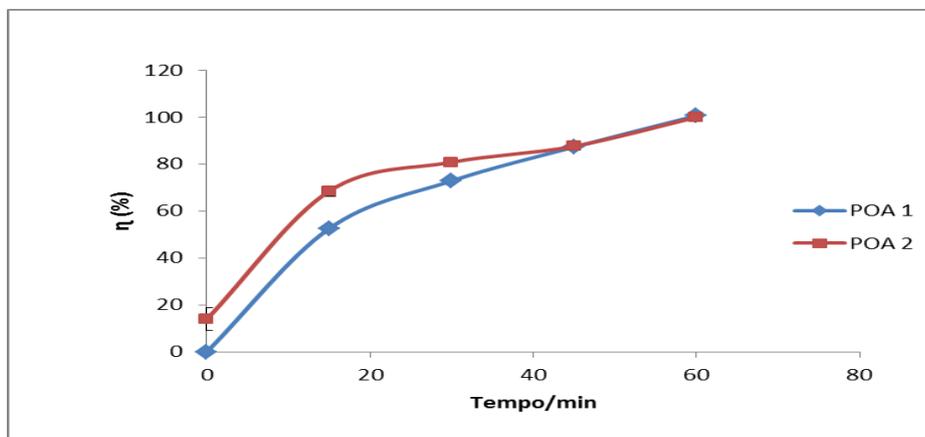


Figura 12. Aumento da eficiência de degradação do pesticida paration metílico com tempo de exposição, em relação aos procedimentos testados (POA 1 e POA 2) com concentração inicial de 10 mg L^{-1} , $n=3$.

Tabela 8. Teste de significância para os POAs estudados

Tempo (min)		0	15	30	45	60
*POA1	* δ^2	0	21,60853	0,276033	3,961733	0,003333
*POA2	* δ^2	22,8213	4,8547	0,418633	2,0433	0,0033
	* F_{cal}	-	4,45	1,51	1,94	1

* δ^2 = variância, * F_{cal} = F calculado, *POA1 = TiO_2/UV , *POA2 = $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

$F_{\text{tab}} = 19,0$; grau de liberdade = 2.

Em estudos semelhantes, foram relatados que com a adição de uma pequena quantidade de H_2O_2 (até $0,8 \text{ mmol / L}$), a eficiência de fotodegradação do metamidofos aumenta rapidamente a partir de 37,3% a 71,5% (WEI, 2009). O aumento da eficiência da degradação do PM com a adição de H_2O_2 fica evidente e dá-se por muitos mecanismos. A fotólise direta de H_2O_2 por luz ultravioleta pode gerar radicais

OH[•]; este é, provavelmente, o mecanismo dominante de melhoria na taxa neste processo. Outro mecanismo que pode contribuir em parte para o melhoramento da taxa de degradação, é o fato de que H₂O₂ é um aceitador de elétrons melhor do que o oxigênio, o que reduz as chances da recombinação par elétron-lacuna (AHMED, 2011).

5.5 Monitoramento do Processo de Fotodegradação por HPLC/UV

Após a aplicação do POA 2, monitorou-se o efeito do tempo de exposição sobre a eficiência de fotodegradação, mediante metodologia analítica empregando HPLC. Os resultados obtidos encontram-se na figura 13.

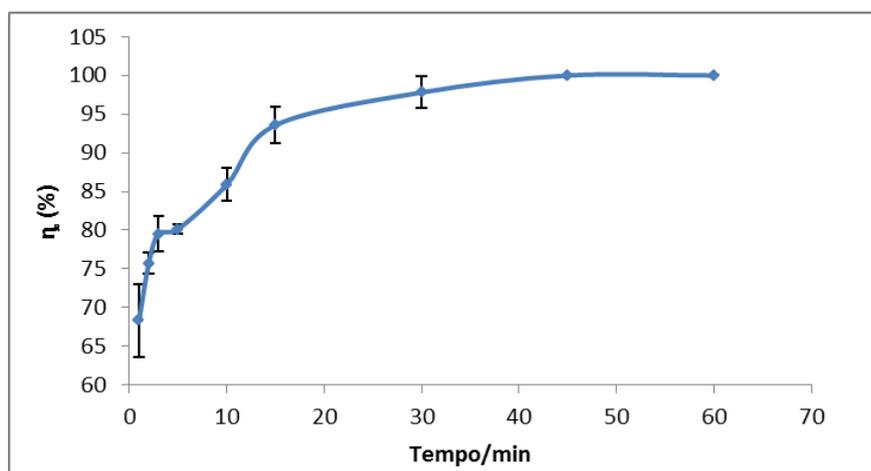


Figura 13. Efeito do tempo de exposição na eficiência de fotodegradação utilizado o POA 2 (concentração do PM de 5 mg/L , n=3).

Pode-se observar que houve um aumento na eficiência de degradação logo no primeiro minuto de exposição, observa-se também que no tempo de 30 min de exposição praticamente todo o pesticida foi degradado, confirmando assim a eficiência do POA 2. Os cromatogramas obtidos a partir das análises feitas (Figura 14), evidenciaram a ocorrência de degradação do PM, a qual é verificada pela diminuição da intensidade do pico no tempo de retenção em torno de 8,3 min. Em um método desenvolvido para estudar a degradação fotocatalítica do PM em solução aquosa (50 ppm) com TiO₂ (0,2 g/100mL de

solução) e luz UV. As mudanças da composição da mistura da reação foram monitorizadas por HPLC. Os resultados experimentais do HPLC mostram que o PM é rapidamente oxidado em outros compostos orgânicos (MOCTEZUMA *et al*, 2007).

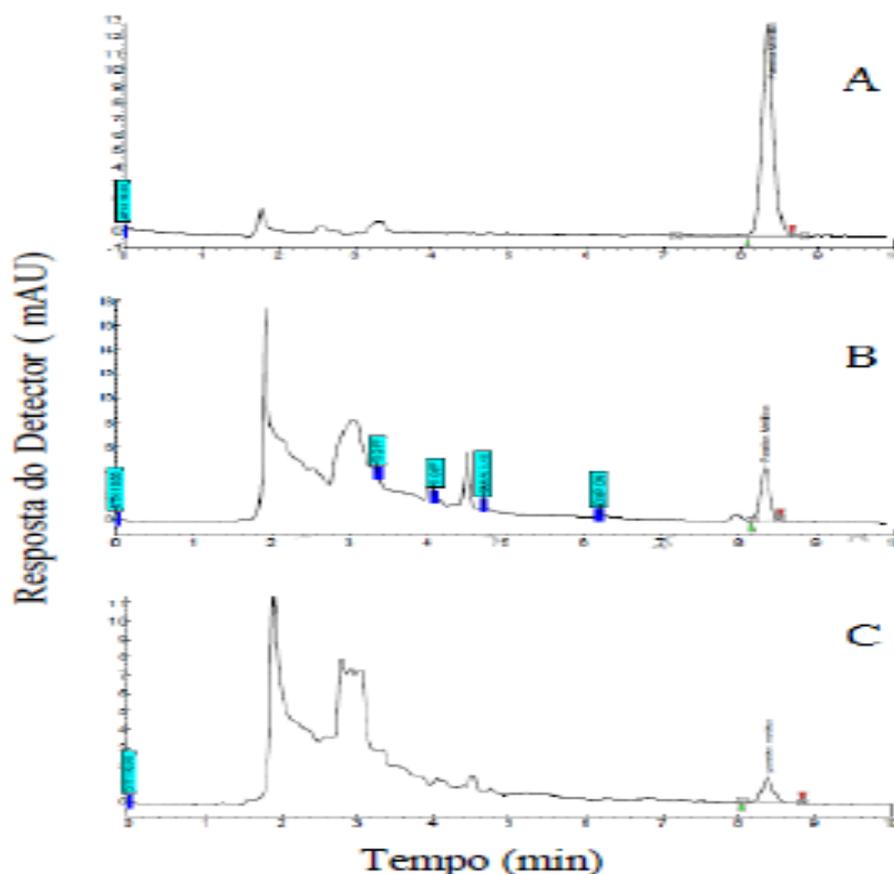


Figura 14. Cromatograma do PM antes da exposição ao processo: TiO₂/H₂O₂/UV (A) , após 2 min de exposição (B) e após 5 min de exposição (C).

KIM e colaboradores estudaram a formação de subprodutos iônicos formados a partir da degradação do paration metílico, observou-se que ,o nitrogênio proveniente do paration metílico foi totalmente recuperado na forma de NO₃⁻, NO₂⁻ e NH₄⁺, 80% de enxofre como SO₄²⁻ e menos de 5% do fósforo como PO₄³⁻. O que justifica a presença de picos no decorrer da degradação fotocatalítica, em que pode ser fragmentos de íons inorgânicos (Figura 14). MOCTEZUMA *et al*, 2007 com o intuito de estudar os intermediários dos produtos de reação do paration metílico, obteve também resultados semelhantes aos

de KIM e colaboradores (2006), foi observado que o MP é oxidado em metil paraoxon (MPO). Na mesma mistura de reação, outros compostos intermediários, tais como 4-nitrofenol (NP) e hidroquinona (HQ) foram produzidos e consumidos. Pequenas quantidades de ácidos alifáticos (AA) também foram detectados na mistura reacional. Estes ácidos são provavelmente produzidos por degradação subsequente de espécies aromáticas. Por conseguinte, ele concluiu que o MP é oxidado em metil paraoxon, com MPO sendo oxidado posteriormente a 4-nitrofenol com NP passando eventualmente ainda a oxidação. Confirma-se, deste modo, que existe uma oxidação rápida de metilo paration para metilo paraoxon com SO_4^{2-} sendo também formado.

5.6 Monitoramento da Degradação Mediante o Uso do Biossensor

Foi investigada a relação entre a eficiência de fotodegradação do PM e o tempo de aplicação da radiação UV, em presença de TiO_2 , o resultado é mostrado na Figura 15.

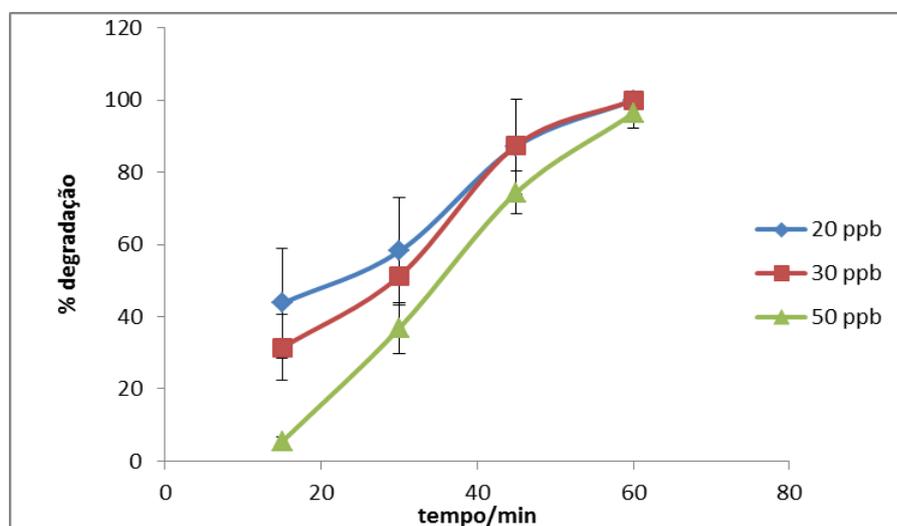


Figura 15. Monitoramento da degradação do pesticida empregando um biossensor sensível á organofosforados (concentração do PM de 20 μgL^{-1} , 30 μgL^{-1} e 50 μgL^{-1} , n=3).

Da Figura 15, pode-se observar o aumento da degradação do pesticida PM com o aumento do tempo de iluminação, em todos os níveis de concentrações. Para a concentração de 20 μgL^{-1} e de 30 μgL^{-1}

quase 87,0% do pesticida foi degradado logo nos 45 min de exposição. E para a concentração de $50 \mu\text{gL}^{-1}$ o máximo de eficiência foi de aproximadamente 96,0% no tempo de 60 min. Diante dos resultados, os biossensores jurge como uma alternativa para complementar as técnicas utilizadas no estudo, colaborando com os resultados cromatograficos e espectrofotometro, pois a fotodegradação gera fosfato, CO_2 e H_2O , onde pode ser observado com a diminuição da inibição enzimatica.

Ainda não foram encontrados trabalhos relacionados com o monitoramento da degradação de pesticidas, empregando um biossensor sensível a organofosforados. Contudo este trabalho vem como alternativa para monitoramento ambiental *in situ*. Nas últimas décadas, biossensores baseados na enzima acetilcolinesterase (AChE) têm emergido como uma técnica promissora para investigações de toxicidade, monitoramento ambiental, controle de qualidade de alimentos e investigações militares (MENDONÇA, 2012). Os biossensores representam, portanto, uma alternativa viável a ser utilizada durante estudos envolvendo monitoramento de degradação, pois são relativamente sensíveis e seletivos, apresentam rápida resposta, baixo custo, além de serem de fácil manuseio e portáteis (SANTOS et al., 2014).

6 CONCLUSÃO

O estudo inicial envolvendo otimização de metodologia analítica possibilitou a identificação cromatográfica do pesticida paration metílico com acuracidade e relativa rapidez. O método cromatográfico pode ser empregado na análise de amostras ambientais, porém no caso de concentrações do pesticida em níveis traço se recomenda a realização de uma etapa prévia de pré-concentração.

A otimização dos parâmetros de degradação é crucial a partir da perspectiva de uma eficiente aplicação do processo de oxidação fotocatalítica para garantir uma operação sustentável. Após otimização das condições do processo oxidativo avançado proposto, o composto foi facilmente degradado mediante fotocatalise heterogênea assistida por TiO_2 imobilizado sob irradiação UV. A eficiência de fotodegradação do MP aumentou com o aumento do tempo de iluminação, porém se verificou uma diminuição da eficiência de fotodegradação com o aumento da concentração inicial do inseticida, o que nos leva a crer que o processo aqui proposto pode ser empregado com sucesso na descontaminação de áreas fortemente contaminadas, tanto em ambientes aquáticos como terrestres.

Através de um levantamento estatístico, observou-se que não houve diferença significativa na comparação entre o POA proposto e outro procedimento similar, amplamente utilizado por outros grupos de investigação. No entanto, o POA proposto, baseado na ação oxidativa do óxido de titânio sobre o pesticida, em presença de radiação ultravioleta, porém com o TiO_2 previamente encapsulado no álcool polivinílico, mostrou-se mais barato e a degradação total do composto foi atingida em um tempo mais curto.

É importante salientar a elevada praticabilidade do monitoramento de degradação mediante emprego do biossensor amperométrico, que foi bem mais rápido, de baixo custo e com faixa de trabalho que vai desde resíduos até elevadas concentrações. Obviamente o biossensor utilizado nesse trabalho pode ser considerado uma ferramenta promissora para complementar as técnicas já existentes para determinação de pesticidas organofosforados, por tratar-se de uma metodologia que alia a seletividade das reações bioquímicas, com a não necessidade de pré-tratamento da amostra.

Finalmente, a aplicação futura do procedimento POA aqui proposto, na descontaminação de áreas e até mesmo na destruição de compostos organofosforados no âmbito de laboratórios, exige uma investigação mais aprofundada e testes em maior escala. Contudo, os resultados iniciais mostram-se bastante animadores, e podem ser ampliados na destruição de outros compostos de polaridade similar.

REFERÊNCIAS

AHMED, S., RASUL, M.G., HASHIB, M.A.; *Journal of Environmental Management*, **2011**. 92, 311-330.

ANVISA. Agência nacional de vigilância sanitária. Consulta Pública nº8 de 19 de janeiro de 2012. Reavaliação toxicológica do ingrediente ativo da paration metílica, 2012. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia>. Acessado em: 23 jan. 2013.

BARAKAT, M.A., SCHAEFFER, H., HAYES, G., ISMAT-SHAH, S.; *Applied Catalysis B: Environmental*, **2005**. 57, 23- 30.

BORGES, T.de A., *dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2011.

BRITO, N.N., SILVA, V.B.M; Processo Oxidativo avançado e sua aplicação ambiental, Revista eletrônica de Engenharia Civil, nº 3, vol. 1, pg 36-47, 2012

CAMPOS, M. M. C. **Estudo da remoção e toxicidade dos pesticidas atrazina e oxifluorfem pela cianobactéria *Microcystis novacekii* em condições de cultivo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

CHEN, J., WANG, D., ZHU, M., GAO, C.; *Desalination*, **2007a**. 207, 87-94.

CHEN, S.F., CAO, G.Y.; *Photogr. Sci. Photochem*, **2004**. 20, 435–440.

COSTA, F., R.; Preparação e caracterização de filmes de β -PbO₂ suportados em tecido de carbono do tipo sarja para uso como anodos permeáveis a fluidos em reatores do tipo filtro-prensa, (dissertação mestrado), Universidade Federal dos Vales do

COSTA, L. G. Current issues in organophosphate toxicology. *Clinica Chimica Acta*, v. 366, p. 1-13, 2006.

Da SILVA, D. F., *dissertação de mestrado*, Universidade federal do Maranhão, Brasil, 2010

DA SILVA, M. P., *dissertação de mestrado*, Instituto de Química- Unicamp, Brasil, 2011

DANESHVAR, N., ABER, S., DORRAJI, M.S.S., KHATAEE, A.R., RASOULIFARD, M.H.; *Separation and Purification Technology*, **2007**. 58, 91 e 98.

DANESHVAR, N., SALARI, D., NIAEI, A., KHATAEE, A.R.; *Journal of Environmental Science and Health Part B* 41, **2006**. 1273e1290.

DOS SANTOS, E. S., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2012.

DOS SANTOS, T. L. L., MARQUES, P. R. B. O., NUNES, G. S. Construção, caracterização e otimização de bios-sensor amperométrico baseado em eletrodos de mi-nicavidade com pasta de carbono. **Caderno de pesquisa**, v. 21, n. especial, jul. 2014.

MOCTEZUMAA, E., LEYVA, E., PALESTINO, G., LASA, H., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 186 (2007) 71–84.

EDWARDS, F. L.; TCHOUNWOU, P. B.. Environmental toxicology and health effects associated with methyl parathion exposure – a scientific review. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 2, p. 430-441, 2005.

G. Montes D'Oca e Silvana I. Wolke, *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 8, 1343-1348, 2011

GARCIA, J.P.V.; (dissertação de mestrado), Estudo da degradação do pesticida amicarbazona em meio aquoso por processo de oxidação avançada baseado em ozônio. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 3013.

GOES, K. P.; *Tese de Doutorado*, São Paulo, Brasil, 2009.

GROMBONI, C.F., NOGUEIRA, A. R. A.; *Avaliação de processos oxidativos avançados para o tratamento de águas residuais de banhos carrapaticidas*. Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos. 2008.

INSTITORIS, L. PAPP, A.; SIROKIO.; BANERJEEB, B.D. Comparative investigation of behavioral, neurotoxicological, and immunotoxicological indices in detection of subacute combined exposure with methyl parathion and propoxur in rats. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 57, p. 270-277, 2004.

Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, Diamantina, 2011.

Kaneco, S., Itoh, K., Katsumata, H., Suzuki, T., Ohta, K.; *Chemical Engineering Journal*, 2009.148, 50-56.

KELLAR, K. J. Overcoming inhibitions. **PNAS**, v. 103, n. 36, p. 13263-13264, 2006. Disponível em: <www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0606052103>. Acessado em: 18 de junho de 2014.

KIM, T., KIM, J., CHOI, njJ., Stenstrom, M.K., Zoh, K.; *Chemosphere*, 2006. 62, 926-933.

LATHASREE, S., RAO, A.N., SIVA, S., SADASIVAM, V.nal , RENGARAJ, K.C; *Journal of Molecular catalysis A: Chemical*, 2004. 223, 101-105.

MENDONÇA, C. D.; VERBINNEN, R. T.; MARQUES, P. R. B. O.; NUNES, G. S. Construção de biossensores amperométricos à base da enzima acetilcolinesterase contendo macroalga de ambiente estuarino para a detecção do agente anticolinesterase paration metílico. **Caderno de Pesquisa**, v. 19, p. 128-137, 2012.

MENEZES FILHO, A. M.; SANTOS, F.N.; PEREIRA, P.A.P. Development, validation and application of a methodology based on solid-phase micro extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPME/CG-MS) for the determination of pesticides residues in mangoes. **Talanta**, v.81, p. 346-354, 2010.

MENEZES FILHO, A. M.; SANTOS, F.N.; PEREIRA, P.A.P. Development, validation and application of method based on DI-SPME and CG-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. **Microchemical Journal**, v.96, p.139-145, 2010

NUNES, G. S. et al. Evaluation of highly sensitive amperometric biosensor with low cholinesterases charge immobilized on a chemically modified carbon paste electrode for trace determination of carbamates in fruit, vegetable and water samples. **Anal. Chim. Acta**, v. 399, n. 1-2, p. 37-49, 1999.

NUNES, G.S.; MONTESINOS, T.; MARQUES, P.B.O.; FOURNIER, D.; MARTY, J. L. Acetylcholine enzyme sensor for determining methamidophos insecticide: evaluation of some genetically modified acetylcholinesterases from *Drosophila melanogaster* **Anal. Chim. Acta**, v. 434, n. 1, p. 1-8, Apr.2001.

PACHECO, L. C. M.; (*Tese de doutorado*), **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de resíduos de pesticidas em amostras de alimentos e de água naturais**. Universidade federal do ceará, Foetaleza, 2010.

PINHEIRO, H. de A.; OTIMIZAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO E DEGRADAÇÃO DE HORMÔNIOS ESTRÓGENOS EM ESGOTOS POR MEIO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs) (monografia de final de curso) universidade federal do maranhão, são luis, 2011.

RACKE, K.D., STEELE, K.P., YODER, R.N., DICK, W.A., AVIDOV, E. (1996) Factors affecting the hydrolytic degradation of chlorpyrifos in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 44: 1582-1592.

RAGHU, P.; REDDY, T. M.; SWAMY, B. E. K.; CHANDRASHEKAR, B. N.; REDDAIAH, K.; SREEDHAR, M. Development of AChE biosensor for the determination of methyl parathion and monocrotophos in water and fruit samples: A cyclic voltammetric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 665, p. 76-82, 2012.

SHARBIDRE, A. A.; METKARI, V.; PATODE, P. Effect of methyl parathion and chlorpyrifos on certain biomarkers in various tissues of guppy fish, *Poecilia reticulata*. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v.101, p.132–141, 2011.

SILVA, D.; CORTEZ, C. M.; CUNHA-BASTOS, J.; LOURO, S. R. W. Methyl parathion interaction with human and bovine serum albumin. **Toxicology Letters**, v. 147, p. 53–61, 2004.

SILVA, J. C.J.; Estatística. Universidade Federalde Juiz de Fora (UFRJ), Juiz de Fora, 2013

SILVA, L. P.; (dissertação mestrado),Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea. Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2007

TANAKA, K., HISANAGA, T. Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide. **Sol. Energy**, v.52, n.5, p. 447-450, 2004.

TEXEIRA, C., P., A., B.; JARDIM, W., F.; Processos Oxidativos Avançados (POA)- Conceitos gerais (caderno Temático, vol.3) campinas ,2004.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME/FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (UNEP/FAO). **Inclusion of chemicals in Annex III** of the Rotterdam Convention: review of notifications of final regulatory actions to ban or severely restrict a chemical: methyl parathion. FAO /RC/CRC.1/19/Add.4. Item 7(f) of 93 the provisional agenda. Geneva, 11–18 Fe 2005. Disponível em: <<http://www.pic.int/incs/crc1/s19add4/English/CRC%20119Add4%20methyl%0parathion%20EC.pdf>> . Acessado em: 18 dezembro de 2012.

UZUNHISARCIKLI, M.; KALENDER, Y. Protective effects of vitamins C and E against hepatotoxicity induced by methyl parathion in rats. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, p. 2112–2118, 2011.

WEI, L., SHIFU, C. , WEI, Z., SUJUAN, Z. (2009). *Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase*. Journal of Hazardous Materials 164, 154-160.

WHO. **Methyl Parathion in Drinking-water** Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2004. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/methylparathion.pdf. Acessado em : dez de 2012.

ZHANG, L., YAH, F., SU, M., HAN, G., KANG, P.; *Russian Journal of inorganic Chemistry* 54, 2007.8, 1210-1216.