

Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE FLOCULAÇÃO COMBINADO AO PROCESSO
FOTO-FENTON PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE PROVENIENTE DA
LAVAGEM DE UM REATOR UTILIZADO NA PRODUÇÃO DO INSETICIDA**

FIPRONIL

Pós-graduando: Batuira Martins da Costa Filho

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Uberlândia

Setembro de 2014

BATUIRA MARTINS DA COSTA FILHO

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE FLOCULAÇÃO COMBINADO AO PROCESSO
FOTO-FENTON PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE PROVENIENTE DA
LAVAGEM DE UM REATOR UTILIZADO NA PRODUÇÃO DO INSETICIDA
FIPRONIL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

UBERLÂNDIA

2014



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 205/PPQUI.**

DATA: 5/9/2014

DISCENTE: Batuira Martins da Costa Filho

MATRÍCULA: 11222QMI001

TÍTULO DO TRABALHO: Aplicação de processo físico-químico combinado ao processo foto-Fenton para o tratamento de efluente da lavagem do reator utilizado na produção do inseticida fipronil.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Aplicação de tecnologias avançadas para degradação de poluentes orgânicos persistentes em chorume gerado no aterro sanitário de Uberlândia – MG: avaliação como tratamento único ou combinado com processo biológico.

Às quatorze horas do dia cinco de setembro do ano dois mil e quatorze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Carla Sirtori, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Antonio Otavio de Toledo Patrocínio e Alam Gustavo Trovó, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora,

o título do trabalho será

alterado para: Aplicação do processo de floculação combinado ao processo foto-Fenton para o tratamento do efluente proveniente da lavagem de um reator utilizado na produção do inseticida fipronil
Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Carla Sirtori

Profª Dra. Carla Sirtori

UFRGS

Antonio Otavio de T. Patrocínio

Prof. Dr. Antonio Otavio de T. Patrocínio

IQUFU

Alam Gustavo Trovó

Orientador(a): Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó – IQUFU

BATUIRA MARTINS DA COSTA FILHO

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE FLOCULAÇÃO COMBINADO AO PROCESSO
FOTO-FENTON PARA O TRATAMENTO DO EFLUENTE PROVENINTE DA
LAVAGEM DE UM REATOR UTILIZADO NA PRODUÇÃO DO INSETICIDA
FIPRONIL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica e Ambiental.

Uberlândia, 05 de setembro de 2014.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó
(Orientador – UFU)

Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio
(Examinador - UFU)

Profa. Dra. Carla Sitori
(Examinador - UFRGS)

AGRADECIMENTOS

À Deus, pois sem ele nada disso seria possível e por iluminar sempre meus caminhos.

A minha família: meu pai, Batuira Martins da Costa, minha mãe Eliane Maria de Barros, meus irmãos Vitor Barros Martins da Costa e Joaquim Barros Martins da Costa, pela eterna amizade, apoio, respeito e compreensão.

A minha namorada Carolina Ferreira, por toda motivação e ternura oferecidas a mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, por me conduzir de maneira sábia e produtiva durante todos os trabalhos até agora realizados, e por todo o conhecimento cordialmente oferecido a mim.

Ao Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado, por nos ceder, gentilmente, toda a estrutura necessária para o desenvolvimento dessa pesquisa em seu laboratório (LAFOT), e ao Paulo Souza Muller Júnior, pelo enorme auxílio técnico prestado.

Aos colegas Vinícius e Oswaldo pelo auxílio no início deste trabalho, à colega Valdislaine pela grande ajuda prestada e aos colegas Jader e Bianca também pela ajuda e amizade oferecidas.

Aos professores Antonio Otávio e Carla Sirtori, por terem aceito o convite e dedicarem parte de seu tempo na colaboração e avaliação deste trabalho, bem como aos professores Leonardo S. Andrade, Eduardo F. Franca e Nívia Maria M. Coelho por aceitarem ser membros suplentes desta banca, bem como o professor Rodrigo Muñoz, que juntamente com o professor Antônio Otávio, muito contribuiu com este trabalho na etapa de qualificação.

A coordenadora do programa de Pós-graduação em Química, Profa. Dra. Nívia Maria Melo Coelho, e à secretaria deste programa Mayta Mamede, por todo o auxílio prestado.

A todos os professores, funcionários e colegas do IQ que de alguma forma colaboraram para a elaboração desse trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida, e a FAPEMIG e CNPq pelo suporte financeiro.

A todos os docentes e funcionários do Instituto de Química que muito contribuíram para minha formação acadêmica.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização desta pesquisa, meus mais sinceros agradecimentos!

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o tratamento do efluente da produção do inseticida fipronil por um processo composto por duas etapas: inicialmente uma etapa convencional, a qual é constituída por tratamento de floculação, para remoção dos sólidos em suspensão. Para tanto foram avaliadas as concentrações de 40, 80, 160, 240 e 320 mg L⁻¹ do agente floculante (FeCl₃) obtendo-se maior eficiência de remoção de sólidos suspensos e fipronil, quando a concentração de 160 mg L⁻¹ de FeCl₃ foi utilizada. Em um segundo momento, foi avaliada a fotodegradação da matéria orgânica remanescente pelo processo foto-Fenton, utilizando irradiação UV artificial. A eficiência do processo de fotodegradação foi monitorada pelo decaimento da concentração de fipronil, determinada por cromatografia líquida de alta eficiência, remoção da carga orgânica dada pelo decaimento da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), demanda química de oxigênio (DQO), e, consumo de H₂O₂. Além disso, foram feitos testes de toxicidade aguda utilizando microcrustáceos de *Artemia salina*. Foram avaliadas as concentrações de H₂O₂ (2241, 2689, 3362, 4482 e 6723 mg L⁻¹), em função da velocidade e eficiência da remoção da carga orgânica. A eficiência da remoção da carga orgânica aumentou seguindo o aumento da concentração de H₂O₂, sendo que a melhor eficiência foi alcançada com a concentração de 6723 mg L⁻¹. Além disso, também foi avaliada a concentração de Fe²⁺ (15, 45 e 60 mg L⁻¹). Dentre as concentrações testadas, a concentração de 60 mg L⁻¹ foi a que promoveu melhores resultados de remoção de DQO e COD. A influência da carga orgânica no processo de degradação foi avaliada com o efluente diluído em 20, 15 e 5% em volume, sob as melhores concentrações determinadas previamente, [Fe²⁺] = 60 mg L⁻¹ e [H₂O₂] = 6732 mg L⁻¹, obtendo-se melhor eficiência de degradação para o efluente com a maior carga orgânica. Sob condições otimizadas, também foi avaliada a evolução da toxicidade aguda para *A. salina*, durante a aplicação do processo foto-Fenton. Foi observado que a toxicidade aguda diminuiu de 100 para 13% após 60 min de reação. Com base nos resultados obtidos, pode ser observado que o acoplamento entre os processos de floculação e foto-Fenton pode ser uma boa alternativa para o tratamento deste tipo de efluente, uma vez que houve alta eficiência na remoção de sólidos suspensos, fipronil, matéria orgânica e toxicidade.

Palavras-chaves: Pesticidas. Processos avançados de oxidação. UV. Fotodegradação. Toxicidade. Descontaminação.

ABSTRACT

In this work, was evaluated the treatment of the effluent from a fipronil insecticide production plant by a process that consists of two parts: initially a conventional treatment step, by flocculation, was carried out in order to remove suspended solids. For that, were tested the concentrations of 40, 80, 160, 240 e 320 mg L⁻¹, of the flocculant (FeCl₃), obtaining the highest solid and fipronil removal efficiency when the 160 mg L⁻¹ concentration was used. Once this first treatment step was done, was evaluated the photodegradation by photo-Fenton process, using artificial UV irradiation. The process efficiency was monitored by fipronil concentration decay, determined by high performance liquid chromatography (HPLC), removal of organic load given by dissolved organic carbon (DOC), chemical oxygen demand (COD) decay and H₂O₂ consumption. In addition, acute toxicity tests were performed, using the microcrustacean *Artemia salina*. The H₂O₂ concentrations of 2241, 2689, 3362, 4482 e 6723 mg L⁻¹ were evaluated, according to the efficiency and kinetic of organic matter decay. With the increasing of H₂O₂ concentration, was observed an enhancement on degradation efficiency, therefore, the highest degradation efficiency was achieved when the highest H₂O₂ concentration was used. In a second moment was tested, the amount of Fe²⁺, among concentrations of 15, 45 e 60 mg L⁻¹, the concentration of 60 mg L⁻¹ presented the best DOC and COD removal results. The organic load effect on the degradation process was also evaluated, the effluent was diluted to 20, 15 and 5% in total volume, then experiments under the previously determined conditions, [Fe²⁺] = 60 mg L⁻¹ and [H₂O₂] = 6732 mg L⁻¹, was carried out. The best removal efficiency and kinetic results was obtained by the highest organic load tested. With the parameters optimized, the evolution of acute toxicity to *Artemia salina* was monitored during the photo-Fenton degradation. A decrease of toxicity from 100 to 13% at the first hour of reaction was observed. Based on these results, it can be stated that the coupling between the flocculation and photo-Fenton processes, can be considered as a good alternative for the treatment of this kind of effluent, once it gives high efficiency on suspended solid, fipronil, organic matter and toxicity removal.

Keywords: Pesticides. Advanced oxidation processes. UV. Photodegradation. Toxicity. Descontamination.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estimativa do aumento do reuso de água nos Estados Unidos, entre os anos de 2002 e 2015	16
Figura 2. Consumo de fertilizantes e agrotóxicos no Brasil, de 2002 a 2011	19
Figura 3. Fórmula estrutural do Fipronil ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS = 437,2 \text{ g mol}^{-1}$)	21
Figura 4. Fipronil e seus metabólitos primários obtidos por degradação incompleta por (A) redução, (B) fotólise, (C) hidrólise e (D) oxidação	22
Figura 5. Ocorrência das diferentes espécies dos complexos de Fe^{3+} em valores de pH variando entre 1,0 e 4,0	31
Figura 6. Efeito do pH do meio na remoção de matéria orgânica durante degradação de lixiviado de aterro sanitário pelo processo Fenton. Condições iniciais: $[H_2O_2] = 1650 \text{ mg L}^{-1}$, $[FeSO_4] = 1750 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	33
Figura 7. Fração de complexos de Fe^{3+} com cloreto para valores de pH entre 1,0 e 4,0.	36
Figura 8. Fluxograma de estratégia para tratamento de efluentes tóxicos e/ou recalcitrantes pela combinação de PAOs com processos biológicos	39
Figura 9. (A) Sistema completo do reator fotoquímico, (B) interior da câmara do reator.....	45
Figura 10. (A) Náuplio de <i>A. salina</i> , (B) <i>A. salina</i>	58
Figura 11. (A) Efluente bruto na ausência de floculante (B) efluente floculado utilizando concentrações de 40, 80, 160, 240 e 320 mg L^{-1} de $FeCl_3$, após 20 minutos de decantação.	61
Figura 12. Efeito da concentração inicial de H_2O_2 na velocidade de remoção de (A) COD e (B) DQO. Condições iniciais: $[Fe]$ inicial = 45 mg L^{-1} , COD_0 médio = $626 \pm 49 \text{ mg L}^{-1}$, DQO_0 média = $1941 \pm 72 \text{ mg L}^{-1}$, e $pH = 2,7 \pm 0,2$	65

Figura 13. Efeito da concentração inicial de H_2O_2 na eficiência de remoção de (A) COD e (B) DQO. Condições iniciais: $[\text{Fe}]$ inicial = 45 mg L^{-1} , COD_0 médio = $626 \pm 49 \text{ mg L}^{-1}$, DQO_0 média = $1941 \pm 72 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$ 66

Figura 14. Concentração de ferro total dissolvido durante os experimentos de fotodegradação. Condições iniciais: $[\text{Fe}]$ inicial = 45 mg L^{-1} , COD_0 médio = $626 \pm 49 \text{ mg L}^{-1}$, DQO_0 média = $1941 \pm 72 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$ 67

Figura 15. Efeito da concentração de Fe^{2+} na velocidade de remoção de: (A) COD, e, (B) DQO. Condições iniciais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, COD_0 médio = $637 \pm 57 \text{ mg L}^{-1}$, DQO_0 média = $1983 \pm 51 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$ 70

Figura 16. Efeito da concentração de Fe^{2+} na: (A) eficiência de remoção de COD, (B) na eficiência de remoção de DQO e (C) no consumo de H_2O_2 durante a reação. Condições iniciais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} : [\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, COD_0 médio = $637 \pm 57 \text{ mg L}^{-1}$, DQO_0 média = $1983 \pm 51 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$ 71

Figura 17. Concentração de ferro total dissolvido durante os experimentos de fotodegradação Condições iniciais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, COD_0 médio = $637 \pm 57 \text{ mg L}^{-1}$, DQO_0 média = $1983 \pm 51 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$ 72

Figura 18. Efeito da carga orgânica na velocidade de remoção de: (A) COD e (B) DQO. Condições iniciais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 20 %: $\text{COD}_0 = 584,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{DQO}_0 = 1931,6 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 15 %: $\text{COD}_0 = 472,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{DQO}_0 = 1475,7 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 5 %: $\text{COD}_0 = 136,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{DQO}_0 = 367,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$ e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$ 75

Figura 19. Concentração de ferro total dissolvido durante os experimentos de fotodegradação. Condições iniciais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 20 %: $\text{COD}_0 = 584,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{DQO}_0 = 1931,6 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 15 %: $\text{COD}_0 = 472,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{DQO}_0 = 1475,7 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 5 %: $\text{COD}_0 = 136,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{DQO}_0 = 367,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$ 77

Figura 20. Efeito da carga orgânica na eficiência de remoção de: (A) COD e (B) DQO. Condições iniciais: $[H_2O_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 20 %: $COD_0 = 584,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $DQO_0 = 1931,6 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 15 %: $COD_0 = 472,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $DQO_0 = 1475,7 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 5 %: $COD_0 = 136,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $DQO_0 = 367,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 2,7 \pm 0,2$ 78

Figura 21. Evolução da toxicidade aguda para *A. salina* para as soluções obtidas antes e durante aplicação do processo foto-Fenton sob condições otimizadas. Condições iniciais: $[H_2O_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20% e $pH = 2,7 \pm 0,2$ 80

Figura 22. Remoção de COD e fipronil pelo processo foto-Fenton sob condições otimizadas. Condições iniciais: $[H_2O_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20%, $COD_0 = 626,1 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fipronil]_0$ média = $1,3 \pm 0,13 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 2,7 \pm 0,2$ 80

Figura 23. Efeito do modo de adição controlada de H_2O_2 na velocidade de remoção de: (A) COD, (B) DQO. Condições iniciais: doses controladas $[H_2O_2] = 1120 \text{ mg L}^{-1}$, dose única $[H_2O_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20 %, COD_0 médio = $604,4 \pm 20,5 \text{ mg L}^{-1}$, DQO_0 média = $1911,6 \pm 28,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 2,7 \pm 0,2$ 82

Figura 24. Efeito do modo de adição controlada de H_2O_2 na eficiência de remoção de: (A) COD, (B) DQO. Condições iniciais: doses controladas $[H_2O_2] = 1120 \text{ mg L}^{-1}$, dose única $[H_2O_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20 %, COD_0 médio = $604,4 \pm 20,5 \text{ mg L}^{-1}$, DQO_0 média = $1911,6 \pm 28,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 2,7 \pm 0,2$ 83

Figura 25. Efeito do modo de adição de H_2O_2 na toxicidade aguda para *A. salina*, antes e durante aplicação do processo foto-Fenton. Condições iniciais: doses controladas $[H_2O_2] = 1120 \text{ mg L}^{-1}$, dose única $[H_2O_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20 % e $pH = 2,7 \pm 0,2$ 85

Figura 26. Número de oxidação médio do carbono, NOC, durante aplicação do processo foto-Fenton com adição de dose única e doses controladas de H_2O_2 . Condições iniciais: doses controladas $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1120 \text{ mg L}^{-1}$, dose única $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20 % e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$ 87

Figura 27. Efeito individual dos parâmetros na remoção de (A) COD e (B) DQO. Condições iniciais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20%, COD_0 média $= 668 \pm 55 \text{ mg L}^{-1}$, DQO_0 média $= 2085 \pm 77 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$ 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de pesticidas e seus respectivos organismos alvo.....	17
Tabela 2. Classificação toxicológica dos agrotóxicos	18
Tabela 3. Toxicidade do fipronil e seus metabólitos em organismos aquáticos.....	23
Tabela 4. Alguns métodos convencionais de tratamento de água	25
Tabela 5. Concentração de fipronil e teor de sólidos suspensos no efluente bruto e no sobrenadante do efluente floculado com diferentes concentrações de FeCl_3 , após 20 minutos de decantação.....	62
Tabela 6. Parâmetros físico-químicos do efluente bruto, centrifugado e após tratamento convencional	63
Tabela 7. Efeito individual dos parâmetros na remoção de fipronil. Condições iniciais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20 %, $[\text{Fipronil}]_0$ média $= 0,80 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A. salina – *Artemia salina*.

ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

COD_0 – Carbono Orgânico Dissolvido Inicial

LC_{50} – Concentração Letal para provocar morte de 50% da população em estudo

DQO – Demanda Química de Oxigênio

E° – Potencial Padrão de Redução

EC_{50} – Concentração Efetiva, necessária para provocar 50% da resposta biológica máxima

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - (*High Performance Liquid Chromatography*)

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia Estatística

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

MS – Ministério da Saúde

NOC – Número de oxidação médio do carbono orgânico

pH – Potencial Hidrogeniônico

PAO – Processo Avançado de Oxidação

R – Coeficiente de Correlação Linear

SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola

SS – Sólidos em suspensão

THMs – Trihalometanos

UNDESA – Departamento de Assuntos Econômicos e Sociais das Nações Unidas

UV – Ultravioleta

VIS – Visível

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1.	Problemática da poluição da água	15
1.2.	Pesticidas	16
1.3.	O uso de pesticidas como fonte de poluição	19
1.4.	Fipronil	20
1.5.	Sistemas convencionais de tratamento de efluentes	24
1.5.1.	<i>Processo de coagulação e floculação</i>	26
1.6.	Processos Avançados de Oxidação (PAO)	27
1.6.1.	<i>Processo Fenton e foto-Fenton</i>	29
1.7.	Processos combinados para tratamento de efluentes	37
1.8.	Degradação de fipronil e outros pesticidas	41
2.	OBJETIVOS	42
2.1.	Geral	42
2.2.	Específicos	42
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1.	Materiais utilizados	43
3.1.1.	<i>Reagentes</i>	43
3.1.2.	<i>Efluente de indústria de pesticidas</i>	44
3.1.3.	<i>Reator fotoquímico</i>	45
3.1.4.	<i>Equipamentos</i>	46
3.2.	Metodologia	46
3.2.1.	<i>Testes de floculação – Jar Test</i>	46
3.2.2.	<i>Caracterização do efluente</i>	47

3.2.3. <i>Experimentos de fotodegradação</i>	48
3.3. Análises químicas	50
3.3.1. <i>Peróxido de hidrogênio</i>	51
3.3.2. <i>Carbono orgânico dissolvido - COD</i>	52
3.3.3. <i>Demanda química de oxigênio - DQO</i>	53
3.3.4. <i>Fipronil – Cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC</i>	54
3.3.5. <i>Determinação de sólidos em suspensão</i>	55
3.3.6. <i>Determinação de cloretos</i>	56
3.3.7. <i>Determinação de ferro total dissolvido</i>	57
3.4. Bioensaios	58
3.4.1. <i>Ensaios de toxicidade</i>	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1. Testes de floculação – <i>Jar Test</i>	60
4.2. Caracterização do efluente	62
4.3. Avaliação da influência da concentração de H₂O₂	64
4.4. Avaliação da influência da concentração de Fe²⁺	68
4.5. Avaliação da influência da carga orgânica na mineralização	74
4.6. Avaliação da toxicidade durante o processo de mineralização	79
4.7. Avaliação do modo de adição de H₂O₂	81
4.8. Experimentos controle, avaliação da influência individual das variáveis	88
5. CONCLUSÕES	91
6. ETAPAS FUTURAS	92
REFERÊNCIAS	93

1. INTRODUÇÃO

1.1. Problemática da poluição da água

É indiscutível a importância da água na manutenção da vida na Terra, visto que é amplamente utilizada em atividades humanas como a agricultura, criação de animais, indústria, saneamento e abastecimento urbano. Associado a isto está o fato da demanda deste insumo aumentar em função do crescimento populacional, desenvolvimento tecnológico e econômico das nações. Como consequência têm-se a geração de resíduos, que em sua maioria são dispensados nos corpos d'água ou acabam chegando a eles de alguma forma (DÍAZ; O'GREEN; DAHLGREN, 2012; KANZARI et. al., 2014), o que contribui para o agravamento de problemas com a sua qualidade, e, consequente disponibilidade da água para a população.

Estudos recentes realizados pelo Departamento de Assuntos Econômicos e Sociais das Nações Unidas (*United Nations Department of Economic and Social Affairs* - UNDESA) indicam que até o ano de 2030, cerca de metade da população mundial enfrentará sérios problemas de disponibilidade de água. Contudo, vale lembrar que isso já vem ocorrendo em determinadas localidades, visto que aproximadamente 1,2 bilhão de pessoas vivem em áreas onde há escassez de água (ONU, 2007), e todos os anos mais de 1,5 milhão de pessoas, morrem ou sofrem de enfermidades severas provocadas pela falta de sanitização da água (LAWFORD et.al, 2013)

Como uma alternativa, países por todo o mundo vêm adotando a reciclagem e reuso da água, proveniente do descarte da indústria, do consumo urbano e da agricultura, como estratégia de combate a este problema. Na Europa a água reciclada, em sua maior parte, é reutilizada na agricultura e na indústria. A Figura 1 ilustra a tendência crescente da prática de reciclagem da água nos Estados Unidos. Esta

tendência não se mostra de maneira distinta nas demais partes do mundo, acompanhando o crescimento do consumo deste recurso e da demanda por água potável (BIXIO et al., 2008; MILLER, 2006)

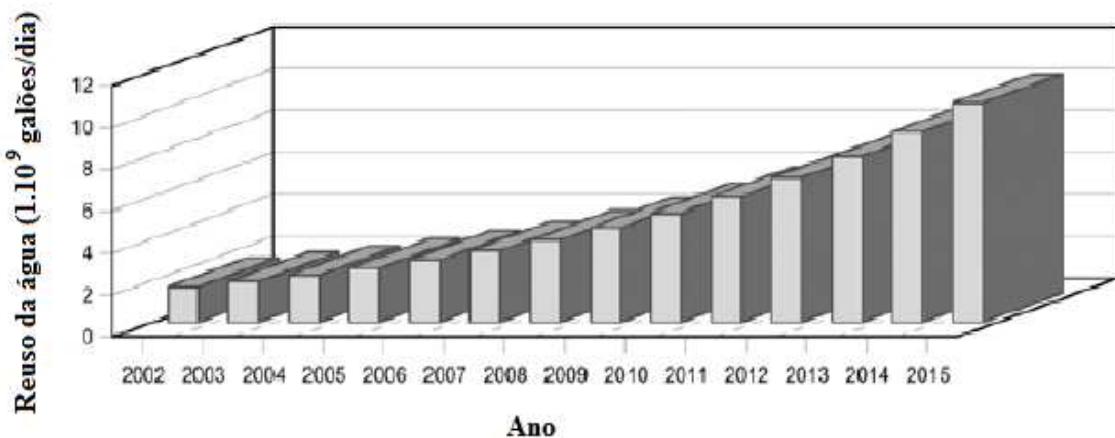


Figura 1. Estimativa do aumento do reuso de água nos Estados Unidos, entre os anos de 2002 e 2015.

Fonte: MILLER, 2006.

1.2. Pesticidas

Segundo a IUPAC, pesticidas são substâncias ou mistura de substâncias bioativas capazes de prevenir e combater espécies indesejáveis que possam interferir na produção, colheita, armazenamento, transporte e estocagem de alimentos e produtos agrícolas em geral.

Existem cerca de 600 ingredientes ativos utilizados na formulação desses produtos, 350 desses correspondem a 98 % dos pesticidas mais utilizados, sendo que 80 % deles são utilizados de maneira rotineira na agricultura na América do Sul. Os agrotóxicos compreendem uma vasta variedade de compostos com diferentes grupos químicos e diferentes mecanismos de ação. Alguns desses grupos são compostos

organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, derivados de uréia, nitrocompostos, dentre outros (GALLI et al., 2006).

Os pesticidas também podem ser classificados segundo o seu organismo-alvo (praga), conforme apresentado na Tabela 1 (BAIRD, 2002).

Tabela 1. Tipos de pesticidas e seus respectivos organismos-alvo.

<i>Tipos de pesticidas</i>	<i>Organismos-alvo</i>
Acaricida	Ácaros
Algicida	Alga
Avicida	Aves
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas
Molusquicida	Caracóis, lesmas
Nematicida	Nematóides
Piscicida	Peixes
Raticida	Roedores

Fonte: BAIRD, 2002.

A Portaria nº 03 de 1992/Anexo III do MS/ANVISA classifica os agrotóxicos em classes que variam de I a IV, de acordo com a toxicidade de cada produto (Tabela 2), sendo os produtos da *classe I* considerados “*Extremamente tóxicos*” e os produtos da *classe IV* considerados “*Pouco tóxicos*”. As classes são representadas por cores que

devem constar, na forma de uma faixa, no rótulo de cada produto (RE nº 5.237/12 – ANVISA/MS).

Tabela 2. Classificação toxicológica dos agrotóxicos.

<i>Classe toxicológica</i>	<i>Toxicidade</i>	<i>Cor da faixa</i>
I	Extremamente tóxico	Vermelha
II	Altamente tóxico	Amarela
III	Moderadamente tóxico	Azul
IV	Pouco tóxico	Verde

Fonte: ANVISA

A toxicidade dos agrotóxicos não se limita aos seus organismos-alvo, podendo causar danos às demais formas de vida, tais como: homens, peixes e animais silvestres expostos a esses compostos. Seus efeitos nocivos em seres humanos não dependem de altas concentrações, pois podem ser responsáveis por envenenamento agudo mesmo em pequenas doses. A exposição crônica pode provocar efeitos mais graves, incluindo câncer, doenças neurodegenerativas, problemas reprodutivos, respiratórios e outros (HERNÁNDEZ et al., 2013).

A legislação européia determina como máxima a concentração de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para qualquer pesticida, individualmente, e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o total de agrotóxicos presentes em águas destinadas ao consumo humano, independente de sua toxicidade (COUNCIL DIRECTIVE, 1980).

1.3. O uso de pesticidas como fonte de poluição

A crescente necessidade de produzir e colher grandes quantidades de alimentos em áreas relativamente pequenas com alta produtividade, tem sido possível, em parte, pela utilização dos fertilizantes e agrotóxicos.

O crescimento da produção agrícola induz o aumento do consumo desses produtos (Figura 2), e, consequentemente a demanda pela fabricação de agrotóxicos é cada vez maior.

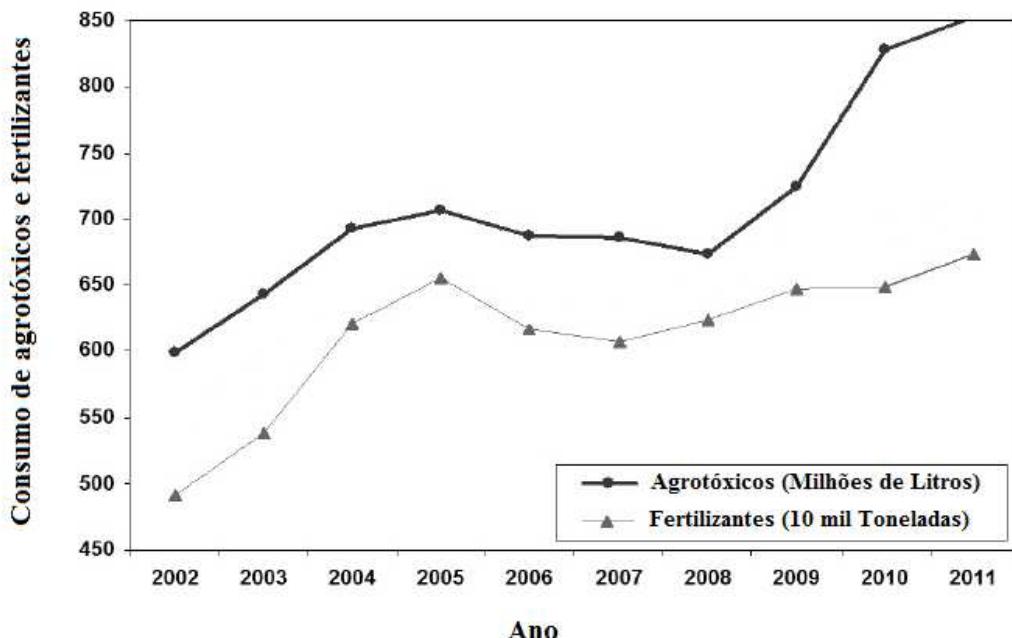


Figura 2. Consumo de fertilizantes e agrotóxicos no Brasil, de 2002 a 2011.

Fontes: IBGE/MAPA/SINDAG/ANDA

Estudos indicam que de todos os agrotóxicos utilizados na agricultura, menos de 1 % chegam às lavouras, sendo o restante dispersado e acumulado no solo, ar e água. A maioria destes compostos são tóxicos, recalcitrantes, e, de baixa biodegradabilidade, os quais podem contribuir para o desencadeamento de efeitos adversos em humanos e animais (MARTÍN et al., 2009a).

Existem diferentes maneiras pelas quais os pesticidas chegam aos mananciais, por exemplo, a simples lavagem de suas embalagens e equipamentos de aplicação, lixiviação carregando os agrotóxicos para rios e lagoas, penetração no solo sendo arrastado pela água da chuva atingindo águas subterrâneas principalmente onde o solo é menos espesso e com boa drenagem (MARTÍN et al., 2009a; RIBEIRO et al., 2007).

Não apenas a utilização dos pesticidas atua como fonte de contaminação. O processo de produção é outro importante agente poluidor, uma vez que uma grande quantidade de resíduos gerados pelas indústrias durante o processo produtivo acaba sendo lançado nos cursos d'água após passar por métodos convencionais de tratamento, os quais são de conhecida ineficiência para eliminação completa de compostos como os pesticidas, devido ao seu caráter recalcitrante.

1.4. Fipronil

5-amino-1-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-*p*-tolil)-4-trifluoromethylsulfinilpirazol-3-carbonitrila, denominado fipronil (Figura 3), é um inseticida do grupo químico fenil pirazol, largamente utilizado na agricultura. Foi descoberto em 1987 pela *Rhône-Poulenc Agrochemie* (atual Bayer CropScience), é utilizado no controle de uma vasta variedade de insetos e pragas agrícolas como baratas, mosquitos, gafanhotos, carapatos, pulgas, grilos, cupins, brocas e outros (FENOLL et al., 2014).

O inseticida pode ser encontrado comercialmente na forma sólida (isca para insetos), líquida, ou granulada. Trata-se de um composto extremamente ativo, sendo necessárias apenas algumas gramas do inseticida por hectare, para o controle de insetos (BHARDWAJ et al., 2012; GUNASEKARA et al., 2007). Seu uso é recomendado também em casos onde os insetos desenvolvem resistência a outros inseticidas como piretóides, organofosforados e carbamatos (MANDAL; SINGH, 2013; BHARDWAJ et

al., 2012). Frontline[®], Termidor[®], Icon[®] e Top Spot[®], são algumas marcas que possuem fipronil como composto ativo.

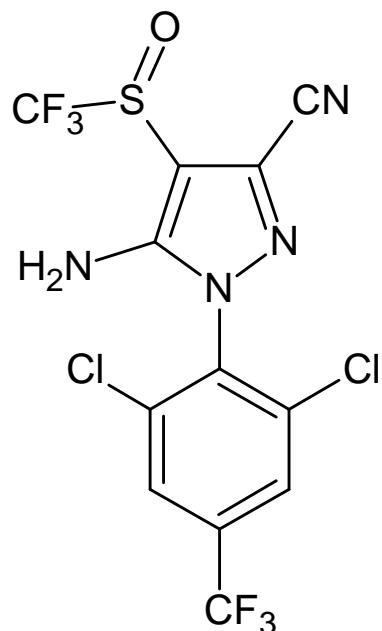


Figura 3. Fórmula estrutural do Fipronil ($C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS = 437,2 \text{ g mol}^{-1}$)

O fipronil tem maior afinidade de ligação para complexos receptores de insetos conferindo uma certa seletividade a esses organismos em comparação aos mamíferos. Contudo, seus principais metabólitos: fipronil sulfona, fipronil desulfinil e o fipronil sulfeto (Figura 4) demonstram ser de 10 a 20 vezes mais ativos em mamíferos que em insetos (Tabela 3) (RAMASUBRAMANIAN et al., 2014; BHARDWAJ et al., 2012).

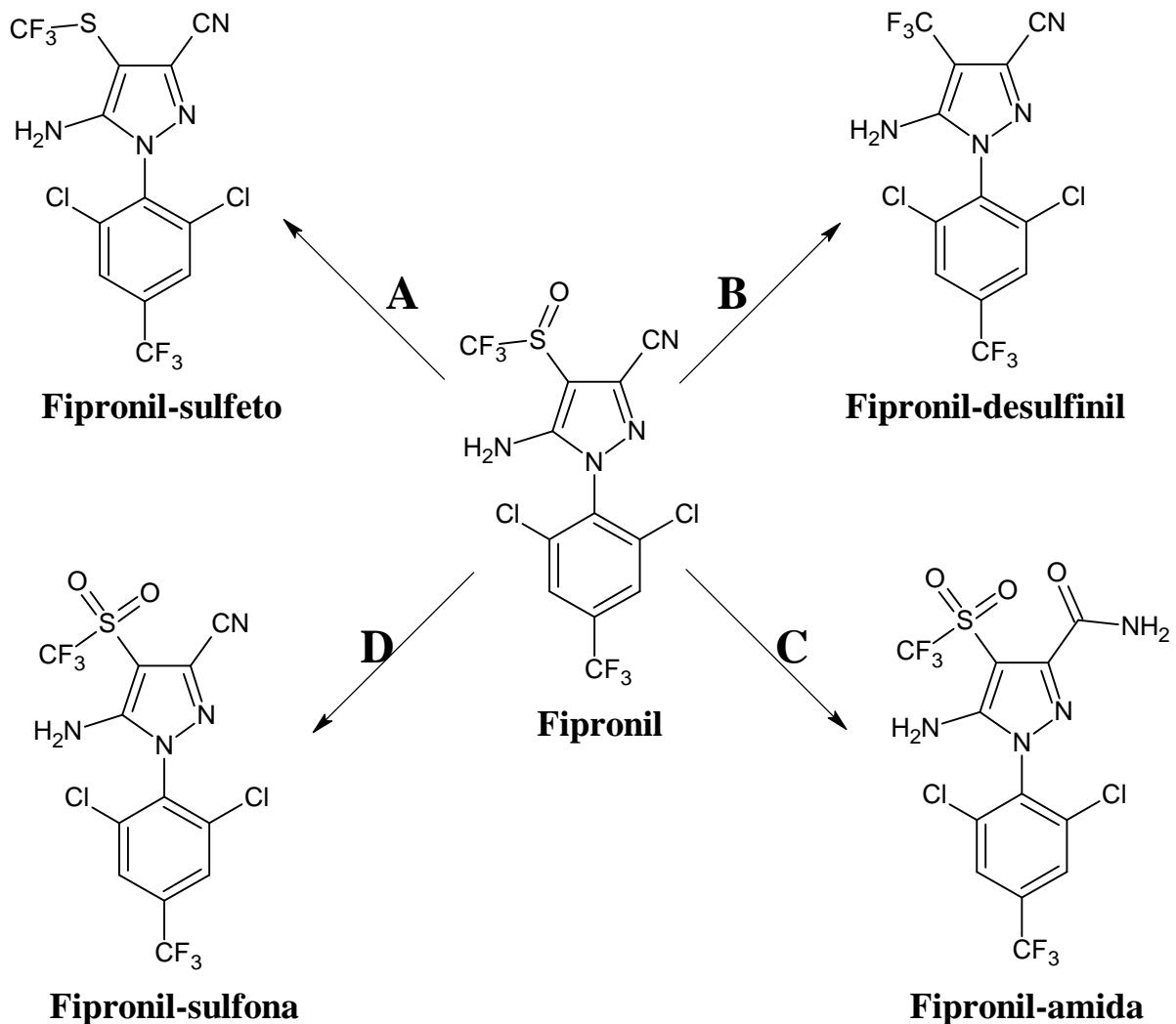


Figura 4. Fipronil e seus metabólitos primários obtidos por degradação incompleta por (A) redução, (B) fotólise, (C) hidrólise e (D) oxidação.

Fonte: MANDAL; SINGH, 2013.

Tabela 3. Toxicidade do fipronil e seus metabólitos em organismos aquáticos.

<i>Organismos Aquáticos</i>	<i>Teste</i>	<i>Concentração (µg L⁻¹)</i>				Fonte:
		<i>Fipronil</i>	<i>Fipronil-desulfinil</i>	<i>Fipronil-sulfona</i>	<i>Fipronil-sulfeto</i>	
Blue Gill (Peixe)	96-h LC ₅₀	n.d	20	25	n.d	
Truta arco-íris	96-h LC ₅₀	n.d	31	39	n.d	
<i>Daphnia magna</i>	21-d EC ₅₀	n.d	230	4,5	27	
<i>Daphnia magna</i>	48-d EC ₅₀	n.d	n.d.	29	100	
Blue Gill (peixe)	96-h LC ₅₀	83	n.d.	n.d.	n.d.	
Truta arco-íris	96-h LC ₅₀	250	n.d.	n.d.	n.d.	
Lagostim	96-h LC ₅₀	14,3	n.d.	n.d.	n.d.	
Pulga d'água	10-d LC ₅₀	16	n.d.	n.d.	n.d.	
Crustáceo (<i>Hemimysis anomala</i>)	EC ₅₀	0,14	n.d.	n.d.	n.d.	

GUNASEKARA et al., 2007.

- *n.d.*: não determinado.
- *LC₅₀*: concentração letal – requerida para provocar morte de 50% da população testada em um determinado intervalo de tempo.
- *EC₅₀*: concentração efetiva – necessária para que se atinja 50% da resposta biológica máxima. Quanto maior o EC₅₀, menor é a afinidade do composto pelo receptor.

Estudos demonstram que o fipronil é também altamente tóxico para organismos aquáticos (Tabela 3), além de apresentar caráter bioacumulativo em alguns animais (GUNASEKARA et al., 2007; REYNAUD et al., 2012). Segundo classificação toxicológica da ANVISA (Tabela 2), este inseticida se enquadra na *classe II*, “Altamente tóxico”.

Observa-se a partir dos dados da Tabela 3, que os produtos de degradação incompleta do fipronil, nestes casos, apresentam toxicidade mais elevada que o composto original, o que demonstra a importância de avaliar tecnologias capazes de degradar completamente o composto-alvo, bem como seus metabólitos.

1.5. Sistemas convencionais de tratamento de efluentes

O desenvolvimento de tecnologias para tratamento de água e efluentes é um campo vasto a ser explorado pelos pesquisadores, pois sistemas cada vez mais eficientes, baratos e ecologicamente amigáveis são uma demanda real e urgente, visando promover a utilização mais sustentável de um dos recursos naturais mais importantes, se não o mais importante, para a sobrevivência da humanidade, a água.

Sistemas de tratamento de efluentes possuem por finalidade realizar a remoção de todo e qualquer material, seja ele físico, químico ou biológico, que torne a água imprópria para consumo ou mesmo para retornar ao meio ambiente. Existem vários sistemas utilizados atualmente na remoção de contaminantes da água. Eles se dividem em dois grandes grupos: tratamentos biológicos e tratamentos físico-químicos (Tabela 4) (GÁLVEZ, 2001).

Tabela 4. Alguns métodos convencionais de tratamento de água.

<i>Processos Físicos</i>	<i>Processos Químicos</i>	<i>Processos Biológicos</i>
Adsorção com carvão ativado	Catálise	Digestão anaeróbica
Destilação	Tratamento com Cloro	Tratamento enzimático
Evaporação	Hidrólise	Lodos ativos
Filtração	Eletrólise	Filtros de percolação
Flocação	Oxidação / Redução	Lagoas aeradas
Troca iônica	Fotólise	Lagoas de estabilização
Osmose reversa	Precipitação	
Sedimentação	Ozonólise	

Fonte: GÁLVEZ, 2001.

Um método vastamente utilizado na remoção de contaminantes orgânicos da água, a adsorção por carvão ativo, oferece bons resultados no que se refere à retirada do contaminante da fase aquosa. Estudos avaliando a remoção de vários pesticidas por carvão ativo atestam que em média 75 % dos contaminantes foram adsorvidos no material e consequentemente removidos do meio aquoso. Entretanto, trata-se de uma técnica não destrutiva, ou seja, não degrada as moléculas do contaminante, apenas as transferem de uma fase (água) para a outra (adsorvente), introduzindo assim um novo problema, uma vez que o material adsorvente ao ser descartado ou limpo recolocará no ambiente todo o contaminante nele adsorvido (ORMAD et. al., 2008; MICHAEL et. al., 2013; NINKOVIC; PETROVIC; LAUSEVIC, 2010). O mesmo ocorre com os demais processos físicos de tratamento (decantação, flotação, flocação, filtração). Por outro lado, esses processos costumam ser bastante eficientes em seu propósito, podendo ser

úteis como pré-tratamento do processo final de degradação (SILVA et al., 2004; MELO et al., 2009).

A cloração é um meio de tratamento destrutivo bastante utilizado em estações de tratamento de água, ETE, dada a sua boa eficiência na desinfecção da água (remoção de microorganismos) e custo relativamente baixo. Contudo, este método não é capaz de eliminar compostos orgânicos em sua totalidade, principalmente os compostos persistentes, como é o caso da maioria dos pesticidas. Como consequência da degradação incompleta destas moléculas, subprodutos são formados, como é o caso de trihalometanos (THMs), compostos de comprovada carcinogenicidade (ORMAD et al., 2008; XU et al., 2011; MELO et al., 2009).

1.5.1. Processo de coagulação e floculação

Coagulação é o processo pelo qual ocorre a desestabilização de partículas suspensas, fazendo com que essas se aglomerem adquirindo tamanho e massa suficientes para que sua remoção possa ocorrer por processos como a filtração ou decantação (RICHTER, 2011; CAMPOS; POVINELLI, 1976).

A adição de agentes químicos, geralmente sais de ferro ou alumínio, provocam a aglutinação das partículas suspensas por meio da desestabilização das forças repulsivas entre elas. Os cátions desses sais atuam neutralizando as cargas, geralmente negativas, do material em suspensão o que possibilita a formação dos coágulos. Além disso, a formação e precipitação de hidróxidos insolúveis de metais como o ferro e alumínio, promovem o arraste de partículas que se encontram suspensas no meio (RICHTER, 2011).

O processo de coagulação pode ser dividido em três etapas básicas: formação do coagulante, desestabilização da partícula e colisão interpartículas. Os dois primeiros

ocorrem durante e imediatamente após a adição e dispersão do coagulante químico, A colisão interpartículas, que resulta na formação do floco, ocorre predominantemente na etapa de floculação (LETTERMAN et al, 1999).

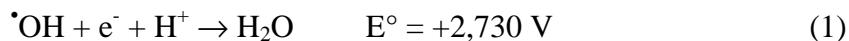
Na etapa de floculação ocorre a formação de flocos das partículas provenientes do processo de coagulação, estes agregados podem ser removidos eficientemente por processos como filtração, sedimentação ou flotação (RICHTER, 2011; LETTERMAN et al, 1999).

1.6. Processos Avançados de Oxidação (PAO)

Os PAO, também conhecidos na literatura por POA (Processos oxidativos avançados) vêm sendo amplamente investigados como alternativa aos problemas relacionados ao tratamento de efluentes contendo contaminantes persistentes. Sua boa eficiência na degradação desses compostos, aliado ao custo relativamente baixo, são características que tornam os PAO um importante campo de pesquisa para o desenvolvimento de tecnologias cada vez mais eficientes para o tratamento de efluentes contendo compostos de baixa biodegradabilidade e alta toxicidade. Estes processos podem ser aplicados isoladamente, e/ou combinado com tratamentos convencionais (NOGUEIRA et al., 2007; TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005; MARTÍN et al., 2009b).

Os PAO são baseados na formação de radicais hidroxila, espécie fortemente oxidante ($\cdot\text{OH}$), capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos a CO_2 e água. Alguns exemplos de compostos eficientemente degradados são: hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, haletos, fenóis, éteres, cetonas dentre muitos outros. O radical hidroxila é uma das espécies mais reativas existentes, reagindo com compostos orgânicos com pouca ou nenhuma seletividade, com constantes cinéticas de

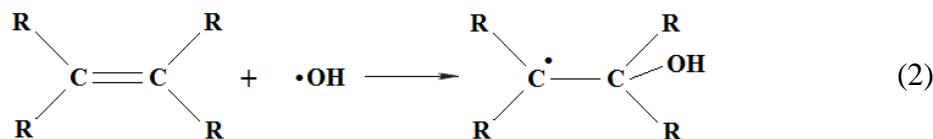
reação na ordem de 10^6 a $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006). Esse caráter fortemente oxidante do radical hidroxila é resultado de seu alto potencial padrão de redução (Equação 1) (NOGUEIRA et al., 2007; TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005).



O principal meio de formação deste radical se dá através da irradiação, por UV ou luz visível, de compostos oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio, na presença de catalisadores como semicondutores ou íons metálicos (NOGUEIRA et al., 2007; TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005).

O mecanismo pelo qual os radicais hidroxila reagem com as moléculas orgânicas varia de acordo com a estrutura das mesmas. Os principais mecanismos propostos são: adição eletrofílica, abstração de átomos de hidrogênio e transferência eletrônica (Equações 2-5) (NOGUEIRA et al., 2007).

A adição eletrofílica do radical hidroxila (Equação 2) ocorre nas ligações π de compostos de cadeia insaturada, dando origem a um radical orgânico. Este mecanismo é predominante na oxidação de compostos aromáticos e insaturados.



A abstração de átomos de hidrogênio pelos radicais hidroxila é um mecanismo de oxidação que ocorre normalmente em compostos alifáticos, nele os radicais orgânicos formados (Equação 3), dão origem a radicais peróxidos com a adição de O_2 (Equação 4) iniciando uma reação em cadeia levando à completa degradação a CO_2 e água.



A reação de transferência eletrônica normalmente ocorre no caso das demais reações (adição eletrofílica e abstração de átomos de hidrogênio) serem desfavorecidas, como ocorre com compostos organoclorados, dando origem a um radical orgânico e um íon hidroxila (Equação 5).



1.6.1. Processo Fenton e foto-Fenton

A reação de Fenton, proposta em 1894 por Henry J. H. Fenton, consiste na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio por íons Fe^{2+} , em meio ácido, gerando radicais hidroxila (Equação 6) (TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005; GROMBONI et al., 2007; GALVÃO et al., 2006).

O mecanismo completo do processo de Fenton é um tanto complexo, envolvendo várias etapas e dezenas de equações (NOGUEIRA et al., 2007; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014), entretanto, é possível compreender, analisando as equações 6, 7 e 8.



O íon Fe^{2+} , catalisador da reação, regenera-se após ser oxidado a Fe^{3+} . Este processo se dá pela reação com o peróxido de hidrogênio presente no meio, de acordo com as equações 7 e 8 (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010; NOGUEIRA et al., 2007).



Entretanto, observa-se pelas constantes, k_6 e k_7 , que a reação entre o Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (Equação 6) possui velocidade 10^4 vezes maior que a reação entre o íon Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 7), o que indica que a regeneração dos íons Fe^{2+} nesse processo apresenta velocidade bastante lenta se comparada com o seu consumo.

O processo foto-Fenton, consiste na combinação de radiação UV com a reação de Fenton. Este acoplamento permite aumentar à eficiência na geração de radicais hidroxila devido à regeneração de íons Fe^{2+} (Equação 9), dando prosseguimento à reação de Fenton (Equação 6). A irradiação UV nos complexos de Fe^{3+} provoca uma transferência de carga ligante-metal, o que consiste na promoção de um elétron de um orbital do ligante para um orbital centrado no metal, provocando a redução do metal e a oxidação do ligante (LANGFORD; CAREY, 1975) (Equação 9). Além disso, a reação de fotólise de aquo-complexos de ferro também é uma fonte adicional de radicais hidroxila (Equação 9) (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010; MELO et al., 2009; LANGFORD; CAREY, 1975).



Em meio aquoso e na ausência de outros ligantes, os íons Fe^{3+} não se encontram em sua forma livre, mas na forma de aquo-complexos como o $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ em $\text{pH} < 2$. Espécies hidroxiladas, como o $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})]^{2+}$, ou simplesmente $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (omitindo as moléculas de água do complexo a título de simplificação), e outras, são formadas com o aumento do pH, sendo que quanto mais alto o pH, maior é a presença dessas espécies no meio, como demonstrado pelo diagrama de ocorrência dos complexos de Fe^{3+} em função do pH (Figura 5). (NOGUEIRA et. al., 2007; MACHULEK Jr et. al., 2012).

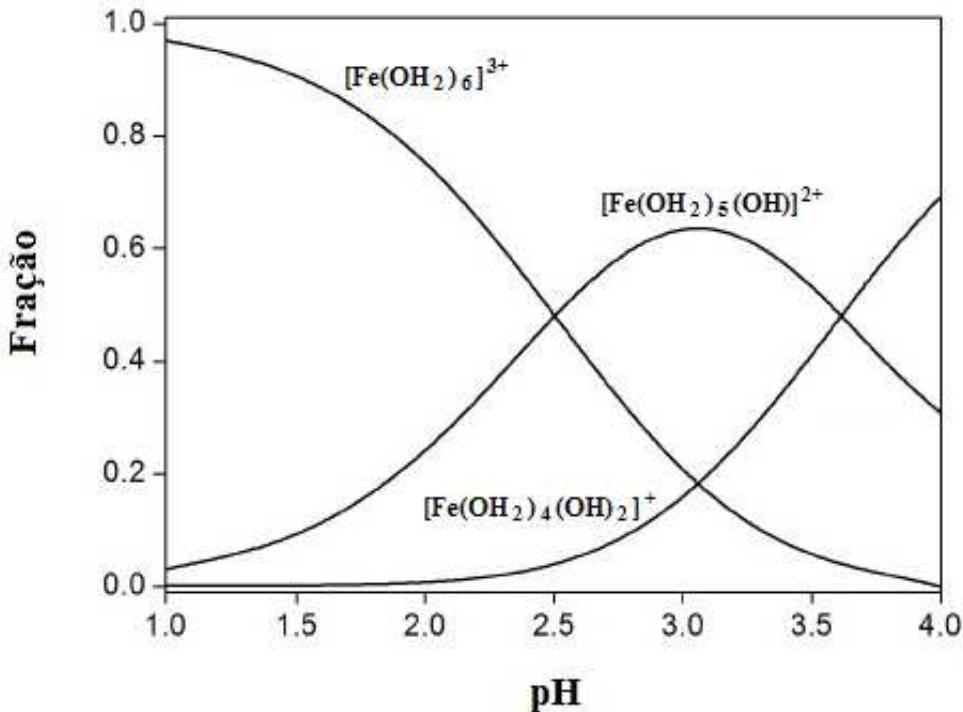


Figura 5. Ocorrência das diferentes espécies dos complexos de Fe^{3+} em valores de pH variando entre 1, 0 e 4,0.

Fonte: (MACHULEK et. al., 2012).

A fotólise direta do peróxido de hidrogênio (Equação 10), também é capaz de produzir radicais hidroxila (BERTELLI; SELL, 2006). Entretanto na presença de complexos de ferro e compostos orgânicos, como no caso do processo foto-Fenton, essa reação não contribui de maneira significativa para a produção desses radicais, uma vez que a radiação é em sua maior parte absorvida pelos complexos de Fe^{3+} e pelos compostos orgânicos, visto que possuem maior absorvidade em relação ao H_2O_2 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1996).



A atividade do processo foto-Fenton depende fortemente do pH do meio, sendo que a faixa de pH entre 2,5 e 3,0 proporciona a máxima eficiência de degradação. Valores de pH acima de 3,0 causam a precipitação do ferro na forma de hidróxidos insolúveis, o que provoca o decaimento na disponibilidade de íons ferrosos em solução, comprometendo a reação de geração de radicais hidroxila (Equação 6) (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; MELO et. al., 2009; NOGUEIRA et. al., 2007).

Aliado a isto, está o fato do meio básico favorecer a auto-decomposição do peróxido de hidrogênio (Equação 11), contribuindo também para a redução na quantidade de radicais gerados pela reação, e, consequentemente na redução da eficiência do processo foto-Fenton (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; SZPYRKOWICZ; JUZZOLINO; KAUL, 2001).



Em valores de pH muito baixos, menores que 2,5, os íons H^+ em excesso podem atuar como sequestradores de radicais hidroxila (NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000) (Equação 1), além de provocar a redução na concentração da espécie fotoativa $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, favorecendo o predomínio de complexos de ferro menos hidroxilados, com menor absorvividade, o que afeta a eficiência da reação de foto-redução (Equação 9) necessária para a regeneração do Fe^{2+} (MACHULEK Jr et al., 2007; HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010). A ocorrência das diferentes espécies dos complexos do íon Fe^{3+} , assim como a predominância da espécie fotoativa, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, depende do pH do meio (Figura 5).

A eficiência da reação foto-Fenton também é afetada em valores de pH muito baixos, devido a formação do íon oxônio $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ a partir da solvatação de um H^+ pelo

H_2O_2 , o qual torna a molécula de peróxido de hidrogênio mais estável, reduzindo sua reatividade com os íons Fe^{2+} , prejudicando a reação de Fenton (KAVITHA; PALANIVELU, 2005; KWON et al., 1999).

Por essas razões, deve ser realizado um controle rigoroso do pH do meio reacional, mantendo-o na estreita faixa entre 2,5 e 3,0 para que se garanta a máxima eficiência do processo de degradação.

A Figura 6 ilustra a queda na eficiência de remoção de matéria orgânica durante aplicação do processo foto-Fenton em valores de pH fora da faixa ideal.

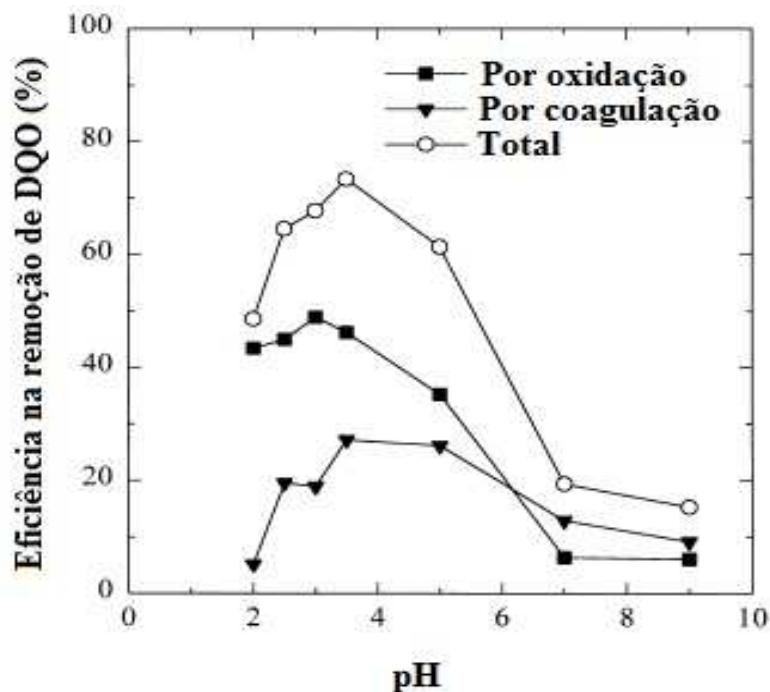


Figura 6. Efeito do pH do meio na remoção de matéria orgânica durante degradação de lixiviado de aterro sanitário pelo processo Fenton. Condições iniciais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1650 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{FeSO}_4] = 1750 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Fonte: KANG; HWANG, 1999.

A concentração de ferro na solução também é outro fator importante a ser avaliado na otimização da reação de Fenton e foto-Fenton. Normalmente a velocidade de degradação cresce com o aumento da concentração de ferro (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; ZAPATA et al., 2009b), entretanto isso ocorre apenas até um determinado limite máximo de concentração. Em determinada concentração de ferro, toda a radiação incidente no meio é absorvida. A partir deste ponto, o aumento da concentração não provoca mais o aumento proporcional na velocidade de degradação (ZAPATA et al., 2009b; RIVAS et al., 2001). Em altas concentrações de ferro também há um aumento na tendência de ocorrer precipitação do mesmo, o que inibe a penetração de UV na solução devido à turbidez provocada pelo precipitado (TROVÓ; PATERLINI; NOGUEIRA, 2006; GALVÃO et al., 2006). Além disso, em alta concentração, os íons ferrosos competem com a matéria orgânica pelos radicais hidroxila, sendo oxidados íons férricos, Fe^{3+} (Equação 12) (TORRADES et al., 2003).



Outro fator a se considerar a esse respeito é o fato de a legislação ambiental brasileira limitar a concentração de ferro em águas residuais em $0,27 \text{ mmol L}^{-1}$ (15 mg L^{-1}), pelo fato de ser classificado como poluente secundário por afetar a cor e o sabor da água (CONAMA Res. 430/2011).

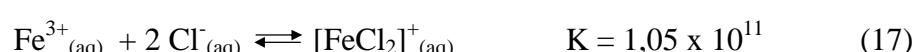
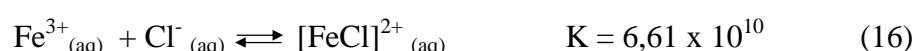
Assim como a concentração de ferro, a concentração inicial de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é outro parâmetro operacional de crucial importância para reação de Fenton e foto-Fenton, por isso deve ser cuidadosamente avaliada durante a aplicação do processo, visto que pode causar efeitos negativos se utilizado em excesso (TROVÓ et al., 2013b; SUN et al., 2009; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

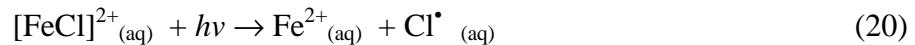
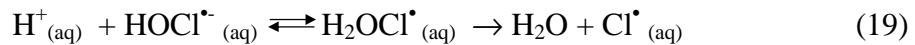
Normalmente o aumento da dose de H₂O₂ tem um efeito positivo sobre eficiência de degradação da reação, devido ao fato de o H₂O₂ dar origem aos radicais hidroxilas, os quais atuam como oxidantes do processo (SUN et al., 2009; KANG; HWANG, 2000). Contudo, isso ocorre respeitando um limite máximo de concentração (concentração crítica).

Em quantidades excessivas de H₂O₂, acima do valor crítico, além de ser favorecida a sua decomposição em H₂O e O₂ (Equação 13), o peróxido de hidrogênio pode reagir com os radicais hidroxila dando origem ao radical hidroperoxila, HO₂• (Equação 14), que possui menor potencial de redução em comparação ao •OH, além de ser menos reativo, o que afeta de maneira negativa a eficiência do processo (TROVÓ et al., 2013b; TROVÓ; PATERLINI; NOGUEIRA, 2006; SUN et al., 2007; WANG, 2008)



Íons inorgânicos (Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, etc), normalmente encontrados em águas residuais, também podem provocar efeitos negativos no processo de degradação por reações de Fenton. Estes íons são capazes de complexar íons ferro (Equações 15-17), seqüestrar radicais hidroxila (Equações 18 e 19), ou ainda dar origem ao radical Cl₂• menos reativo, inibindo a formação dos radicais hidroxila (Equações 20 e 21) (ZAPATA et al., 2009a; MACIEL; SANT'ANNA Jr; DEZOTTI, 2004; TROVÓ et al., 2013b).





Vale ressaltar que o $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{Cl})]^{2+}$, de maneira simplificada $[\text{FeCl}]^{2+}$, possui maior absorvidade na região do UV em comparação ao $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ o que também contribui negativamente para o processo foto-Fenton, considerando a inibição causada pelo $[\text{FeCl}]^{2+}$ na absorção de radiação UV pelo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (MACHULEK Jr et al., 2007).

A ocorrência desses complexos de ferro com íons inorgânicos, especialmente cloretos, varia de acordo com a faixa de pH (Figura 7).

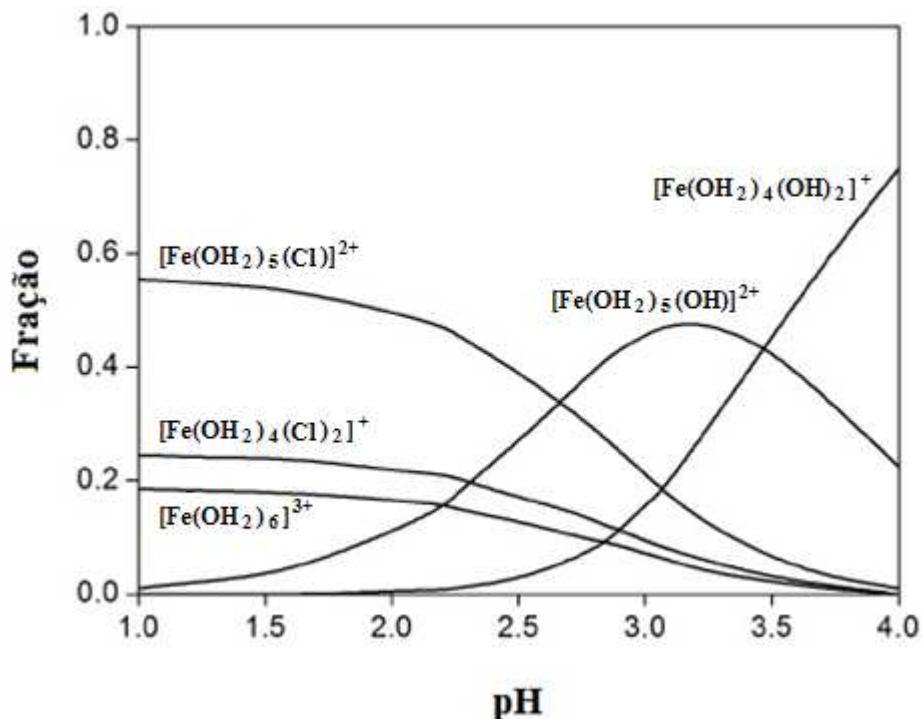


Figura 7. Fração de complexos de Fe^{3+} com cloreto para valores de pH entre 1,0 e 4,0.

Fonte: MACHULEK et. al., 2012.

Observa-se que em pH entre 2,5 e 3,5 a ocorrência desses complexos é baixa, predominando a forma hidroxilada Fe(OH)^{2+} , mesmo na presença de quantidades relativamente elevadas de cloreto, uma vez que a o íon OH^- é uma base de Lewis mais forte que o íon cloreto, o que favorece a formação dos complexos hidroxilados de ferro, em relação aos complexos com Cl^- , mesmo em valores de pH relativamente baixos.

Portanto, na faixa ótima de pH (entre 2,5 e 3,0) ainda predomina a formação de radicais hidroxila, pelo fato da reação entre esse radical e o íon cloreto (Equações 18 e 19) não ser eficiente nesta faixa de pH (MACHULEK Jr et al., 2007; LUNA et al., 2012; BACARDIT et al., 2007).

Neste contexto, observa-se que para pH abaixo de 2, no qual ocorre predominância dos complexos FeCl_2^+ e FeCl^{2+} , e onde a reação entre o íon cloreto e os radicais hidroxila é favorecida, a eficiência das reações de Fenton e foto-Fenton é prejudicada (MACHULEK Jr et al., 2007) o que ratifica a importância do controle de pH, mantendo-o na faixa ótima, entre 2,5 e 3,0 durante a reação.

1.7. Processos combinados para tratamento de efluentes

A eliminação de contaminantes em águas residuais, em alguns casos, pode ser bastante complexa, devido à variedade de espécies existentes em determinadas matrizes (ex.: efluentes industriais) bem como a natureza de cada espécie. Portanto, em alguns casos a oxidação por processos biológicos, por si só, pode não ser capaz de degradar por completo toda a carga de contaminantes ali presente, considerando que podem haver compostos recalcitrantes ou até mesmo tóxicos aos microorganismos responsáveis pela biodegradação. Neste contexto, torna-se viável a combinação dos processos biológicos com sistemas diversos de tratamento, como por exemplo os sistemas de oxidação química e/ou os processos avançados de oxidação.

A oxidação química para a completa mineralização de contaminantes em efluentes industriais pode ser um processo oneroso, devido à utilização de reagentes (catalisadores e oxidantes) e ao consumo de energia, custos estes que aumentam com o tempo de tratamento aplicado (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; MUÑOZ et al., 2005). Uma alternativa a esse problema é a aplicação dos processos oxidativos como etapa prévia ao processo biológico de tratamento, convertendo os compostos iniciais recalcitrantes a intermediários biodegradáveis, os quais poderão ser degradados por processos biológicos convencionais de custo mais baixo (CASSANO et al., 2011; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; MANDAL et al., 2010). Sendo assim, durante a etapa de pré-tratamento, a porcentagem de mineralização da matéria orgânica deve ser mínima, a fim de evitar gastos desnecessários com reagentes e energia (CASSANO et al., 2011; BANDARA et al., 1997).

Essa combinação pode também ser realizada em sentido oposto, ou seja, eliminando primeiramente os compostos biodegradáveis através de tratamento biológico e em seguida aplicando-se um processo oxidativo capaz de degradar as espécies recalcitrantes (não tóxicas) ainda presentes (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; CASSANO et. al., 2011). Várias estratégias podem ser adotadas, considerando a natureza do efluente a ser tratado (Figura 8).

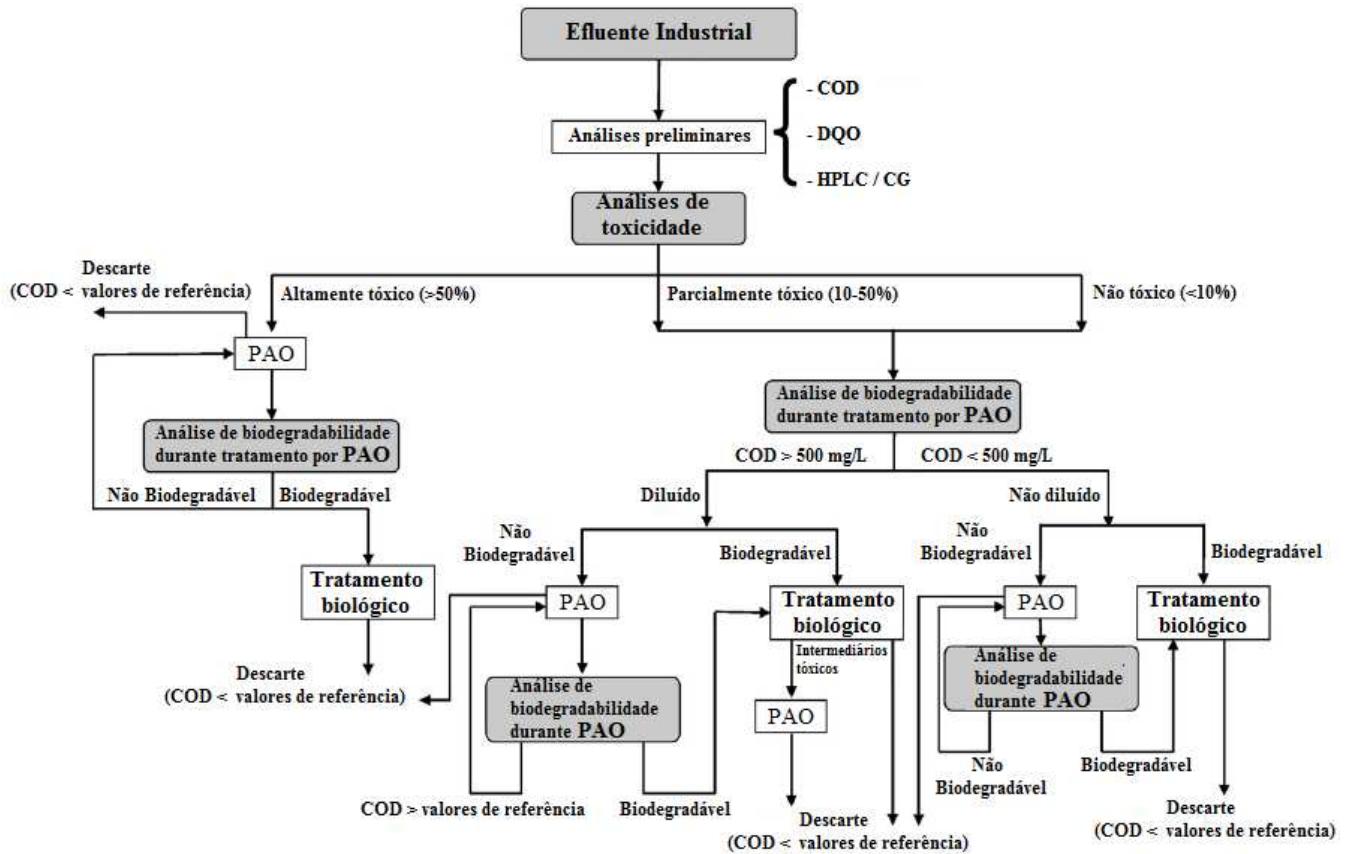


Figura 8. Fluxograma de estratégia para tratamento de efluentes tóxicos e/ou recalcitrantes pela combinação de PAOs com processos biológicos.

Fonte: OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011.

Vários estudos vêm sendo realizados utilizando diferentes PAOs, combinados com processos biológicos, para o tratamento de efluentes de diversas matrizes, apresentando bons resultados na degradação. Efluentes contendo pesticidas foram degradados por processos combinados utilizando como processos oxidativos: fotocatálise heterogênea (GOE et. al., 2010; MARSOLEK et al., 2008), Fenton e foto-Fenton (VILAR et al., 2012; KASTANED; MALETEROVA; KASTANEK, 2007; FARRÉ; DOMÉNECH; PERAL, 2006; LAPERTO et al., 2007) e oxidação por O₃/UV (CHRISTENSEN; GUROL; GAROMA, 2009; LAFI; AL-QODAH, 2006).

Matrizes contendo outras espécies de contaminantes também foram submetidas á processos combinados de tratamento, obtendo resultados positivos. Por exemplo: efluente de indústria farmacêutica (SIRTORI et al., 2009; OLLER et al., 2007; ARSLAN-ALATON, et al., 2004), efluente de indústria têxtil, rico em corantes, surfactantes e compostos variados utilizados na produção de tecidos (LIU et al., 2007; AL-KDASI et al., 2004), águas residuais da produção de papel e celulose (BALCIOGLU et al., 2006; BIJAN; MOHSENI, 2005), lixiviado de aterro sanitário (chorume) (WANG et al., 2009; LIN; CHANG, 2000; GOTVAJN; TISLER; ZAGORC-KONCAN, 2009), dentre outros.

O acoplamento dos PAOs a sistemas distintos de tratamento não se limita à combinação com processos biológicos. A utilização de etapas de tratamento físico-químico convencionais podem oferecer grandes contribuições para melhoria da eficiência e custo do processo final.

Esta cooperação entre sistemas é capaz de solucionar limitações particulares de cada processo, como no caso de matrizes coloidais ou ricas em sólidos suspensos, um processo prévio de remoção de sólidos, por coagulação, floculação, decantação, etc, faz-se necessário para garantir a eficiência de um processo fotocatalítico posterior (PAPAPHILIPPOU et al., 2013; YALILI KILIC; YONAR; KESTIOGLU, 2013; ZAYAS; GEISSLER; HERNANDEZ, 2007), uma vez que a turbidez provocada pelos sólidos em suspensão inibiria a penetração da luz, afetando o sistema.

Outro exemplo são os sistemas de flotação, que podem também ser utilizados em conjunto com PAOs. No caso de efluentes contendo material oleoso disperso ou emulsificado, essa é uma boa alternativa para a separação das fases previamente ao processo por oxidação fotoquímica (SILVA et. al., 2012).

Vale ressaltar ainda a possibilidade de um acoplamento entre três ou mais processos, tendo como exemplo um estudo realizado utilizando processos de coagulação, oxidação por PAO e processo biológico no tratamento de lixiviado de aterro sanitário (WANG et al., 2009). Neste estudo, foi verificado que cada etapa atua distintamente, garantindo melhor eficiência da etapa posterior, e assim garantindo a eficiência global do tratamento.

1.8. Degradação de fipronil e outros pesticidas

Embora o fipronil seja um pesticida largamente utilizado na agricultura, de conhecida toxicidade e persistência em condições ambientais, poucos estudos avaliando PAO como alternativa de tratamento de água contendo fipronil é encontrada na literatura, seja em sistema homogêneo (Fenton e foto-Fenton) ou heterogêneo (fotocatalise heterogênea). Em um estudo envolvendo a fotocatálise heterogênea (53 mg L⁻¹ de TiO₂, pH = 7,1), bons resultados de degradação de fipronil foram obtidos. O sistema promoveu remoção total do fipronil (concentração inicial de 100 µg L⁻¹) após 10 minutos de irradiação artificial (lâmpada de mercúrio de baixa pressão, 8 W e intensidade de aproximadamente 8,5 mW cm⁻² em 366 nm) (FENOLL et al., 2014).

Contudo, a maioria dos estudos envolvem processos biológicos, avaliando a biodegradação de fipronil tanto em solos (MANDAL et al., 2014; MANDAL et al., 2013; TAN et al., 2008) como em água (BRENNAN et al., 2009). Nestes estudos, tanto o decaimento da concentração de fipronil bem como de seus metabólitos (fipronil-sulfona, fipronil-sulfeto, fipronil-amida e fipronil-desulfinil) foi monitorada, obtendo-se valores de meia vida variando entre 5 e 18 dias. Tais tempos variaram de acordo com as condições empregadas, além de não ser considerada a degradação dos intermediários formados posteriormente à degradação dos metabólitos iniciais, intermediários estes que

podem possuir caráter tóxico e recalcitrante assim como o composto original (RAMASUBRAMANIAN et al., 2014; GUNASEKARA et al., 2007)

A aplicação de processos avançados de oxidação na degradação de pesticidas, em geral, tem sido um tópico bastante estudado ultimamente. Trabalhos avaliando os PAOs como processo único de mineralização (TROVÓ et al., 2013a; FENOLL et al., 2014), combinados com processos biológicos (VILAR et al., 2012; LAPERTO et al., 2007; FARRÉ; DOMÉNECH; PERAL, 2006) e combinados com tratamentos físico químicos (PAPAPHILIPPOU et al., 2013; YALILI KILIC; YONAR; KESTIOGLU, 2013; SILVA et al., 2012; ZAYAS; GEISSLER; HERNANDEZ, 2007) apresentaram resultados promissores para todos os casos.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Combinar os processos de flocação e foto-Fenton como alternativa para o tratamento de efluente proveniente da lavagem de um reator utilizado na produção do inseticida fipronil.

2.2. Específicos

- Determinar a dosagem ótima do agente coagulante ($FeCl_3$) para garantir a máxima remoção dos sólidos em suspensão, bem como do princípio ativo fipronil;
- Avaliar a influência das concentrações de H_2O_2 e ferro na remoção da carga orgânica, bem como na eficiência do processo (dado pelo consumo

em mg de H₂O₂ por mg de COD ou DQO removido) durante aplicação do processo foto-Fenton;

- Avaliar a influência da carga orgânica do efluente na remoção da carga orgânica, bem como na eficiência do processo (dado pelo consumo em mg de H₂O₂ por mg de COD ou DQO removido) durante aplicação do processo foto-Fenton;
- Avaliar a influência do modo de adição de H₂O₂ na velocidade e eficiência da degradação;
- Avaliar a evolução da toxicidade aguda para *Artemia salina*, da solução, antes e durante aplicação do processo foto-Fenton.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados

3.1.1. Reagentes

1. Sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) (Vetec) – preparo de solução-estoque 0,25 mol L⁻¹ em ácido sulfúrico (H₂SO₄) 3,0 mol L⁻¹.
2. Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) – 30 % (m/m) (Vetec).
3. Metavanadato de amônio (NH₄VO₃) (Vetec) - 0,06 mol L⁻¹ em 0,36 mol L⁻¹ de H₂SO₄.
4. Ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Quimex) – preparo de solução-estoque 3 mol L⁻¹.
5. Hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec) – preparo de solução-estoque 3 mol L⁻¹.
6. Sulfito de sódio (Na₂SO₃) (Vetec) – preparo de solução-estoque 1,0 mol L⁻¹.
7. Metanol (HPLC) (Vetec).

8. Padrões de carbono total (CT) utilizando o hidrogenoftalato ácido de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) (Vetec), e, carbono inorgânico (CI) utilizando o carbonato e bicarbonato de sódio (Na_2CO_3 e NaHCO_3) – preparo de solução-padrão de 1.000 mg L^{-1} para CT e CI.

9. Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (Vetec) – preparo de soluções-estoque $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,0167 \text{ mol L}^{-1}$.

10. Sulfato de prata (Ag_2SO_4) (Vetec) – utilizada no preparo de soluções-estoque de Ag_2SO_4 em meio ácido (proporção de $5,5 \text{ g Ag}_2\text{SO}_4/\text{Kg de H}_2\text{SO}_4$).

11. Sulfato de mercúrio (HgSO_4) (Nuclear).

12. Hidrogenoftalato ácido de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) (Vetec) – preparo de solução-estoque $1000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ para construção da curva analítica de DQO.

13. Sal marinho sintético comercial composto por NaCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e KCl . Os principais íons e as respectivas porcentagens que constituem o sal marinho são: 55,04% cloreto, 30,61% sódio, 7,68% sulfato, 3,69% magnésio, 1,16% cálcio e 1,10% potássio (WIKIPEDIA, 2014).

14. Nitrato de Prata (AgNO_3) (Sigma-Aldrich) – utilizado no preparo da solução padrão $0,0141 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 , para análise de cloretos.

15. Cloreto Férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (SAL. R) – agente floculante

3.1.2. Efluente de indústria de pesticidas

O efluente industrial utilizado para este trabalho foi gentilmente cedido por uma indústria de pesticidas do município de Uberaba, Minas Gerais.

O efluente cedido é oriundo do processo de lavagem do reator utilizado na produção de inseticida (fipronil). Após coleta, realizada por operários da indústria, o efluente foi devidamente transportado até o laboratório, sendo acondicionado a

temperatura ambiente, em galões de 20 litros de material plástico e opaco, em local escuro.

3.1.3. Reator fotoquímico

Os experimentos de fotodegradação foram feitos em um reator fotoquímico de cilindro oco de volume igual a 0,850 L. A superfície irradiada é de $3,89 \times 10^{-2} \text{ m}^2$. No centro do reator está posicionada uma lâmpada de mercúrio de 400 W cuja irradiância média de UVA é de 1100 W m^{-2} e fluxo fotônico de $3,3 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$. O reator é alimentado por uma bomba que recircula a solução armazenada em um reservatório de 5 L, imerso em um banho termostático com a temperatura mantida em $15 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, devido às altas concentrações dos reagentes (reação exotérmica) e a alta irradiância de UV no meio, a temperatura da solução atingiu valores de $38 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ após os primeiros 60 minutos de reação.

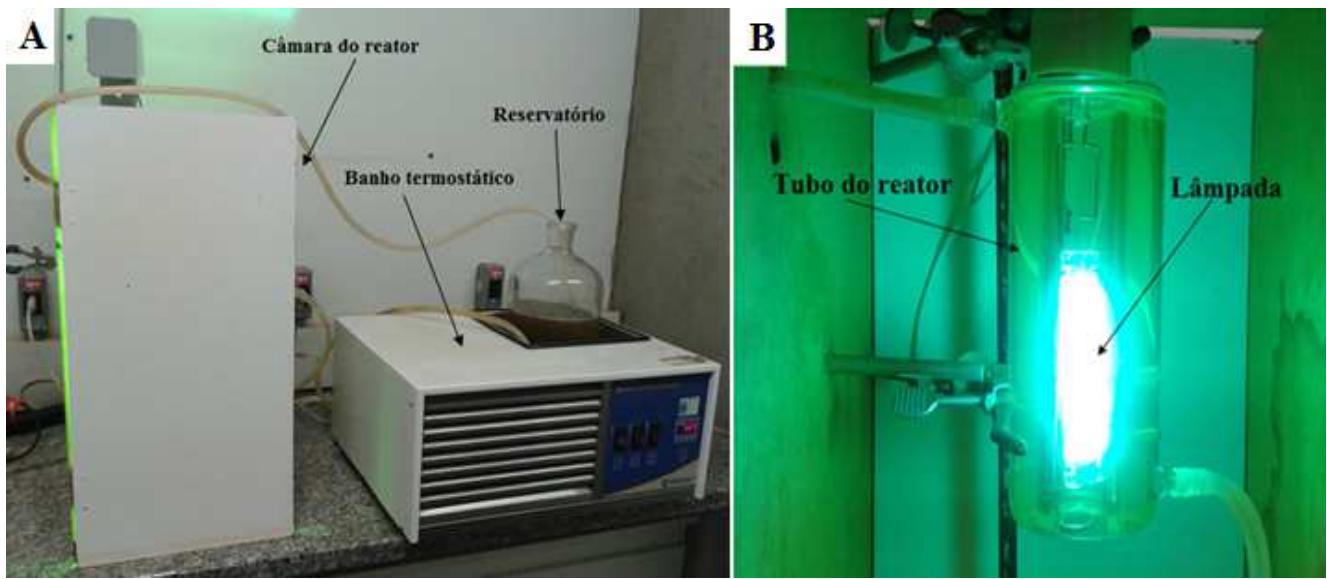


Figura 9. (A) Sistema completo do reator fotoquímico, (B) interior da câmara do reator.

3.1.4. Equipamentos

- Cromatógrafo líquido marca Shimadzu - CTO20A, equipado com uma coluna C-18 fase reversa - Phenomenex® (5 µm, 250 x 4,60 mm), e detector UV-Vis SPD-10A;
- Analisador de carbono TOC-VCPh/CPN (Shimadzu) equipado com injetor automático ASI-V;
- Bloco digestor para DQO (HACH);
- Espectrofômetro UV-Vis, La Motte - Smart Spectro 2000-01;
- Estufa de cultura e bacteriologia Qualxtron;
- Balança analítica Ohaus - Explorer (precisão 0,0001 g).
- Centrífuga Beckman Coulter - Allegra X-22R
- Bomba de vácuo Fanem – 089-CAL, 550w;
- pHmetro – BEL Engeneering

3.2. Metodologia

3.2.1. Testes de floculação – Jar Test

Anteriormente aos experimentos de fotodegradação, foi realizada uma etapa de tratamento convencional do efluente, que consiste na adição de agente coagulante, seguido de floculação, decantação e filtração, com a finalidade de remover os sólidos em suspensão. Utilizou-se como agente floculante o cloreto férrico, FeCl_3 , cuja concentração ideal foi determinada a partir de testes da eficiência de coagulação/floculação/decantação (*Jar Test*) em função das seguintes concentrações do floculante: 40, 80, 160, 240 e 320 mg L^{-1} .

O *Jar Test* foi realizado em tubos de ensaio contendo 40 mL do efluente bruto. As seguintes quantidades da solução estoque de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10,7 g L⁻¹): 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 mL foram adicionadas em cada tubo separadamente, com a finalidade de obter as concentrações citadas anteriormente, respectivamente. Amostras do sobrenadante foram retiradas após 20 minutos de repouso.

Após determinada a concentração de agente floculante capaz de promover a floculação com maior eficiência, todo o efluente coletado foi floculado e deixado em repouso por aproximadamente 24 horas para que ocorresse a máxima decantação do material suspenso. Em seguida, o sobrenadante foi filtrado utilizando tecido convencional, para remoção de partículas sólidas ainda suspensas. O material filtrado foi transferido para galões que foram acondicionados em local escuro.

3.2.2. Caracterização do efluente

Para a caracterização, uma alíquota do efluente bruto foi submetido à análise de sólidos em suspensão e fipronil. Uma segunda porção foi centrifugada a 10.000 rpm durante 10 minutos. A seguir, o sobrenadante retirado foi filtrado em membrana de porosidade 0,45 μm e submetido às seguintes análises: concentração de fipronil (HPLC), carbono orgânico dissolvido (COD), demanda química de oxigênio (DQO), quantificação de cloreto, toxicidade aguda para *Artemia salina* e quantificação de ferro total e Fe^{2+} . As mesmas análises também foram realizadas no sobrenadante do efluente de uma terceira porção, após tratamento convencional por coagulação/floculação/decantação e filtração.

3.2.3. Experimentos de fotodegradação

Inicialmente o processo foi otimizado a partir da avaliação dos seguintes parâmetros: influência das concentrações de H_2O_2 , do íon Fe^{2+} e da carga orgânica presente. Após otimizado o sistema foi testado quanto a velocidade de degradação e toxicidade do efluente durante a reação. Experimentos controle, na presença de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (ausência de ferro), na presença de Fe^{2+}/UV (ausência de H_2O_2), na presença de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (ausência de UV - Fenton), ausência de ferro e peróxido de hidrogênio (fotólise por UV), foram realizados para avaliar a influência de cada parâmetro isoladamente.

Devido a sua elevada carga orgânica (Tabela 6), o efluente floculado foi diluído a 20 % (v/v) do efluente em água (exceto para os experimentos de avaliação da influência da carga orgânica, nos quais a diluição foi variada em 20, 15 e 5 %) antes de ser submetido à fotodegradação. As diluições foram feitas pela adição de água deionizada ao efluente, de modo a atingir a proporção desejada, totalizando 5 litros. Após homogeneização, a solução de sulfato ferroso $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada, o pH foi ajustado em $2,7 \pm 0,2$ e todo o conteúdo foi transferido para o reservatório do reator. A seguir, adicionou-se H_2O_2 e imediatamente as bombas de recirculação e lâmpada UV foram acionadas. As concentrações adicionadas de peróxido de hidrogênio e ferro foram variadas de acordo com a proposta do experimento. Amostras foram coletadas em intervalos fixos de tempo (10 ou 15 minutos, dependendo do experimento), durante intervalos entre 60 e 120 minutos.

- a) Para avaliação da influência da concentração de H_2O_2 foram realizados experimentos variando a sua concentração inicial em 2241, 2689, 3362, 4482 e 6723 mg L^{-1} tendo a concentração de ferro fixa em 45 mg L^{-1} . As soluções ficaram sob recirculação no reator fotoquímico, com a lâmpada UV

acionada, durante 120 minutos. As amostras foram retiradas a cada 15 minutos.

- b) A concentração ótima de ferro foi determinada de maneira análoga ao item a. A quantidade de H_2O_2 foi fixada em 6723 mg L^{-1} (concentração que promoveu maior degradação dentre as estudadas no item anterior) e a concentração de ferro foi variada em valores iguais a $15, 45$ e 60 mg L^{-1} . As soluções ficaram sob recirculação no reator fotoquímico durante 60 minutos com a lâmpada UV acionada, a amostragem foi feita a cada 10 minutos.
- c) Nesta etapa foi avaliada a influência da carga orgânica sobre a velocidade de mineralização. As concentrações de ferro e H_2O_2 foram fixadas em 60 e 6723 mg L^{-1} , respectivamente. A concentração de matéria orgânica inicial foi avaliada, efetuando-se diluições distintas do efluente: 20 , 15 e 5% em volume. Estas diluições foram realizadas respectivamente, pela adição de $1,00$; $0,75$ e $0,25\text{ L}$ do efluente em 5 litros de solução. As soluções permaneceram sob irradiação de UV em recirculação no reator por 60 minutos, as amostras foram coletadas a cada 10 minutos.
- d) Sob condições otimizadas, com as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio fixadas em 60 e 6723 mg L^{-1} , respectivamente, e com o efluente diluído a 20% , foi realizado um experimento de degradação por foto-Fenton. Amostras foram coletadas em intervalos de 10 minutos, durante 60 minutos de reação. Essas amostras foram submetidas às análises de fipronil (HPLC), COD, DQO e H_2O_2 e ensaios de toxicidade com *A. salina*
- e) Para avaliar se modo de adição de H_2O_2 no sistema (em doses controladas ou dose única) exerce alguma influência na velocidade e eficiência da reação, foi realizado um experimento no qual a adição de

peróxido de hidrogênio foi feita em doses controladas. Neste experimento o efluente foi diluído a 20 % e as quantidades de H_2O_2 e Fe^{2+} utilizadas foram aquelas determinadas nas etapas de otimização, 6723 e 60 mg L^{-1} respectivamente. Contudo a adição do H_2O_2 não foi feita em dose única como nos demais experimentos, mas em doses de 1120 mg L^{-1} separadamente. Cada adição foi realizada após todo o peróxido de hidrogênio da adição anterior ter sido totalmente consumido. Anteriormente de cada adição, foram retiradas amostras para análises.

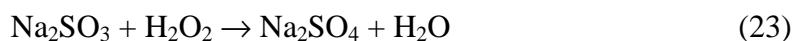
f) Com a finalidade de determinar a influência que cada parâmetro do processo exerce individualmente na eficiência do mesmo, foram realizados experimentos controle onde cada um desses parâmetros foi isoladamente testado, utilizando as condições previamente determinadas ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20%), sendo os experimentos conduzidos na presença das variáveis separadamente. Em todos os experimentos foram coletadas amostras a cada 10 minutos, durante 70 minutos de experimento.

3.3. Análises químicas

Para avaliação da eficiência do processo de flocação, em função das diferentes concentrações de floculante testadas, foram efetuadas análises de sólidos em suspensão e determinação de fipronil por cromatografia líquida (HPLC). A eficiência do processo de fotodegradação foi determinada e conduzida pelas seguintes análises químicas: decaimento das concentrações de COD, DQO e H_2O_2 .

Análises de peróxido de hidrogênio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005) foram feitas imediatamente em cada amostra no ato da coleta para determinação

da quantidade residual. A seguir, foi adicionada solução de sulfito de sódio 1,0 mol L⁻¹ às amostras em quantidade equimolar ao H₂O₂ residual (Equação 23), com a finalidade de assegurar a remoção de H₂O₂ restante, e assim interromper a reação de Fenton, bem como para eliminar a interferência causada pela presença de H₂O₂ nas análises de DQO e teste de toxicidade. A adição de sulfito em quantidade equimolar ao H₂O₂ residual, também evita a interferência de sulfito nas medidas de DQO (VOGEL et. al., 2000).

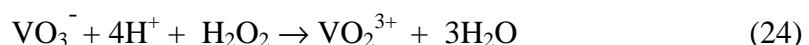


Ao final de cada experimento, o pH das amostras foi ajustado entre 6 e 8, com a finalidade de precipitar ao máximo o ferro. Após precipitação, as amostras foram filtradas em membrana com tamanho de poro de 0,45 µm antes da realização das análises de COD e DQO.

3.3.1. Peróxido de hidrogênio

A quantificação de peróxido de hidrogênio residual durante a fotodegradação de compostos-modelo e/ou efluentes industriais, por processos avançados de oxidação que envolvam a adição deste oxidante é de fundamental importância, visto que uma vez consumido, a reação de fotodegradação pode não prosseguir, sendo necessária sua reposição.

O consumo de H₂O₂ durante os experimentos foto-Fenton foi monitorado espectrofotometricamente pela geração de peroxovanádio de cor acastanhado formado pela reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio (Equação 24), com o máximo de absorção em 450 nm (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005).



A concentração de H₂O₂ pode ser calculada da seguinte forma (Equação 25):

$$\Delta A_{450} = \epsilon[H_2O_2] \frac{V_1}{V_2} \quad (25)$$

onde ΔA_{450} é o valor da absorbância lida descontada a absorbância do branco, V_1 é o volume da alíquota tomada para análise, V_2 é o volume final após a diluição e ϵ é a absorvidade do cátion peroxovanádio igual a 283 L mol⁻¹ cm⁻¹, obtida pela curva analítica do peróxido de hidrogênio na faixa de 0,0250 a 6,00 mmol L⁻¹. Para análise, uma alíquota da amostra, variando entre volumes de 250, 500 e 1000 μ L (dependendo da faixa de concentração estimada de peróxido de hidrogênio) foi retirada e diluída em água deionizada em um balão de 10 mL, a fim de garantir que a amostra se encontre dentro do intervalo de concentração contemplado pela curva analítica (0,025 a 6,00 mmol L⁻¹). Foi adicionado 1,0 mL da amostra diluída em 2,5 mL de metavanadato de amônio em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e medida a absorbância em $\lambda = 450$ nm.

3.3.2. Carbono orgânico dissolvido - COD

A mineralização, conversão do carbono orgânico total (COT) a dióxido de carbono e água, foi determinada pelo decaimento da concentração de COT utilizando um analisador de carbono (VCPH/TOC - Shimadzu) com injetor automático. O analisador de carbono faz medidas de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), logo o COT é dado pela subtração entre CT e CI. O carbono orgânico total não é proveniente apenas do composto-alvo. Produtos formados na sua degradação e outros excipientes que estão presentes nas formulações comerciais, são fontes de carbono

orgânico. Como as amostras foram previamente filtradas em membranas de porosidade 0,45 µm, a determinação foi de carbono orgânico dissolvido (COD).

A determinação de CT está baseada na combustão das amostras a 680 °C catalisada por platina suportada sobre esferas de alumina e posterior análise do gás resultante (CO₂) por absorção no infravermelho não dispersivo. O sinal analógico da saída do detector de infravermelho gera um pico e o processador de dados calcula sua área. A área deste pico é proporcional à concentração de CT.

Para a determinação de carbono inorgânico (CI), o sistema adiciona automaticamente ácido fosfórico 25% às amostras sob fluxo constante de ar sintético de alta pureza. Com a adição do ácido às amostras, o pH é reduzido e com o borbulhamento de ar, provoca-se a geração de CO₂ a partir de carbonatos e bicarbonatos, ou seja, proveniente do CI, ao qual é conduzido diretamente ao detector de infravermelho, sendo o princípio da medida o mesmo que CT.

O cálculo das concentrações é realizada mediante curvas analíticas feitas por diluição de soluções estoques de CT e CI. Em cada determinação (CT ou CI) são feitas duas injeções da amostra e uma terceira, no caso do coeficiente de variação ultrapassar 2 % após as duas injeções.

A mineralização para um determinado tempo foi calculada em relação à concentração de carbono orgânico inicial presente na amostra.

3.3.3. Demanda química de oxigênio – DQO

A medida foi realizada utilizando o método padrão 5220 D (APHA, 2000). A análise se define pela quantidade de oxidante necessária para oxidar, sob condições controladas e sem a intervenção de microorganismos, a matéria orgânica e/ou

inorgânica presente na amostra. O oxidante utilizado neste método é o Cr⁶⁺ (K₂Cr₂O₇), que é reduzido a Cr³⁺ ao oxidar os componentes da amostra.

Para DQO na faixa de 100 a 1200 mg L⁻¹, a concentração de Cr³⁺, proporcional à quantidade de matéria oxidada na reação, é determinada espectrofotometricamente com medidas de absorbância em $\lambda = 600$ nm. Para a faixa de DQO baixa, entre 40 a 100 mg L⁻¹ é medido excesso de íons Cr⁶⁺ ainda presente no meio após a oxidação, sua concentração é determinada pela absorbância em $\lambda = 420$ nm. Em ambos os casos os valores de absorbância foram confrontados com curvas de calibração previamente construídas. O desvio médio obtido nas medidas de DQO neste trabalho, foi de 38,5 mg L⁻¹.

3.3.4. Fipronil – Cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC

A concentração de fipronil foi determinada usando um cromatógrafo líquido (Shimadzu - CTO20A) e uma coluna C-18 fase reversa (5 μ m, 250 x 4,60 mm - Phenomenex) com detecção por absorção no ultravioleta, $\lambda = 279$ nm. A fase móvel consistiu de uma mistura 20:80 (% em volume) água deionizada e metanol, numa vazão de 1 mL min⁻¹. O tempo de retenção do fipronil foi de $5,8 \pm 0,1$ min. Uma curva de calibração abrangendo a faixa de concentração entre 0,16 a 20 mg L⁻¹ foi construída, inicialmente, utilizando soluções padrão de fipronil em metanol. Medidas de absorbância na faixa de λ entre 200 e 600 nm foram realizadas em soluções de fipronil diluído em água e em metanol separadamente, demonstrando que não houve deslocamento do λ de máxima absorção do fipronil (279 nm) utilizando diferentes solventes.

O limite de quantificação apresentado pelo método foi de 0,12 mg L⁻¹ de fipronil e o desvio médio obtido nas medidas foi de aproximadamente 10%.

3.3.5. Determinação de sólidos em suspensão

A quantificação do teor de sólidos suspensos (SS) no efluente foi de fundamental importância neste trabalho, na caracterização do efluente e na avaliação do processo de floculação. Considerando que materiais em suspensão afetam negativamente o processo foto-Fenton (TROVÓ; PATERLINI; NOGUEIRA, 2006; GALVÃO et al., 2006) esse é um parâmetro a ser considerado.

Para a determinação do teor de SS, um filtro de fibra de vidro, em uma placa de Petri, foi seco em estufa a 105 °C durante 1 hora e posteriormente levado ao dessecador por 30 minutos para resfriamento. A seguir, o filtro foi pesado em uma balança analítica, colocado em um sistema de filtração a vácuo previamente montado e umedecido com uma pequena porção de água deionizada.

A amostra foi vigorosamente agitada e uma quantidade capaz de proporcionar entre 2,5 e 200 mg de sólidos suspensos foi filtrada pelo sistema a vácuo, duas porções de 10 mL de água deionizada foram utilizadas para lavar o filtrado após a passagem de toda a amostra pelo filtro. A sucção a vácuo foi mantida por aproximadamente 3 minutos após a lavagem.

O filtro foi retirado do sistema de filtração a vácuo e, com o auxílio de uma placa de Petri, foi novamente colocado em estufa para secagem a 105 °C. Pesagens foram realizadas a cada 1 hora de secagem até que a massa do filtro não sofresse variação maior que 4 % da massa pesada anteriormente.

Cálculo

$$SS \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000}{V \text{ (mL)}} \quad (26)$$

Onde:

SS = Sólidos em suspensão;

M_1 = Massa do filtro seco antes da filtragem da amostra;

M_2 = Massa do filtro com resíduo, após filtragem da amostra e secagem;

V = Volume da amostra utilizada na filtragem.

3.3.6. Determinação de cloreto

O método utilizado para quantificação dos íons cloreto foi o método Argentométrico com detecção visual do ponto de equivalência. Este procedimento é também conhecido como Método de Mohr (BACCAN, 2001). Trata-se da titulação da amostra com uma solução padrão de nitrato de prata, AgNO_3 , $0,0141 \text{ mol L}^{-1}$, que na presença de Cl^- provoca a formação de um precipitado insolúvel, AgCl (Equação 27).

Como indicador, foi utilizada uma pequena quantidade de solução de cromato de potássio, K_2CrO_4 . No final da titulação, quando a precipitação do cloreto for completa, primeiro excesso de íons prata combina-se com os íons cromato (indicador) formando o precipitado de cromato de prata, Ag_2CrO_4 (Equação 28), de cor vermelha, o que indica o ponto final da titulação.



Este método requer que uma titulação em branco seja feita (em água deionizada) para que se possa corrigir o erro na detecção do ponto final. O valor da prova em branco obtido deve ser subtraído do valor da titulação propriamente dita. A concentração de cloreto na amostra pode ser calculada a partir da Equação 29 a seguir.

$$Cl^- \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{(V_A - V_B) \times M \times 35.450}{A} \quad (29)$$

Onde:

V_A = Volume gasto da solução titulante para a amostra;

V_B = Volume gasto da solução titulante para o branco;

M = Molaridade da solução titulante (AgNO_3);

A = Volume da amostra titulada.

3.3.7. Determinação de ferro total dissolvido

Essa análise é baseada na formação/detecção de um complexo de ferro formado pela reação de íons Fe^{2+} com a 1,10-fenantrolina. Esse complexo, de cor vermelha, é detectado espectrofotometricamente na região do espectro visível ($\lambda = 510 \text{ nm}$). A intensidade da cor produzida independe do pH do meio, no intervalo de 2,0 a 9,0.

Para a formação do complexo, através da adição a 1,10-fenantrolina, o ferro deve estar presente na forma Fe^{2+} , por isso, antes da adição do complexante, foi adicionado o agente redutor (hidroxilamina), com a finalidade de reduzir os íons Fe^{3+} existentes a Fe^{2+} (Equação 30).



Em um balão volumétrico de 10 mL, foi adicionado: 300 μL de hidroxilamina 100,0 g L^{-1} ; 2,0 mL do complexante 1,10-fenantrolina 1,0 g L^{-1} ; 1,6 mL de solução de acetato de sódio 100,0 g L^{-1} e 1,0 mL da amostra. O balão foi agitado e a solução foi submetida à leitura de absorbância em um espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de 510 nm. Os valores de absorbância foram comparados com uma curva de calibração previamente construída com faixa linear entre 0,2 e 10 mg L^{-1} e $R^2 = 0,9962$.

3.4. Bioensaios

3.4.1. Ensaios de toxicidade

Os testes de toxicidade foram realizados utilizando microcrustáceos de *Artemia salina* (Figura 10), os quais sobrevivem em águas salinas. Ele foi utilizado para verificar a toxicidade aguda das amostras de efluente, antes e durante o processo de fotodegradação (LEWAN; ANDERSSON; MORALES GOMEZ, 1992).

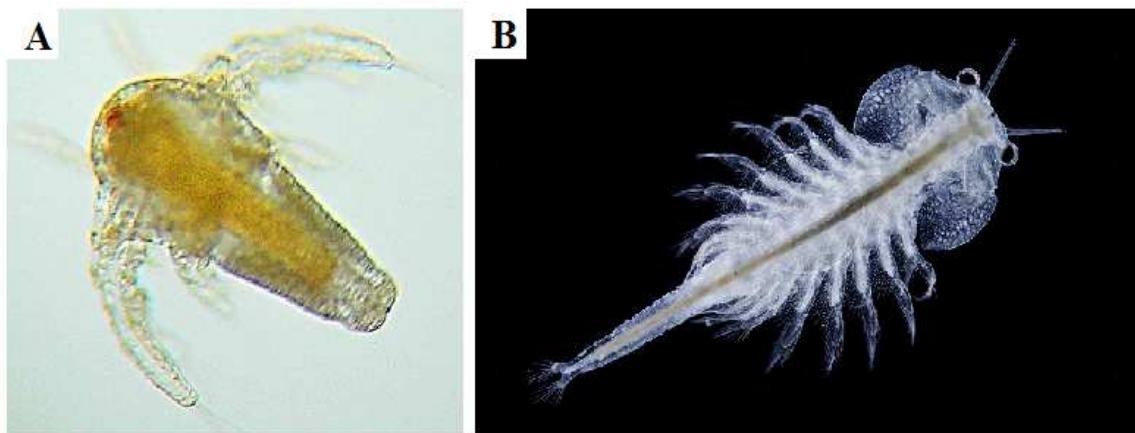


Figura 10. (A) Náuplio de *A. salina*, (B) *A. salina*.

Os ovos de *A. salina* foram incubados a 30 °C num bêquer de 2 L, contendo 1 L da solução de sal marinho sintético (mistura de NaCl, MgCl₂.6H₂O, Na₂SO₄, CaCl₂.6H₂O e KCl) na concentração de 35 g L⁻¹. O pH foi ajustado entre 8 e 9, com o objetivo de simular o habitat salino adequado dos microcrustáceos. Foi utilizada uma bomba de aquário para oxigenar a solução, e assim fornecer as condições ideais de eclosão dos ovos. A incubação foi feita durante o período de 48 h, tempo necessário para maturação e eclosão dos ovos.

Após o período de incubação, os organismos-testes (náuplios de *A. salina*) foram expostos às amostras testadas, antes e durante o processo de fotodegradação, por um

período de 48 h. Para isso, foram utilizados tubos de ensaios graduados, contendo em cada tubo 9,5 mL da amostra (anteriormente preparada com quantidade adequada de sal marinho, mantendo a concentração da solução incubadora) e 10 náuplios previamente selecionados. Os testes foram feitos em triplicata para cada amostra analisada. Também foram feitos controles (em triplicata), utilizando-se 10 mL da solução salina, para comprovar que a mortalidade dos náuplios foi resultante da toxicidade do efluente e/ou de seus subprodutos de degradação e não devido à falta de alimentação.

Após 48 horas de exposição, foram feitas as contagens dos náuplios vivos e mortos (utilizando um contador de colônias), sendo considerados mortos os náuplios que não apresentaram qualquer movimento, durante 15 segundos de observação. Os testes só foram considerados válidos quando os controles apresentaram uma mortalidade igual ou inferior a 10 % da população. Os resultados dessas análises foram expressos em porcentagem (%) de inibição (morte).

O monitoramento da toxicidade antes e durante um processo de fotodegradação é um importante parâmetro a ser validado, uma vez que intermediários mais tóxicos que o composto original podem ser formados, consequentemente esses ensaios de toxicidade são essenciais para avaliar o comportamento e o impacto ambiental dos poluentes no ambiente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Testes de floculação – *Jar Test*

Devido ao alto teor de sólidos suspensos no efluente bruto, 7000 mg L⁻¹, o processo físico químico de floculação/decantação/filtração é de fundamental importância para a garantia da eficiência do processo foto-Fenton posterior, uma vez que os sólidos em suspensão inibem a penetração da radiação UV no sistema, comprometendo assim sua eficiência (YALILI KILIC; YONAR; KESTIOGLU, 2013; ZAYAS; GEISSLER; HERNANDEZ, 2007).

Foram avaliadas as concentrações de 40, 80, 160, 240 e 320 mg L⁻¹ do floculante (FeCl₃) em função do aspecto visual do efluente floculado (Figura 11), bem como da eficiência na remoção de sólidos suspensos e fipronil, obtendo os melhores resultados quando a concentração de 160 mg L⁻¹ de FeCl₃ foi utilizada (Tabela 5).

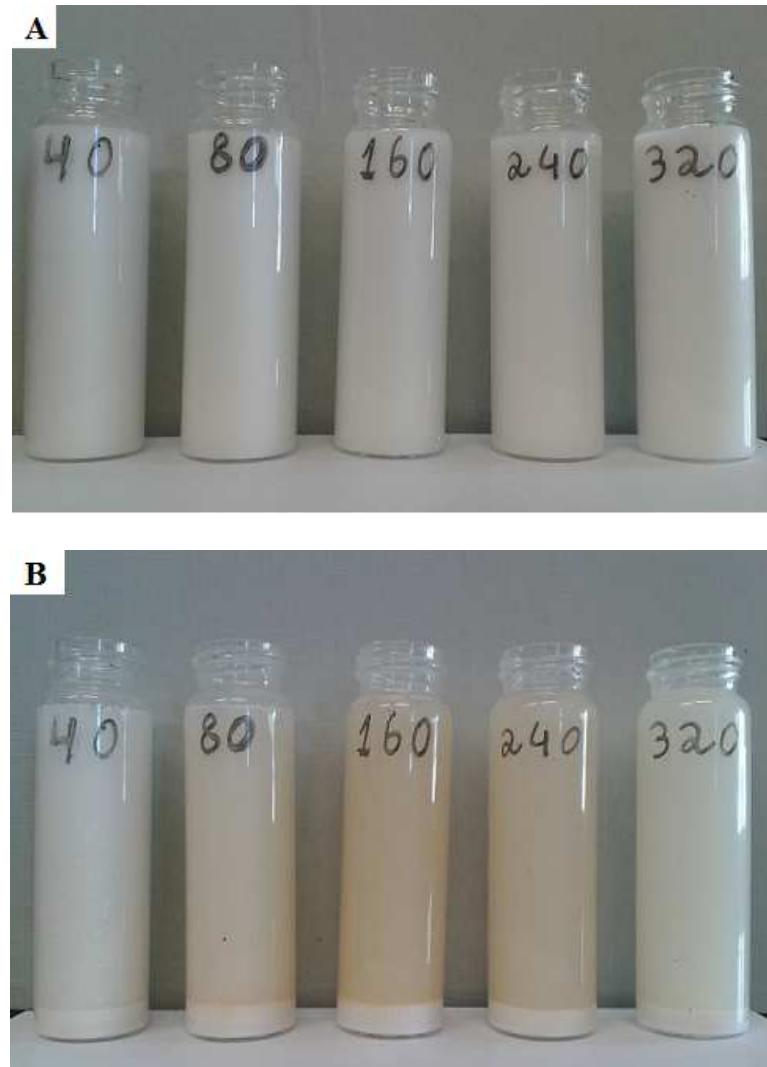


Figura 11. (A) Efluente bruto na ausência de floculante (B) efluente floculado utilizando concentrações de 40, 80, 160, 240 e 320 mg L⁻¹ de FeCl₃, após 20 minutos de decantação.

Na Figura 11B, é possível observar visualmente, pelo aspecto das amostras, que a concentração de 160 mg L⁻¹ de floculante promoveu uma maior remoção de sólidos suspensos na matriz, dentre as concentrações avaliadas.

Tabela 5. Concentração de fipronil e teor de sólidos suspensos no efluente bruto e no sobrenadante do efluente floculado com diferentes concentrações de FeCl_3 , após 20 minutos de decantação.

<i>Concentração de FeCl_3 (mg L⁻¹)</i>	<i>Sólidos suspensos (mg L⁻¹)</i>	<i>Fipronil (mg L⁻¹)</i>
0	7000	20,9
40	1700	4,35
80	1000	3,13
160	590	2,20
240	650	2,90
320	560	2,54

Os dados apresentados na Tabela 5, mostram que o aumento da concentração de FeCl_3 de 40 até 160 mg L⁻¹ favoreceu o aumento da remoção de sólidos em suspensão e fipronil, contudo com o aumento da concentração para 240 e 320 mg L⁻¹ os resultados de remoção de SS e fipronil mantiveram-se praticamente constantes, considerando o desvio padrão obtido nas análises de 10%. Neste contexto, a concentração de 160 mg L⁻¹ de FeCl_3 foi escolhida como ótima, sendo utilizada no pré-tratamento do efluente, uma vez que em concentrações mais altas de floculante, a remoção de sólidos e fipronil não se mostrou mais eficiente.

4.2. Caracterização do efluente

Os parâmetros físico-químicos do efluente bruto, centrifugado e após tratamento convencional (coagulação/flocação/decantação/filtração) utilizando 160 mg L⁻¹ de FeCl_3 estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros físico-químicos do efluente bruto, centrifugado e após tratamento convencional.

<i>Parâmetros</i>	<i>Efluente bruto (mg L⁻¹, exceto pH)</i>	<i>Efluente centrifugado (mg L⁻¹, exceto toxicidade)</i>	<i>Efluente após tratamento convencional (mg L⁻¹, exceto toxicidade e pH)</i>
pH	3,2	n.d.	n.d.
Fipronil	20,91	0,50	2,20
Sólidos suspensos	7000	n.d	590
COD	n.d	1.760	1.746
DQO	n.d.	11.400	7.900
Cloreto	n.d.	4,9	9,9
Fe ²⁺	n.d.	0,78	2,4
Ferro total dissolvido	n.d.	0,83	5,6
Toxicidade (% de inibição)	n.d.	100	100

n.d. = não determinado

Como esperado, observa-se que o tratamento o tratamento convencional efetuado não reduz a carga orgânica dissolvida, uma vez que os resultados de COD foram próximos, o que indica que essa etapa de tratamento apenas remove os sólidos suspensos no meio. Entretanto a análise de DQO apresentou decaimento após o tratamento por flocação. Isto pode ter sido causado pela remoção da fração inorgânica do efluente, uma vez que nesta análise estima de forma indireta a quantidade de matéria orgânica, sendo sensível a interferentes de natureza inorgânica no meio.

O aumento da carga de cloretos e de ferro no efluente floculado é proveniente do agente floculante, FeCl₃. A presença de baixa concentração de fipronil é justificada por

sua baixa solubilidade. Por outro lado, observa-se também que em ambos os casos, houve 100% de toxicidade, a qual pode ser proveniente da alta toxicidade do fipronil mesmo em baixa concentração e/ou a presença de outros excipientes da formulação comercial.

4.3. Avaliação da influência da concentração de H₂O₂

A concentração de peróxido de hidrogênio é um parâmetro operacional de muita importância no processo foto-Fenton, uma vez que o excesso deste reagente pode reduzir drasticamente a eficiência do processo, pois nessa condição são favorecidas reações paralelas como a decomposição do H₂O₂ (Equação 13), e a reação entre o H₂O₂ e os radicais hidroxila (Equação 14) (TROVÓ et al., 2013b; TROVÓ; PATERLINI; NOGUEIRA, 2006; WANG, 2008; SUN et al., 2007).



Nesse contexto, o efeito da concentração de H₂O₂ (2241, 2689, 3362, 4482 e 6723 mg L⁻¹), na velocidade de remoção de COD e decaimento da DQO (Figura 12), foi avaliada.

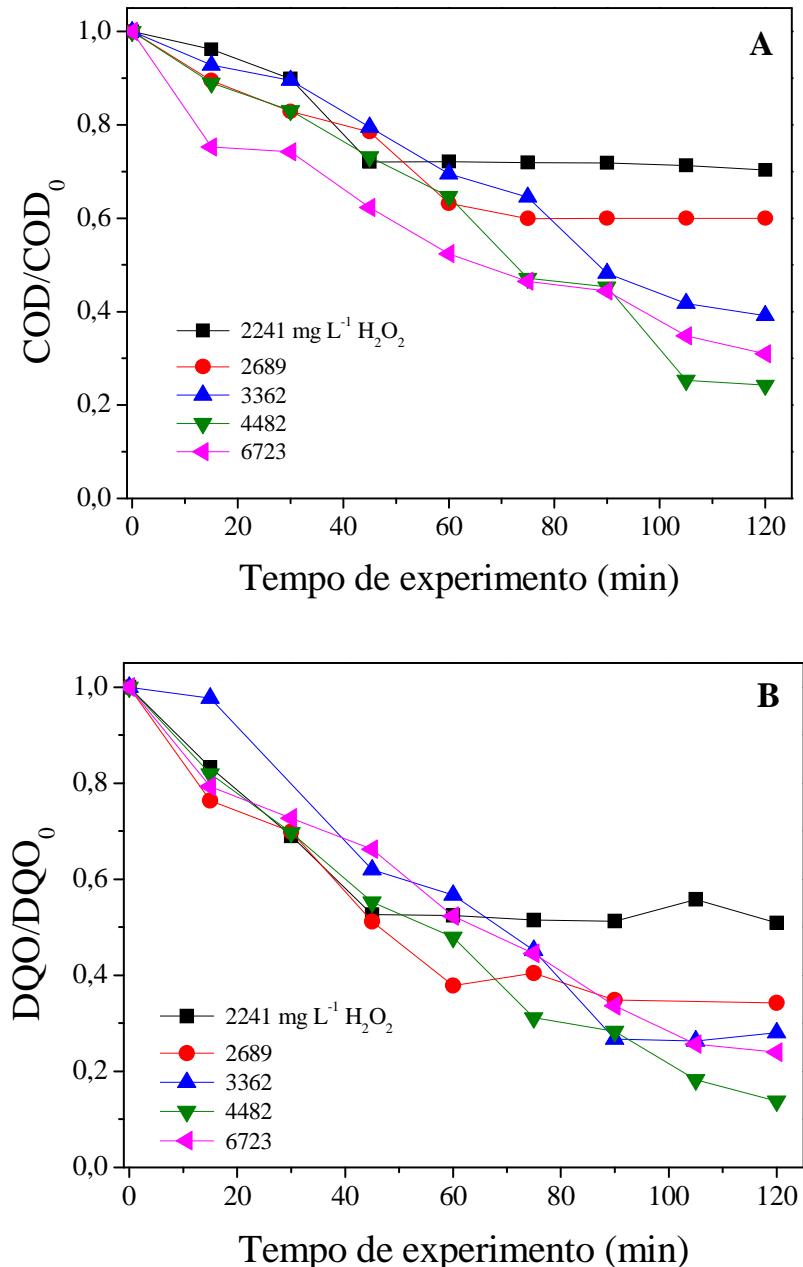
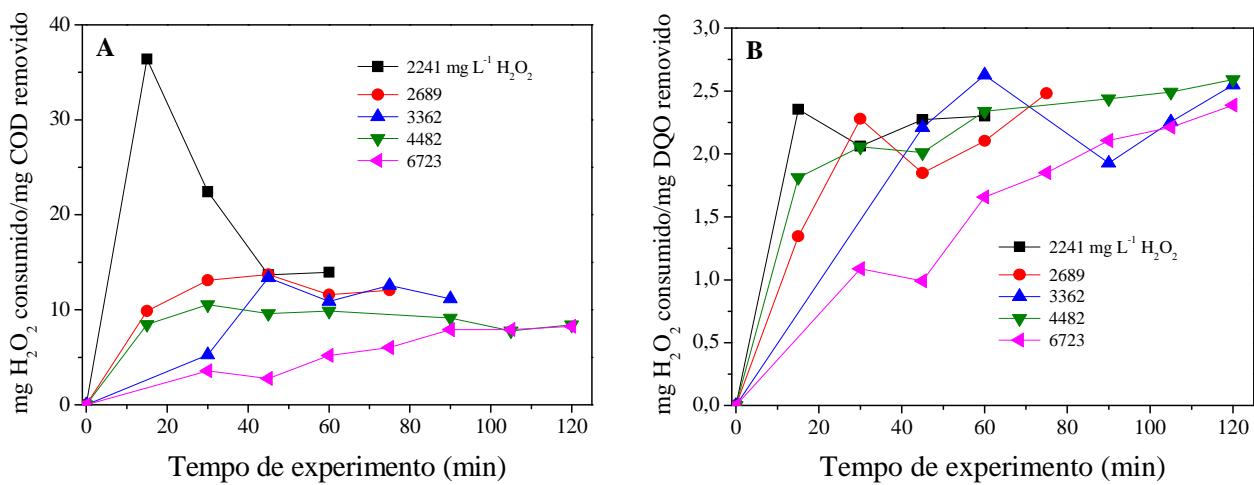


Figura 12. Efeito da concentração inicial de H₂O₂ na velocidade de remoção de (A) COD e (B) DQO. Condições iniciais: [Fe] inicial = 45 mg L⁻¹, COD₀ médio = 626 ± 49 mg L⁻¹, DQO₀ média = 1941 ± 72 mg L⁻¹, e pH = 2,7 ± 0,2..

Como pode ser observado na Figura 12A, para as concentrações de 2241 e 2689 mg L⁻¹ de H₂O₂, o decaimento de COD cessa após aproximadamente 60 minutos de reação, isso ocorre uma vez que todo o peróxido de hidrogênio presente foi consumido e

consequentemente a geração de radicais hidroxila é interrompida. A maior concentração de H_2O_2 avaliada (6723 mg L^{-1}), proporcionou um decaimento mais rápido na remoção de COD. O mesmo comportamento não foi observado para a remoção de DQO (Figura 12B).

Contudo, ao analisar os resultados obtidos em termos de consumo de H_2O_2 (em mg) por mg de matéria orgânica removida (tanto em termos de COD e DQO) (Figura 13), considerando que quanto *menor* o consumo de H_2O_2 por mg de COD ou DQO removido, *maior* é a eficiência (relação de proporcionalidade inversa), a eficiência de remoção de matéria orgânica, calculada a partir da quantidade de H_2O_2 (mg) consumidos para remover 1,0 mg de COD do meio, é maior para concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 6723 mg L^{-1} , uma vez que houve um menor consumo de H_2O_2 por mg de matéria orgânica removida (Figura 13).



A concentração de ferro total dissolvido também foi monitorada durante o experimento (Figura 14), uma vez que a matéria orgânica presente na matriz, bem como os intermediários formados no decorrer da degradação, podem formar complexos com o metal retirando-o de sua forma “livre”, podendo gerar assim alguma influência na velocidade ou na eficiência da reação.

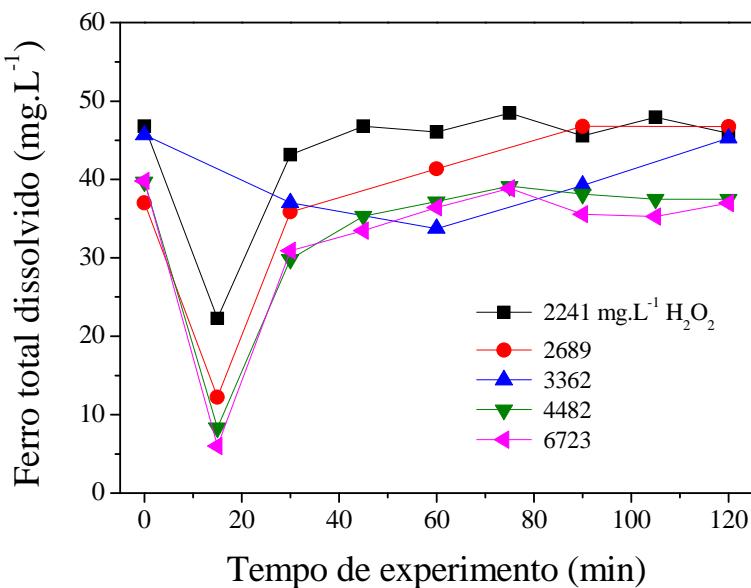


Figura 14. Concentração de ferro total dissolvido durante os experimentos de fotodegradação. Condições iniciais: $[Fe]$ inicial = 45 mg L^{-1} , COD_0 médio = $626 \pm 49\text{ mg L}^{-1}$, DQO_0 média = $1941 \pm 72\text{ mg L}^{-1}$, e $pH = 2,7 \pm 0,2$.

Inicialmente, os compostos presentes no efluente não atuam como complexantes, pois as concentrações iniciais de ferro estão próximas à quantidade adicionada (45 mg L^{-1}), todavia pode-se observar o decaimento brusco da concentração do metal após os primeiros 15 minutos de reação, indicando que neste intervalo de tempo os compostos iniciais gerados pela degradação da matéria orgânica de fato formam complexos com o ferro, o que impede que este elemento seja detectado pela

metodologia analítica utilizada. Esses complexos, por sua vez, são rapidamente degradados retornando a concentração de ferro a níveis próximos ao inicial.

Apesar dessa momentânea indisponibilidade de Fe^{2+} no sistema, não foram apresentados efeitos negativos na velocidade e/ou eficiência da degradação para esses experimentos como pode ser observado pelas Figuras 12 e 13.

Com base na velocidade e eficiência da reação, a concentração de 6723 mg L^{-1} de H_2O_2 demonstrou ser a mais favorável na degradação da matéria orgânica dentre todas as avaliadas, consequentemente, foi utilizada para os demais experimentos das etapas posteriores deste trabalho.

4.4. Avaliação da influência da concentração de Fe^{2+}

A concentração inicial de íons ferrosos é outro parâmetro de fundamental importância na eficiência do processo foto-Fenton, visto que em baixas concentrações a reação de decomposição do H_2O_2 catalisada pelo íon Fe^{2+} (Equação 6) oferece menor contribuição para a formação dos radicais hidroxila. Em excesso, a tendência de formação de precipitado de ferro aumenta, o que compromete negativamente a eficiência do processo, devido à turbidez provocada pela presença desse precipitado, o que inibe a penetração da radiação UV na solução. Além disso, pode competir com a matéria orgânica por radicais hidroxila (Equação 12). Por essa razão faz necessária a determinação de sua concentração ótima (ZAPATA et al., 2009b; RIVAS et al., 2001).



Com a concentração de H_2O_2 fixada em 6723 mg L^{-1} , foram avaliadas diferentes concentrações de Fe^{2+} ($15, 45$ e 60 mg L^{-1}) em função da velocidade e eficiência de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) e demanda química de oxigênio (DQO).

A Figura 15 mostra que, dentro das condições testadas, quanto maior a concentração de íons Fe^{2+} , maior a velocidade de remoção de matéria orgânica, representada pelo decaimento da concentração de COD e DQO. Neste caso a concentração de Fe^{2+} que apresentou os melhores resultados de degradação foi a de 60 mg L^{-1} .

Exceto em casos de excesso de Fe^{2+} , onde o efeito da concentração elevada do íon é negativo ao processo (Equação 12, página 68), a maior disponibilidade de íons ferrosos no meio faz com que reações do processo foto-Fenton sejam favorecidas cineticamente (Equações 6 e 9), contribuindo positivamente para a formação de radicais hidroxila que, por sua vez, atuarão na mineralização da matéria orgânica, o que explica o fato de a mais alta concentração de Fe^{2+} testada (60 mg L^{-1}) ter fornecido os melhores resultados de remoção de COD e DQO.

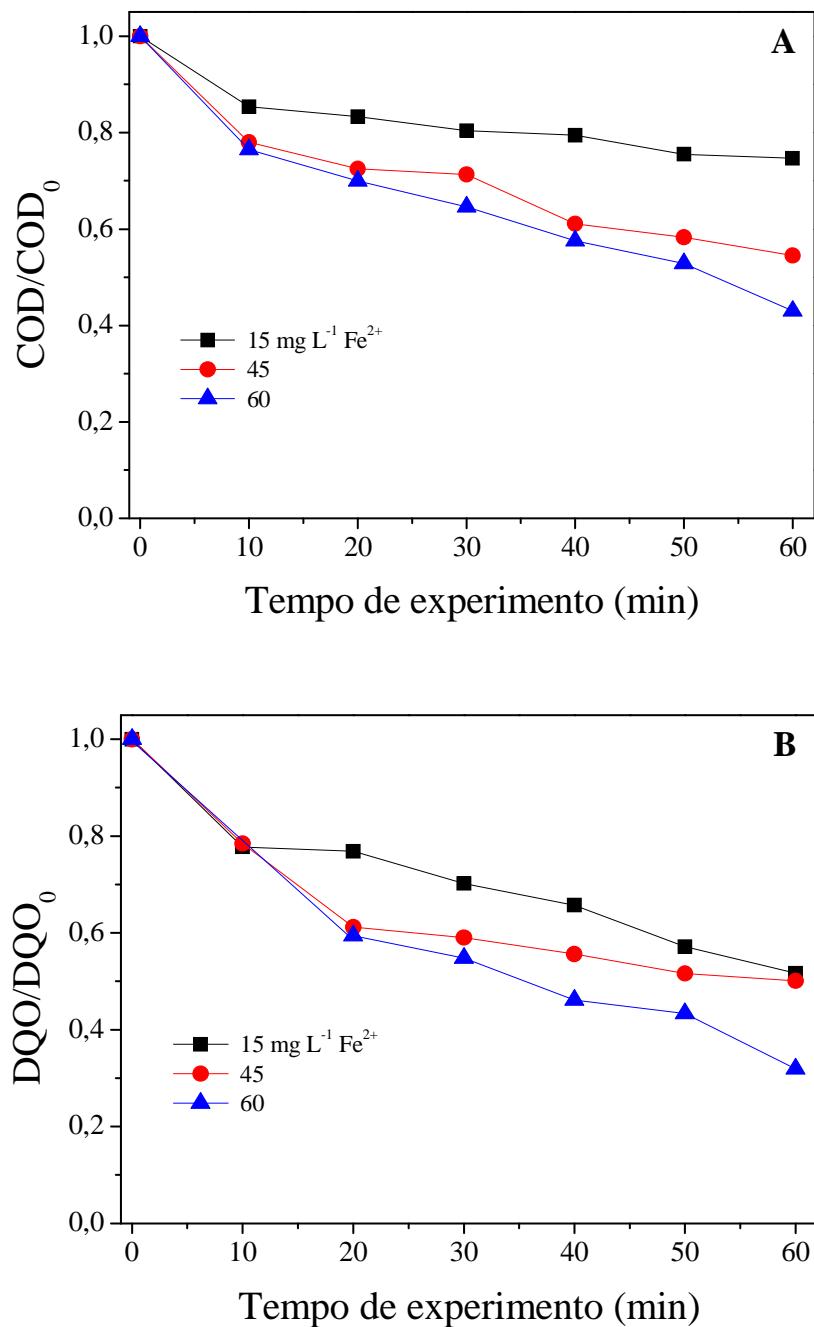


Figura 15. Efeito da concentração de Fe^{2+} na velocidade de remoção de: (A) COD e (B) DQO. Condições iniciais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, COD_0 médio = $637 \pm 57 \text{ mg L}^{-1}$, DQO_0 média = $1983 \pm 51 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$.

De maneira análoga à etapa anterior, a avaliação da eficiência da reação (dada em termos do consumo de H_2O_2 (em mg) por mg de COD e DQO removido) para todas

as concentrações de Fe^{2+} avaliadas também foi calculada (Figura 16). Os resultados, apontam que em concentrações baixas de Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) a eficiência do processo é alta, ou seja, houve um baixo consumo de H_2O_2 (em mg) por mg de COD removido. Contudo, a velocidade de remoção de COD é lenta (Figura 15).

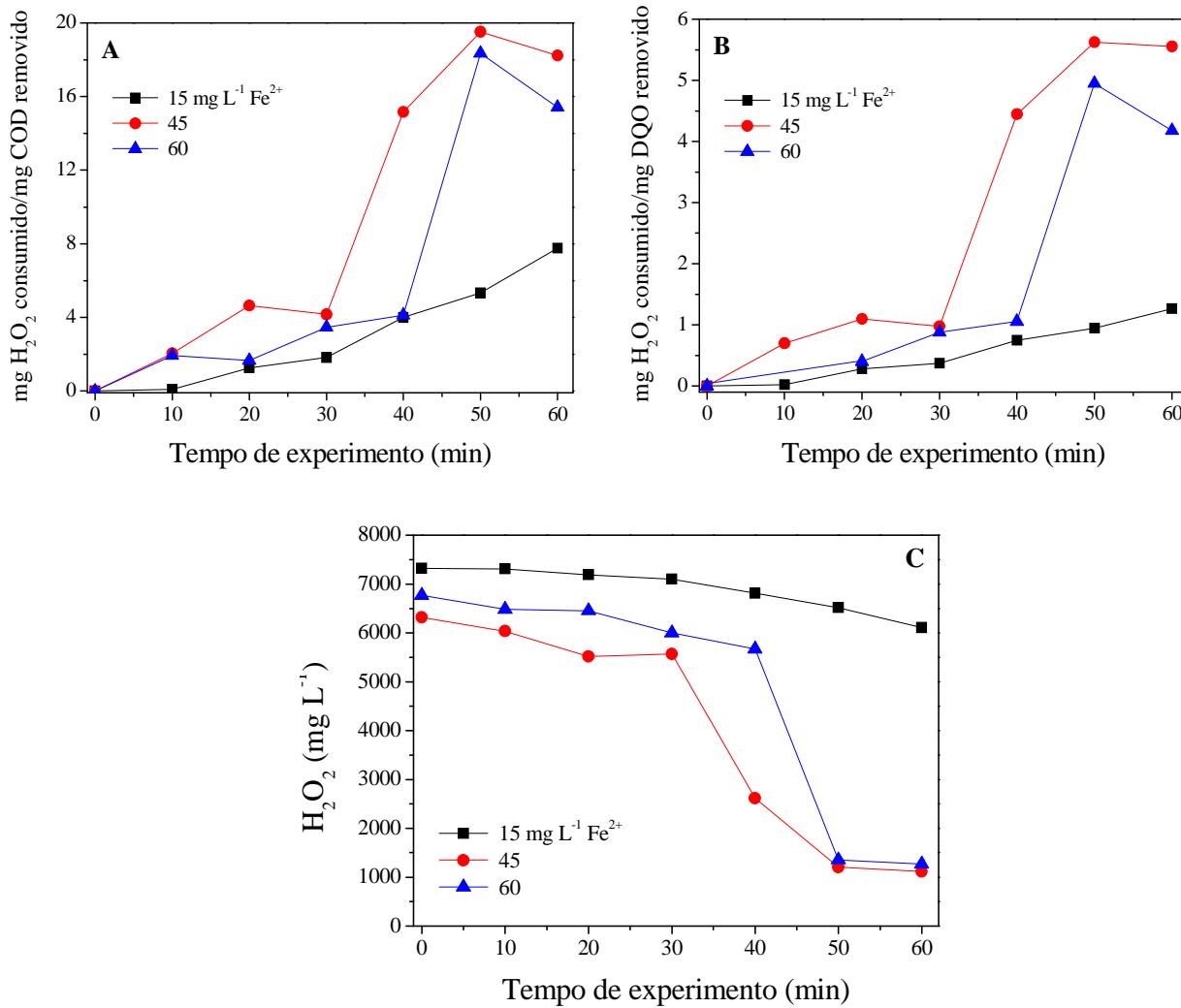


Figura 16. Efeito da concentração de Fe^{2+} na: (A) eficiência de remoção de COD, (B) na eficiência de remoção de DQO e (C) no consumo de H_2O_2 durante a reação.

Condições iniciais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} : [\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, COD_0 médio = $637 \pm 57 \text{ mg L}^{-1}$, DQO_0 média = $1983 \pm 51 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$.

Nas concentrações mais elevadas (45 e 60 mg L⁻¹) a eficiência da reação é mais baixa, provavelmente devido à reações paralelas de oxidação entre os íons ferrosos e os radicais hidroxila (Equação 12) (TORRADES et al., 2003). Entretanto, a velocidade de remoção de matéria orgânica nessas condições é mais favorável.

Nesse contexto, comparando a eficiência apresentada pela reação utilizando concentrações de 45 e 60 mg L⁻¹ de Fe²⁺ observa-se que nos 30 primeiros minutos de reação a eficiência é bastante semelhante, contudo, após 30 minutos a degradação mostrou-se mais eficiente com a concentração de ferro em 60 mg L⁻¹. Isso é causado, possivelmente, pela complexação do ferro no início da degradação, como ocorreu na etapa anterior, levando as concentrações de Fe²⁺ disponíveis no meio a níveis baixos e próximos entre si para as diferentes concentrações iniciais testadas, como pode ser visto na Figura 17.

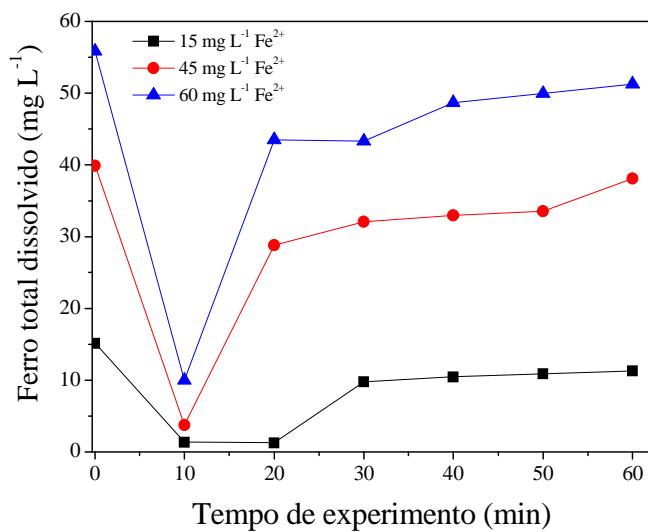


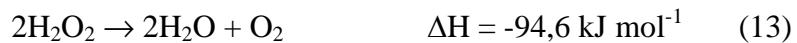
Figura 17. Concentração de ferro total dissolvido durante os experimentos de fotodegradação Condições iniciais: [H₂O₂] = 6723 mg L⁻¹, COD₀ médio = 637 ± 57 mg L⁻¹, DQO₀ média = 1983 ± 51 mg L⁻¹, e pH = 2,7 ± 0,2.

Este comportamento da concentração de ferro durante a degradação explica, também, o fato de o consumo de peróxido de hidrogênio durante o início da reação (primeiros 30 minutos) ser bastante lento para todas as concentrações de iniciais Fe^{2+} testadas, entretanto, após 30 minutos, momento em que a concentração de Fe^{2+} retorna a níveis próximos ao inicial, o decaimento da concentração de H_2O_2 é bastante pronunciado quando utilizadas as concentrações de 45 e 60 mg L^{-1} .

Esse aumento brusco da no consumo de H_2O_2 (Figura 16C), após 30 minutos de reação, não é resultado de um aumento na velocidade de degradação da matéria orgânica, uma vez que esta não sofreu forte influência causada pela queda da concentração de ferro no início dos experimentos. Na verdade, o que ocorreu foi o favorecimento de reações paralelas entre ferro e H_2O_2 , uma vez que a partir deste momento a concentração de matéria orgânica já decaiu em aproximadamente metade da inicial (Figura 15) e a concentração de peróxido de hidrogênio ainda se encontra em níveis próximos a 5000 mg L^{-1} (Figura 16C), o que afeta diretamente a eficiência da remoção de COD e DQO (Figuras 16A e 16B).

Outro fator que contribui para o aumento da velocidade do consumo de H_2O_2 é a temperatura, que após os primeiros 30 ou 40 minutos de reação aproxima-se de 40 °C, favorecendo a decomposição do H_2O_2 em H_2O e O_2 (Equação 13).

Contudo, houve maior remoção de COD e DQO por miligrama de H_2O_2 consumido (Figuras 16A e 16B), na presença da maior concentração de Fe^{2+} avaliada, ou seja, a eficiência da degradação utilizando 60 mg L^{-1} de íons ferrosos foi mais alta se comparada com a concentração de 45 mg L^{-1} . Embora complexos de ferro atuem como uma fonte paralela de radicais hidroxila (Equação 9), em baixas concentrações de ferro, reações secundárias de consumo de peróxido de hidrogênio (Equações 13 e 14) podem ocorrer devido a menor disponibilidade do íon Fe^{2+} no meio.



Com base na velocidade e eficiência de degradação, a concentração de 60 mg L⁻¹ de Fe²⁺ foi considerada como ótima e utilizada nos demais experimentos de fotodegradação.

4.5. Avaliação da influência da carga orgânica na mineralização

Nessa etapa foi avaliada a influência da carga orgânica sobre a remoção de COD e DQO, bem como na eficiência do processo dados em termos de mg de H₂O₂ consumido por mg de COD e DQO removido. Os experimentos foram feitos nas melhores concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺ determinadas previamente (6723 e 60 mg L⁻¹, respectivamente), e utilizando diferentes diluições do efluente (20, 15 e 5% em volume).

Analizando a Figura 18, pode ser observada uma diferença significativa na velocidade de mineralização para os efluentes com diferentes cargas orgânicas. Como esperado, para uma carga orgânica inicial mais elevada, a degradação é mais demorada, contudo a quantidade removida de matéria orgânica é maior. Isso ocorre, pois, com uma menor carga orgânica no meio, mantendo fixas as concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺, são favorecidas reações paralelas, onde um aparente excesso de peróxido de hidrogênio e/ou ferro compete com os compostos orgânicos pelos radicais hidroxila (Equações 12 e 14), podendo também ocorrer a decomposição do H₂O₂ em H₂O e O₂ (Equação 13), o que faz com que menores quantidades de radicais atuem na mineralização da matéria orgânica.



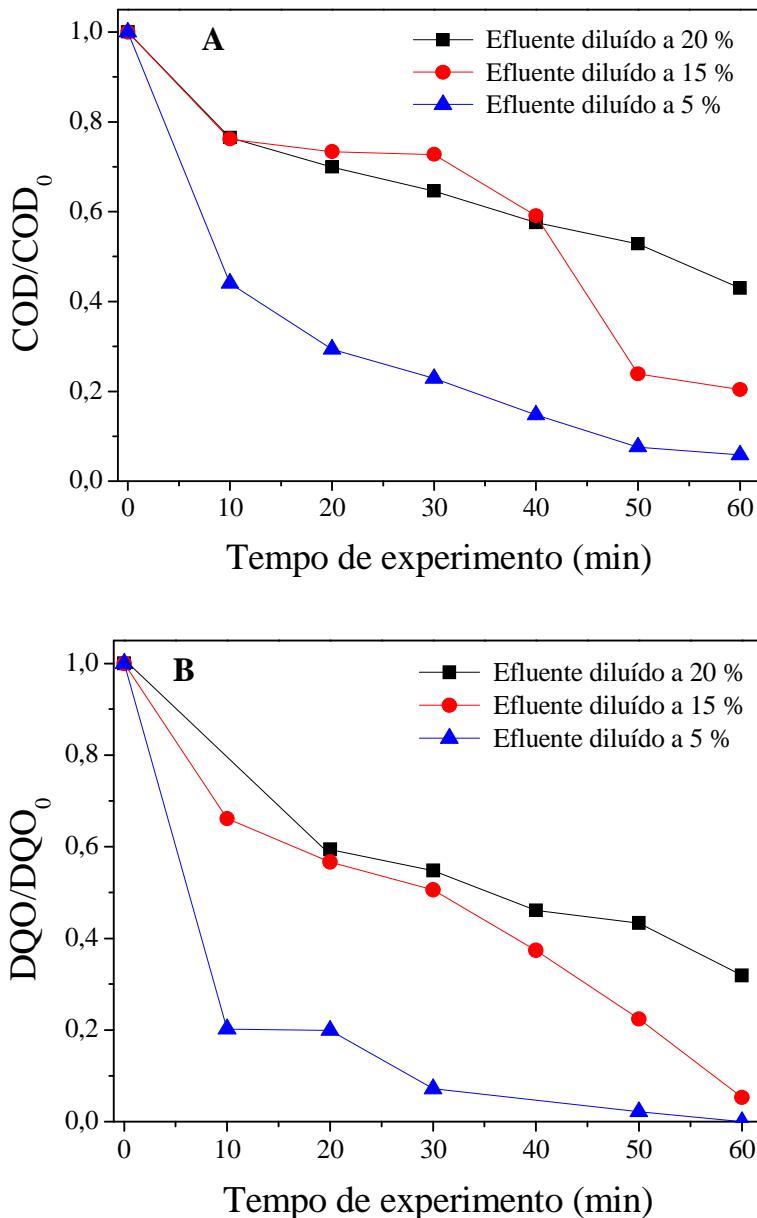


Figura 18. Efeito da carga orgânica velocidade de na remoção de: (A) COD e (B) DQO. Condições iniciais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 20 %: $\text{COD}_0 = 584,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{DQO}_0 = 1931,6 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 15 %: $\text{COD}_0 = 472,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{DQO}_0 = 1475,7 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 5 %: $\text{COD}_0 = 136,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{DQO}_0 = 367,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$.

A maior velocidade de mineralização para o efluente diluído a 5% é devido à menor concentração inicial de COD quando comparado com o efluente diluído a 20 e 15%, no qual os dois últimos demonstraram velocidade de decaimento de matéria orgânica bastante similar durante os primeiros 40 minutos de degradação. Após esse momento o decaimento de COD e DQO para o efluente diluído a 15% torna-se mais rápido, possivelmente devido ao fato citado anteriormente: em concentrações mais baixas de matéria orgânica, o decaimento em termos de COD/COD₀ e DQO/DQO₀ possui velocidade mais elevada (Figura 18). Outro fator a ser considerado é a concentração de ferro dissolvido livre (Figura 19), a qual é maior para o efluente diluído a 15 %, o que favorece a reação de geração de radicais hidroxila (foto-Fenton).

A Figura 19 mostra a variação da concentração de ferro total dissolvido durante o andamento da reação. Mais uma vez é demonstrada a mesma tendência obtida nos experimentos anteriores: o decréscimo da quantidade de ferro detectado pela análise no início do processo seguido de um aumento de concentração a níveis próximos do inicial.

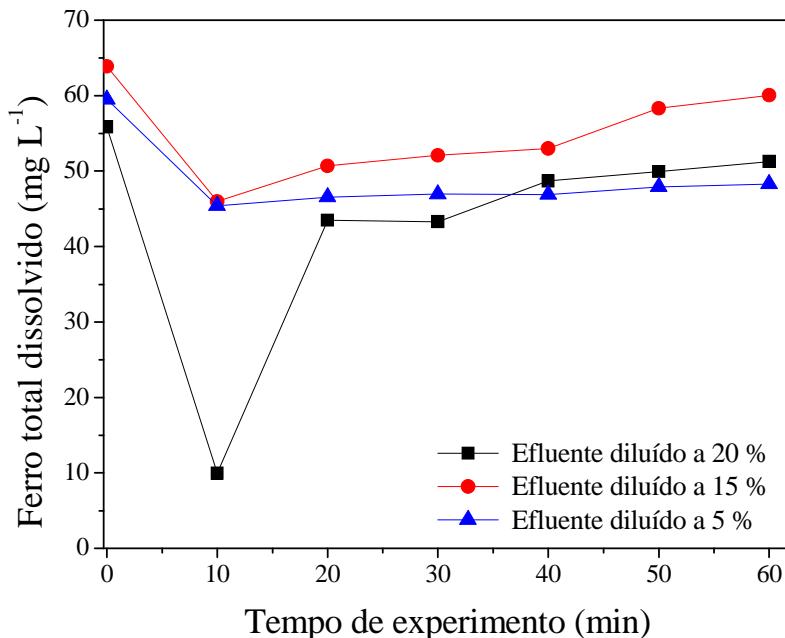


Figura 19. Concentração de ferro total dissolvido durante os experimentos de fotodegradação. Condições iniciais: $[H_2O_2] = 6723\text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60\text{ mg L}^{-1}$, diluição a 20 %: $COD_0 = 584,4\text{ mg L}^{-1}$ e $DQO_0 = 1931,6\text{ mg L}^{-1}$, diluição a 15 %: $COD_0 = 472,9\text{ mg L}^{-1}$ e $DQO_0 = 1475,7\text{ mg L}^{-1}$, diluição a 5 %: $COD_0 = 136,1\text{ mg L}^{-1}$ e $DQO_0 = 367,6\text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 2,7 \pm 0,2$.

Nesta etapa, como o teor de matéria orgânica no meio foi alterado a cada experimento, a complexação responsável por esse comportamento foi afetada, ou seja, no experimento com a menor diluição, 20% (maior quantidade de matéria orgânica), a concentração de ferro cai mais abruptamente que nos experimentos com diluições maiores, 15 e 5%, comprovando que os compostos orgânicos originados no início da degradação são os responsáveis pela formação de complexos com o metal resultando na aparente queda em sua concentração.

A eficiência da reação de degradação, expresso pelo consumo de H_2O_2 por mg de COD removido, mostou-se levemente maior para a diluição de 20% (Figura 20A),

entretanto em relação à remoção de DQO a eficiência obtida foi praticamente idêntica para as concentrações de 20 e 15% do efluente (Figura 20B).

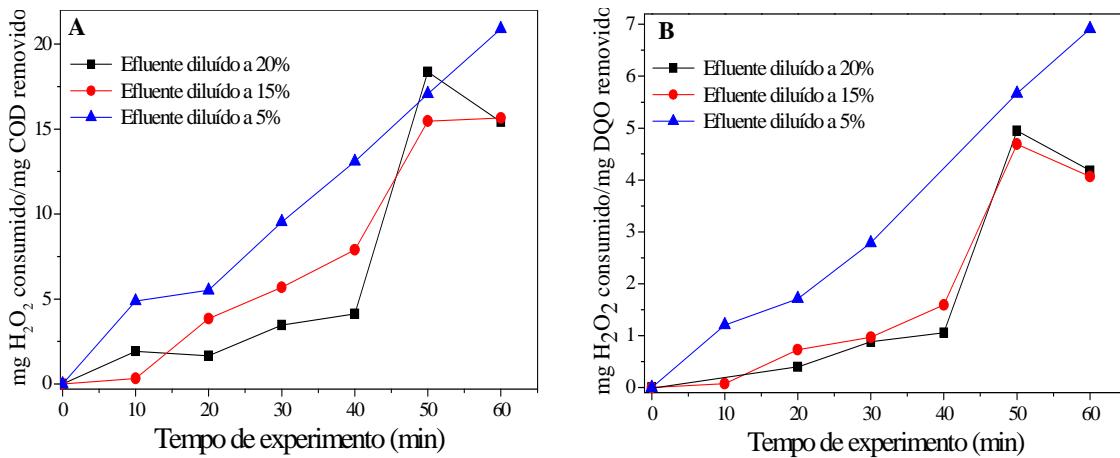


Figura 20. Efeito da carga orgânica na eficiência de remoção de: (A) COD e (B) DQO.

Condições iniciais: $[H_2O_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 20 %: $COD_0 = 584,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $DQO_0 = 1931,6 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 15 %: $COD_0 = 472,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $DQO_0 = 1475,7 \text{ mg L}^{-1}$, diluição a 5 %: $COD_0 = 136,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $DQO_0 = 367,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 2,7 \pm 0,2$. e $pH = 2,7 \pm 0,2$.

Ao expandir para um tratamento em larga escala será demandado um grande volume de água pura para atingir a diluição desejada, fazendo com que diluições menores sejam mais ambientalmente amigáveis. Baseado nisso e na boa eficiência apresentada pela degradação do efluente diluído a 20% em comparação às demais diluições, esta diluição (20%) foi escolhida para a realização dos experimentos posteriores.

4.6. Avaliação da toxicidade durante o processo de mineralização

Em um sistema de tratamento de efluentes, avaliar a toxicidade do que se lança no ambiente é de grande relevância, uma vez que não apenas o composto original pode apresentar alto nível de toxicidade, mas também seus intermediários de degradação (BHARDWAJ et al., 2012; GUNASEKARA et al., 2007; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). Além disso, a possibilidade de se acoplar processos photocatalíticos de tratamento a processos biológicos, exige que o material resultante do tratamento fotoquímico, não ofereça risco aos microorganismos que irão atuar na biodegradação. Para tanto, o tratamento físico-químico deve garantir a eliminação do caráter tóxico do efluente que poderá, em seguida, ser submetido ao tratamento biológico.

Ensaios de toxicidade com *Artemia salina* foram feitos durante todo o processo de fotodegradação realizado sob condições otimizadas, $[H_2O_2] = 6723\text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60\text{ mg L}^{-1}$ e efluente diluído 20% (em volume). A Figura 21 mostra após 60 minutos da aplicação do processo foto-Fenton, a toxicidade reduziu de 100 para 13 %, o que sugere a formação de produtos de degradação de menor toxicidade, embora a carga orgânica ainda esteja relativamente elevada, COD aproximadamente = 250 mg L⁻¹ (Figura 22).

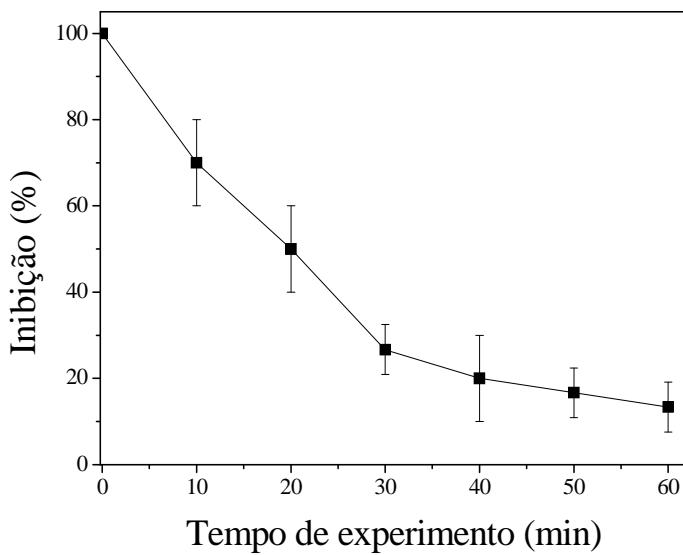


Figura 21. Evolução da toxicidade aguda para *A. salina* para as soluções obtidas antes e durante aplicação do processo foto-Fenton sob condições otimizadas. Condições iniciais: $[H_2O_2] = 6723\text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60\text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20% e $pH = 2,7 \pm 0,2$.

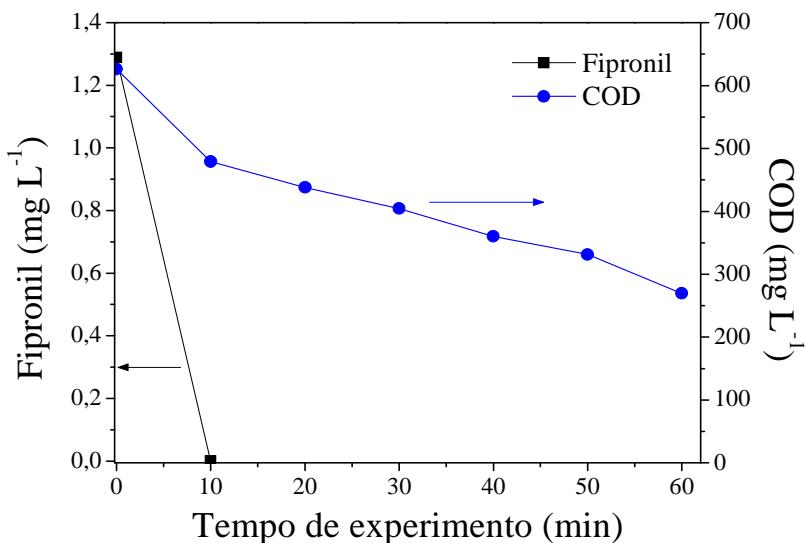


Figura 22. Remoção de COD e fipronil pelo processo foto-Fenton sob condições otimizadas. Condições iniciais: $[H_2O_2] = 6723\text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60\text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20%, $COD_0 = 626,1\text{ mg L}^{-1}$, $[Fipronil]_0$ média $= 1,3 \pm 0,13\text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 2,7 \pm 0,2$.

A Figura 22 ilustra o decaimento das concentrações de COD e fipronil durante 60 minutos de degradação. Observa-se que em 15 minutos de reação a concentração de fipronil decaiu para níveis abaixo do limite de quantificação ($\leq 0,12 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto a concentração de COD ainda se encontrava elevada, bem como a toxicidade, aproximadamente 60 % de inibição (Figura 21).

Isso indica que o caráter tóxico da matriz não é resultado apenas da presença do inseticida, mas também de outros compostos ali existentes e seus produtos de degradação, salientando a importância da mineralização da matéria orgânica presente.

4.7. Avaliação do modo de adição de H_2O_2

Com a finalidade de verificar a influência que modo de adição de peróxido de hidrogênio exerce sobre eficiência e velocidade da degradação, foi realizado um experimento no qual a quantidade total de H_2O_2 seria mantida fixa em 6723 mg L^{-1} , contudo a adição do reagente não foi feita em dose única como nos demais experimentos, mas em doses controladas de 1120 mg L^{-1} . Esse procedimento teve como objetivo evitar a ocorrência de reações paralelas causadas pela grande quantidade inicial de H_2O_2 no meio. A concentração de ferro utilizada foi aquela determinada na etapa de otimização, 60 mg L^{-1} .

Para meios de comparação, os resultados de velocidade de remoção de COD e DQO (Figura 23), eficiência de remoção (Figura 24) e toxicidade (Figura 25), obtidos por este experimento, foram apresentados juntamente com os dados resultantes do experimento realizado sob condições otimizadas com adição de dose única de H_2O_2 .

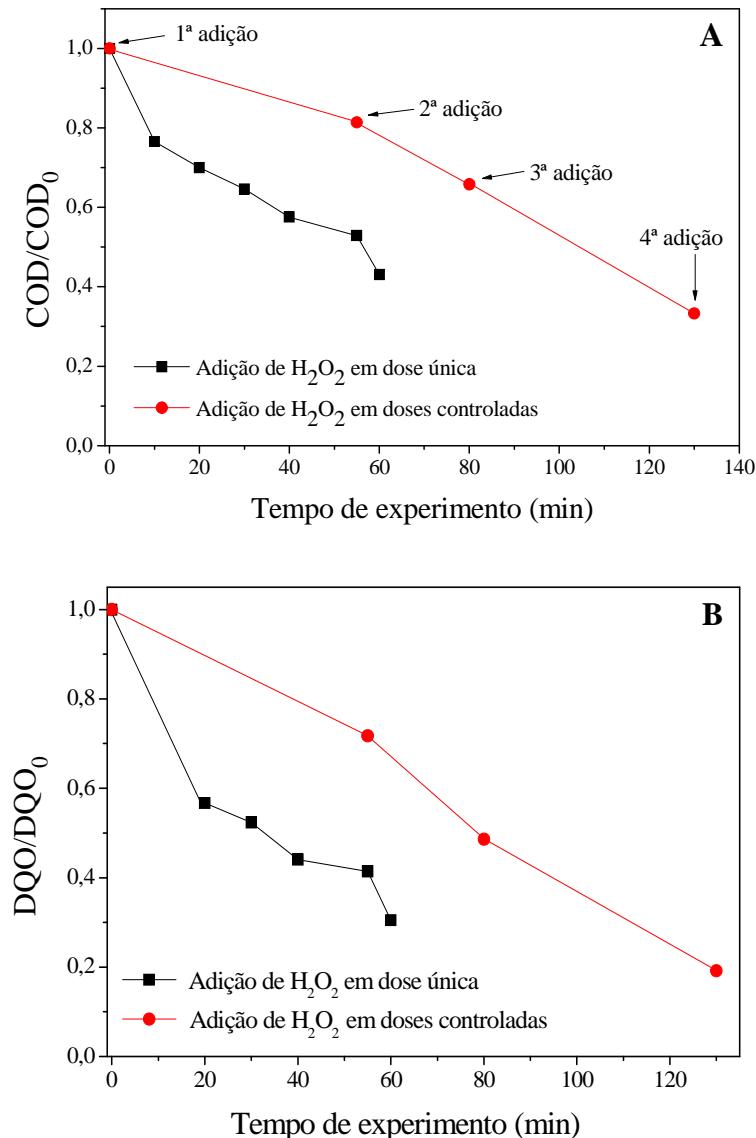


Figura 23. Efeito do modo de adição controlada de H₂O₂ na velocidade de remoção de:

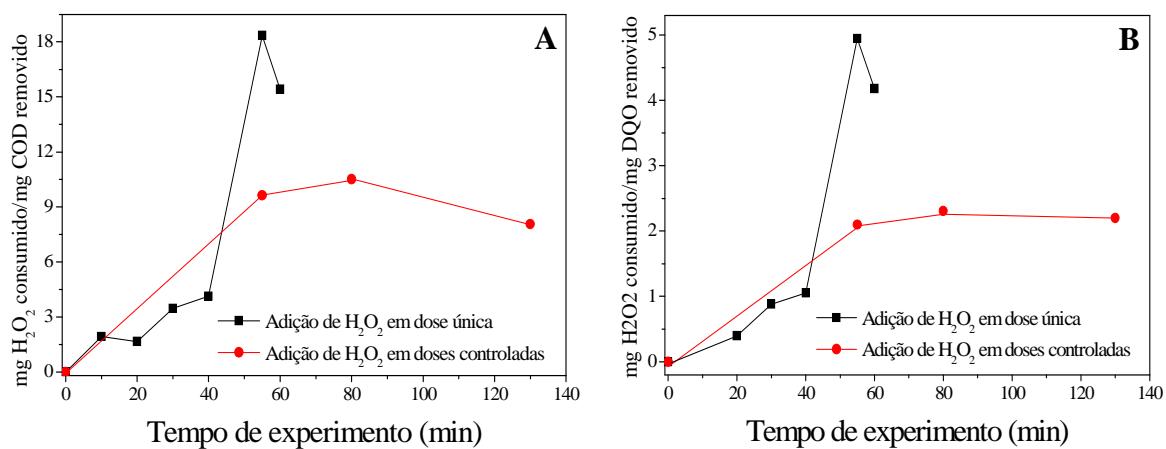
(A) COD, (B) DQO. Condições iniciais: doses controladas [H₂O₂] = 1120 mg L⁻¹, dose única [H₂O₂] = 6723 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 60 mg L⁻¹, diluição do efluente a 20 %, COD₀ médio = 604,4 ± 20,5 mg L⁻¹, DQO₀ média = 1911,6 ± 28,4 mg L⁻¹ e pH = 2,7 ± 0,2.

Pela Figura 23A e B poder-se observar que a velocidade de remoção de COD e DQO, respectivamente, utilizando o procedimento de doses controladas foi mais baixa que a velocidade de degradação do sistema com adição de dose única de H₂O₂. Isso pode ser explicado pelo fato de que maiores quantidades de H₂O₂ geram maiores

quantidades de radicais hidroxila, que por sua vez degradam mais rapidamente a matéria orgânica presente.

Para o experimento controlando a dosagem de H_2O_2 , após a quarta adição de H_2O_2 , totalizando 4480 mg L^{-1} , o consumo do reagente cessou. Isto ocorreu provavelmente devido a formação de compostos resistentes à degradação. Portanto, não foram feitas outras adições consecutivas de peróxido de hidrogênio.

Também foi avaliada a eficiência obtida pela reação sob adição de doses controladas de H_2O_2 (Figura 24), de maneira análoga aos demais experimentos, esta foi calculada a partir do decaimento de COD e DQO (em mg) por miligrama de H_2O_2 consumido.



De acordo com os resultados apresentados na Figura 24, observa-se que a eficiência de remoção de matéria orgânica, durante os primeiros 40 minutos de reação, é bastante semelhante para os dois casos (adição em dose única e em doses controladas de H_2O_2). Entretanto, aos 50 minutos o consumo de peróxido de hidrogênio por mg de COD/DQO removido aumentou drasticamente para o experimento com adição de dose única, o que provoca uma queda brusca na eficiência da reação. Isso pode ter sido provocado por um aparente excesso do reagente neste momento, uma vez que a concentração de matéria orgânica já decaiu a aproximadamente 50 % da inicial (Figura 23), e a quantidade de H_2O_2 ainda pode estar elevada, devido ao modo de adição em dose única, o que favorece a ocorrência de reações paralelas de consumo do reagente provocando a queda de eficiência da degradação.

Uma queda no consumo de H_2O_2 por mg de COD/DQO removido para o experimento com adição única de H_2O_2 , ocorreu após o pico observado aos 50 minutos (Figura 24). Essa queda no consumo de peróxido de hidrogênio (aumento da eficiência) pode ser resultado da redução brusca da concentração do reagente provocada pelo consumo por reações paralelas, o que diminuiu seu excesso aparente, e consequentemente desfavoreceu a ocorrência das reações paralelas de consumo, para tempos de reação maiores que 50 minutos. O modo de adição por doses controladas obteve melhor eficiência.

Ensaios de toxicidade também foram utilizados para avaliar o sistema empregando o método de adição controlada de H_2O_2 , de maneira igual à avaliação dos demais parâmetros, velocidade e eficiência, os resultados de toxicidade durante a reação foram comparados com os resultados obtidos pelo experimento sob condições otimizadas com adição de dose única de peróxido de hidrogênio (Figura 25).

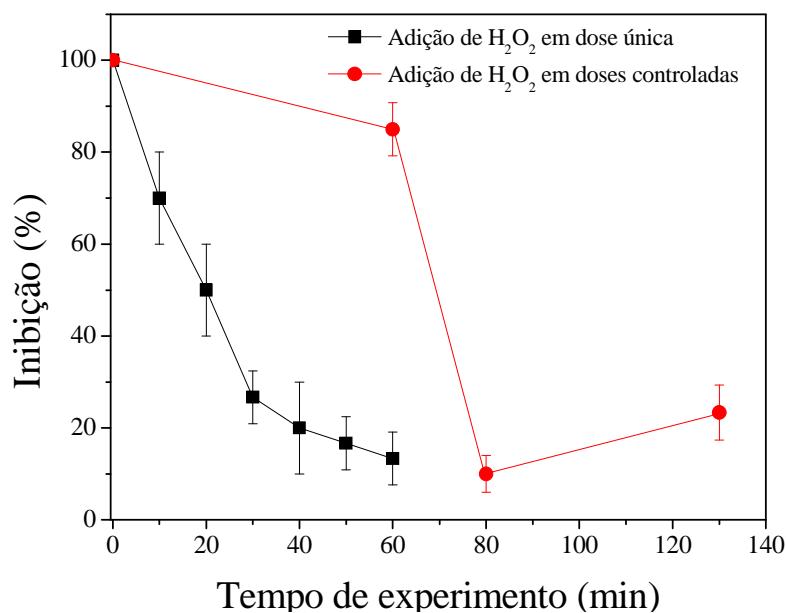


Figura 25. Efeito do modo de adição de H_2O_2 na toxicidade aguda para *A. salina*, antes e durante aplicação do processo foto-Fenton. Condições iniciais: doses controladas $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1120 \text{ mg L}^{-1}$, dose única $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20 % e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$

Os resultados de toxicidade para ambos os experimentos mostraram-se semelhantes no que se refere à toxicidade em relação à quantidade de COD removido. Após 60 minutos (dose única) e no momento da última adição de H_2O_2 (doses controladas), quando foi atingida a mesma remoção de COD (Figura 23A), os mesmos valores de toxicidade foram obtidos para ambos os experimentos (Figura 25).

A toxicidade aguda para o experimento com dose única, teve seu mínimo aos 60 minutos de reação, enquanto que para o experimento com doses controladas de H_2O_2 o mesmo valor de inibição foi atingido aos 80 minutos o que é resultado da velocidade mais lenta de degradação sob essa condição.

Os mínimos de toxicidade para ambos os casos obtiveram valores bastante próximos, aproximadamente 10 – 13% de inibição. Observa-se que o modo de adição

controlada de peróxido de hidrogênio não foi capaz de reduzir a toxicidade aguda a níveis mais baixos que os já alcançados pelo método de adição única, além de demandar mais tempo para que a toxicidade do meio esteja em seu nível mínimo.

Outro parâmetro avaliado para os dois sistemas foi o número de oxidação médio do carbono, NOC, durante a degradação. Considerando que o número de oxidação do carbono pode variar entre -4 e +4 (VOGEL et. al., 2000), é esperado que ao longo do processo degradativo sejam formados subprodutos com maiores valores de NOC, mais próximos de +4 (formas mais oxidadas). O NOC pode ser calculado a partir dos dados de COD e DQO, como descrito na Equação 31.

$$NOC = 4 - 1,5 \times \frac{DQO}{COD} \quad (31)$$

Os valores de NOC foram determinados durante a degradação pelos sistemas de dose única e doses controladas de H₂O₂ (Figura 26).

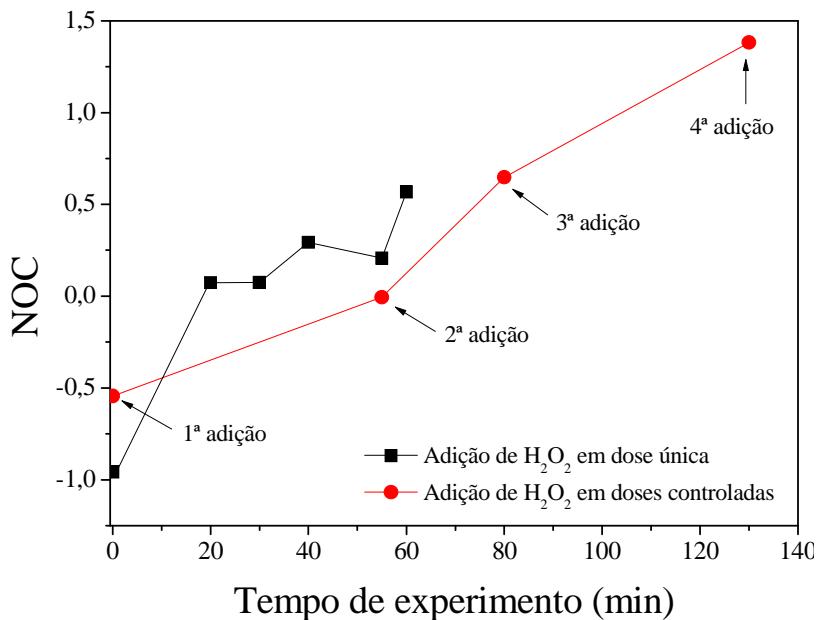


Figura 26. Número de oxidação médio do carbono, NOC, durante aplicação do processo foto-Fenton com adição de dose única e doses controladas de H_2O_2 . Condições iniciais: doses controladas $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1120 \text{ mg L}^{-1}$, dose única $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20 % e $\text{pH} = 2,7 \pm 0,2$

Os dados da Figura 26 mostram que para ambos os modos de adição houve aumento no NOC no decorrer do processo, o que já era esperado, uma vez que o processo tem por finalidade a oxidação da matéria orgânica. Para o modo de adição em dose única de peróxido de hidrogênio, o número de oxidação médio do carbono sobreveio mais abruptamente nos primeiros 20 minutos de degradação, o que é resultado da maior velocidade de reação promovida por esse sistema, uma vez que a quantidade inicial de H_2O_2 é seis vezes maior.

A formação de intermediários mais oxidados ao longo do processo (aumento do NOC) demonstra, indiretamente, que o tratamento utilizado é capaz de aumentar a biodegradabilidade dos compostos, considerando que moléculas com o NOC mais elevado são mais biodegradáveis, embora sejam necessários ensaios biológicos

(demanda bioquímica de oxigênio) para confirmação dos dados de biodegradabilidade, dados em termos da razão DBO/DQO.

Finalmente, comparando os dois modos de adição de H_2O_2 , observou-se que para o modo de adição única foi obtida maior velocidade. Por outro lado, uma maior eficiência (dada pelo menor consumo de H_2O_2 por mg de COD ou DQO removido) foi obtida para o experimento com dose controlada de H_2O_2 . Com relação à evolução da toxicidade aguda para *A. salina*, o modo de adição única se mostrou mais favorável por alcançar o nível mínimo de inibição em um menor intervalo de tempo (Figura 25), contudo os mesmos resultados foram obtidos para ambos modos de adição após ter sido observado a mesma remoção de COD e DQO (Figura 23).

4.8. Experimentos controle, avaliação da influência individual das variáveis

A avaliação individual dos parâmetros envolvidos no processo nos informa a influência exercida por cada um deles de forma independente. Isso é de grande valia para a compreensão do sistema e das interações existentes entre as variáveis envolvidas na degradação.

Os resultados expostos na Figura 27 mostram que não houve remoção significativa de matéria orgânica (COD e DQO) para os experimentos de fotólise direta com UV (ausência de ferro e peróxido de hidrogênio), e presença de Fe^{2+}/UV (ausência de H_2O_2). Já os experimentos na presença de Fe^{2+} e H_2O_2 (Fenton) e na presença de H_2O_2 e irradiação UV, mas na ausência de Fe^{2+} houve certo decaimento de COD e DQO de maneira bastante semelhante para os dois experimentos, o que pode ser mais facilmente observado pelo decaimento de COD. Por outro lado, para o experimento envolvendo todas as variáveis em conjunto (foto-Fenton), melhor eficiência de remoção de matéria orgânica foi alcançada (Figura 27A).

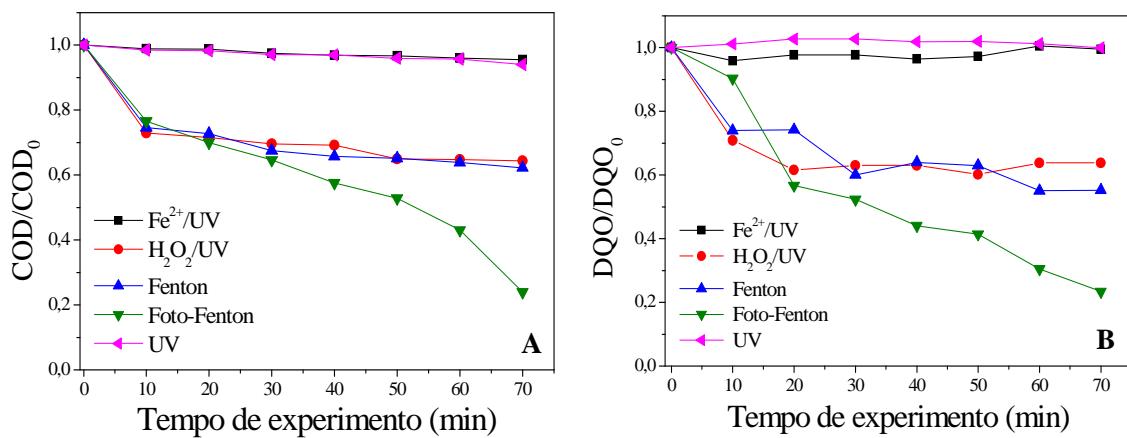


Figura 27. Efeito individual dos parâmetros na remoção de (A) COD e (B) DQO.

Condições iniciais: $[H_2O_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20%, COD₀ média = $668 \pm 55 \text{ mg L}^{-1}$, DQO₀ média = $2085 \pm 77 \text{ mg L}^{-1}$, e pH = $2,7 \pm 0,2$.

Como pode ser observado pelos experimentos controle, a presença de peróxido de hidrogênio no meio é essencial, uma vez que os experimentos contendo H₂O₂ garantiram maior remoção de matéria orgânica, o que pode ser justificado pelo fato do H₂O₂ ser essencial para geração de radicais hidroxila.

Obviamente o processo foto-Fenton foi o mais eficiente, pois neste ocorre o efeito sinérgico de todas as variáveis em conjunto, onde a radiação UV provoca a fotorredução dos íons Fe³⁺ a Fe²⁺, que por sua vez atua como catalisador para a decomposição do H₂O₂ gerando OH• com maior velocidade.

A remoção de fipronil também foi avaliada nesta etapa experimental (Tabela 7). Pode ser observado que para todos os experimentos, exceto para fotólise na presença de ferro (Fe²⁺/UV), a concentração do inseticida ficou abaixo do limite de quantificação do método analítico empregado (0,12 mg L⁻¹), após 15 minutos para o experimento de fotólise com UV e 10 minutos para os demais.

Tabela 7. Efeito individual dos parâmetros na remoção de fipronil. Condições iniciais:

$[H_2O_2] = 6723 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 60 \text{ mg L}^{-1}$, diluição do efluente a 20 %, $[Fipronil]_0$ média $= 0,80 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 2,7 \pm 0,2$.

<i>Tempo de experimento (min)</i>	<i>Decaimento da concentração em termos de $[fipronil]/[fipronil]_0$ durante degradação pelos seguintes processos:</i>				
	<i>Fe²⁺/UV</i>	<i>UV</i>	<i>H₂O₂/UV</i>	<i>Fenton</i>	<i>Foto-Fenton</i>
0	1	1	1	1	1
10	0,63	n.d.	< 0,12	< 0,12	< 0,12
15	n.d.	< 0,12			
20	0,60				
30	0,58				
40	0,55				
50	0,52				
60	0,50				
70	0,40				

n.d. = não determinado

Considerando a baixa concentração inicial média do fipronil ($0,80 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$), uma pequena quantidade já degradada seria capaz de levar a concentração a níveis abaixo do LQ do método analítico, ou seja, a remoção do fipronil não acarreta em redução significativa na carga orgânica total da matriz, pois a concentração inicial do inseticida não representa uma parcela significativa da carga orgânica total do efluente floculado.

Isso pode ser visto a partir dos resultados apresentados na Figura 27, que demonstra que a remoção de COD e DQO provocada pela fotólise direta com UV foi

praticamente nula enquanto a remoção de fipronil obtida pelo mesmo processo foi total (considerando a baixa concentração inicial do composto). (Tabela 7).

A fotólise na presença de ferro (Fe^{2+}/UV) foi o processo que apresentou a menor remoção de fipronil (Tabela 7). Isso provavelmente ocorreu devido a presença de ferro, na concentração de 60 mg L^{-1} , uma vez que este pode ter absorvido grande parte da radiação ultravioleta irradiada no sistema, evitando assim que essa radiação atuasse na fotólise do inseticida, como ocorreu no experimento de fotólise na ausência de ferro, no qual a remoção foi total

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que o processo foto-Fenton é uma boa alternativa para o tratamento de efluentes industriais contendo compostos tóxicos e recalcitrantes. Entretanto, devido à complexidade de algumas matrizes, para se obter um tratamento eficiente pode-se exigir que o processo seja composto por etapas diversas atuando em conjunto com a fotodegradação, como realizado no presente trabalho, processo físico químico acoplado ao foto-Fenton. Assim a avaliação da combinação entre processos distintos faz-se imperativa para que sejam resolvidas as limitações inerentes a cada processo.

A otimização dos processos de tratamento se mostrou de fundamental importância para garantia de melhor eficiência no tratamento. Para o tratamento convencional utilizado, floculação, o parâmetro avaliado foi a concentração do floculante (FeCl_3), a ser adicionado. A concentração que apresentou melhores resultados de remoção de sólidos em suspensão e fipronil foi a de 160 mg L^{-1} . Concentrações maiores de floculante não promoveram alteração na eficiência de remoção.

Da mesma maneira, a avaliação das variáveis envolvidas no processo foto-Fenton foi essencial para a maximização da eficiência do tratamento, para tanto foram avaliadas: a concentração inicial de H_2O_2 , concentração inicial de ferro, carga orgânica e modo de adição de H_2O_2 . As concentrações ótimas determinadas para H_2O_2 e ferro foram 6723 e 60 mg L^{-1} respectivamente, enquanto que a carga orgânica, em termos de diluição do efluente floculado, que apresentou os melhores resultados de degradação foi a alcançada pela diluição do efluente a 20 % em volume. O modo de adição de peróxido de hidrogênio que apresenta melhores resultados cinéticos foi modo de adição de dose única, enquanto que em termos de eficiência de remoção o modo por adição de doses controladas se mostrou mais eficiente. Em termos da evolução da toxicidade durante o tratamento, ambos apresentaram resultados semelhantes.

Finalmente, conclui-se que o acoplamento entre os processos de flocação e foto-Fenton pode ser utilizado como uma alternativa para o tratamento deste tipo de efluente, uma vez que houve alta eficiência na remoção dos sólidos suspensos, fipronil, bem como matéria orgânica e toxicidade.

6. ETAPAS FUTURAS

- Acompanhamento da biodegradabilidade, dada pela razão da DBO/DQO, fluente durante a fotodegradação do efluente pelo processo foto-Fenton;
- Aplicação do processo em planta piloto solar;
- Avaliar o acoplamento com processo biológico.

REFERÊNCIAS

- AL-KDASI, A.; IDRIS, A.; SAED, K.; TEONG, G. C. **Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes - a review.** *Global Nest International Journal*, v. 6, p. 222–230, 2004.
- ANVISA/MS – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Portaria n° 03 de 1992 Anexo III.** Disponível em: <http://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/JOAQUIMGONCALVESMACHADONETO/port %200392 anvisa class toxicol.pdf>
- APHA. **Standard methods for examination of water and wastewater** (ALPHA, AWWA), 20th ed.; WPCF: New York, 2000.
- ARSLAN-ALATON, I.; DOGRUEL, S.; BAYKAL, E.; GERONE, G. **Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent.** *Journal of Environmental Management*, v. 73, p. 155–163, 2004.
- ASSALIN, M.R.; SILVA, P.L.; DURÁN, N. **Comparação da Eficiência do Processo de Ozonização e Ozonização Catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de Fenol.** *Quimica Nova*, v. 29, n. 1, p. 24-27, 2006.
- 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.
- BACARDIT, J.; STOTZNER, J.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. **Effect of Salinity on the Photo-Fenton Process.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 7615-7619, 2007.
- BACCAN. **Química Analítica Quantitativa Elementar.** 3.ed. São Paulo, Edgard Blucher LTDA, p. 233, 2001.
- BAIRD C. **Química Ambiental.** 2.ed. Porto Alegre, Bookman, p.622, 2002.
- BALCIOGLU, I. A.; SARAC, C.; KIVILCIMDAN, C.; TARLAN, E. **Application of ozonation and biotreatment for forest industry wastewater.** *Ozone Science & Engineering*, v. 28, p. 431–436, 2006.

- BANDARA, J.; PULGARIN, C.; PÉRINGER, P.; KIWI, J. **Chemical photoactivated coupling of biological homogeneous degradation of p-nitrotoluene sulfonic acid in a flow reactor.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, v.111, p. 253–263, 1997.
- BERTELLI, M.; SELLI, E. **Reaction paths and efficiency of photocatalysis on TiO₂ and of H₂O₂ photolysis in the degradation of 2-chlorophenol.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, p. 46–52, 2006.
- BHARDWAJ, U.; KUMAR, R.; KAUR, S.; SAHOO, S. K.; MANDAL, K.; BATTU, R.S.; SINGH, B. **Persistence of fipronil and its risk assessment on cabbage, Brassica oleracea var. capitata L.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 79, p. 301–308, 2012.
- BIJAN, L.; MOHSENI, M. **Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds.** *Water Research*, v. 39 p. 3763–3772, 2005.
- BIXIO, D. ; THOEYE, C. ; WINTGENS, T. ; RAVAZZINI, A. ; MISKA, V. ; MUSTON, M.; CHIKURE, H. ; AHARONI, A. ; JOKSIMOVIC, D. ; MELIN, T. **Water reclamation and reuse: implementation and management issues.** *Desalination*, v. 218, p. 13 –23, 2008.
- BRENNAN, A. A.; HARWOOD, A. D.; YOU, J.; LANDRUM, P. F.; LYDY, M. J. **Degradation of fipronil in anaerobic sediments and the effect on porewater concentrations.** *Chemosphere*, v. 77, p. 22–28, 2009.
- CAMPOS, J. R., POVINELLI, J. **Coagulação e Floculação: Técnica de abastecimento e tratamento de água.** 2. ed. São Paulo: CETESB, cap. 19, p. 661–718, 1976
- CASSANO, D.; ZAPATA, A. ; BRUNETTI, G.; DEL MORO, G.; DI IACONI, C. ; OLLER, I.; MALATO, S.; MASCOLO, G. **Comparison of several combined/integrated biological-AOPs setups for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization of operating costs and effluent toxicity.** *Chemical Engineering Journal*, v. 172, p. 250– 257, 2011.
- CHRISTENSEN, A.; GUROL, M. D.; GAROMA, T. **Treatment of persistent organic compounds by integrated advanced oxidation processes and sequential batch reactor.** *Water Research*, v. 43, p. 3910 –3921, 2009.

- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430 de 2011.**
 Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>
- COUNCIL DIRECTIVE. Relating to the quality of water intended for human consumption.** European Communities, 1980. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legalcontent/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>
- DÍAZ, F. J.; O'GEEN, A. T.; DAHLGREN, R. A. **Agricultural pollutant removal by constructed wetlands: Implications for water management and design.** *Agricultural Water Management*, v. 104, p. 171– 183, 2012.
- FARRÉ, M. J.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. **Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water.** *Water Research*, v. 40, p. 2533–2540.2006.
- FENOLL, J.; HELLÍN, P.; FLORES, P.; GARRIDO, I.; NAVARRO, S. **Fipronil decomposition in aqueous semiconductor suspensions using UV light and solar energy.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, p. 981 – 988, 2014.
- GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. **Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos.** *Química. Nova*, V. 29, nº. 1, p. 105-112, 2006.
- GALVÃO, S. A. O.; MOTA, A. L. N.; SILVA, D. N.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A.O.; FILHO, O. C. **Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel.** *Science of the Total Environment* , v. 367, p. 42–49, 2006.
- GÁLVEZ, J. B. **Utilización de la radiación solar ultravioleta em procesos fotocatalíticos de degradación de contaminantes persistentes em água.** 2001. 135 f. Memoria (Resumen Docente e Investigadora para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados y la Suficiencia Investigadora) – Departamento de Física Aplicada, Universidad de Almería, Almería, 2001
- GOE, L. M.; CHOVELON, J. M.; FERRONATO, C.; BAYARD, R.; STEEKRISHNAN, T. R. **The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment.** *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, v. 98, p. 1–6, 2010.

- GOTVAJN, A. Z.; TISLER, T.; ZAGORC-KONCAN, J. **Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 1446–1456, 2009.
- GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. A. **Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida.** *Química Nova*, v. 30, nº 2, p. 264 - 267, 2007.
- GUNASEKARA, A. S. ; TRUONG, T.; GOH, K. S. ; SPURLOCK, F. ; TJEERDEMA, R. S. **Environmental fate and toxicology of fipronil.** *Journal of Pesticide Science*, v.32, nº3, p. 189-199, 2007.
- HERNÁNDEZ, A. F.; PARRÓN, T.; TSATSAKIS, A. M.; REQUENA, M.; ALARCÓN, R.; GUARNIDO, O. L. **Toxic effects of pesticide mixtures at a molecular level: Their relevance to human health.** *Toxicology*, v. 307, p. 136 – 145, 2013.
- HERNEY-RAMIREZ, 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.
- ITO, K.; JIAN, W.; NISHIJIMA, W.; BAES, A.U.; SHOTO, E.; OKADA, M. **Comparison of ozonation and AOPs combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents.** *Water Science and Technology*, v. 38, p. 179–186, 1998.
- KANG, Y. W.; HWANG; K. Y. **Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process.** *Water Research*, v. 34, nº 10, p. 2786-2790, 2000.
- KANZARI, F.; SYAKTI, A. D.; ASIA, L.; MALLERET, L.; PIRAM, A.; MILLE, G.; DOUMENQ, P. **Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France.** *Science of the Total Environment*, v. 478, p. 141–151, 2014.
- KASTANED, F.; MALETEROVA, Y.; KASTANEK, P. **Combination of advanced oxidation and/or reductive dehalogenation and biodegradation for the decontamination of waters contaminated with chlorinated organic compounds.** *Separation Science and Technoogyl*, v. 42, p. 1613–1625, 2007.

- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. **Destruction of cresols by Fenton oxidation process.** *Water Research*, v. 39, p. 3062–3072, 2005.
- 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.
- LAFI, W. K.; AL-QODAH, Z. **Combined advanced oxidation and biological treatment processes for removal of pesticides from aqueous solutions.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 137 p. 489–497, 2006.
- LANGFORD C. H.; CAREY, J. H. **The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron(III) Iron, the Chloropentaaquoiron(III) Iron, and the μ -Dihydroxo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging.** *Canadian Journal of Chemistry*, v. 53, p. 2430-2435, 1975.
- LAPERTO, T. M.; EBRAHIMI, S.; DAZIO, S.; RUBINELLI, A.; PULGARÍN, C. **Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, v. 186, p. 34–40, 2007.
- LAWFORD, R.; STRAUCH, A.; TOLL, D.; FEKETE, B.; CRIPE, D. **Earth observations for global water security.** *Environmetal Sustainability*, v. 5, p. 633-643, 2013.
- LETTERMAN, R. D.; AMIRTHARAJAH, A.; O' MELIA, C. R. **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**, “Coagulation and Flocuation”, 5 ed . American Water Works Association, Mc-Graw-Hill, New York), 1999.
- LEWAN, L.; ANDERSSON, M.; MORALES GOMEZ, P. **The use of artemia-salina in toxicity testing.** *Atla-Alternatives to Laboratory Animals*, v. 20, n° 2, p. 297-301, 1992.
- LIN, S. H.; CHANG, C. C.; **Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method.** *Water Research*, v. 34, p. 4243–4249, 2000.
- LIU, R.; CHIU, H. M.; SHIAU, C. S.; YEH, R. Y. L.; HUNG, Y. T.; **Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes.** *Dyes and Pigments*, v. 73, p. 1–6, 2007.

- LUNA, A. J.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK Jr., A.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O. **Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2,4-DCP and 2,4-D) in aqueous alkaline medium with high chloride concentration.** *Journal of Environmental Management*, v. 111, p. 10-17, 2012.
- MACHULEK Jr., A; MORAES, J. E. F.; GIONGO, C. V.; SILVERIO, C. A.; FRIEDRICH, L. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GONZALEZ, M. C.; QUINA, F. H. **Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process.** *Environmental Science & Technolgy*, v. 41, p. 8459–8463, 2007.
- MACHULEK Jr., A.; QUINA, F. H.; GOZZI, F., SILVA, V. O.; FRIEDRICH, L. C.; MORAES, J. E. F. **Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants.** *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update.* Rijeka, Croatia, p. 271-292, 2012.
- MACIEL, R.; SANT'ANNA Jr., G.L.; DEZOTTI, M. **Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions.** *Chemosphere*, v. 57, p. 711–719, 2004.
- MANDAL, K.; SINGH, B.; JARIYAL, M.; GUPTA, V. K. **Bioremediation of fipronil by a *Bacillus firmus* isolate from soil.** *Chemosphere*, v. 101, p. 55–60, 2014.
- MANDAL, K.; SINGH, B.; JARIYAL, M.; GUPTA, V. K. **Microbial degradation of fipronil by *Bacillus thuringiensis*.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 93, p. 87–92, 2013.
- MANDAL, K.; SINGH, B. **Persistence of fipronil and its metabolites in sandy loam and clay loam soils under laboratory conditions.** *Chemosphere*, v. 91, p. 1596 – 1603, 2013.
- MANDAL, T.; MAITY, S.; DASGUPTA, D.; DATTA, S. **Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment.** *Desalination*, v. 250, p. 87–94, 2010.
- MARSOLEK, M. D.; TORRES, C. I.; HAUSNER, M.; RITTMANN B.E. **Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor.** *Biotechnology and Bioengineering*, v. 101, p. 83–92, 2008.

- MARTÍN, M.M. B.; PÉREZ, J.A. S.; LÓPEZ, J. L. C.; OLLER, I.; RODRÍGUEZ, S. **M. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation.** *Water Research*, v. 43, p. 653 – 660, 2009a.
- MARTÍN, M. M. B.; PÉREZ, J. A. S.; SÁNCHEZ, J. L. G.; LÓPEZ, J. L. C.; RODRÍGUEZ, S. M. **Effect of pesticide concentration on the degradation process by combined solar photo-Fenton and biological treatment.** *Water Research*, v. 43, p. 3838 – 3848, 2009b.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Química Nova*, v. 32, nº 1, p. 188-197, 2009.
- MICHAEL, I.; RIZZO, L.; MCARDELL, C.S.; MANAIA, C.M.; MERLIN, C.; SCHWARTZ, T.; DAGOT, C.; KASSINOS, D. F. **Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review.** *water research*, v. 47, p. 957 – 995, 2013.
- MILLER, G. W. **Integrated concepts in water reuse: managing global water needs.** *Desalination*, v. 187, p. 65 –75, 2006.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, **Portaria nº 03, de 16 de janeiro de 1992.**
- MUÑOZ, I.; RIERADEVALL, J.; TORRADES, F.; PERAL, J.; DOMÉNECH, X. **Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes.** *Solar Energy*, v. 79, p. 369–375, 200
- NINKOVIĆ, M. B.; PETROVIĆ, R. D.; LAUŠEVIĆ, M. D. **Removal of organochlorine pesticides from water using virgin and regenerated granular activated carbon.** *Journal of Serbian Chemical Society*, v. 75, nº .4, p. 565–573, 2010.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; VILLA, R. D. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** *Química Nova*, v. 30, nº 2, p. 400-408, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÄES, J. R. **Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system.** *Water Research*, v. 34, nº 3, p. 895-901, 2000.
- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate.** *Talanta*, v. 66, p. 86–91, 2005.

- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. **Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review.** *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 4141 – 4166, 2011.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; GERNJAK, W.; MALDONADO, M. I.; PÉREZ-ESTRADA, L. A. **Combined solar photocatalytic–biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale.** *Catalysis Today*, v. 122, p. 150–159, 2007.
- ORMAD, M. P.; MIGUEL, N.; CLAVER, A. ; MATESANZ, J.M.; OVELLEIRO, J.L. **Pesticides removal in the process of drinking water production.** *Chemosphere*, v.71, p. 97 – 106, 2008.
- ONU, Organizaçāo das Naçōes Unidas, 2007. Disponível em:
<http://www.un.org/waterforlifedecade/scarcity.shtml>
- PAPAPHILIPPOU, P.C.; YIANNAPAS, C.; POLITI, M.; DASKALAKI, V. M.; MICHAEL, C.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D.; FATTA-KASSINOS, D. **Sequential coagulation–flocculation, solvent extraction and photo-Fenton oxidation for the valorization and treatment of olive mill effluent.** *Chemical Engineering Journal*, v. 224, p. 82–88, 2013.
- RAMASUBRAMANIAN, T.; PARAMASIVAM, M.; JAYANTHI, R.; CHANDRASEKARAN, S. **A simple and sensitive single-step method for gas chromatography–mass spectrometric determination of fipronil and its metabolites in sugarcane juice, jaggery and sugar.** *Food Chemistry*, v. 150, p. 408–413, 2014.
- REYNAUD, S. ; WORMS, I. A.M.; VEYRENC, S.; PORTIER, J.; MAITRE, A.; MIAUD, C.; RAVETON, M. **Toxicokinetic of benzo[a]pyrene and fipronil in female green frogs (Pelophylax kl. esculentus).** *Environmental Pollution*, v. 161, p. 206-214, 2012.
- RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S.Y.; MARCHI, M. R. R. **Contaminaçāo de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar.** *Química. Nova*, v. 30, n°. 3, p. 688-694, 2007.
- RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento.** 1.ed. São Paulo, Edgard Blucher LTDA, p. 93,94, 127-130, 2011.

- RIVAS, F. J.; BELTRÁ N, F. J.; FRADES, J.; BUXEDA, P. **Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent.** *Water Research*, v. 35, n° 2, p. 387-396, 2001.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. **Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water.** *Water Research*, v. 31, n° 4, p. 787-798, 1997.
- SILVA, M.; FERNANDES, A.; MENDES, A.; MANAIA, C. M.; NUNES, O. C. **Preliminary feasibility study for the use of an adsorption/bioregeneration system for molinate removal from effluents.** *Water Research*, v. 38, p. 2677-2684, 2004.
- SILVA, S. S.; CHIAVONE-FILHO, O.; BARROS NETO, E. L.; NASCIMENTO, C. A.O. **Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 199 –200, p 151–157, 2012.
- SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; MALATO, S. **Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment.** *Water Research*, v. 43 p. 661–668, 2009.
- SUN, J. H.; SHI, S. H.; LEE, Y. F.; SUN, S. P.; **Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution.** *Chemical Engineering Journal*, v. 155, p. 680–683, 2009.
- SUN, J. H.; SUN, S. P.; FAN, M. H.; GUO, H. Q.; QIAO, L. P.; SUN, R. X. **A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 172–177, 2007.
- SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. **A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent.** *Water Research*, v. 35, n° 9, p. 2129-2136, 2001.
- TAN, H.; CAO, Y.; TANG, T.; QIAN, K.; CHEN, W. L.; LI, J. **Biodegradation and chiral stability of fipronil in aerobic and flooded paddy soils.** *Science of the Total Environment*, v. 5407, p. 428 – 437, 2008.
- TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H.; PERAL, J. **Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents.** *Chemosphere*, v. 53, p. 1211–1220, 2003.

- TROVÓ, A. G.; GOMES JR, O.; MACHADO, A. E. H.; BORGES NETO, W.; SILVA, J. O.; **Degradation of the Herbicide Paraquat by Photo-Fenton Process: Optimization by Experimental Design and Toxicity Assessment.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 1, p. 76-84, 2013b.
- TROVÓ, A.G.; GOMES JR, O.; MACHADO, A. E. H. **Treatment of Effluent from a Factory of Paints Using Solar Photo-Fenton Process.** *International Journal of Photoenergy*, p .1-9, 2013.
- TROVÓ, A. G.; SILVA, T. F.S.; GOMES JR., O.; MACHADO, A. E. H.; BORGES NETO, W.; MULLER Jr., P. S.; DANIEL, D. **Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design.** *Chemosphere*, v. 90, p. 170–175, 2013a.
- TROVÓ, A. G.; PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. **Evaluation of the influences of solution path length and additives concentrations on the solar photo-Fenton degradation of 4-chlorophenol using multivariate analysis.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 1577–1582, 2006.
- TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. **Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas.** *Química Nova*, v. 28, n°. 5, p. 847-851, 2005.
- VILAR, V. J. P.; MOREIRA, F. C.; FERREIRA, A. C. C.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A .R. **Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process.** *Water Research*, v. 46, p. 4599 – 4613, 2012.
- VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, A.; ROHR, P. R. V. **The mean oxidation number of carbon (MOC) – A useful concept for describing oxidation processes.** *Water Research*, v. 34, n° 10, p. 2689-2702, 2000.
- WANG, X.; CHEN, S.; GU, X.; WANG, K. **Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter process.** *Waste Management*, v. 29, p. 1354–1358, 2009.
- WANG, S.; **A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater.** *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 714-720, 2008.
- WIKIPÉDIA. http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81gua_do_mar. Acessado em 20 de março de 2014.

XU, B.; TIAN, F. X.; HU, C.Y.; LIN, Y. L.; XIA, S. J.; RONG, R.; LI, D. P.

Chlorination of chlortoluron: Kinetics, pathways and chloroform formation.

Chemosphere, v. 83, p. 909–916, 2011.

YALILI KILIC, M.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. **Pilot-scale treatment of olive oil mill wastewater by physicochemical and advanced oxidation processes.**

Environmental Technology, v. 34, n°12, p. 1521 – 1531, 2013.

ZAPATA, A.; OLLER, I.; BIZANI, E.; PÉREZ, J.A. S.; MALDONADO, M.I.; MALATO, S. **Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture.** *Catalysis Today*, v. 144, p. 94–99, 2009a.

ZAPATA, A.; VELEGRAKI, T.; PÉREZ, J. A..S.; MANTZAVINOS, D.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S. **Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 88, p. 448–454, 2009b.

ZAYAS, P. T.; GEISSLER, G.; HERNANDEZ, F. **Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 19, p. 300-305, 2007.