

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

RONALDO OLIVEIRA GUIMARÃES

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO PROCESSO FOTO-
FENTON MODIFICADO NA DEGRADAÇÃO SIMULTÂNEA DOS PESTICIDAS
AMETRINA, ATRAZINA, IMIDACLOPRID E TEBUTHIURON**

Uberlândia

2018

RONALDO OLIVEIRA GUIMARÃES

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO PROCESSO FOTO-FENTON MODIFICADO NA DEGRADAÇÃO SIMULTÂNEA DOS PESTICIDAS AMETRINA, ATRAZINA, IMIDACLOPRID E TEBUTHIURON

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Co-orientadora: Ms. Bárbara Rezende Gonçalves

Uberlândia

2018

RONALDO OLIVEIRA GUIMARÃES

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO PROCESSO FOTO-FENTON MODIFICADO NA DEGRADAÇÃO SIMULTÂNEA DOS PESTICIDAS AMETRINA, ATRAZINA, IMIDACLOPRID E TEBUTHIURON

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó
Coorientadora: Ms. Bárbara Rezende Gonçalves

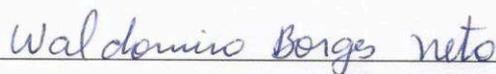
Uberlândia, 14 de Dezembro de 2018

BANCA EXAMINADORA:



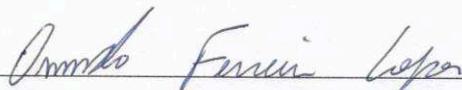
Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

(Orientador – UFU)



Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto

(Examinador – UFU)



Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes

(Examinador – UFU)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à minha família pelo apoio, sustento e eterna disponibilidade para qualquer que fosse o problema.

Ao meu orientador, Professor Dr. Alam Gustavo Trovó, pela oportunidade de participar deste trabalho de pesquisa, pelos ensinamentos e pela paciência ao responder qualquer questionamento.

À minha co-orientadora, Ms. Bárbara Rezende Gonçalves, sem à qual este trabalho não poderia ser concluído no tempo em que foi feito, por estar sempre disponível para me acompanhar nos experimentos e me ensinar desde o essencial, sempre também com paciência, em uma área com a qual eu não tinha familiaridade.

Ao Instituto de Química e ao Laboratório Multiusuário pela disponibilidade dos equipamentos, os quais foram de extrema importância para a conclusão deste trabalho.

Aos demais participantes do Laboratório de Química Ambiental, da Universidade Federal de Uberlândia, que participaram de uma forma ou de outra deste trabalho, todos sempre com bom humor e, mais uma vez, paciência, contribuindo para meu aprendizado.--

RESUMO

O tratamento de água contendo certos poluentes orgânicos, como é o caso dos contaminantes de interesse emergente, tem sido um grande desafio, uma vez que métodos convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Em virtude de tais problemas, têm-se buscado cada vez mais, métodos que contribuam de maneira eficaz, inovadora e menos onerosa. Entre as alternativas pesquisadas estão os Processos de Oxidação Avançada (POA). Neste trabalho avaliou-se a degradação de uma mistura dos pesticidas ametrina, atrazina, imidacloprid e tebuthiuron (pesticidas associados a plantações de cana-de-açúcar), através do processo foto-Fenton, utilizando o ligante ácido etileno diamino di-succínico tetra-acético (EDDS) para complexar o ferro, trabalhando em pH 6,0. A concentração inicial de H_2O_2 utilizada foi de $300 \mu\text{mol L}^{-1}$. A reação foi feita em reator de escala laboratorial sob irradiação artificial UVA, acompanhando-se, além da concentração dos pesticidas, a concentração de peróxido de hidrogênio e de ferro livre em solução. Trabalhou-se em diferentes concentrações iniciais de Fe^{3+} (10, 20 e $30 \mu\text{mol L}^{-1}$), onde constatou-se que a maior concentração inicial de ferro proporcionou os melhores resultados. Também avaliou-se a possibilidade da reposição de ligante, e a utilização de proporções iniciais diferentes de Fe:EDDS (1:1, 1:2, 1:3 e 1:4). Os melhores resultados de degradação foram obtidos para a proporção inicial de Fe:EDDS de 1:2, levando as concentrações da ametrina, da atrazina e do imidacloprid abaixo do limite de quantificação, e a 80% de degradação do tebuthiuron. A seguir, avaliou-se o efeito dos reagentes isoladamente da reação em experimentos controle, demonstrando a eficácia maior do processo foto-Fenton, e repetiu-se esses experimentos sob irradiação solar, para demonstrar sua eficácia e aplicabilidade, obtendo-se resultados semelhantes. Também foi analisada a toxicidade do meio reacional durante os processos, utilizando a inibição da bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri* como parâmetro de toxicidade aguda, e demonstrou-se que, apesar da formação de intermediários mais tóxicos, estes são também degradados, diminuindo a toxicidade ao final. Tudo isso demonstra que o processo foto-Fenton, utilizando o ferro complexado ao ligante EDDS, tem potencial de aplicabilidade para tratamento de água contaminada pelos pesticidas estudados.

Palavras-chave: Processos de oxidação avançada; contaminantes emergentes; toxicidade; desreguladores endócrinos, pesticidas.

ABSTRACT

The treatment of water containing organic pollutants, as is the case of contaminants of emerging concern, has been a great challenge, once conventional methods aren't able to do so efficiently. As a result, methods that contribute in an effective, innovative and less costly way have been increasingly sought. One way to degrade these compounds efficiently is the application of advanced oxidation processes (AOPs), such as the photo-Fenton reaction. This work evaluated the degradation of a mixture of the pesticides ametrine, atrazine, imidacloprid and tebuthiuron (pesticides associated with sugar cane plantations), through the photo-Fenton process, using the ethylenediamine-*N,N'*-disuccinic acid (EDDS) to complex the iron, working at pH 6,0. The initial H₂O₂ concentration used was 300 μmol L⁻¹. The reaction was carried out in laboratory-scale reactor under artificial irradiation UVA, following the concentration of hydrogen peroxide and free iron in solution in addition to the concentration of pesticides. The initial concentrations of Fe³⁺ (10, 20 and 30 μmol L⁻¹) were used, where it was found that the higher initial concentration of iron gave better results. The possibility of ligand replacement, and the use of different initial ratios of Fe:EDDS (1: 1, 1: 2, 1: 3 and 1: 4) were also evaluated. The best degradation results were obtained for the initial ratio of Fe:EDDS of 1:2, leading ametrin, atrazine and imidacloprid concentrations below the quantification limit, and 80% tebuthiuron degradation. Next, the effect of the reactants alone was evaluated in control experiments, demonstrating the greater effectiveness of the photo-Fenton process, and these experiments were repeated under solar irradiation, to demonstrate its effectiveness and applicability, obtaining similar results. The toxicity of the reaction medium during the processes was also analyzed using inhibition of the bioluminescence of *Vibrio fischeri* bacterium as a parameter of acute toxicity, and it was demonstrated that, despite the formation of toxic intermediates, these are also degraded, reducing toxicity at the end. All this demonstrates that the photo-Fenton process, using the iron complexed with EDDS ligand, has the applicability potential for the treatment of water contaminated by the pesticides studied.

Keywords: Advanced oxidation processes; emerging pollutants; toxicity; endocrine disruptors, pesticides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química dos pesticidas: (a) Ametrina; (b) Atrazina; (c) Imidacloprid; (d) Tebuthiuron	17
Figura 2 – Estrutura química do EDDS.....	24
Figura 3 – Fotos do: (A) Sistema completo do reator fotoquímico, (B) interior da câmara utilizada durante os experimentos de fotodegradação com radiação artificial.....	28
Figura 4 – Foto do sistema de reator fotoquímico para experimentos de fotodegradação sob radiação solar.....	29
Figura 5 – Espectros de absorção no UV-Vis para os pesticidas trabalhados, com os comprimentos de máximo de absorção indicados.	34
Figura 6 – Cromatograma obtido pela injeção de 50 μL de uma mistura contendo 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cada um dos pesticidas (imidacloprid, tebuthiuron, atrazina e ametrina), aqui monitorando-se o comprimento de onda de 254 nm, com o sinal de cada um indicado.....	35
Figura 7 – Curvas de calibração da (a) AMT; (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT	36
Figura 8 – Influência da concentração de FeEDDS na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: [Pesticidas] = 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0.	38
Figura 9 – Influência da concentração de FeEDDS no (a) consumo de H_2O_2 e (b) ferro total dissolvido por processo foto-Fenton.....	39
Figura 10 – Influência da adição de excesso de ligante aos 2,5 minutos na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: [Pesticidas] = 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0.	40
Figura 11 – Influência da adição de excesso do ligante aos 2,5 minutos no (a) consumo de H_2O_2 e (b) ferro total dissolvido durante o processo foto-Fenton.	41
Figura 12 – Influência da adição inicial de ligante em excesso na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: [Pesticidas] = 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0; $[\text{Fe}^{3+}]$ = 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$...	42
Figura 13 – Influência da adição inicial de ligante em excesso no (a) consumo de H_2O_2 e (b) ferro total dissolvido durante o processo foto-Fenton. Concentração inicial de Fe^{3+} = 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$	43

Figura 14 – Influência da adição inicial de ligante em excesso na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: [Pesticidas] = 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0; $[\text{Fe}^{3+}]$ = 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$..44	
Figura 15 – Influência da adição inicial de ligante em excesso no (a) consumo de H_2O_2 e (b) ferro total dissolvido durante o processo foto-Fenton. Concentração inicial de Fe^{3+} = 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$45	
Figura 16 – Influência da adição inicial de ligante em excesso na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: [Pesticidas] = 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0; $[\text{Fe}^{3+}]$ = 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$...46	
Figura 17 – Influência da adição inicial de ligante em excesso no (a) consumo de H_2O_2 e (b) ferro total dissolvido durante o processo foto-Fenton. Concentração inicial de Fe^{3+} = 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$46	
Figura 18 – Influência da concentração de FeEDDS na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT durante o processo foto-Fenton com excesso de ligante adicionado inicialmente. Condições iniciais: [Pesticidas] = 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0; proporção Fe:EDDS = 1:2.....48	
Figura 19 – Influência da concentração de FeEDDS no (a) consumo de H_2O_2 e (b) ferro total dissolvido por processo foto-Fenton com excesso de ligante adicionado inicialmente.....48	
Figura 20 – Experimentos controle (foto-Fenton, Fenton, UV, FeEDDS/UV, H_2O_2 /UV e H_2O_2) na degradação da (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT. Condições iniciais: [Pesticidas] = 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0; $[\text{Fe}^{3+}]$ = 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$; proporção Fe:EDDS = 1:2.....50	
Figura 21 – Análise do (a) consumo de H_2O_2 e (b) concentração de ferro total livre em solução em função da dose de energia irradiada nas reações controle.....51	
Figura 22 – Experimentos controle sob irradiação solar (foto-Fenton, UV, FeEDDS/UV, H_2O_2 /UV) na degradação da (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT. Condições iniciais: [Pesticidas] = 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0; $[\text{Fe}^{3+}]$ = 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$; proporção Fe/EDDS = 1:2.....53	
Figura 23 – Análise do consumo de H_2O_2 e concentração de ferro total livre em solução em função da dose de energia irradiada nas reações de controle sob irradiação solar.....54	
Figura 24 – Espectro de emissão de lâmpadas UV-A.....55	
Figura 25 – Espectro de radiação solar, com a radiação solar ao nível do mar indicada em vermelho.....55	
Figura 26 – Inibição da bioluminescência da bactéria <i>Vibrio fischeri</i> por uma amostra do meio	

reacional de degradação, em função da dose de energia irradiada, para os experimentos sob irradiação (a) solar e (b) artificial. Condições iniciais: [Pesticidas] = 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0; $[\text{Fe}^{3+}]$ = 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$; proporção Fe/EDDS = 1:2.....

...566

Figura 27 - Avaliação do carbono orgânico em solução para os experimentos controle (a) sob irradiação solar e (b) artificial. Condições iniciais: [Pesticidas] = 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0; $[\text{Fe}^{3+}]$ = 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$; proporção Fe/EDDS = 1:2.....57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coeficientes das equações de reta obtidas, para uma reta de equação $y = a + bx$, onde x é a concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e y o sinal obtido (mAU), com as incertezas σ associadas aos respectivos coeficientes da reta, e o coeficiente de correlação linear R^2	36
Tabela 2 – Limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD) para cada um dos pesticidas avaliados.....	37
Tabela 3 - Dose de energia acumulada irradiada pela lâmpada na região do UVA (320-400 nm) por unidade de área, em função do tempo.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA – Agência Nacional de Águas

AMT - Ametrina

ATZ – Atrazina

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

DDT - Dicloro-difenil-tricloroetano

DDE - Dicloro-defenil-dicloretileno

DES – Dietilstilbestrol

EDDS - Ácido etileno diamino di-succínico tetra-acético

EDTA - Ácido etilenodiamino

HPLC - (do inglês) Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Ibama - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IMD - Imidacloprid

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

IMD - Imidacloprid

POA – Processos de Oxidação Avançada

TBT – Tebuthiuron

UV – Ultravioleta

DQO – Demanda Química de Oxigênio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1. Desreguladores Endócrinos	14
1.2. Pesticidas	16
1.3. Processos de Oxidação Avançada (POA).....	18
1.4. Processo Fenton	20
1.5. Processo foto-Fenton	22
2. OBJETIVOS.....	26
2.1. Geral	26
2.2. Específicos.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. Reagentes.....	27
3.2. Equipamentos	27
3.3. Metodologia.....	28
3.3.1. Experimentos de fotodegradação.....	28
3.3.2. Análises químicas	30
3.3.2.1. <i>Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC – DAD)</i>	30
3.3.2.2. <i>Determinação de peróxido de hidrogênio – H₂O₂</i>	31
3.3.2.3. <i>Determinação de ferro total dissolvido</i>	31
3.3.2.4. <i>Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido</i>	32
3.3.2.5. <i>Determinação da toxicidade aguda para a bactéria Vibrio fischeri</i>	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1. Espectros de absorção.....	34
4.2. Curvas de calibração.....	34
4.3. Ensaio de fotodegradação	37
4.3.1. Concentração inicial do complexo FeEDDS	37
4.3.2. Reposição do ligante	39
4.3.3. Proporção inicial Fe:EDDS.....	41
4.3.4. Experimentos controle	49
4.3.5. Experimentos com radiação solar	52

4.3.6.	Ensaio de Toxicidade	55
4.3.7.	Análise de Carbono Orgânico Dissolvido.....	57
5.	CONCLUSÕES	58
6.	REFERÊNCIAS	59

1. INTRODUÇÃO

Inúmeras atividades humanas, como por exemplo a mineração, as indústrias químicas e atividades agrícolas, geram impactos ambientais, muitas vezes na forma de resíduos químicos e biológicos que contaminam o meio ambiente.

A demanda por água e alimentos cresce juntamente com a população. Para suprir essa demanda, são desenvolvidos e utilizados métodos que aumentam o rendimento das atividades agropecuárias. Entre esses está, principalmente, a utilização de pesticidas, em quantidades cada vez maiores e mais frequentes, sendo considerados extremamente relevantes no modelo de desenvolvimento da agricultura no Brasil, que é o maior consumidor de produtos pesticidas no mundo (ANA, 2017).

A água é um recurso econômico indispensável, essencial para a agricultura e a indústria. Em termos mundiais, 70% da água doce retirada é usada em irrigação e 20% na indústria. Já em países mais industrializados, como nos Estados Unidos, 60% da água é utilizada na indústria. Porém a água é um recurso limitado, especialmente considerando a água doce e líquida, que representa somente 0,6% do volume total de água no planeta. Dessa forma, sua preservação e controle do consumo são indispensáveis (GIRARD, 2016).

Além disto, é importante mencionar que mundialmente, ou até mesmo dentro de um país ou região, há uma má distribuição de água. Este cenário tende a piorar com o passar dos anos devido principalmente ao crescimento populacional e à crescente demanda de água para uso industrial (MACHULEK et al., 2013).

O Brasil, por exemplo, apesar de possuir em seu território boa parte da água doce disponível do planeta (cerca de 12%), possui uma distribuição não homogênea, com cerca de 80% da água concentrada na região Norte, onde vive 5% da população brasileira. Já as regiões próximas do Oceano Atlântico apresentam 45% da população, para os quais estão disponíveis 3% do total (ANA, 2017).

No Brasil, retira-se em média 2057,8 m³/s de água das reservas de água doce, e desse total, 46,2% é destinado à irrigação. Além disso, a demanda por uso de água no Brasil é crescente, tendo ocorrido um aumento de 80% nesse total de água retirado nas últimas duas décadas, e com previsão de aumento de mais 30% da demanda atual até 2030 (ANA, 2017).

Um tópico extremamente relevante atualmente é a qualidade da água. Um estudo avaliou a qualidade das águas de 240 pontos de coleta distribuídos em 184 rios de regiões

próximas ao litoral brasileiro, entre 2016 e 2017. A qualidade da água foi determinada com base no Índice de Qualidade da Água, que leva em consideração parâmetros químicos, físicos e biológicos. Dos pontos analisados, apenas 2,5% apresentava qualidade boa, enquanto 70% estão em situação regular e 27,5% com qualidade ruim ou péssima, ou seja, impróprios para abastecimento humano, lazer, pesca e produção de alimentos (SOS MATA ATLÂNTICA, 2017).

Dentro desse contexto tem surgido nas últimas décadas a preocupação com o controle de contaminantes de interesse emergente que se encontram no meio ambiente em concentrações da ordem de uma parte por bilhão ou por trilhão. Os contaminantes de interesse emergente englobam diversos tipos de substâncias, incluindo fármacos, produtos de cuidado pessoal, hormônios, produtos químicos usados em indústrias (BILA; DEZOTTI, 2007). Sua ocorrência em ambientes aquáticos tem sido frequentemente associada com diversos efeitos negativos, incluindo toxicidade a curto e longo prazo, desenvolvimento de resistência de microorganismos a antibióticos e perturbações no sistema endócrino (LUO et al., 2014; PRUDEN et al., 2006).

Em muitas cidades brasileiras não é realizado nem mesmo o tratamento de esgoto doméstico, que por si só já é problemático, por alterar as características físico-químicas e a qualidade da água (FABRIS; MARMENTINI JUNIOR, 2013). Não existem também muitas ações no sentido de monitorar e prevenir a contaminação por contaminantes de interesse emergente de forma geral, de maneira que eles terminam inevitavelmente em ambientes aquáticos. Além disso, as estações de tratamento convencionais não são projetadas para eliminar contaminantes de interesse emergente, utilizando processos que visam diminuir principalmente a carga orgânica (LUO et al., 2014).

Para a preservação dos recursos hídricos de maneira responsável e benéfica, é necessário desenvolver métodos de tratamento de água e efluentes efetivos e viáveis para controle e prevenção da poluição, diminuindo o impacto das atividades humanas e as consequências negativas, e mantendo a qualidade da água.

1.1. Desreguladores Endócrinos

Uma categoria recentemente estudada de poluentes ambientais são os desreguladores endócrinos, que afetam o funcionamento do sistema endócrino (sistema formado por glândulas e responsável pela secreção de hormônios) e abrange diversos tipos de substâncias

naturais ou não, como hormônios e outros tipos de compostos. Desreguladores endócrinos também são encontrados na indústria química, como detergentes, resinas, alguns aditivos e monômeros utilizados na produção de plásticos. Podem ser encontrados em concentrações da ordem de micro e nanograma por litro em meios contaminados (BILA; DEZOTTI, 2007).

A exposição de populações à essas substâncias tem sido associada a diversos efeitos negativos. Entre os efeitos em seres humanos estão a redução da quantidade de esperma e aumento de incidência de cânceres associados aos órgãos sexuais (BILA; DEZOTTI, 2007).

Além disso, outros efeitos têm sido observados em estudos com animais expostos tanto a químicos estrogênicos quanto a substâncias que agem através de mecanismos diferentes. Entre esses efeitos estão, por exemplo, o ganho de peso anormal ao longo da vida dos indivíduos expostos (HEINDEL; NEWBOLD; SCHUG, 2015).

Desreguladores endócrinos apresentam efeitos especialmente críticos quando ocorre exposição a esses compostos durante o desenvolvimento fetal. Recentes estudos sugerem que esse tipo de substância podem apresentar efeitos duradouros em indivíduos expostos *in utero* (SKINNER; MANIKKAM; GUERRERO-BOSAGNA, 2011).

Como exemplo disso, a exposição de ratos a pesticidas, plásticos e outros poluentes foi relacionado ao surgimento de doenças reprodutivas até a terceira geração dos descendentes (NILSSON et al., 2012).

Outro exemplo importante desses efeitos foi o estrogênio sintético dietilstilbestrol (DES), utilizado em mulheres grávidas entre as décadas de 50 e 70 para promover crescimento fetal e evitar abortos. As crianças que nasceram de mulheres que usaram esse medicamento apresentaram uma série de problemas ao atingirem a puberdade, especialmente relacionados ao sistema reprodutivo, e muitas desenvolveram câncer vaginal. Este foi o primeiro exemplo documentado de uma substância que causa câncer na filha quando administrado à mãe (BILA; DEZOTTI, 2007).

Com base em informações disponíveis na literatura foram elaboradas, por várias organizações mundiais, listas de substâncias químicas suspeitas de causar desregulação do sistema endócrino. Entre elas estão também os pesticidas (BILA; DEZOTTI, 2007).

1.2. Pesticidas

Pesticidas são substâncias ou misturas de substâncias químicas empregadas para destruir ou repelir, direta ou indiretamente, qualquer tipo de agente patogênico que apresente efeitos nocivos a plantas e animais, incluindo os seres humanos. O homem utiliza pesticidas desde a antiguidade, com relatos de usos pelos egípcios e gregos, e a partir da Segunda Guerra Mundial ganharam notoriedade (SODRÉ et al., 2007).

Este é o grupo de substâncias mais abrangente considerando-se a presença de potenciais interferentes endócrinos. Essa classe inclui inseticidas, herbicidas e fungicidas, usados na agricultura e em domicílios (BILA; DEZOTTI, 2007).

Esses compostos são extremamente importantes para se manter a produtividade agrícola, especialmente em países como o Brasil, que apresenta uma área plantada com lavouras de cerca de 74 milhões de hectares, com estimativa de ultrapassar 84 milhões até 2027. Espera-se que esse acréscimo venha principalmente da soja, com uma fração menor proveniente da cana-de-açúcar e milho. Tanto o mercado interno quanto as importações devem contribuir para esse crescimento na próxima década, havendo assim uma dupla pressão sobre o aumento da produção nacional (GELLER, 2017).

A nível mundial é estimado que tenham sido utilizados 2,7 milhões de toneladas de pesticidas anualmente nos anos de 2011 e 2012, com herbicidas representando aproximadamente 50% desse total (ATWOOD, PAISLEY-JONES, 2017).

Os pesticidas, que muitas vezes são tóxicos, contaminam corpos d'água como rios e águas subterrâneas através da lavagem das plantas e do solo, drenagem da área e, escoamento até os mananciais.

O principal caso envolvendo pesticidas como desreguladores endócrinos é o do dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), um pesticida muito utilizado durante as décadas de 50 e 60 no mundo e utilizado até hoje em alguns países. Foi demonstrado que, além de permanecer tempo prolongado no ambiente, o DDT afeta o sistema reprodutivo dos animais. Um exemplo disso foi a descoberta de anomalias no sistema reprodutivo de jacarés da Flórida, em lagos contaminados com DDT e seu metabólito dicloro-defenil-dicloretileno (DDE) (BILA; DEZOTTI, 2007).

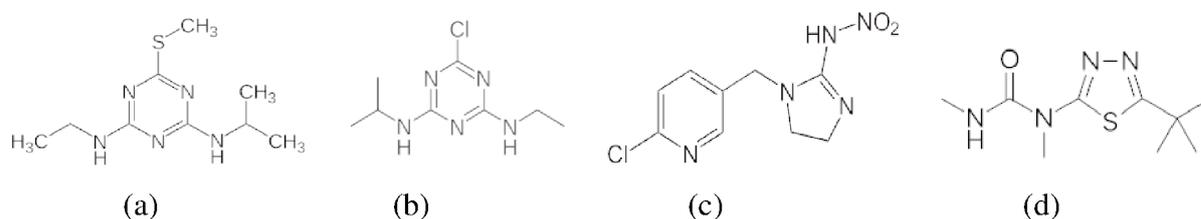
Os pesticidas ainda representam um grande problema de saúde pública, considerando a exposição da população a essas substâncias principalmente nas áreas próximas às plantações e através do consumo de alimentos contaminados (RIGOTTO; PAIXÃO; ROCHA, 2014).

Na análise de 25 alimentos de origem vegetal representativos da dieta da população brasileira, num total de 12051 amostras entre 2013 e 2015, observou-se que apenas 38% desses alimentos apresentavam algum resíduo de produtos agrotóxicos, dentro de um limite considerado satisfatório. Além disso, 20% apresentavam quantidade insatisfatória de resíduos, com boa parte contendo substâncias não autorizadas para a cultura. Os 42% restantes não apresentavam resíduos (ANVISA, 2016). Apesar desses números apresentarem uma melhora da situação em relação ao mesmo estudo no período 2011-2012, ainda representam uma exposição preocupante.

Um componente de pesticidas comerciais comum é a atrazina, herbicida muito utilizado para o controle seletivo de pragas e plantas, principalmente em plantações de cana-de-açúcar. Pode ser utilizado juntamente com imidacloprid, um forte inseticida. Ambos estão na lista dos 10 ingredientes ativos mais vendidos relacionados a pesticidas, e podem ser problemáticos por permanecerem muito tempo no ambiente, com meia vida acima de 300 dias (IBAMA, 2017).

Outros dois herbicidas utilizados em canaviais são a ametrina e tebuthiuron, que compõe um conjunto de possíveis contaminantes de águas provenientes de plantações. A estrutura de cada um desses quatro compostos citados está apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura química dos pesticidas: (a) Ametrina; (b) Atrazina; (c) Imidacloprid; (d) Tebuthiuron



Os métodos comuns de coagulação e floculação, utilizados no tratamento de efluentes, apresentam baixa eficácia para a eliminação da maior parte dos contaminantes de interesse emergente. Na avaliação da remoção de contaminantes de interesse emergente, foram encontradas remoções que variaram de 50% até valores não detectáveis. Altas taxas de remoção foram observadas para compostos com elevado coeficiente de partição, com boa parte da remoção de contaminantes de interesse emergente se dando por sorção no lodo que se forma. Porém de forma geral os contaminantes de interesse emergente são removidos ineficientemente através desses processos (MATAMOROS, SALVADÓ, 2013).

Processos de adsorção como a utilização de carvão ativado são eficientes nesse caso, porém são extremamente caros, não sendo viáveis (BENNER, 2013). Além disso, a eficiência é afetada pela presença de matéria orgânica natural, que compete pela área de adsorção com os compostos-alvo, que se encontram em baixa concentração (LUO et al., 2014).

Para o tratamento de corpos d'água contaminados com pesticidas, uma alternativa proposta tem sido a biorremediação, apesar da implementação ser limitada a compostos passíveis a biodegradação, o que não é o caso da maioria dos pesticidas. Além disso, existem alguns desafios quanto a esse tipo de aplicação. Enquanto que a biorremediação envolve processos tipicamente utilizados para contaminantes químicos específicos e em concentrações elevadas, os pesticidas ocorrem em baixas concentrações nos corpos d'água contaminados, juntamente com outros substratos orgânicos que estão presentes em concentração similar ou maior (HELBLING, 2015).

Devido à importância do tratamento de efluentes, tanto para evitar a contaminação de corpos hídricos, quanto para a reutilização da água para outros meios, torna-se importante estudar alternativas viáveis para tratamento desses contaminantes, e entre as alternativas estudadas estão os Processos de Oxidação Avançada.

1.3. Processos de Oxidação Avançada (POA)

Os POA vêm se apresentando como uma excelente alternativa para o tratamento de águas superficiais, bem como de águas residuárias e solos contaminados, principalmente em razão da alta eficiência de degradação frente a substratos resistentes e pelo baixo custo operacional (MIKLOS et al., 2018).

Esses processos são interessantes para tratar efluentes contendo compostos orgânicos muito tóxicos, uma vez que processos biológicos e/ou físico-químicos não são eficientes para remoção da carga orgânica do meio (LUO et al., 2014).

Os POA geram radicais hidroxila como intermediário em quantidade suficiente para funcionar como o principal agente oxidante, ou outra espécie de poder oxidativo semelhante, como o radical sulfato (SO_4^-), quando trabalha-se na presença de persulfato. O potencial de redução do radical hidroxila é de 2,80 V. Em comparação, o flúor, elemento mais eletronegativo, apresenta potencial de redução de 3,03 V (MACHULEK et al., 2013).

Esses radicais formados reagem de maneira rápida e não seletiva com compostos orgânicos através da retirada de hidrogênios, adição a ligações insaturadas ou a anéis

aromáticos. Por serem radicais, são muito reativos, e atacam a maioria das espécies orgânicas (MARCELINO et al., 2015).

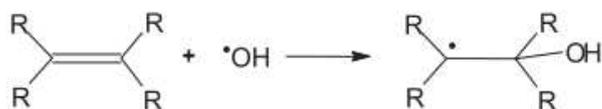
Muitas vezes, esses processos se utilizam de radiação na região do ultravioleta (UV) para catalisar ou iniciar as reações. Em meios homogêneos, a utilização de radiação UV juntamente com agentes oxidantes, como o ozônio, tem apresentado melhor eficiência para retirada de cor e diminuição de Demanda Química de Oxigênio (DQO) em comparação a esses agentes sozinhos. A taxa de degradação de compostos orgânicos é influenciada pela intensidade da luz. É necessária luz com fótons de alta energia para a produção de radicais hidroxila, como luz UV. Quanto maior a energia, maior o número de radicais oxidantes produzidos (MARCELINO et al., 2015).

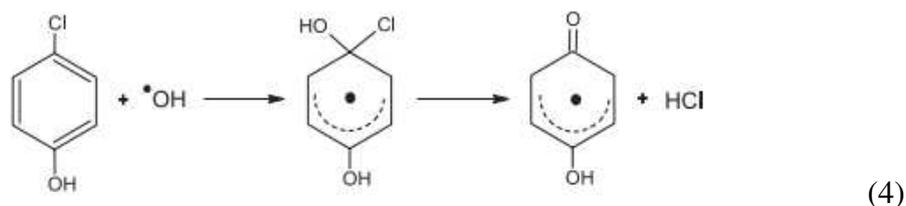
Essas reações de fotocatalise podem se dar também em meios heterogêneos. Sistemas heterogêneos de fotocatalise consistem essencialmente em suspensões de óxidos semicondutores de metais de transição que, ao serem irradiados com fótons de energia superior ao seu *bandgap*, têm elétrons transferidos da banda de valência à banda de condução. Tanto o elétron na banda de condução quanto o buraco na banda de valência são reativos e podem levar à formação de radicais a partir do material presente no meio reacional (MIKLOS et al., 2018).

Os compostos orgânicos a serem tratados por POA podem sofrer diferentes tipos de reações com os radicais hidroxila. Uma destas reações é a abstração de hidrogênio que se dá geralmente com hidrocarbonetos alifáticos, formando assim radicais orgânicos, que se ligam rapidamente ao oxigênio molecular, produzindo radicais peróxidos que iniciam reações térmicas em cadeia, levando a mineralização do substrato orgânico (Equações 1 e 2) (NOGUEIRA et al., 2007).

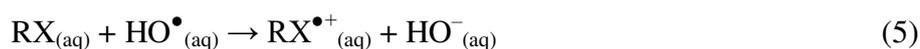


Há também geração de radicais orgânicos em compostos que possuem ligação π , através da adição eletrofílica do radical hidroxila. Esse mecanismo explica a descloração de clorofenóis, por exemplo (Equações 3 e 4) (NOGUEIRA et al., 2007).





Transferência de elétrons (Equação 5) é também outro tipo de reação que pode ocorrer entre o composto-alvo e radical hidroxila, principalmente quando as outras duas formas de reação forem desfavorecidas, por exemplo, em compostos halogenados ou com alto grau de impedimento estérico (NOGUEIRA et al., 2007).



1.4. Processo Fenton

Na década de 1890, Fenton observou o processo de oxidação de ácido tartárico catalisado por sais ferrosos e peróxido de hidrogênio. Quarenta anos após a primeira observação do que seria a chamada “reação de Fenton”, foi proposto que o radical hidroxila é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro (Equação 6) (NOGUEIRA et al., 2007; SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018).



A princípio, o íon Fe(III) pode ser reduzido, por uma segunda molécula de peróxido formando um novo radical no processo e regenerando o Fe(II) (Equação 7) (MACHULEK et al., 2013).



Porém, essa reação se dá a uma velocidade muito baixa se comparada à primeira (MACHULEK et al., 2013).

Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe(II) (Equação 8) (NOGUEIRA et al., 2007).



A concentração de H_2O_2 deve ser avaliada, uma vez que em concentrações acima da ideal, pode atuar como sequestrador de radical hidroxila (Equação 9), formando o radical hidroperoxila (HO_2^{\bullet}).



Esse radical apresenta um menor potencial de redução ($E_0 = 1,42 \text{ V}$) quando comparado ao HO^{\bullet} , prejudicando, portanto, o processo de degradação (NOGUEIRA et al., 2007).

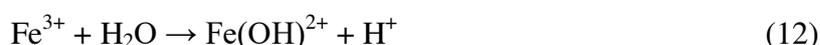
Uma limitação do processo Fenton é a formação de intermediários recalcitrantes que impediriam a completa oxidação (MACHULEK et al., 2013).

Além disso, o pH ótimo para a reação está normalmente entre 2,5 e 4, com uma proporção massa de ferro para peróxido de 1:5. Nesse pH, a espécie predominante é o $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, gerado pela desprotonação do íon hexa-aquaferro(III), que produz ferro(II) e radical hidroxila. Em pH inferior a 2,5, os íons hidrogênio atuam como sequestradores de radicais hidroxila (Equação 10), e a protonação do peróxido de hidrogênio (Equação 11) reduz sua atividade (NOGUEIRA et al., 2007).



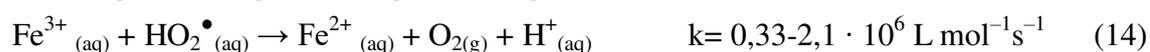
Em pH acima de 4, ocorre a precipitação do ferro na forma de óxidos e hidróxidos. Porém, é possível controlar essa precipitação, deslocando o pH ótimo para valores maiores através da utilização de agentes complexantes orgânicos (MACHULEK et al., 2013).

As espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} , Fe^{3+}) existem como aquo-complexos, como por exemplo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em pH = 0, quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH (Equação 12) (STEFÁNSSON, 2007).



A eficiência do processo Fenton é influenciado por outros fatores que devem ser levados em consideração além das concentrações de peróxido, como citado anteriormente, e

do pH, como também a temperatura, concentração do contaminante, o tempo de reação, presença de ânions, entre outros. Um fator importante, naturalmente, é a concentração de ferro. Sabe-se que é esperado um aumento da eficiência do processo com o aumento da concentração de íons ferrosos. Entretanto esta relação tem um limite, de forma que concentrações muito altas geram uma quantidade desnecessária de sais de ferro em solução, necessitando assim de tratamento posterior para retirar este excesso a fim de adequar à legislação ambiental. Além disto, deve-se notar que há reações paralelas referentes aos íons ferro (Equações 13 e 14) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



É possível acelerar o processo Fenton através da adição de algumas classes de compostos orgânicos como a benzoquinona ou derivados do dihidroxibenzeno, que atuam como catalisadores através da formação de intermediários complexos (MACHULEK et al., 2013).

Outra forma é através da irradiação com luz UV, processo conhecido como reação foto-Fenton, que é um dos POAs mais eficientes. Isso se deve pela redução do Fe(III), que apresenta eficiência relativamente alta de foto-redução em presença de radiação UV (MACHULEK et al., 2013).

1.5. Processo foto-Fenton

Quando complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante, formando radical hidroxila (Equação 15) (NOGUEIRA et al., 2007).



$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é a espécie predominante em pH 3. Dessa forma, a irradiação não só reduz o ferro de volta à forma $2+$ como também gera um radical hidroxila extra. Assim, o processo foto-Fenton torna-se mais rápido (MACHULEK et al., 2013).

O peróxido em solução pode sofrer fotólise, gerando assim, radicais hidroxila, quando exposto a radiação com comprimento de onda abaixo de 254 nm. Porém o efeito dessa reação não contribui significativamente para o processo de oxidação devido à sua baixa absorvidade ($18,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm) (NOGUEIRA et al., 2007).

As desvantagens desse processo, semelhante ao processo Fenton, é a estreita faixa de pH necessária para a reação e a necessidade de se retirar o catalisador após o final da reação, caso sua concentração exceda o permitido pela lei para lançamento de efluentes (15 mg L^{-1}), definida na Resolução 430/2011 do CONAMA, respeitando também a resolução 257/2005, que trata dos padrões de qualidade de águas. O ferro pode ser precipitado como hidróxido de ferro aumentando-se o pH. O peróxido não consumido na reação eventualmente irá se decompor em água e oxigênio molecular, fazendo dele um reagente limpo (MACHULEK et al., 2013).

Aqui a faixa de pH trabalhada é importante também devido à baixa absorvidade do aquo-complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em relação aos $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, o que limita a eficiência da reação (NOGUEIRA et al., 2007).

Pesquisas recentes focam na busca de catalisadores que funcionem em pH neutro. Para isso, algumas estratégias têm sido estudadas como a utilização de complexos de ferro visando sua estabilização até valores de pH próximos da neutralidade, bem como a imobilização de ferro em membranas (CLARIZIA et al., 2017; MACHULEK et al., 2013).

Os complexos de ferro também contribuem para o aumento da eficiência de absorção da luz, pois estendem a banda de absorção para a região do visível e podem aumentar o rendimento quântico do processo (CLARIZIA et al., 2017).

Um exemplo do aumento dessa eficiência é a complexação do Fe(III) pelo ácido oxálico, que forma a espécie $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$, a qual absorve a luz numa maior faixa de comprimento de onda, indo até a região do visível (até 570 nm). Essa maior eficiência permite a produção de compostos de menor toxicidade com menores quantidades de sal, além da possibilidade de uso de luz solar como fonte de radiação (MACHULEK et al., 2013).

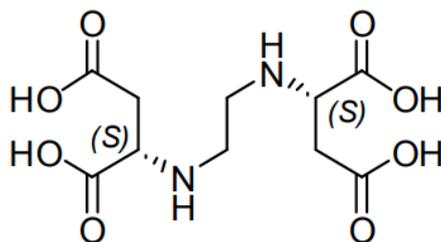
Além disso, na reação do Fe(III) complexado por carboxilatos na presença de luz UV, é promovida a descarboxilação do composto orgânico, promovendo assim a degradação do complexante, seja ele um agente complexante adicionado ao meio ou um composto orgânico natural proveniente do efluente. Nessa reação ocorre a oxidação do carbono e a

redução do Fe(III), formando também um radical orgânico reativo (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009). A reação é ilustrada a seguir nas Equações 16 e 17:



Dentre os agentes complexantes conhecidos, o EDDS (etileno diaminodisuccínio) apresenta características interessantes para esse tipo de trabalho. É um ligante hexadentado similar ao ácido etilenodiamino (EDTA), utilizado muitas vezes como uma alternativa a ele por ser mais rapidamente degradado no ambiente. Seus complexos de ferro apresentam boa estabilidade em uma ampla faixa de pH (3 a 9), com melhor eficiência de degradação observada em pH neutro ou levemente básico (HUANG et al., 2013; CLARIZIA et al., 2017).

Figura 2 – Estrutura química do EDDS



O aumento da carga orgânica resultante da adição de ligantes orgânicos tem sido considerada desvantajosa por outros autores. No entanto, tem sido demonstrado que o aumento da carga orgânica no sistema não é uma desvantagem, pois estes são totalmente mineralizados durante o processo (NOGUEIRA et al., 2007; CLARIZIA et al., 2017).

A boa eficiência de oxidação em pH próximo do neutro e ausência de impacto ambiental, faz do processo foto-Fenton um bom candidato para o tratamento de efluentes industriais (MACHULEK et al., 2013). O tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos tem sido um grande desafio, haja visto que as tecnologias convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Em virtude de tais problemas, têm-se buscado cada vez mais, tecnologias que contribuam de maneira eficaz, inovadora e menos onerosa.

Já existem diversos estudos que avaliam a degradação de compostos orgânicos, incluindo pesticidas, pelo processo Fenton ou foto-Fenton. No caso dos quatro pesticidas citados anteriormente (ametrina, atrazina, imidacloprid e tebuthiuron) e ilustrados na Figura 1,

existem estudos individuais e em diferentes condições de reação, como pH, presença ou não de agente complexante, irradiação, e concentração, normalmente mais elevadas da ordem de milimols por litro (BARREIRO et al., 2007; ROCHA et al., 2018; SEGURA et al., 2008; TROVÓ, VILLA e NOGUEIRA, 2005). Porém contaminantes de interesse emergente desse tipo muitas vezes são encontrados juntos a outros no ambiente, em especial pesticidas que são utilizados juntos, e é preciso avaliar o efeito da presença de diferentes compostos na eficiência do processo. Também é importante realizar-se avaliações a baixas concentrações, como são encontrados os contaminantes de interesse emergente em meios contaminados, e em pH próximo à neutralidade, semelhante às condições naturais.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Avaliar a degradação de uma mistura de pesticidas pelo processo foto-Fenton utilizando o complexo FeEDDS visando a aplicação em condição próxima a neutralidade.

2.2. Específicos

- Avaliar a influência da concentração de ferro na eficiência da degradação dos compostos-alvo;
- Avaliar a proporção molar Fe:EDDS na eficiência de degradação dos compostos-alvo;
- Verificar a viabilidade dessa tecnologia como uma alternativa de tratamento com base no perfil de toxicidade aguda para *V. fischeri* antes e durante o tratamento foto-Fenton.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

- 1- Atrazina – $C_8H_{14}ClN_5$ – 98,95% – (Sigma-Aldrich);
- 2- Ametrina – $C_9H_{17}N_5S$ – 98,25% – (Sigma-Aldrich);
- 3- Imidacloprid – $C_9H_{10}ClN_5O_2$ – 97,94% – (Sigma-Aldrich);
- 4- Tebuthiuron – $C_9H_{16}N_4OS$ – 99,61% – (Sigma-Aldrich);
- 5- Peróxido de hidrogênio – H_2O_2 30% m/m (Synth);
- 6- Nitrato de ferro - $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – (Synth);
- 7- EDDS (etileno diaminodisuccínio) $C_{10}H_{16}N_2O_8$ – (Sigma-Aldrich)
- 8- Hidróxido de sódio – NaOH (Synth) – preparo de solução estoque $1,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- 9- Ácido sulfúrico – H_2SO_4 (Synth) – preparo de solução estoque $1,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- 10- Sulfito de sódio – Na_2SO_3 (Synth) – preparo de solução estoque $0,10 \text{ mol L}^{-1}$;
- 11- Monohidrato de ortofenantrolina – $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ (Synth);
- 12- Cloridrato de hidroxilamina – $NH_2OH \cdot HCl$ (MM = $69,5 \text{ g mol}^{-1}$) (Vetec);
- 13- Acetato de sódio anidro P.A.– $C_2H_3O_2Na$ (MM = $82,03 \text{ g mol}^{-1}$) (Panreac);
- 14- Oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado ($C_4K_2O_9Ti \cdot 2H_2O$) - $\geq 90\%$ (Sigma-Aldrich) – preparo de solução estoque 50 g L^{-1} ;
- 15- Acetonitrila grau HPLC – C_2H_3N – (Honeywell);
- 16- Ácido acético – C_3COOH – (Panreac);
- 17- Cloreto de Sódio – NaCl – (Isifar);
- 18- Catalase Bovina – (Sigma-Aldrich)
- 19- Tampão de Reativação – BIOLUX;
- 20- Bactéria *V. fischeri* liofilizada BIOLUX® Lyo-5;

3.2. Equipamentos

- 1- Cromatógrafo líquido (Shimadzu, LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), coluna C-18 fase reversa - Phenomenex ($5 \mu\text{m}$, $250 \times 4,60 \text{ mm}$) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos (SPD-M20A);
- 2- Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
- 3- Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU): $\pm 0,0001 \text{ g}$;
- 4- Bomba de vácuo (PRISMATEC);

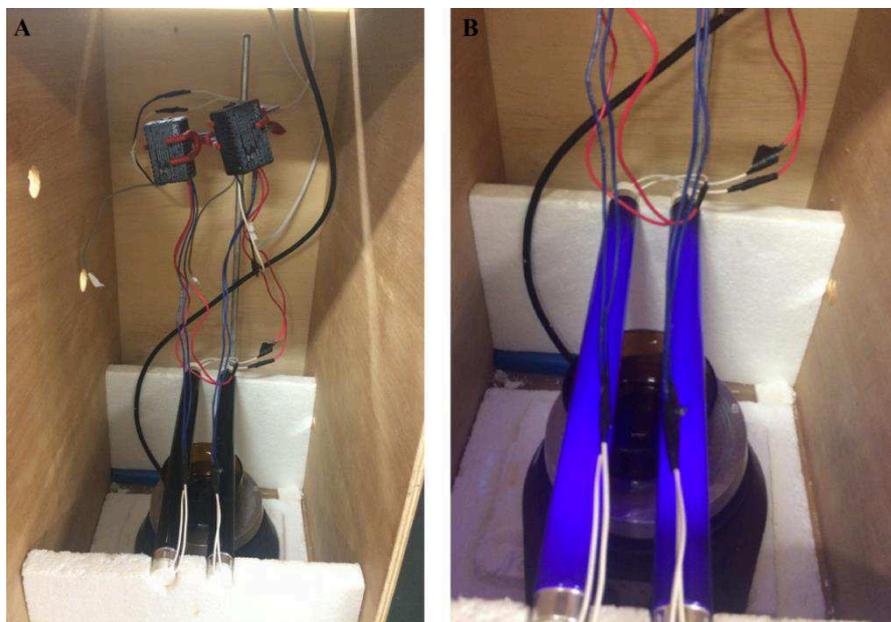
- 5- pHmetro;
- 6- Sistema EasyTox ET-400, utilizado para as análises de ecotoxicidade aguda utilizando a bactéria *Vibrio fischeri*;
- 7- Incubadora EasyCool, utilizada nos ensaios de ecotoxicidade para manter as cubetas contendo a fotobactérias *Vibrio fischeri* sob temperatura controlada;
- 8- Luminômetro BioFix® Lumi-10, utilizado para medir a luminescência emitida pela fotobactéria;
- 9- Radiômetro PMA2100 equipado com um detector de radiação UVA (320-400 nm).

3.3. Metodologia

3.3.1. Experimentos de fotodegradação

Os experimentos de fotodegradação sob irradiação artificial foram feitos em um reator artificial em escala laboratorial, irradiando 500 mL da solução contendo a mistura dos quatro pesticidas com duas lâmpadas de luz negra de 10 W após adição de complexo FeEDDS e peróxido de hidrogênio, sob agitação magnética (Figura 3).

Figura 3 – Fotos do: (A) Sistema completo do reator fotoquímico, (B) interior da câmara utilizada durante os experimentos de fotodegradação com radiação artificial.



(Fonte: O Autor)

Os experimentos sob irradiação artificial foram feitos em função do tempo, sendo monitorada a dose de energia acumulada na região UVA (320-400 nm) por meio de um radiômetro. Para facilitar a comparação dos resultados, mediu-se a dose de energia irradiada em função do tempo pelas lâmpadas do reator, e nos experimentos sob irradiação solar as alíquotas foram coletadas após atingir a mesma dose de energia nos experimentos sob radiação artificial (NOGUEIRA; TROVÓ ; PATERLLINI, 2004) .

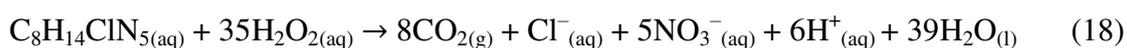
Figura 4 – Foto do sistema de reator fotoquímico para experimentos de fotodegradação sob radiação solar.

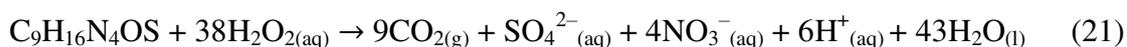
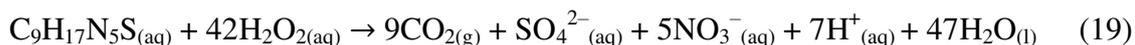


(Fonte: O Autor)

A solução contendo a mistura dos pesticidas foi preparada adicionando-se em água destilada massas de cada um dos pesticidas de maneira a preparar soluções de concentração de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e mantida em agitação a 400 RPM durante uma hora para solubilização. A solução foi, então, filtrada em membranas de nylon de tamanho de poro de $0,45 \mu\text{m}$, para retirar qualquer material em suspensão e pesticidas não solubilizados que possa estar presente.

A oxidação da ametrina, atrazina, imidacloprid e tebuthiuron pelo peróxido é dada pelas equações 18, 19, 20 e 21, respectivamente, ainda que seja apenas uma reação global do processo, que passa por diversos intermediários orgânicos formados a partir da quebra das estruturas dos pesticidas pelos radicais formados pelo peróxido. Também são desconsiderados aqui o ligante EDDS e a contribuição do ferro para a reação de oxirredução.





Durante os experimentos de fotodegradação foram retiradas alíquotas para as análises em intervalos de tempo pré-estabelecidos para avaliar o processo. Para as análises de cromatografia e carbono orgânico total, foi adicionado um excesso de sulfito de sódio (Na_2SO_3) às amostras, o qual atua como agente redutor, consumindo o peróxido em solução (Equação 22) e impedindo que se formem posteriormente radicais reativos pelo processo Fenton, cessando assim a degradação dos compostos alvo.



Para os experimentos de toxicidade, adiciona-se catalase bovina às amostras, devido ao efeito tóxico do sulfito às bactérias *Vibrio fischeri*. A catalase consome o peróxido, catalisando a decomposição dele em água e oxigênio molecular (Equação 23).



3.3.2. Análises químicas

O processo foto-Fenton foi acompanhado pelo monitoramento das concentrações de cada pesticida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), quantificação de H_2O_2 e ferro total dissolvido. Após a determinação da condição ideal da degradação, foi monitorado também o carbono orgânico dissolvido (COD) e a toxicidade aguda para *Vibrio fischeri* durante os experimentos.

3.3.2.1. Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC – DAD)

A concentração dos compostos alvo foi determinada usando um cromatógrafo líquido Shimadzu – (LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), utilizando uma coluna C-18 fase reversa - Phenomenex® (Luna 5 μm , 250 x 4,60 mm) como fase estacionária, e detector UV-DAD, SPD-M20A – Shimadzu.

Em cada ensaio, 50 μL da amostra foram eluídos isocriticamente utilizando uma mistura de água acidificada (0,01% ácido acético) e acetonitrila a uma vazão de 1 mL min^{-1} . Foram testadas diferentes proporções de fase móvel para se obter a melhor separação dos pesticidas.

Foram obtidos espectros de absorção na região do UV-Visível dos pesticidas trabalhados para determinar-se o comprimento de onda de máximo de absorção de cada um, que seriam utilizados posteriormente para acompanhar as respectivas concentração na cromatografia líquida.

A curva analítica de calibração foi feita através da injeção no cromatógrafo de soluções dos pesticidas a diferentes concentrações ($0,125$ a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$) em acetonitrila, devido à melhor solubilidade, preparadas a partir de uma solução estoque de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$.

3.3.2.2. Determinação de peróxido de hidrogênio – H_2O_2

A quantificação de peróxido de hidrogênio residual durante a degradação de efluentes envolvendo reações de Fenton é de fundamental importância, visto que, quando consumido, a reação cessa.

O H_2O_2 foi quantificado espectrofotometricamente usando o método do oxalato de titânio (USP Technologies 2015). O princípio do método consiste na reação do H_2O_2 com o oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado em solução ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$) para formar o complexo amarelo de ácido pertitânico (Equação 24). O complexo colorido é medido espectrofotometricamente a 400 nm. A escolha deste método deve-se ao fato dele permitir determinar baixas concentrações de H_2O_2 , as quais foram utilizadas neste trabalho.



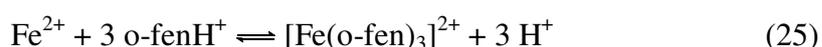
3.3.2.3. Determinação de ferro total dissolvido

O monitoramento da concentração de ferro livre torna-se indispensável durante as reações de Fenton devido à sua ação catalítica sobre o H_2O_2 para a geração dos radicais HO^\bullet , sendo também interessante para acompanhar a liberação de Ferro pelo complexo.

Essa análise se baseia na formação e detecção de um complexo de ferro formado pela reação de íons Fe^{2+} com a 1,10-fenantrolina (Equação 25). O 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. Como o EDDS é um agente quelante hexadentado, seu complexo com o ferro é mais estável do que com a 1,10-fenantrolina, de maneira que o ferro complexado pelo EDDS não é quantificado nesta análise, somente o ferro livre em solução.

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 26) (CLESCERI, GREENBER e EATON, 2005).



3.3.2.4. Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido

A concentração de COD foi determinada utilizando-se um analisador de carbono (TOC-V/CPH Shimadzu). Esse equipamento faz medidas de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), o COT é determinado pela subtração entre CT e CI. Como as amostras foram previamente filtradas em membrana de poro $0,45 \mu\text{m}$, COD foi determinado.

A determinação de CT está baseada na combustão das amostras a $680 \text{ }^\circ\text{C}$ catalisada por platina adsorvida em alumina e posterior análise do gás resultante (CO_2) 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 CI, o sistema adiciona automaticamente ácido fosfórico 25%(v/v) às amostras sob fluxo constante de ar sintético de alta pureza. Com a adição do ácido, o pH das amostras é reduzido e com o borbulhamento de ar produz-se o CO_2 , a partir de carbonatos e bicarbonatos provenientes do CI, o qual é conduzido ao detector do infravermelho, sendo o princípio da medida igual ao do CT.

O cálculo das concentrações é realizado mediante curvas analíticas feitas por diluição de soluções estoques de CT (Biftalato de potássio) e CI (Hidrogeno carbonato de sódio e

carbonato de sódio). Em cada determinação são feitas duas injeções da amostra e uma terceira, no caso do coeficiente de variação ultrapassar 2% após as duas injeções.

3.3.2.5. *Determinação da toxicidade aguda para a bactéria Vibrio fischeri*

Os testes de toxicidade aguda das amostras antes e durante o processo de fotodegradação foram feitos utilizando a fotobactéria *Vibrio fischeri*. Nesse teste é medida a redução da luminescência emitida naturalmente pela bactéria quando em contato com um agente tóxico, o qual inibe a atividade da enzima luciferase. Os frascos contendo a biomassa liofilizada foram armazenados sob congelamento, sendo previamente ativada pelo tampão de reativação antes de sua utilização. Para realização dos testes, inicialmente, o equipamento BioFix®Lumi-10 juntamente com a incubadora foram ligados, visando a estabilização da temperatura dos mesmos (15 °C). O pH das amostras foi ajustado entre 6,0 a 8,0 com soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou hidróxido de sódio (NaOH) e a salinidade foi ajustada para aproximadamente 2% (m/v) de NaCl. A alteração na luz foi medida após 15 e 30 minutos de exposição da bactéria à amostra, por meio de um luminômetro.

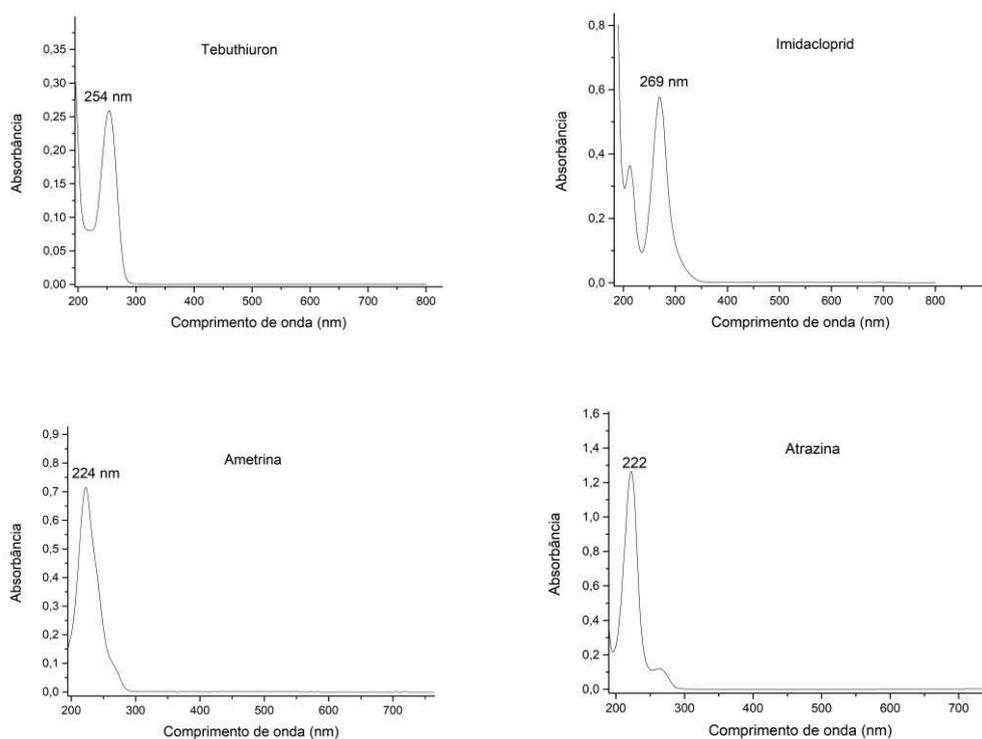
Para esse teste, amostras foram retiradas ao longo dos experimentos foto-Fenton e dos experimentos controle na melhor condição experimental. O monitoramento da toxicidade antes, durante e após a aplicação do processo de degradação é um importante parâmetro a ser avaliado, uma vez que intermediários mais tóxicos que o composto original podem ser formados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectros de absorção

Os respectivos comprimentos de onda de máximo de absorção obtidos para a atrazina (ATZ), ametrina (AMT), tebuthiuron (TBT) e imidaclopride (IMD) foram 222, 224, 254 e 269 nm. Os espectros das soluções estão ilustrados na Figura 5. Esses comprimentos de onda foram utilizados no acompanhamento da concentração dos pesticidas na cromatografia líquida.

Figura 5 – Espectros de absorção no UV-Vis para os pesticidas estudados, com os comprimentos de máximo de absorção indicados.



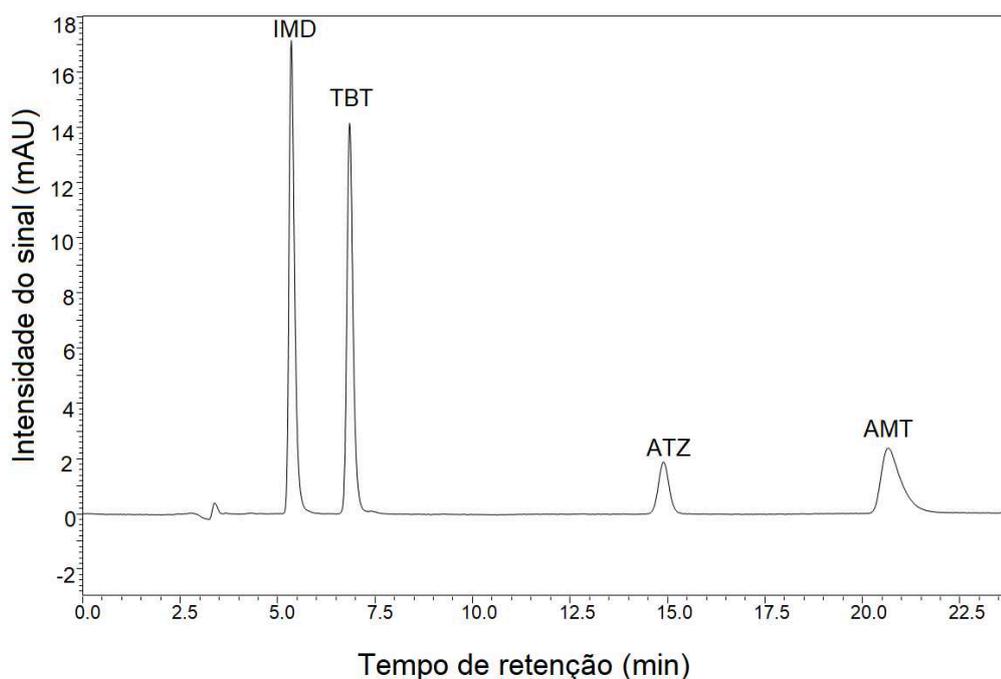
(Fonte: O Autor)

4.2. Curvas de calibração

As proporções testadas, para fase móvel na cromatografia, de água e acetonitrila foram 55:45, 35:65, 65:35 e 60:40. A melhor proporção, observando-se melhor separação entre os picos dos pesticidas, foi de 60:40 (% v/v). Para esta proporção, os tempos de retenção

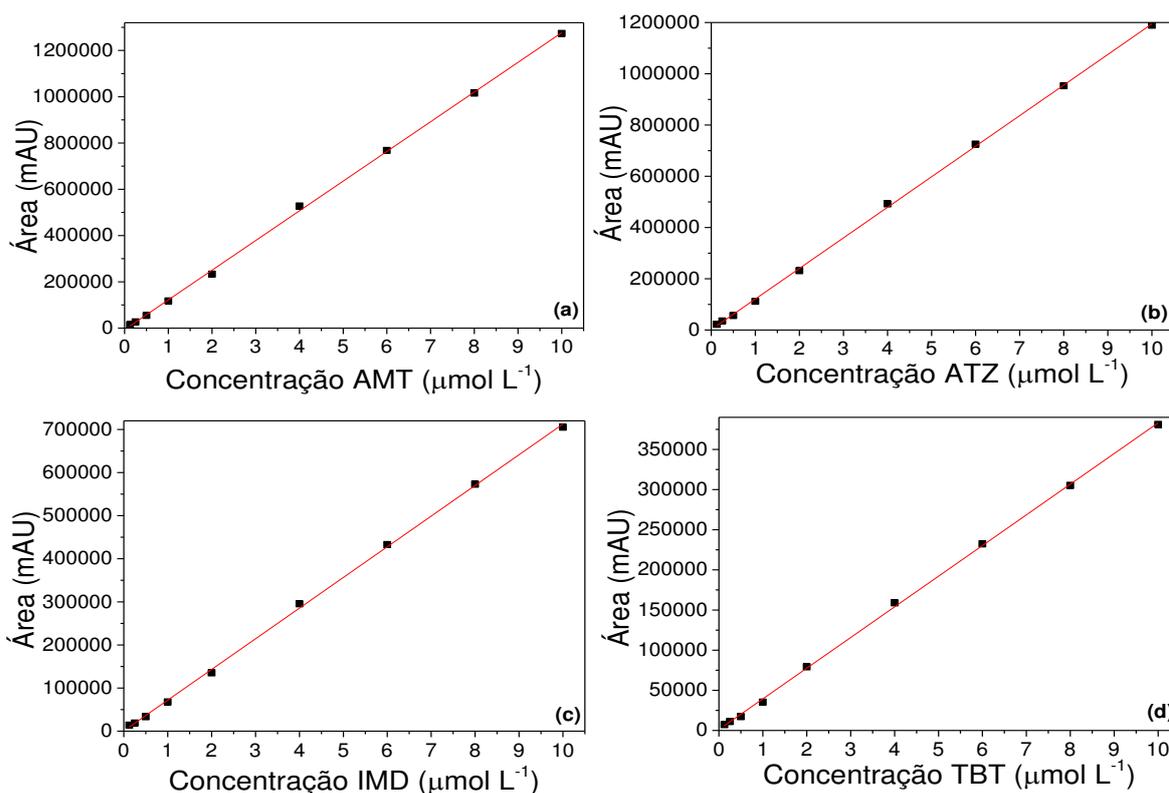
foram de 14,4; 20,2; 6,7 e 5,3 minutos para atrazina (ATZ), ametrina (AMT), tebuthiuron (TBT) e imidacloprid (IMD), respectivamente. Um cromatograma da mistura contendo os quatro pesticidas é mostrado na Figura 6, mostrando a separação entre eles pelo método utilizado, de maneira que não haja interferência em suas respectivas quantificações.

Figura 6 – Cromatograma obtido pela injeção de 50 μL de uma mistura contendo 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cada um dos pesticidas (imidacloprid, tebuthiuron, atrazina e ametrina), aqui monitorando-se o comprimento de onda de 254 nm, com o sinal de cada um indicado.



(Fonte: O Autor)

Após a definição da melhor proporção do método no HPLC, foram feitas as curvas analíticas de calibração em triplicata, para quantificar compostos pela cromatografia e para obter os limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD). Foram preparadas soluções nas concentrações de 10; 8,0; 6,0; 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,125 $\mu\text{mol L}^{-1}$. As curvas obtidas estão representadas graficamente na Figura 6, e os coeficientes das retas para cada pesticida estão na Tabela 1.

Figura 7 – Curvas de calibração da (a) AMT; (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT.

(Fonte: O Autor)

Tabela 1 – Coeficientes das equações de reta obtidas, para uma reta de equação $y = a + bx$, onde x é a concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e y o sinal obtido (mAU), com as incertezas σ associadas aos respectivos coeficientes da reta, e o coeficiente de correlação linear R^2 .

Pesticida	a	σ_a	b	σ_b	R^2
Ametrina	-6463,27	5211,12	128337,95	1050,83	0,9995
Atrazina	1629,77	4068,48	119281,03	820,42	0,9996
Imidacloprid	808,24	3089,31	71168,24	622,97	0,9994
Tebuthiuron	1158,25	1461,56	38193,26	294,73	0,9995

O LD representa a mínima concentração do analito que pode ser detectada pelo equipamento, mas não necessariamente quantificada (INMETRO, 2010). O LQ representa a mínima concentração do analito que pode ser quantificada pelo equipamento (RIBANI et al., 2004).

Obteve-se os limites de quantificação para cada um dos pesticidas através da fórmula:

$$\text{LQ} = 10\sigma_a/b$$

Onde:

σ_a é o desvio padrão da medida do branco, determinado pela interseção da reta com a origem;

e b é o coeficiente angular da reta, de maneira que a precisão relativa nesta concentração corresponda a 10% do sinal, ou seja, a razão sinal ruído seja de 10:1, o que permite uma quantificação com 90% de confiança.

De forma semelhante calcula-se o LD, através da fórmula:

$$LD = 3\sigma_a/b$$

Ambos os LQ e LD obtidos para os pesticidas avaliados neste trabalho estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2 – Limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD) para cada um dos pesticidas avaliados.

	Ametrina	Atrazina	Imidacloprid	Tebuthiuron
LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,41	0,34	0,43	0,38
LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,13	0,11	0,14	0,13

Com base nos valores de LQ obtidos, estando em torno de $0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$, trabalhou-se com a concentração inicial de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ para os compostos, com possibilidade de acompanhar a degradação de cada composto quantitativamente com 90% de confiabilidade.

4.3. Ensaio de fotodegradação

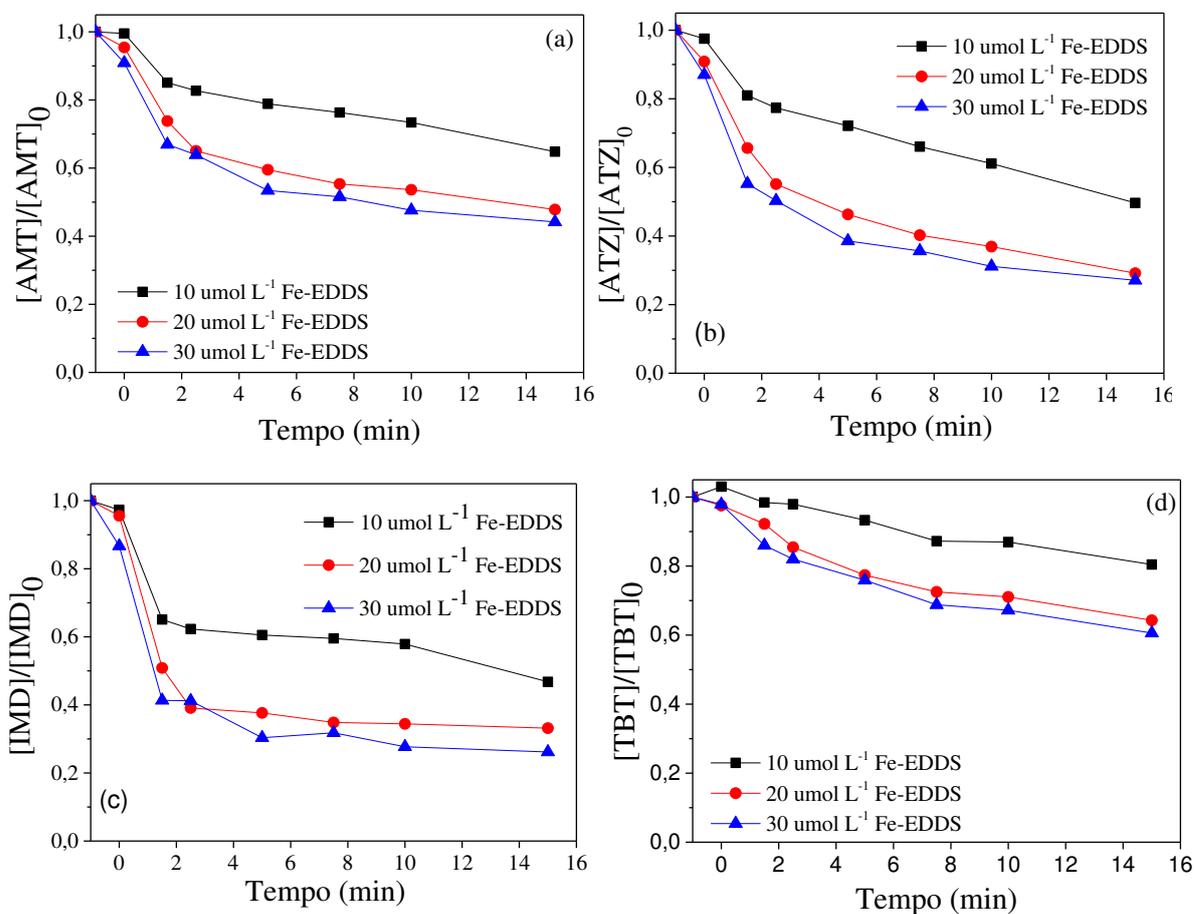
4.3.1. Concentração inicial do complexo FeEDDS

Inicialmente foi avaliado a influência da concentração de FeEDDS na degradação da mistura dos pesticidas em pH 6,0, a fim de se determinar o valor ótimo para a degradação. As concentrações iniciais de FeEDDS trabalhados foram de 10, 20 e $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ e a concentração inicial de H_2O_2 foi mantida em $300 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os resultados da degradação estão indicados na Figura 8.

A concentração de ferro e H_2O_2 são parâmetros operacionais que garantem a eficiência do processo foto-Fenton. Portanto, torna-se essencial acompanhar suas concentrações durante o tratamento (Figura 9).

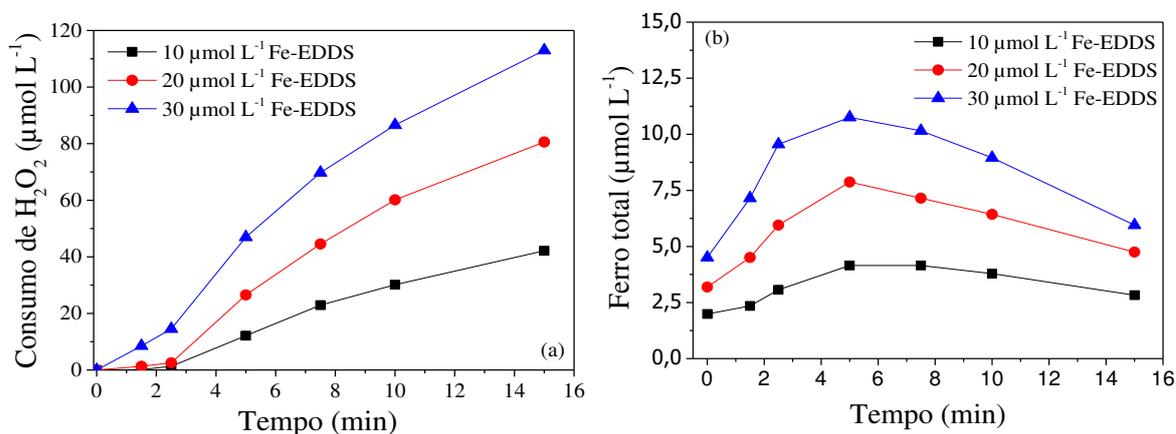
Observa-se pela Figura 8 que a concentração do complexo FeEDDS influenciou o decaimento e a eficiência de degradação para todos os pesticidas com uma relação crescente entre a quantidade de ferro e a degradação dos compostos. Pode-se observar que melhores resultados foram alcançados na presença da maior concentração inicial do complexo ($30 \mu\text{mol L}^{-1}$), atingindo-se cerca de 70% de degradação da atrazina e do imidacloprid, ainda que sejam, quantitativamente, muito próximos dos valores obtidos na concentração de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$. Isso pode ser explicado pela grande quantidade gerada de radicais hidroxila, conforme observado pelo monitoramento do consumo de H_2O_2 , verificando-se que há maior consumo com aumento da concentração de FeEDDS (Figura 9a). Dentre os quatro pesticidas, o tebuthiuron apresentou menor degradação, chegando a 40% na melhor condição (Figura 8d).

Figura 8 – Influência da concentração de FeEDDS na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{Pesticidas}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,0$.



(Fonte: O Autor)

Figura 9 – Influência da concentração de FeEDDS no (a) consumo de H_2O_2 e (b) ferro total dissolvido por processo foto-Fenton.



(Fonte: O Autor)

Na Figura 9b, observa-se um aumento na concentração de ferro total livre em solução pela fotólise do complexo, mas que logo se estabiliza e torna a diminuir devido à precipitação de óxido de ferro, que fica indisponível, e pela complexação do ferro em solução por ácidos carboxílicos formados à partir da oxidação dos compostos orgânicos em solução. Ácidos carboxílicos são frequentemente formados como intermediários na degradação de poluentes orgânicos pelo processo foto-Fenton (OTURAN et al., 2008).

Segundo alguns trabalhos da literatura, a reposição do ligante melhora a eficiência do processo de degradação (WU et al., 2014). Portanto, a etapa seguinte foi avaliar o efeito da reposição do ligante na degradação dos pesticidas estudados.

4.3.2. Reposição do ligante

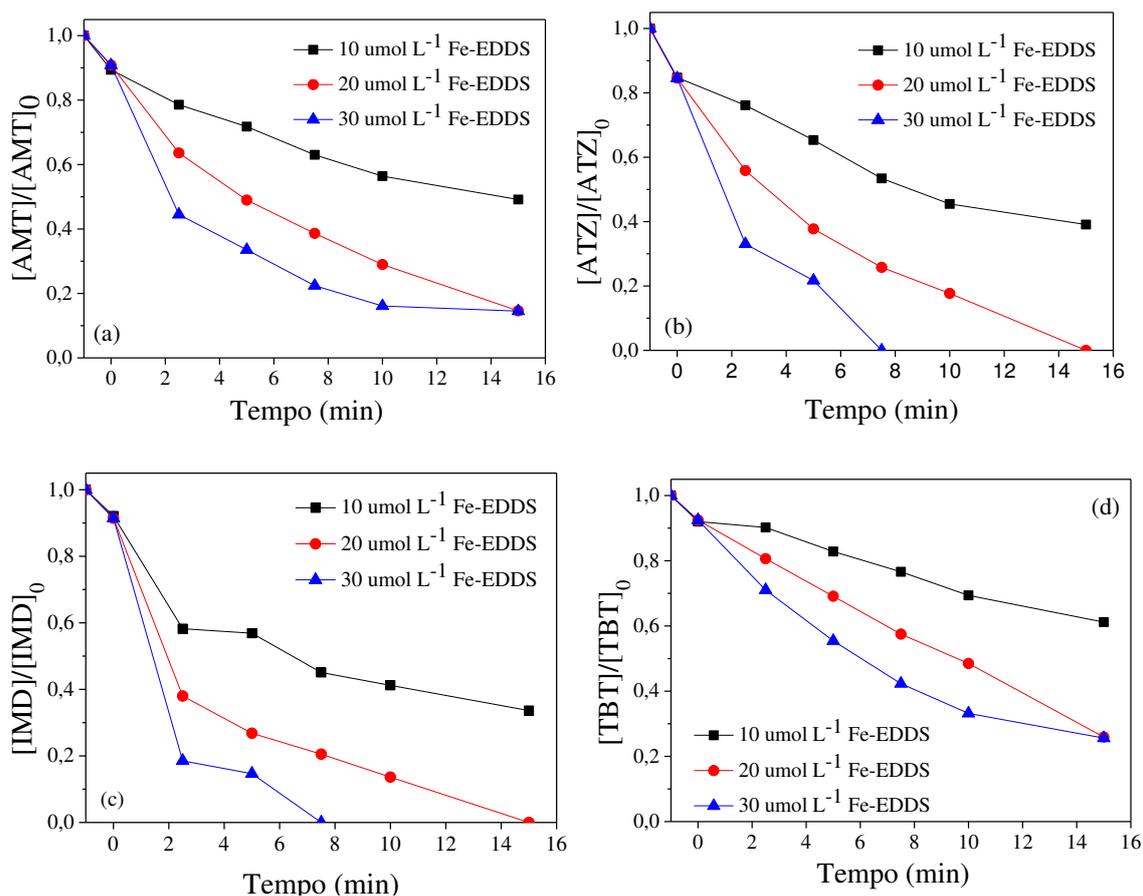
Sob a mesma condição do item 4.3.1, porém com adição do ligante EDDS aos 2,5 minutos de reação, na mesma quantidade adicionada inicialmente, avaliou-se a possibilidade de um aumento da degradação pela formação de novas espécies complexadas com o ferro livre proveniente da reação. Escolheu-se este tempo pois observa-se uma rápida degradação dos pesticidas nos 2,5 minutos iniciais, seguida de uma etapa lenta de degradação até 15 minutos. Bem como na etapa anterior, foram monitorados as concentrações de ferro e H_2O_2 durante os experimentos. (Figuras 10 e 11).

É observada na Figura 10 maior eficiência de degradação devido à reposição do ligante EDDS para todos os pesticidas e em todas as concentrações avaliadas, em comparação

à degradação sem reposição (Figura 8). As concentrações dos pesticidas atrazina e imidacloprid atingiram o limite de quantificação para a maior concentração de FeEDDS avaliada (Figuras 10b,c), os quais sem reposição de EDDS haviam apresentado 70% de degradação (Figuras 8b,c). A ametrina e o tebuthiuron, que chegaram a 55% e 40% de degradação sem reposição (Figura 8a,d), alcançaram agora 85 e 75%, respectivamente (Figuras 10a,d).

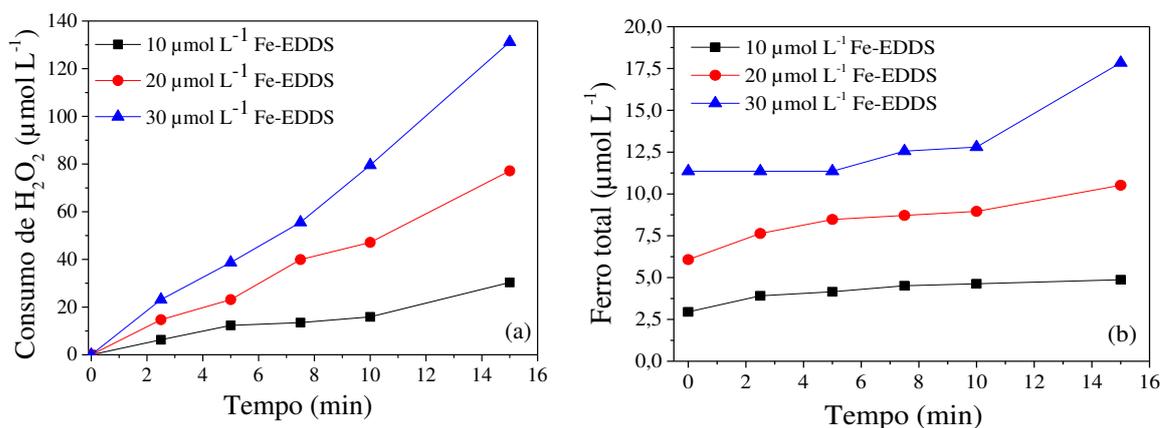
Assim como na etapa anterior, a maior concentração inicial de FeEDDS, $30 \mu\text{mol L}^{-1}$, proporcionou os melhores resultados de degradação, e o mesmo apresentou o maior consumo de peróxido, mostrando que ocorre a formação de novas espécies complexadas que contribuem positivamente para a degradação. Outro indício disso é que, apesar de apresentar elevados valores para ferro dissolvido, esses valores apresentam um menor crescimento durante a reação.

Figura 10 – Influência da adição de excesso de ligante aos 2,5 minutos na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{Pesticidas}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,0$.



(Fonte: O Autor)

Figura 6 – Influência da adição de excesso do ligante aos 2,5 minutos no (a) consumo de H_2O_2 e (b) ferro total dissolvido durante o processo foto-Fenton.



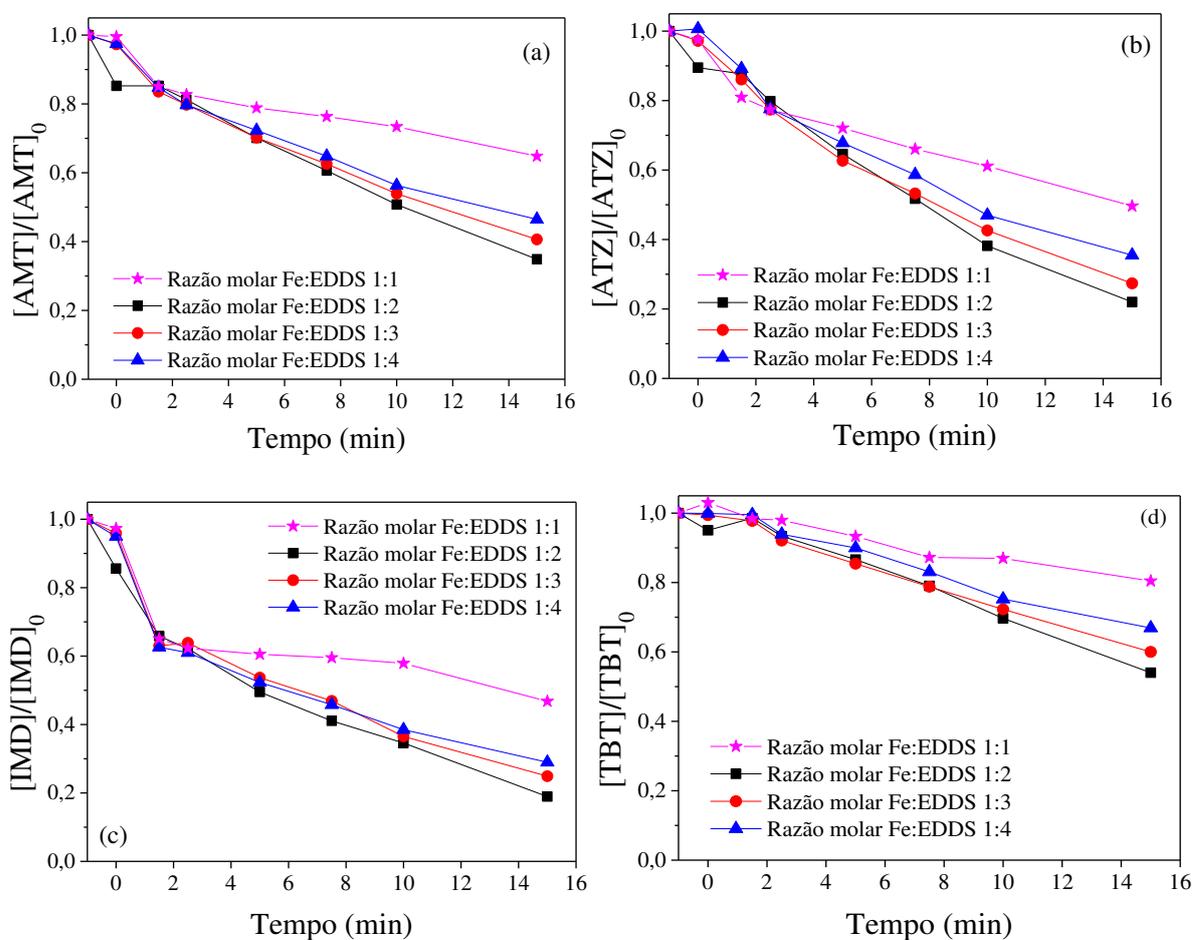
(Fonte: O Autor)

4.3.3. Proporção inicial Fe:EDDS

A fim de melhorar a eficiência da degradação, avaliou-se a adição ao início da reação de diferentes proporções de ligante em relação ao ferro (1:1, 2:1, 3:1 e 4:1). Com isso, avaliou-se a possibilidade da formação de novas espécies complexadas FeEDDS à medida que o ligante EDDS fosse consumido pela reação. O restante das condições reacionais foram mantidas como no item 4.3.1.

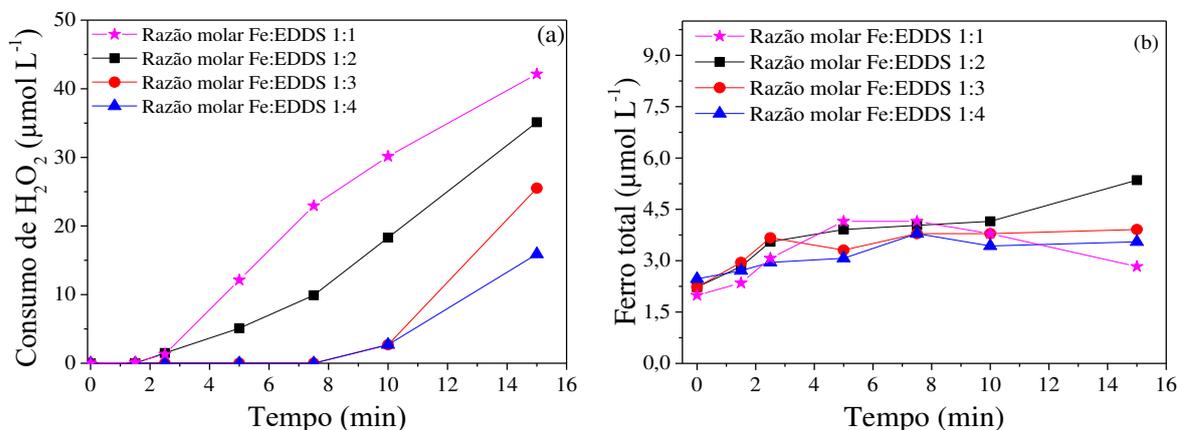
Os resultados de degradação dos pesticidas e respectivos acompanhamentos de ferro e peróxido em solução estão ilustrados nas Figuras 12 e 13 para a concentração inicial de ferro de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 7 – Influência da adição inicial de ligante em excesso na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{Pesticidas}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,0$; $[\text{Fe}^{3+}] = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$.



(Fonte: O Autor)

Figura 13 – Influência da adição inicial de ligante em excesso no (a) consumo de H_2O_2 e (b) ferro total dissolvido durante o processo foto-Fenton. Concentração inicial de $\text{Fe}^{3+} = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$.



(Fonte: O Autor)

De acordo com os dados das Figuras 12 e 13 observa-se que a proporção Fe:EDDS de 1:1, mesmo com o maior consumo de peróxido, mostrou-se menos eficiente para todos os pesticidas. O excesso inicial de EDSS (1:2, 1:3 e 1:4) contribuiu positivamente para a degradação dos compostos e a eficiência do processo.

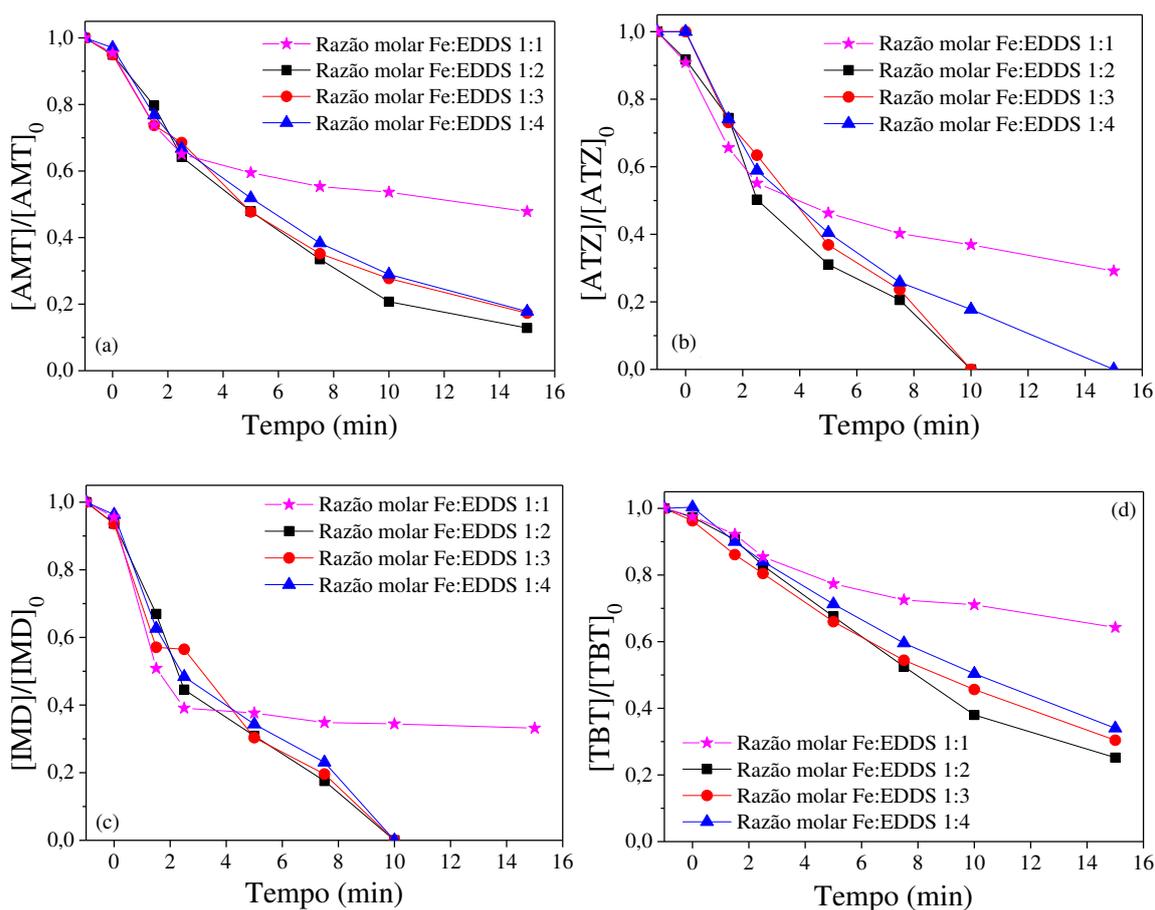
Comparando-se as proporções molares 1:1 e 1:2 (Figura 12), observa-se um grande aumento na eficiência de degradação, dobrando a quantidade degradada de alguns dos pesticidas. A degradação da ametrina passa de 35% para 65%, da atrazina de 50% para 78%, do imidacloprid de 53% para 81% e, do tebuthiuron, de menos de 20% para 46%.

Porém as proporções maiores não seguem a tendência. A proporção de 1:3 apresenta eficiência pouco menor do que a de 1:2, enquanto que a de 1:4 apresenta valor intermediário entre 1:1 e 1:2 (Figura 12). Esses resultados indicam que, em concentrações elevadas do ligante, há um efeito antagônico, diminuindo a eficiência do processo.

É notada uma tendência decrescente no consumo de peróxido com o aumento da quantidade de EDSS (Figura 13a), mesmo que para Fe:EDDS de 1:1 apresente os piores resultados (Figura 12), o que leva-nos a ressaltar sua ineficiência da proporção 1:1 comparada aos demais, e indicando que uma grande quantidade de EDSS excedente (no caso das proporções 1:3 e 1:4) pode competir com o próprio peróxido, sendo o ligante degradado pela fotólise do complexo ao mesmo tempo que reduz a taxa de formação de radicais hidroxila a partir do peróxido.

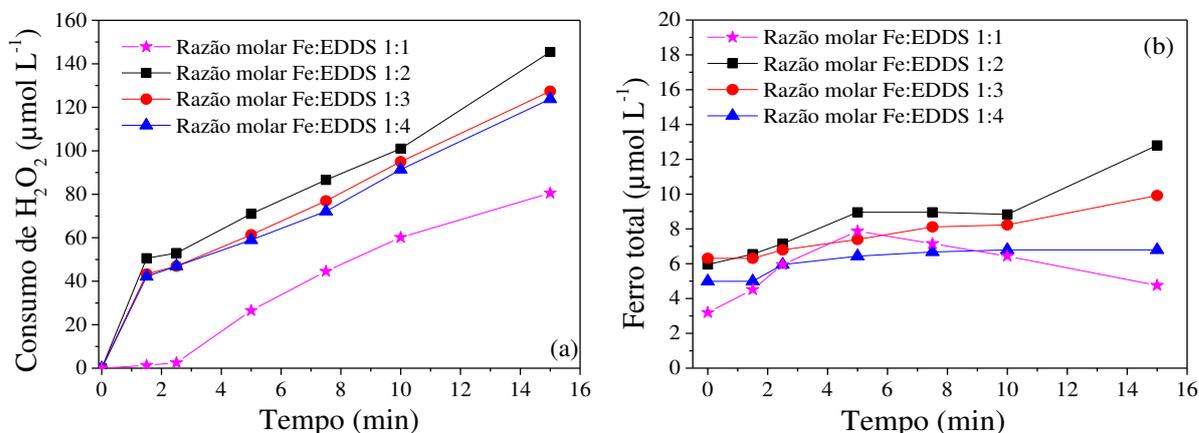
Visando melhorar a eficiência da degradação, foram feitos experimentos alterando a concentração inicial de ferro para $20 \mu\text{mol L}^{-1}$, e as proporções molares Fe:EDDS avaliadas em 1:1; 1:2; 1:3 e 1:4. Os resultados da degradação dos compostos alvo e do consumo de H_2O_2 e ferro são mostrados nas Figuras 14 e 15.

Figura 14 – Influência da adição inicial de ligante em excesso na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{Pesticidas}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,0$; $[\text{Fe}^{3+}] = 20 \mu\text{mol L}^{-1}$.



(Fonte: O Autor)

Figura 15 – Influência da adição inicial de ligante em excesso no (a) consumo de H_2O_2 e (b) ferro total dissolvido durante o processo foto-Fenton. Concentração inicial de $\text{Fe}^{3+} = 20 \mu\text{mol L}^{-1}$.



(Fonte: O Autor)

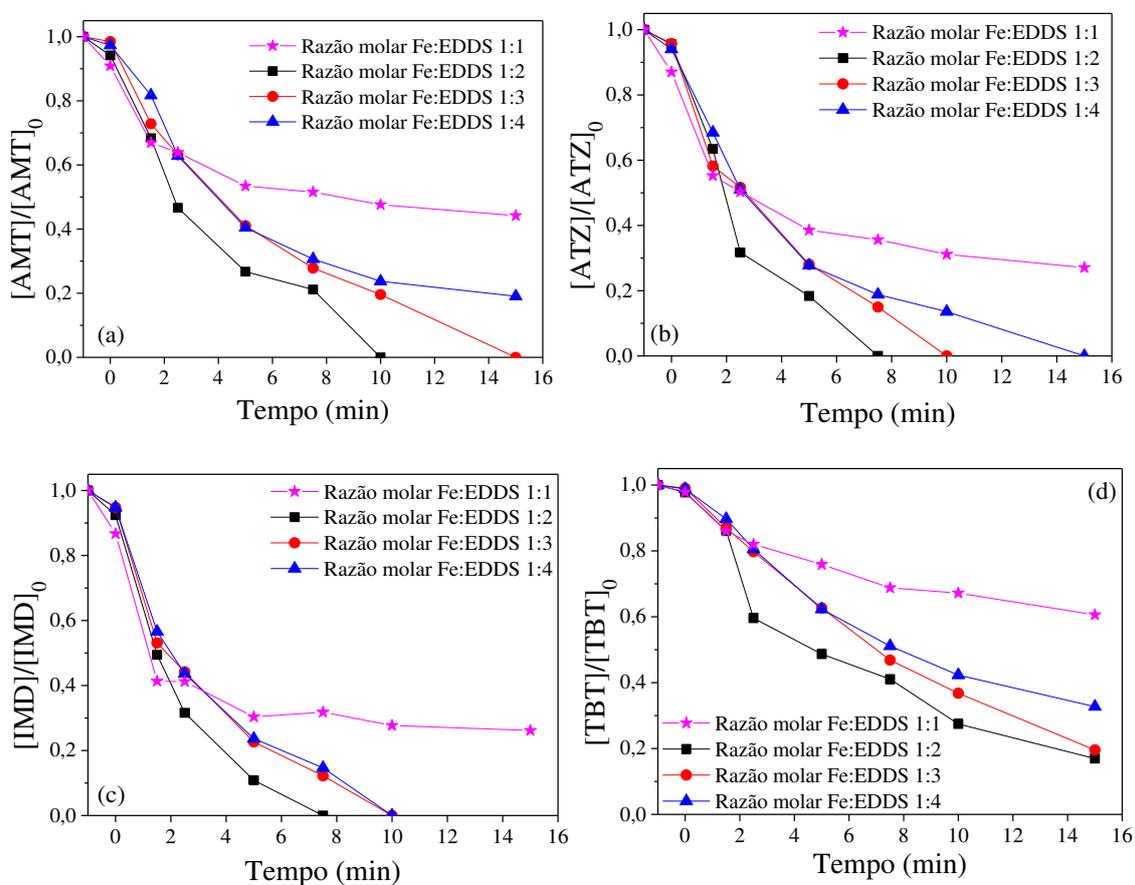
Os resultados, para concentração inicial de Fe^{3+} de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 14), de forma geral, são melhores do que os obtidos com a concentração inicial de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro (Figura 12). Tanto para $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ quanto para $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ observou-se uma maior eficiência de degradação para a proporção Fe:EDDS de 1:2.

A atrazina e o imidacloprid alcançaram o limite de quantificação aos 10 minutos de reação para a proporção de 1:2 e de 1:3 (Figuras 14b,c).

Diferentemente dos resultados para concentração inicial de Fe^{3+} de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, desta vez a proporção de 1:1 obteve o menor consumo de peróxido (Figura 15a), com maior consumo de peróxido correspondendo aos experimentos de maior eficiência. A concentração de ferro seguiu a mesma tendência da observada no experimento anterior, apenas em concentrações maiores, com maior quantidade de ferro disponível ao final para proporção de 1:2.

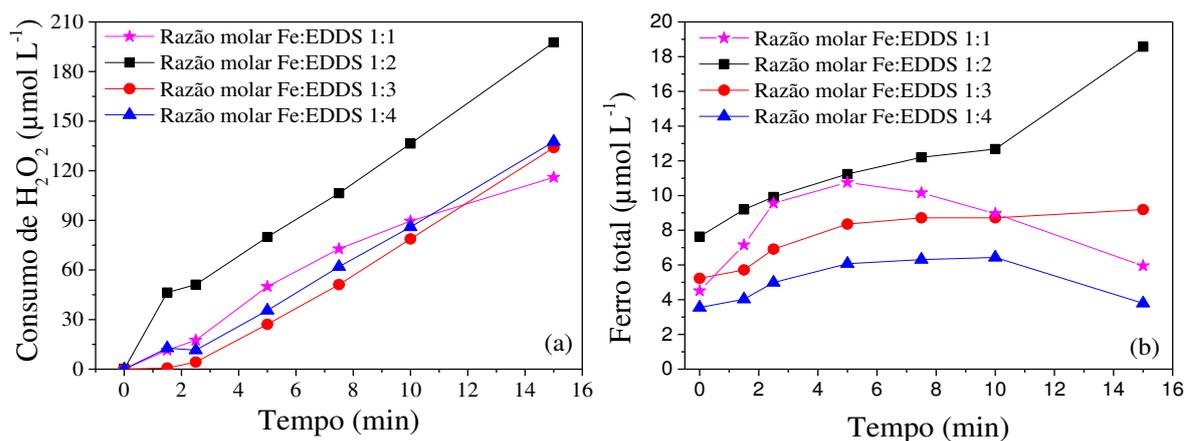
Como os melhores resultados foram obtidos utilizando-se $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} na primeira etapa dos experimentos (item 4.3.1), avaliou-se essa concentração inicial com diferentes proporções molares Fe:EDDS (1:1; 1:2; 1:3 e 1:4). Os resultados obtidos estão demonstrados nas Figuras 16 e 17.

Figura 16 – Influência da adição inicial de ligante em excesso na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{Pesticidas}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,0$; $[\text{Fe}^{3+}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$.



(Fonte: O Autor)

Figura 17 – Influência da adição inicial de ligante em excesso no (a) consumo de H_2O_2 e (b) ferro total dissolvido durante o processo foto-Fenton. Concentração inicial de $\text{Fe}^{3+} = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$.



(Fonte: O Autor)

Como o esperado, a maior concentração inicial de Fe^{3+} ($30 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Figura 16) apresentou a maior eficiência de degradação para todas as diferentes proporções de Fe:EDDS quando comparada às outras concentrações iniciais estudadas (10 e $20 \mu\text{mol L}^{-1}$).

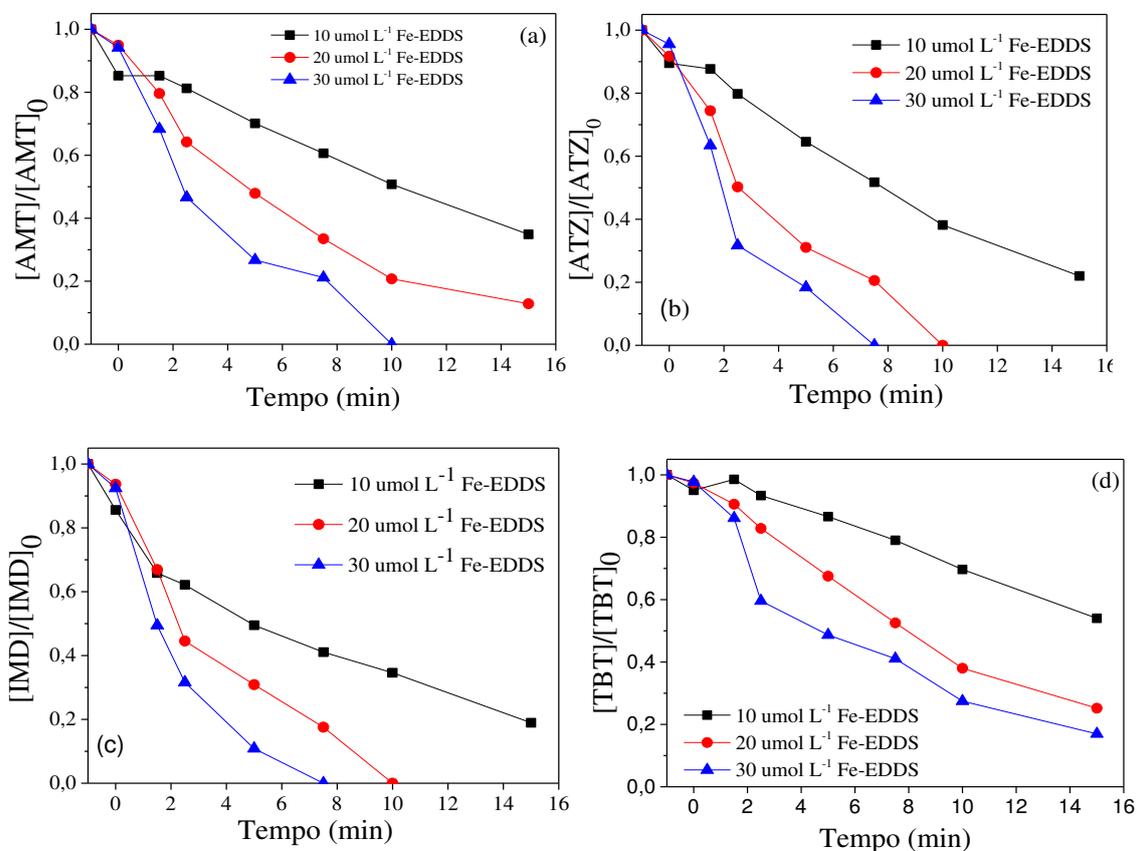
Apesar da proporção de 1:1 não apresentar melhora tão significativa (a degradação do imidacloprid, por exemplo foi de 67% a $20 \mu\text{mol L}^{-1}$, Figura 14, para 74% a $30 \mu\text{mol L}^{-1}$, Figura 15), o melhor dos resultados (novamente, 1:2, seguindo a tendência dos dados) levou à degradação da ametrina, atrazina e imidacloprid a valores abaixo do limite de quantificação nos primeiros 10 minutos de reação, e o tebuthiuron chegou à 80% de degradação, sendo os melhores resultados obtidos dentre todas as condições avaliadas.

Também obteve-se maior consumo de peróxido e maior quantidade de ferro disponível em solução ao final da reação (Figura 17).

Como para todos os experimentos ilustrados entre as Figuras 12 e 17 foi observada uma maior eficiência do processo para a proporção Fe:EDDS de 1:2, resumidos os dados dos experimentos realizados a essa proporção nas Figuras 18 e 19, para comparação do efeito da concentração.

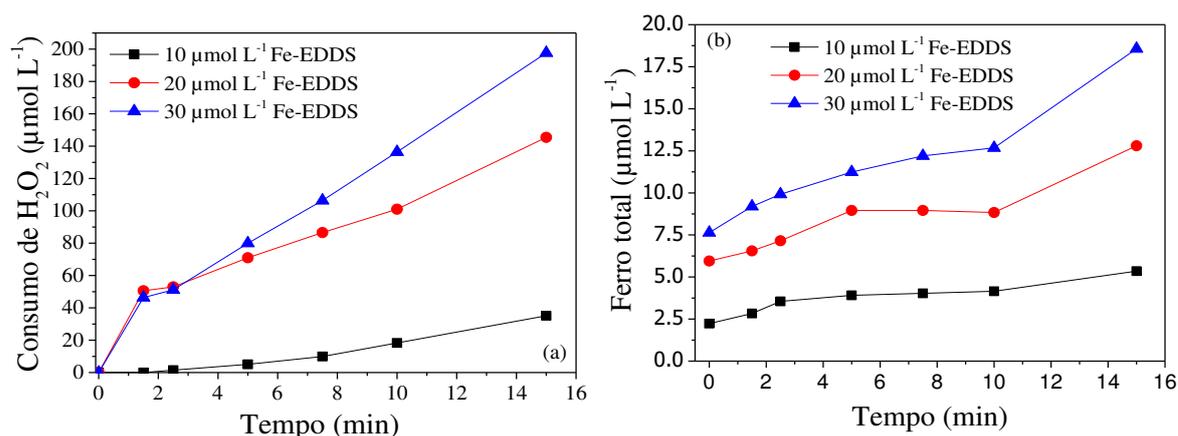
Observa-se na Figura 18 a maior eficiência do processo ao se utilizar uma concentração inicial maior de FeEDDS, como observado nos experimentos anteriores. Como naquele feito sem excesso de EDDS (Figura 8), apesar da concentração de $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ ter sido melhor, foi pouco melhor do que a concentração de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ao se comparar o aumento da degradação com aquele observado na menor concentração, de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 18 – Influência da concentração de FeEDDS na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT durante o processo foto-Fenton com excesso de ligante adicionado inicialmente. Condições iniciais: $[\text{Pesticidas}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0; proporção Fe:EDDS = 1:2.



(Fonte: O Autor)

Figura 19 – Influência da concentração de FeEDDS no (a) consumo de H_2O_2 e (b) ferro total dissolvido por processo foto-Fenton com excesso de ligante adicionado inicialmente.



(Fonte: O Autor)

4.3.4. Experimentos controle

Através de todos os experimentos realizados, foi possível estabelecer a condição ideal da degradação dos pesticidas: 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe, com proporção inicial de Fe:EDDS 1:2, em pH 6,0. Nessas condições foram monitoradas a toxicidade aguda para *V. fischeri* e o COD. Além disso, é importante avaliar a influência das variáveis isoladas no processo, realizando diferentes experimentos controles:

1. ausência da irradiação UV (processo Fenton);
2. fotólise (UV);
3. ausência de complexo FeEDDS (H_2O_2 /UV);
4. ausência de H_2O_2 (FeEDDS/UV);
5. presença somente de H_2O_2 no escuro (avaliação do efeito do peróxido nos pesticidas);
6. ausência de pesticidas para avaliação de toxicidade e carbono orgânico total (água).

Como a intensidade da radiação solar é variável, os experimentos foram conduzidos com utilização do radiômetro para medir a dose de energia irradiada pela lâmpada para posterior comparação com os resultados obtidos sob irradiação solar. A quantidade de energia total irradiada em função do tempo está ilustrada na Tabela 3.

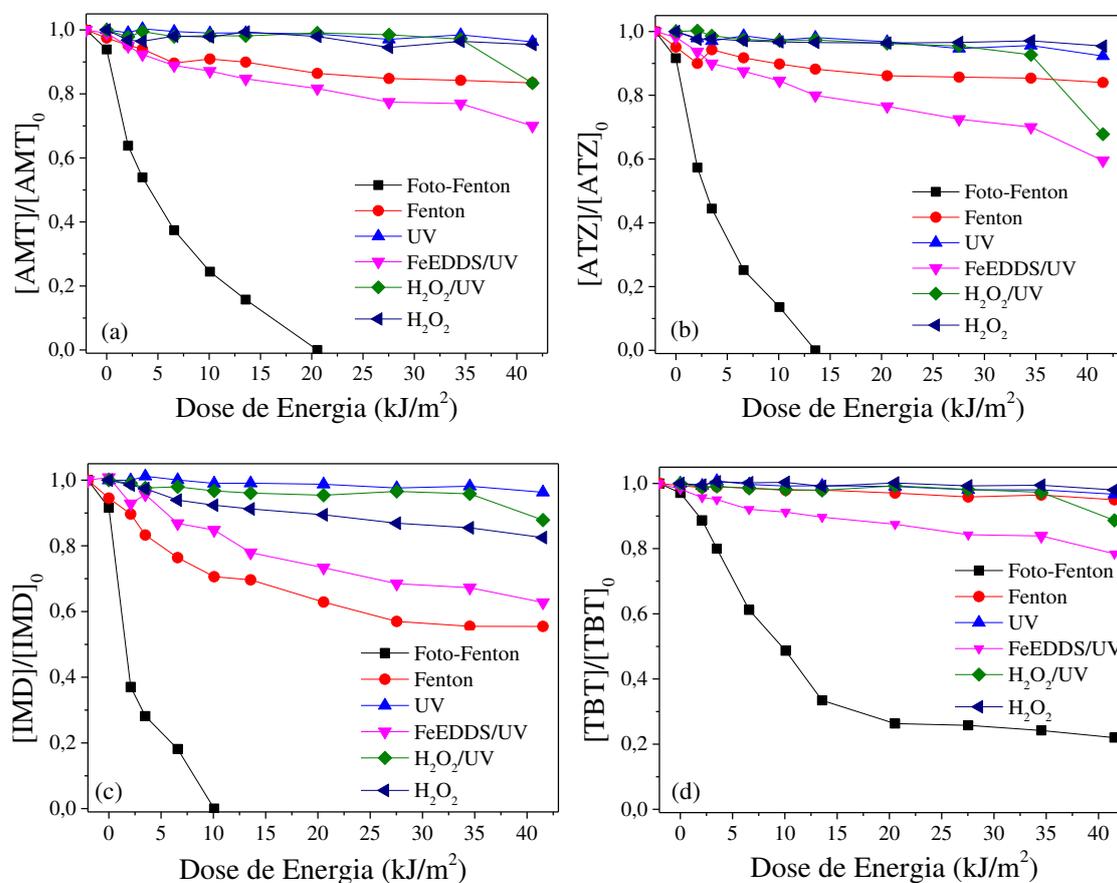
Tabela 3 . Dose de energia acumulada irradiada pela lâmpada na região do UV-A (320-400 nm) por unidade de área, em função do tempo.

Tempo (min)	Dose de energia (kJ m^{-2})
1,5	2,090
2,5	3,490
5,0	6,589
7,5	10,075
10	13,566
15	20,539
20	27,537
25	34,529
30	41,526

O tempo de reação foi estendido para 30 minutos (com alcance de radiação de 41,526 kJ m^{-2}) para se observar e comparar o efeito de processos mais lentos. Os resultados de degradação estão ilustrados na Figura 20, e o acompanhamento de ferro e peróxido em solução na Figura 18.

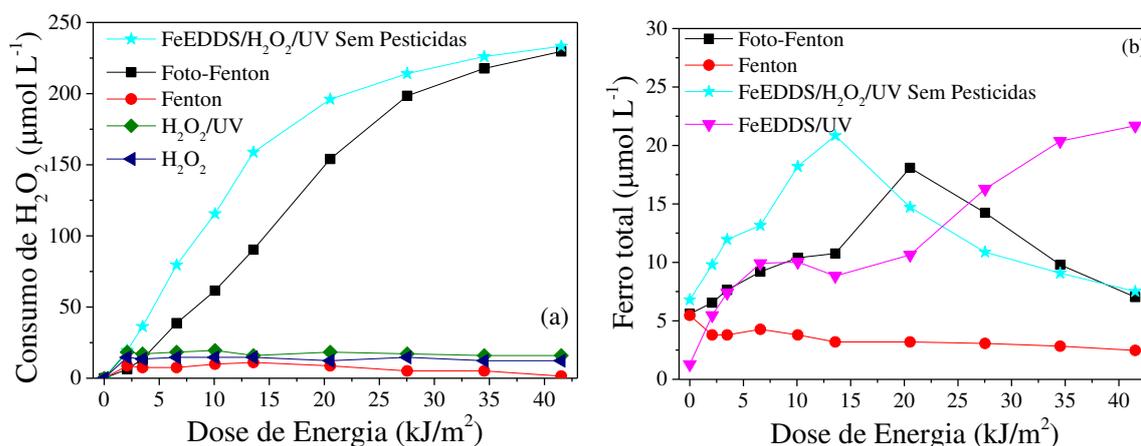
Observa-se que o processo Fenton tem ainda certo efeito, apesar de ser bastante lento comparado ao foto-Fenton (Figura 20), demonstrando a contribuição da presença da radiação UV. O resultado é mais considerável para o imidacloprid, que é, de forma geral, o mais rapidamente degradado dos pesticidas avaliados nos experimentos anteriores. Observa-se que não ocorre liberação de ferro pelo complexo através da concentração de ferro total dissolvido (Figura 21b), e a reação pode se dar pela presença de uma pequena quantidade de ferro não complexada presente em solução. Não é observado consumo significativo de peróxido (Figura 21a).

Figura 20 – Experimentos controle (foto-Fenton, Fenton, UV, FeEDDS/UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e H_2O_2) na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT. Condições iniciais: $[\text{Pesticidas}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,0$; $[\text{Fe}^{3+}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$; proporção Fe:EDDS = 1:2.



(Fonte: O Autor)

Figura 21 – Análise do (a) consumo de H_2O_2 e (b) concentração de ferro total livre em solução em função da dose de energia irradiada nas reações controle.



(Fonte: O Autor)

No experimento FeEDDS/UV, é observada uma reação levemente significativa, resultante da fotólise do ligante ED DS que gera radicais reativos, que podem reagir diretamente com os compostos alvo ou formar outros radicais oxidantes a partir de reações principalmente com o oxigênio dissolvido em solução (HUANG et al, 2012). Há um elevado aumento na concentração de ferro em solução, liberado pela degradação do complexo, que liberam as espécies para a solução.

No experimento H_2O_2 /UV não é observada degradação relevante durante a maior parte do tempo, apesar de observar-se um ligeiro decaimento na concentração dos pesticidas ao final (Figura 20). O peróxido sozinho não forma radicais reativos mesmo na presença de radiação devido à sua baixa absorvidade.

A fotólise e o peróxido no escuro não apresentaram degradação significativa (Figura 20), demonstrando que sozinhos não tem efeito sobre a concentração de pesticidas: o peróxido pelo mesmo motivo citado no parágrafo anterior, e a fotólise devido à estabilidade dos pesticidas na presença da radiação UV.

Pode-se observar elevado consumo de peróxido na presença do complexo FeEDDS e na ausência de pesticidas (FeEDDS/ H_2O_2 /UV Sem pesticidas), mostrando que a fotólise do ligante complexado leva à sua oxidação na presença de peróxido e é capaz de consumir boa parte deste, sendo quantitativamente comparável ao processo foto-Fenton para degradação dos pesticidas. Esse elevado consumo de peróxido ajudar a explicar o fato do tebutiuron não ter sido totalmente degradado, o qual é oxidado mais lentamente do que os outros pesticidas, estabilizando-se próximo a um valor após os 20 kJ m^{-2} , uma vez que a concentração de

peróxido se torna muito baixa para reagir. A diminuição na concentração de ferro disponível também contribui para retardar a reação. O consumo de peróxido após esses 15 minutos indica a oxidação de outros compostos que não os pesticidas, provavelmente intermediários da reação.

Todos esses experimentos, além de permitirem avaliar os efeitos individuais dos processos separadamente, também ajudam a verificar a eficiência do processo foto-Fenton e o efeito sinérgico dos reagentes envolvidos, apresentando degradação muito melhor para todos os pesticidas avaliados, levando a ametrina, atrazina e imidacloprid abaixo do limite de quantificação, enquanto que os demais sequer chegaram próximo disso de forma geral.

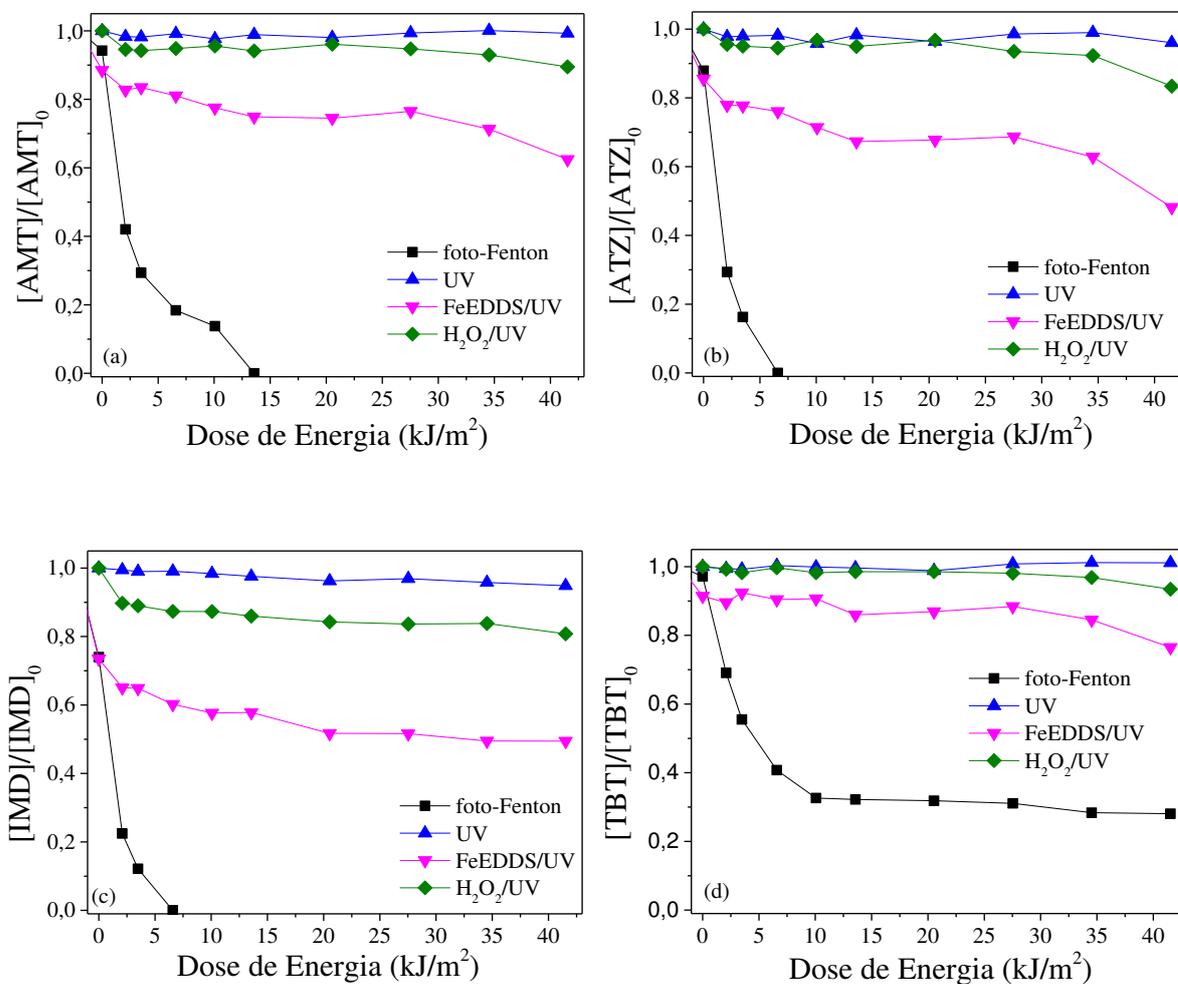
4.3.5. Experimentos com radiação solar

Para avaliar a aplicabilidade da radiação solar para a degradação dos compostos e comparar com os resultados obtidos em laboratório, foram realizados os mesmos experimentos controle sob irradiação solar, exceto aqueles que foram realizados em ausência de irradiação. Os resultados estão nas Figuras 22 e 23.

Foram obtidos resultados em concordância com os experimentos sob irradiação artificial.

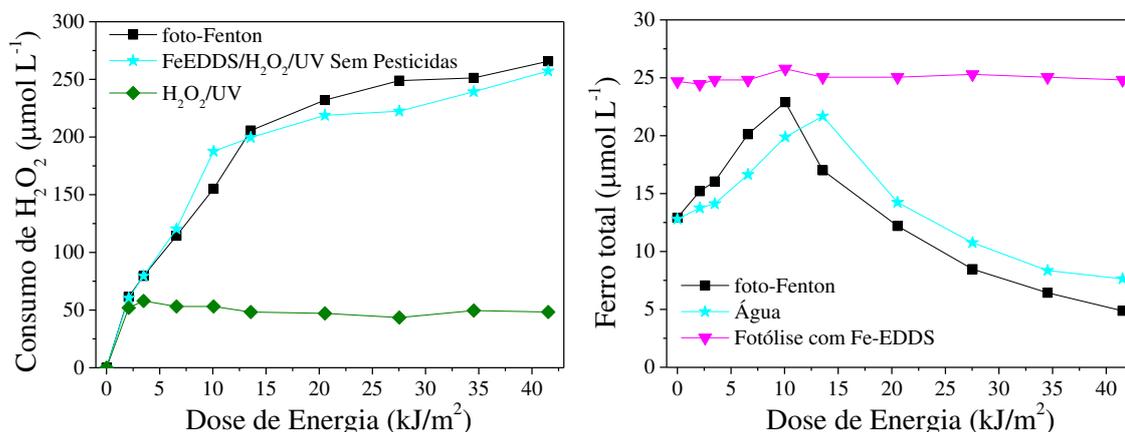
Observa-se na Figura 22 a ineficiência da radiação solar (fotólise) em degradar qualquer um dos quatro pesticidas. A fotólise na presença de peróxido mostra uma pequena degradação, mais perceptível para o imidacloprid, consequência da pequena absorvidade do peróxido, que gera uma quantidade muito pequena de radicais reativos, o que manteve o consumo de peróxido baixo.

Figura 22 – Experimentos controle sob irradiação solar (foto-Fenton, UV, FeEDDS/UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) na degradação simultânea dos pesticidas (a) AMT, (b) ATZ, (c) IMD e (d) TBT. Condições iniciais: $[\text{Pesticidas}] = 5 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \mu\text{mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,0$; $[\text{Fe}^{3+}] = 30 \mu\text{mol L}^{-1}$; proporção $\text{Fe}/\text{EDDS} = 1:2$.



(Fonte: O Autor)

Figura 23 – Análise do consumo de H_2O_2 e concentração de ferro total livre em solução em função da dose de energia irradiada nas reações de controle sob irradiação solar.



(Fonte: O Autor)

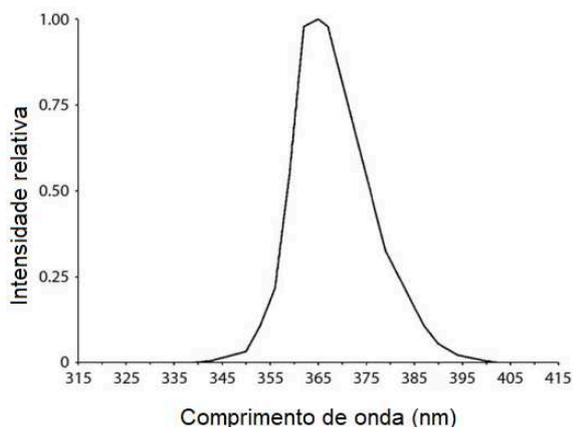
Ambos os processos com irradiação do complexo FeEDDS (foto-Fenton e o processo realizado em água) (Figura 23) demonstraram, semelhante à reação sob irradiação artificial (Figura 18), elevado consumo de peróxido durante as reações.

O experimento FeEDDS/UV alcançou 50% de degradação para o imidacloprid e para a atrazina, 40% para a ametrina e 20% para o tebuthiuron (Figura 22). Resultados, de forma geral, melhores do que os obtidos sob radiação artificial (Figura 20).

Já o processo foto-Fenton solar apresentou resultado um pouco melhor do que o realizado em radiação artificial (Figura 20), levando o imidacloprid e a atrazina abaixo do limite de quantificação nos cinco minutos iniciais, e a ametrina nos primeiros 10 minutos (Figura 22). Porém, para o tebuthiuron, a degradação solar foi ligeiramente menos eficiente, cerca de 30% da quantidade inicial (Figura 22), contra 20% obtidos em irradiação artificial (Figura 20).

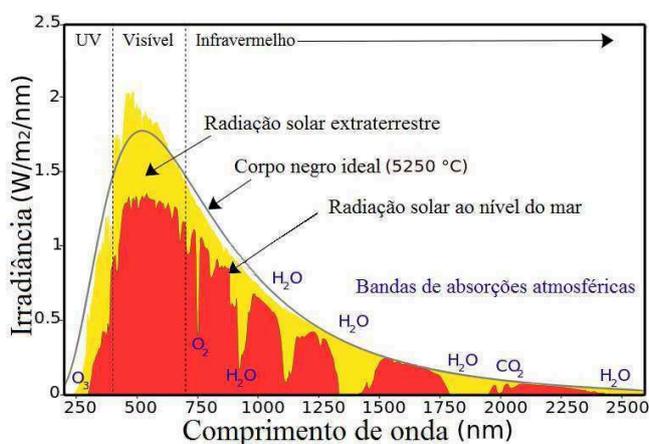
A maior eficiência do processo realizado sob irradiação solar é consequência da ampla faixa de comprimento de onda que compõe o espectro solar, em oposição ao espectro mais estreito observado nas lâmpadas UVA, ilustrados nas Figuras 24 e 25 a seguir.

Figura 24 - Espectro de emissão de lâmpadas UV-A.



(Fonte: GENDRON; ROCHETTE, 2015)

Figura 25 – Espectro de radiação solar, com a radiação solar ao nível do mar indicada em vermelho.

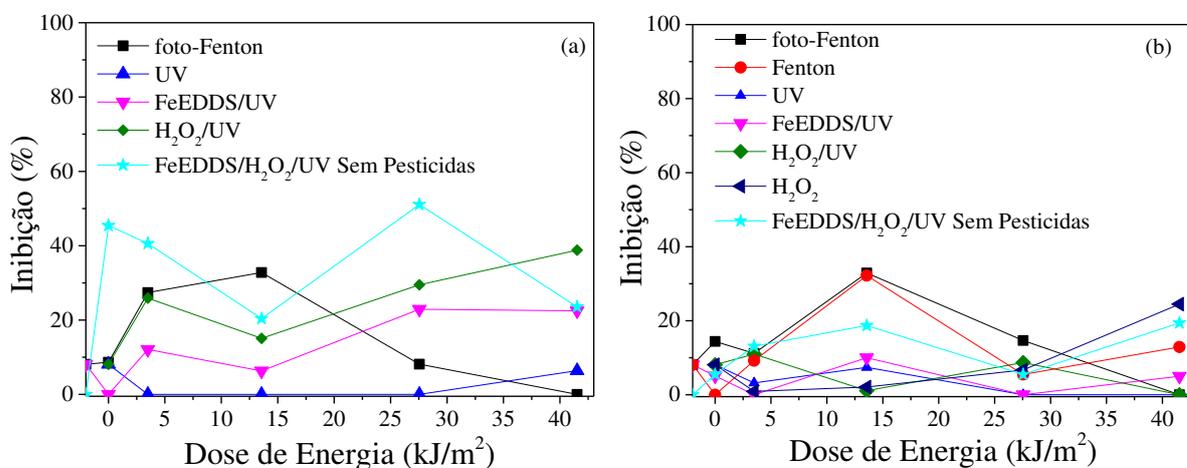


(Fonte: SANTOS et al, 2015)

4.3.6. Ensaios de Toxicidade

Para todos os experimentos controle, tanto sob radiação artificial quanto solar, foram realizados os ensaios de toxicidade para *Vibrio fischeri*, uma vez que podem ser gerados subprodutos mais tóxicos do que o composto alvo. Os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 26.

Figura 26 – Inibição da bioluminescência da bactéria *Vibrio fischeri* por uma amostra do meio reacional de degradação, em função da dose de energia irradiada, para os experimentos sob irradiação (a) solar e (b) artificial. Condições iniciais: [Pesticidas] = 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; [H_2O_2] = 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0; [Fe^{3+}] = 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$; proporção Fe/EDDS = 1:2.



(Fonte: O Autor)

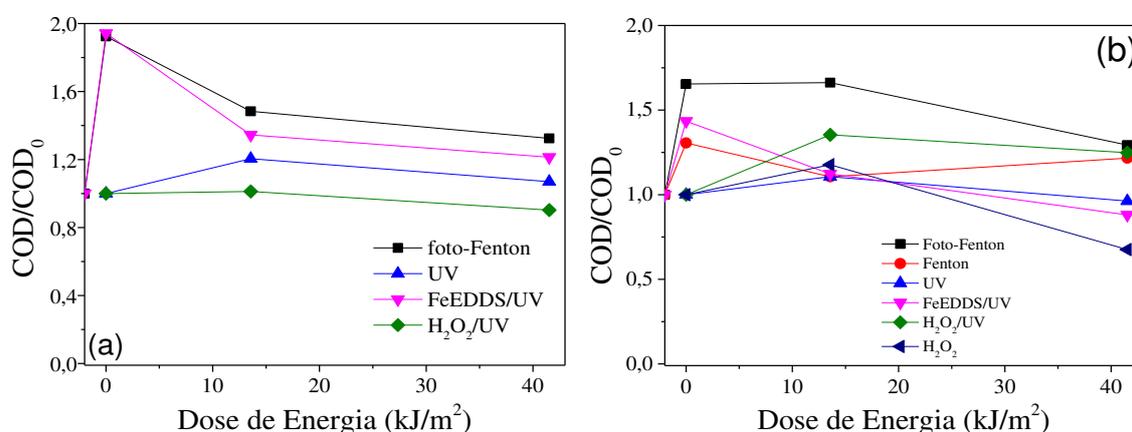
Observa-se na Figura 26 uma oscilação da toxicidade do meio reacional. Inicialmente baixa para todos os experimentos, mostrando baixa toxicidade dos pesticidas à bactéria, têm-se uma tendência a um aumento, nos minutos iniciais, indicando a formação de intermediários mais tóxicos, em especial para o processo Fenton e foto-Fenton, que atingem até 30% de inibição quando alcançada a dose de energia de 13,5 kJ/m² de reação em ambos os experimentos. Na sequência, no entanto, esses intermediários tóxicos são degradados pelos respectivos processos, uma vez que a inibição volta a diminuir.

Os processos FeEDDS/H₂O₂/UV sem pesticidas e o FeEDDS/UV mostram também aumento da toxicidade, atingindo até 50% e 20% de inibição aos 27 kJ/m², respectivamente, no experimento solar indicando que pelo menos parte dessa toxicidade pode ser atribuída a produtos da degradação do complexo de FeEDDS na presença ou ausência de peróxido. Apesar disso, a reação foto-Fenton tanto sob irradiação artificial quanto solar, apresentou diminuição da toxicidade ao final do processo, o que demonstra a viabilidade da sua utilização sob radiação solar e artificial.

4.3.7. Análise de Carbono Orgânico Dissolvido

Foi determinada a disponibilidade de carbono em solução para avaliar a carga orgânica resultante dos processos de degradação para os experimentos de controle sob irradiação artificial e solar. A avaliação foi feita antes e depois da adição do complexo FeEDDS, e a normalização dos dados foi feita considerando-se o COD antes da adição deste, quando houve a adição. Os resultados estão indicados na Figura 27.

Figura 27 – Avaliação do carbono orgânico em solução para os experimentos controle (a) sob irradiação solar e (b) artificial. Condições iniciais: [Pesticidas] = 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0; $[\text{Fe}^{3+}]$ = 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$; proporção Fe/EDDS = 1:2.



(Fonte: O Autor)

Observa-se na Figura 27 que, apesar da degradação dos compostos alvos, são formados principalmente produtos orgânicos, com baixa mineralização da solução. O complexo FeEDDS acrescenta elevada carga orgânica por sua concentração, aumentando a COD da solução, como é observado para os experimentos foto-Fenton, Fenton e FeEDDS/UV. Uma parte dessa carga orgânica é retirada posteriormente, porém de forma geral no processo foto-Fenton ela permanece, ao final, maior do que a inicial, demonstrando que são formados intermediários orgânicos na reação, ainda que não apresentem elevada toxicidade, como mostrado na Figura 26. Além disso, a concentração utilizada de complexo é pequena (60 $\mu\text{mol L}^{-1}$), sendo assim, mesmo que relativamente aos pesticidas corresponda a uma grande quantidade de carbono orgânico adicionado, de forma geral, ainda é uma quantidade pequena em termos absolutos.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a aplicação do processo foto-Fenton, utilizando Fe^{3+} complexado pelo ligante EDDS, para o tratamento de efluentes contendo uma mistura dos pesticidas ametrina, atrazina, imidacloprid e tebuthiuron a baixas concentrações ($5 \mu\text{mol L}^{-1}$). Foram obtidos bons resultados de degradação a pH 6, demonstrando que a complexação do ferro pelo EDDS é eficiente para estabilizar o ferro em solução e trabalhar o processo numa faixa de pH diferente.

Alcançou-se uma degradação de mais de 90% (abaixo do limite de quantificação) para ametrina, atrazina e imidacloprid, e mais de 70% de degradação para o tebuthiuron utilizando-se $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ Fe^{3+} e excesso de EDDS na proporção de 1:2 inicialmente. Resultados semelhantes foram obtidos na utilização de radiação solar no lugar da radiação artificial, demonstrando sua viabilidade para o tratamento, uma vez que trata-se de uma fonte de energia gratuita, tornando o processo mais barato.

Ainda que se obteve uma elevada concentração de carbono orgânico em solução, obteve-se também uma baixa toxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri* ao fim do processo, mesmo com um aumento da toxicidade pelos intermediários formados durante a reação, indicando que estes foram degradados.

Os resultados foram promissores, demonstrando que o uso do processo foto-Fenton utilizando o complexo FeEDDS e radiação solar pode ser uma alternativa interessante e eficiente para o tratamento de águas contendo contaminantes de interesse emergente, em particular os pesticidas discutidos, apresentando bom rendimento sob irradiação solar, a baixas concentrações de reagentes e em pH = 6 (eliminando a necessidade de trabalhar em baixos valores de pH e corrigí-lo novamente ao final), gerando uma solução de baixa toxicidade e baixo aumento da carga orgânica. Além disso, a irradiação solar mostra-se até mais eficiente do que a irradiação artificial, o que contribui para sua aplicabilidade principalmente em países tropicais como o Brasil.

Como próximo passo do trabalho, considera-se avaliar o a degradação em matrizes reais, para avaliar como a presença de matéria orgânica e diferentes íons podem afetar a eficiência e os parâmetros operacionais do processo.

6. REFERÊNCIAS

ANA – Agência Nacional de Águas, **Relatório Pleno Conjuntura Brasil Recursos Hídricos 2017**. Disponível em <<http://www3.snirh.gov.br/portal/snirh/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos>>. Último acesso em Outubro de 2018.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos**, 2016. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>>. Último acesso em Outubro de 2018.

ATWOOD, D.; PAISLEY-JONES, C. **Pesticide Industry Sales and Usage: 2008-2012 Market Estimates**, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2017.

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.

BARREIRO, J. C., CAPELATO, M. D., MARTIN-NETO, L., HANSEN, H. C. B. Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrohydrite system. **Water Research**, v.41, p.55-62, 2007.

BENNER, J., HELBLING, D. E., KOHLER, H. E., WITTEBOL, J., KAISER, E., PRASSE, C., TERNES, T. A., ALBERS, C. N., AAMAND, J., HOREMANS, B., SPRINGAEL, D., WALRAVENS, E., BOON, N. Is Biological Treatment a Viable Alternative for Micropollutant Removal in Drinking Water Treatment Processes?, **Water Research**, v. 47, p. 5423-5432, 2013.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

CLARIZIA, L., RUSSO, D., DI SOMMA, I., MAROTTA, R., ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358-371, 2017.

CLESCERI, L. S.; GREENBER, A. E.; EATON, A. D. Standard Methods for Examination of Water & Wastewater. **American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), Washington**, 2005.

CORNELL UNIVERSITY, **Pesticide Management Education Program**. Disponível em <<http://pmep.cce.cornell.edu/>> Último acesso em 20/05/2018.

FABRIS, C. B.; MARMENTINI JUNIOR, V. **Avaliação da concentração residual de ferro em efluente têxtil tratado por eletrofloculação**. 39 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Tecnologia em Gestão Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Campus Medianeira, Medianeira, 2013.

GELLER, N., **Projeções do Agronegócio, Brasil 2016/17 a 2026/27**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em

<<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/projecoes-do-agronegocio>>. Último acesso em Outubro de 2018.

GENDRON, S. P., ROCHETTE, P. J. Modifications in stromal extracellular matrix of aged corneas can be induced by ultraviolet A irradiation. **Aging Cell**, v. 14, p. 433-442, 2015.

GIRARD, J. **Princípios de química ambiental**. Tradução de Marcos José de Oliveira. 2ª edição. Rio de Janeiro, LTC, Cap. 7, p. 121-136, 2016.

HEINDEL, J. J., NEWBOLD, R., SCHUG, T. T. Endocrine disruptors and obesity. **Nature Reviews Endocrinology** v. 11, p. 653-661, 2015.

HELBLING, D. E. Bioremediation of pesticide-contaminated water resources: the challenge of low concentrations. **Current Opinion in Biotechnology**, v.33, p.142-148, 2015.

HERMOSILLA, D., CORTIJO, M., HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3473-3481, 2009.

HUANG, W., BRIGANTE, M., WU, F., MOUSTY, C., HANNA, K., MAILHOT, G. Assessment of the Fe(III)–EDDS Complex in Fenton-Like Processes: From the Radical Formation to the Degradation of Bisphenol A, **Environmental Science and Technology**, v.47, p. 1952-1959, 2013.

HUANG, W., BRIGANTE, M., WU, F., MOUSTY, C., HANNA, K., MAILHOT, G. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes, **Journal of Photochemistry and and Photobiology A: Chemistry**, v. 239, p.17-23, 2012.

IBAMA, **Relatório de comercialização de agrotóxicos**, 2017. Disponível em <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Último acesso em Outubro de 2018.

LUO, Y., GUO, W., NGO, H. H., NGHIEM, L. D., HAI, F. I., ZHANG, J., LIANG, S., WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v.473-474, p. 619-641, 2014.

MACHULEK JR, A.; OLIVEIRA, S. C.; OSUGI, M. E., FERREIRA, V. S.; QUINA, F. H.; DANTAS, R. F.; CAVALCANTE, R. P.; GOZZI, F.; RAMOS, D. D.; DA ROSA, A. P. P.; SANTOS, A. P. F.; DE CASTRO, D. C.; NOGUEIRA, J. A. Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants. In **Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment**, p. 141-166, 2013.

MARCELINO, R. B. P.; QUEIROZ, M. T. A.; AMORIM, C. C.; M. LEÃO, M. D.; BRITES-NÓBREGA, F. F. Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 762-773, 2015.

MATAMOROS, V., SALVADÓ, V. Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-

scale wastewater treatment plants in Spain. **Journal of Environmental Management**;v. 117, p. 96–102, 2013.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

NILSSON, E., LARSEN, G., MANIKKAM, M., GUERRERO-BOSAGNA, C., SAVENKOVA, M. I., SKINNER, M. K. Environmentally Induced Epigenetic Transgenerational Inheritance of Ovarian Disease. **PLoS ONE** vol. 7, 2012. Disponível em <<http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0036129>>. Último acesso em Outubro de 2018.

NOGUEIRA, R. F. P; TROVÓ, A .G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P. ; TROVÓ, A. G. ; PATERLLINI, W. C. . Evaluation of the combined solar TiO₂/photo-Fenton process using multivariate analysis. **Water Science and Technology**, v. 49, p. 195-200, 2004.

OTURAN, M. A., PIMENTEL, M., OTURAN, N., SIRÉS, I. Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 173-182, 2008.

PRUDEN, A., PEI, R., STORTEBOOM, H., CARLSON, K. H. Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: studies in Northern Colorado. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p.7445-7450, 2006.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, A. A., NUNES, O. C., PEREIRA, M. F. R., SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p.33-51, 2015.

RIGOTTO, R. M., PAIXÃO, D., ROCHA, M. M. Pesticide use in Brazil and problems for public health. **Caderno de Saúde Pública** v.30 n.7. Rio de Janeiro, 2014.

ROCHA, R. S., BEATI, A. A. G. F., VALIM, R.B., STETER, J. R., BERTAZOOLI, R., LANZA, M. R. V. Avaliação dos subprodutos de degradação do herbicida ametrina obtidos via processos oxidativos avançados. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v.12, p 55-66, 2018.

SANTOS, F. H., BÜHLER, A. J., FILHO, N. B., ZAMBRA, D. A. B. A importância da determinação do espectro da radiação local para um correto dimensionamento das tecnologias de conversão. **Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente**, v. 19, p. 1143-1154, 2015.

SEGURA, C., ZAROR, C., MANSILLA, H. D., MONDACA, M. A. Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150., p. 679-686, 2008.

SILLANPÄÄ, M., NCIBI, M. C., MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: a comprehensive review. **Journal of environmental management**, v. 208, p. 56-76, 2018.

SODRÉ, F.F., LOCATELLI, M. A. F., MONTAGNER, C. C., JARDIM, W. F. Origem e Destino de Interferentes Endócrinos em Águas Naturais. 2007.

SOS MATA ATLÂNTICA. Relatório técnico **Observando os Rios 2017: O retrato da qualidade da água nas bacias da Mata Atlântica**. Março, 2017. Disponível em <<https://www.sosma.org.br/projeto/observando-os-rios/analise-da-qualidade-da-agua/>>. Último acesso em Outubro de 2018.

SKINNER, M. K., MANIKKAM, M., GUERRERO-BOSAGNA, C. Epigenetic transgenerational actions of endocrine disruptors. **Reproductive Toxicology**, v. 31, p. 337-343, 2011.

STEFÁNSSON, A. Iron(III) hydrolysis and solubility at 25°C. **Environmental Science and Technology**, v.41, p. 6117-6123, 2007.

TROVÓ, A. G., VILLA, R. D., NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v. 28, p. 847-851, 2005.

USP TECHNOLOGIES, 2018. **Titanium oxalate (Spectrophotometric)**. Disponível em <http://www.h2o2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=71&name=Titanium-Oxalate-Spectrophotometric>>. Acesso em Setembro de 2018.

WU, Y.; PASSANANTI, M.; BRIGANTE, M.; DONG, W.; MAILHOT, G. Fe(III)–EDDS complex in Fenton and photo-Fenton processes: from the radical formation to the degradation of a target compound. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 21, p. 12154, 12162, 2014.