

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

MARIA GABRIELA BARBOSA DOS SANTOS

INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO, FOTO-
FENTON E/OU FOTOCATÁLISE PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
PESTICIDAS

UBERLÂNDIA

2018

MARIA GABRIELA BARBOSA DOS SANTOS

INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO, FOTO-
FENTON E/OU FOTOCATÁLISE PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE
PESTICIDAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de
Graduação em Química Industrial, do Instituto de Química
da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para
conclusão do curso de Química Industrial.

Área de concentração: Química Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

UBERLÂNDIA

2018

MARIA GABRIELA BARBOSA DOS SANTOS

INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO, FOTO-FENTON E/OU FOTOCATÁLISE PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE PESTICIDAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Química Industrial, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para conclusão do curso de Química Industrial.

Área de concentração: Química Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Uberlândia, 12 de Dezembro de 2018.

BANCA EXAMINADORA



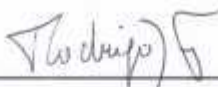
Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

Universidade Federal de Uberlândia - UFU



Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci

Universidade Federal de Uberlândia - UFU



Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Universidade Federal de Uberlândia - UFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me conceder toda sabedoria e saúde para continuar meus trabalhos e conseguir alcançar meus objetivos.

À minha família por sempre me ajudar e acreditar no meu potencial, estando ao meu lado nos momentos difíceis, em especial aos meus avós Maria Aparecida e meu avô Joaquim Santos, por todo suporte durante todos esses anos.

Ao meu orientador, prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, por toda confiança e conhecimento passado, e também por sempre me orientar com muita dedicação e paciência.

A todos os meus amigos integrantes de grupo: Bárbara, Valdislaine, Nayara, Gizele, Vinícius, Ivo, Cleiseano, Eduardo, e em especial à Arlene e ao Oswaldo por todo compartilhamento de conhecimento e ajuda durante toda a minha iniciação científica.

Agradeço aos meus amigos e namorado, por todo apoio e compreensão durante toda minha graduação, me incentivando sempre na busca dos meus sonhos.

À empresa júnior, QuímEJ, por me conceder grandes aprendizados na área do empreendedorismo, e também pela oportunidade do gerenciamento de projetos muito importantes para o meu crescimento pessoal.

À empresa de pesticida por conceder o efluente-alvo utilizado nesse trabalho.

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

A Universidade Federal de Uberlândia e aos docentes do curso de Química Industrial por todo conhecimento, e contribuição para minha formação acadêmica.

Ao CNPQ pela bolsa e suporte financeiro.

RESUMO

Efluentes industriais de pesticidas possuem alta toxicidade associada à sua alta carga orgânica, além de elevados níveis de turbidez, sólidos em suspensão e cor. Devido à complexidade e toxicidade deste tipo de efluente, o objetivo deste trabalho foi avaliar a combinação dos processos de coagulação-floculação-decantação e de oxidação avançada (foto-Fenton e/ou fotocatalise heterogênea) como alternativas de tratamento para esse tipo de matriz. O presente estudo consiste no tratamento de um efluente industrial de pesticidas, sendo composto por uma mistura dos pesticidas ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBH) em concentrações de 403, 2153, 2936 e 3354 mg L⁻¹, respectivamente. Primeiramente foi analisado o estudo do melhor coagulante para o pré-tratamento, tendo como resultado mais eficiente o Fe(NO₃)₃ na concentração de 8 mmol L⁻¹ em pH ajustado para o valor 4,0. Sob tais condições, houve uma remoção de 99% de cor e turbidez, 65% da DQO, 27% DBO e 56% de COT. Em relação aos pesticidas, 72%, 98%, 82% e 39% para AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente. Entretanto este processo foi ineficiente para remover a fração orgânica solúvel e toxicidade, sendo necessária a integração com outros processos, como o foto-Fenton e/ou fotocatalise. Inicialmente foram analisados diferentes tipos de fontes de ferro, Fe(NO₃)₃, FeSO₄, os complexos FeOx, FeCit, FeEDTA, FeEDDS e FeNTA, em concentração de 2 mmol L⁻¹. Outros parâmetros operacionais também foram avaliados, como as concentrações dos complexos de FeOx e FeCit (0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mmol L⁻¹) e a influência da reposição do ligante no processo. Dentre as condições avaliadas os melhores resultados foram obtidos usando a concentração de 2 mmol L⁻¹ do complexo de ferro FeOx, sem reposição do ligante, com 2000 mg L⁻¹ de H₂O₂. Nessas condições, houve uma remoção de 86%, 34%, 95% e 87% para AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente. Para fins comparativos foram feitos experimentos de fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ P25 no mesmo sobrenadante após o tratamento físico-químico, sendo obtido melhores resultados com 150 mg L⁻¹ de TiO₂ e 2000 mg L⁻¹ de H₂O₂, atingindo 73%, 25%, 71%, 37% de degradação para a AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente. Portanto, este estudo mostra a importância da combinação de dois ou mais processos para o tratamento de matrizes complexas, como o de um efluente industrial contendo pesticidas, uma vez que o processo físico-químico foi eficaz para diminuição de turbidez, cor e sólidos suspensos, enquanto o processo foto-Fenton e/ou fotocatalise é eficiente para a degradação da matéria orgânica.

Palavras-chave: Processos de oxidação avançada; toxicidade; descontaminação; efluente industrial.

ABSTRACT

Industrial effluents from pesticides have high toxicity associated with their high organic load, as well as high levels of turbidity, suspended solids and color. Due to the complexity and toxicity of this kind of effluent, the objective of this work was to evaluate the combination of coagulation-flocculation-decanting and advanced oxidation (photo-Fenton and/or heterogeneous photocatalysis) as treatment alternatives for this type of matrix. The present study consists of the treatment of an industrial effluent of pesticides, consisting of a mixture of the pesticides ametrine (ATT), atrazine (ATZ), imidacloprid (IMD) and tebuthiuron (TBH) in concentrations of 403, 2153, 2936 and 3354 mg L⁻¹, respectively. Firstly, the study of the best coagulant for the pre-treatment was analyzed, with Fe (NO₃)₃ at 8 mmol L⁻¹ at pH adjusted to 4.0. Under such conditions, there was a 99% color and turbidity removal, 65% COD, 27% BOD and 56% TOC. For pesticides, 72%, 98%, 82% and 39% for AMT, ATZ, IMD and TBH, respectively. However, this process was inefficient to remove the soluble organic fraction and toxicity, being necessary the integration with other processes, such as photo-Fenton and/or photocatalysis. Firstly, different types of iron sources, Fe(NO₃)₃, FeSO₄, FeOx, FeCit, FeEDTA, FeEDDS and FeNTA complexes were analyzed in a concentration of 2 mmol L⁻¹. Other operational parameters were also evaluated, such as FeOx and FeCit complex concentrations (0.5, 1.0, 2.0 and 3.0 mmol L⁻¹) and the influence of the binder replacement on the process. Among the conditions evaluated, the best results were obtained using 2 mmol L⁻¹ concentration of the FeOx iron complex, without replacing the binder, with 2000 mg L⁻¹ of H₂O₂. There was a removal of 86%, 34%, 95% and 87% for AMT, ATZ, IMD and TBH, respectively. For comparison purposes, experiments employing the heterogeneous photocatalysis using TiO₂ P25 were also carried out in the same supernatant after the physico-chemical treatment, obtaining better results with 150 mg L⁻¹ of TiO₂ and 2000 mg L⁻¹ of H₂O₂, reaching 73%, 25%, 71%, 37% degradation for AMT, ATZ, IMD and TBH, respectively. Therefore, this study shows the importance of combination of two or more processes for the treatment of complex matrices, such as an industrial effluent containing pesticides, since the physico-chemical process is effective for the reduction of turbidity, color and suspended solids, while the photo-Fenton process and/or photocatalysis is efficient for the degradation of the organic matter.

Keywords: Advanced oxidation processes; toxicity; decontamination; industrial effluent.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Gráfico de distribuição e consumo de água no planeta Terra.	12
Figura 2- Evolução no acesso a serviços de água e esgoto.....	13
Figura 3- Esquema representativo a) Coagulação b) Floculação c) Decantação.....	20
Figura 4- Classificação dos Processos Avançados Oxidativos	21
Figura 5 - Espécies de íons ferro em função do pH.....	24
Figura 6- Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor durante a fotocatalise heterogênea.	25
Figura 7- Estruturas polimorfas do TiO_2 (a) rutilo, (b) anatase, (c) broquita.	27
Figura 8- Frasco âmbar utilizado para incubação de amostras na análise de DBO_5	36
Figura 9- Bactéria <i>Vibrio fischeri</i> utilizada na determinação da toxicidade.	38
Figura 10- a) Sistema completo do reator fotoquímico com a lâmpada UV-A ligada. b) Sistema completo do reator fotoquímico com lâmpada ligada de UV-C.	40
Figura 11 - Efeito da concentração do coagulante Fe^{3+} (símbolos fechados) e do Al^{3+} (símbolos abertos) no processo de coagulação-floculação-decantação no efluente de pesticidas.	42
Figura 12- Distribuição das espécies hidrolisadas de Ferro e Alumínio versus pH.	43
Figura 13- Efeito do ajuste de pH na concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ antes e após o ajuste de pH 4,0. A) com relação a cor e B) com relação a turbidez do efluente.	44
Figura 14- Esquema do processo de coagulação-floculação, adição do coagulante, separação do sobrenadante, ajuste de pH para 4,0, e sobrenadante.....	45
Figura 15- Degradação dos pesticidas pelo processo foto-Fenton utilizando diferentes fontes de ferro. a) Ametrina b) Atrazina c) Imidaclopride d) Tebuthiuron; condições iniciais: $[\text{ferro}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$. Inicialmente foi adicionado $2000 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e posteriormente foram feitas reposições quando necessário para manter a concentração entre 500 a 2000 mg L^{-1}	48
Figura 16- Perfil da concentração de ferro dissolvido total durante a degradação dos pesticidas pelo processo foto-Fenton com diferentes complexos de ferro.	50
Figura 17- Consumo de H_2O_2 durante a degradação dos pesticidas pelo processo foto-Fenton.	51
Figura 18- Degradação dos pesticidas pelo processo foto-Fenton utilizando diferentes fontes de ferro Fe:Ox e Fe:Cit a) Ametrina b) Atrazina c) Imidaclopride d) Tebuthiuron, condições iniciais: $[\text{ferro}] = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$. Inicialmente foi	

adicionado 2000 mg L⁻¹ H₂O₂ e posteriormente foram feitas reposições quando necessário para manter a concentração entre 500 a 2000 mg L⁻¹ 52

Figura 19- Consumo de H₂O₂ durante a degradação dos pesticidas pelo processo foto-Fenton com os complexos de Fe:Ox e Fe:Cit, nas concentrações de [Ferro] = 0,5;1,0;2,0 e 3,0 mmol L⁻¹ 53

Figura 20- Degradação dos pesticidas pelo processo foto-Fenton com reposição dos ligantes para os complexos de ferro, FeOx e FeCit com reposição em 1 hora, 2 horas e 3 horas, nas concentrações de ferro = 2 mmol L⁻¹ e H₂O₂ = 2000 mg L⁻¹. As setas indicam os tempos de reposição do respectivo ligante. a) Ametrina b) Atrazina c) Imidaclopride d) Tebuthiuron.... 53

Figura 21- Avaliação da fotólise na presença de radiação UV-C..... 55

Figura 22- Avaliação da fotólise na presença de radiação UV-C e H₂O₂ na degradação dos pesticidas..... 56

Figura 23- Degradação dos pesticidas pelo processo fotocatalise utilizando diferentes concentrações de TiO₂. a) Ametrina b) Atrazina c) Imidaclopride d) Tebuthiuron; condições iniciais: [TiO₂] = 150; 450; 900 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 2000 mg L⁻¹; pH 2,7..... 57

Figura 24- Consumo de H₂O₂ durante a degradação dos pesticidas pelo processo fotocatalise..... 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Efeitos toxicológicos dos pesticidas.	15
Tabela 2- Efeitos da exposição aos pesticidas.	16
Tabela 3- Pesticidas avaliados neste projeto e algumas especificações.	17
Tabela 4- Métodos de tratamento de água e efluentes.	19
Tabela 5- Concentração residual dos pesticidas após o tratamento físico-químico, foto-Fenton, fotólise do H ₂ O ₂ e fotocatalise, nas condições otimizadas.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANA – Agência Nacional de Águas
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- AMT- Ametrina
- ATZ- Atrazina
- BC - banda de condução
- BV - banda de valência
- CI- Carbono Inorgânico
- CMA – Conselho Mundial de Águas
- COD – Carbono Orgânico Dissolvido
- COT – Carbono Orgânico Total
- CT – Carbono Total
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
- HPLC- High-Performance Liquid Chromatography (Cromatografia líquida de ultra-performance)
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IMD- Imidaclopride
- LD - Limite de detecção
- LQ - Limite de quantificação
- MMA – Ministério do Meio Ambiente
- NTU – Unidades Nefelométricas de Turbidez
- OMS – Organização Mundial de Saúde
- pH – Potencial hidrogeniônico
- POA – Processos de Oxidação Avançada
- RPM – Rotação por minuto
- TBH- Tebuthiuron
- UNESCO – Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura
- UV – Ultravioleta
- UV-A – Ultravioleta na região A
- UV-C – Ultravioleta na região C
- Vis – Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	12
1.1. Qualidade e distribuição das águas.....	12
1.2. Pesticidas	14
1.3. Compostos- alvo	17
1.4. Tecnologias convencionais de tratamento de água e efluentes	19
1.5. Processos de Oxidação Avançada (POA).....	21
1.5.1. <i>Processo Fenton</i>	21
1.5.2. <i>Processo foto-Fenton</i>	22
1.5.3. <i>Fotocatálise heterogênea</i>	24
1.5.4. <i>Dióxido de Titânio-TiO₂</i>	26
1.6. Combinações de processos para o tratamento de efluentes	27
2. OBJETIVOS	29
2.1. Geral	29
2.2. Específicos	29
3. METODOLOGIA.....	30
3.1. Reagentes.....	30
3.2. Equipamentos	31
3.3. Origem e caracterização do efluente.....	32
3.4. Análises químicas e bioensaios	32
3.4.1. <i>Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (CLAE-DAD)</i> 32	
3.4.2. <i>Determinação de ferro total</i>	33
3.4.3. <i>Determinação da turbidez</i>	34
3.4.4. <i>Determinação da cor</i>	34
3.4.5. <i>Determinação da condutividade</i>	34
3.4.6. <i>Determinação de peróxido de hidrogênio</i>	34

3.4.7. Demanda bioquímica de oxigênio após cinco dias de incubação - DBO_5	35
3.4.8. Demanda Química de Oxigênio-DQO.....	36
3.4.9. Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido- COD	37
3.4.10 Teste de toxicidade com a bactéria luminescente <i>Vibrio fischeri</i>	38
3.5. Pré-tratamento de coagulação-floculação-decantação.....	38
3.6. Experimentos de degradação após tratamento físico-químico	39
3.6.1. Reator fotoquímico	39
3.6.2. Experimentos de fotodegradação pelo processo foto-Fenton	40
3.6.3. Experimentos de fotodegradação pelo processo de fotocatalise heterogênea...	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. Tratamento físico-químico	42
4.1.1. Influência do íon e concentração do coagulante.....	42
4.1.2. Efeito do ajuste de pH no processo de coagulação-floculação-decantação (CFD)	44
4.2. Caracterização do sobrenadante	45
4.3. Experimentos foto-Fenton	47
4.3.1. Avaliação de diferentes tipos de complexos de ferro no processo foto-Fenton	47
4.3.2. Avaliação concentração de ferro	51
4.3.3. Avaliação da reposição do ligante.....	53
4.4. Fotocatalise heterogênea.....	55
4.4.1. Efeitos concentração do TiO_2 e da presença H_2O_2 na fotocatalise heterogênea	56
4.5. Considerações finais	59
5. CONCLUSÃO.....	60
6. REFERÊNCIAS.....	61

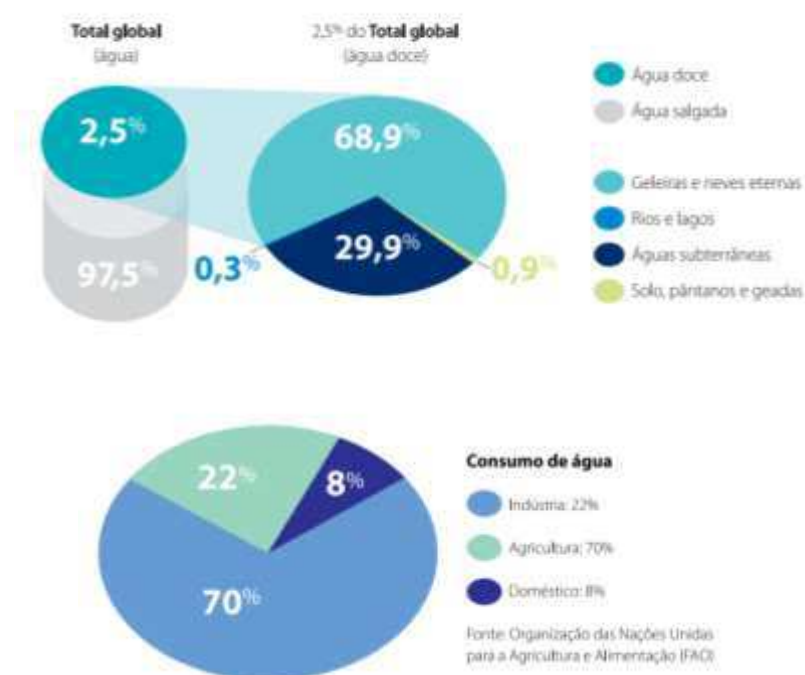
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

1.1. Qualidade e distribuição das águas

A água é o recurso natural essencial para existência da vida, por meio dela é possível exercer várias funções tanto para o meio ambiente quanto para funções biológicas no corpo dos seres vivos, além de ser essencial para a economia do país. Os gráficos representados pela Figura 1, estão indicando a distribuição da água e do consumo da mesma no planeta Terra.

Apesar de 70% da superfície do planeta Terra ser formado por água, apenas uma pequena parte é representada por água doce, dentro desta parcela discreta o consumo está majoritariamente distribuídas entre os setores industrial e agrícola. Segundo a Agência Nacional de Água (ANA), mundialmente, a agricultura é responsável por cerca de 70% do total do consumo de água doce e, na maioria dos países subdesenvolvidos, esse índice chega a 90%. Sem melhoras na eficiência hídrica, estima-se que o consumo mundial da agricultura aumentará 20% até 2050 (UNESCO, 2016).

Figura 1- Gráfico de distribuição e consumo de água no planeta Terra.

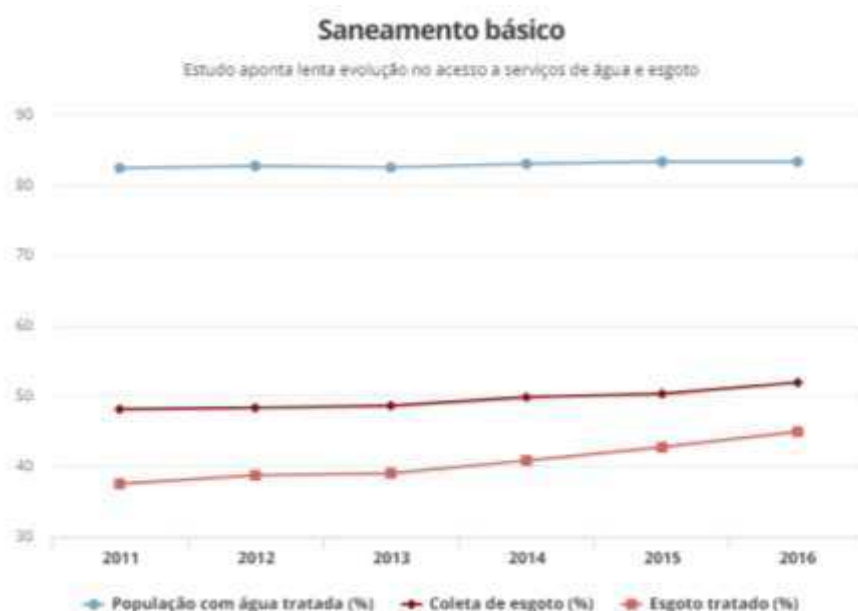


Fonte: Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO), 2018

A crise hídrica se torna ainda mais preocupante à medida que a poluição de corpos hídricos são intensificados com a falta de saneamento básico adequado e tratamento de efluentes. Segundo o Instituto Trata Brasil (2018), apenas 44,9% do esgoto gerado no país é tratado e isto equivale à 5,2 bilhões de metros cúbicos por ano de dejetos jogados diretamente na natureza.

Na Figura 2, está representado a evolução da porcentagem de pessoas com acesso à água tratada, coleta de esgoto e também esgoto tratado. É possível notar a lenta melhora nos índices, indicando a pouca eficiência em políticas públicas voltadas ao saneamento básico destinado à população.

Figura 2- Evolução no acesso a serviços de água e esgoto.



Fonte: Instituto Trata Brasil, 2018.

Neste ponto de vista, a intensa urbanização tem contribuído na demanda por água. Além disso, simultaneamente à crescente geração de efluentes e descarga dos resíduos em recursos hídricos, contribuem para que este meio seja cada vez mais escasso e fonte de preocupação. De acordo com a Organização das Nações Unidas para Educação, Ciência e Cultura (UNESCO), prevê-se que nos próximos 50 anos, o consumo de água superará a quantidade disponível para o uso.

Este fato se torna ainda mais preocupante visto que o maior setor consumidor de água do planeta - agricultura (FAO; CMA, 2015), também contribui diretamente para a poluição da mesma. Neste ponto, a crescente demanda por alimentos, fez com que novos tipos de técnicas

fossem desenvolvidas para o aumento da produção, como é o caso dos pesticidas, os quais são fontes de contaminação de água subterrânea e superficiais, devido a lixiviação e percolação no solo (UNESCO,2017).

1.2. Pesticidas

De acordo com a Lei 7802/89, também chamada Lei do Agrotóxico, os termos pesticidas, praguicida e defensivos agrícolas pesticidas são definidos como os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso agrícola, de forma que possam interferir na produção, colheita, armazenamento, transporte, estocagem de alimentos e produtos agrícolas em geral, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos. (BRASIL, 1989).

Entre os anos de 1960 e 1970, houve no Brasil a chamada Revolução Verde, a qual foi responsável pelo aumento significativo da produção agrícola brasileira. Este fato levou o Brasil a uma posição de destaque mundial em relação à produtividade e a exportação de alimentos. Por outro lado, isso proporcionou um aumento no consumo de pesticidas pelos produtores (BIANCHINI e MEDAETS, 2013).

Neste contexto, segundo a ANVISA (2016), o Brasil desde o ano de 2008 encontra-se na primeira posição do *ranking* mundial de consumo de pesticidas. Vale ressaltar que cerca de 70% da produção de alimentos encontra-se contaminada com algum tipo de insumo, dos quais 28% não são substâncias autorizadas.

O Brasil, no ano de 2014, comercializou mais de 500 mil toneladas de pesticidas e produtos afins. A região Sudeste ocupa posição de destaque, com maior índice de consumo, 7,6 kg/ha. O estado de Minas Gerais, pertencente a esta região, comercializou 6,1 kg/ha de insumos. Sendo a soja a cultura que mais utilizou agrotóxicos no Brasil, representando 63% do total, seguido do milho (13%) e cana-de-açúcar (5%) (IBAMA, 2014). Tendo em vista este exacerbado consumo e seus riscos de contaminação ambiental e para a saúde humano, faz-se necessário a avaliação de seus riscos toxicológicos.

A avaliação e a classificação do potencial de periculosidade ambiental de um agrotóxico são baseadas em estudos físico-químicos, toxicológicos e ecotoxicológicos. Dessa forma um agrotóxico pode ser classificado quanto à periculosidade ambiental, em classes que variam de I a IV: produtos altamente perigosos ao meio ambiente (Classe I), produtos muito perigosos ao meio ambiente (Classe II), produtos perigosos ao meio ambiente (Classe III) e produtos pouco perigosos ao meio ambiente (Classe IV). A classificação dos agrotóxicos em função dos efeitos

à saúde, decorrentes da exposição humana a esses agentes, pode resultar em diferentes classes toxicológicas, sumarizadas na Tabela 1.

Para efeito de classificação toxicológica é considerada tanto exposição por via oral, dérmica, inalatória e ocular, onde os limites de DL₅₀ são avaliados de acordo com a Portaria nº 03 de 1992/Anexo III (ANVISA/MS, 1992).

Tabela 1- Efeitos toxicológicos dos pesticidas.

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

Fonte: ANVISA, 2016.

Apesar dos pesticidas serem de fundamental importância para a conservação dos alimentos e conseqüentemente o aumento da produtividade, eles estes têm sido objeto de preocupação por parte da comunidade pública de saúde. Este fato está relacionado às doenças que estes compostos desencadeiam em animais, microrganismos (bactérias) e também nos seres humanos.

Com relação às bactérias, os efeitos dos pesticidas são diversos, como a modificação da estrutura, decréscimo das comunidades, menor ação metabólica, e também modificação do material genético destes seres vivos (MAUFFRET, BARAN e JOULIAN, 2017). Para os seres humanos dependendo do nível de toxidade dos pesticidas e do grau de contato exposto, é possível o desencadeamento de uma série de doenças e desregulação do corpo. Dentre os efeitos maléficos que estes produtos causam na saúde estão: desenvolvimento de diversos tipos de câncer (os mais comuns são leucemia e do sistema reprodutor), diabetes, asma, doença de Parkinson e também o mau desenvolvimento do sistema cognitivo (KIM, KABIR e JAHAN, 2017).

A Tabela 2 apresenta um sumário dos principais efeitos agudos e crônicos causados pela exposição aos principais pesticidas disponíveis de acordo com a praga que controlam e ao grupo químico a que pertencem.

Tabela 2- Efeitos da exposição aos pesticidas.

Classificação	Grupo químico	Intoxicação aguda	Intoxicação crônica
INSETICIDAS	Organofosforados e carbanatos	Fraqueza Cólica abdominal Espamos musculares Convulsão	Efeitos neurológicos retardados Alterações cromossomais Dermatites de contato
	Organoclorados	Náuseas Vômitos Contrações musculares involuntárias	Arritmias cardíacas Lesões renais Neuropatias periféricas
	Piretróides sintéticos	Irritação das conjuntivas Espirros Excitação Convulsão	Alergias Asma brônquica Irritação das mucosas Hipersensibilidade
FUNGICIDAS	Dicarbanatos	Tonteira Vômito Tremores musculares Dor de cabeça	Alergias respiratórias Dermatites Doença de Parkinson Cânceres
	Fentalamidas	-	Teratogênes
	Dinitrofenóis e pentaclorofenol	Dificuldade respiratória Hipertemia Convulsão	Cânceres Cloroacnes
HERBICIDAS	Fenoxiacéticos	Perda de apetite Enjôo Vômitos Fasciculação muscular	Indução de produção de enzimas hepáticas Cânceres Teratogênese
	Dipiridilos	Sangramento nasal Fraqueza Desmaio Conjuntivites	Lesões hepáticas Dermatites de contato Fibrose pulmonar

Fonte: WHO, 1990; PERES, 1999.

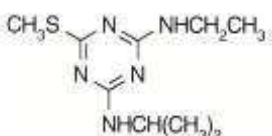
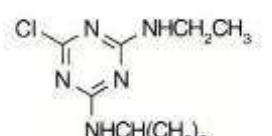
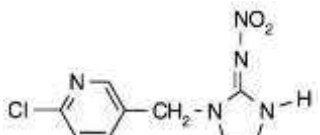
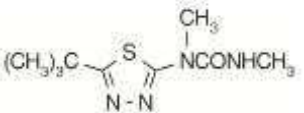
Devido às evidências dos riscos que os pesticidas trazem para o meio ambiente e para os seres vivos, é necessário que estes produtos sejam tratados e/ou removidos. Assim, o objetivo deste projeto é propor por meio de processos de oxidação avançada acoplados aos processos de coagulação-floculação-decantação, alternativas para o tratamento de efluentes contendo pesticidas oriundos do processo de lavagem dos recipientes utilizados na produção dos mesmos.

Os pesticidas avaliados neste trabalho foram a ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBH), cujas características serão expostas à seguir.

1.3.Compostos- alvo

A escolha dos pesticidas AMT, ATZ, IMD e TBH utilizados neste trabalho se faz importante, uma vez que os mesmos se encontram na lista dos 20 princípio ativos mais frequentemente utilizados nos anos entre 2012 a 2016 no Brasil (IBGE-SIDRA; Pignati et al, 2017). Algumas características dos compostos-alvo do trabalho se encontram na Tabela 3.

Tabela 3- Pesticidas avaliados neste projeto e algumas especificações.

Pesticida	Fórmula	Massa molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹) a 20 °C	Classificação
Ametrina	 <chem>CCSC1=NC(=C(NC)N=C1N)NC(C)C</chem> $C_9H_{17}N_5S$	227	200	Herbicida
Atrazina	 <chem>CCSC1=NC(=C(NC)N=C1N)NC(C)C</chem> <chem>CC1=NC(=C(NC)N=C1N)NC(C)C</chem> $C_8H_{14}ClN_5$	216	33	Herbicida
Imidaclopride	 <chem>Clc1ccc(cc1)CN2C=NC=N2</chem> $C_9H_{10}ClN_5O_2$	256	610	Inseticida
Tebuthiuron	 <chem>CC(C)(C)C1=CN=C(S1)C(=N)NC(C)C</chem> $C_9H_{16}N_4OS$	228	2500	Herbicida

Fonte: ANVISA, 2016

O herbicida AMT, pertence ao grupo das triazinas e tem seu uso recomendado para culturas de cana-de açúcar, milho, banana, café, citros e uva. Sua persistência no solo é alta, especialmente em solos com altos teores de argila e matéria orgânica. Sendo razoavelmente

estável, ela apresenta uma meia-vida de 20 a 100 dias, é muito móvel no ambiente e ainda altamente persistente em água e solo (M.F.C. et al, 2003).

O herbicida ATZ é um dos herbicidas mais utilizados no mundo principalmente nos países produtores de grãos, como Argentina, Estados Unidos e Brasil, no controle de ervas daninhas, principalmente em culturas de milho, cana-de-açúcar e soja. É um composto polar, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico (JAVARONI, 1998). A ATZ se tornou um pesticida de grande interesse ambiental por possuir uma baixa biodegradabilidade e alto potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Segundo DOMBEK e colaboradores (2004) este herbicida é relativamente persistente no ambiente e constantemente encontrado em fontes de água potável.

O IMD pertence à família química dos neonicotinóides, a mais difundida no mundo para uso agricultura desde o início dos anos 1990. Este inseticida é registrado para o controle de insetos e pragas em culturas como alface, algodão, alho, almeirão, banana, batata, berinjela, cebola, cana-de-açúcar, citros, couve, eucalipto, feijão, goiaba, mamão, milho, amendoim, café, arroz, além de ser indicado para controle de cupins (ANVISA, 2015).

O TBH é um herbicida seletivo, pertencente ao grupo químico das ureias substituídas, sendo considerado altamente tóxico. Sua aplicação normalmente é em cultura de cana-de-açúcar e controle de plantas daninhas. O TBH é considerado persistente e móvel, podendo contaminar o solo e os reservatórios de água. Apresenta elevada solubilidade em água e hidrólise superior a 64 dias. Seu metabolismo aeróbico no solo ocorre em 1220 dias e o anaeróbico em 1520 dias (ALVES, 2012).

Visto que efluentes de pesticidas são matrizes complexas devido à presença de compostos não biodegradáveis e tóxicos e, alta concentração de sólidos suspensos, a combinação de processos é a melhor alternativa de tratamento visando a máxima eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos e biológicos monitorados.

Os processos de coagulação-floculação-decantação geralmente são utilizados como um pré-tratamento, pois são eficientes na remoção de sólidos suspensos, turbidez e cor, mas não para a matéria orgânica e toxicidade. Uma alternativa para a degradação da fração orgânica seria a aplicação dos processos biológicos, mas isso não é possível por haver compostos tóxicos aos microrganismos. Assim, outros processos podem ser utilizados, como é o caso dos processos de oxidação avançada.

1.4. Tecnologias convencionais de tratamento de água e efluentes

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Resolução nº 430/2011, qualquer fonte poluidora deve obedecer as condições, padrões e exigências dispostos na Lei, antes de serem lançados diretamente no meio ambiente. Tendo em vista esta determinação, é necessário avaliar alternativas de métodos de tratamento de efluentes e rejeitos que possam ser uma fonte poluidora.

Atualmente existe uma ampla variedade de processos, tais como os físico-químicos que são utilizados para a remoção de sólidos em suspensão, cor e turbidez. Dentre eles os mais comuns são coagulação, floculação, decantação, a flotação, a separação por membranas, a adsorção e a oxidação química (GUIMARÃES; NOUR, 2001) - Tabela 4.

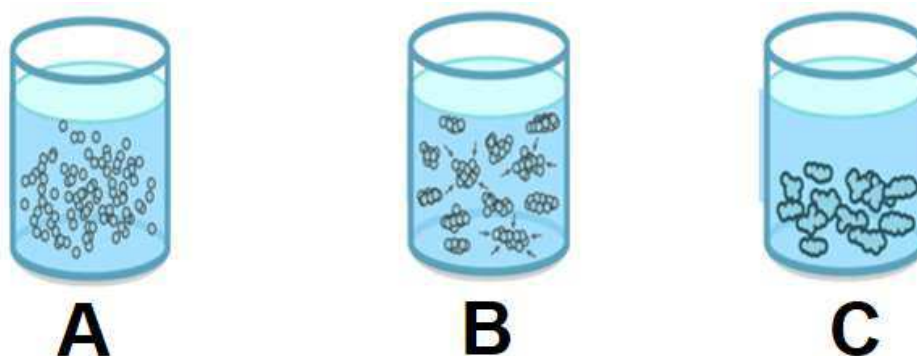
Tabela 4- Métodos de tratamento de água e efluentes.

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

Fonte: GÁLVEZ, 2001.

A coagulação é o processo em que as partículas que estavam inicialmente separadas são aglutinadas por meio de reações entre o coagulante, normalmente são sais de ferro ou alumínio, com a água. Este processo consiste em dois fenômenos, o primeiro químico, em que a reação depende da concentração da espécie metálica e do pH do meio. Nesta etapa, ocorre a hidrólise do agente coagulante, produzindo partículas com cargas positivas, e na segunda etapa, que é a de processo físico, têm-se o choque com as impurezas (carga negativas), ocorrendo assim a floculação de partículas com tamanhos maiores (CARDOSO, 2003) (Figura 3).

Figura 3- Esquema representativo a) Coagulação b) Floculação c) Decantação.



Fonte: <http://weschile.com/technology/waste-waters/>

A sedimentação é o processo posterior a coagulação-floculação, este procedimento consiste na separação das fases sólidas e líquidas, por meio da ação da força gravitacional sob as partículas. Assim, a fase sólida (impureza do efluente) fica na parte inferior, enquanto a fase líquida (efluente tratado) é removido na parte superior (STUMM; MORGAN, 1981; CHEN; CHEN; YUE, 2000).

Para garantir a máxima eficiência dos processos físico-químicos visando a remoção de grande parte das impurezas, é preciso realizar estudos com relação ao pH, dosagem do coagulante, velocidade e tempo de processo, além das características do efluente (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Uma forma bastante utilizada no tratamento de efluente com alta complexidade é a incineração. Porém este método apresenta como desvantagens o alto custo de implementação, o dispendioso gasto com energia no sistema, e também a formação de subprodutos tóxicos ao meio ambiente durante a sua queima (HU et al., 2016).

Os tratamentos biológicos são subdivididos em dois grupos, os anaeróbios e os aeróbios. Os anaeróbios utilizam microorganismos que não necessitam de oxigênio molecular para a degradação dos efluentes, enquanto os aeróbios necessitam de oxigênio como receptor de elétrons para oxidar a matéria orgânica presente. (GUIMARÃES; NOUR, 2001).

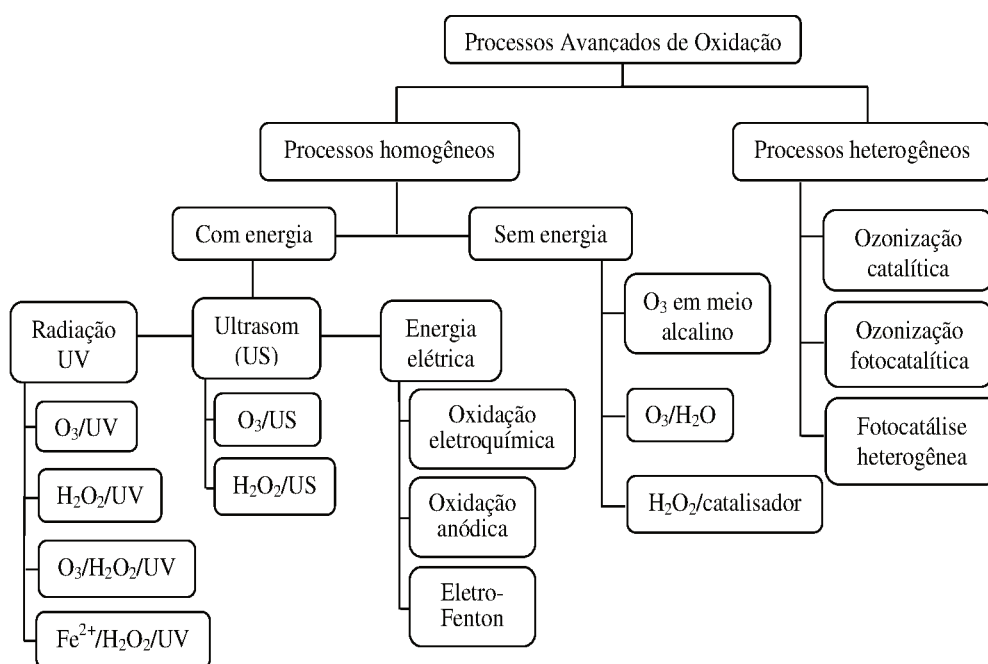
Portanto, como mostrado acima, os métodos convencionais não atendem completamente as necessidades atuais de tratamento de efluentes, haja visto que não são destrutivos, apenas transferem o composto-alvo de fase. Tendo em vista esta problemática, os Processos de Oxidação Avançada surgem como uma alternativa de tratamento destrutivo.

1.5. Processos de Oxidação Avançada (POA)

Os POA têm sido amplamente utilizados para a degradação de compostos orgânicos tóxicos e não biodegradáveis. Neste processo, a degradação ocorre pelos radicais hidroxilas, os quais são fortes agentes oxidantes e que reagem não seletivamente (GARZA-CAMPOS et al., 2014). A geração dos radicais pode ocorrer pela combinação de oxidantes como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de semicondutores ou irradiação (STRATMANN et al., 2013).

Na figura 4 estão apresentados os diferentes tipos de POA, sendo subdivididos em homogêneos e heterogêneos, tendo aplicação de radiação ou não, na presença ou ausência de catalisador.

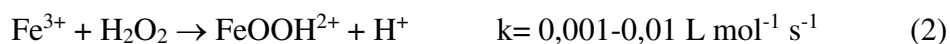
Figura 4- Classificação dos Processos Avançados Oxidativos



Fonte: POYATOS et al., 2010.

1.5.1. Processo Fenton

As primeiras reações envolvendo esse tipo de processo foi descrito por Fenton, em 1894. Ela consiste na geração de radicais hidroxila para a degradação de compostos, por meio da reação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e os íons ferrosos (Fe^{2+}) (Eq. 1).



As reações do peróxido de hidrogênio com os íons de ferro podem ocorrer de duas maneiras, sendo elas com os íons ferrosos (Fe^{2+}) ou íons férricos (Fe^{3+}). A diferença existente entre ambas é a velocidade da reação (Eq. 1 e 2), sendo notado que a reação com íons férricos possui uma constante de velocidade bem inferior quando comparada aos íons ferrosos (NOGUEIRA et al., 2007).

Para obter uma boa eficiência da reação de Fenton, o valor de pH do meio deve ser mantido em torno de 3,0, onde o Fe^{3+} forma um complexo com o H_2O_2 , que se decompõe formando o radical hidroperoxila e Fe^{2+} (Eq. 3).

1.5.2. Processo foto-Fenton

A reação foto-Fenton tem sido bastante utilizada para a degradação de diferentes compostos orgânicos presentes em efluentes, como por exemplo, oriundos de indústrias de laticínios (VILLA et al., 2007) e tratamento de água (ORTEGA-GÓMEZ et al., 2014).

O processo foto-Fenton consiste na combinação da radiação UV com os íons ferrosos (Fe^{2+}) e férricos (Fe^{3+}) e peróxido de hidrogênio. Este diferencial existente com relação ao processo Fenton, faz com que sejam produzidos mais radicais hidroxilas e haja maior redução dos íons férricos (Fe^{3+}) à íons ferrosos (Fe^{2+}). Além disso, durante a fotólise de aquo-complexos de ferro são gerados radicais hidroxila adicionais (Eq. 4). Também pode haver a contribuição da fotólise do peróxido de hidrogênio, gerando dois mols de radicais hidroxila (Eq. 5) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014):

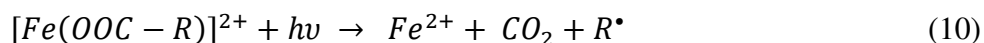
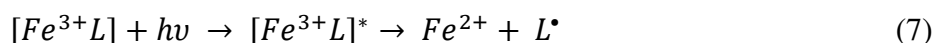


A reação foto-Fenton possui maior eficiência quando feitas em condições ácidas, em pH próximo de 3,0, visto que nesta condição o ferro possui maior solubilidade e a espécie de ferro mais fotoativa - $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (GREGORY; DUAN, 2001).

Na figura 5, pode-se observar que em pH acima de 3,0 ocorre a formação do hidróxido insolúvel- $Fe(OH)_3$, aumentando a turbidez da solução e assim favorecendo o processo de coagulação e floculação. Por outro lado, em pH abaixo de 2,5, altas concentrações de íons hidrogênio podem sequestrar radicais hidroxila (Eq. 6), diminuindo a velocidade de degradação (SPINKS; WOODS, 1990).



No processo foto-Fenton, para contornar a limitação da estreita faixa de valor de pH pode-se utilizar complexos de ferro, sendo que o ligante irá influir no valor de comprimento de onda de absorção da radiação e no valor de pH. Pode-se descrever as reações (Eq. 7 à 10) de uma maneira geral, quando utilizados alguns ligantes comuns (representado pela letra L) (GARREL et al., 2006, MALATO et al., 2009):



A utilização de complexos, como por exemplo o oxalato de ferro ($FeOx$), no processo foto-Fenton, permite melhores resultados em uma faixa mais ampla de pH, permitindo a aplicação em meio neutro. Outra vantagem é o aumento do rendimento quântico quando comparado com o Fe^{2+} , chegando a 1,24 (300 nm) contra apenas 0,14 (313 nm) dos íons ferrosos (NOGUEIRA, et al. 2007).

Em pH acima de pH 3, a formação de hidróxidos férricos (que precipitam) é favorecida, limitando a reação de íons ferrosos com H_2O_2 , o que consequentemente reduz a produção de radicais hidroxila e a eficiência do processo. Valores de pH abaixo de 3 também reduzem a eficiência do processo, pois altas concentrações de íons hidrônio atuam como sequestradores de radicais hidroxila (Eq. 11) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Assim o pH ótimo para a reação de foto-Fenton clássica, ocorre em torno de 2,8, onde predomina a espécie $[Fe(OH)^{2+}]$ (MALATO et al., 2009), conforme observa-se na Figura 6.

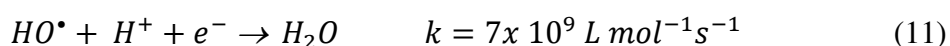
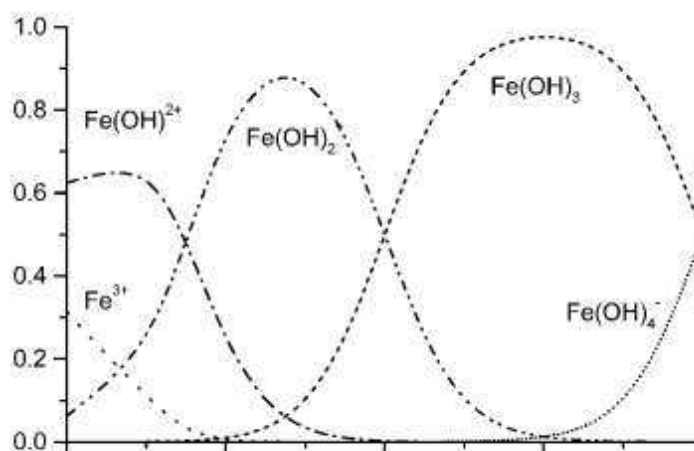


Figura 5 - Espécies de íons ferro em função do pH.



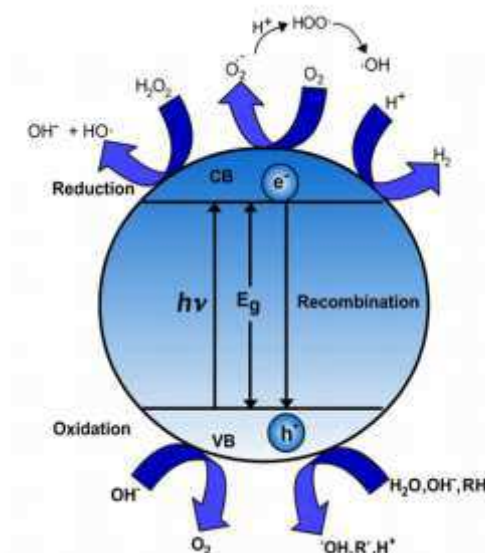
Fonte: GREGORY; DUAN, 2001

1.5.3. Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea baseia-se na oxidação química dos contaminantes mediada por um semicondutor, normalmente o TiO_2 , ativado por radiação UV (Figura 6). Quando um semicondutor é exposto a luz ultravioleta, este é promovido a um estado excitado eletronicamente, no qual um elétron da banda de valência passa para a banda de condução, gerando assim um par elétron-lacuna (e^-/h^+) (Equação 12) (MELO et al., 2009).

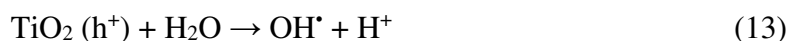


Figura 6- Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor durante a fotocatalise heterogênea.



Fonte: MACHADO, et al., 2012.

As características oxidantes do radical hidroxila gerado por reação da lacuna e o caráter fortemente oxidante da própria lacuna, fazem com que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície do catalisador possam ser oxidadas. Entretanto, estima-se que a principal reação corresponde à oxidação de moléculas de água, ou íon hidroxila, adsorvidas na superfície do semicondutor, o que leva à geração de radical hidroxila (Eq. 13 e 14) (PIRKANNIEMI et al., 2002; BAIRD, 1997).



O oxigênio dissolvido funciona como receptor de elétrons na banda de condução gerando radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$) que, subsequentemente, geram H_2O_2 (Eq. 15 e 16) e impedem a recombinação do par elétron-lacuna (Eq. 17 e 18). O peróxido de hidrogênio possui dupla vantagem ao ser adicionado ao sistema, pois atua como receptor de elétrons, e é também eficiente pela geração de radicais hidroxila adicionais (Eq. 19) (MELO et al., 2009).





O processo de fotocatalise se mostra bastante eficiente na mineralização de diversos compostos, apesar disso alguns fatores com relação aos experimentos se tornam desvantajosos, o que dificulta a sua implementação em larga escala, como dificuldade de penetração da irradiação no meio reacional (dependendo da concentração do catalisador), necessidade de utilização de fontes de radiação artificial e também dificuldade de remoção dos catalisadores ao final do processo (PARK et al., 2013). Devido à isso, estudos com relação as concentrações ideais de catalisadores se fazem necessárias, à fim de evitar excesso e comprometimento da penetração da radiação e assim atingir melhor eficiência (HERRMANN, 2010; SUAVE, 2013).

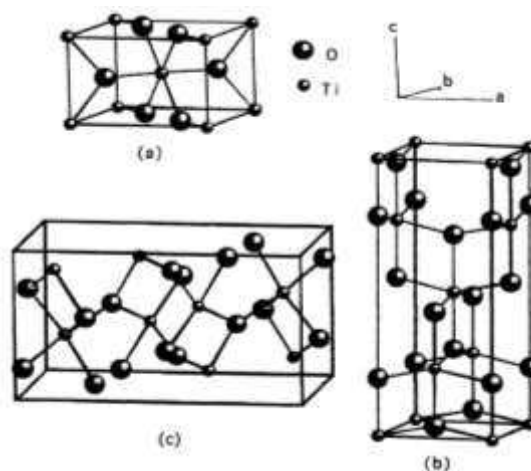
1.5.4. Dióxido de Titânio-TiO₂

O TiO₂ é o semicondutor mais amplamente utilizado, devido não ser tóxico, possui baixo custo e também ampla faixa de pH de atuação (VALENTE et al., 2005; ZIOLLI e JARDIM, 1998). Possui três principais fases cristalinas: anatase e rutilo, com estruturas tetragonais, e bruquita que possui estrutura ortorrômbica (Figura 7).

Dentre as fases cristalinas, a anatase é considerada a mais eficiente e fotoativa, por apresentar baixa capacidade de recombinação do par elétron-buraco (e-/h+), maior mobilidade de elétrons, área superficial elevada, alta densidade ativa de sítios de adsorção. O rutilo apresenta uma baixa capacidade de adsorção de O₂ o que é apontado como um dos fatores para a sua baixa fotoatividade em comparação à anatase (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; HANAOR; SORRELL, 2011; FELTRIN et al., 2013).

Estudos demonstraram que para obter uma melhor atividade fotocatalítica, a mistura entre as fases anatase e rutilo se faz necessária. O TiO₂-P25, por exemplo, é considerado um semicondutor padrão nos processos de fotodegradação. A melhora na fotoatividade, proposta na década de 1990, seria pela transferência de elétrons da fase anatase para a fase rutilo. Isso ocorre depois que há a absorção de luz e promoção do elétron na anatase, levando a estabilização do par elétron-lacuna, evitando a recombinação, o que consequentemente aumenta a resposta fotocatalítica pela presença da mistura de fases anatase/rutilo (PARUSSULO, 2013).

Figura 7- Estruturas polimorfas do TiO_2 (a) rutilo, (b) anatase, (c) broquita.



FONTE: SHANG-DI; CHING, 1995.

1.6. Combinações de processos para o tratamento de efluentes

Devido à complexidade de algumas matrizes, nem sempre é possível aplicar um único processo de tratamento, sendo necessário combinar dois ou mais processos a fim de obter melhores resultados. Esta tendência está cada vez mais presente na literatura, como por exemplo, aplicar pré-tratamento físico-químico seguido de POA para maior eficiência no tratamento de águas e efluentes (CAVALCANTI et al., 2013; GASPARINI, 2011; SALAZAR; IZÁRIO FILHO, 2010).

Grotzner e colaboradores (2018), por exemplo, avaliaram a eficiência na combinação do pré-tratamento físico químico e o processo Fenton para o tratamento de efluentes derivados da indústria de celulose e papel. Neste estudo, foram avaliados os parâmetros Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Carbono Orgânico Total (COT), turbidez, sólidos totais e também a toxicidade aguda utilizando a *Daphnia magna*. Os resultados mostraram uma eficiência de remoção de 95% para o COT, 61% para o DQO e 76% para o conteúdo de lignina.

Parra e colaboradores (2000), avaliaram em seu trabalho diferentes sistemas de tratamento fotoquímico acoplado à um fluxo biológico para o tratamento dos herbicidas metobromuron e isoproturon. Verificaram que, a combinação de um reator de foto-Fenton e fluxo biológico para a degradação do isoproturon proporcionou alta eficiência, tendo como resultado a remoção de 100% da concentração inicial e 95% de COT.

Outro estudo da literatura relata a combinação dos processos de coagulação-floculação com Fenton para o tratamento de águas residuais agroquímicas não biodegradáveis. Neste

trabalho foi observado que, o processo foto-Fenton aumentou significativamente a remoção de COT, visto que removeu 37% do COT remanescente após o tratamento físico-químico (MOLINA et. al, 2014).

Cotillas e colaboradores (2017) propuseram remoção de herbicida 2,4-D em solos usando um processo combinado baseado em lavagem e adsorção assistida por eletroquímica. Neste processo foi avaliado a forma de combinação destes tratamentos. Os resultados obtidos apontam a possibilidade de remoção total do teor de herbicida no solo contaminado, simultaneamente à remoção do herbicida contido no efluente de lavagem do solo, que se torna pronto para ser reciclado como um fluido de lavagem de solo fresco.

Outros estudos mostram que a cavitação hidrodinâmica e sua combinação com H_2O_2 e ozônio têm sido aplicadas para o tratamento de efluentes industriais de agrotóxicos. Os resultados demonstram que, o tratamento do efluente utilizando o processo combinado aumenta o índice de biodegradabilidade de 0,123 para 0,324 após 2 h de operação. Além disso, a combinação dos processos aumenta significativamente as taxas de redução de DQO e COT (RAUT-JADHAV, S., 2016)

Martin e colaboradores (2008) demonstraram a degradação de uma mistura de pesticidas comerciais, sendo eles dimetoato, organotiofosfato, carbanatos e metidation com concentração em 200 mg L^{-1} , pela combinação do processo foto-Fenton e um reator em batelada de lodo ativado. A combinação dos processos foto-Fenton e oxidação biológica necessitou apenas de 31% de remoção de carbono por fotocatalise para a absorção completa de carbono orgânico no tanque agitado de lodo ativado, atingindo taxas de DQO de $29,8 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ em 5 horas de tratamento.

Pode ser observado que, a combinação de um ou mais processos é extremamente viável, e em alguns casos, como contaminantes de alta toxicidade e baixa biodegradabilidade, é indispensável.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Avaliar a integração dos processos de coagulação-floculação-decantação e foto-Fenton e/ou fotocatalise para o tratamento de efluentes industriais contendo uma mistura de pesticidas.

2.2. Específicos

- ✓ Avaliar a influência dos parâmetros operacionais (pH, tempo, agitação, tipo e concentração do coagulante) dos processos de coagulação-floculação-decantação e determinar as melhores condições experimentais, visando a máxima eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos monitorados;
- ✓ Avaliar a influência dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton (tipos de fontes de ferro, concentrações de complexos e reposição de ligante) na eficiência de mineralização;
- ✓ Estudar a influência dos parâmetros operacionais do processo de fotocatalise heterogênea (concentrações de TiO_2 e H_2O_2 e utilizar fonte de radiação: UV-C);
- ✓ Verificar a cinética de degradação dos pesticidas por fotocatalise heterogênea sob condição otimizada;
- ✓ Comparar o uso dos processos foto-Fenton e fotocatalise para degradação dos pesticidas.

3. METODOLOGIA

3.1. Reagentes

- ✓ 1,10-fenantrolina - $C_{12}H_8N_2H_2O$ (Synth): preparo de solução estoque $5,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- ✓ Acetato de sódio anidro - CH_3COONa (Panreac): solução estoque ($1,22 \text{ mol L}^{-1}$) 10% m/v;
- ✓ Acetonitrila (grau HPLC) - C_2H_3N (J.T. Baker);
- ✓ Ácido acético - $C_2H_4O_2$ (Panreac);
- ✓ Ácido clorídrico - HCl (Panreac);
- ✓ Ácido nítrico - HNO_3 (65% m/m) (CRQ);
- ✓ Ácido oxálico - (100,9% m/m) (J. T. Baker);
- ✓ Ácido sulfúrico - H_2SO_4 (Synth);
- ✓ Biftalato de potássio - $C_8H_5O_4K$ (Synth): solução estoque 1200 mg L^{-1} de O_2 ;
- ✓ Citrato de sódio- $C_6H_5 Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ (Synth);
- ✓ Cloreto de sódio - $NaCl$ (Isofar);
- ✓ Cloreto férrico hexahidratado- $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (F. Marques de Sa);
- ✓ Cloridrato de hidroxilamina - $NH_2OH \cdot HCl$ (Vetec): preparo de solução estoque $1,45 \text{ mol L}^{-1}$;
- ✓ Cromato de potássio - K_2CrO_4 (Reagen): preparo de solução estoque $0,27 \text{ mol L}^{-1}$
- ✓ Dicromato de potássio - $K_2Cr_2O_7$ (Vetec): preparo de soluções estoque $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ para análise de DQO;
- ✓ EDDS- $C_{10}H_{13}N_2Na_3O_8$ (Aldrich);
- ✓ EDTA sal dissódico- $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ (Synth);
- ✓ Hidróxido de sódio - $NaOH$ (Synth): solução estoque 1 mol L^{-1} ;
- ✓ Metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (Vetec): preparo de solução 62 mmol L^{-1} em meio ácido (proporção de 7,254 g NH_4VO_3 em concentrado H_2SO_4);
- ✓ Nitrato férrico $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Exodo científica);
- ✓ Nitrato de alumínio $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$;
- ✓ Nitrato de prata - $AgNO_3$ (Synth): preparo de solução estoque $0,0141 \text{ mol L}^{-1}$;
- ✓ NTA- $C_9H_6NNa_3O_6$ (Sigma);
- ✓ Oxalato de potássio monohidratado - $(K_2C_2O_4) \cdot H_2O$ (Synth);
- ✓ Padrão de ametrina 98,25% (Ouro Fino);
- ✓ Padrão de atrazina 98,45% (Ouro Fino);

- ✓ Padrões de carbono total (CT) hidrogenoftalato ácido de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) (vetec); carbonato (Na_2CO_3) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) para a determinação de carbono inorgânico (CI) - preparo de solução padrão de 1000 mg L^{-1} para CT e CI;
- ✓ Padrão de imidaclopride 99,51% – (Sinochem Ningbo);
- ✓ Padrão de tebutiuron 99,61% (Ouro Fino);
- ✓ Peróxido de hidrogênio 30 % (m/m) - H_2O_2 (Synth);
- ✓ Sulfato ferroso heptahidratado- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 99% (Synth);
- ✓ Sulfato de mercúrio II - HgSO_4 (Synth);
- ✓ Sulfato de prata - (Ag_2SO_4) (Vetec): utilizado no preparo de soluções estoque de Ag_2SO_4 em meio ácido (proporção de 5,5 g Ag_2SO_4 /kg de H_2SO_4);
- ✓ Sulfito de sódio - Na_2SO_3 (Synth): preparo de solução estoque 1 mol L^{-1} .

3.2. Equipamentos

- ✓ Agitador magnético 752A (FISATOM);
- ✓ Analisador de carbono TOC-VCPH/CPN equipado com injetor automático ASI-V (SHIMADZU);
- ✓ Analisador de carbono TOC – VCPH7CPN (SHIMADZU);
- ✓ Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU) ($\pm 0,0001 \text{ g}$);
- ✓ BioFix[®] Lumi-10;
- ✓ Bloco digestor para DQO (HACH);
- ✓ Bomba de vácuo (PRISMATEC);
- ✓ Condutivímetro TEC4-MP (TECNAL);
- ✓ Dessecador;
- ✓ Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
- ✓ Estufa TE-396/1 (TECNAL);
- ✓ Incubadora TE-391 (TECNAL);
- ✓ Luminômetro EasyTox ET-400 para as análises ecotoxicológicas;
- ✓ pHmetro (BEL ENGINEERING);
- ✓ Radiômetro PMA2100 (SOLAR LIGHT CO.);
- ✓ Turbidímetro 2100Q (HACH).

3.3. Origem e caracterização do efluente

O efluente em estudo trata-se da água de lavagem dos reatores onde são preparados os pesticidas, este foi coletado em uma empresa agroquímica da região do triângulo mineiro. O efluente coletado (aproximadamente 48 litros) foi mantido em temperatura ambiente.

A caracterização analítica foi feita analisando-se diferentes parâmetros físico-químicos no efluente bruto, tais como: pH, turbidez, condutividade, cor aparente e real, ferro total, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio após cinco dias (DBO₅) e toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*.

3.4. Análises químicas e bioensaios

Para avaliar a eficiência do processo e a integração dos processos de coagulação-floculação-decantação e foto-Fenton e/ou fotocatalise foram realizadas diversas análises químicas e bioensaios antes durante e após o tratamento do efluente contendo a mistura de pesticidas.

3.4.1. Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (CLAE-DAD)

A análise de cromatografia líquida de alta eficiência visa a determinação das concentrações de ATZ, AMT, IMD e TBH utilizando um Cromatógrafo Shimadzu- CT020A equipado com coluna C18 fase reversa (5 µm, 250 x 4,60 mm - Phenomenex) e detector por arranjos de diodos, disponível no laboratório multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

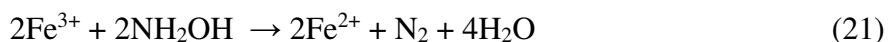
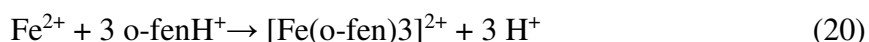
Para determinar de forma isocrática e o com o menor tempo de retenção possível, foram otimizadas as condições cromatográficas. A fase móvel consistiu de uma mistura 55% de água deionizada (0,01% de ácido acético) e 45% de acetonitrila a uma vazão de 1 mL min⁻¹. A detecção de AMT, ATZ, IMD e TBH foi realizada respectivamente em, 224, 222, 269 e 254 nm, os tempos de retenção foram, respectivamente, 14,4; 10,9; 4,6; 5,6 minutos.

Para determinar as concentrações dos compostos-alvo foram feitas curvas analíticas de calibração por meio de padrões individuais na faixa de concentração de 0,1- 50,0 mg L⁻¹ para AMT e ATZ, 0,1-100,0 mg L⁻¹ para IMD e 0,1-300,0 mg L⁻¹ para TBH. Os limites de

detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) foram feitos pelo método visual o qual baseia-se na percepção da resposta em função da concentração do analito. O LD é determinado pela análise de amostras com concentrações conhecidas do analito e pela definição de um nível mínimo em que o analito pode ser detectado com confiança. Neste método, todos os pesticidas apresentaram respectivamente LD e LQ igual a $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,3 \text{ mg L}^{-1}$.

3.4.2. Determinação de ferro total

A determinação de ferro total nos experimentos foto-Fenton foi feita por espectrofotometria (La Motte- Smart Spectro 2000-01). A análise ocorreu após complexação do Fe^{2+} com 1,10-fenantrolina (Eq. 20), sendo o complexo de coloração vermelha monitorado em 510 nm (APHA, 2000). Para esta análise é importante a adição de um agente redutor, hidroxilamina, para que todo ferro esteja na forma Fe^{2+} (Eq. 21):



Uma curva de calibração foi feita nos intervalos de $0,01\text{-}0,18 \text{ mmol L}^{-1}$ e os limites de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD), foram calculados utilizando as equações 22 e 23 (PENHA,2017), tendo como resultado $\text{LQ} = 0,0053 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{LD} = 0,0018 \text{ mmol L}^{-1}$.

$$\text{LD} = (3,3 \times s)/a \quad (22)$$

em que:

LD = Limite de Detecção;

s = desvio-padrão das leituras de amostras em branco

a = inclinação da curva analítica

$$\text{LQ} = 10 \times s \quad \text{LQ} = 3 \times \text{LD} \quad (23)$$

em que:

LQ = Limite de Quantificação

s = desvio-padrão das leituras das amostras em branco

LD = Limite de Detecção

3.4.3. Determinação da turbidez

Para a determinação da turbidez, ou seja, quanto a luz é refletida devido as partículas em suspensão do líquido, foi utilizado um turbidímetro 2100Q (HACH). A curva de calibração para o equipamento foi realizada com os padrões de 10, 20, 100 e 800 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez) (BLOG MAX LABOR, 2011).

3.4.4. Determinação da cor

O parâmetro cor se faz necessário avaliar, assim como a turbidez, uma vez que o mesmo tem influência direta na penetração da radiação durante os experimentos de fotodegradação, sendo que quanto maior este valor menor será a eficiência do processo.

A medida foi feita utilizando o método padrão de cor APHA 500. Esse padrão é composto por solução aquosa contendo hexacloroplatinato de potássio (1 g L^{-1}), cloreto cobaltoso hexahidratado (1 g L^{-1}) e ácido clorídrico 3,6% (v/v).

A concentração da amostra foi determinada pela absorbância em $\lambda = 455 \text{ nm}$. O valor de absorbância da amostra obtido foi confrontado com a curva de calibração previamente construída.

3.4.5. Determinação da condutividade

A condutividade elétrica de uma solução se dá pela presença de íons com cargas negativa (ânions) ou positivas (cátions), a qual é expressa pela quantidade de eletricidade transferida através de uma área unitária, num gradiente de potencial e intervalo de tempo. Para esta medida, utilizou-se o condutivímetro (TECNAL) que foi calibrado com padrão $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C e, em seguida, foi medida a condutividade das amostras.

3.4.6. Determinação de peróxido de hidrogênio

O monitoramento do peróxido de hidrogênio no processo de foto-Fenton foi necessário para a determinação da quantidade consumida, já que para a reação acontecer deve-se manter presente uma concentração de H_2O_2 , e assim determinar qual é o momento de fazer a reposição.

A reação acontece entre o peróxido de hidrogênio e o metavanadato de amônio, formando o peroxovanádio (VO_2^{3+}) que possui um cor acastanhada (Eq. 24). O consumo de H_2O_2 foi monitorado por espectrofotometria com máximo de absorção em comprimento de onda de 450 nm (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005).



A partir da seguinte equação é possível calcular a concentração de H_2O_2 :

$$A_{450} = \varepsilon [\text{H}_2\text{O}_2] \frac{V_1}{V_2} \quad (25)$$

onde,

A_{450} = valor da absorbância lida;

V_1 = volume em mL da amostra tomada para análise;

V_2 = volume final após a diluição;

ε = absorptividade do cátion peroxovanádio igual a $277 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, obtida pela curva de calibração do peróxido de hidrogênio na faixa de $27,5$ a 200 mg L^{-1} , com $R^2 = 0,993$.

Para a determinação, foram retiradas alíquotas de $1,00 \text{ mL}$ da amostra a cada intervalo de 1 h , sendo em seguida adicionada em balão volumétrico de $10,00 \text{ mL}$ contendo $1,00 \text{ mL}$ de metavanadato (62 mmol L^{-1}) e, completado com água e submetido à leitura. Para a quantificação foi feita uma curva de calibração com intervalo de concentração definido em 5 - 200 mg L^{-1} , e para o LQ e LD foi utilizada as equações 22 e 23, tendo como resultado $\text{LQ} = 30,76 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{LD} = 10,25 \text{ mg L}^{-1}$.

3.4.7. Demanda bioquímica de oxigênio após cinco dias de incubação - DBO_5

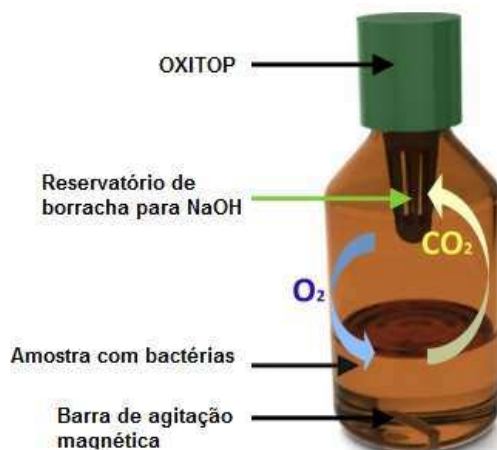
Para a avaliação da matéria orgânica presente na amostra antes e depois do processo de degradação, utilizou-se o método padrão 5210 B (APHA 2000), sendo a quantificação resultante da oxidação da matéria pelos microorganismos presentes no meio após cinco dias de incubação à 20°C .

O procedimento de DBO depende dos resultados de DQO da amostra para os cálculos dos volumes necessários dos reagentes, como tampão fosfato, NH_4Cl , MgSO_4 , CaCl_2 , FeCl_3 , solução de semente, inibidor de nitrificação, além do fator de diluição e do volume do balão a ser utilizado. Anteriormente à adição destes reagentes foi necessário o ajuste do pH de todas as amostras assim como da água destilada, ajustado para $7,0 \pm 0,2$.

Posteriormente, foi feita a adição das quantidades necessárias de cada reagente anteriormente citado e da amostra em um balão volumétrico, e este volume foi transferido para

um frasco âmbar, equipado com um reservatório para a pastilha de NaOH (Figura 8). O Oxitop foi fechado e zerado, e colocado em uma incubadora por cinco dias em 20 °C.

Figura 8- Frasco âmbar utilizado para incubação de amostras na análise de DBO₅.



Fonte: Adaptado de JOUANNEAU et al., 2013.

Durante o período de incubação a matéria orgânica é utilizada pelos microorganismos como alimento, e assim ocorre a reação de transformação dos compostos orgânicos em gás carbônico e compostos nitratos (NO_3^-) e nitritos (NO_2^-). As pastilhas de NaOH absorvem o CO_2 produzindo uma diferença de pressão na garrafa, que por sua vez, é medido pelo sensor OXITOP e lido após 5 dias de incubação. A formação de NH_3 é eliminada com a presença de um inibidor de nitrificação.

3.4.8. Demanda Química de Oxigênio-DQO

A demanda química de oxigênio é definida como sendo a quantidade de matéria orgânica oxidada por um forte agente oxidante ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em meio ácido na presença de um catalisador ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$), aquecidas em um bloco digestor à 150°C por duas horas (GEERDINK; HURK; EPEMA, 2017). A reação principal que ocorre é descrita (Eq. 26):



Para determinação de altos teores de matéria orgânica utiliza-se a faixa alta de DQO a qual é definida entre 100 e 1200 mg L⁻¹ de O₂. Nesta reação ao oxidar a amostra, todo Cr^{6+} é

reduzido à Cr^{3+} , e este último é medido no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 600 nm.

À fim de minimizar as interferências causadas principalmente por íons cloreto, a adição de HgSO_4 , AgNO_3 e Cr (III) são fundamentais para a análise (GEERDINK; HURK; EPEMA, 2017).

A combinação das análises de DQO e DBO são importante principalmente para a avaliação da biodegradabilidade do efluente durante o processo de oxidação avançada, para isto é utilizada a razão DQO/DBO_5 (KJITVICHYANUKUL; SUNTROVIPART, 2006; TRUJILLO; FONT; SÁNCHEZ, 2006).

3.4.9. Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido- COD

A determinação de carbono orgânico dissolvido é uma análise a qual utiliza-se um analisador de carbono (TOC-V/CPH Shimadzu). São feitas duas análises, carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), e por meio da diferença entre os valores, é calculado o carbono orgânico total (COT). Como as amostras foram previamente filtradas em membranas com tamanho de poro de $0,45\mu\text{m}$, foi determinado carbono orgânico dissolvido (COD).

A determinação de CT está baseada na combustão das amostras a 680°C catalisada por platina adsorvida em alumina e posterior análise do gás resultante (CO_2) por absorção no infravermelho não dispersivo. A detecção acontece por infravermelho e pelo cálculo da área, o qual 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.

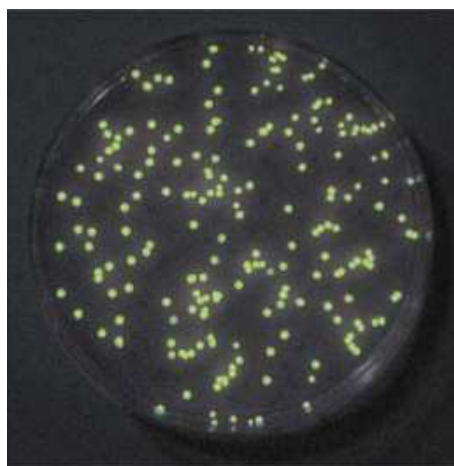
O cálculo das concentrações é realizado mediante curvas analíticas feitas por diluição de soluções estoques de CT (Biftalato de potássio) e CI (Hidrogeno carbonato de sódio e carbonato de sódio). Em cada determinação são feitas duas injeções da amostra e uma terceira, no caso do coeficiente de variação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

Para determinação da mineralização da amostra, que é a conversão de COD a dióxido de carbono e água, foi utilizado a relação de COD presente inicialmente na amostra e após os processos foto-Fenton.

3.4.10 Teste de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*

O teste de toxicidade é feito por meio de uma bactéria bioluminescente (*Vibrio fischeri*), a qual é utilizada como bioindicadora de ambientes tóxicos. 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 (COSTA et al., 2008) (Figura 9).

Figura 9- Bactéria *Vibrio fischeri* utilizada na determinação da toxicidade.



Fonte: MENDONÇA, 2005

De acordo com a ISO 11348, as bactérias depois de serem submetidas a uma série de diluições com a amostra referida, são colocadas em um bloco resfriador e terá sua bioluminescência medida antes e após 15 e 30 minutos de contato com o efluente-alvo (ISO 11348-3, 2007), sendo o cálculo da inibição da bioluminescência calculado conforme a Eq. 27:

$$\% \text{ inibição} = 100 - \left(100 \times \frac{S_{ti} \times C_{t0}}{C_{ti} \times S_{t0}} \right) \quad (27)$$

Onde S_{t0} representa a bioluminescência da amostra no início, S_{ti} é a bioluminescência depois do tempo de incubação (t_i). C_{t0} e C_{ti} representam os equivalentes aritméticos para a bioluminescência para o $t=0$ e o tempo i .

3.5. Pré-tratamento de coagulação-floculação-decantação

Os estudos foram feitos com dois agentes coagulantes (Fe^{3+} e Al^{3+}) na floculação do material, e realizadas análises de cor e turbidez para verificação da remoção dos mesmos. Os testes utilizaram diferentes concentrações do íon coagulante (entre 2,0 e 32 mmol L^{-1} de Fe^{3+} e Al^{3+}), utilizando béqueres contendo 50 mL do efluente industrial.

Posteriormente a adição do coagulante, a mistura foi mantida sob agitação magnética a 450 rpm, e foi desacelerado até 60 rpm após 5 minutos. Nesta agitação foi mantida durante 20 minutos, para favorecer a floculação. Após este período de tempo, a suspensão foi mantida em repouso durante 60 minutos, para decantação. A fração sobrenadante foi retirada deixando uma margem de segurança de 1,5- 2,0 cm acima do topo do nível precipitado (SILVA, 2017).

Após a retirada do sobrenadante foi ajustado o pH para pH 4,0 com hidróxido de sódio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), com o objetivo de favorecer o processo de floculação. E assim repetiu o processo de agitação e decantação utilizando as condições citadas anteriormente, com um tempo de repouso de 60 minutos, para decantação.

Definido o coagulante e a melhor concentração do mesmo (8 mmol L^{-1} de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), este procedimento foi realizado para um volume total de 48 L de efluente bruto. Para este, o tempo de repouso foi de 2 horas, sendo o sobrenadante coletado e armazenado em recipiente âmbar e a temperatura ambiente, resultando em um volume final de 20 L de efluente após tratamento físico-químico.

3.6. Experimentos de degradação após tratamento físico-químico

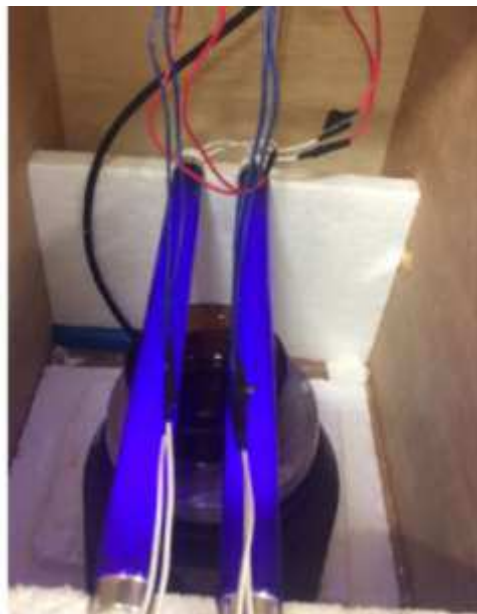
3.6.1. Reator fotoquímico

Os experimentos de fotodegradação foram feitos em um reator tipo tanque com as seguintes proporções, 4,9 cm de profundidade, 9,3 cm de diâmetro e uma superfície irradiada de $67,9 \text{ cm}^2$, com capacidade de 250 mL. Para todos os experimentos a agitação magnética foi utilizada em 250 rpm.

Foram realizados dois conjuntos de experimentos para avaliar a fotodegradação da mistura de pesticidas: *i)* para o processo foto-Fenton, foram utilizadas duas lâmpadas de luz negra de 10 W com emissão máxima em 365 nm (região UV-A) e irradiância média de 35 Wm^{-2} (Figura 10a); *ii)* na fotocatalise heterogênea foram utilizadas lâmpadas germicidas com emissão máxima em 254 nm (região UV-C) (Figura 10b). Em ambos os tratamentos as lâmpadas foram separadas entre si por 3,5 cm e posicionadas a 1 cm da superfície do efluente.

Figura 10- a) Sistema completo do reator fotoquímico com a lâmpada UV-A ligada. b) Sistema completo do reator fotoquímico com lâmpada ligada de UV-C.

a)



b)



Fonte: Autora, 2018

3.6.2. Experimentos de fotodegradação pelo processo foto-Fenton

O efluente após tratamento físico-químico foi submetido ao processo foto-Fenton, seguindo as condições citadas no item 3.6.1. e em pH natural do efluente (2,9).

Inicialmente verificou a influência de diferentes fontes de ferro no processo de degradação, foram avaliados: Nitrato de Ferro (III) $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$, Sulfato de Ferro (II) $[\text{FeSO}_4]$, Ferrioxalato de potássio $[\text{FeOx}]$, Ferro citrato de sódio $[\text{FeCit}]$, Etilenodiaminotetracetato férrico $[\text{FeEDTA}]$, Ferro nitrilotriácetico $[\text{FeNTA}]$ e Ferro etileno diaminodisuccínio $[\text{FeEDDS}]$, todos em concentração igual a 2 mmol L^{-1} de ferro.

Posteriormente, foi feito um estudo das melhores concentrações de ferro, utilizando os dois melhores complexos de ferro, FeOx e FeCit , sendo elas 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mmol L^{-1} . As soluções ficaram sob irradiação e agitação durante 4 horas, retirando-se alíquotas para as análises de H_2O_2 , ferro dissolvido e HPLC a cada 1 hora.

Para avaliação da cinética da reação foram feitos dois experimentos com FeOx e FeCit com a reposição do ligante a cada intervalo de 1 h para avaliar se a eficiência seria melhorada, seguindo também as condições citados no experimento anterior.

Experimentos controles também foram feitos com o intuito de avaliar a fotólise dos compostos alvos apenas com a aplicação da radiação UV-A no efluente.

Todos os experimentos utilizaram a concentração de H_2O_2 inicial estabelecida em 2000 mg L^{-1} , e sendo feita a reposição de H_2O_2 quando atingido 75% do consumo, sendo mantida a concentração entre $500\text{-}2000 \text{ mg L}^{-1}$. O monitoramento de H_2O_2 durante o procedimento foi feito por meio da reação da equação 22 e analisada em espectrofotômetro em 450nm (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005).

Para as análises de HPLC e COD adicionou-se à alíquota retirada um excesso de solução de sulfito de sódio (1 mol L^{-1}) de acordo com o número de mols residual de H_2O_2 presente na amostra (Eq. 28). Este procedimento tem por finalidade cessar a reação de Fenton, pois o H_2O_2 residual é removido, garantindo que os parâmetros analisados no momento da coleta sejam mantidos.



As análises de ferro dissolvido total e H_2O_2 foram realizadas no momento da coleta, e para o ferro foi necessário a filtração em membrana de $0,45 \mu\text{m}$, assim como para análise no HPLC, o qual foi também necessário a diluição de 20x antes da injeção no equipamento.

3.6.3. Experimentos de fotodegradação pelo processo de fotocatálise heterogênea

Os experimentos de fotocatálise foram divididos em duas partes: presença e ausência de H_2O_2 . Nesta etapa foram feitos experimentos em diferentes concentrações de catalisador (150 , 450 e 900 mg L^{-1}), sendo realizados na presença e na ausência de H_2O_2 , totalizando 6 experimentos. As soluções ficaram sob irradiação e agitação durante 4 horas, retirando-se alíquotas para as análises de H_2O_2 e HPLC a cada 1 hora.

Foram feitos experimentos controle para verificar a influência do processo de adsorção dos compostos alvos na superfície do catalisador TiO_2 . Para isso, o efluente dos pesticidas ficou exposto a diferentes concentrações do TiO_2 sob suspensão (150 , 450 e 900 mg L^{-1}), mantidas sob agitação magnética no escuro durante 4 horas em valor de pH natural ($2,9$), sendo retiradas alíquotas a cada 1 hora.

O segundo experimento controle foi para verificar a influência da fotólise para a degradação frente apenas a radiação UV-C, sem a presença do catalisador e H_2O_2 . E o terceiro

experimento controle foi para verificar a influência da radiação UV-C e do $2000 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ na degradação do efluente, sem a presença do catalisador.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

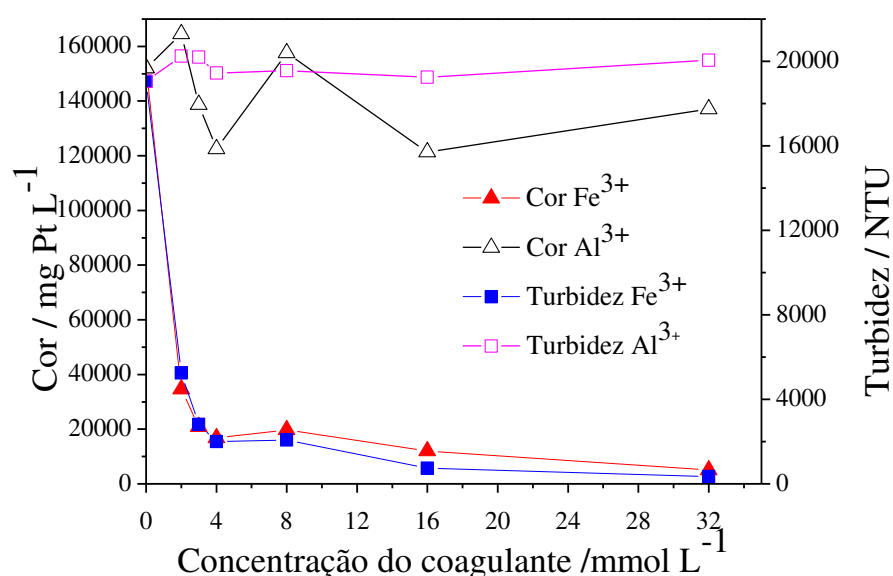
4.1. Tratamento físico-químico

4.1.1. Influência do íon e concentração do coagulante

A característica fundamental para um coagulante ser empregado no tratamento de água e efluente consiste na capacidade de produzir espécies hidrolisadas e precipitados capazes de desestabilizar as partículas suspensas e coloidais presentes. Neste trabalho, foram avaliados os íons alumínio e ferro. Foram feitos experimentos utilizando 50 mL da mistura do efluente bruto como descrito no item 3.5.

Pelos resultados obtidos para os dois coagulantes avaliados (Al^{3+} e Fe^{3+}), pode ser observado que as condições experimentais influenciam fortemente a eficiência de remoção da turbidez para cada um deles, principalmente em relação à concentração do coagulante e tipo de coagulante.

Figura 11 -Efeito da concentração do coagulante Fe^{3+} (símbolos fechados) e do Al^{3+} (símbolos abertos) no processo de coagulação-floculação-decantação no efluente de pesticidas.



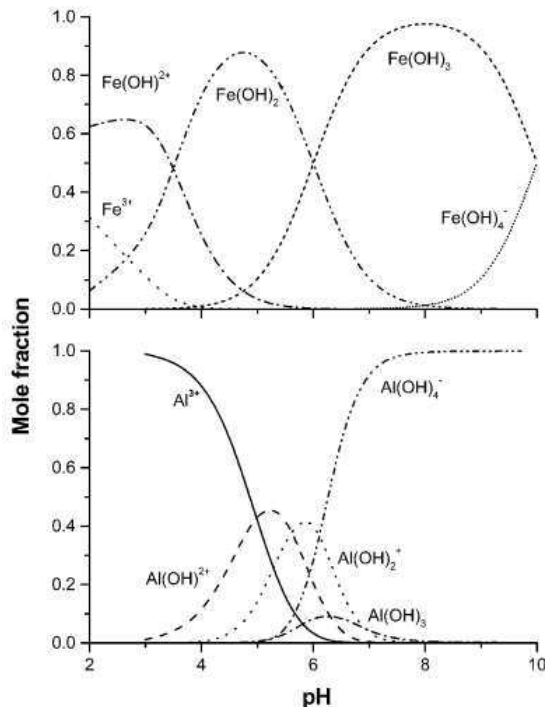
Fonte: Autora, 2018

Ao realizar a coagulação com sais de ferro e alumínio, o pH assume um importante papel na prevalência das espécies hidrolisadas dos coagulantes. O pH do efluente inicial era 4,6 e ao adicionar as espécies coagulantes, o pH abaixou para 2,6. Nesta faixa de pH as espécies predominante para o Fe^{3+} são o Fe(OH)^{2+} e o Fe(OH)_2^+ , os quais possuem elevada proporção de suas espécies no meio, cerca de 70% e 90%. Já para o Al^{3+} , a espécie predominante é o Al(OH)^{2+} , o qual atinge apenas 30% em fração molar (Figura 12).

Tendo em vista estas espécies predominantes nesta faixa de pH, foi observado uma melhor remoção de turbidez e cor com Fe^{3+} utilizando uma concentração entre 8 e 32 mmol L^{-1} , alcançando uma remoção de cor de 97% e 98% em turbidez (Figura 11). Isto pode ser explicado pelo fato das espécies predominantes possuírem a capacidade de interagir com os coloides do efluente que apresentam carga negativa, uma vez que possuem cargas positivas em grandes proporções molares (DEZOTTI, 2008; GONÇALVES, 2017).

A distinção entre esses dois coagulantes pode ser observada nos diagramas de solubilidade para o alumínio e o ferro (Figura 12).

Figura 12- Distribuição das espécies hidrolisadas de Ferro e Alumínio versus pH.



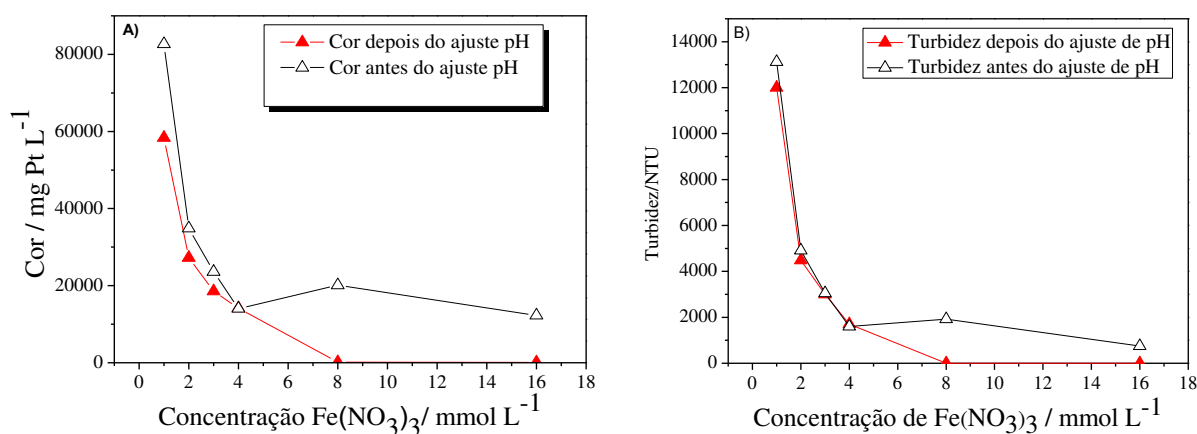
Fonte: GREGORY; DUAN, 2001

4.1.2. Efeito do ajuste de pH no processo de coagulação-floculação-decantação (CFD)

Definido $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ como o melhor coagulante, novos experimentos foram feitos com as concentrações 1, 2, 3, 4, 8 e 16 mmol L^{-1} do coagulante, sendo o pH ajustado para 4. Deixou-se por 5 min sob a agitação de 450 rpm para favorecer a coagulação, em seguida reduziu-se para 60 rpm para favorecer a floculação durante 20 min, e, finalmente sem agitação por mais 30 min para favorecer a sedimentação.

Na Figura 13, está a representação dos parâmetros cor aparente e turbidez, sendo os valores da análise antes do ajuste de pH e após o ajuste para pH 4,0, respectivamente.

Figura 13- Efeito do ajuste de pH na concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ antes e após o ajuste de pH 4,0. A) com relação a cor e B) com relação a turbidez do efluente.

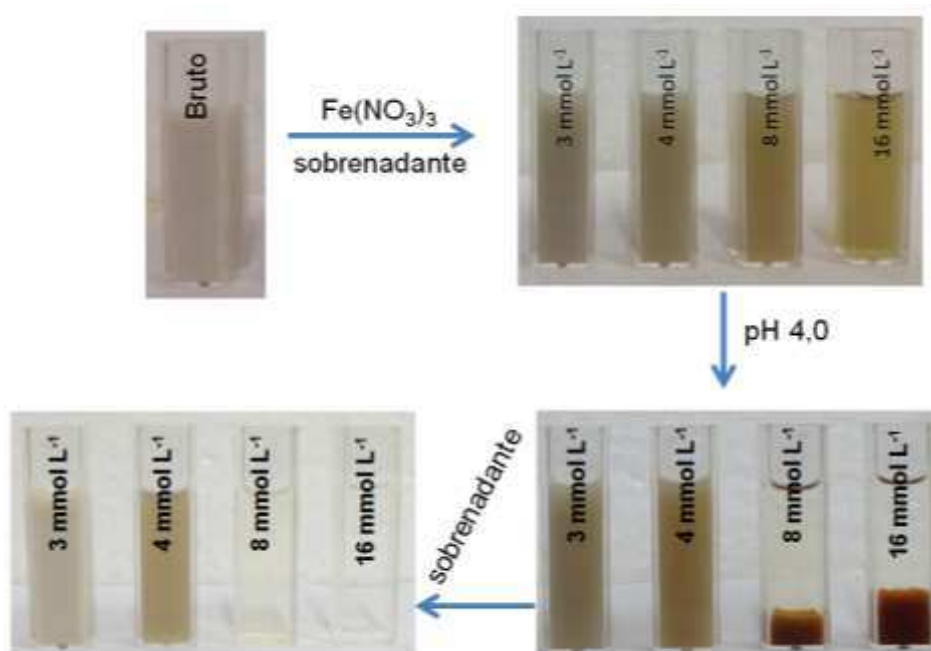


Fonte: Autora, 2018

Após feito o ajuste de pH para 4,0 e analisado os valores e a Figura 13 da nova caracterização da mistura de efluente, foi determinado que a melhor concentração para ser realizado os processos de CFD, foi a de 8,0 mmol L^{-1} de Fe^{3+} , tendo em vista que os valores dos parâmetros se mantiveram quase constantes no intervalo de 8-16 mmol L^{-1} de Fe^{3+} .

Esta escolha baseou-se na tentativa de evitar a adição de grandes concentrações de nitrato no processo, uma vez que o mesmo é responsável pelo processo de eutrofização, os quais possuem efeitos negativos ao meio ambiente como: anaerobiose no corpo d'água, mortalidade da fauna, toxicidade de algas e também a diminuição do oxigênio no meio aquático (VON SPERLING, 2005). Na Figura 14 está demonstrado um esquema do aspecto visual de cada parte do procedimento de coagulação, floculação e decantação.

Figura 14- Esquema do processo de coagulação-floculação, adição do coagulante, separação do sobrenadante, ajuste de pH para 4,0, e sobrenadante.



Fonte: Autora, 2018

4.2.Caracterização do sobrenadante

A Tabela 4 compara a caracterização do efluente antes e após o tratamento físico-químico e, suas respectivas remoções em %.

Tabela 4- Novas características do efluente após tratamento físico-químico.

Parâmetros	Bruto	Coagulado/Floculado	Remoção (%)
pH	4,6	2,7	-
Turbidez (NTU)	21.800	34	99
Condutividade (μS)	347	2.190	-
DQO ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	27.147	9.354	66
DBO ₅ ($\text{mg O}_2/\text{L}$)	2.650	1.930	27
Biodegradabilidade (DBO ₅ /DQO)	0,097	0,21	-
Carbono total (mg C/L)	9.178	4.077	56
Carbono inorgânico (mg C/L)	80	37	54
Carbono orgânico total (mg C/L)	9.098	4.040	56
Cor aparente (mg/L)	142.221	3.398	98
Cor real* (mg/L)	4.315	70	98
Ferro (mmol L^{-1})	< LD**	0,78	-
Inibição da bioluminescência (%)*	51 ^a	74 ^b	-
Ametrina (mg L^{-1})	403	114	72
Atrazina (mg L^{-1})	2.153	27	99
Imidaclopride (mg L^{-1})	2.936	519	82
Tebuthiuron (mg L^{-1})	3.355	2.049	39

*Após filtração em membrana de 0,45 μm **LD= 0,0018 mmol L^{-1} ^a Diluído 32x^b Diluído 8x**Fonte:** Autora, 2018

Analizando os parâmetros referentes ao efluente bruto e após processo físico-químico de coagulação-floculação-decantação, foi obtida uma remoção significativa da turbidez, DQO, DBO, COT e também cor aparente e real. Com relação às concentrações de pesticidas, a remoção mais expressiva foi a da ATZ, atingindo 98%. Apesar do processo físico-químico ajudar na remoção desses parâmetros, ele não foi eficiente para a degradação completa dos pesticidas, visto que o efluente não se enquadra na Consolidação nº5 para descarte em mananciais (BRASIL, 2017).

O valor de pH passou de 4,6 para 2,7 após tratamento físico-químico, isto ocorreu pois mesmo com o ajuste de pH para o valor de pH 4,0, houve no meio a hidrólise do íons de Fe^{3+} , liberando H^+ em solução, fazendo com que o pH abaixasse para 2,7 de forma natural.

Vale ressaltar que a razão DBO_5/DQO foi $< 0,4$, sendo assim não é biodegradável, e para a toxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri* a inibição continuou sendo alta de 74% (valor referente à uma diluição de 8 vezes), demonstrando que o efluente é altamente tóxico, reforçando que um processo biológico não seria viável nesta etapa do processo.

Neste sentido, é necessário um tratamento adicional ao efluente. Os POA são uma boa alternativa para a degradação do efluente após o tratamento físico-químico visando sua mineralização, assim como a redução da toxicidade, justificando assim, o acoplamento destes processos.

4.3. Experimentos foto-Fenton

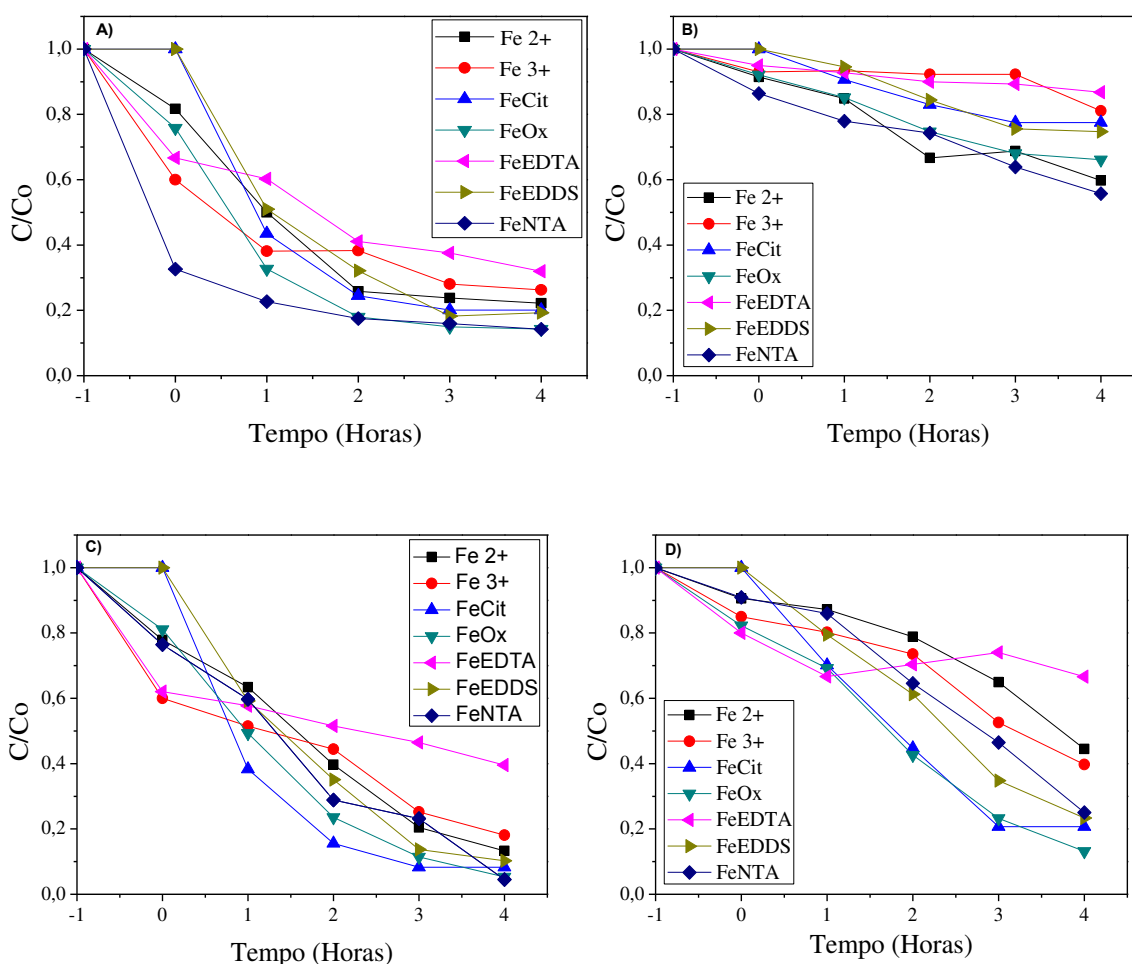
4.3.1. Avaliação de diferentes tipos de complexos de ferro no processo foto-Fenton

Após o tratamento físico-químico foi possível a remoção significativa de cor, turbidez, DQO, DBO e COT do efluente de pesticida, porém não sendo suficiente para se adequar aos padrões exigidos pelo CONAMA Resolução nº 430/2011. Desta forma, o sobrenadante o qual continha as concentrações de 114, 27, 519 e 2.049 mg L^{-1} dos pesticidas AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente, foi submetido ao processo de foto-Fenton.

Inicialmente foram feitos experimentos controle, avaliando a fotólise com radiação UV-A durante 4 horas e verificou-se que a concentração dos compostos se mantiveram constantes ao final deste intervalo de tempo. Posteriormente, verificou a influência de diferentes fontes de ferro (sulfato ferroso, nitrato férrico, FeCit e FeOx, FeEDTA, FeEDDs e FeNTA) no processo de degradação. Os experimentos de fotodegradação foram conduzidos conforme descrito no

item 3.6.2. Como pode ser observado na Figura 15, a degradação é influenciada pela fonte de ferro durante o processo foto-Fenton.

Figura 15- Degradação dos pesticidas pelo processo foto-Fenton utilizando diferentes fontes de ferro. a) Ametrina b) Atrazina c) Imidaclopride d) Tebuthiuron; condições iniciais: $[\text{ferro}] = 2 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$. Inicialmente foi adicionado $2000 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e posteriormente foram feitas reposições quando necessário para manter a concentração entre 500 a 2000 mg L^{-1} .



Fonte: Autora, 2018

Observa-se na Figura 15 os perfis de degradação de cada um dos pesticidas de acordo com diferentes fontes de ferro. Pode-se notar que, após 4 horas de tratamento foi obtido uma remoção de aproximadamente 86%, 34%, 95% e 87% para AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente utilizando FeOx. Dentre as fontes de ferro avaliados, os complexos de FeOx e

FeCit apresentaram resultados semelhantes ou até mesmo superior aos demais complexos. Os piores resultados de degradação foram obtidos utilizando o complexo de FeEDTA, isto ocorreu pois provavelmente em pH 2,7, este complexo apresenta menor rendimento quântico. Outro fator que torna seu uso desvantajoso é sua baixa biodegradabilidade e recalcitrância no ambiente aquático, contribuindo para a fenômeno da eutrofização pela presença de nitrogênio em sua estrutura (TANDY et al., 2004; CLARIZIA et al., 2017)

Vale salientar que o agente complexante NTA apresenta efeitos tóxicos, quando sua concentração é igual ou superior à concentração do íon metálico bivalente (ANDERSON; BISHOP; CAMPBELL, 1985; CLARIZIA et al., 2017). Para o complexo EDDS, na presença de Cu, Ni, Co e Hg o complexo se torna recalcitrante e não biodegradável (CLARIZIA et al., 2017).

É importante destacar que os ácidos orgânicos naturais com baixa massa molar, tais como os agentes complexantes oxalato e citrato, apresentam boa biodegradabilidade e são atóxicos para os organismos aquático (CLARIZIA et al., 2017). Além disso, esses dois ligantes são os mais utilizados pela comunidade científica, sendo constatada por Clarizia e colaboradores (2017) em diversos artigos científicos da área pesquisado: Oxalato (39%), Citrato (22%), EDDS (17%), EDTA (11%), NTA (7%) e entre outros (4%).

Geralmente o uso de complexos aumenta a eficiência do processo foto-Fenton, isso é explicado pela estabilização de ferro em comparação com sais ferrosos, e pelo maior rendimento quântico apresentado pelos complexos quando comparado aos sais de ferro (CLARIZIA et al. 2017). O rendimento quântico de uma reação é uma medida da eficiência fotônica de uma reação fotoquímica e é definido como o número de mols de um produto formado, ou reagente consumido, por número de mols de fótons absorvidos (COSTA, 2018)

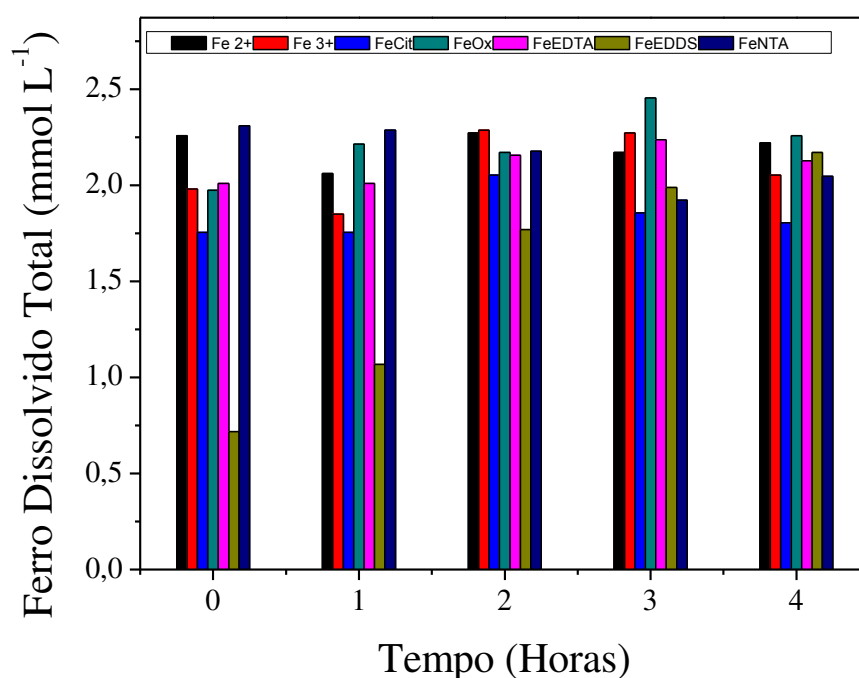
No processo foto-Fenton clássico a regeneração do Fe^{2+} , ocorre com um rendimento quântico relativamente baixo, em torno de 0,14 em 313 nm. Por outro lado, o uso de FeOx, o rendimento quântico aumenta consideravelmente atingindo 1,24 em 300 nm (NOGUEIRA et al., 2007). Outro aspecto importante a ser considerado é a especiação de ferro, a qual é diretamente dependente do complexo utilizado, do pH, e da razão molar ferro/ligante. Para FeCit a espécie mais fotoativa Fe:Citrato é majoritária em pH entre 2,0 e 3,0. No FeOx as espécies mais fotoativas são FeOx^+ e $\text{Fe}(\text{Ox})_2^-$ estão disponíveis entre pH 2,0 e 4,0 (CLARIZIA et al. 2017) justificando os melhores resultados obtidos para FeOx e FeCit.

Outra contribuição apresentada pelos complexos de ferro principalmente quando se utiliza radiação solar é com relação à eficiência da absorção da luz, pois eles estendem a absorção para a região do visível, que corresponde a maior parte do espectro solar. O FeOx por

exemplo, absorve até 450 nm, utilizando mais eficientemente a radiação UV-Vis, que compreende a maior parte do espectro solar (~ 18% da luz incidente) (TROVÓ, 2005).

Pode ser observado na Figura 16 que os valores de concentração de ferro dissolvido se mantiveram constantes, isto deve-se ao valor de pH (2,7) do meio, permitindo que o ferro se mantenha solúvel, não havendo a precipitação e consequentemente isto permite que os íons ferrosos estejam disponíveis para a continuidade da reação.

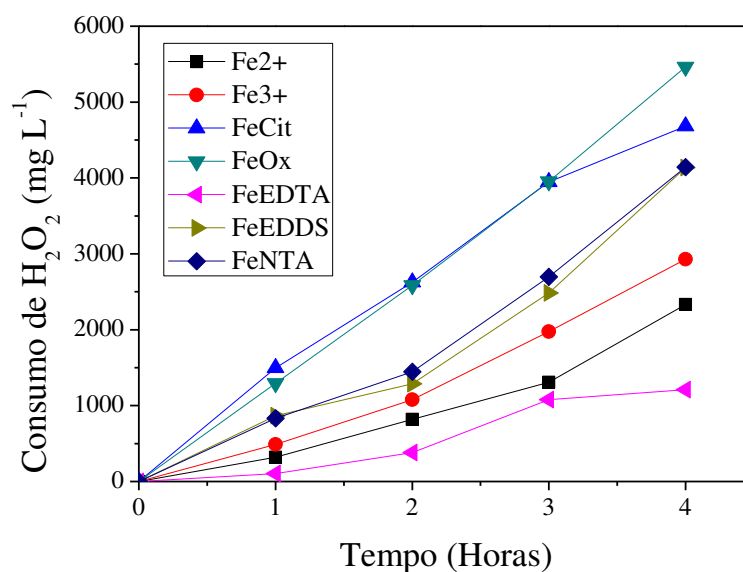
Figura 16- Perfil da concentração de ferro dissolvido total durante a degradação dos pesticidas pelo processo foto-Fenton com diferentes complexos de ferro.



Fonte: Autora, 2018

Observa-se na Figura 17 que o complexo FeOx obteve maiores consumos de H_2O_2 , seguido do FeCit. Isto significa que houve uma maior geração de radicais hidroxila para a degradação dos compostos, consequentemente proporcionando uma maior eficiência do processo.

Figura 17- Consumo de H_2O_2 durante a degradação dos pesticidas pelo processo foto-Fenton.



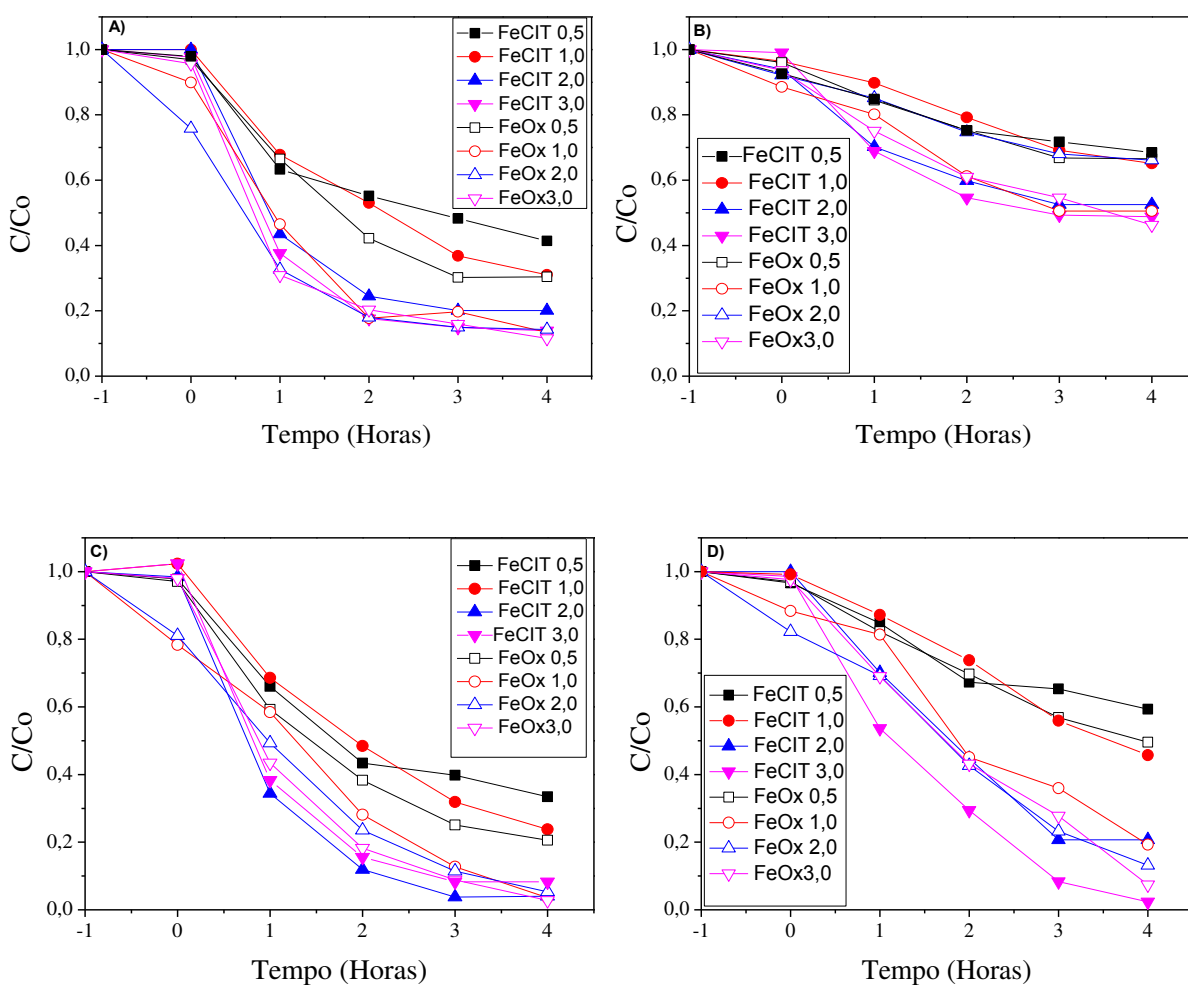
Fonte: Autora, 2018

4.3.2. Avaliação concentração de ferro

A concentração inicial de íons ferrosos influencia a eficiência do processo foto-Fenton em vários aspectos. Primeiramente, em baixas concentrações a reação de decomposição do H_2O_2 catalisada pelo íon Fe^{2+} oferece menor contribuição para a formação dos radicais hidroxila. Em excesso, há aumento na formação de precipitado de ferro, o que compromete negativamente a eficiência do processo, devido à turbidez provocada pela presença desse precipitado, inibindo a penetração da radiação UV na solução. Além disso, pode competir com a matéria orgânica por radicais hidroxila. Por essa razão torna-se necessária a determinação de sua concentração ótima (RIVAS et al., 2001; ZAPATA et al., 2009).

O processo foto-Fenton foi avaliado utilizando diferentes concentrações dos complexos FeOx e FeCit (0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mmol L^{-1}) na presença de 2000 mg L^{-1} de H_2O_2 (Figura 18).

Figura 18- Degradação dos pesticidas pelo processo foto-Fenton utilizando diferentes concentrações de ferro Fe:Ox e Fe:Cit a) Ametrina b) Atrazina c) Imidaclopride d) Tebuthiuron, condições iniciais: [ferro] = 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 2000 mg L⁻¹. Inicialmente foi adicionado 2000 mg L⁻¹ H₂O₂ e posteriormente foram feitas reposições quando necessário para manter a concentração entre 500 a 2000 mg L⁻¹.

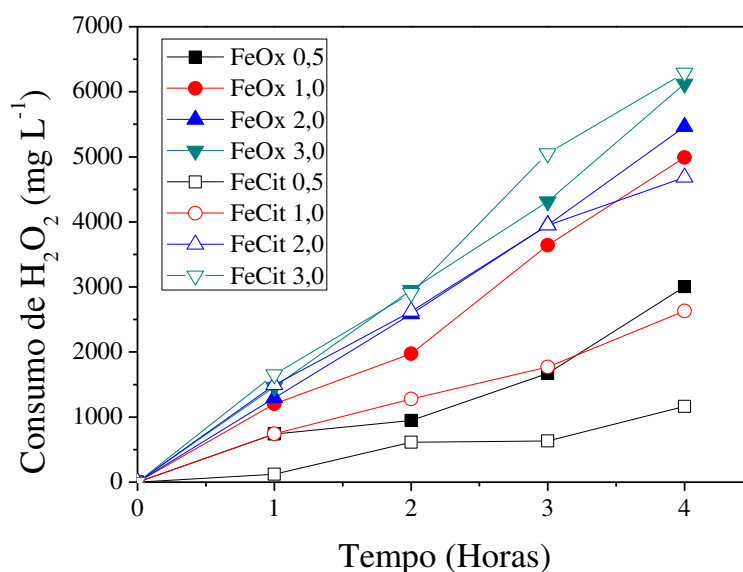


Fonte: Autora, 2018

Pode ser observado que na Figura 18 que o aumento da concentração de ferro foi favorável para maior eficiência de degradação. Os melhores resultados foram utilizando os complexos de ferro FeOx e FeCit nas concentrações entre 2,0 e 3,0 mmol L⁻¹. Assim um aumento da concentração de ferro de 0,5 para 3,0 mmol L⁻¹ do FeCit, por exemplo, melhorou a degradação desses compostos, de 59% para 87%, 32% para 52%, 67% para 92% e 41% para 98%, para AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente.

Estes resultados estão em concordância com o consumo de H_2O_2 (Figura 19), no qual ambos os complexos obtiveram um consumo de 6000 mg L^{-1} de H_2O_2 para a concentração de $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 19- Consumo de H_2O_2 durante a degradação dos pesticidas pelo processo foto-Fenton com os complexos de Fe:Ox e Fe:Cit, nas concentrações de $[\text{Ferro}] = 0,5; 1,0; 2,0$ e $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

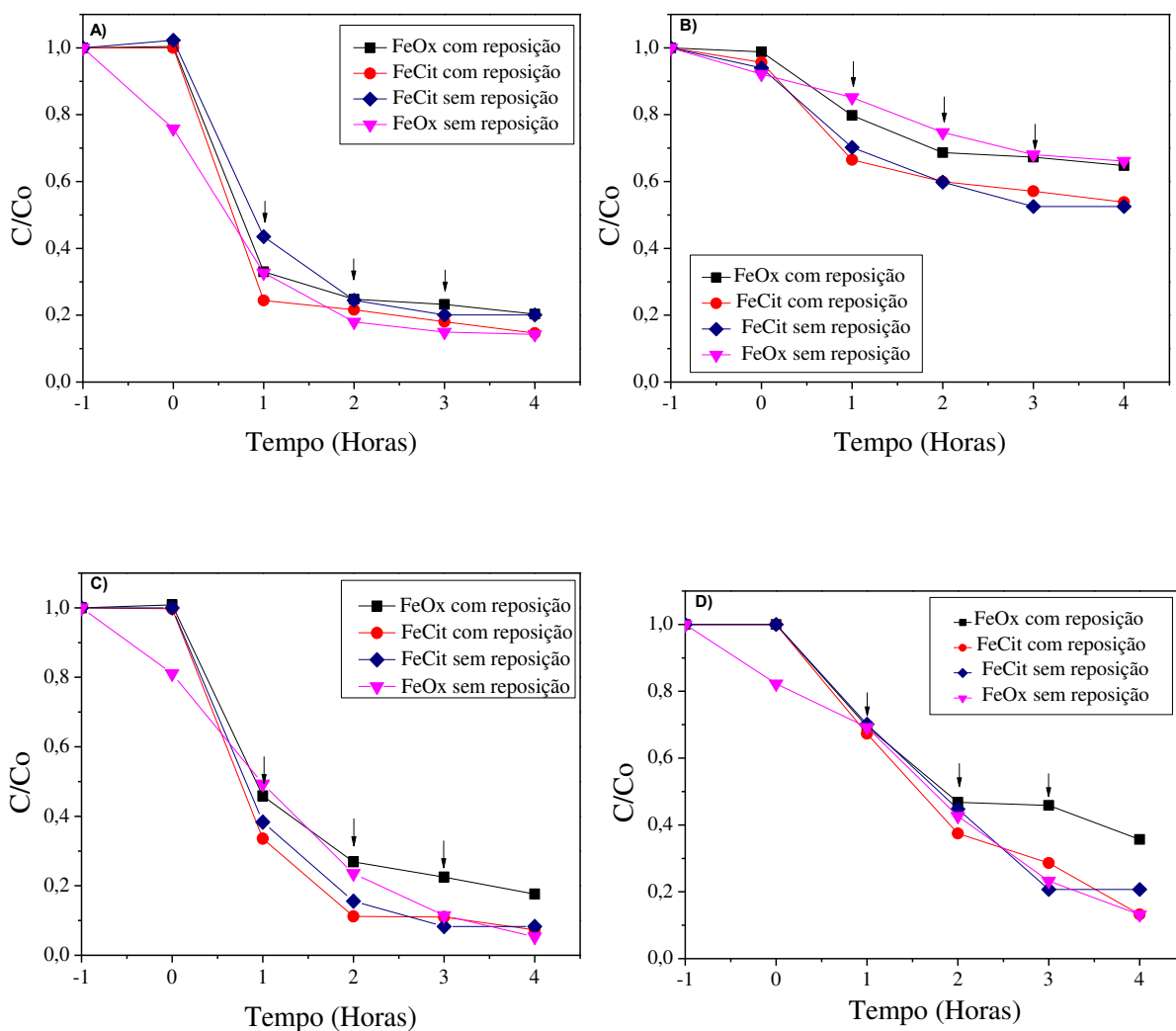


Fonte: Autora, 2018

4.3.3. Avaliação da reposição do ligante

Alguns estudos demonstram que a reposição do ligante ou a utilização de maiores razões molares de ferro/ligante, aumenta a eficiência do processo (SOARES, 2015; GOMES JUNIOR, 2018). Portanto neste trabalho foi avaliado a influência da reposição do ligante em um período de 1 hora, 2 horas e 3 horas de degradação, com os complexos FeOx e FeCit, em concentração de 2 mmol L^{-1} . Na Figura 20 está representado o perfil de degradação com reposição e sem reposição para melhores comparações entre ambos.

Figura 20- Degradação dos pesticidas pelo processo foto-Fenton com reposição dos ligantes para os complexos de ferro, FeOx e FeCit com reposição em 1 hora, 2 horas e 3 horas, nas concentrações de ferro = 2 mmol L^{-1} e $\text{H}_2\text{O}_2 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$. As setas indicam os tempos de reposição do respectivo ligante. a) Ametrina b) Atrazina c) Imidaclopride d) Tebuthiuron.



Fonte: Autora, 2018

Na Figura 20 estão representados os resultados de degradação para os complexos de FeCit e FeOx, e pode ser observado que com a reposição do ligante não houve melhora significativa nos resultados. Este fato deve-se ao valor de pH do efluente (2,7), pois como o ferro se mantém dissolvido, mantendo a reação contínua.

Deste modo, é preferível a execução dos processos de foto-Fenton sem que haja reposição do ligante, uma vez que a adição dos complexos aumenta a carga orgânica solúvel representada pelo carbono orgânico dissolvido, além de encarecer o processo pelo gasto adicional de reagente (PAIVA, 2018).

Portanto, pode ser observado que o acoplamento dos processos físico-químico e foto-Fenton, apresentam uma redução significativa das concentrações dos compostos-alvo, reduzindo de 403, 2.153, 2.936 e 3.355 mg L^{-1} para 16, 17, 26, 266 mg L^{-1} para AMT, ATZ, IMD, TBH, respectivamente, utilizando o complexo FeOx na concentração de 2 mmol L^{-1} .

Tendo em vista o perfil de degradação dos compostos, supõe-se que se houver a extensão de tempo do experimento, haverá a completa degradação dos pesticidas ou até mesmo atingir os valores de biodegradabilidade, tornando os pesticidas menos tóxicos e assim sendo possível o acoplamento de um tratamento biológico.

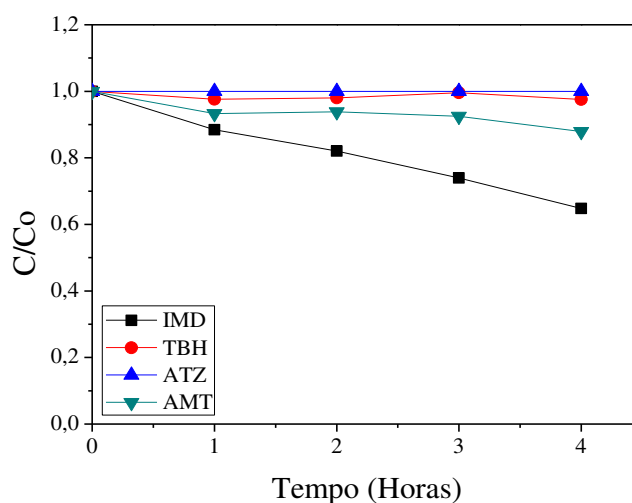
Deste modo, observado que o processo foto-Fenton não foi suficiente para a completa degradação dos pesticidas durante o tempo de tratamento avaliado, foi avaliado outro processo oxidativo avançado, a fotocatalise heterogênea.

4.4. Fotocatálise heterogênea

Inicialmente foram feitos experimentos controle de fotólise para verificar a contribuições durante a degradação dos pesticidas por fotocatalise heterogênea. O experimento foi feito colocando o efluente contendo a mistura de pesticida após o tratamento físico-químico (pH 2,7) sob irradiação com lâmpadas de UV-C, durante 4 horas. O sobrenadante o qual continha as concentrações de 114, 27, 519 e 2.049 mg L⁻¹ dos pesticidas AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente, foi submetido ao processo de fotocatalise.

Na Figura 21 está representado os resultados para cada um dos pesticidas, observa-se que a ATZ e TBH não foram fotodegradados, enquanto que a AMT e IMD, obtiveram uma redução de 13% e 36%, respectivamente.

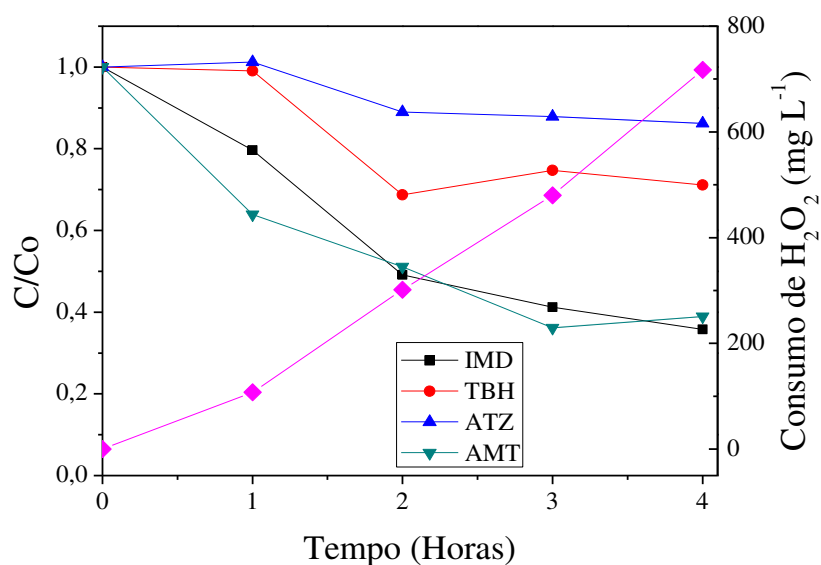
Figura 21- Avaliação da fotólise na presença de radiação UV-C.



Fonte: Autora, 2018

Além disso, foi avaliado a fotólise do H_2O_2 . Pode ser observado na Figura 22 que a fotólise na presença de radiação UV-C e H_2O_2 aumenta consideravelmente a remoção dos pesticidas, ocorrendo uma degradação de 61%, 14%, 65% e 29% da AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente durante um período de 4 horas, em pH 2,7. Também verificou-se que após 4 horas houve um consumo de H_2O_2 aproximadamente de 700 mg L^{-1} (Figura 22).

Figura 22- Avaliação da fotólise na presença de radiação UV-C e H_2O_2 na degradação dos pesticidas.



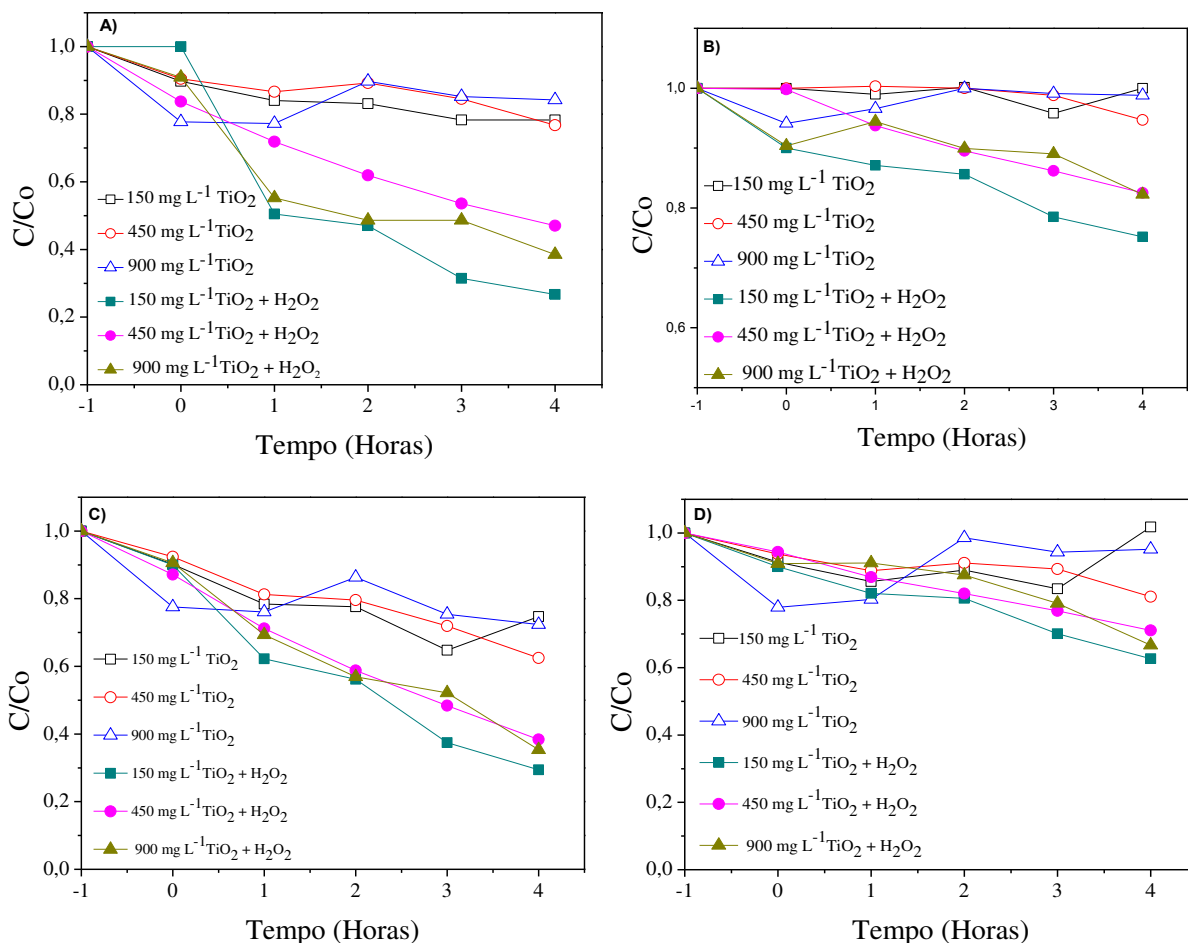
Fonte: Autora, 2018

Como verificado acima, a fotólise na presença de H_2O_2 não levou a completa degradação dos pesticidas, principalmente ATZ e TBH houve remoção inferior a 30%. Desta forma, na etapa seguinte foi avaliada a fotocatalise heterogênea.

4.4.1. Efeitos concentração do TiO_2 e da presença H_2O_2 na fotocatalise heterogênea

Nesta etapa, foi verificado a influência das variáveis (presença de H_2O_2 e concentração de TiO_2) na degradação do efluente de pesticidas após tratamento físico-químico nas concentrações de 114, 27, 519 e 2.049 mg L^{-1} da AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente. Foram avaliadas as concentrações de TiO_2 igual a 150, 450 e 900 mg L^{-1} , sob irradiação UV-C durante 4 horas (Figura 23).

Figura 23- Degradação dos pesticidas pelo processo fotocatalise utilizando diferentes concentrações de TiO_2 . a) Ametrina b) Atrazina c) Imidaclopride d) Tebuthiuron; condições iniciais: $[\text{TiO}_2] = 150; 450; 900 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2000 \text{ mg L}^{-1}$; pH 2,7.



Fonte: Autora, 2018

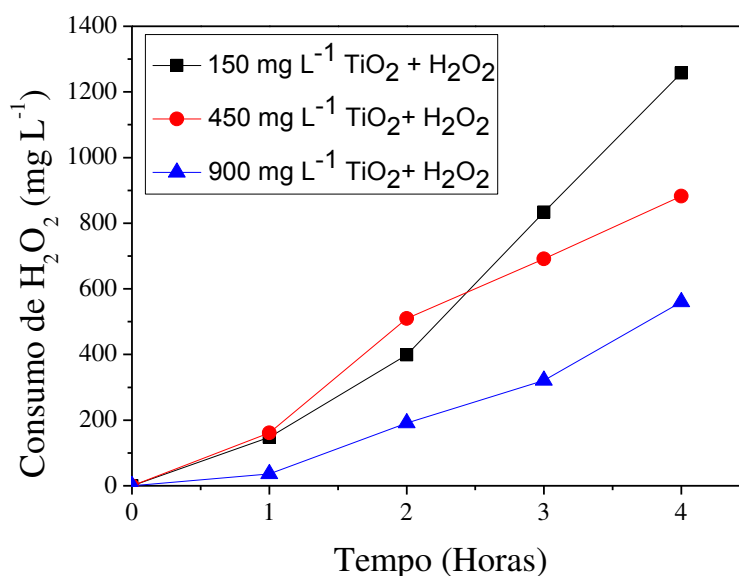
De acordo com a Figura 23, pode-se avaliar as melhores condições de degradação para cada pesticida, assim como a influência no processo na presença de H_2O_2 . Observa-se que para os experimentos em que continha no meio reacional o H_2O_2 , os resultados se mostraram melhores, a presença do mesmo possui dupla vantagem ao ser adicionado ao sistema, pois atua como receptor de elétrons, e é também eficiente pela geração de radicais hidroxila adicionais (MELO, S. A. S, 2009).

Em todos os pesticidas avaliados a melhor condição foi de 150 mg L^{-1} de TiO_2 na presença de 2000 mg L^{-1} de H_2O_2 , atingindo 73%, 25%, 71%, 37% de degradação para a AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente.

Neste caso, para concentrações de TiO_2 maiores que 150 mg L^{-1} em suspensão, tem-se a inibição da penetração de luz, atuando como filtro ou ocasionando espalhamento de luz, o que consequentemente compromete o acesso da radiação incidente, causando uma diminuição do número de sítios ativos no catalisador (THAKUR; CHAUDHARY; SINGH, 2010). Por este motivo, observa-se que para as concentrações de 450 e 900 mg L^{-1} de TiO_2 houveram resultados menos eficientes de degradação.

Na Figura 24 está representado o consumo de H_2O_2 , o qual está em concordância com os perfis de degradação dos pesticidas, uma vez que a concentração de 150 mg L^{-1} de TiO_2 obteve maiores valores de consumo de H_2O_2 , atingindo aproximadamente 1300 mg L^{-1} . Isto é explicado pois maiores consumo de H_2O_2 significa maiores conversões em radicais hidroxila, e consequentemente maior eficiência no processo de degradação.

Figura 24- Consumo de H_2O_2 durante a degradação dos pesticidas pelo processo fotocatalise.



Fonte: Autora, 2018

Portanto, pode-se concluir que a fotocálise heterogênea também se mostrou eficiente no processo de degradação dos pesticidas, sendo um processo oxidativo avançado que pode ser acoplado aos processos físico-químicos. Nesta combinação de processos, houve uma remoção das concentrações dos compostos-alvo de 403, 2.153, 2.936 e 3.355 mg L^{-1} para 30, 20, 150 e 1.290 mg L^{-1} , para AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente, na melhor condição. Tendo em vista que estes valores de degradação foram obtidos durante um período de 4 horas, supõe-se que com a extensão do tempo de processo, estes pesticidas atinjam a completa mineralização. Assim, possibilitando também o acoplamento de um tratamento biológico, à fim de tornar o

efluente menos tóxico e dentro das normas exigidas, para finalmente poder ser descartado nos mananciais.

4.5. Considerações finais

Após a realização dos experimentos de foto-Fenton e fotocatalise heterogênea foi possível a avaliação da degradação dos pesticidas com relação à redução das concentrações dos compostos-alvo utilizando cada processo de oxidação avançada (Tabela 5).

Tabela 5- Concentração residual dos pesticidas após o tratamento físico-químico, foto-Fenton, fotólise do H_2O_2 e fotocatalise, nas condições otimizadas.

Pesticidas	Bruto (mg L^{-1})	Coagulado/Floculado (mg L^{-1})	Foto-Fenton ($\text{FeOx } 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$) (mg L^{-1})	Fotólise do H_2O_2 (UV-C + H_2O_2) (mg L^{-1})	Fotocatalise (150 mg L^{-1} TiO_2) (mg L^{-1})
AMT	403	114	16	44	30
ATZ	2.153	27	17	23	20
IMD	2.936	519	26	182	150
TBH	3.355	2.049	266	1.455	1.290

Tendo em vista os resultados obtidos, percebe-se que apesar do processo físico-químico reduzir consideravelmente as concentrações dos compostos-alvo, apenas a utilização do mesmo não é suficiente para a sua mineralização completa. Portanto, foi feito o estudo de diferentes POAs, sendo eles comparados entre si e verificado qual obtinha os melhores resultados de degradação dos pesticidas.

A Tabela 5 demonstra que para o efluente avaliado, o processo foto-Fenton utilizando o complexo de ferro, FeOx , na concentração de $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, se mostrou mais eficiente para a degradação dos pesticidas-alvo. Este POA se torna ainda mais vantajoso visto que ele não necessita de um tratamento adicional ao término do tratamento, como, a filtração (sendo esta etapa necessária quando se utilizada a fotocatalise, uma vez que é necessário a retirada do TiO_2 do efluente).

Comparando os resultados da fotólise de H_2O_2 e da fotocatalise, observa-se que esta última não contribui de forma significativa para o aumento da degradação dos pesticidas. Portanto, pode-se afirmar que majoritariamente a mineralização do efluente ocorre pela fotólise do H_2O_2 por meio da radiação UV-C.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível o estudo da relevância do acoplamento dos processos físico-químicos, oxidativos avançados de foto-Fenton e/ou fotocatalise para o tratamento de um efluente bruto com uma mistura de pesticida. Devido à alta complexidade e toxicidade do efluente-alvo um pré-tratamento constituído de coagulação-floculação-decantação foi de extrema importância para a remoção de cor, turbidez e sólidos em suspensão.

Para a maior eficiência do tratamento foi realizado um estudo dos coagulantes que melhor se adaptavam ao tipo de efluente e pH do meio, sendo o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, o que obteve melhores resultados em comparação com o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Posteriormente, outras condições foram avaliadas, como a melhor concentração do coagulante que seria adequada para o tratamento, sendo determinado o 8 mmol L^{-1} do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em pH ajustado para 4,0.

Entretanto, esse processo foi ineficiente para remover a fração orgânica solúvel e toxicidade, sendo necessário acoplar os processos foto-Fenton e/ou fotocatalise heterogênea para a degradação da matéria orgânica do efluente. A avaliação dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton (tipos de fontes de ferro, concentrações de complexos e reposição de ligante) foi de grande importância para alcançar uma elevada eficiência na mineralização do efluente, após o pré-tratamento desta matriz com Fe^{3+} . As condições ideais foram obtidas utilizando a concentração de 2 mmol L^{-1} do complexo de ferro FeOx , sem reposição do ligante com 2000 mg L^{-1} de H_2O_2 . Aplicando a melhor condição para um tratamento de 4 horas de degradação, houve uma remoção de 86%, 34%, 95% e 87% para AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente.

Para fins comparativos foram feitos experimentos de fotocatalise no mesmo sobrenadante após o tratamento físico-químico, obtendo os melhores resultados para todos os pesticidas avaliados com 150 mg L^{-1} de TiO_2 , com 2000 mg L^{-1} de H_2O_2 , atingindo 73%, 25%, 71%, 37% de degradação para a AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente.

Portanto, este estudo mostra a importância do acoplamento dos tratamentos convencionais com os oxidativos avançados, visto que a aplicação isolada dos processos de coagulação-floculação-decantação, não é suficiente para remoção completa da matéria orgânica presente, sendo assim necessário o processo foto-Fenton e/ou fotocatalise heterogênea. Sendo que comparativamente, nestas condições de trabalho o processo foto-Fenton na matriz analisada se apresentou com melhores resultados de degradação. Para estudos futuros, a avaliação dos parâmetros de toxicidade e biodegradabilidade são necessários, com o objetivo da viabilização de um tratamento biológico acoplado.

6. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Josimar; LINS, Gustavo Aveiro. **A determinação da toxicidade aguda de efluentes com bactérias marinhas - vibrio fischeri.** Disponível em: <file:///d:/arquivos%20do%20usuario/downloads/determinacao%20da%20toxicidade.pdf>. Acesso em: 30 jan. 2018.

ALVES, Suellen A.; LANZA, Tanare C. R. Ferreira E Marcos R. V. **OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HERBICIDA TEBUTHIURON UTILIZANDO ELETRODO DO TIPO DSA.** *Química Nova*, São Carlos, v. 35, n. 10, p. 1981-1984, jul./ago. 2012.

ANA - Agência Nacional de Águas. Disponível em: www.ana.gov.br. Acesso em: 10 abr. 2018.

ANDERSON, R. L.; BISHOP, W. E.; CAMPBELL, R. L. A review of the environmental and mammalian toxicology of nitrilotriacetic acid. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 15, n. 1, p. 1-102, 1985.

ANVISA 2016. **Regularização de produtos- agrotóxicos.** Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>>. Acesso em: 30 jan. 2017.

ANVISA/MS – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Portaria nº 03 de 1992 Anexo III.** Disponível em: http://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/JOAQUIMGONCALVESMACHADONETO/port_%200392_anvisa_class_toxicol.pdf. Acesso em 01/02/2016.

APHA. Standard methods for examination of water and wastewater (ALPHA, AWWA), 20th ed.; **WPCF**: New York, 2000.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.

BAIRD, N. C. Free Radical Reactions in Aqueous Solutions: Examples from Advanced Oxidation Processes for Wastewater and from the Chemistry in Airborne Water Droplets. *Journal of Chemical Education*, 74, 1997, 817-819.

BLOG MAX LABOR 2011. **Turbidímetro.** Disponível em: <<http://www.maxlabor.com.br/blog/turbidimetro>>. Acesso em: 26 jan. 2018.

BRASIL AGROECOLÓGICO. **Da revolução verde à agroecologia: plano brasil agroecológico.** Disponível em: <www.mda.gov.br/portalmda/sites/default/files/user_arquivos_195/brasil%20agroecol%c3%b3gico%2027-11-13%20artigo%20bianchini%20e%20jean%20pierre.pdf>. Acesso em: 04 fev. 2017.

BRASIL. CONSOLIDAÇÃO Nº5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017. Ministério de Estado da Saúde. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html> Acesso em: 09.Out.2018.

BRASIL. LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989. Lei dos Agrotóxicos. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/legislacao/arquivos-de-legislacao/lei-7802-1989-lei-dos-agrotoxicos/view>> Acesso em: 08/10/2018.

CARDOSO, MARCIO. Dissertação de Mestrado. Efeito do Tipo de Coagulante na Produção de Lodo de Estação de Tratamento de água. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CAVALCANTI, A. S.; IZARIO FILHO, H. J.; COSTA, M. P. D.; PANCOTTO, J. V. S; SILVA, M. B. Estudo da aplicação de foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) solar no pré-tratamento do chorume. **Augm Domus**, v. 5, p. 141-153, 2013.

CHEN, X.; CHEN, C.; YUE, P. I. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, v. 19, n. 1-2, p. 65-76, 2000.

CLARIZIA, L. et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Elsevier B.V.**, Napoli, Italy, fev./mar. 2017.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v.31, n.7, p. 1820-1830, 2008.

COSTA, N. M.; DAMACENO, G.; MARSON, E. ; RICHTER, E. M. ; MACHADO, A. E. H. ; TROVÓ, A. G. . Enhanced treatment of a biodiesel effluent using ferrioxalate in a photo-Fenton process based on the use of solar radiation. **FUEL**, v. 221, p. 110-115, 2018.

COTILLAS, S. et al. Removal of 2,4-D herbicide in soils using a combined process based on washing and adsorption electrochemically assisted. **Elsevier**, v. 194, p. 19-25, nov. 2017.

DANTAS, Luiz Di Bernardo E Ângela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Belo horizonte, v. 11, n. 2, abr./jun. 2005.

DEZOTTI, M.. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. 1. ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2008. v. 1. 360p .

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed. v. 1. São Carlos: RiMa. 2005.

DOMBEK, T., DAVIS, D., STINE, J., KLARUP, D., 2004, Degradation of terbutylazine (2-chloro-4-ethylamino-6-terbutylamino-1,3,5-triazine), deisopropyl atrazine (2-amino-4-chloro-6-ethylamino-1,3,5-triazine), and chlorinated dimethoxy triazine (2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine) by zero valent iron and electrochemical reduction, *Environmental Pollution*, v. 129, pp. 267–275.

FAO; CMA. **2050: A escassez de água em várias partes do mundo ameaça a segurança alimentar e os meios de subsistência.** 2015. Disponível em: <<http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/pt/c/293047/>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

GÁLVEZ, J. B. **Utilización de la radiación solar ultravioleta em procesos fotocatalíticos de degradación de contaminantes persistentes em água.** Memoria (Resumen Docente e Investigadora para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados y la Suficiencia Investigadora) – Departamento de Física Aplicada, Universidad de Almería, Almería, p.135, 2001.

GARREL, L.; BONETTI, M.; TONUCCI, L.; ALESSANDRO, N.; BRESSAN, M. Photosensitized degradation of cyclohexanol by Fe(III) species in alkaline aqueous media. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, p. 193–199, 2006.

GARZA-CAMPOS, B. R.; GUZMÁN-MAR, J. L.; REYES, L. H.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; RUIZ-RUIZ, E. J. Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. **Chemosphere**, n. 97, p. 26-33, 2014.

GEERDINK, R. B.; HURK, R. S. V. D.; EPEMA, O. J. Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges. **Analytica Chimica Acta**, v. 961, p. 1-11, 2017.

GOMES JÚNIOR, O. et al. Correlation between pH and molar iron/ligand ratio during ciprofloxacin degradation by photo-Fenton process: Identification of the main transformation products. **Journal of Environmental Management**, [S.L], n. 213, p. 20-26, fev. 2018.

GONÇALVES, B. R.; BORGES NETO, W.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Biodiesel wastewater treatment by coagulation-flocculation: evaluation and optimization of operational parameters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 800-807, 2017 a.

GREGORY, John; DUAN, Jinming. Hydrolyzing metal salts as coagulants. **Pure and applied chemistry**, Australia, v. 73, n. 12, p. 2017–2026, jan. 2001.

GRÖTZNER, M. et al. Pulp and Paper Mill Effluent Treated by Combining Coagulation-Flocculation-Sedimentation and Fenton Processes. **Water, Air, & Soil Pollution**, Curitiba, v. 229, n. 364, nov. 2018.

GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A. Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. Edição especial Maio 2001.

HERRMANN, J. M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 99, n. 3, p. 461-468, 2010.

HU, H. Y.; LIU, H.; ZHANG, Q.; ZHANG, P. A.; LI, A. J.; YAO, H.; NARUSE, I. Sintering characteristics of CaO-rich municipal solid waste incineration fly ash through the addition of Si/Al-rich ash residues. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 18, n. 2, p. 340-347, 2016.

IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos - boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. boletins 2009 - 2014, Brasília, DF: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, Diretoria de Qualidade Ambiental.** Disponível em: << <http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorio-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>>. Acesso em: 31 jan. 2017.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Sistema IBGE de Recuperação Automática. Produção Agrícola Municipal. [online]. Brasília, Distrito Federal; 2017. [acessado Nov. 2018]. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/home/ipp/brasil>

INSTITUTO TRATA BRASIL (2018). Ranking do Saneamento 2018. Disponível em: <http://www.tratabrasil.org.br/estudos/estudos-itb/itb/ranking-do-saneamento-2018>. Acesso em: 08/10/2018.

ISO 11348-3/2007, **Water quality – Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test). Part 3: method using freeze-dried bacteria.** Disponível em: <http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=40518>. Acesso em: 04/03/2017.

JAVARONI, Rita De Cássia A.; REZENDE, Maria Diva Landgraf E Maria Olímpia O.. COMPORTAMENTO DOS HERBICIDAS ATRAZINA E ALACLOR APLICADOS EM SOLO PREPARADO PARA O CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Química Nova**, São Carlos, v. 22, p. 58-64, 1998.

JOUANNEAU, S. et al. Thouand, Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): a review, **Water Research**, v. 49, p. 62-82, 2014.

KIM, K.-H.; KABIR, E.; JAHAN, S.A. Exposure to pesticides and the associated human health effects. **Science of the Total Environment**, v. 575, p. 525-535, 2017.

KJITVICHYANUKUL, P.; SUNTRONVIPART, P. Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 2, p. 384-391, 2006.

KWAN, C. Y.; CHU, W. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid in Various Iron-mediated Oxidation System. **Water Research**, v. 37, p. 4405-4412, 2003.

MACHADO, A. E. H.; DE MELO OLIVEIRA, D. F.; BORGES, K. A.; DOS SANTOS, L. M.; FRANÇA, M. D.; DOS SANTOS BATISTA, P.; PAIVA, V. A. B. **Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion.** cap. 19, "Solar Radiation". Rijeka: InTech, p. 339-378, 2012.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MARTIN, M.M. BALLESTEROS, et al. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. **Water research**, v. 43, p. 653-660, nov. 2008.

MAUFFRET, A.; BARAN, N.; JOULIAN, C. Effect of pesticides and metabolites on groundwater bacterial community. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 879–887, 2017.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, I. R. B.; PUPO, R. F. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, Araraguara, SP, v. 32, n. 1, p. 188-197, jul./dez. 2009.

MENDONÇA, V. S. **Aplicabilidade de testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*, no monitoramento da qualidade das águas de bacias hidrográficas: o caso do rio ipojuca em Pernambuco**. 2005. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Gestão e Políticas Ambientais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

M. F. C. et al. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. **Eclética Química**, São Paulo, v. 28, p. 41-47, 2003.

MOLINA, R. et al. Treatment of an agrochemical wastewater by combined coagulation and Fenton oxidation. **Chemical Technology and biotechnology**, Madrid, v. 86, p. 1189 – 1196, abr. 2014.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, 21, 1998, 69-72.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n° 1, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundaments and environmental application of Fenton and photo-Fenton processes. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NORMAS BRASIL. **Portaria de consolidação nº 5 de 28/09/2017**. Disponível em: <http://www.normasbrasil.com.br/norma/portaria-de-consolidacao-5-2017_356387.html>. Acesso em: 15 jul. 2018.

ORTEGA-GÓMEZ, E.; MARTÍN, M. M. B.; GARCÍA, B. E.; PÉREZ, J. A. S.; IBÁÑEZ, P. F. Solar photo-Fenton for water disinfection: An investigation of the competitive role of model organic matter for oxidative species. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148–149, p. 484-489, 2014.

PAIVA, V.A.B.; **Degradação de uma mistura dos fármacos genfibrozila, hidroclorotiazida e naproxeno pelo processo foto-Fenton**. Tese (Doutorado em Química. Universidade Federal de Uberlândia, 2018).

PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Surface Modification of TiO₂ Photocatalyst for Environmental Applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 15, 2013, 1– 20.

PARRA S., et al. Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. **Elsevier**, v. 27, p. 153-168, ago. 2000.

PARUSSULO, A. L. A. Conceitos Supramoleculares e Morfologia Interfacial em Células Solares de TiO₂. São Paulo, 2013.166 f. Tese (Doutorado) – USP, 2013.

PENHA, G. João. **Determinação dos limites de detecção e de quantificação para análise de elementos-traço em amostras ambientais por espectrofotometria de absorção atômica**.2017.Dissertação (Mestrado em Tecnologias e Inovações Ambientais)- Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais.

PERES, F. É veneno ou remédio? Os desafios da comunicação rural sobre agrotóxicos. 1999. Dissertação (Mestrado) – Escola Nacional de Saúde Pública, Fiocruz, Rio de Janeiro, 1999.

PIGNATI, W. A. et al. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência e Saúde Coletiva**, Mato Grosso, v. 22, p. 3281-3293, 2017.

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous Water Phase Catalysis as an Environmental Application: A Review. *Chemosphere*, 48, 2002, 1047-1060.

POYATOS J. M.; MUÑO M. M.; ALMECJA M. C.; TORRES J. C.; HONTORIA E.; OSORIO F. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1-4, p. 187–204, 2010.

RAUT-JADHAVA, S. et al. Treatment of the pesticide industry effluent using hydrodynamic cavitation and its combination with process intensifying additives (H₂O₂ and ozone). **Chemical Engineering Journal**, India, v. 295, p. 326–335, mar. 2016.

RIVAS, F. J.; BELTRÁ N, F. J.; FRADES, J.; BUXEDA, P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 387-396, 2001.

SHANG-DI, M.; CHING, W. Y. Electronic and Optical Properties of Three Phases of Titanium Dioxide: Rutile, Anatase, and Brookite. *Physical Review B*, 51, 19, 1995, 13023-13032

SILVA, J. O. et al. Treatment of Sanitary Landfill Leachate by Photo-Fenton Process: Effect of the Matrix Composition. **JBCS**, Uberlândia, v. 27, n. 12, p. 2264-2272, jan. 2016.

SILVA, V. M. et al. Strategy for Treating a Landfill Leachate by Integration of Physico-Chemical and Photo-Fenton Processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 28, n. 9, p. 1682-1690, set. 2017.

SOARES, P. A. et al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal Of Environmental Management**, v. 152, p.120-131, 2015.

SPINKS J.W.T.; WOODS R. J. An Introduction to Radiation Chemistry. Nova York: John Wiley & Sons, p. 592, 1990.

STRATMANN, A.; WERMUTH, T. B.; MACHADO, Ê. L.; KIST, L. T. Detoxificação e desinfecção de efluentes hospitalares através de processos oxidativos avançados: desenvolvimento de catalisadores e reatores. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 3, p. 17-29, 2013.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 1th ed., Wiley: New York, 1981.

TANDY, S.; BOSSART, K.; MUELLER, R.; RITSCHER, J.; HAUSER, L.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 3, p. 937-944, 2004.

THAKUR, R. S.; CHAUDHARY, R.; SINGH, C. Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: A review. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 2, n. 4, p. 042701, 2010.

TROVÓ A. G.; SILVA M. R. A.; NOGUEIRA R. F. P. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 384-392, 2005.

UNESCO. **Água e emprego: fatos e números**. 2016. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2016. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002440/244041por.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

UNESCO. **Águas residuais: o recurso inexplorado**. 2017. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2017- Resumo Executivo. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552por.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Síntese e Caracterização Textural do Catalisador CeO₂/TiO₂ Obtido Via Sol-Gel: 107 Fotocatálise do Composto Modelo Hidrogenoftalato de Potássio. *Eclética Química*, 30, 4, 2005, 7-13.

VILLA, R. D.; DA SILVA, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, v. 30 n.º. 8, p. 1799-1803, 2007.

VON SPERLING, M. (2005) Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Vol 1. 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais. 452 p.

WASTE AND ENERGY SOLUTIONS. **Waste waters**. Disponível em: <<http://weschile.com/technology/waste-waters/>>. Acesso em: 30 jan. 2018.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, WHO. Public health impact of pesticides used in agriculture. Genebra: World Health Organization, 1990.

ZAPATA, A.; VELEGRAKI, T.; PÉREZ, J. A..S.; MANTZAVINOS, D.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, p. 448–454, 2009.