



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS – EQA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TECNOLÓGICA E AMBIENTAL – PPGQTA**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA DEGRADAÇÃO
DE AGROTÓXICOS EM MEIO AQUOSO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Bruno de Souza Guimarães

Rio Grande - RS, Brasil

2012

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS PARA DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS
EM MEIO AQUOSO**

por

Bruno de Souza Guimarães

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Linha de Pesquisa Química Analítica Ambiental e Química de Processos Oxidativos Avançados, da Universidade Federal do Rio Grande (FURG, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **MESTRE EM QUÍMICA**

Orientador: Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel

Rio Grande, RS, Brasil

2012

Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Escola de Química e Alimentos

**Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e
Ambiental**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS PARA DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM
MEIO AQUOSO**

elaborada por
Bruno de Souza Guimarães

como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química**

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel
(Orientador - Presidente)

Prof^a. Dr^a. Carla Weber Scheeren (FURG)

Prof^a. Dr^a. Cristiane Luisa Jost (UFSC)

Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky (FURG)

Rio Grande, 26 de abril de 2012.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, **Walter**, minha fonte de inspiração na busca incessante por ser um homem melhor, um exemplo de vida, pelo amor e zelo, por ter me ensinado que o homem não leva nada desse mundo, além da experiência de vida adquirida, das aprendizagens, amizades, sobretudo o estudo, ou seja, a essência daquilo que somos. Em fim por tudo que me ensinou durante o tempo em que estivemos juntos neste plano, obrigado por tudo pai.

A minha mãe, **Vera Lúcia**, que na falta de meu Pai soube ser mãe e pai ao mesmo tempo, pela vida, pela educação, pelo apoio, pelo amor e carinho, por perdoar os meus erros, por acreditar em mim. Obrigado por tudo mãe.

Ao meu irmão, **Lucas**, amigo e companheiro, pelo incentivo, pelo apoio incondicional. Obrigado mano.

A minha espoja e filho, **Ana Catarina e Nicolás**, pelo companheirismo de todos os momentos, pelo incentivo. Pela compreensão nos momentos em que estive ausente, por conta de horas de estudo. Enfim, obrigado por tudo, pois essa conquista não é só minha, é nossa. Amo vocês.

Ao **Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel**, pela oportunidade, pela orientação, pelo seu apoio, incentivo e compreensão em todos os momentos, pela amizade cultivada no decorrer desses últimos anos. Obrigado.

Ao **Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky**, pela participação no exame de qualificação e na defesa da dissertação, e pelas suas valiosas sugestões e contribuição para o final deste estudo.

A **Prof^a. Dr^a. Carla Weber Scheeren**, pela participação e sugestões no exame de qualificação e na defesa da dissertação.

A **Prof^a. Dr^a. Cristiane Luisa Jost**, pelas valiosas sugestões na defesa da dissertação e contribuição para o final deste estudo, além de todo saber compartilhado durante o período em que participou das atividades do LACOM.

Ao **Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte**, pelas contribuições e sugestões durante o desenvolvimento deste trabalho.

A **Prof^a. Dr^a. Silvana Wolke** e ao **Msc. Arthur Bernardes** pela disposição em participar deste estudo, disponibilizando e sintetizando o material que foi utilizado durante os experimentos fotocatalíticos.

À **Gabriela, Natiele e Felipe**, meus grandes companheiros de pesquisa, pelos momentos compartilhados, pelas aprendizagens partilhadas, pela amizade e apoio.

À **Sergi**, grande colega e companheira, pelos ensinamentos acerca das técnicas cromatográficas, pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

Aos meus colegas e amigos do LACOM, com os quais convivi nestes últimos anos, e que contribuíram sob diversas formas na minha formação, bem como no desenvolvimento deste trabalho, muito obrigado a todos. **Ana Laura, Adriana Dias, Augusto, Bruno Meira, Cátia, Débora, Ednei, Edinho, Fabio, Fabi, Felipe, Gabriela, Jús, Liziane, Liziara, Maicon, Maristela, Maria Angelis, Natiele, Renata e Sergi.**

Aos **colegas do PPGQTA**, pelos momentos compartilhados e estudo durante o mestrado.

Aos **professores do PPGQTA**, pelos ensinamentos e por contribuírem na minha formação como mestre.

À **FURG**, pela oportunidade e pelo ensino gratuito e de qualidade.

À **CAPES, REUNI e ao PPGQTA** pelas bolsas de estudo.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental
Universidade Federal do Rio Grande - FURG
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA
DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM MEIO AQUOSO
AUTOR: BRUNO DE SOUZA GUIMARÃES
ORIENTADOR: PROF. Dr. EDNEI GILBERTO PRIMEL
Rio Grande, 26 de abril de 2012.

Atualmente há uma crescente preocupação quanto à qualidade dos recursos hídricos, e essa notória inquietação se deve em parte ao aumento na demanda e consumo de água a nível global, uma vez que o crescimento econômico, juntamente com o desenvolvimento tecnológico, agrícola e industrial conduz a poluição ambiental. Neste contexto, os agrotóxicos, apresentam um alto fator de risco para a qualidade dos recursos hídricos, pois essas substâncias geralmente são tóxicas e não biodegradáveis. Diante deste cenário, um dos maiores desafios nos dias atuais é a eliminação de uma parte significativa, dessa poluição, a qual é causada por esses contaminantes orgânicos tóxicos. O processo clássico de oxidação biológica falha na eliminação de compostos tóxicos, bem como de contaminantes orgânicos recalcitrantes. Além disso, os processos físico-químicos, como a adsorção em carvão ativado, floculação, e a filtração por membranas, apenas transferem esses contaminantes de fase, sem que ocorra a sua destruição. Sendo assim, surge a necessidade da adoção de técnicas que possam ser destrutivas a essas espécies. Os Processos Oxidativos Avançados, surgem como um caminho alternativo para diminuir e eliminar os resíduos desses contaminantes orgânicos. Por tanto, tiveram-se como objetivos neste trabalho: (i) desenvolver e otimizar um processo Fenton empregando ferro zero e peróxido de hidrogênio ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$) (ii) utilizar como fonte de ferro zero para o processo Fenton limalha de ferro, a qual é um resíduo da atividade metalúrgica na cidade de Rio Grande (iii) otimizar o tempo de reação (TR) e tempo de homogeneização (TH) para a Fotocatálise Heterogênea empregando um catalisador de sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2,2-bipiridina) rutênio II (iv) desenvolver um método cromatográfico empregando LC-DAD para realizar o monitoramento da degradação dos agrotóxicos (v) empregar a LC-MS/MS para confirmar a degradação dos agrotóxicos e monitorar a formação de produtos (vi) empregar IC para monitorar a formação de espécies iônicas (vii) realizar a determinação de COT para estimar a mineralização do carbono orgânico dissolvido. Para tanto, um total de seis agrotóxicos foram selecionados para a o estudo de degradação: bentazona, carbofurano, clomazona, diurom, tebuconazole e piraclostrobina. O sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ desenvolvido para a degradação dos agrotóxicos mostrou ser eficiente. A eficiência de degradação foi fortemente afetada pelo pH, massa de limalha de ferro e concentração de peróxido de hidrogênio. As melhores condições para a degradação foram: pH 2,0, 5 mmol L⁻¹ H₂O₂ e 2,0 g de limalha de ferro. No tempo total de 20 min o carbono orgânico total foi reduzido levando a mineralização de 55%, com taxas de degradação que variaram de 51 a 100%. A utilização de recirculação no sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ elevou a taxa de degradação dos agrotóxicos bentazona e carbofurano. As taxas variaram de 93 a 100% de degradação, com um tempo total de reação de 120 min, chegando a 63% de mineralização. O sistema TiO_2/UV também mostrou-se adequado a degradação dos agrotóxicos. As condições ótimas foram 20 mg de catalisador, pH 7, TH de 15 min e TR de 110 min. O sistema apresentou taxas de degradação que variaram de 71 a 99,98%. Levando a mineralização de 97,60% da demanda de carbono orgânico.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, degradação, agrotóxicos.

Lista de Figuras

- Figura 1 – Esquema dos sistemas desenvolvidos e aplicados para a degradação dos agrotóxicos selecionados: (a) Sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ sem recirculação (1- funil de extração de 1L contendo o resíduo sintético previamente acidificado e adicionado H_2O_2 ; 2- calha de PVC por onde fica suportado a limalha de ferro; 3- béquer de 1L); (b) Sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ com recirculação (1- funil de extração de 1L contendo o resíduo sintético previamente acidificado e adicionado H_2O_2 ; 2- calha de PVC por onde fica suportado a limalha de ferro; 3- béquer de 1L contendo a bomba de recirculação; 4- chapa de aquecimento utilizada para manter a temperatura constante); (c) Sistema Fotocatalítico. 40
- Figura 2 - Sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ (1- funil de extração de 1L contendo o resíduo sintético previamente acidificado e adicionado H_2O_2 ; 2- calha de PVC por onde fica suportado a limalha de ferro; 3- béquer de 1L)..... 53
- Figura 3 - Sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ com recirculação (1- funil de extração de 1L contendo o resíduo sintético previamente acidificado e adicionado H_2O_2 ; 2- calha de PVC por onde fica suportado a limalha de ferro; 3- béquer de 1L contendo a bomba utilizada para a recirculação; 4- chapa de aquecimento utilizada para manter a temperatura constante). 56
- Figura 5 - Estrutura química dos agrotóxicos selecionados 59
- Figura 6 - Espectros de absorção obtidos por HPLC-DAD de uma solução analítica contendo 10 mg L^{-1} de cada agrotóxico: (a) bentazona, (b) carbofurano, (c) diurom, (d) clomazona, (d) tebuconazol e (f) piraclostrobina 62
- Figura 7 - Cromatograma obtido por HPLC-DAD, a partir de uma solução analítica 10 mg L^{-1} de bentazona t_r de 6,2 min (a), carbofurano t_r de 12,2 min (b), diurom t_r de 13,4 min (c), clomazona t_r de 13,7 min (d), tebuconazol t_r de 17,5 min (e) e piraclostrobina t_r de 18,2 min (f), onde t_r é o tempo de retenção de cada composto. 64
- Figura 8 - Efeito da variação da concentração de H_2O_2 sobre a taxa de degradação dos agrotóxicos: (condição experimental: pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro). Barras indicando os valores de RSD%. 66
- Figura 9 - Efeito de diferentes valores de pH sobre a taxa de degradação dos agrotóxicos: (condição experimental: $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, 2,0 g de limalha de ferro). Barras indicando os valores de RSD%. 67
- Figura 10 - Efeito da massa de limalha de ferro sobre a eficiência de degradação dos agrotóxicos (condição experimental: $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$; pH 2,0). Barras indicando os valores de RSD%. 68
- Figura 11 - Cromatogramas do resíduo sintético: a) antes do tratamento e b) depois do tratamento (condição experimental: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, tempo de reação de 20 min e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Onde: bentazona t_r de 5,9 min (a), carbofurano t_r de 12,1 min (b), diurom t_r de 13,4 min (c), clomazona t_r de 13,7 min (d), tebuconazol t_r de 17,1 min (e) e piraclostobina t_r de 17,8 min (f).	69
Figura 12 - Eficiência de degradação do sistema Fe^0/H_2O_2 em diferentes tempos de reação (condição experimental: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, tempo de reação de 20 min e temperatura de 25 °C). Barras indicando os valores de RSD%.	70
Figura 13 - Concentração de carbono orgânico total durante o tratamento (condição experimental: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, tempo de reação de 20 min e temperatura de 25 °C).	71
Figura 14 - Estudo da eficiência de degradação em função do tempo de reação (Condições experimentais: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro e temperatura de 25 °C). Barras indicando RSD%.	73
Figura 15 - Eficiência de degradação empregando o sistema Fe^0/H_2O_2 com recirculação (Condições experimentais: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, temperatura de 25 °C com tempo total de 120 min de reação). Barras indicando RSD%.	75
Figura 17 - Perfil cromatográfico (a) formação e degradação do 3,4-DCA, (b) formação e degradação do 3-hidróxi-carbofuran (Condições oexperimentais: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, temperatura de 25 °C com tempo total de 120 min de reação).	77
Figura 18 - Monitoramento da formação 3,4-DCA e 3-hidróxi-carbofuran (Condições experimentais: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, temperatura de 25 °C com tempo total de 120 min de reação).	78
Figura 19 - Concentração de carbono orgânico total durante o tratamento (Condições experimentais: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, tempo de reação de 120 min e temperatura de 25 °C).	79
Figura 20 - Avaliação da mineralização durante o tratamento (Condições experimentais: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, tempo de reação de 120 min e temperatura de 25 °C). Barras indicando RSD%.	81
Figura 22 - Diagrama de Pareto (efeitos significativos observados para os agrotóxicos bentazona e carbofurano). Linha vertical no diagrama define o nível de significância de 95% de confiança, (L) significa variável linear e (Q) significa variável quadrática.	86
Figura 23 - Superfície de Resposta (interações entre as variáveis significativas para os agrotóxicos (a) bentazona e (b) carbofurano).	91
Figura 24 - Avaliação da taxa de degradação empregando as condições ótimas (Condições experimentais: TH de 15 min, TR de 110 min, pH 7,0, e 20 mg de catalisador). Barras indicando RSD%.	92

Lista de Tabelas

Tabela 1: Estimativa da disposição do 0,5% de água doce no mundo	6
Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos selecionados para o estudo	20
Tabela 3: Potenciais Padrão de eletrodo para algumas semi-reações	22
Tabela 4: Sistemas típicos de processos oxidativos avançados	25
Tabela 5: Número de ensaios, combinações de alguns esquemas fatoriais.....	32
Tabela 6: Condições empregadas para a detecção dos agrotóxicos por LC-ESI-MS/MS	49
Tabela 7: Condições cromatográficas otimizadas para o HPLC-DAD.....	63
Tabela 8: Matriz do delineamento	84
Tabela 9: Valores utilizados no DCCR 2 ²	85
Tabela 10: ANOVA dos principais efeitos para o modelo quadrático do DCCR 2 ² para a taxa de degradação do bentazona (SS: soma quadrática; DF: graus de liberdade; MS: média quadrática; F: teste de Fisher; p: probabilidade).	88
Tabela 11: ANOVA dos principais efeitos para o modelo quadrático do DCCR 2 ² para a taxa de degradação do carbofurano (SS: soma quadrática; DF: graus de liberdade; MS: média quadrática; F: teste de Fisher; p: probabilidade).	88
Tabela 12: Comparação entre os valores observados e valores preditivos.....	89
Tabela 13: Comparação entre os valores observados para os diferentes sistemas propostos	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANA - Agência Nacional das Águas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOPs – Processos Oxidativos Avançados, do inglês *Advanced Oxidation Processes*

BBD - *Box Behnken Design*

C18 – sílica modificada com hidrocarboneto linear C18, octadecilsilano

CAS – *Chemical Abstracts Service*

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CORSAN – Companhia Riograndense de Saneamento Básico

COT – Carbono Orgânico Total

d.i. – diâmetro interno

DAD – Detecção por Arranjo de Diodos, do inglês *Diode Array Detection*

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

DDT –2,2 bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano

E^0 – Potencial padrão de eletrodo

ESI – Ionização por *Electrospray*, do inglês *Electrospray Ionization*

ESI- – Ionização por *Electrospray* no modo negativo, do inglês *Electrospray Ionization Negative Mode*

ESI+ – Ionização por *Eletrospray* no modo positivo, do inglês *Electrospray Ionization Positive Mode*

ETE – Estação de Tratamento de Esgotos

eV – elétron-Volt

FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*

IC – Cromatografia de Íons

ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*

k_H = Constante de Henry

K_{oc} – Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol-água

LC-ESI-MS/MS - Cromatografia Líquida acoplada a Fonte de Ionização por Electrospray acoplada à Espectrometria de Massas *tandem* Espectrometria de Massas, do inglês *Liquid Chromatography with Electrospray Ionization with Mass Spectrometry tandem Mass Spectrometry*

m/z – razão massa-por-carga

MEOH – metanol

MRM – Monitoramento de múltiplas reações, do inglês *Multiple Reaction Monitoring*

MS – Espectrometria de Massas, do inglês *Mass Spectrometry*

$\cdot\text{OH}$ – Radical Hidroxila

p.a. – grau pró-análise

Pa – Pascal (unidade de pressão)

pH – potencial hidrogeniônico

pK_a – potencial de dissociação ácida

PTFE – politetrafluoretileno

QqQ – triplo quadrupolo

RSD – Desvio Padrão Relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*

$t_{1/2}$ – tempo de meia-vida

TH – tempo de homogeneização

TR – tempo de reação

t_R – tempo de retenção

UV – ultravioleta

Lista de Apêndices

- Apêndice 1 – Dados referentes às curvas de calibração dos agrotóxicos para LC-MS/MS _____ 112
- Apêndice 2 – Dados referentes às curvas de calibração de cátions e ânions para IC _____ 120
- Apêndice 3 – Dados referentes às curvas de calibração para determinação espectrofotométrica de ferro total dissolvido _____ 121
- Apêndice 4 – Dados referentes às curvas de calibração para determinação espectrofotométrica de peróxido de hidrogênio _____ 122
- Apêndice 5 – Mecanismo proposto para degradação do agrotóxico carbofurano _____ 123

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Geral	4
2.1 Específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Água	6
3.1.1 Qualidade das águas	7
3.1.2 Consumo da água	7
3.2 Agrotóxicos	8
3.2.1 Classificação	8
3.2.1.1 Toxicidade	9
3.2.1.2 Grupo químico	9
3.2.2 Problemática Ambiental.....	10
3.2.2.1 Mecanismos de ação dos agrotóxicos no meio ambiente	11
3.2.3 Agrotóxicos selecionados para o estudo de degradação	11
3.2.3.1 Características e propriedades físico-químicas dos agrotóxicos selecionados	18
3.4 Processos Oxidativos Avançados	21
3.4.1 Sistema Fe^0/H_2O_2	26
3.4.2 Fotocatálise Heterogênea	28
3.5 Planejamentos experimentais para otimização de experimentos	30
4. MATERIAIS E METODOS	34
4.1 Instrumentação	34
4.2 Reagentes, solventes e materiais	36
4.3 Preparo das soluções analíticas (solução padrão)	37
4.4 Preparo das soluções dos agrotóxicos comerciais para degradação	38
4.5 Resíduo Sintético	38
4.6 Limalha de ferro	38
4.7 Catalisador empregado para fotocatalise heterogênea	39
4.8 Análise Estatística	41
4.9 Caracterização do Resíduo Sintético	41
4.9.1 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)	41
4.9.2 Determinação da Turbidez do Resíduo Sintético	41
4.9.3 Determinação do pH	41
4.10 Composição da Limalha de Ferro	42

4.10.1 Determinação de Ferro por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.....	42
4.10.2 Análises por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado	42
4.11 Determinação de Ferro total dissolvido	42
4.11.1 Preparo da solução estoque.....	43
4.11.2 Preparo da solução trabalho	43
4.12 Determinação do consumo de peróxido de hidrogênio durante o processo Fe^0/H_2O_2.....	44
4.12.1 Preparo da solução de sulfato de titânio	44
4.12.2 Padronização do peróxido de hidrogênio	44
4.12.3 Preparo da amostra.....	44
4.13 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT).....	45
4.14 Otimização do sistema cromatográfico HPLC-DAD	45
4.14.1 Preparo e escolha da fase móvel	46
4.14.2 Escolha da vazão da fase móvel.....	46
4.14.3 Determinação do comprimento de onda de máxima absorção dos agrotóxicos	47
4.15 Condições do sistema cromatográfico LC-ESI-MS/MS.....	47
4.15.1 Separação Cromatográfica.....	47
4.15.2 Detecção pelo espectrômetro de massas <i>tandem</i>	48
4.16 Condições do sistema cromatográfico IC com detector por condutividade	50
4.16.1 Método empregado para a determinação de amônio	50
4.16.1.1 Preparo da fase móvel empregada para determinação de amônio	50
4.16.2 Método empregado para a determinação de ânions	50
4.16.2.1 Preparo da fase móvel empregada para a determinação de ânions ..	51
4.16.2.2 Preparo da solução de regeneração do supressor.....	51
4.17 Curva Analítica	51
4.18 Degradação do resíduo sintético pelo sistema Fe^0/H_2O_2.....	52
4.18.1 Sistema Fe^0/H_2O_2 desenvolvido para a degradação do resíduo sintético	52
4.18.2 Amostragem	53
4.18.3 Otimização do sistema Fe^0/H_2O_2	54
4.18.3.1 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio	54
4.18.3.2 Efeito do pH.....	54
4.18.3.3 Efeito da massa de limalha de ferro	54
4.18.4 Sistema Fe^0/H_2O_2 com recirculação.....	55
4.18.4.1 Otimização do tempo de reação do sistema Fe^0/H_2O_2 com recirculação	56

4.19 Degradação do resíduo sintético por Fotocatálise Heterogênea empregando TiO₂/UV.....	57
4.19.1 Sistema TiO ₂ /UV desenvolvido para a degradação do resíduo sintético	57
4.19.2 Amostragem	58
4.19.3 Otimização do sistema Fotocatalítico	58
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 Agrotóxicos selecionados para o estudo	58
5.2 Resultados caracterização do Resíduo Sintético.....	59
5.3 Resultados caracterização da limalha de ferro	59
5.4 Ferro total dissolvido gerado durante a degradação pelo sistema Fe⁰/H₂O₂ com e sem recirculação	60
5.5 Consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação pelo sistema Fe⁰/H₂O₂ com e sem recirculação	60
5.6 Condições cromatográficas otimizadas para o monitoramento da degradação dos agrotóxicos empregando HPLC-DAD.....	61
5.6.1 Composição da Fase Móvel	61
5.7 Degradação do resíduo sintético pelo sistema Fe⁰/H₂O₂.....	64
5.7.1 Otimização do sistema Fe ⁰ /H ₂ O ₂	64
5.7.1.1 Efeito da concentração de H ₂ O ₂ sobre a eficiência de degradação dos agrotóxicos	64
5.7.1.2 Efeito do pH sobre a eficiência de degradação dos agrotóxicos	66
5.7.1.3 Efeito da massa de limalha de ferro sobre a eficiência de degradação dos agrotóxicos	67
5.7.1.4 Condições ótimas para a degradação do resíduo sintético empregando o sistema Fe ⁰ /H ₂ O ₂	68
5.7.16 Algumas considerações acerca dos agrotóxicos tebuconazole e piraclostrobina	71
5.8 Degradação do resíduo sintético pelo sistema Fe⁰/H₂O₂ com recirculação	72
5.8.1 Otimização do tempo de reação do sistema Fe ⁰ /H ₂ O ₂ com recirculação	72
5.8.1.1 Estudo da eficiência de degradação dos agrotóxicos em função do tempo de reação	72
5.8.1.2 Eficiência de degradação e mineralização empregando o sistema Fe ⁰ /H ₂ O ₂ com recirculação.....	74
5.8.1.3 Acompanhamento da formação de íons empregando IC com detecção por condutividade	79
5.9 Degradação do resíduo sintético pelo sistema Fotocatalítico	82
5.9.1 Caracterização do catalisador empregado para degradação dos agrotóxicos	82

5.9.1.1 Superfície BET	82
5.9.1.2 Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão de Energia (MEV-EDX).....	82
5.9.1.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS-UV-Vis).....	82
5.9.2 Otimização do sistema Fotocatalítico por DCCR 2 ²	84
5.9.2.1 Validação dos modelos sugeridos	87
5.9.2.2 Eficiência de degradação e mineralização empregando as condições otimizadas	91
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
7. CONCLUSÕES.....	96
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
9. PRODUÇÃO CIENTÍFICA REFERENTE AO TRABALHO	100
10. REFERÊNCIAS	102

1. INTRODUÇÃO

A água é essencial para o planeta, pois a sobrevivência de todas as espécies de vidas existentes depende desse líquido vital. Desta forma, há uma preocupação crescente quanto à qualidade dos recursos hídricos, e essa notória inquietação se deve em parte ao aumento na demanda e consumo de água a nível global, uma vez que o crescimento econômico, juntamente com o desenvolvimento tecnológico, agrícola e industrial conduz à poluição ambiental (OTURAN *et al.*, 2011).

A situação global é alarmante, pois cerca de menos de 3% de toda água do planeta equivale à água doce. Os outros 97% são constituídos por água marinha e não potável. Destes 3% de água doce, apenas meio por cento está disponível sob a forma líquida. Isso porque aproximadamente 2,5% da água doce encontram-se congelada na Antártica e no Ártico e em geleiras, na forma não disponível para o consumo humano (Agência Nacional da Água, 2009).

Sendo assim, a contaminação, poluição e deterioração dos recursos naturais está diretamente atrelada ao crescimento demográfico e à crescente expansão industrial. De certa forma, esses fatores acarretam no aumento na demanda por alimentos, levando o agricultor à utilização de defensivos agrícolas na lavoura (CABRERA *et al.*, 2008). Neste contexto, os agrotóxicos, os quais são empregados para proteger as culturas agrícolas visando uma maior produtividade de alimentos, apresentam um alto fator de risco para a qualidade dos recursos hídricos, pois essas substâncias geralmente são tóxicas e não biodegradáveis (CABRERA *et al.*, 2010).

A contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos pode ser gerada através de diversos caminhos, podendo ocorrer pontualmente nas áreas adjacentes ao local de aplicação, como também em áreas distantes ao mesmo. Dependendo de suas propriedades físico-químicas, os agrotóxicos podem ser retidos nos mais diversos compartimentos ambientais, tais como solo e sedimento, águas superficiais e subterrâneas, bem como na atmosfera.

Estudos realizados atualmente têm relatado o risco de contaminação dos recursos hídricos por agrotóxicos na zona sul do estado do Rio Grande do Sul (CABRERA *et al.*, 2008), bem como também a detecção de agrotóxicos em águas subterrâneas, superficial e potável (CALDAS *et al.*, 2010; DEMOLINER *et al.*, 2010).

Diante deste cenário, um dos maiores desafios nos dias atuais é a eliminação de uma parte significativa dessa contaminação a qual é causada por esses compostos que geralmente são tóxicos e não biodegradáveis.

O processo clássico de oxidação biológica falha na eliminação de compostos tóxicos, bem como de contaminantes orgânicos recalcitrantes. Além disso, os processos físico-químicos, como a adsorção em carvão ativado, floculação, e a filtração por membranas, apenas transferem esses contaminantes de fase, sem que ocorra a sua destruição (OTURAN *et al.*, 2011; MARTÍN *et al.*, 2010; HERMOSILLA *et al.*, 2009) Além disso, convém ressaltar que o produto resultante desses tratamentos necessita de uma técnica suplementar para a eliminação dos compostos retidos (OTURAN *et al.*, 2011; MATÍN *et al.*, 2010; HERMOSILLA *et al.*, 2009; ARRUDA *et al.*, 2007).

Alguns estudos têm demonstrado que a remediação de águas superficiais e efluentes contaminados por compostos orgânicos empregando estas tecnologias clássicas é, por muitas vezes, incompleta (KHETAN e COLLINS, 2006; STACKELBERG *et al.*, 2007). Sendo assim, surge a necessidade da adoção de técnicas que possam ser destrutivas a essas espécies. O emprego de processos artificiais de degradação, ditos abióticos, tais como os Processos Oxidativos Avançados (AOPs, do inglês *Advanced Oxidation Processes*), surge como um caminho alternativo para diminuir e eliminar os resíduos desses contaminantes orgânicos (KALLEL *et al.*, 2010a; GÖZMEN *et al.*, 2009; HERMOSILLA *et al.*, 2009; DALMÁZIO, 2007).

Atualmente, muitos autores têm relatado a extensiva eficiência dos AOPs para degradação de compostos orgânicos recalcitrantes tais como agrotóxicos, fármacos, corantes entre outros (FAN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011; MASOMBOON *et al.*, 2010; BARREIRO *et al.*, 2007; PÉREZ *et al.*, 2006).

Os AOPs são tecnologias de oxidação baseadas na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o qual é um forte e não seletivo oxidante (potencial padrão +2,8 V). Devido à alta reatividade do radical hidroxila, os AOPs são capazes de oxidar e mineralizar uma grande variedade de compostos orgânicos, levando a formação de produtos mais biodegradáveis e, até mesmo, à formação de água, dióxido de carbono e íons inorgânicos.

Dentre os AOPs destacam-se o processo Fenton e a Fotocatálise Heterogênea, devido a sua elevada eficiência para degradação e mineralização de substratos orgânicos, bem como, fácil manipulação e adaptação. O processo Fenton baseia-se na utilização de um sal de ferro II, como por exemplo, sulfato ferroso, e peróxido de hidrogênio para propiciar a degradação de compostos orgânicos, enquanto que a Fotocatálise Heterogênea baseia-se na utilização de luz UV com um catalisador semicondutor como, por exemplo, TiO_2 e ZnO .

Levando em conta a extrema importância na manutenção dos recursos hídricos, bem como o uso indispensável de agrotóxicos para o controle de pragas nas lavouras, somado à ineficiência das tecnologias clássicas de remoção destes compostos, teve-se como objetivo neste trabalho desenvolver e aplicar sistemas oxidativos baseados nos AOPs para degradação de agrotóxicos. Para tanto, um total de seis agrotóxicos foram selecionados para a o estudo de degradação: bentazona, carbofurano, clomazona, diurom, tebuconazole e piraclostrobina.

Ressalta-se a importância deste trabalho, uma vez que estudos de monitoramento de águas subterrâneas, superficiais e potável realizados na zona sul do Rio Grande do Sul revelaram a presença de agrotóxicos, o que evidencia a contaminação por esses compostos, além da inadequada remoção dos mesmos quando se utilizam tecnologias convencionais.

1. OBJETIVOS

Tem-se como objetivos deste trabalho:

2.1 Geral

- ✓ Propor o desenvolvimento de novos sistemas para a degradação de resíduos de agrotóxicos em meio aquoso empregando resíduo de limalha de ferro como fonte de ferro zero, peróxido de hidrogênio, catalisador de sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2,2-bipiridina) rutênio II com radiação eletromagnética UV (luz UV).

2.1 Específicos

- ✓ Desenvolver um sistema reaproveitando os resíduos (limalha de ferro) gerados pela indústria metalúrgica da cidade de Rio Grande;
- ✓ Desenvolver sistemas de simples manipulação, acessíveis, de fácil compreensão, economicamente viáveis e sustentáveis;
- ✓ Desenvolver e otimizar um sistema empregando ferro zero e peróxido de hidrogênio ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$);
- ✓ Otimizar o tempo de reação (TR) e tempo de homogeneização (TH) para o sistema fotocatalítico heterogêneo empregando um catalisador de sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2,2-bipiridina) rutênio II;
- ✓ Desenvolver um método cromatográfico empregando HPLC-DAD para acompanhar a degradação dos agrotóxicos;
- ✓ Empregar um método cromatográfico para acompanhar a degradação dos agrotóxicos por LC-ESI-MS/MS;
- ✓ Utilizar um método cromatográfico empregando cromatografia de íons com detecção por condutividade para a determinação de Fluoreto, Cloreto, Nitrito, Nitrato, Sulfato, Fosfato e Amônio;
- ✓ Verificar a composição da limalha de ferro empregando ICP-MS e FAAS;
- ✓ Determinar ferro total dissolvido usando método espectrofotométrico UV-VIS;

- ✓ Determinar a quantidade de peróxido de hidrogênio consumida durante os processos de degradação;
- ✓ Determinar carbono orgânico total (COT);

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Água

Estima-se que cerca de 70% da superfície do planeta seja coberta por água. Isto denota que a água é um dos recursos mais comuns presentes na natureza, além de ser o mais abundante. A água é um recurso natural, o qual se encontra disponível mediante diversas formas. Por consequência disso, a água pode ser caracterizada como sendo um dos recursos mais utilizados, devido a sua fundamental importância para a manutenção e sobrevivência dos seres vivos, como também para o equilíbrio do ecossistema. Embora seja um recurso em abundância, nem toda a água está disponível para ser manipulada e utilizada pelos seres humanos.

Aproximadamente 97% de toda água do planeta está presente nos oceanos, sob a forma de água marinha e não potável, sendo assim indisponível para o consumo humano. Desta forma, menos de 3% da água do planeta equivale à água doce. Deste valor apenas 0,5% da água está disponível na forma líquida (Tabela 1). Isso devido ao fato de que 2,5% da água doce está congelada na Antártica e no Ártico, estando assim em uma forma não disponível para o consumo humano (BRAGA *et al.*, 2005; Agência Nacional da Água, 2009).

Tabela 1: Estimativa da disposição do 0,5% de água doce no mundo

10.000.000 Km ³ estão armazenados na forma de aquíferos.	119.000 Km ³ de líquidos sob a forma de chuvas, descontada a evaporação.	Mais de 5.000 Km ³ em instalações para armazenamento construídas pelo homem (reservatórios).	91.000 Km ³ na forma de lagos naturais.	2.120 Km ³ em rios (constantemente repostos através das chuvas e degelo de neve e geleiras).
---	---	---	--	---

FONTE: Adaptado de Agência Nacional da Água (ANA), 2009.

3.1.1 Qualidade das águas

Convêm lembrar que, além dos problemas relacionados à quantidade da água, tais como, fatores climáticos, variações sazonais, secas e enchentes, os quais contribuem para condições locais extremas, há também aqueles relacionados com a qualidade da água. A deterioração dos recursos hídricos, consequente da contaminação e poluição, impossibilita a utilização dos mananciais hídricos para o consumo humano.

Portanto, é evidente a necessidade de uma mudança de conduta no que diz respeito à manutenção dos recursos hídricos, na busca de tentar minimizar a contaminação e poluição dos mananciais aquáticos, uma vez que cerca de 25 milhões de pessoas por ano no mundo sofrem efeito deletério devido a doenças causadas pela ingestão de água contaminada. Nos países em desenvolvimento, aproximadamente 70% da população rural e 25% da população urbana não possuem acesso adequado à água potável e saneamento básico (BRAGA *et al.*, 2005). Para que se tenha uma ideia do que isso significa, convêm mencionar que na cidade de Rio Grande, a qual é localizada no extremo sul do Rio Grande do Sul, menos de 15% das residências possui saneamento básico adequado, isso denota que 75% das residências contam somente com a utilização de fossas sépticas para tratamento de seus rejeitos, além disso, a população rural não possui acesso à água potável tratada (Assessoria de comunicação da Companhia Riograndense de Saneamento Básico – CORSAN, 2010).

3.1.2 Consumo da água

Inevitavelmente, a grande maioria de água doce consumida mundialmente é destinada ao cultivo agrícola. Atualmente, 80% da água doce são destinadas ao aproveitamento agrícola (Agência Nacional da Água, 2009).

O Estado do Rio Grande do Sul (RS) destaca-se como um dos maiores produtores de arroz irrigado do Brasil. Esse tipo de cultura demanda um grande suprimento de água, de forma que são consumidos cerca de $8.000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de água para toda safra. Sendo assim, o RS demanda em torno de 35% do total

da água consumida no Brasil para essa finalidade, em sua grande maioria para o cultivo de arroz (Agência Nacional da Água, 2009).

3.2 Agrotóxicos

Inevitavelmente, a produção agrícola sempre estará associada ao uso de agrotóxicos, principalmente em escala comercial. Visando assim diminuir perdas na colheita, as quais geralmente são geradas por pragas, tais como, insetos, carrapatos, aracnídeos, roedores, fungos, bactérias, ervas daninhas ou qualquer outra forma de vida animal ou vegetal danosa à saúde e ao bem-estar do homem, à lavoura, à pecuária e seus produtos e a outras matérias-primas alimentares (COUTINHO *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2004).

No Brasil, de acordo com o Decreto nº. 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei nº. 7802/1989, os agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias de produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2002).

O Brasil destaca-se como o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, correspondendo a 16% do mercado mundial. Estima-se que, no ano de 2009, foram vendidas mais de 780 mil toneladas de agrotóxicos no Brasil (ANVISA, 2010). No entanto, o seu uso indiscriminado pode apresentar riscos ao meio ambiente e também à saúde, pois esses produtos podem ser introduzidos na cadeia alimentar através de alimentos contaminados, bem como através do consumo de águas contaminadas, afetando a saúde humana.

3.2.1 Classificação

Atualmente, no Brasil, existem cerca de 15.000 formulações de produtos comerciais para 400 agrotóxicos diferentes, sendo que cerca de 8.000 formulações encontram-se licenciadas no Brasil (SINDAG, 2011). Os principais

produtos usados comercialmente são compostos orgânicos sintéticos com baixa massa molecular, geralmente com baixa solubilidade em água e alta atividade biológica. Os agrotóxicos abrangem um grande número de moléculas químicas, com diferentes modos de ação e toxicidade podendo ser classificados de acordo com a formulação, emprego, modo de ação e estrutura química (SILVA *et al.*, 2004).

3.2.1.1 Toxicidade

A toxicologia estuda os efeitos nocivos causados por substâncias aos seres vivos. No que diz respeito aos agrotóxicos, são analisadas as consequências ambientais associadas ao uso desses produtos químicos, com ênfase nas substâncias cuja toxicidade chega a afetar a saúde humana (JARDIM *et al.*, 2009). As classes toxicológicas dos agrotóxicos são:

- classe I – extremamente tóxico;
- classe II – altamente tóxico;
- classe III – mediantemente tóxico;
- classe IV – pouco ou muito pouco tóxico.

3.2.1.2 Grupo químico

Os agrotóxicos também podem ser classificados quanto à estrutura química, o que torna esses produtos extremamente diferentes quanto ao modo de ação, metabolização e eliminação, além de que alguns produtos tendem a ser mais impactantes ao meio ambiente, bem como aos organismos e seres humanos.

De acordo com os grupos químicos presentes os agrotóxicos, os mesmos podem ser classificados da seguinte maneira: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, organonitrogenados, triazinas, benziamidazóis, entre outros.

No entanto, a classificação mais utilizada é quanto ao seu emprego, sendo, portanto classificados como: herbicidas, inseticidas, fungicidas,

acaricidas, moluscicidas, raticidas, nematocidas entre outros mais (SILVA *et al.*, 2004).

3.2.2 Problemática Ambiental

A utilização e aplicação de agrotóxicos tem sido uma prática rotineira na atividade agrícola nos últimos 50 anos. De certa forma a atividade agrícola sempre esteve e estará associada ao uso de agrotóxicos, tendo por finalidade aumentar a produção dos cultivos agrícolas. Os principais produtos usados comercialmente são compostos orgânicos sintéticos que possuem alta atividade biológica, entre estes, destacam-se os fungicidas, inseticidas e herbicidas, os quais de maneira geral são tóxicos, podendo ser carcinogênicos e causadores de mutações (CABRERA *et al.*, 2008).

O aumento na produção e consumo desses compostos químicos nos últimos anos tem originado uma crescente preocupação quanto ao efeito que os agrotóxicos podem causar aos recursos naturais, bem como aos seres vivos. Devido a suas características físicas e químicas, os agrotóxicos caracterizam-se como contaminantes persistentes no meio ambiente, resistindo à degradação biológica, química e fotoquímica (RODRÍGUEZ *et al.*, 2001).

Estes compostos orgânicos sintéticos são desenvolvidos para afetar determinadas reações bioquímicas de plantas, microrganismos, insetos e animais, os quais se desejam controlar ou eliminar, entretanto, determinados processos bioquímicos são comuns a diversas espécies incluindo o homem, portanto, os agrotóxicos não são seletivos, pois além de agir sobre determinado organismo, o qual se pretende controlar, eles também podem afetar o homem (OLLER *et al.*, 2010).

Através da dissipação dos agrotóxicos para o meio ambiente, contaminando os mananciais aquáticos, bem como solo, sedimento e ar, pode ocorrer biomagnificação ao longo da cadeia trófica, chegando até a espécie humana, através de alimentos como leite, peixes, crustáceos, vegetais entre outros (DUFFUS, 2009; CASARETT e DOULL'S, 2008). Desta forma, os agrotóxicos podem interagir no organismo de diversas formas, e isso irá depender de suas propriedades físico-químicas. Sendo assim esses

contaminantes podem ser metabolizados pelo organismo humano e, posteriormente, serem eliminados ou acumulados em determinados órgãos, ou ainda podem se acumular no organismo sob a forma que foram ingeridos. Os agrotóxicos tendem a acumular-se mais frequentemente nos tecidos lipídicos, fígado, rins, cérebro e coração (DUFFUS, 2009; CASARETT e DOULL'S, 2008).

3.2.2.1 Mecanismos de ação dos agrotóxicos no meio ambiente

Os primeiros grupos químicos empregados como agrotóxicos foram substâncias químicas tóxicas de origem natural, tais como o piretro e a nicotina, além dos elementos inorgânicos mercúrio e enxofre (SILVA *et al.*, 2004). No século XX, mais precisamente por volta de 1939, foi sintetizado o primeiro agrotóxico, o diclorodifeniltricloroetano (DDT), o qual foi extremamente utilizado durante 30 anos, devido a sua elevada persistência no meio ambiente, alta eficiência no combate a pragas e baixo custo. O DDT foi o primeiro inseticida organoclorado sintetizado. A sua elevada resistência justificou o sucesso do DDT em programas de saúde pública e na contribuição para o aumento da produtividade agrícola (D'AMATO *et al.*, 2002). No entanto, essa resistência ocasionou a disseminação desse composto nos mais diversos compartimentos ambientais.

Os danos causados a organismos e ao meio ambiente por agrotóxicos pouco seletivos como o DDT, levaram a necessidade de sintetizar novos compostos, tendo como objetivo a obtenção de agrotóxicos mais eficientes, seletivos a determinadas pragas, e menos agressivos ao meio ambiente. Este fato só foi possível devido ao avanço na área tecnológica e industrial, o qual vem ocorrendo desde o século XX (BRAGA *et al.*, 2005).

3.2.3 Agrotóxicos selecionados para o estudo de degradação

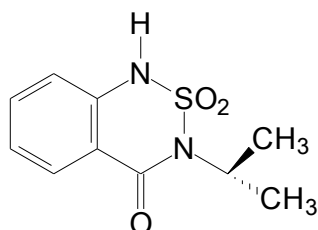
A escolha dos agrotóxicos a serem estudados foi fundamentada a partir dos resultados relatados em dois estudos realizados na cidade de Rio Grande, onde foi realizado o monitoramento de agrotóxicos em águas subterrâneas (CALDAS, 2009), superficiais e potável (DEMOLINER, 2008). Ambos os estudos relataram a detecção de agrotóxicos sendo que, em águas

subterrâneas, foram detectados os agrotóxicos carbofurano, clomazona e tebuconazol em concentrações em nível de $\mu\text{g L}^{-1}$ (CALDAS, 2009). Já no que diz respeito ao monitoramento de águas superficiais e potável foram detectados os seguintes agrotóxicos: imazetapir, imazapique, diurom, irgarol, fipronil, clomazona, tebuconazol e atrazina, em concentrações em nível de ng L^{-1} (DEMOLINER, 2008).

Dentre os agrotóxicos detectados nestes estudos, optou-se por desenvolver e otimizar sistemas oxidativos para avaliar a degradação dos compostos carbofurano, clomazona, diurom e tebuconazole. Convém mencionar que, além destes compostos, também foram selecionados os agrotóxicos bentazona e piraclostrobina, tendo em vista a disponibilidade em laboratório dos produtos comerciais de ambos os compostos.

As características dos agrotóxicos abaixo foram obtidas no *The e-Pesticide Manual* (TOMLIN, 2003) e no Estudo de Estimativa de Risco de Contaminação das Águas por Pesticidas na Região Sul do Estado do Rio Grande do Sul (CABRERA *et al.*, 2008).

3.2.3.1 Bentazona

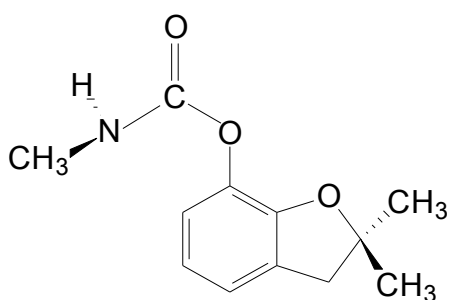


- Grupo químico: benzotiadiazinona.
- Nome químico (IUPAC): 3-isopropil-1H-2,1,3-benzotiazin-4(3H)-ona-2,2-dioxido.
- Classe: herbicida.
- Fórmula molecular: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$.
- Número no *Chemical Abstracts Service* (CAS): 25057-89-0.
- Massa molar: $240,3 \text{ g mol}^{-1}$.

- Log K_{ow} : 0,77.
- Classe toxicológica: I, extremamente tóxico.
- Nomes comerciais: Basagran[®], Benta[®], Basamais[®], Storm[®].

O bentazona é um herbicida seletivo para as culturas de soja, arroz, arroz irrigado, feijão, milho e trigo de ação não sistêmico pertencente ao grupo químico da benzotiadiazinona.

3.2.3.2 Carbofurano



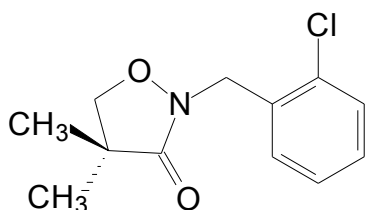
- Grupo químico: metilcarbamato de benzofuranila.
- Nome químico (IUPAC): 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofurano-7-metilcarbamato.
- Classe: inseticida, nematicida.
- Fórmula molecular: $C_{12}H_{15}NO_3$.
- Número no *Chemical Abstracts Service* (CAS): 1563-66-2.
- Massa molar: $221,3 \text{ g mol}^{-1}$.
- Log K_{ow} : 1,52.
- Classe toxicológica: I, extremamente tóxico.
- Nomes comerciais: Carboran[®], Fersol[®], Diafuran[®], Furacarb[®], Ralzer[®], Furadan[®].

O carbofurano é um agrotóxico derivado de carbamatos. Os carbamatos são principalmente utilizados na agricultura, como inseticidas, herbicidas,

fungicidas, nematocidas, acaricidas, sendo utilizados também como biocidas industriais e outras aplicações, como para uso doméstico. Atualmente, são uma das maiores classes de agrotóxicos orgânicos sintéticos e são usados em larga escala em todo o mundo (SILVA *et al.*, 2004).

O carbofurano é um inseticida utilizado na cultura do arroz irrigado, aplicado na água de irrigação, assim que houver o aparecimento de bicheira-da-raiz. Trata-se de um produto tóxico de amplo espectro que afeta diferentes grupos de organismos, tendo potencial para causar efeitos ambientais negativos (SILVA *et al.*, 2004).

3.2.3.3 Clomazona

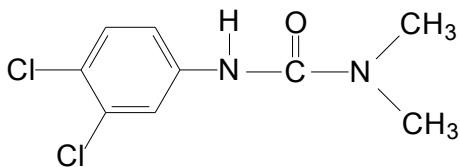


- Grupo Químico: isoxazolidinona
- Nome químico (IUPAC): 2-[(2-clorobenzil)]-4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona
- Classe: Herbicida
- Fórmula Molecular: C₁₂H₁₄ClNO₂
- Número no CAS: 81777-89-1
- Massa molar: 239,7 g mol⁻¹
- Log K_{ow}: 2,5
- Classe toxicológica: III, mediamente tóxico
- Nomes comerciais: Gamit®, Commence®

O herbicida clomazona, pertence a família das isoxazolidinonas, caracteriza-se por ser bastante utilizado no Rio Grande do Sul, principalmente

na cultivo de arroz irrigado (GONÇALVES, 2007). Clomazona é geralmente utilizado no controle em culturas de soja, algodão, cana de açúcar, milho.

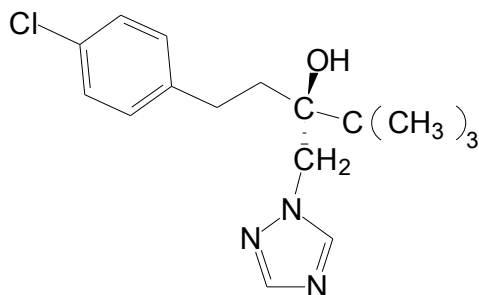
3.2.3.4 Diurom



- Grupo Químico: feniluréia
- Nome químico (IUPAC): 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia
- Classe: Herbicida
- Fórmula Molecular: $C_9H_{10}Cl_2N_2O$
- Número no CAS: 330-54-1
- Massa molar: $233,1 \text{ g mol}^{-1}$
- Log K_{ow} : 2,85
- Classe toxicológica: IV, pouco tóxico
- Nomes comerciais: Nortox®, Karmex®, Direx®

O diurom é um herbicida da família das fenilamidas pertencente ao subgrupo feniluréia. Os herbicidas representam uma importante classe de agrotóxicos, os quais são usados a mais de quarenta anos (CABRERA *et al.*, 2010). O diurom inibe a fotossíntese de plantas daninhas através da prevenção da produção de oxigênio. Portanto o diurom é empregado ao combate de uma grande variedade de plantas indesejadas, como ervas daninhas, musgos entre outros, sendo também muito utilizado como anti-incrustante em embarcações.

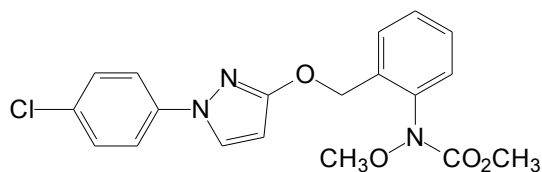
3.2.3.5 Tebuconazol



- Grupo químico: triazol
- Nome químico (IUPAC): (RS)-1-p-clorofenil-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)-3-pentanol
- Classe: fungicida
- Fórmula molecular: $C_{16}H_{22}ClN_3O$
- Número no CAS: 107534-96-3
- Massa molar: $307,8 \text{ g mol}^{-1}$
- Log K_{ow} : 3,7
- Classe toxicológica: IV, pouco tóxico
- Nomes comerciais: Elite®, Folicur®, Icarus®

Antes do surgimento dos fungicidas orgânicos sintéticos, a manutenção das plantas contra doenças causadas por fungos dependia do uso de defensivos agrícolas compostos por enxofre e cobre. Nos dias atuais, muitos tipos diferentes de fungicidas são utilizados, com estruturas químicas bastante diversas. A maioria apresenta baixa toxicidade aos organismos superiores como os mamíferos, desta forma o impacto ambiental mais sério ocorre em microorganismos presentes no solo (SILVA *et al.*, 2004). Quanto ao mecanismo de disseminação no ambiente, os fungicidas azóis podem sofrer escoamento superficial, bem como dispersão na hora da aplicação, vindo atingir o compartimento aquático.

3.2.3.6 Piraclostrobina



- Grupo químico: estrobilurina
- Nome químico (IUPAC): metil N-{2-[1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-iloximetil]fenil}(N-metoxi)carbamato
- Classe: fungicida
- Fórmula molecular: C₁₉H₁₈ClN₃O₄
- Número no CAS: 175013-18-0
- Massa molar: 387,8 g mol⁻¹
- Log K_{ow}: 3,99
- Classe toxicológica: II, altamente tóxico
- Nomes comerciais: Cabrio®, Comet®, Opera®

Dentre os agrotóxicos fungicidas disponíveis no mercado, destacam-se as misturas de princípios ativos pertencentes às classes dos triazóis e estrobilurinas, tais como o epoxiconazol e o piraclostrobin, respectivamente. No mercado brasileiro encontram-se disponíveis para venda formulações à base das duas substâncias isoladas e conjugadas entre si (PRESTES *et al.*, 2011).

Os fungicidas pertencentes à classe dos triazóis agem inibindo a biossíntese do ergosterol, o qual é constituinte da membrana celular de fungos, enquanto as estrobilurinas atuam como inibidor do transporte de elétrons nas mitocôndrias das células dos fungos, inibindo a formação de ATP, essencial no processo metabólico dos fungos.

Através das características inerentes de sua utilização, os fungicidas podem atingir os ambientes aquáticos, contaminando águas superficiais, causando

efeito deletério aos organismos e à flora aquática. Apesar de serem encontrados na literatura trabalhos relativos aos efeitos ecotoxicológicos dos triazóis sobre organismos aquáticos, são poucos os estudos sobre as estrobilurinas ou das duas substâncias conjugadas (PRESTES *et al.*, 2011).

3.2.3.1 Características e propriedades físico-químicas dos agrotóxicos selecionados

Os fatores que possibilitam prever o comportamento dos agrotóxicos no meio ambiente são as propriedades físico-químicas, tais como: solubilidade em água (S), coeficiente de adsorção normalizado pelo carbono orgânico (K_{oc}), produto da constante de dissociação do composto (pK_a), pressão de vapor (PV), constante da lei de Henry (K_H), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) no solo e na água (CABRERA *et al.*, 2008), além da estrutura molecular e massa molecular (SILVA *et al.*, 2004).

A estrutura molecular do agrotóxico sugere o grau com que ele tende a interagir no meio ambiente. A presença de grupos funcionais contendo átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre tornam os compostos orgânicos mais reativos do ponto de vista bioquímico. Também os tornam mais solúveis em água, e menos voláteis quando comparados com hidrocarbonetos de mesmo número de carbonos. A presença de halogênios torna o composto mais insolúvel em água, mais volátil e mais persistente, devido a menor reatividade, sendo assim mais estável ambientalmente (SILVA *et al.*, 2004).

A solubilidade em água é uma propriedade importante para os processos ambientais, pois atuam no comportamento, transporte e destino desses compostos, indicando a tendência do pesticida em ser carregado superficialmente no solo atingindo águas superficiais. No entanto, este não é o único parâmetro para prever a percolação, devendo ser analisado em conjunto com outras propriedades (SILVA *et al.*, 2004).

Os valores do produto da constante de dissociação ácida (pK_a) tem efeito sobre a solubilidade do agrotóxico. Através do pK_a do agrotóxico e do pH do solo, é possível prever a forma predominante (ionizável ou molecular) de um

agrotóxico ácido. A mesma relação pode ser obtida usando pK_b para pesticidas alcalinos (BARCELÓ, 2006).

Com o coeficiente de adsorção (K_{oc}) é possível prever a tendência do agrotóxico a ficar adsorvido na matéria orgânica no solo. Moléculas altamente solúveis tendem a apresentar valores de K_{oc} relativamente baixos (menores que $150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), podendo ser mais rapidamente biodegradáveis no solo e na água (BARCELÓ, 2006).

A Constante da Lei de Henry (K_H), também chamada de coeficiente de partição ambiental ar-água, juntamente com a pressão de vapor (PV) mostra a tendência do agrotóxico a volatilizar ou permanecer na fase aquosa. Para algumas moléculas, dependendo do valor da pressão de vapor e/ou valor da solubilidade em água, o K_H dificilmente pode ser medido (SILVA *et al.*, 2004).

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) relaciona as propriedades hidrofílicas e lipofílicas, demonstrando a tendência bioconcentração e biomagnificação destes compostos, sendo um fator importante na avaliação de riscos, pois em conjunto com os dados de degradação, o potencial de acumulação pode ser usado na identificação dos agrotóxicos que podem ser transportados via cadeia alimentar (BARCELÓ, 2006).

O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) é um critério usado para determinar os efeitos ambientais relacionados à volatilização, potencial de lixiviação e características de degradação de vários compostos químicos (CABRERA *et al.*, 2008).

Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos selecionados para o estudo

Compostos	\bar{M} (g mol ⁻¹)	Solubilidade em H ₂ O (mg L ⁻¹)	K _{oc} (cm ³ g ⁻¹)	log K _{ow}	PV (mPa) (20 °C)	pKa	K _H (Pa m ³ mol ⁻¹)	t _{1/2} solo (d)	t _{1/2} H ₂ O (d)
Bentazona	240,3	570,0 (20 °C)	34	0,77	0,2	3,2 - 3,3	7,4.10 ⁻⁵		
Carbofurano	221,3	320,0	22	1,52	0,03 - 0,07		5,0.10 ⁻⁴	30-60 50	>360 (pH 4) 121(pH 7)
Clomazona	239,7	1100,0 (25 °C)	150-562	2,5	19,2		4,2.10 ⁻³	30 - 135	>30
Diurom	233,1	36,4 (25 °C)	400	2,85	1,1.10 ⁻³		7,0.10 ⁻⁶	Meses-1 ano	
Tebuconazol	307,8	36,0 (pH 5-9)		3,7	2.10 ⁻³		1,0.10 ⁻⁵		7-28 (pH 4-9)
Piraclostrobina	387,8	1,9 (20 °C)		3,99	2.6.10 ⁻⁵		5.3.10 ⁻⁶		30 (pH 5-7)

Onde: \bar{M} = massa molar; K_{oc} = coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo; K_{ow} = coeficiente partição octanol-água; PV = pressão de vapor; pKa= produto da constante ácida; K_H = constante de Henry; t_{1/2} solo = tempo de meia vida no solo; t_{1/2} água = tempo de meia vida na água; d = dias;

Fonte: Adaptado de TOMLIN, 2003; CABRERA *et al.*, 2008.

3.4 Processos Oxidativos Avançados

Nas duas últimas décadas, os AOPs têm surgido como uma excelente alternativa na remediação de efluentes contaminados, tendo se mostrado extremamente eficiente no tratamento de águas superficiais e subterrâneas e solos contaminados. Esse merecido destaque se deve a sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, além do baixo custo operacional, sobretudo em razão da sua elevada eficiência de degradação frente a substratos orgânicos resistentes (JARDIM *et al.*, 2005; MELO *et al.*, 2009).

Os AOPs são processos de oxidação, fundamentados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um forte oxidante, o qual em quantidade suficiente permite a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, levando à formação de compostos intermediários biodegradáveis, ou até mesmo gerando substâncias inócuas, tais como dióxido de carbono, água e íons inorgânicos oriundos de heteroátomos (mineralização). O radical $\cdot\text{OH}$ pode ser gerado através de diversos processos, os quais podem ser classificados como sistemas homogêneos ou heterogêneos, isso conforme a presença ou não de um catalisador sobre a forma sólida. Além disso, os AOPs podem ser assistidos sob irradiação eletromagnética ultravioleta (UV) (WALLING, 1975).

Uma reação de oxidação – redução ocorre à custa de uma transferência de elétrons entre os reagentes. Portanto, para que isto seja possível, deve-se ter um elemento com tendência a perder elétrons, ou seja, que sofra oxidação, enquanto que outro elemento ganhe elétron vindo a sofrer redução (DALMÁZIO, 2007).

Uma espécie química com um alto valor de potencial padrão de redução (E°) é um forte agente oxidante. O $\cdot\text{OH}$ é um dos radicais livres mais reativos, sendo também um dos oxidantes mais poderosos. Isso se comprova mediante a Tabela 3, a qual mostra os potenciais de redução de inúmeras espécies químicas que são mais oxidantes que oxigênio (O_2). O $\cdot\text{OH}$ pode, ainda, ser gerado através de diversas reações envolvendo oxidantes fortes, tais como: ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como, dióxido de

titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO) e irradiação eletromagnética UV (JARDIM *et al.*, 2005; DALMÁZIO, 2007).

Tabela 3: Potenciais Padrão de eletrodo para algumas semi-reações

Reação Redox	E° (EPH) / VOLT, 25 °C
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$	0,000
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,870
$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2,800
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,070
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}_2^+$	1,760
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,680
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,570
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,490
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,490
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,360
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}_{(\text{s})}$	0,136
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,330
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{HO}^-$	1,240
$\text{ClO}_{2(\text{g})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	1,150
$\text{Br}_{2(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,070
$\text{ClO}_{2(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	0,950
$\text{ClO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,900
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	0,870
$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0,780
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}_{(\text{s})}$	0,744
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	0,521
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{s})}$	0,440
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	0,408
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	0,337
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,154
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,153

FONTE: Adaptado de SKOOG *et al.*, 2002.

O $\cdot\text{OH}$ é uma espécie extremamente reativa, podendo reagir com a maioria dos compostos orgânicos, tendo uma constante de velocidade na ordem de 10^6 a 10^9 $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ (DOMÈNECH *et al.*, 2001). Várias e diferentes reações químicas envolvendo cisão homolítica ou heterolítica concomitante com $\cdot\text{OH}$ podem ocorrer, em dependência da estrutura química presente no substrato contaminante.

Sendo assim, podem ocorrer os seguintes tipos de reações químicas: abstração de hidrogênio, adição eletrofílica em substratos orgânicos contendo insaturações e ou anéis aromáticos, transferência de elétrons e reações radiculares, conforme mencionadas a seguir (NOGUEIRA *et al.*, 2007):

Abstração de hidrogênio

Os $\cdot\text{OH}$ gerados possuem a capacidade de causar a oxidação de compostos orgânicos, através da abstração de átomos de hidrogênio, formando radicais orgânicos no meio reacional.



Conseqüentemente, ocorre adição de oxigênio molecular gerando radical peróxido.



Essas espécies de radicais intermediários formados dão início a reações térmicas em cadeia ocasionando à degradação até carbono na forma inorgânica, no caso CO_2 , água e sais inorgânicos. Esse tipo de reação geralmente ocorre com substratos do tipo hidrocarbonetos alifáticos.

Adição eletrofílica

Adição eletrofílica de $\cdot\text{OH}$ a compostos orgânicos que possuem ligações do tipo pi (π) resulta na formação de radicais orgânicos, onde o elétron desemparelhado se encontra em algum dos carbonos. Esse tipo de reação geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. A rápida

descloração de clorofenóis também é interpretada pela adição eletrofílica gerando íons cloreto.

Transferência eletrônica

Reações com transferência de elétrons ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio não são favorecidas, como por exemplo, na presença de hidrocarbonetos clorados.



Reações radicalares

As reações radicalares são indesejáveis do ponto de vista oxidativo dos compostos orgânicos, pois consomem $\cdot OH$, prejudicando a eficiência do processo de degradação.



A predominância de uma ou outra reação dependerá de inúmeros fatores, dentre eles a presença e concentração do substrato orgânico.

Os AOPs baseiam-se em processos físico-químicos, os quais são capazes de produzir mudanças na estrutura química dos contaminantes. Os conceitos acerca dos processos oxidativos avançados são definidos como sendo sistemas em que se ocorre a geração do $\cdot OH$ em quantidade suficiente para ocasionar mudanças no tratamento de purificação da água (DOMÉNECH *et al.*, 2001). Este radical pode ser gerado através de técnicas não foto química e foto química, incluindo a irradiação solar (luz solar), e até mesmo por outras formas de energia como, por exemplo, ultrassom e feixe de elétrons. Uma grande quantidade dos sistemas oxidativos usa oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio e ozônio na presença de metais de transição ou foto catalisadores para auxiliar na geração de $\cdot OH$. A Tabela 4 lista os AOPs classificando-os em homogêneos e heterogêneos, fotoquímicos e não fotoquímicos.

Tabela 4: Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
H ₂ O ₂ /UV			
Ultra-Som (US)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	TiO ₂ /O ₂ /UV	
Feixe de Elétrons	O ₃	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
H ₂ O ₂ /US	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /UV	Elétron Fenton
UV/US	O ₃ /OH ⁻		
O ₃ /UV			
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV			

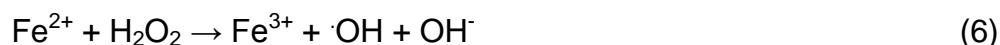
Os AOPs são extremamente úteis no auxílio de um tratamento biológico, especialmente devido aos contaminantes orgânicos, os quais geralmente mostram-se resistentes à degradação biológica. O processo oxidativo avançado realizado após o tratamento oxidativo convencional garante uma purificação mais eficiente dos resíduos das estações de tratamento de esgotos (ETE), antes do descarte em corpos de água receptores (DOMÉNECH *et al.*, 2001). A ineficiência e limitação de muitos processos de tratamento oxidativos convencional usados nas ETE frente aos substratos orgânicos se deve ao fato da composição diversificada dos efluentes que chegam até a estação de tratamento.

O processo de coagulação, seguido de separação por flotação ou sedimentação, é extremamente eficiente na retirada de materiais particulados. Porém, para a remoção de corantes, bem como compostos orgânicos, é necessário à adoção de tratamentos complementares (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Os sistemas desenvolvidos na fase experimental deste trabalho, caracterizados como processos oxidativos avançados, serão fundamentados a seguir.

3.4.1 Sistema Fe⁰/H₂O₂

A pouco mais de um século atrás, mais especificamente no ano de 1894, Fenton já havia estudado e observado a oxidação catalítica do ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio. Cerca de quarenta anos depois da primeira observação da reação de Fenton, foi proposto por Harber no ano de 1934, que o radical hidroxila (HO·) seria a espécie oxidante neste sistema, sendo assim capaz de oxidar inúmeros compostos orgânicos em uma reação espontânea. Portanto, a reação de Fenton é aquela cuja geração de radical hidroxila ocorre pela decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) catalisada pelo íon ferroso (Fe²⁺) em meio ácido, a qual pode ser descrita pela equação 6 (WALLING, 1975):



Para que a reação de degradação seja eficiente, uma quantidade estequiométrica de íon ferroso (Fe²⁺), bem como de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) são necessárias. Isso geralmente acarreta em um problema, pois inevitavelmente certas quantidades de sais férricos necessitam ser dispostos, logo após o tratamento. No entanto, quando se usa ferro zero no lugar de sais ferrosos podem ocorrer as seguintes reações:



Ao se utilizar ferro zero como fonte de ferro para a reação de Fenton, sob condições ácidas e ausência de oxigênio, a superfície metálica do ferro sofre corrosão produzindo íons ferrosos e gás hidrogênio, conforme é descrito na equação 7 (NAMKUNG *et al.*, 2008). Os íons ferrosos gerados na equação 7, em presença de H₂O₂ reagem rapidamente através da reação clássica de

Fenton (equação 6) produzindo radical HO \cdot e íons férricos (Fe $^{3+}$) (NAMKUNG *et al.*, 2008). Por outro lado, o ferro zero também pode conduzir a oxidação de compostos orgânicos na presença de oxigênio. Neste caso, o oxigênio dissolvido é o principal acceptor de elétrons, levando a rápida oxidação do ferro zero, conforme é descrito na equação 8. Simultaneamente, pode ocorrer a decomposição do peróxido de hidrogênio, a partir da oxidação do ferro zero, produzindo radical HO \cdot (equação 9), além disso, os íons ferrosos gerados podem decompor cataliticamente o peróxido de hidrogênio através da reação clássica de Fenton (equação 6) (SCHERER *et al.*, 2001; GOODDY *et al.*, 2002; SATAPANAJARU *et al.*, 2003)

Uma das vantagens da reação de Fenton empregando ferro zero surge mediante a reciclagem dos íons Fe $^{3+}$ (equação 10). Os íons férricos podem ser reduzidos pela superfície metálica do ferro zero gerando íons ferrosos. Consequentemente, há formação de uma pequena quantidade de sais férricos (NAMKUNG *et al.*, 2008).

No entanto, inevitavelmente há formação de uma pequena quantidade de espécies férricas, o que não torna o processo inviável, pois esse produto indesejável pode ser utilizado para iniciar uma nova reação de Fenton (OTURAN *et al.*, 2008; JIANG *et al.*, 2010; SOON e HAMEED, 2011).

Em meio aquoso e sob condições ácidas, os íons férricos existem na forma de aquo-complexos. Em valores elevados de pH, a hidrólise acaba gerando espécies hidroxiladas cuja sua proporção depende do pH (equação 9). Na equação 11, as águas de coordenação das moléculas foram omitidas de forma a simplificar a visualização. Quando esses aquo-complexos de íons férricos são irradiados, ocorre a redução dos íons férricos para íons ferrosos produzindo radical \cdot OH, conforme é descrito pela equação 12 (LANGFORD e CAREY, 1975; NOGUEIRA *et al.*, 2007).



A aplicação do sistema Fe 0 /H $_2$ O $_2$ pode ser apreciada em diversos estudos, como por exemplo, na degradação do herbicida diurom (CABRERA *et*

al., 2010), efluente de moinho de óleo de oliva (KALLEL *et al.*, 2009a), compostos fenólicos (KALLEL *et al.*, 2009b), corantes (WANG *et al.*, 2010), efluentes domésticos e industriais (HOU *et al.*, 2011; KHAN *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2009; LAI *et al.*, 2007).

3.4.2 Fotocatálise Heterogênea

O tratamento de efluentes contaminados por compostos químicos através da oxidação química é uma maneira de transformar as substâncias ambientalmente indesejáveis em compostos mais biodegradáveis e até mesmo inertes. Os processos baseados nos AOPs podem ser empregados na degradação de contaminantes orgânicos, tais como agrotóxicos, fármacos e corantes, bem como inorgânicos como, por exemplo, NH_4^+ , PO_3^- , HS^- e SO_3^- (DALMÁZIO, 2007).

Neste contexto a fotocatálise heterogênea surge como uma excelente alternativa para a remediação de resíduos aquosos contaminados por compostos orgânicos. A fotocatálise é um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Com a promoção do elétron para a banda de condução (BC), e com a lacuna (h^+) gerada na banda de valência (BV), geram-se sítios redutores e oxidantes, os quais são capazes de catalisar reações químicas. Sendo assim, este processo fotocatalítico pode ser empregado no tratamento de efluentes através da oxidação da matéria orgânica que pode ser conduzida até a completa mineralização (formação de CO_2 e H_2O e íons inorgânicos) (SOON e HAMMED, 2011).

Conforme já mencionado, o processo constituído pela interação de TiO_2 com a radiação eletromagnética UV ocorre através de um processo denominado oxidação fotocatalítica.

Na fotocatálise heterogênea, o processo é fundamentado na absorção direta ou indireta da radiação ultravioleta por um suporte sólido, geralmente um catalisador semicondutor. Desta forma, a excitação pode ocorrer de duas maneiras diferentes: através da excitação direta do semicondutor, decorrente da absorção de fótons usados no processo, ou mediante a excitação inicial de

substratos orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador, os quais são capazes de injetar elétrons no semicondutor.

Ao utilizar-se TiO_2 , espera-se que o contaminante orgânico, seja totalmente degradado produzindo CO_2 , H_2O e íons derivados do contaminante. O mecanismo proposto para a fotodegradação em meio aquoso ocorre mediante uma série de reações. Primeiramente, ocorre adsorção de H_2O na superfície do catalisador (equação 13) (HOFFMANN *et al.*, 1995).



A utilização de um material semicondutor, tal como: TiO_2 , CdS , ZnO entre outros, em solução aquosa, gera a absorção de radiação eletromagnética com energia suficiente para superar o *band-gap* do TiO_2 e, assim consequentemente, produzir elétrons (e^-) na banda de condução (BC) e lacunas (h^+) na banda de valência (BV). Sendo assim, o processo se inicia conforme a equação 14, com a formação do par elétron lacuna (HOFFMANN *et al.*, 1995).



É preciso mencionar que ambas as espécies podem recombinar-se no interior do óxido ou na superfície conforme a equação 15, desativando o fotocatalisador através da liberação de energia térmica (HOFFMANN *et al.*, 1995).



Esses elétrons gerados podem reduzir oxigênio dissolvido produzindo íon radical superóxido (O_2^-). Consequentemente, as lacunas são capazes de oxidar H_2O e HO^- , produzindo radical hidroxila (HO^\cdot), de acordo com as equações 16 e 17. Estas reações tornam-se extremamente relevantes na medida em que elevadas concentrações de H_2O e ou HO^- são adsorvidas na superfície do catalisador (HOFFMANN *et al.*, 1995).



Desta forma, o substrato orgânico pode ser oxidado mediante as reações com os radicais hidroxilas $\cdot\text{OH}$. Além disso, de acordo com a equação 18 o substrato ainda pode ser adsorvido pela superfície do catalisador e através de reações de transferência de elétrons ser oxidado (HOFFMANN *et al.*, 1995).



Dentre os semicondutores que tem sido utilizados em aplicações ambientais, o TiO_2 é geralmente preferido devido ao seu alto nível de fotossensibilidade, disponibilidade, baixa toxicidade, elevada estabilidade química e baixo custo (BERNARDES, 2010). A atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entre outros fatores. As formas cristalinas do TiO_2 são rutilo, anatásio e brookita (DALMÁZIO, 2007; BERNARDES, 2010). Muitos pesquisadores argumentam que a forma anatásio é a mais fotoativa e, por consequência disso, é a forma preferencialmente usada (ZIOILLI e JARDIM, 1998). O TiO_2 pode ser ativado por radiação UV até 387,5 nm, o que permite o uso da radiação solar como fonte de excitação (CHO e CHOI, 2007). Dentre os estudos de aplicação desse sistema oxidativo na literatura incluem-se: degradação de fármacos e cafeína (DALMÁZIO, 2007), chorume de aterro sanitário (MORAIS *et al.*, 2006), herbicida diurom (BERNARDES, 2010), entre outros. Além disso, também podem ser apreciados estudos empregando planejamentos experimentais como uma ferramenta mais segura para a otimização de processos fotocatalíticos, tais como degradação dos corantes azul de metila (SAHOO e GUPTA, 2012) e vermelho Congo (SAKKAS *et al.*, 2010).

3.5 Planejamentos experimentais para otimização de experimentos

Um planejamento experimental é fundamentado e baseado em conhecimentos estatísticos, caracterizando-se assim em uma ferramenta extremamente importante para obtenção das condições ótimas de um processo, possibilitando também avaliar os efeitos e impactos que os fatores apresentam sobre determinadas respostas.

Desta forma, para que seja possível alcançar esses objetivos, várias estratégias podem ser lançadas. Por exemplo, quando não se tem conhecimento detalhado acerca dos fenômenos que regem um processo, ou seja, quais os fatores que influenciam na resposta desejada, podemos realizar um delineamento fatorial fracionado (2^k) ou, ainda, utilizar um planejamento do tipo Plackett & Burman para avaliação prévia das variáveis e seleção daquelas que devem ser consideradas até se chegar no delineamento completo rotacional (DCCR) (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Outra estratégia que pode ser utilizada nesse caso é aplicação de um planejamento do tipo *Box Behnken Design* (BBD). O BBD é um planejamento caracterizado pelo delineamento com três níveis das variáveis e por ser um modelo de segunda ordem. Trata-se, portanto de um planejamento fatorial fracionado que permite a análise de superfície de resposta, pois este tipo de planejamento gera informações suficientes para estimar a falta de ajuste do modelo, bem como todas as interações possíveis entre os fatores. No entanto, a sua grande desvantagem é o número de experimentos a serem realizados, pois se trata de um planejamento 3^k , onde k é o número de fatores presentes no delineamento. Sendo assim, um planejamento fatorial fracionado com dois fatores, ou seja, $k = 2$ terá, no mínimo, quatro experimentos, enquanto que um BBD terá nove experimentos, conforme demonstra a Tabela 5.

Tabela 5: Número de ensaios, combinações de alguns esquemas fatoriais

Níveis	Fatores						
	k = 2	k = 3	k = 4	k = 5	k = 6	---	k = K
2	$2^2 = 4$	$2^3 = 8$	$2^4 = 16$	$2^5 = 32$	$2^6 = 64$	---	2^k
3	$3^2 = 9$	$3^3 = 27$	$3^4 = 81$	$3^5 = 243$	$3^6 = 729$	---	3^k
---	---	---	---	---	---	---	---
N	N^2	N^3	N^4	N^5	N^6	---	N^k

A crescente necessidade da otimização de processos, diminuindo custos e tempo, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, tem levado profissionais e pesquisadores de diferentes áreas a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos.

A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfície de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, a qual fornece informações relevantes e seguras sobre o processo, diminuindo assim o empirismo que envolve as técnicas de tentativa e erro (RODRIGUES e IEMMA, 2005). Além disso, a metodologia clássica (univariada) de otimização envolve um número muito grande de experimentos, os quais não são capazes de estabelecer um parâmetro para avaliar as interações e efeitos entre os fatores que englobam o desenvolvimento de um processo.

Desta forma, as principais vantagens da otimização empregando a metodologia do planejamento fatorial associada à superfície de resposta são redução do número de ensaios ou repetições e melhora na qualidade da informação obtida através dos resultados. Os fatores podem ser analisados simultaneamente, com a possibilidade de otimização de mais de uma resposta ao mesmo tempo, bem como de avaliação e cálculo do erro experimental (WILDE, 2011; RODRIGUES e IEMMA, 2005).

A importância que esta ferramenta apresenta para a otimização de processos oxidativos pode ser evidenciada mediante os seguintes estudos

relatados na literatura: aplicação de um BBD para otimização do processo foto-Fenton para degradação de orto-toluidina (MASOMBOON *et al.*, 2010), utilização de um planejamento fatorial 2^2 para otimização de um sistema redutivo empregando ferro zero e irradiação ultrassom (US) para degradação de corantes (PAVANELLI *et al.*, 2010), utilização de um delineamento do tipo Placket & Burman para otimização de um sistema Fenton para degradação de efluente industrial (BIANCO *et al.*, 2011) e aplicação de BBD para otimização de sistemas oxidativos para a degradação de fármacos (WILDE, 2011).

4. MATERIAIS E METODOS

O desenvolvimento experimental consistiu na elaboração e otimização de sistemas para degradação de agrotóxicos em meio aquoso, empregando ferro zero e peróxido de hidrogênio ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$) e fotocatalise heterogênea (Figura 1) com determinação e monitoramento por HPLC-DAD e LC-ESI-MS/MS.

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM), na Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

4.1 Instrumentação

- ❖ Balança Analítica de precisão modelo FA 2104N, Bioprecisa;
- ❖ Bomba à vácuo Tecnal TE-058 (Piracicaba, SP, Brasil);
- ❖ Centrífuga Centribio 80-2B (Curitiba, PR, Brasil);
- ❖ Micropipetadores automáticos com capacidade variável (100 – 1000 μL) (Labmate, Polônia; Digipet);
- ❖ pHmetro Hanna – eletrodo de vidro combinado (São Paulo, Brasil);
- ❖ Turbidímetro Hach 2100 P (Hach Company, USA);
- ❖ Sistema de filtração em membrana Phenomenex;
- ❖ Sistema de Purificação de água Milli-Q Direct-Q UV3® Millipore (Millipore, Bedford, MA, USA);
- ❖ Ultrassom Quimis modelo Q335D (Diadema, SP, Brasil);
- ❖ Cromatógrafo a Líquido Waters (Milford, MA, USA) equipado com bomba quaternária modelo 600, com sistema de eluição por gradiente, Detector por Arranjo de Diodos 2996, sistema de aquisição de dados software Empower PDA e coluna analítica Termo BDS Hypesil C18 5 μm , 130 Å (250 x 4,6 mm de d.i.) (Phenomenex, Torrance, CA, USA);
- ❖ Cromatógrafo a Líquido Alliance Separations modelo 2695 Waters (Milford, MA, USA) equipado com amostrador automático, bomba

quaternária, sistema de desgaseificação, Detector MS, Micromass® Quatro Micro™ API Waters com fonte API, utilizando o modo de ionização por Electrospray, Sistema de aquisição de dados através do software Masslynx 4.0 Waters e coluna analítica XTerra® MS C18 3,5 µm 144 Å (50 x 3 mm d.i.) (Waters, Milford, MA, USA);

- ❖ Cromatógrafo a Líquido Metrohm modelo IC compacto Pro 881 (Herisau, Suíça) equipado com amostrador automático, bomba quaternária, sistema de desgaseificação, forno de coluna, sistema de supressão química, Detector de condutividade digital, iDetector, Sistema de aquisição de dados através do software MagIC Net™, coluna analítica para cátions Metrosep C 4 (150,0 x 4,0 mm d.i.) (Herisau, Suíça) e coluna analítica para ânions Metrosep A Supp 5 (150,0 x 4,0 mm d.i.) (Herisau, Suíça);
- ❖ Analisador de carbono orgânico total (TOC) modelo TOC-V CPH (Shimadzu, Japan);
- ❖ Espectrofotômetro de feixe duplo com caminho óptico de 1 cm UV-VIS modelo UV 2550 (Shimadzu, Japan), Sistema de aquisição de dados através do software UV-Probe;
- ❖ Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado PerkinElmer Sciex modelo Elan DRC II (Thornhill, Canadá) equipado com nebulizador concêntrico (Meinhard Associates, Golden, USA), câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Inc., West Melbourne, Australia);
- ❖ Espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama (Analytik Jena AG, Alemanha) equipado com lâmpada de cátodo oco para ferro;
- ❖ Vórtex modelo Certomat® MV-B. Braun. (Bioteck Internacional, Alemmar - Comercial e Industrial S.A.);
- ❖ Chapa de aquecimento com agitação magnética.

4.2 Reagentes, solventes e materiais

- ❖ Ácido Clorídrico p.a. (Tedia, NJ, USA)
- ❖ Ácido fosfórico p.a. (Merck, RJ, Brasil);
- ❖ Ácido fórmico p.a. (Merck, RJ, Brasil);
- ❖ Ácido sulfúrico p.a. (Merck, RJ, Brasil);
- ❖ Água destilada;
- ❖ Água Ultrapura purificada em sistema Direct-Q UV3® Millipore (resistividade de 18,2 MΩ cm);
- ❖ Bentazone solução comercial “BASAGRAN” 600 g L⁻¹ (BASF, Limburgerhof, Alemanha);
- ❖ Bicarbonato de sódio p.a. e carbonato de sódio p.a. (Merck, RJ, Brasil);
- ❖ Carbofurano solução comercial “AGROFURAN” 390 g L⁻¹ (Sonoda, Beijing, China);
- ❖ Clomazona solução comercial “GAMIT” 360 g L⁻¹ (FMC, PA, USA);
- ❖ Dióxido de titânio p.a. (Synth, Brasil);
- ❖ Diurom solução comercial “KARMEX” 600 g L⁻¹ (Griffin, CA, USA);
- ❖ Extran® neutro (Merck, RJ, Brasil);
- ❖ Filtro PTFE 0,45 µm, Millipore, Millex®;
- ❖ Gás argônio analítico 5,0 usado como gás de colisão no sistema LC-ESI-MS/MS (White Martins, Brasil);
- ❖ Hidróxido de sódio p.a. (Vetec, SP, Brasil);
- ❖ Membrana filtrante de acetato de celulose 0,45 µm de diâmetro de poro e 47 mm de diâmetro (Sartorius Biolab Products, Göttingen, Alemanha)

- ❖ Membrana filtrante de nylon 0,45 μm de diâmetro de poro e 47 mm de diâmetro (Millipore, SP, Brasil);
- ❖ Metanol, acetona e acetonitrila, grau HPLC (J.T Baker, Mallinckrodt, NJ, USA);
- ❖ Padrões analíticos: bentazone 99,6%, carbofurano 99,5%, diurom 99,5%, clomazona 97,4%, tebuconazol 99,6%, piraclostrobina 99,6%, 3,4-DCA 99,6% e 3-hidróxi-carbofurano 99,5% (Sigma Aldrich, SP, Brasil);
- ❖ Padrões analíticos: amônio 1000 ppm, cloreto 1000 ppm, fluoreto 1000ppm, fosfato 1000 ppm, nitrato 1000 ppm, nitrito 1000 ppm e sulfato 1000 ppm (Merck, RJ, Brasil);
- ❖ Peróxido de hidrogênio 29% (v/v) (Synth, Brasil);
- ❖ Piraclostrobina solução comercial “OPERA” 320 g L⁻¹ (BASF, Limburgerhof, Alemanha);
- ❖ Tebuconazol solução comercial “SILVACUR C” 360 g L⁻¹ (Q.E.A.C.A., Buenos Aires, Argentina).

4.3 Preparo das soluções analíticas (solução padrão)

As soluções analíticas estoque, contendo 1000 mg L⁻¹ de cada agrotóxico (bentazone, carbofurano, clomazona, diurom, piraclostrobina e tebuconazol), bem como de cada produto de degradação (3,4-DCA e 3-hidróxi-carbofurano) foram preparadas em metanol grau HPLC partindo da dissolução do padrão sólido, armazenado em frasco âmbar e estocado a -18 °C. Para os padrões com teor de pureza inferior a 99%, efetuou-se a correção das pesagens. A partir das soluções estoques de 1000 mg L⁻¹ foram preparadas soluções estoque de concentrações de 100 mg L⁻¹, em metanol, de cada princípio ativo. Foram preparadas também duas soluções trabalho de 10 mg L⁻¹, uma da mistura dos seis agrotóxicos e outra da mistura dos seis agrotóxicos mais os dois produtos de degradação. Estas soluções foram utilizadas para preparar as diluições as quais foram usadas para a otimização da separação cromatográfica e para a obtenção da curva analítica. A solução padrão de

trabalho foi preparada mensalmente, e as diluições utilizadas foram preparadas diariamente.

Soluções analíticas estoque, contendo 10 mg L^{-1} dos respectivos íons (amônio, cloreto, fluoreto, fosfato, nitrato, nitrito e sulfato) foram preparadas em água ultra-pura partindo da diluição do padrão líquido, armazenado em tubo PTFE tipo falcon e estocado em temperatura laboratorial. A partir das soluções estoques de 10 mg L^{-1} foram preparadas soluções estoque de concentrações de 5 e 2 mg L^{-1} , em água ultra-pura, de cada íon. Foi preparada também uma solução trabalho de 10 mg L^{-1} , da mistura dos íons. Esta solução foi utilizada para preparar as diluições as quais foram usadas para a otimização da separação cromatográfica e para a obtenção da curva analítica. A solução padrão de trabalho foi preparada mensalmente, e as diluições utilizadas foram preparadas diariamente.

4.4 Preparo das soluções dos agrotóxicos comerciais para degradação

As soluções comerciais estoques, contendo 1000 mg L^{-1} de cada agrotóxico (bentazone, carbofurano, clomazona, diurom, piraclostrobina e tebuconazol) foram preparadas em água ultra-pura partindo da diluição do produto comercial líquido, armazenado em frasco âmbar e estocado a $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Estas soluções foram utilizadas para preparar o resíduo sintético, a partir de sua diluição, o qual foi utilizado nos experimentos de degradação. O resíduo sintético foi preparado diariamente.

4.5 Resíduo Sintético

O resíduo sintético usado durante os experimentos de degradação foi preparado em laboratório a partir da solução estoque de 1000 mg L^{-1} , através da fortificação de um litro de água destilada, na concentração 10 mg L^{-1} de cada agrotóxico (bentazone, carbofurano, clomazona, diurom, piraclostrobina e tebuconazol).

4.6 Limalha de ferro

Neste estudo a limalha de ferro utilizada foi obtida através de um resíduo gerado pelas indústrias do polo naval metalúrgico da cidade de Rio Grande. A

limalha de ferro em forma de pó facilita a oxidação da superfície metálica (ferro zero), formando espécies iônicas de ferro como Fe^{2+} e Fe^{3+} .

4.7 Catalisador empregado para fotocatalise heterogênea

O catalisador utilizado durante os experimentos fotocatalíticos foi sintetizado no Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica (LCSI) da Universidade Federal do Rio Grande – FURG na Escola de Química e Alimentos – EQA (BERNARDES, 2010). O catalisador heterogêneo empregado neste estudo é formado por sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2,2-bipiridina) rutênio II (BERNARDES, 2010).

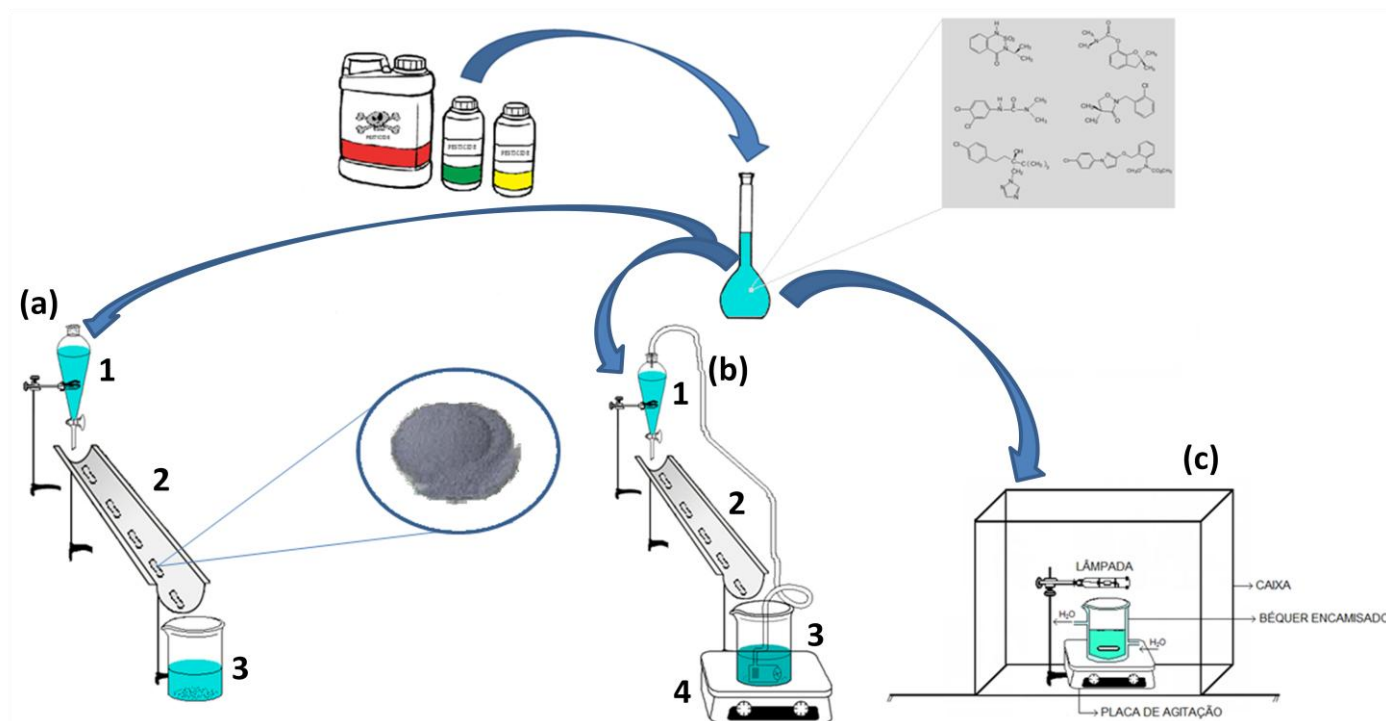


Figura 1 – Esquema dos sistemas desenvolvidos e aplicados para a degradação dos agrotóxicos selecionados: (a) Sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ sem recirculação (1- funil de extração de 1L contendo o resíduo sintético previamente acidificado e adicionado H_2O_2 ; 2- calha de PVC por onde fica suportado a limalha de ferro; 3- béquer de 1L); (b) Sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ com recirculação (1- funil de extração de 1L contendo o resíduo sintético previamente acidificado e adicionado H_2O_2 ; 2- calha de PVC por onde fica suportado a limalha de ferro; 3- béquer de 1L contendo a bomba de recirculação; 4- chapa de aquecimento utilizada para manter a temperatura constante); (c) Sistema Fotocatalítico.

4.8 Análise Estatística

Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software GraphPad InStat (GraphPad InStat Software Inc, Versão 3.00, 1997), com o nível de 95% de significância adotado para todas as comparações.

4.9 Caracterização do Resíduo Sintético

Para a caracterização do resíduo sintético, foram realizadas as seguintes determinações: carbono orgânico total, turbidez e pH, conforme descrito a seguir.

4.9.1 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

A determinação de Carbono Orgânico Total (COT) foi realizada empregando um equipamento Shimadzu TOC-V equipado com amostrador automático ASI-5000 como na forma de *non-purgeable organic carbon* (NPOC). Essa determinação é fundamentada na oxidação por combustão catalítica a dióxido de carbono com Pt utilizado como catalisador. A detecção foi feita por espectroscopia no Infravermelho não dispersivo (NDIR, do inglês *non-Dispersive Infrared*). A fim de evitar possíveis interferências na determinação de carbono orgânico total, as amostras foram acidificadas com HCl e purgadas, evitando, assim, a interferência de carbono inorgânico e carbono orgânico volátil. Os resultados foram expressos em mg L^{-1} de C (CABRERA *et al.*, 2010).

4.9.2 Determinação da Turbidez do Resíduo Sintético

A turbidez do resíduo sintético foi determinada empregando um equipamento Hach 2100 P Turbidímetro. Foram utilizadas soluções padrão de 0 a 100 unidades de turbidez (NTU) para calibrar equipamento. Os resultados foram expressos em termos de NTU.

4.9.3 Determinação do pH

A acidez ou alcalinidade do resíduo sintético foi medida empregando um pHmetro Hanna equipado com um eletrodo de vidro combinado. O pHmetro foi calibrado usando solução tampão com pH 4,0 e 7,0.

4.10 Composição da Limalha de Ferro

Para determinar a composição da limalha de ferro por Espectrometria de Absorção Atômica com atomização por chama (FAAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*) aproximadamente 1,0 g de limalha de ferro foi digerida em 5,0 mL de HCl e homogeneizada durante 5,0 min em vortex. Logo após, foi mantida sob aquecimento em banho maria (140 °C) durante 2 h.

4.10.1 Determinação de Ferro por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

A quantidade de ferro presente na limalha de ferro foi determinada empregando um espectrômetro de absorção atômica por chama (FAAS) (Analytik Jena AG, Germany), equipado com deutério para correção de *background* e uma lâmpada de cátodo oco própria para ferro, operando em 8 mA, em comprimento de onda de 248,3 nm. A chama utilizada foi composta por ar/acetileno em monocromador com fenda de 10 cm. Os resultados de ferro foram expressos em % de ferro zero.

4.10.2 Análises por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

A análise de Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, e Sr foi realizada empregando um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) PerkinElmer Sciex modelo Elan DRC II (Thornhill, Canadá) equipado com nebulizador concêntrico e câmara de nebulização ciclônica. A determinação foi feita usando plasma com 1300 W e vazão do gás nebulizador de 1,10 L min⁻¹. Foram monitorados os seguintes íons: ⁵²Cr, ⁶³Cu, ⁶⁰Ni, ²⁰⁸Pb, ¹²⁰Sn e ⁸⁸Sr.

4.11 Determinação de Ferro total dissolvido

A determinação de ferro total dissolvido foi realizada empregando um espectrofotômetro UV-VIS (modelo UV 2550, Shimadzu, Japan) conectado ao software UV-Probe para aquisição de dados, de acordo com a normalização NBR 13934, emitida pela *Associação Brasileira de Normas Técnicas* (ABNT).

O princípio da determinação baseia-se na reação da orto-fenantrolina com Fe^{2+} formando íons complexos de cor alaranjada em valores de pH inferiores a 5, sendo Fe^{3+} da amostra reduzido pela adição de ácido ascórbico.

4.11.1 Preparo da solução estoque

Uma solução estoque de concentração de 100 mg L^{-1} de ferro foi preparada a partir da dissolução de $0,7022 \text{ g}$ de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ em $50,0 \text{ mL}$ de água ultra pura $20,0 \text{ mL}$ de ácido sulfúrico concentrado. Logo após, foi adicionado permanganato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até a persistência da cor rosa, e diluída em balão volumétrico de 1000 mL com água ultra pura. Como o permanganato de potássio é um poderoso oxidante, suas soluções são de grande valor para as determinações espectrofotométricas de ferro. Em soluções ácidas, a redução pode ser representada pela seguinte equação:



O meio ácido deve ser formado com ácido sulfúrico, pois não reage com permanganato de potássio em solução diluída.

4.11.2 Preparo da solução trabalho

A solução trabalho foi preparada diariamente a partir da diluição de $50,0 \text{ mL}$ da solução estoque em balão volumétrico de 500 mL com água ultra pura. O preparo da curva padrão ($0,1$ a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$) foi realizado mediante a diluição da solução trabalho de concentração de 10 mg L^{-1} .

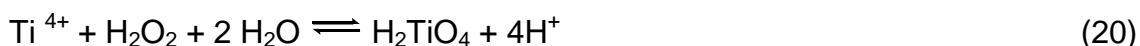
4.11.3 Preparo da amostra

Em $50,0 \text{ mL}$ de amostra foram adicionados $2,0 \text{ mL}$ de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, $2,0 \text{ mL}$ de acetato de sódio. Logo após a amostra foi agitada em Vortex durante 1 min e, em seguida, foi adicionado $1,0 \text{ mL}$ de ácido ascórbico 1% (m/v). Novamente, a amostra foi agitada durante 1 min em Vortex e mantida em repouso por 5 min . Após, foram adicionados $2,0 \text{ mL}$ de solução de orto-fenantrolina 1 mol L^{-1} . Esperou-se 30 min para iniciar a leitura da amostra em comprimento de onda de 510 nm .

4.12 Determinação do consumo de peróxido de hidrogênio durante o processo $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$

O consumo de peróxido de hidrogênio durante o processo $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ foi realizado conforme método colorimétrico descrito na literatura (EISENBERG, 1975). A determinação espectrofotométrica de peróxido de hidrogênio foi realizada usando um espectrofotômetro UV-VIS (modelo UV 2550, Shimadzu, Japan) conectado ao software UV-Probe para aquisição de dados.

O princípio do método é baseado na medida fotométrica do peróxido de hidrogênio através da intensidade da coloração resultante da reação com sulfato de titânio (equação 20). A cor amarela produzida na reação se deve à formação do ácido pertitânico, de acordo com a seguinte reação:



A fórmula para o ácido pertitânico também pode ser descrita da seguinte maneira: $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$.

4.12.1 Preparo da solução de sulfato de titânio

A solução de sulfato de titânio foi preparada a partir da digestão de 1,0 g de dióxido de titânio anidro em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado, por 15 a 16 h em temperatura de, aproximadamente, 150 °C. A solução foi armazenada em geladeira em temperatura de congelamento. A solução de sulfato de titânio foi diluída 4 vezes em água ultra pura antes de ser utilizada conforme demonstrado na equação 20.

4.12.2 Padronização do peróxido de hidrogênio

A solução de peróxido de hidrogênio foi diluída (20 mL de peróxido de hidrogênio em 1 L de água ultra pura). Após, foi padronizada com permanganato de potássio com concentração de $\sim 1 \text{ mol L}^{-1}$ usando o método volumétrico de oxi-redução (permanganimetria) (EISENBERG, 1975).

4.12.3 Preparo da amostra

Em 10 mL de amostra foi adicionado 1 mL de sulfato de titânio. Nessa proporção, a coloração obtida através da equação 20 possui máxima

intensidade por até 6 horas. A leitura fotométrica foi realizada no comprimento de onda de 470 nm.

4.13 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

A determinação de Carbono Orgânico Total (COT) foi realizada empregando um equipamento Shimadzu TOC-V equipado com amostrador automático ASI-5000 como na forma de *non-purgeable organic carbon* (NPOC). Essa determinação é fundamentada na oxidação por combustão catalítica a dióxido de carbono com Pt utilizado como catalisador. A detecção foi feita por espectroscopia no Infravermelho não dispersivo (NDIR, do inglês *non-Dispersive Infrared*). A fim de evitar possíveis interferências na determinação de carbono orgânico total, as amostras foram acidificadas com HCl e purgadas, evitando, assim, a interferência de carbono inorgânico e carbono orgânico volátil. Os resultados foram expressos em mg L⁻¹ de C (CABRERA *et al.*, 2010).

4.14 Otimização do sistema cromatográfico HPLC-DAD

A polaridade dos agrotóxicos em estudo definiu a utilização do método cromatográfico de fase reversa, desenvolvido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, do inglês *high-performance liquid chromatography*) no qual os analitos de polaridade intermediária são analisados (COLLINS *et al.*, 2006). Por isso, na otimização, foram utilizadas como fase estacionária (FE) colunas contendo C18 e como fase móvel (FM), diferentes proporções de solventes polares: metanol, acetonitrila e água ultrapura.

Para a otimização das condições cromatográficas primeiramente foram injetadas, individualmente, as soluções analíticas dos agrotóxicos selecionados para este estudo, observando o tempo de retenção e o espectro de absorção molecular de cada composto, obtido pelo Detector de Arranjo de Diodos (DAD). Durante as outras etapas do estudo, a ordem de eluição dos compostos foi feita comparando os tempos de retenção (t_R) e o espectro dos picos na mistura com o t_R e o espectro dos picos dos padrões, injetados individualmente.

4.14.1 Preparo e escolha da fase móvel

Os solventes utilizados foram preparados individualmente. A água ultrapura foi acidificada com solução aquosa de ácido fosfórico (1:1, v/v). Os solventes foram filtrados à vácuo através de membranas de nylon 0,45 µm e degaseificados em ultrassom durante 30 minutos, à temperatura ambiente.

A fase móvel foi armazenada em frascos próprios para solventes, rotulada com informações a respeito da sua composição e valor de pH. As soluções foram degaseificadas diariamente e a água ultrapura preparada diariamente.

Para a definição da composição da fase móvel para a separação cromatográfica foram testadas misturas contendo diferentes proporções de diferentes solventes, utilizando metanol, acetonitrila e água ultrapura pH 4,0.

Em HPLC de fase reversa, quanto mais hidrofóbico for o analito, mais ele é retido. Quando o analito se ioniza, fica menos hidrofóbico, e sua retenção diminui (KURZ, 2007). Devido às características dos agrotóxicos em estudo, é necessária a acidificação da fase móvel e da amostra, a fim de garantir uma maior interação dos agrotóxicos com a fase estacionária, sem comprometer a separação.

A fase móvel foi acidificada com ácido fosfórico, pois este composto apresenta uma baixa absorção na região do UV, principalmente em comprimentos de onda próximos a 220 nm, o qual foi utilizado no estudo.

4.14.2 Escolha da vazão da fase móvel

A função da bomba é enviar um fluxo constante e reprodutível de FM para a coluna, produzindo uma vazão que permita que as análises sejam realizadas em um tempo curto e a uma vazão constante para não interferir no sistema de detecção (COLLINS *et al.*, 2006). A escolha da vazão da fase móvel foi baseada na separação cromatográfica das soluções padrões, testando vazões entre 0,8 e 1,2 mL min⁻¹.

4.14.3 Determinação do comprimento de onda de máxima absorção dos agrotóxicos

Para a determinação do comprimento de onda de máxima absorção de cada agrotóxico, foi injetada no HPLC-DAD a solução padrão individual contendo $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ e, a partir do espectro de absorção molecular, monitorado entre 190 e 400 nm, foi determinado o comprimento de onda de máxima absorção dos agrotóxicos. O espectro do padrão foi utilizado para confirmar a identidade dos picos nas amostras.

Com esse detector e *software* também é possível verificar a pureza dos picos. Para isto, foram comparados os espectros de absorção obtidos em três diferentes pontos do pico cromatográfico, no início, no meio e no fim. Se o espectro desses três pontos coincidirem o pico é considerado puro. Isso foi realizado durante todo o procedimento analítico.

4.15 Condições do sistema cromatográfico LC-ESI-MS/MS

A cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas *tandem* (LC-ESI-MS/MS, do inglês *liquid chromatography coupled to electrospray ionization tandem mass spectrometry*) foi empregada para confirmar a degradação dos agrotóxicos, bem como para monitorar os produtos de degradação dos agrotóxicos carbofurano e diurom.

As condições cromatográficas empregadas para o sistema LC-ESI-MS/MS foram utilizadas de acordo com o método descrito na literatura (DEMOLINER *et al.*, 2010).

4.15.1 Separação Cromatográfica

As análises foram realizadas em um Cromatógrafo a Líquido Alliance Separations modelo 2695 Waters (Milford, MA, USA). A fase móvel foi composta por água ultra pura acidificada com 0,01 % de ácido fórmico, acetonitrila + 0,01 % de ácido fórmico e metanol grau HPLC na seguinte proporção: 46:24:30 (v,v,v), respectivamente, com modo de eluição isocrático e vazão $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ resultando no tempo total de análise de 10 min. A temperatura da coluna utilizada foi de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e o volume de injeção de $20 \text{ }\mu\text{L}$.

4.15.2 Detecção pelo espectrômetro de massas *tandem*

Foi utilizado um Detector MS, Micromass® Quatro Micro™ API (triplo quadrupolo) Waters com fonte API, utilizando o modo de ionização por Electrospray (ESI) (Milford, MA, USA). Foi utilizado nitrogênio como gás de nebulização e dessolvatação, o qual foi gerado a partir do ar pressurizado em um gerador de nitrogênio NG-7 (Aquila, Etten-Leur, NL). A vazão do gás nebulizador foi 50 L h^{-1} e a vazão do gás de dessolvatação foi 350 L h^{-1} .

Para a detecção pelo modo MS-MS, foi empregado argônio como gás de colisão (White Martins, Rio Grande do Sul, Brasil), com a pressão de 3,5 mbar na cela de colisão. As condições ótimas para a voltagem do capilar, voltagem, temperatura, temperatura de dessolvatação e variação da m/z foram respectivamente: 4kV, 100 °C, 350 °C, 600 V e 50-500 m/z .

A tabela 6 mostra detalhadamente as condições empregadas para a detecção dos agrotóxicos por LC-ESI-MS/MS.

Tabela 6: Condições empregadas para a detecção dos agrotóxicos por LC-ESI-MS/MS

Composto	<i>m/z</i>	Fragmento (<i>m/z</i>)	MRM	Voltagem cone (V)	Energia do cone (eV)
Bentazona	239	132	ESI ⁻	35	25
	239	197	ESI ⁻	35	20
Carbofurano	222	123	ESI ⁺	25	20
	222	165	ESI ⁺	25	20
Diurom	233	72	ESI ⁺	25	25
	233	160	ESI ⁺	28	20
Clomazona	240	100	ESI ⁺	30	15
	240	125	ESI ⁺	25	15
Tebuconazole	308	70	ESI ⁺	40	20
	308	88	ESI ⁺	33	50
	308	125	ESI ⁺	48	22
Piraclostrobina	388	163	ESI ⁺	20	19
	388	194	ESI ⁺	20	19
3,4-DCA	162	109	ESI ⁺	25	25
	162	127	ESI ⁺	35	15
3-hidróxi-carbofuran	222	123	ESI ⁺	25	20
	222	165	ESI ⁺	25	20

4.16 Condições do sistema cromatográfico IC com detector por condutividade

A cromatografia de íons acoplada ao detector de condutividade foi empregada para monitorar a formação de íons, os quais são decorrentes da mineralização dos agrotóxicos pelos sistemas $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ e Fotocatálise Heterogênea. A mineralização de substratos orgânicos leva à formação de substâncias inócuas, tais como dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, os quais são oriundos de heteroátomos. Sendo assim, foram monitorados os seguintes íons: fluoreto, cloreto, nitrito, nitrato, sulfato, fosfato e amônio.

Para a determinação dos íons foi utilizado um Cromatógrafo a Líquido Metrhom modelo IC compacto Pro 881 (Herisau, Suíça) equipado com amostrador automático, bomba quaternária, sistema de desgaseificação, forno de coluna, sistema de supressão química, Detector de condutividade digital, iDetector e Sistema de aquisição de dados através do software MagIC NetTM. O método empregado para a determinação de cátions e ânions foi o método adotado e estabelecido pela Metrhom.

4.16.1 Método empregado para a determinação de amônio

Para a separação catiônica foi utilizada coluna analítica para cátions Metrosep C 4 (150,0 x 4,0 mm d.i.) (Herisau, Suíça). A fase móvel foi composta por 1,7 mmol L⁻¹ de HNO_3 e 0,7 mmol L⁻¹ de ácido dipicolínico, no modo de eluição isocrático com vazão de 0,9 mL min⁻¹ e condutividade 1,2 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

4.16.1.1 Preparo da fase móvel empregada para determinação de amônio

O eluente foi preparado diluindo-se 118,5 μL de HNO_3 e dissolvendo-se 117 mg de ácido dipicolínico em 1 L de água ultra pura.

4.16.2 Método empregado para a determinação de ânions

A separação aniônica foi realizada utilizando uma coluna analítica para ânions Metrosep A Supp 5 (150,0 x 4,0 mm d.i.) (Herisau, Suíça). A fase móvel foi composta por 3,2 mmol L⁻¹ Na_2CO_3 e 1,0 mmol L⁻¹ NaHCO_3 , no modo de eluição isocrático com vazão 0,7 mL min⁻¹ e condutividade de 0,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Durante a análise de ânions foi utilizado o sistema de supressão química com 100 mmol L^{-1} de H_2SO_4 e água ultra pura (solução regeneradora), visando reduzir a condutividade do eluente através da troca catiônica, conforme ilustra a equação 21:



4.16.2.1 Preparo da fase móvel empregada para a determinação de ânions

O eluente foi preparado dissolvendo-se 339 mg de Na_2CO_3 e 84 mg de NaHCO_3 em 1 L de água ultra pura.

4.16.2.2 Preparo da solução de regeneração do supressor

A solução de regeneração do supressor foi preparada diluindo-se 5,5 mL de H_2SO_4 98% (m/v) em 1 L de água ultra pura.

4.17 Curva Analítica

As curvas analíticas para os agrotóxicos foram construídas com um total de cinco níveis de concentração, 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o LC-ESI-MS/MS (Apêndice 1). Já para a determinação iônica por IC, as curvas analíticas foram construídas com um total de sete níveis de concentração, 0,01; 0,05; 0,1; 0,5, 1,0, 1,5 a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Apêndice 2). Cada solução foi injetada três vezes nos dois equipamentos, e o gráfico da área do pico *versus* a concentração foi obtido com auxílio dos softwares dos equipamentos.

A curva analítica para determinação espectrofotométrica de ferro foi construída com um total de sete níveis de concentração, 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,6; 0,8 a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Apêndice 3). Enquanto para a determinação espectrofotométrica de peróxido de hidrogênio, a curva foi construída com um total de seis níveis de concentração, 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 a $7,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (Apêndice 4). Cada solução foi submetida a três medições no equipamento, e o gráfico da absorbância *versus* a concentração foi obtido com auxílio do software do equipamento.

4.18 Degradação do resíduo sintético pelo sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$

O desenvolvimento experimental consistiu no desenvolvimento e otimização do sistema ferro zero e peróxido de hidrogênio ($\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$) para degradação de agrotóxicos em meio aquoso, com determinação analítica por HPLC-DAD e LC-ESI-MS/MS. Também foram realizadas as análises de Carbono Orgânico Total e Cromatografia Iônica para averiguar a possível mineralização dos agrotóxicos, bem como, a determinação de ferro total dissolvido e consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação dos compostos orgânicos.

4.18.1 Sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ desenvolvido para a degradação do resíduo sintético

O sistema desenvolvido é constituído por um funil de extração e um béquer ambos com 1 L de capacidade, e uma calha de PVC onde são suportadas placas de imã com limalha de ferro, conforme ilustra a figura 1. Um litro de resíduo sintético (contendo 10 mg L^{-1} de cada agrotóxico) previamente acidificado com ácido fosfórico foi introduzido no funil de extração seguido pela adição de uma quantidade de peróxido de hidrogênio. A solução percola a calha em aproximadamente 20 min sob temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

O sistema é baseado na corrosão espontânea da superfície metálica do ferro, neste caso da limalha de ferro, na presença de peróxido de hidrogênio sob condições ácidas, produzindo íon ferroso, o qual reage com peróxido de hidrogênio através da reação de Fenton para produzir radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (KALLEL *et al.*, 2009a).

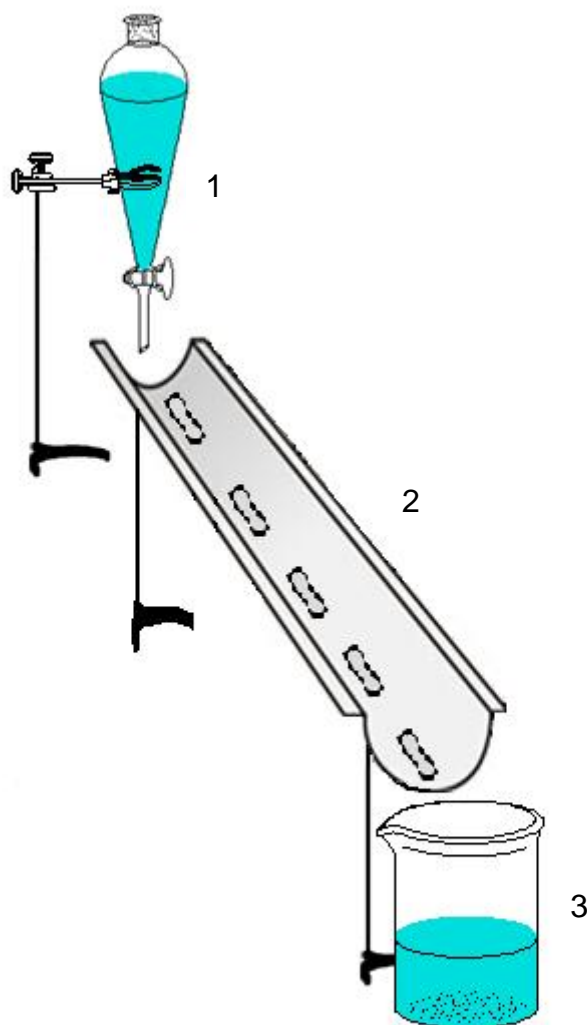


Figura 2 - Sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ (1- funil de extração de 1L contendo o resíduo sintético previamente acidificado e adicionado H_2O_2 ; 2- calha de PVC por onde fica suportado a limalha de ferro; 3- béquer de 1L)

4.18.2 Amostragem

Para a caracterização das amostras e determinação da eficiência de degradação do sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ sob condições diversas, foram coletadas alíquotas iniciais, antes do tratamento (com e sem acidificar, com e sem adição de peróxido de hidrogênio), bem como durante a execução do experimento. Todas as amostras foram filtradas usando um filtro de PTFE $0,45 \mu\text{m}$, Millipore, Millex®. Após, foram armazenadas em frascos âmbar e congeladas a -18°C .

Todas as amostras foram analisadas no dia em que foi realizada a amostragem.

4.18.3 Otimização do sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$

A cromatografia líquida acoplada ao detector de arranjo de diodos foi empregada durante a etapa de otimização do sistema como técnica para detecção dos agrotóxicos selecionados para o estudo.

Durante a etapa de otimização do sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ foram avaliados os seguintes fatores: concentração de peróxido de hidrogênio, massa de limalha de ferro e pH. Todos os experimentos foram realizados sob temperatura ambiente (25 °C) com tempo total de reação de 20 min. Os experimentos foram realizados de forma univariável, ou seja, fixaram-se duas variáveis enquanto um dos fatores foi variado.

4.18.3.1 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

Para avaliar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sob a eficiência de degradação dos agrotóxicos foram realizados experimentos variando a concentração de peróxido de hidrogênio de 1 a 10 mmol L^{-1} , enquanto o valor de pH foi fixado em 2,0 e a massa de limalha empregada foi de 2,0 g.

4.18.3.2 Efeito do pH

Os experimentos realizados para avaliar o efeito do pH do meio sob a eficiência de degradação dos agrotóxicos foram realizados variando o pH na faixa de 2,0 a 6,0, enquanto a concentração de peróxido de hidrogênio e a massa de limalha de ferro foram fixados em 5 mmol L^{-1} e 2,0 g respectivamente.

4.18.3.3 Efeito da massa de limalha de ferro

O efeito da massa de limalha de ferro acerca da eficiência de degradação dos agrotóxicos foi avaliado variando a massa de limalha de ferro 1,0 g a 6,0 g, enquanto que a concentração de peróxido de hidrogênio e o pH foram fixados nos respectivos valores: 5 mmol L^{-1} e 2,0.

4.18.4 Sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ com recirculação

Este sistema foi desenvolvido objetivando aumentar a eficiência de degradação do sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$. Na realidade, o presente sistema trata do aprimoramento do sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$. O sistema é constituído por um funil de extração e um béquer ambos com 1 L de capacidade, uma calha de PVC onde são suportadas placas de imã com limalha de ferro, uma bomba de recirculação (vazão = 380 L h^{-1}) e uma chapa de aquecimento usada para manter a temperatura constante, conforme pode ser observado na figura 3. Um volume de dois litros de resíduo sintético (contendo 10 mg L^{-1} de cada agrotóxico) previamente acidificado com ácido fosfórico foi introduzido no funil de extração seguido pela adição de uma quantidade de peróxido de hidrogênio. Diferentes tempos de tratamento foram testados (0 a 240 min) sob temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

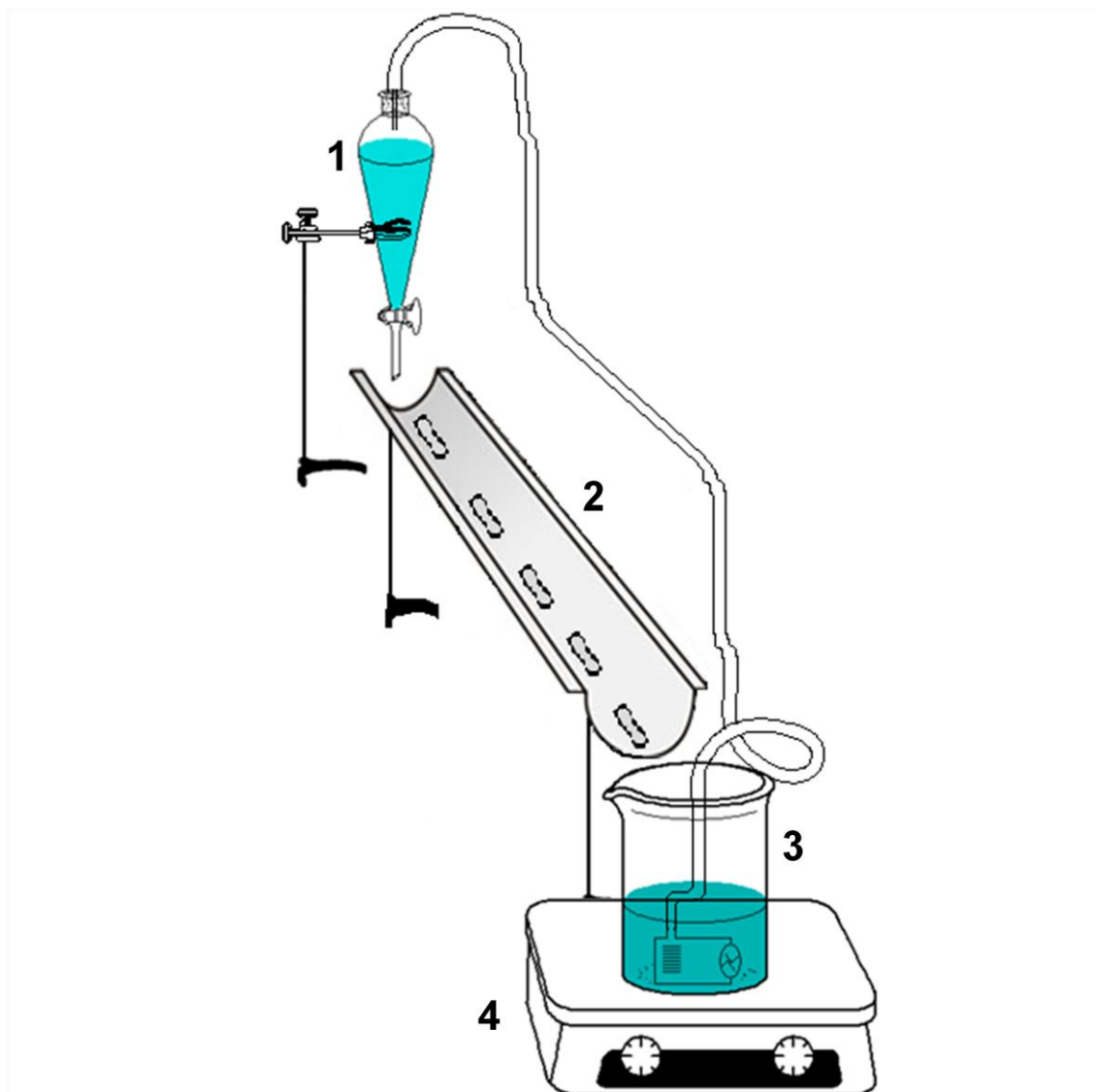


Figura 3 - Sistema Fe⁰/H₂O₂ com recirculação (1- funil de extração de 1L contendo o resíduo sintético previamente acidificado e adicionado H₂O₂; 2- calha de PVC por onde fica suportado a limalha de ferro; 3- béquer de 1L contendo a bomba utilizada para a recirculação; 4- chapa de aquecimento utilizada para manter a temperatura constante).

4.18.4.1 Otimização do tempo de reação do sistema Fe⁰/H₂O₂ com recirculação

Para a otimização do sistema Fe⁰/H₂O₂ com recirculação foram empregados as melhores condições obtidas para o sistema Fe⁰/H₂O₂, variando o tempo de reação de 0 a 240 min.

4.19 Degradação do resíduo sintético por Fotocatálise Heterogênea empregando TiO_2/UV

O desenvolvimento experimental consistiu na implementação e otimização de um sistema fotocatalítico empregando catalisador heterogêneo formado por sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2,2-bipiridina) rutênio II para degradação de agrotóxicos em meio aquoso, com determinação analítica por HPLC-DAD e LC-ESI-MS/MS. Também, foram realizadas análises de Carbono Orgânico Total para acompanhar a possível mineralização dos agrotóxicos.

4.19.1 Sistema TiO_2/UV desenvolvido para a degradação do resíduo sintético

O sistema desenvolvido consiste de um foto-reator composto por um béquer encamisado, com 8,3 cm de diâmetro e volume de 250 mL, uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 125 W, a qual teve o bulbo cortado e uma placa de agitação magnética (Figura 4). Em todos os ensaios foram utilizados 200 mL de resíduo sintético contendo 10 mg L^{-1} de cada agrotóxico. O pH da solução foi ajustado para 7,0 e a massa de catalisador utilizada foi de 20 mg (BERNADES, 2010).

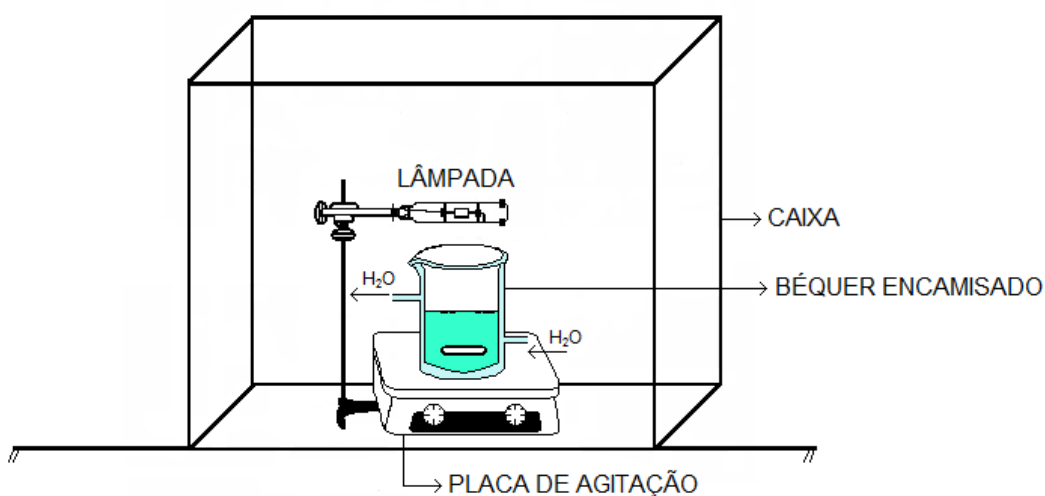


Figura 4 - Sistema Fotocatalítico

4.19.2 Amostragem

Para a caracterização das amostras e determinação da eficiência de degradação do sistema Fotocatalítico sob condições diversas, foram coletadas alíquotas iniciais, antes do tratamento, bem como após a execução do experimento. Todas as amostras foram filtradas usando um filtro de PTFE 0,45 μm , Millipore, Millex®, após foram armazenadas em frascos âmbar e congeladas a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Todas as amostras foram analisadas no dia em que foi realizada a amostragem.

4.19.3 Otimização do sistema Fotocatalítico

A otimização do sistema fotocatalítico foi realizada através de um planejamento experimental. Para isso foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional 2^2 (DCCR), totalizando 11 experimentos onde foram variados o tempo de homogeneização (TH) e o tempo de reação (TR), enquanto que a massa de catalisador e o pH da solução foram fixados nos respectivos valores: 20 mg e 7,0. Desta forma avaliaram-se os mais importantes efeitos e interações, bem como a verificação e validação do modelo que melhor se ajusta aos resultados obtidos pelos experimentos. Para a validação do modelo foi realizada análise de variância (ANOVA) usando o software STATISTICA 7 (StatSoft, Inc. 2004). STATISTICA (data analysis software system), version 7.0. O modelo escolhido envolveu todas as interações, linear e quadrática usando MS erro puro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Agrotóxicos selecionados para o estudo

O resíduo sintético usado durante os experimentos de degradação foi preparado em laboratório através da adição de 10 mg L^{-1} de cada agrotóxico (bentazone, carbofurano, clomazone, diurom, piraclostrobina e tebuconazole) Figura 4 em 1 L de água destilada. Os agrotóxicos selecionados pertencem a classes e grupos químicos diferentes.

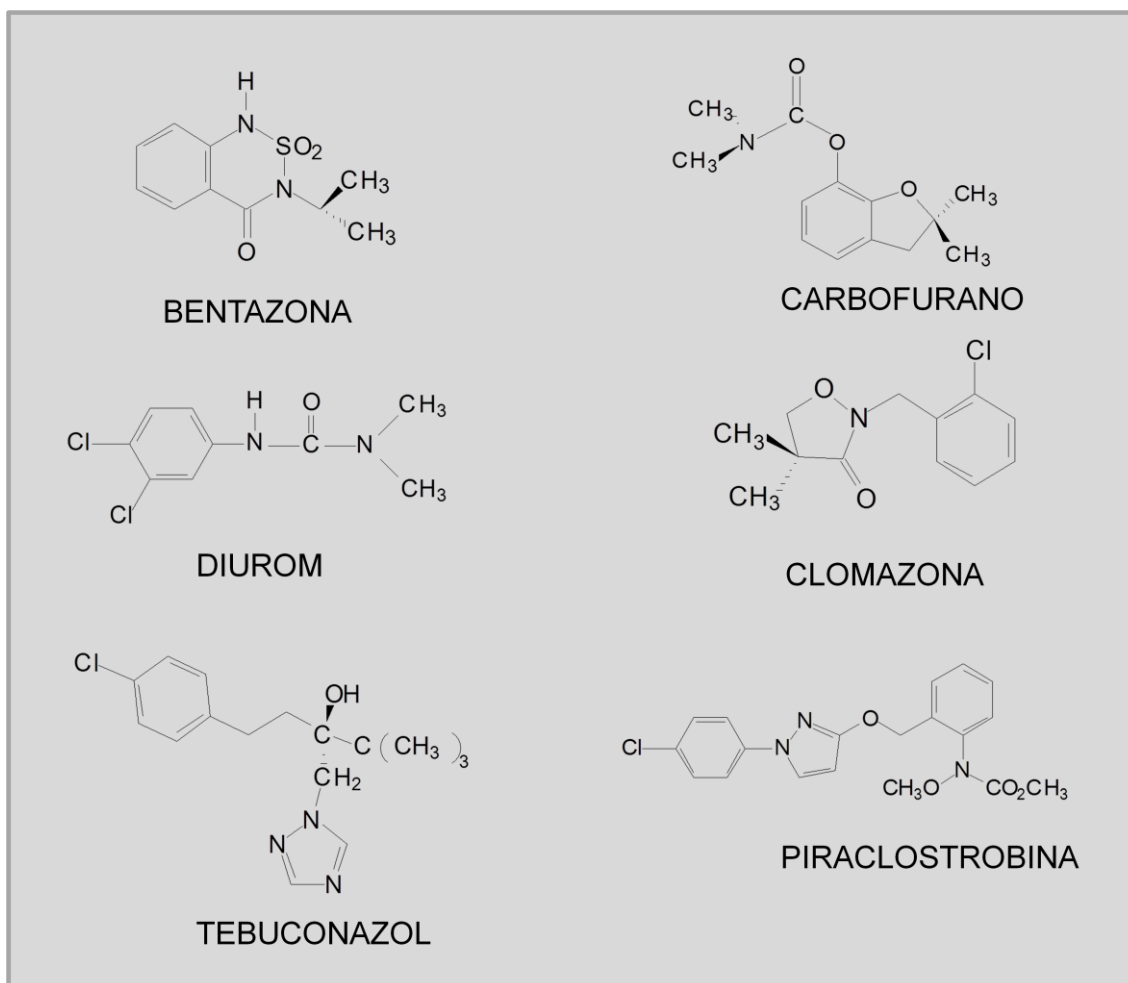


Figura 5 - Estrutura química dos agrotóxicos selecionados

5.2 Resultados caracterização do Resíduo Sintético

A caracterização do resíduo sintético resultou em pH 5,6, carbono orgânico total (COT) 105 mg C L⁻¹ e turbidez de 44,6 NTU.

5.3 Resultados caracterização da limalha de ferro

Os resultados da caracterização da limalha de ferro por ICP-MS e FAAS revelaram a presença de 98,43 ± 7,40% de ferro zero, enquanto Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, e Sr foram detectados nas respectivas concentrações: : 0,45 ± 0,02 mg g⁻¹; 0,57 ± 0,05 mg g⁻¹; 0,16 ± 0,01 mg g⁻¹; 0,344 ± 0,015 mg g⁻¹; 0,0265 ± 0,0003 mg g⁻¹; e 0,0155 ± 0,0015 mg g⁻¹.

Sabe-se que a reação de Fenton ocorre mediante a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo íon ferroso, formando radical hidroxila.

Além do íon ferroso, vários outros íons de metais de transição, tais como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} podem ser utilizados para oxidação de compostos orgânicos na presença de peróxido de hidrogênio, caracterizando assim um processo oxidativo conhecido como *Fenton-like* (TONY *et al.*, 2009). No entanto, alguns estudos demonstram que os processos de degradação de compostos orgânicos empregando ferro são mais eficientes, quando comparados a processos que utilizam outros metais de transição (TONY *et al.*, 2009; PAVANELLI *et al.*, 2010). Esse fenômeno pode estar correlacionado, ao fato de que o ferro possui maior potencial padrão de oxidação, frente a outros metais de transição.

5.4 Ferro total dissolvido gerado durante a degradação pelo sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ com e sem recirculação

A análise de ferro total dissolvido utilizando a determinação por espectrofotometria revelou uma concentração média de 2 mg L^{-1} de Fe^{2+} após o final da reação em ambos os sistemas $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$. O valor estabelecido pela legislação brasileira através da resolução nº 357 do CONAMA de 2005 para descarte de efluentes aquosos é de 15 mg L^{-1} de ferro dissolvido, ou seja de Fe^{2+} . Sendo assim, fica evidente que esse valor médio de 2 mg L^{-1} de Fe^{2+} está de acordo com o limite estabelecido pela legislação brasileira (CONAMA, 2005).

5.5 Consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação pelo sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ com e sem recirculação

A determinação de peróxido de hidrogênio empregando o método espectrofotométrico revelou que todo peróxido de hidrogênio é decomposto conforme sugere a equação 6, em ambos os sistemas empregados, nas condições ótimas de 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 . Isso denota que os sistemas são eficientes e não geram resíduos de H_2O_2 .

5.6 Condições cromatográficas otimizadas para o monitoramento da degradação dos agrotóxicos empregando HPLC-DAD

Utilizou-se na otimização da separação cromatográfica uma coluna Thermo BDS Hypersil C18 5 μm (250 x 4,6 mm d.i.) e modo de eluição gradiente.

5.6.1 Composição da Fase Móvel

Foram testadas diversas proporções de fase móvel. Todas as análises foram realizadas no modo de eluição por gradiente.

Dentre as composições de fase móvel testadas, a que forneceu melhor separação dos analitos foi a seguinte: fase móvel composta por metanol (A) e água ultra pura pH 4 (B) acidificada com ácido fosfórico 1:1 (v/v). O modo de eluição por gradiente foi: 0-6 min, 40% A; 6-7 min, 40-75% A; 7-25 min, 75% A; 25-26 min, 75-40 % A; e 26-30 min, 40% A. A vazão foi: 0-6 min, 0,8 mL min^{-1} ; 6-7 min, 0,8-1,2 mL min^{-1} ; 7-25 min 1,2 mL min^{-1} ; 25-26 min, 1,2-0,8 mL min^{-1} e 26-30 min, 0,8 mL min^{-1} , totalizando 30 min de tempo de análise.

A acidificação da fase móvel se faz necessária, pois o composto bentazone é ácido, tendo diferentes interações entre a FE e a FM de acordo com o valor de pH. Com fases móveis em pH baixos, os compostos ácidos têm maior interação com a FE, ficando mais tempo retidos, pois em FM neutras este composto praticamente não têm interação com a FE, e acaba eluindo rapidamente.

5.6.2 Determinação do comprimento de onda de máxima absorção

Nas condições cromatográficas otimizadas, o perfil dos espectros de absorção molecular dos agrotóxicos, injetados no sistema HPLC-DAD na concentração 10 mg L^{-1} , podem ser observados na Figura 6.

Os espectros de absorção no HPLC-DAD para soluções padrão dos agrotóxicos foram utilizados para confirmar a identidade dos analitos e foram comparados os espectros obtidos para os espectros obtidos para as amostras, na faixa de 190 a 400 nm.

Com base nos espectros foi escolhido um comprimento de onda no qual os agrotóxicos apresentaram maior área. Como pode ser observado na Figura 5, os compostos bentazona, carbofurano, diurom, clomazona e tebuconazol absorvem com alta intensidade no comprimento de onda de 220 nm enquanto o composto piraclostrobina possui menor intensidade nesse comprimento de onda e por conta disso, teve sua absorção máxima no comprimento de onda de 249,7 nm. Sendo assim, estes foram os comprimentos de onda escolhidos para o monitoramento dos analitos.

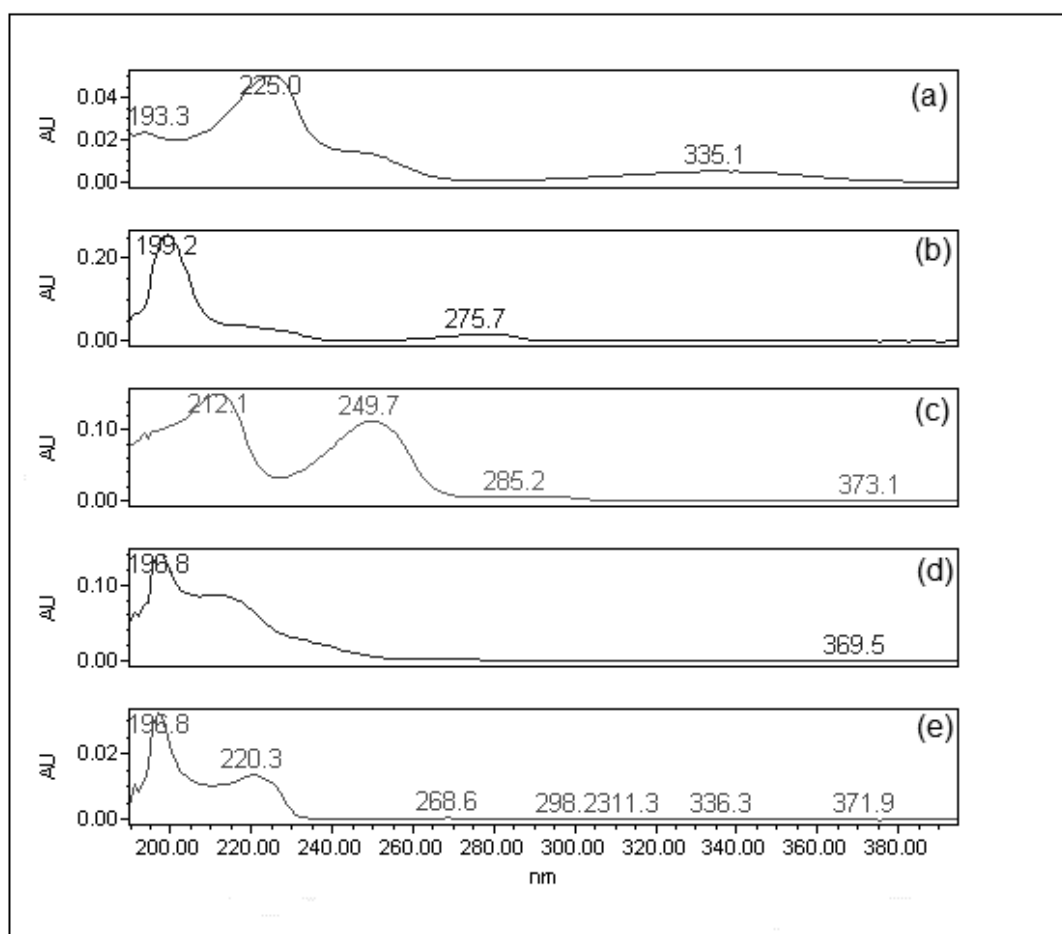


Figura 6 - Espectros de absorção obtidos por HPLC-DAD de uma solução analítica contendo 10 mg L⁻¹ de cada agrotóxico: (a) bentazona, (b) carbofurano, (c) diurom, (d) clomazona, (d) tebuconazol e (f) piraclostrobina

As melhores condições cromatográficas obtidas para a separação e quantificação dos agrotóxicos pelo sistema HPLC-DAD estão demonstradas na Tabela 7.

Tabela 7: Condições cromatográficas otimizadas para o HPLC-DAD

Coluna Analítica	Thermo BDS Hypersil C18 5 μ m 130 Å (250 x 4,6 mm d.i.)
Modo de eluição	Gradiente
Fase móvel – Vazão da fase móvel	metanol (A) : água ultra pura pH 4 (B) acidificada com H ₃ PO ₄ 1:1 (v/v), 0-6 min, 40% A; 6-7 min, 40-75% A; 7-25 min, 75% A; 25-26 min, 75-40 % A; e 26-30 min, 40% A. A vazão foi: 0-6 min, 0.8 mL min ⁻¹ ; 6-7 min, 0.8-1.2 mL min ⁻¹ ; 7-25 min 1.2 mL min ⁻¹ ; 25-26 min, 1.2-0.8 mL min ⁻¹ e 26-30 min, 0.8 mL min ⁻¹
Volume de injeção	20 μ L
Detector	DAD
Comprimento de onda	220 e 249,7 nm
Identificação	t _R e espectro de absorção

Nestas condições, o perfil cromatográfico da separação dos compostos em estudo pode ser observado na Figura 7, para uma solução contendo 10 mg L^{-1} da mistura dos compostos.

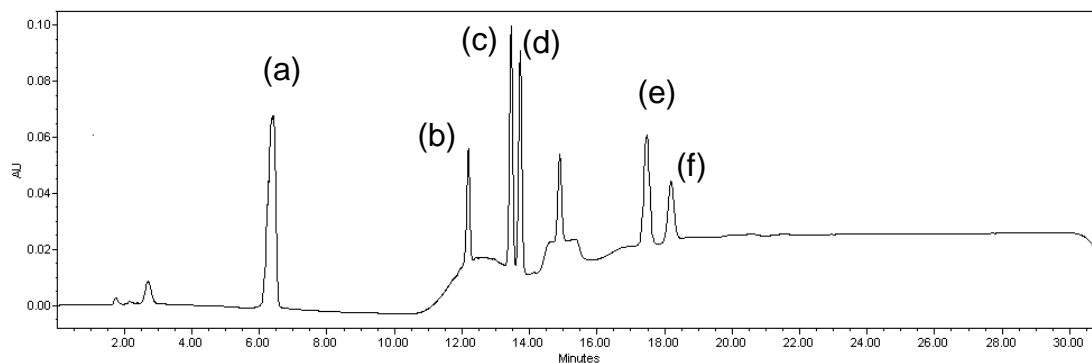


Figura 7 - Cromatograma obtido por HPLC-DAD, a partir de uma solução analítica 10 mg L^{-1} de bentazona t_r de 6,2 min (a), carbofurano t_r de 12,2 min (b), diurom t_r de 13,4 min (c), clomazona t_r de 13,7 min (d), tebuconazol t_r de 17,5 min (e) e piraclostobina t_r de 18,2 min (f), onde t_r é o tempo de retenção de cada composto.

5.7 Degradação do resíduo sintético pelo sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$

5.7.1 Otimização do sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$

A cromatografia líquida acoplada ao detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) foi empregada durante a etapa de otimização do sistema como técnica para detecção dos agrotóxicos selecionados para o estudo, conforme método descrito anteriormente.

5.7.1.1 Efeito da concentração de H_2O_2 sobre a eficiência de degradação dos agrotóxicos

Através da equação 22 se torna evidente que o sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ é extremamente dependente de uma quantidade estequiométrica de peróxido de hidrogênio (WALLING, 1975). Sendo assim, quando um excesso desse reagente é empregado, pode ocorrer uma drástica redução na concentração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), pois o peróxido de hidrogênio em excesso reage com $\cdot\text{OH}$, formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), o qual é um radical menos reativo do que o $\cdot\text{OH}$ (WALLING, 1975). Desta forma, na presença de uma grande

quantidade de peróxido de hidrogênio, a oxidação do substrato orgânico é inibida (TANG e TASSOS, 1997; GULKAYA, *et al.*, 2006).



Além disso, o excesso de H_2O_2 também pode afetar a concentração de íons ferrosos no meio reacional, pois os íons férricos reagem com H_2O_2 em excesso gerando o complexo Fe(III)-hidroperóxido, conforme demonstra a equação (21) (LAAT e GALLARD, 1999). Desta forma, os íons férricos não podem ser reduzidos para íons ferrosos através da superfície metálica do ferro zero como sugere a equação 10.

Por tanto, para determinar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a eficiência de degradação dos agrotóxicos presentes no resíduo sintético, foi fixada uma quantidade de limalha de ferro (ferro zero), bem como, o valor do pH, enquanto que a concentração de H_2O_2 foi variada de 1 a 10 mmol L^{-1} . Os resultados desses experimentos podem ser visualizados através da figura 8. Como pode ser visto na figura 8, as taxas de degradação de todos agrotóxicos aumentam gradativamente até 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 . Em concentrações acima de 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 ocorre uma redução na taxa de degradação para a maioria dos compostos, com exceção do tebuconazole e piraclostrobina.

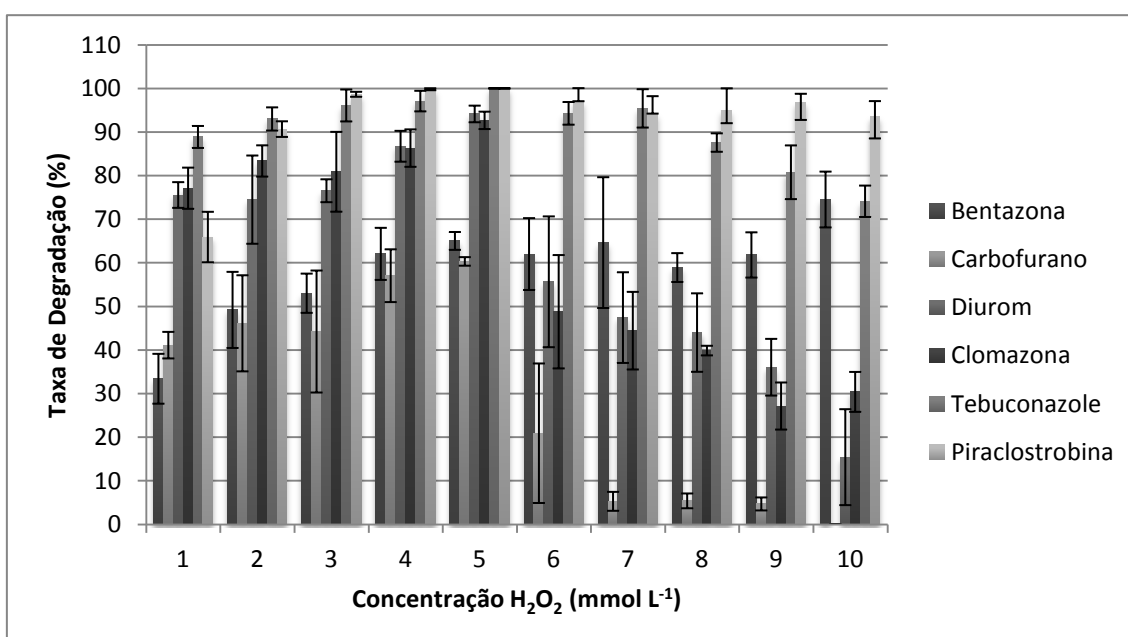


Figura 8 - Efeito da variação da concentração de H₂O₂ sobre a taxa de degradação dos agrotóxicos: (condição experimental: pH 2.0, 2.0 g de limalha de ferro). Barras indicando os valores de RSD%.

Por fim, foi realizado um *t*-test para comparar os resultados obtidos para a taxa de degradação nos dez experimentos. O teste de múltipla comparação de Tukey foi usado para indicar a diferença significativa entre as maiores taxas de degradação, com nível de 95% de significância adotado para todas as comparações. Os experimentos que empregaram de 2 a 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂ não apresentaram diferença significativa para o *t*-test com *p* > 0,05. Mediante a isso, é importante mencionar que o experimento realizado com 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂ apresentou menores valores de desvio padrão. Por tanto, pode ser observado que, ao se utilizar a concentração de 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂, obtiveram-se taxas de degradação mais efetivas. Sendo assim, esta concentração foi utilizada em todos os experimentos.

5.7.1.2 Efeito do pH sobre a eficiência de degradação dos agrotóxicos

Na ausência de um substrato, o radical hidroxila gerado na equação 6 pode oxidar um segundo íon ferroso, conforme é descrito pela equação 23. Isso evidencia que a reação de Fenton é extremamente dependente do pH. De certo modo, somente em condições ácidas o oxidante predominante é o radical hidroxila, isto porque os íons férricos podem decompor cataliticamente o peróxido de hidrogênio, gerando H₂O e O₂, conforme pode ser evidenciado pelas equações (23-27) (WALLING, 1975; LAAT e GALLARD, 1999).



O efeito do pH do meio sob diversas condições sobre a taxa de degradação dos agrotóxicos foi estudado através da variação do pH de 2,0 a

6,0. A Figura 8 mostra os valores da taxa de degradação sobre diferentes valores de pH. O estudo do efeito do pH sobre a taxa de degradação dos agrotóxicos foi realizado fixando a massa de limalha de ferro (ferro zero), bem como a concentração de peróxido de hidrogênio.

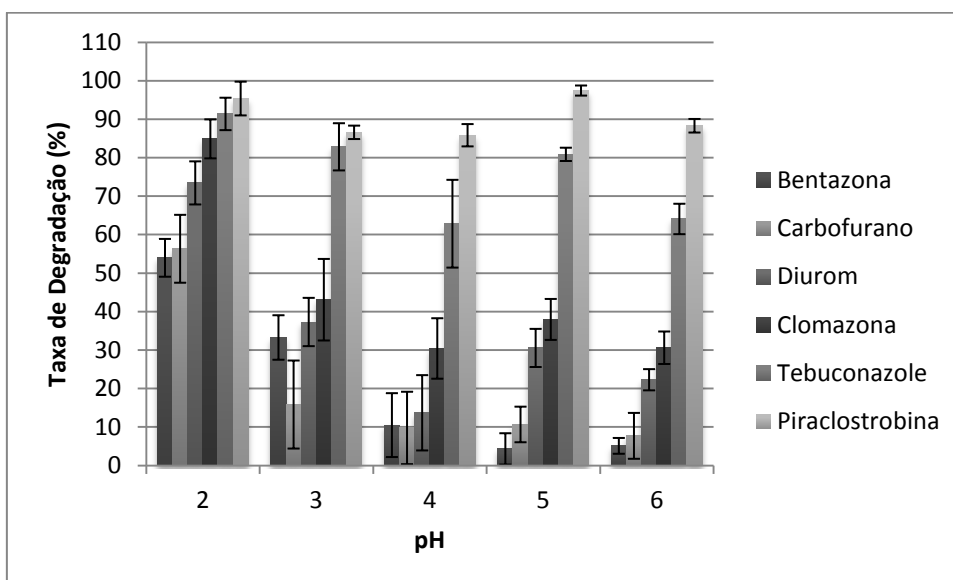


Figura 9 - Efeito de diferentes valores de pH sobre a taxa de degradação dos agrotóxicos: (condição experimental: 5 mmol L⁻¹ H₂O₂, 2.0 g de limalha de ferro). Barras indicando os valores de RSD%.

As maiores taxas de degradação para todos agrotóxicos foram obtidas em pH 2,0. Para valores de pH ≥ 3,0, o sistema Fe⁰/H₂O₂ mostrou menores taxas de degradação para todos agrotóxicos, exceto para os agrotóxicos tebuconazole e piraclostrobina. Isso ocorre devido à possível formação de espécies hidroxiladas de íons férricos, comprometendo assim, a eficiência de degradação (CASERO *et al.*, 1996). Por tanto, pH 2,0 foi escolhido para todos experimentos.

5.7.1.3 Efeito da massa de limalha de ferro sobre a eficiência de degradação dos agrotóxicos

Para determinação da quantidade ótima de limalha de ferro os experimentos foram realizados fixando o pH e a concentração de peróxido de hidrogênio (pH 2,0 e 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂). O efeito da massa de limalha de ferro sobre a eficiência de degradação foi estudado variando a massa de

limalha de 1,0 a 6,0 g. Os resultados desses experimentos podem ser visualizados na Figura 9. As melhores taxas de degradação ocorreram quando foi utilizado 2,0 g de limalha de ferro.

É importante mencionar que o excesso de ferro zero pode inibir a eficiência do processo devido à formação de complexos férricos, como por exemplo, Fe(III)-hidroperóxido, conforme descrito na equação 24. Desta forma, a massa de 2,0 g de limalha de ferro foi considerada ideal, pois foi capaz de produzir as melhores taxas de degradação para todos os agrotóxicos, exceto para o agrotóxico piraclostrobina, o qual apresentou excelentes taxas de degradação em todos os experimentos.

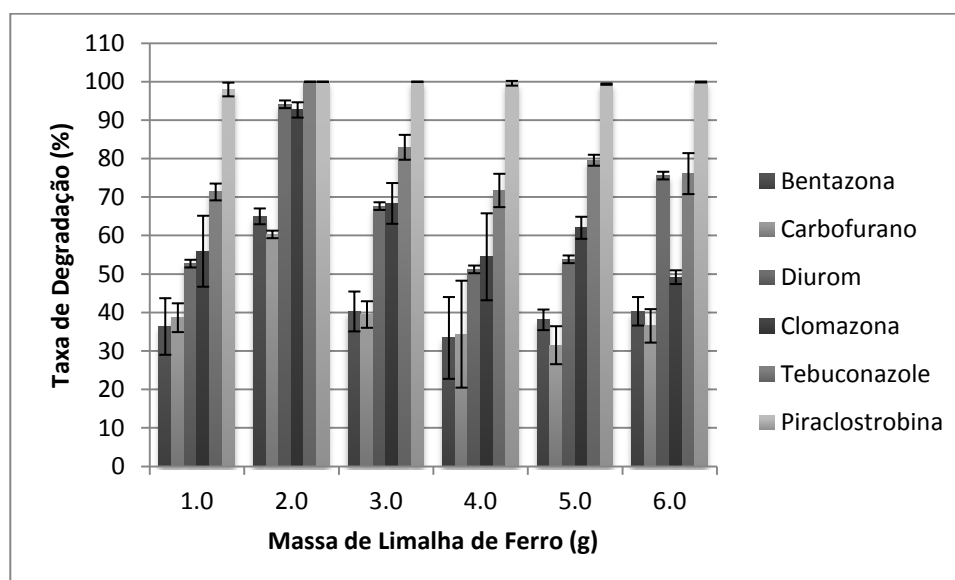


Figura 10 - Efeito da massa de limalha de ferro sobre a eficiência de degradação dos agrotóxicos (condição experimental: 5 mmol L⁻¹ H₂O₂; pH 2,0). Barras indicando os valores de RSD%.

5.7.1.4 Condições ótimas para a degradação do resíduo sintético empregando o sistema Fe⁰/H₂O₂

As condições ótimas para a degradação dos agrotóxicos presentes no resíduo sintético empregando o sistema Fe⁰/H₂O₂ foram: 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂, pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, temperatura ambiente (25 °C) e tempo de reação de 20 min.

5.7.1.5 Eficiência de degradação e mineralização empregando as condições otimizadas

Quando as melhores condições (5 mmol L⁻¹ de H₂O₂, pH 2,0 e 2,0 g de limalha de ferro) foram aplicadas para a degradação do resíduo sintético contendo 10 mg L⁻¹ de cada agrotóxico, altas taxas de degradação foram observadas. Isso mostra que o sistema desenvolvido pode ser capaz de induzir a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos. A Figura 11 destaca o perfil cromatográfico do resíduo sintético antes e depois de ser submetido ao processo Fe⁰/H₂O₂.

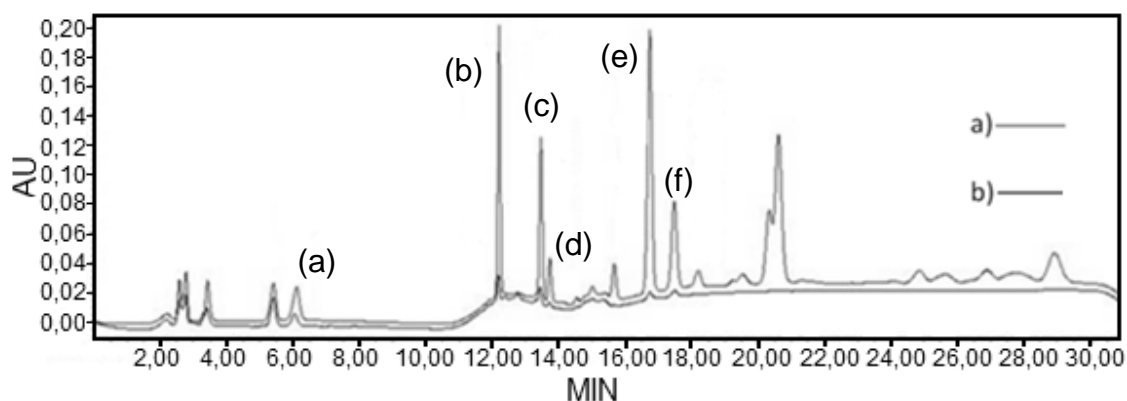


Figura 11 - Cromatogramas do resíduo sintético: a) antes do tratamento e b) depois do tratamento (condição experimental: 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂, pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, tempo de reação de 20 min e temperatura de 25 °C). Onde: bentazona t_r de 5,9 min (a), carbofurano t_r de 12,1 min (b), diurom t_r de 13,4 min (c), clomazona t_r de 13,7 min (d), tebuconazol t_r de 17,1 min (e) e piraclostobina t_r de 17,8 min (f).

Ainda empregando as melhores condições, foi realizado um experimento para avaliar o tempo de reação do sistema Fe⁰/H₂O₂, com o intuito de perceber a influência do tempo de reação sobre a eficiência de degradação dos agrotóxicos. Através da Figura 12, verifica-se que, após 10 min de reação, o sistema Fe⁰/H₂O₂ apresenta taxas de degradação entre 59 e 100%. Pode ser evidenciado também, que as taxas de degradação aumentam gradativamente com o tempo de reação. Como por exemplo, após 20 min de reação, as taxas de degradação situam-se entre 51 e 100%

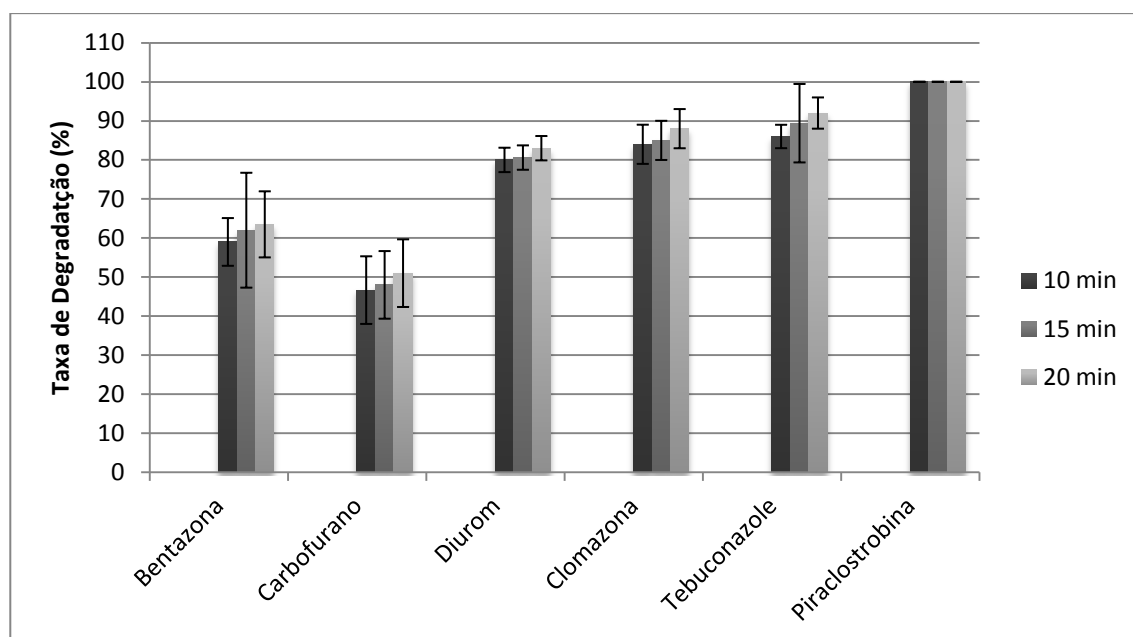


Figura 12 - Eficiência de degradação do sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ em diferentes tempos de reação (condição experimental: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2.0, 2.0 g de limalha de ferro, tempo de reação de 20 min e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Barras indicando os valores de RSD%.

Além disso, um *t*-test foi realizado para comparar os resultados obtidos para esses experimentos. ANOVA foi aplicada para avaliar a similaridade estatística entre os três tempos de reação estudados, com nível de 95% ($p > 0,05$) de significância adotado para todas as comparações. Os resultados sugerem que não há diferença significativa entre os três tempos de reação. Também, foi realizada a análise de carbono orgânico total, visando avaliar a mineralização em diferentes tempos de reação. A Figura 12 mostra que o sistema desenvolvido conduz a uma excelente taxa de mineralização, chegando a 55% após 20 min de reação. O valor do carbono orgânico total foi reduzido de 105 mg L^{-1} de C para 47 mg L^{-1} de C. A resolução do CONAMA n° 430 de 2011, a qual dispõe quanto às condições e padrões de lançamento de efluentes e completa e altera a resolução n° 357 de 2005, não estipulam um limite máximo para COT. No entanto, ela faz menção quanto aos limites máximos de DBO_5 , o qual é de 120 mg L^{-1} para efluentes tratados que tenham obtido 60% de remoção da demanda de carbono orgânico. Sendo assim, pode-

se dizer que os valores de COT obtidos por esse sistema enquadram-se no perfil estabelecido pela legislação brasileira (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011).

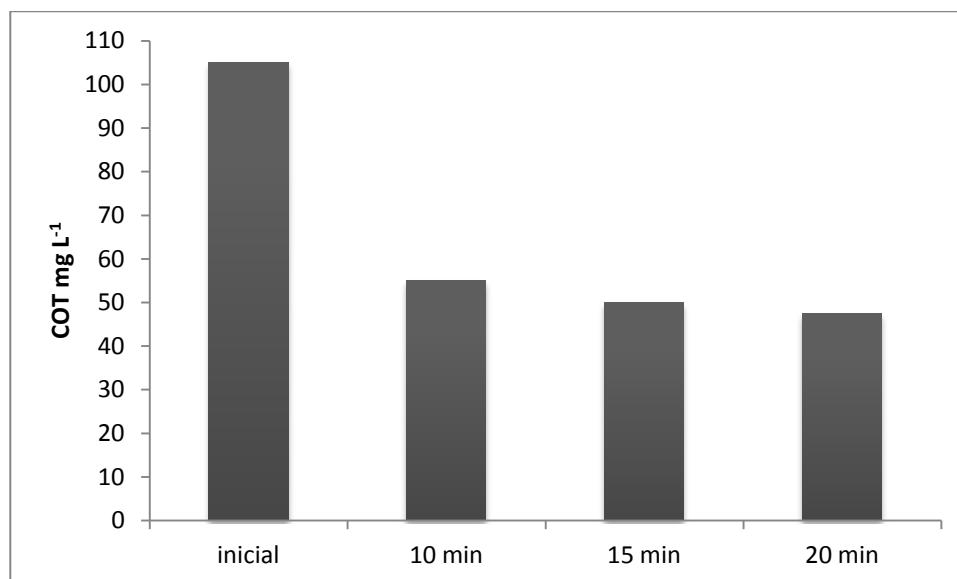


Figura 13 - Concentração de carbono orgânico total durante o tratamento (condição experimental: 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂, pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, tempo de reação de 20 min e temperatura de 25 °C).

5.7.16 Algumas considerações acerca dos agrotóxicos tebuconazole e piraclostrobina

Conforme pode ser visto na Figura 9, o agrotóxico tebuconazole mostrou altas taxas de degradação em todos os valores de pH. Esse fato pode ser explicado pela hidrólise e oxidação, a qual o tebuconazol pode sofrer em meio aquoso, devido à atividade catalítica dos metais presentes em solução (MANN, 2003; CALZA *et al.*, 2002). Além disso, a elevada eficiência de degradação do tebuconazole pelo sistema Fe⁰/H₂O₂ sob condições diversas, também pode ser explicada pela clivagem do anel aromático, levando a formação de compostos alifáticos, os quais são conduzidos à completa mineralização (CALZA *et al.*, 2002).

O agrotóxico piraclostrobina faz parte de uma nova geração de pesticidas. Trata-se, portanto, de um ingrediente ativo novo, o qual possui baixa persistência no compartimento ambiental. O agrotóxico piraclostrobina não sofre hidrólise em nenhum valor de pH, tão pouco sob condições

ambientais (AUSTRALIA, 2003). No entanto, a piraclostrobina mostrou altas taxas de degradação para todas as concentrações de peróxido de hidrogênio, valores de pH e massa de limalha de ferro. Isto pode ser explicado pela formação de produtos da clivagem, hidroxilação e mineralização do anel clorofenil (AUSTRALIA, 2003).

5.8 Degradação do resíduo sintético pelo sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ com recirculação

Este sistema foi desenvolvido com o objetivo de aumentar a eficiência de degradação do sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$, através da utilização de uma bomba de recirculação, aumentando assim o tempo de reação, bem como a interação entre o resíduo sintético e a superfície metálica.

5.8.1 Otimização do tempo de reação do sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ com recirculação

A cromatografia líquida acoplada ao detector de arranjo de diodos foi empregada durante a etapa de otimização do tempo de reação do sistema como técnica para detecção dos agrotóxicos selecionados para o estudo, conforme método descrito anteriormente.

5.8.1.1 Estudo da eficiência de degradação dos agrotóxicos em função do tempo de reação

A Figura 14 mostra que houve um aumento significativo na taxa de degradação de todos agrotóxicos, principalmente para os compostos bentazona e carbofurano, os quais obtiveram aumento de 58% para 92,40% e 57% para 98,50% respectivamente. Isso demonstra que o emprego da bomba para recirculação conduz o sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ a maiores taxas de degradação, aumentando assim a eficiência do sistema.

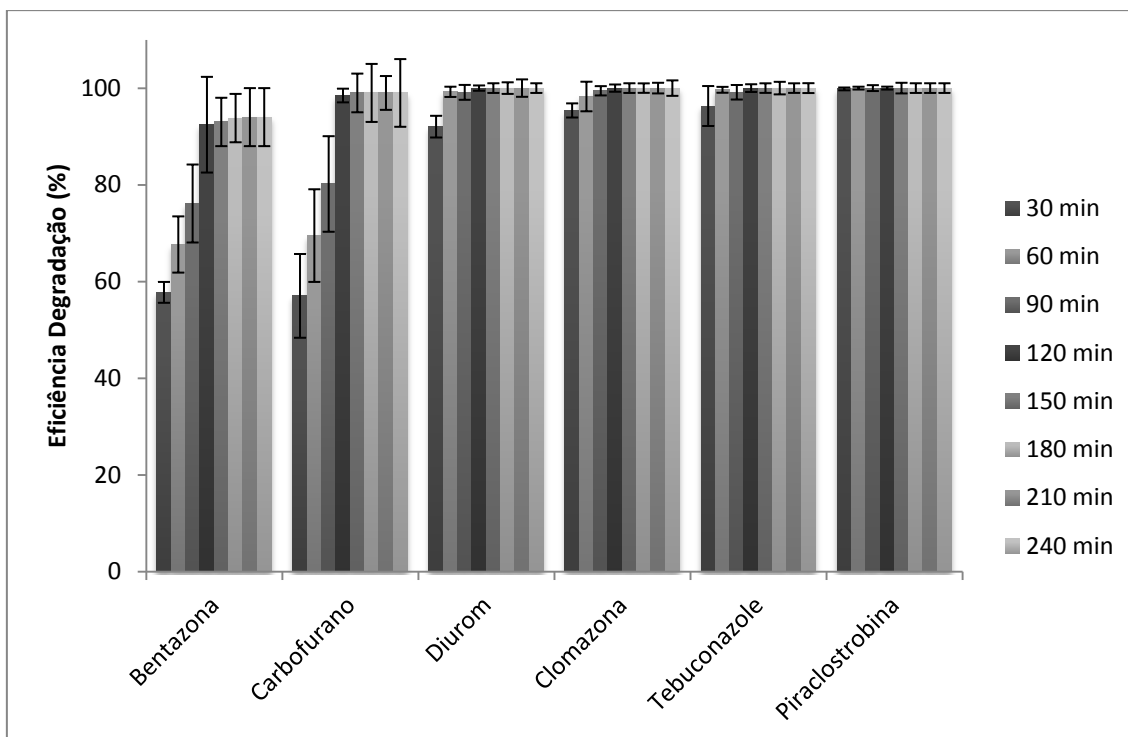


Figura 14 - Estudo da eficiência de degradação em função do tempo de reação (Condições experimentais: 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂, pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro e temperatura de 25 °C). Barras indicando RSD%.

Mediante aos valores de degradação observados foi realizado um *t*-test para comparar esses resultados. O teste de múltipla comparação de Tukey foi usado para indicar a diferença significativa entre as taxas de degradação obtidas em diferentes tempos de reação, com nível de 95% de significância adotado para todas as comparações. As taxas de degradação obtidas para os agrotóxicos bentazona e carbofurano apresentaram diferença significativa até o tempo de 120 min, enquanto que para os outros agrotóxicos não há diferença significativa. A partir de 120 min de reação as taxas de degradação para todos agrotóxicos mantêm-se praticamente constantes, não havendo diferença significativa entre os tempos de 120 a 240 min. Sendo assim, foi utilizado o tempo de 120 min nos futuros experimentos.

5.8.1.2 Eficiência de degradação e mineralização empregando o sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ com recirculação

As condições empregadas para a degradação do resíduo sintético foram as seguintes: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro e temperatura de 25 °C, com tempo total de reação de 120 min. O monitoramento da reação de degradação, bem como, o acompanhamento da formação dos produtos de degradação 3,4-DCA e 3-hidróxi-carbofuran foram realizados empregando LC-ESI-MS/MS, conforme metodologia descrita na literatura (DEMOLINER *et al.*, 2010).

Através da Figura 15, pode-se observar que o sistema é extremamente eficiente na degradação de todos agrotóxicos. Inicialmente, ambos os compostos (bentazona e carbofurano) haviam apresentado eficiência de degradação $\leq 55\%$. No entanto, a taxa de degradação desses compostos aumentou gradativamente com o tempo de reação. Ao final de 120 min, os agrotóxicos bentazona e carbofurano apresentaram os respectivos valores de degradação: 93% e 99%. A Figura 16 mostra o perfil cromatográfico para os agrotóxicos antes e depois de submetidos ao tratamento pelo sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ evidenciando, assim, a diminuição da concentração desses compostos ao final de 120 min.

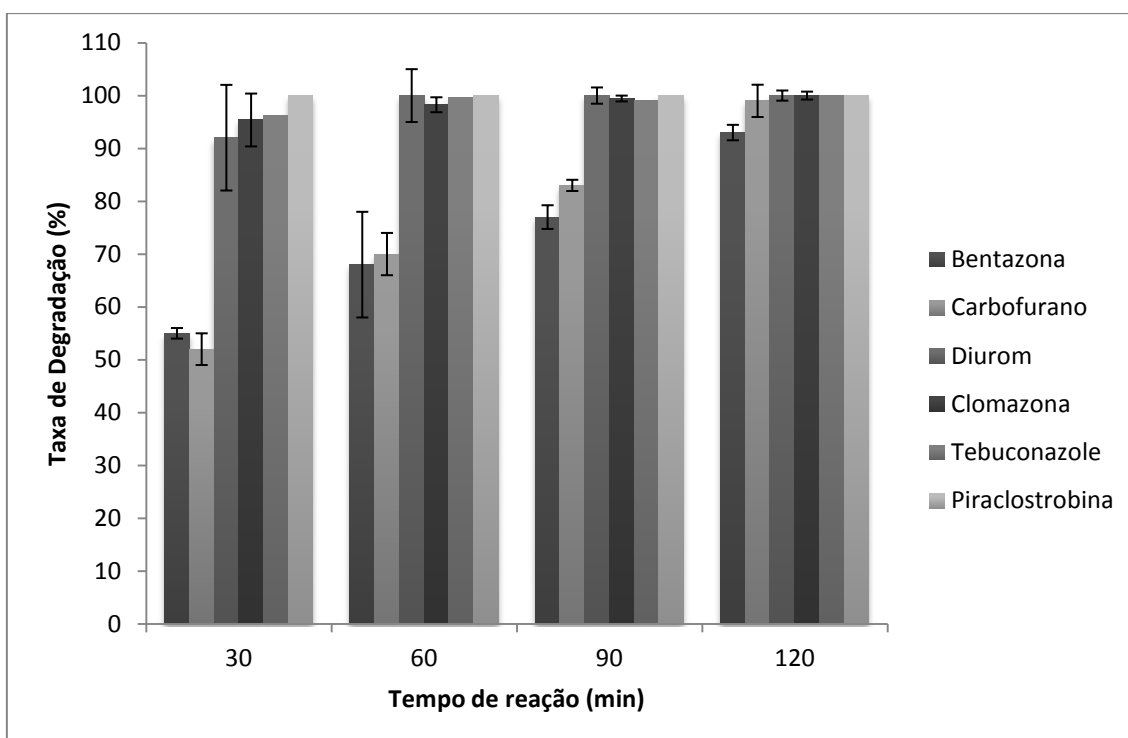


Figura 15 - Eficiência de degradação empregando o sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ com recirculação (Condições experimentais: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, $2,0 \text{ g}$ de limalha de ferro, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com tempo total de 120 min de reação). Barras indicando RSD%.

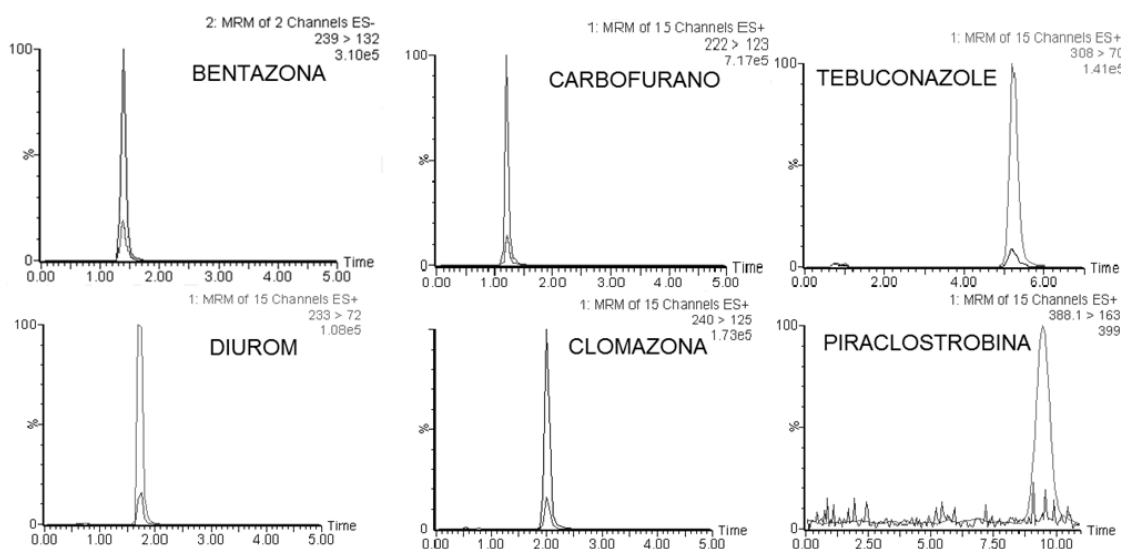


Figura 16 - Perfil cromatográfico para os agrotóxicos antes e após o tratamento (Condições experimentais: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, $2,0 \text{ g}$ de limalha de ferro, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com tempo total de 120 min de reação).

Diante desses resultados, foi realizado o monitoramento da formação dos produtos de degradação dos agrotóxicos diurom e carbofurano empregando LC-ESI-MS/MS (Figura 17). A Figura 17 mostra que os compostos 3,4-DCA e 3-hidróxi-carbofuran, produtos de degradação dos agrotóxicos diurom e carbofurano, são formados durante o tratamento do resíduo sintético. No entanto, esses compostos também são degradados restando no final do processo $0,018 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,039 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente (Figura 18).

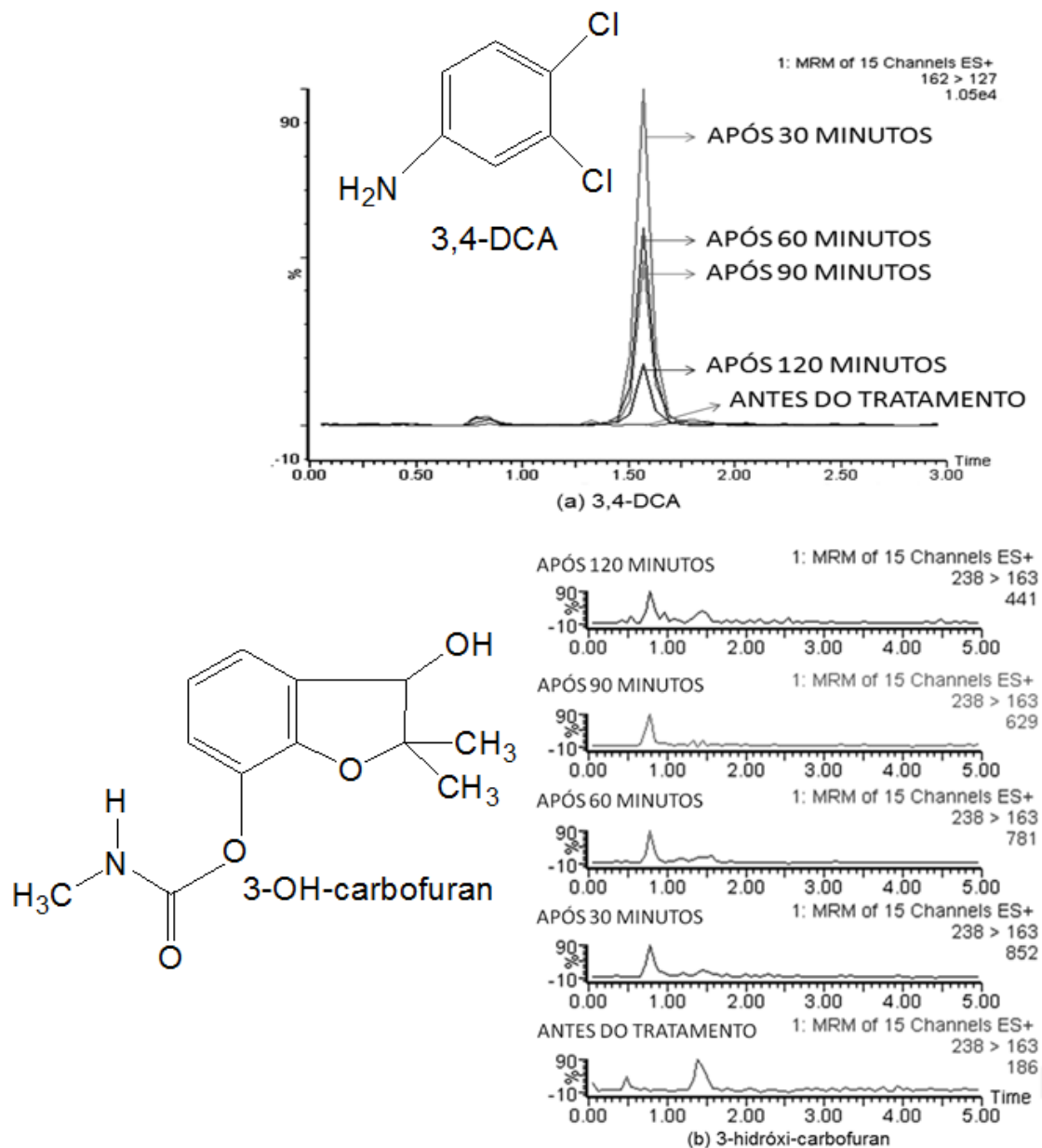


Figura 17 - Perfil cromatográfico (a) formação e degradação do 3,4-DCA, (b) formação e degradação do 3-hidróxi-carbofuran (Condições oexperimentais: 5 mmol L^{-1} de H_2O_2 , pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, temperatura de 25 °C com tempo total de 120 min de reação).

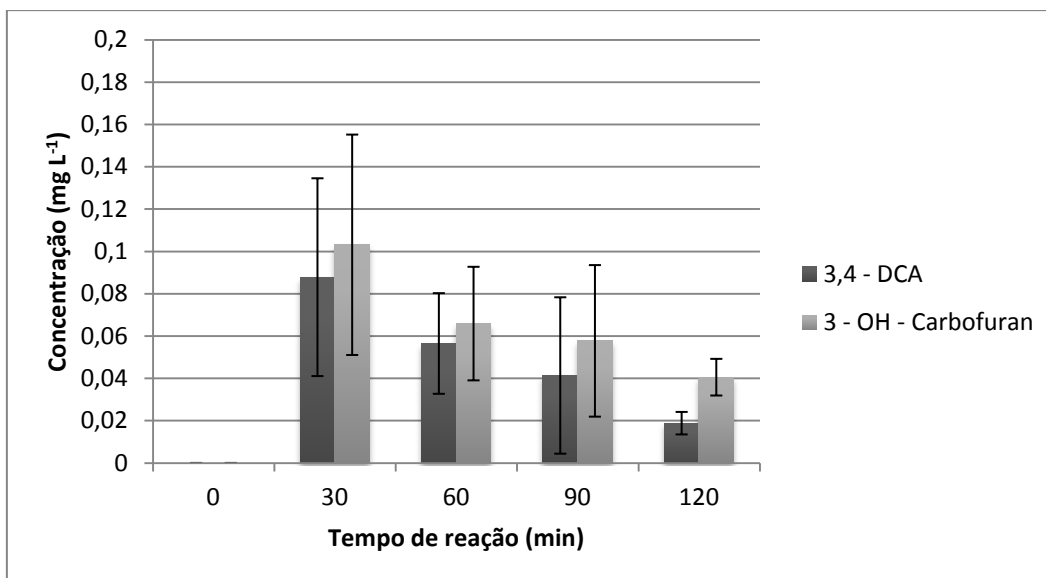


Figura 18 - Monitoramento da formação 3,4-DCA e 3-hidróxi-carbofuran (Condições experimentais: 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂, pH 2,0, 2,0 g de limalha de ferro, temperatura de 25 °C com tempo total de 120 min de reação).

A análise de carbono orgânico revelou que o sistema Fe⁰/H₂O₂ com recirculação levou a um aumento na taxa de mineralização do resíduo sintético, chegando a 63% após 120 min de reação. O valor de carbono orgânico total foi reduzido de 105 mg L⁻¹ de C para 38,8 mg L⁻¹ de C (Figura 19). A resolução do CONAMA n° 430 de 2011, a qual dispõe quanto às condições e padrões de lançamento de efluentes e completa e altera a resolução n° 357 de 2005, não estipulam um limite máximo para COT, no entanto ela faz menção quanto ao limite máximo de DBO₅, o qual é de 120 mg L⁻¹ para efluentes tratados que tenham obtido 60% de remoção da demanda de carbono orgânico. Sendo assim, pode-se dizer que os valores de COT obtidos por esse sistema enquadram-se no perfil estabelecido pela legislação Brasileira (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011).

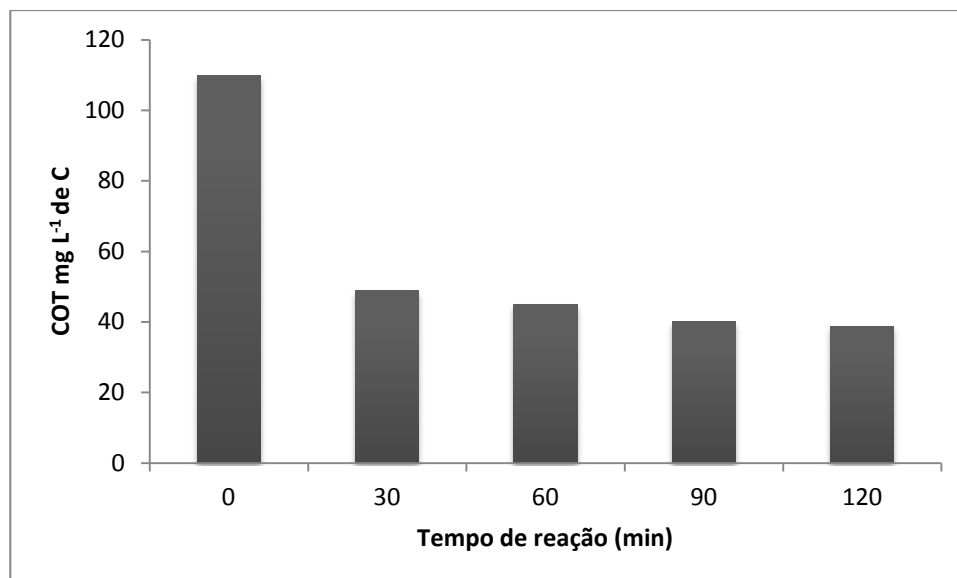


Figura 19 - Concentração de carbono orgânico total durante o tratamento (Condições experimentais: 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂, pH 2.0, 2.0 g de limalha de ferro, tempo de reação de 120 min e temperatura de 25 °C).

5.8.1.3 Acompanhamento da formação de íons empregando IC com detecção por condutividade

Com intuito de avaliar a mineralização dos agrotóxicos presentes no resíduo sintético, também foi realizada a análise de íons empregando cromatografia iônica.

Através da Figura 20, é possível visualizar que a mineralização aumenta gradativamente com o tempo de reação, obtendo as seguintes concentrações no tempo de 120 min: 0,2 mg L⁻¹ de fluoreto, 3,2 mg L⁻¹ de cloreto, 9,05 mg L⁻¹ de nitrato, 1809,7 mg L⁻¹ de fosfato e 0,6 mg L⁻¹ de sulfato. A legislação brasileira, através da resolução n° 357 do CONAMA de 2005, bem como da resolução n° 430 de 2011, não dispõe de limites para as espécies iônicas cloreto, nitrato, fosfato e sulfato para descarte de efluentes aquosos. No entanto, o limite máximo permitido para descarte de fluoreto é de 10 mg L⁻¹. Sendo assim, fica evidente que os valores apresentados para os íons detectados estão de acordo com o limite estabelecido pela legislação brasileira que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes aquosos (CONAMA, 2005; COANAMA, 2011).

A presença do íon fluoreto deve-se ao agrotóxico epoxiconazole que, juntamente com o agrotóxico piraclostrobina, compõe o produto comercial OPERA[®], utilizado para produzir o resíduo sintético. Já a presença do ânion fosfato é justificada pela a utilização de ácido fosfórico para acidificar o resíduo sintético.

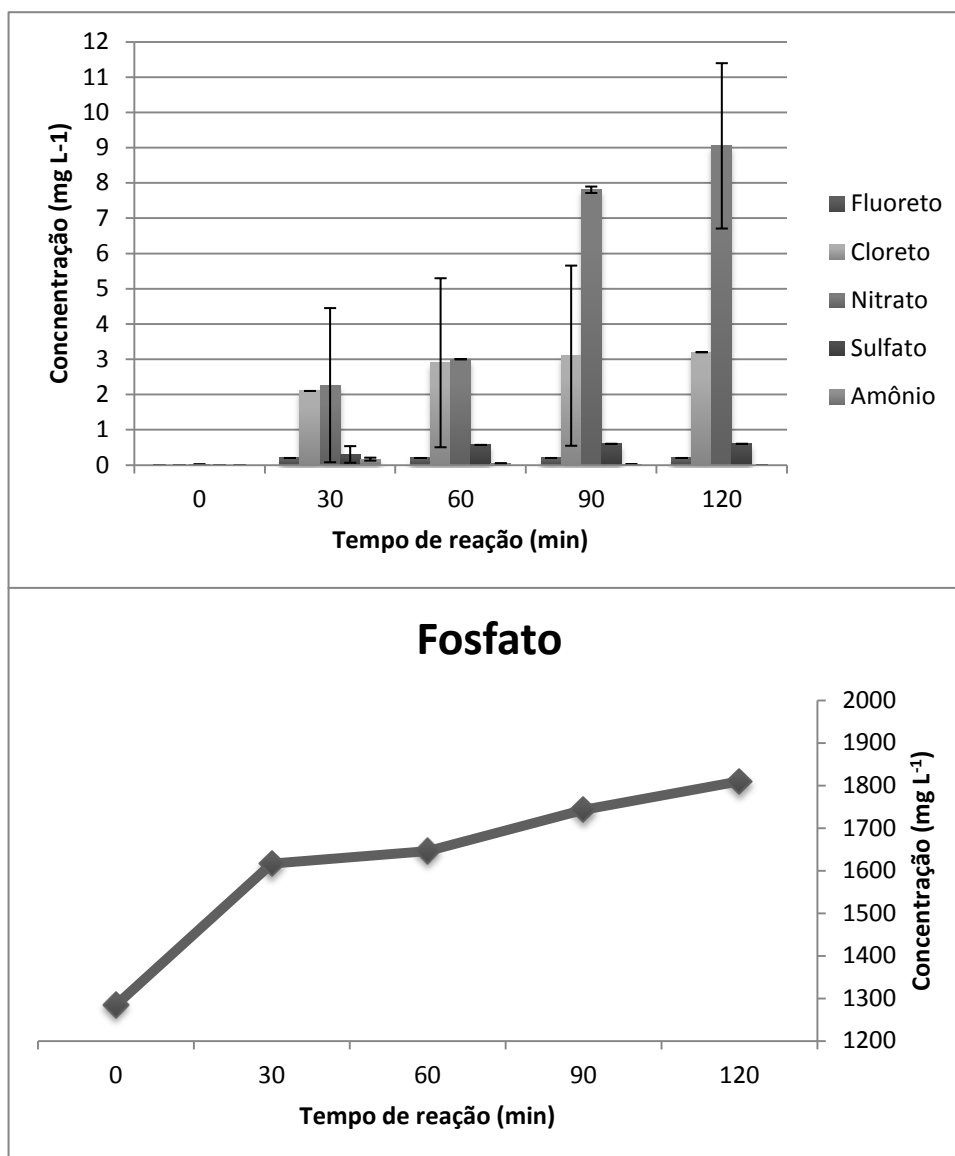


Figura 20 - Avaliação da mineralização durante o tratamento (Condições experimentais: 5 mmol L⁻¹ de H₂O₂, pH 2.0, 2.0 g de limalha de ferro, tempo de reação de 120 min e temperatura de 25 °C). Barras indicando RSD%.

Mediante aos resultados obtidos para análise de carbono orgânico total e determinação iônica, pode ser sugerida a utilização do resíduo tratado pelo sistema Fe⁰/H₂O₂ para a fertilização de solos (KALLEL *et al.*, 2009a; KALLEL *et al.*, 2009b). Porém convém ressaltar, que para a utilização em solos onde é feito o plantio de frutas, hortaliças, vegetais entre outros alimentos, seria ainda necessário estimar a biodegradabilidade, bem como, realizar ensaios ecotoxicológicos.

5.9 Degradação do resíduo sintético pelo sistema Fotocatalítico

5.9.1 Caracterização do catalisador empregado para degradação dos agrotóxicos

O catalisador formado por sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2,2-bipiridina) rutênio II foi caracterizado por diferentes técnicas a fim de correlacionar as propriedades texturais e morfológicas com a atividade fotocatalítica (BERNARDES, 2010).

5.9.1.1 Superfície BET

Alguns dos parâmetros importantes para caracterização das propriedades texturais do catalisador são: o volume de poro, diâmetro médio de poro e área superficial. A atividade fotocatalítica de um catalisador é extremamente dependente da superfície, sendo assim, é conveniente que o material apresente elevada área superficial, estando dessa forma, acessível aos reagentes. A caracterização textural do catalisador revelou os seguintes resultados: $676 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de S_{BET} , $0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de volume de poro e $2,58 \text{ nm}$ de diâmetro médio de poro (BERNARDES, 2010).

5.9.1.2 Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão de Energia (MEV-EDX)

A partir das análises por MEV-EDX pôde-se observar que o catalisador é homogêneo, ou seja, não há variações na relação $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Além disso, os resultados demonstraram que o catalisador é composto por 80,10% de SiO_2 , 19,73% de TiO_2 , 47,10% de Si, 15,61% de Ti, 37,10% de O e 0,18% de Ru (BERNARDES, 2010).

5.9.1.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS-UV-Vis)

Ao se utilizar a técnica de refletância difusa torna-se possível estimar o valor de *band-gap* para um catalisador composto por TiO_2 . A figura 21 ilustra, o espectro obtido por DRS-UV-Vis para o catalisador de sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2,2-bipiridina) rutênio II, quando comparado ao catalisador comercial Degussa P25. Evidencia-se que a forma da curva de

adsorção do catalisador de sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2,2-bipiridina) rutênio II apresenta o mesmo perfil do catalisador Degussa P25, sugerindo desta forma que, a organização dos átomos de titânio no catalisador de sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2,2-bipiridina) rutênio II é semelhante ao Degussa P25 (BERNARDES, 2010).

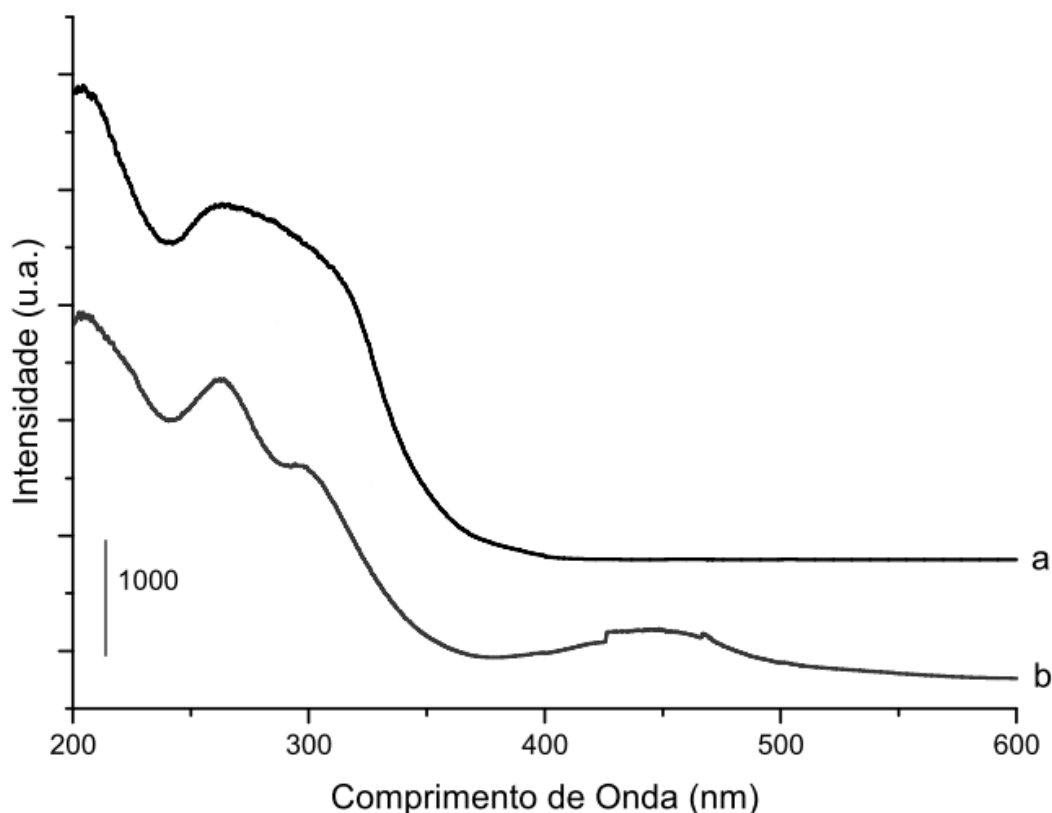


Figura 21 – Espectro ultravioleta-visível a) catalisador Degussa P25 b) catalisador de sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2,2-bipiridina) rutênio II – Adaptado de BERNARDES, 2010.

O valor de *band-gap* estimado para o catalisador de sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2,2-bipiridina) rutênio II foi 3,46 eV, enquanto que o catalisador comercial P25 apresenta um *gap* de energia de 3,21 eV. Nota-se que o catalisador de sílica dopada com dióxido de titânio e dicloreto de tris (2,2-bipiridina) rutênio II possui um valor elevado de *band-gap*. Esse fenômeno pode ser explicado pelo efeito que o complexo de rutênio II exerce sobre o TiO₂ (BERNARDES, 2010).

5.9.2 Otimização do sistema Fotocatalítico por DCCR 2²

O Delineamento Composto Central Rotacional 2² (DCCR 2²), composto por oito experimentos com três réplicas no ponto central (Tabela 8), totalizando onze experimentos, foi empregado para avaliar os efeitos e as interações mais importantes para a degradação dos agrotóxicos pelo sistema TiO₂/UV. A Tabela 8 também mostra as taxas de degradação para cada agrotóxico em cada experimento.

A Tabela 9 apresenta os níveis e seus respectivos valores reais utilizados no DCCR 2² empregado para a otimização do sistema fotocatalítico.

Tabela 8: Matriz do delineamento

Ensaio	TR	TH	Eficiência de degradação (%)					
			Bentazona	Carbofurano	Diurom	Clomazona	Tebuconazole	Piraclostrobina
1	-1	-1	7,70	49,86	96,87	78,03	81,86	99,90
2	+1	-1	17,31	40,78	94,49	71,75	78,67	100
3	-1	+1	46,86	90,32	99,99	96,40	99,45	100
4	+1	+1	38,41	88,54	99,92	97,64	99,61	100
5	-1,41	0	40,48	82,50	99,69	93,88	98,17	99,98
6	+1,41	0	31,4	43,29	92,69	68,52	72,42	99,95
7	0	-1,41	53,33	82,63	99,88	92,35	98,33	99,99
8	0	+1,41	66,00	96,61	99,97	98,92	99,72	99,98
9	0	0	64,35	92,91	99,95	97,36	99,11	99,99
10	0	0	55,06	80,20	97,52	88,79	87,17	99,97
11	0	0	59,71	86,56	98,73	93,08	93,14	99,98

Tabela 9: Valores utilizados no DCCR 2²

Variáveis	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Tempo de Reação (min)	10	30	60	90	110
Tempo de Homogeneização (min)	0	10	15	20	30

As respostas dos respectivos experimentos foram analisadas modo erro puro com 95% de significância e alpha igual a 0,05 (p -valor = 0,05). O efeito das variáveis pode ser visto na Figura 21, sob a forma de diagrama de Pareto.

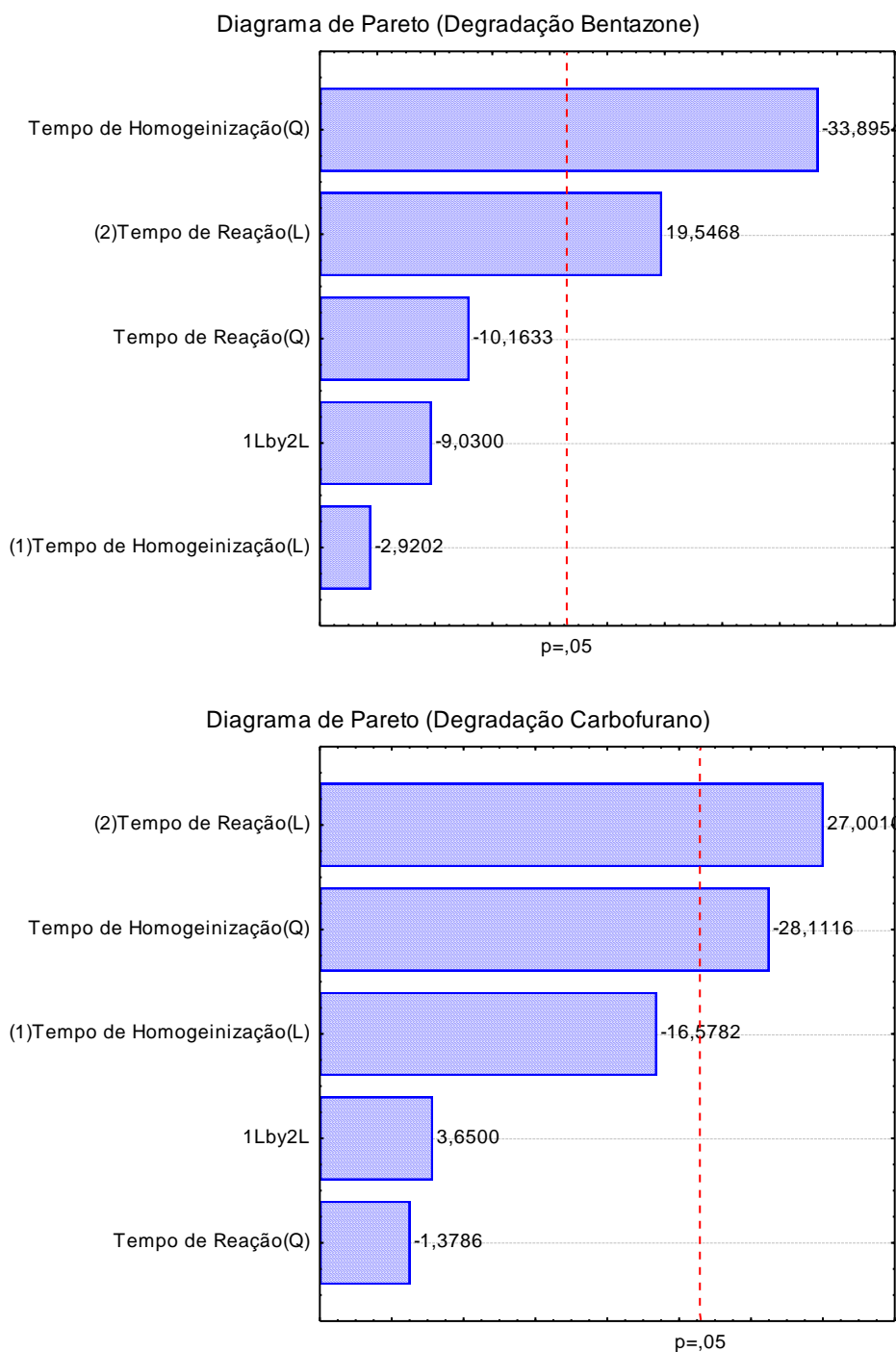


Figura 22 - Diagrama de Pareto (efeitos significativos observados para os agrotóxicos bentazona e carbofurano). Linha vertical no diagrama define o nível de significância de 95% de confiança, (L) significa variável linear e (Q) significa variável quadrática.

Os únicos agrotóxicos que mostraram algum efeito significativo para o DCCR 2² foram bentazona e carbofurano. Isso denota que os demais

agrotóxicos independem do TR e TH empregados, ou seja, para qualquer valor que seja utilizado para as variáveis TR e TH são observados elevados valores, os quais são praticamente constantes para a resposta taxa de degradação.

Como pode ser observado na Figura 22, apenas duas das variáveis apresentaram influência sobre a degradação do bentazona e do carbofurano. Para a degradação do bentazona a variável independente de maior efeito foi o TH (Q), seguido pelo TR (L), enquanto que a interação entre as variáveis TH e TR não apresentou nenhum efeito sobre a degradação do bentazona. A variável TH (Q) apresentou efeito negativo, enquanto a variável TR (L) apresentou efeito positivo, isso denota que, ao se passar de um experimento que utiliza o menor TH para um experimento que utilize um maior TH há uma diminuição de 33,90% na degradação, enquanto que, ao se passar de um experimento que emprega menor TR para um experimento que usa maior TR há um aumento de 19,55% na degradação do bentazona. Para a degradação do carbofurano, a variável independente de maior efeito foi o TR (L), seguido pelo TH (Q), enquanto que a interação entre as variáveis TH e TR não apresentou nenhum efeito sobre a taxa de degradação. A variável TR (L) apresentou efeito positivo, enquanto a variável TH (Q) apresentou efeito negativo; portanto, a passagem do menor valor de TR para um experimento que utilize maior valor de TR gera um aumento de 27% na degradação. Já para a variável TH, há uma diminuição de 28% na degradação do carbofurano.

A análise dos coeficientes de regressão revelou que o R^2 para ambos os modelos foi de 0,99891 para a degradação do bentazona e 0,98592 para a degradação do carbofurano. O que demonstra o ajuste do modelo estudado. Sendo assim, as equações de regressão para ambos os modelos podem ser sugeridas, conforme descrito a seguir:

$$\text{Degradação do bentazona (\%)} = 54,92 - 15,45 \text{ TH}^2 + 9,77 \text{ TR}$$

$$\text{Degradação do carbofurano (\%)} = 85,90 - 13,85 \text{ TH}^2 + 13,50 \text{ TR}$$

5.9.2.1 Validação dos modelos sugeridos

As Tabelas 10 e 11 mostram os valores dos termos da ANOVA para as respostas degradação do bentazona e carbofurano.

Tabela 10: ANOVA dos principais efeitos para o modelo quadrático do DCCR 2² para a taxa de degradação do bentazona (SS: soma quadrática; DF: graus de liberdade; MS: média quadrática; F: teste de Fisher; p: probabilidade).

Fator	SS	DF	MS	F	P
TH (Q)	1475,611	1	1475,611	68,39119	0,014309
TR (L)	764,039	1	764,039	35,41147	0,027097
Erro puro	80,772	2	21,576	-	-
Falta de ajuste	1311,077	6	218,513	10,12757	0,092580
Total SS	2220,422	10	-	-	-

Tabela 11: ANOVA dos principais efeitos para o modelo quadrático do DCCR 2² para a taxa de degradação do carbofurano (SS: soma quadrática; DF: graus de liberdade; MS: média quadrática; F: teste de Fisher; p: probabilidade).

Fator	SS	DF	MS	F	P
TH (Q)	1185,767	1	1185,767	29,36082	0,032412
TR (L)	1457,889	1	1457,889	36,09883	0,026601
Erro puro	1557,364	2	40,386	-	-
Falta de ajuste	1557,364	6	259,561	6,42699	0,140748
Total SS	4201,020	10	-	-	-

A partir dos valores observados para a ANOVA de ambos os modelos é possível de sugerir o valor de F para cada modelo. O cálculo do teste de F sugere o valor de 6,62 para o modelo quadrático taxa de degradação do bentazona e 6,45 para o modelo quadrático taxa de degradação do carbofurano, enquanto o valor para o teste F tabelado é 4,45. Isso evidencia que ambos os modelos gerados se ajustam para otimização do sistema, pois

os valores observados para o teste de F calculado são maiores que o valor tabelado.

A Tabela 12 mostra o valores de taxa de degradação do bentazona e carbofurano observados através da realização dos experimentos e os valores preditivos, bem como, os desvios sugeridos pelo software STATISTICA 7.

Tabela 12: Comparação entre os valores observados e valores preditivos

Ensaio	Modelo quadrático bentazona			Modelo quadrático carbofurano		
	Valores observados	Valores preditivos	Desvio padrão	Valores observados	Valores preditivos	Desvio padrão
1	7,70	29,7	-0,93480	49,86	58,55	-1,06279
2	17,31	29,7	-0,93480	40,78	58,55	-1,06279
3	46,86	49,25	0,37132	90,32	85,55	0,59786
4	38,41	49,25	0,37132	88,54	85,55	0,59786
5	40,48	24,03	-1,31375	82,50	58,21	-1,08396
6	31,4	24,03	-1,31375	43,29	58,21	-1,08396
7	53,33	41,10	-0,17254	82,63	66,82	-0,55452
8	66,00	68,75	1,67432	96,61	104,99	1,79363
9	64,35	54,93	0,75089	92,91	85,90	0,61955
10	55,06	54,93	0,75089	80,20	85,90	0,61955
11	59,71	54,93	0,75089	86,56	85,90	0,61955

Ao se observar os valores atribuídos ao desvio padrão dos modelos quadrático bentazona e quadrático carbofurano, evidencia-se que os desvios são menores que 5, o que torna ambos os modelos preditivos, sendo assim possível de gerar a superfície de resposta para cada modelo.

Por meio da análise das superfícies de resposta, pode-se avaliar a interação entre as variáveis estudadas (TH vs TR).

A Figura 23 (a) mostra a interação entre TH e TR para a taxa de degradação do bentazona. Como pode ser observado, as melhores taxas de degradação foram alcançadas utilizando TH de 15 min (nível 0) e TR de 110 min (nível 1,41).

A Figura 23 (b) mostra o efeito das variáveis TH e TR sobre a taxa de degradação do carbofurano. Nesse caso as melhores condições para a taxa de degradação do carbofurano foram empregando o nível 0 (15 min) para TH e o nível 1,41 (110 min) para TR.

O fato de que ambos os agrotóxicos possuem certa resistência à degradação pelo sistema fotocatalítico, faz com seja necessário a utilização de elevados TR. Convém frisar também, que para valores altos de TH há uma diminuição na degradação, o que também pode ser evidenciado quando são utilizados valores baixos para TH. Isso pode ocorrer devido à excitação inicial das moléculas desses compostos, as quais podem ficar adsorvidas na superfície do catalisador, que, por conseguinte são capazes de injetar elétrons oriundos dessa excitação no sólido semiconductor (CARP *et al.*, 2004). A de convir ainda que a força motriz do processo de transferência eletrônica na superfície resulta da diferença de energia entre os níveis do semiconductor e o potencial redox do substrato adsorvido. Sendo assim, a eficiência do sistema fotocatalítico depende de vários fatores, como por exemplo, a recombinação elétron-lacuna, que compete com a separação das cargas geradas (DIEBOLD, 2003).

Superfície de Resposta (BENTAZONA)

Superfície de Resposta (CARBOFURANO)

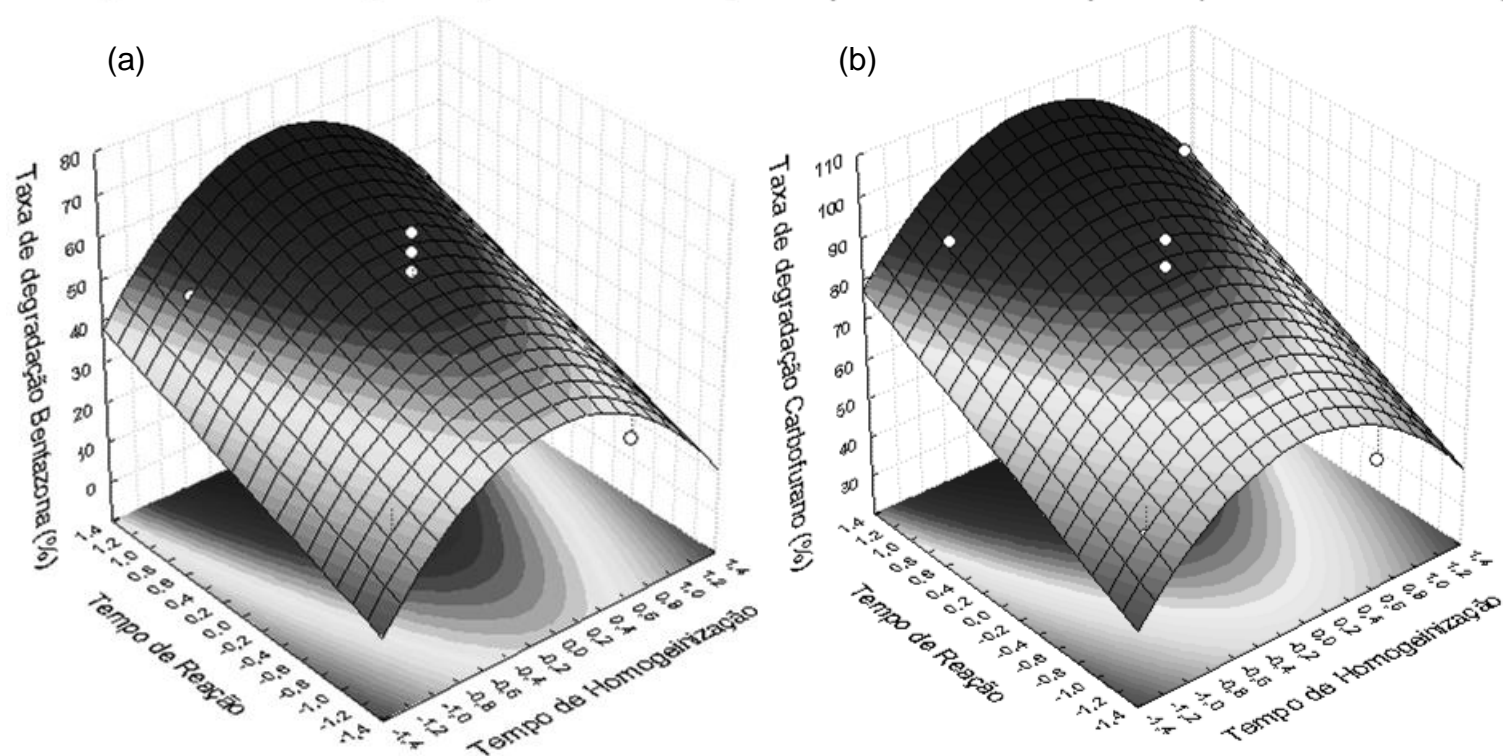


Figura 23 - Superfície de Resposta (interações entre as variáveis significativas para os agrotóxicos (a) bentazona e (b) carbofurano).

Tendo em vista que os agrotóxicos clomazona, diurom, tebuconazole e piraclostrobina independem das variáveis TH e TR, ou seja, essas variáveis não foram significativas para a degradação, e que esses agrotóxicos apresentaram elevados valores de degradação em todos os experimentos realizados no DCCR 2², optou-se por otimizar o sistema fotocatalítico utilizando TH de 15 min e TR de 110 min.

5.9.2.2 Eficiência de degradação e mineralização empregando as condições otimizadas

Quando as melhores condições (TH de 15 min, TR de 110 min, 20 mg de catalisador e pH 7,0) foram aplicadas para a degradação do resíduo sintético contendo 10 mg L⁻¹ de cada agrotóxico, altas taxas de degradação foram observadas.

A Figura 24 mostra os valores da degradação de cada agrotóxico pelo sistema fotocatalítico, empregado as melhores condições. As taxas de

degradação variaram de 71 a 100 %, evidenciando a eficiência do sistema proposto para a degradação do resíduo sintético. O agrotóxico que mostrou a menor taxa de degradação foi o bentazona. Conforme pode ser analisado pelo DCCR 2² que foi realizado para otimizar o sistema fotocatalítico, o agrotóxico bentazona necessitaria de um TR ainda maior para propiciar 100% de sua degradação, mas isso torna-se inviável, pois o aumento no TR irá acarretar em maiores custos, como por exemplo, com a irradiação. Além disso, nessas condições o sistema apresentou 97,60% de mineralização, ou seja, o carbono orgânico total foi reduzido de 105 mg L⁻¹ de C para 2,50 mg L⁻¹ de C.

Também, foi realizado o monitoramento da formação dos produtos de degradação dos agrotóxicos diurom e carbofurano empregando LC-ESI-MS/MS. Os compostos 3,4-DCA e 3-hidróxi-carbofuran produtos de degradação dos agrotóxicos diurom e carbofurano, são formados em pequenas concentrações (0,00036 mg L⁻¹ de 3,4-DCA e 0,092 mg L⁻¹ de 3-hidróxi-carbofuran) durante o tratamento do resíduo sintético pelo sistema fotocatalítico.

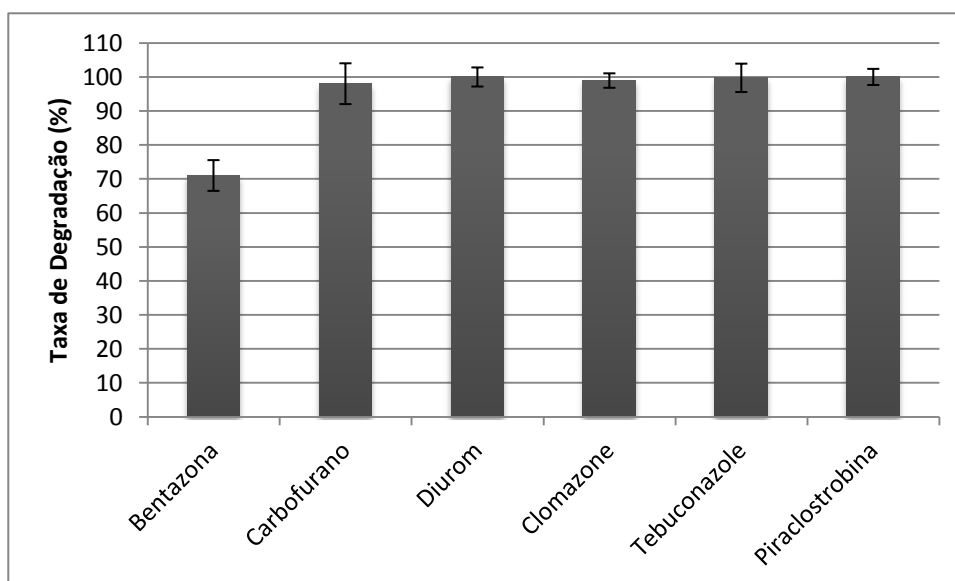


Figura 24 - Avaliação da taxa de degradação empregando as condições ótimas (Condições experimentais: TH de 15 min, TR de 110 min, pH 7.0, e 20 mg de catalisador). Barras indicando RSD%.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Tabela 13 mostra a comparação entre os diferentes sistemas propostos neste estudo para a degradação do resíduo sintético, o qual é composto por seis agrotóxicos. Mediante tais valores, é possível visualizar que as maiores taxas de degradação foram alcançadas empregando o sistema Fe^0/H_2O_2 com recirculação. No entanto, este sistema não é capaz de conduzir à completa mineralização, enquanto que o sistema fotocatalítico levou a 97,62% de mineralização. Além disso, o sistema Fe^0/H_2O_2 com recirculação mostrou-se mais eficiente na oxidação do produto de degradação 3-hidróxi-carbofuran, enquanto que o sistema fotocatalítico foi mais eficiente para a degradação do produto de degradação 3,4-DCA.

O mecanismo de degradação proposto para o carbofurano envolve primeiramente a hidroxilação, através do ataque do radical hidroxila ao carbono três do anel furano, levando a formação do produto 3-hidróxi-carbofuran (Apêndice 5). A formação deste produto intermediário pôde ser observada tanto pelo processo Fenton quanto pelo processo Fotocatalítico. Alguns estudos relatam que a sucessiva oxidação desse composto pode ocorrer através da clivagem da ligação entre o carbono e oxigênio presente no grupamento carbamato, simultaneamente com a hidroxilação do carbono três do anel furano, levando a formação de outros produtos intermediários (Apêndice 5) (PLESE et al., 2005; LU et al., 2011). De alguma forma, a oxidação sucessiva do 3-hidróxi-carbofuran foi mais afetada pelo processo fotocatalítico, isso pode ocorrer devido a adsorção deste composto ao catalisador, inibindo assim o ataque do radical $\cdot OH$. Outra hipótese sugerida refere-se ao fato de que, o processo fotocatalítico pode conduzir há uma menor concentração de radicais $\cdot OH$, pois neste processo os elétrons (e^-) foto-gerados na banda de condução (BC) e as lacunas (h^+) formadas na banda de valência (BV), podem recombinar-se, desativando o fotocatalisador (HOFFMANN et al., 1995).

A tabela 13 ainda mostra que o sistema Fe^0/H_2O_2 com recirculação foi mais eficiente na degradação do agrotóxico bentazona, quando comparado ao sistema fotocatalítico. O herbicida bentazona é um composto ácido ($pK_a = 3,3$) (TOMLIN, 2003; CABRERA et al., 2008), portanto tende a sofrer hidrólise em

meio aquoso neutro. As reações de degradação realizadas pelo sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ com recirculação ocorreram em meio ácido ($\text{pH} = 2$). Isso implica que em meio ácido o bentazona tende a não sofrer hidrólise, portanto não são geradas espécies iônicas deste composto, o que de alguma forma torna a reação de degradação do bentazona mais eficiente por este sistema. Por outro lado, as reações de degradação pelo sistema fotocatalítico foram realizadas em pH neutro ($\text{pH} = 7$).

Tabela 13: Comparação entre os valores observados para os diferentes sistemas propostos

Agrotóxicos	Sistemas Desenvolvidos						
	Fe ⁰ /H ₂ O ₂		Fe ⁰ /H ₂ O ₂ c/ recirculação			TiO ₂ /UV	
	Degradação	COT mg L ⁻¹	Degradação	COT mg L ⁻¹	Det. Iônica mg L ⁻¹	Degradação	COT mg L ⁻¹
Bentazona	63,5%	47 *55%	93%	38,8 *63%	0,2 F ⁻ 3,2 Cl ⁻ 9,05 NO ₃ ⁻ 1809,7 PO ₄ ²⁻ 0,6 SO ₄ ²⁻	71%	2,50 *97,62%
Carbofurano	51%		99%			98%	
Diurom	83%		100%			99,97%	
Clomazona	88%		100%			98,92%	
Tebuconazole	92%		100%			99,72%	
Piraclostrobina	100%		100%			99,98%	
3,4-DCA	-	-	0,018 mg L ⁻¹ formado ao final do processo			36.10 ⁻⁵ mg L ⁻¹ formado ao final do processo	
3-OH-carbofuran	-	-	0,039 mg L ⁻¹ formado ao final do processo			0,092 mg L ⁻¹ formado ao final do processo	

*Mineralização

7. CONCLUSÕES

Diante dos objetivos propostos neste trabalho, envolvendo o desenvolvimento de sistemas que propiciem a degradação de resíduos de agrotóxicos em meio aquoso empregando ferro zero, peróxido de hidrogênio e sílica dopada com TiO_2 , conclui-se que:

- ✓ Os sistemas desenvolvidos aplicando os Processos Oxidativos Avançados (POAs) mostraram ser adequados para a degradação dos agrotóxicos presentes no resíduo sintético.
- ✓ O sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ desenvolvido para a degradação de seis agrotóxicos de diferentes classes e grupos químicos, mostrou ser eficiente. A eficiência de degradação foi fortemente afetada pelo pH, massa de limalha de ferro e concentração de peróxido de hidrogênio. As melhores condições para a degradação dos agrotóxicos foram: pH 2,0, 5 mmol L^{-1} H_2O_2 e 2,0 g de limalha de ferro. No tempo total de 20 min, o carbono orgânico total foi reduzido de 105 mg L^{-1} de C para 47,5 mg L^{-1} de C, levando a mineralização de 55%, com taxas de degradação que variaram de 51 a 100%. Cabe mencionar, que ao final de 20 min de reação o nível de ferro total dissolvido foi de 2 mg L^{-1} . Além disso, a determinação espectrofotométrica evidenciou que todo o peróxido de hidrogênio foi consumido durante a reação de Fenton. As vantagens desse sistema são a rápida degradação (até 20 min), elevadas taxas de degradação para todos agrotóxicos, com exceção do bentazona e carbofurano, além da fácil manipulação e baixo custo.
- ✓ O sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ com recirculação desenvolvido mostrou-se adequado para a degradação dos agrotóxicos, pois foi capaz de melhorar a taxa de degradação dos agrotóxicos bentazona e carbofurano, com taxas que variaram de 93 a 100% de degradação, com um tempo total de reação de 120 min. O sistema também mostrou ser mais eficiente para a mineralização dos agrotóxicos, chegando a 63% de mineralização. O carbono orgânico total foi reduzido para 38,8 mg L^{-1} de C. Assim como no sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$, o nível de ferro total dissolvido foi

de 2 mg L^{-1} , e a determinação espectrofotométrica evidenciou que todo o peróxido de hidrogênio foi consumido durante a reação de Fenton. Além disso, foi observado a formação de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato e fosfato sob as respectivas concentrações: $0,2 \text{ mg L}^{-1}$; $3,2 \text{ mg L}^{-1}$; $9,05 \text{ mg L}^{-1}$; $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $1809,7 \text{ mg L}^{-1}$. Cabe frisar que foram identificados com auxílio de LC-ESI-MS/MS os produtos de degradação dos agrotóxicos diurom e carbofurano. Os produtos identificados foram 3,4-DCA para o diurom e 3-hidróxi-carbofuran para o carbofurano, sendo assim possível de evidenciar a degradação de ambos os agrotóxicos, sendo que estes produtos também são degradados, restando ao final do processo $0,018 \text{ mg L}^{-1}$ de 3,4-DCA e $0,039 \text{ mg L}^{-1}$ de 3-hidróxi-carbofuran.

- ✓ Ambos os sistemas que empregam limalha de ferro podem ser considerados como sistemas ambientalmente corretos, pois é feita a utilização de um resíduo da atividade metalúrgica. Ademais, o precipitado de espécies férricas, o qual é formado durante a oxidação pode ser utilizado para iniciar uma nova reação de Fenton.
- ✓ A aplicação de um DCCR 2² utilizado para otimização do sistema TiO_2/UV mostrou-se adequado para tal finalidade, uma vez que os modelos gerados são preditivos. Sendo assim as superfícies de resposta geradas demonstraram que as melhores condições para a degradação dos agrotóxicos foram TH de 15 min e TR de 110 min. Através da aplicação das condições ótimas, os agrotóxicos apresentaram taxa de degradação que variou de 71 a 99,98%. A determinação por LC-ESI-MS/MS revelou a formação dos produtos de degradação 3,4-DCA e 3-hidróxi-carbofuran com as respectivas concentrações: $36,10^{-5} \text{ mg L}^{-1}$ e $0,092 \text{ mg L}^{-1}$. A análise de carbono orgânico revelou que a concentração é reduzida para $2,50 \text{ mg L}^{-1}$ de C, obtendo 97,60% de mineralização.

Por fim, conclui-se que ambos os sistemas são eficientes para a degradação dos agrotóxicos presentes no resíduo sintético. Todos os sistemas realizam a degradação dos agrotóxicos em um rápido intervalo de tempo (~120 min). As altas taxas de degradação apresentadas evidenciam

que ambos os sistemas desenvolvidos são capazes de propiciar a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar estudos ecotoxicológicos para estimar a toxicidade, bem como, estimar a biodegradabilidade do resíduo sintético após ser submetido aos sistemas desenvolvidos visando implementar a combinação entre os sistemas oxidativos desenvolvidos neste trabalho com a oxidação biológica clássica.
- ✓ Desenvolver e otimizar sistemas empregando os resíduos de sais férricos formados durante o sistema $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$, empregando peróxido de hidrogênio com e sem irradiação UV (Eletro-Fenton e Fenton-*like*).
- ✓ Empregar os sistemas desenvolvidos neste trabalho para realizar a degradação de resíduos dos laboratórios de analítica e orgânica da Escola de Química e Alimentos.
- ✓ Empregar os sistemas desenvolvidos neste trabalho para realizar a degradação de fármacos e efluentes hospitalares.

9. PRODUÇÃO CIENTÍFICA REFERENTE AO TRABALHO

ARTIGOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO

GUIMARÃES, S.G., KLEEMANN, N., CALDAS, S.S., COSTA, F.P., SILVEIRA, M.A.K., DUARTE, F.A., PRIMEL, E.G. Environmentally friendly system for the degradation of multipesticide residues in aqueous media by Fenton's reaction, em fase de revisão na revista **Journal Brazilian of Chemistry Society**.

TRABALHOS PREMIADOS EM CONGRESSOS

GUIMARÃES, S.G., KLEEMANN, N., CALDAS, S.S., SILVEIRA, M.A.K., PRIMEL, E.G. Desenvolvimento de um sistema oxidativo para degradação de agrotóxicos em água empregando Fe^0/H_2O_2 . **IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry**, 2011, 17 a 20 de abril, Salvador, BA.

TRABALHOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

GUIMARÃES, S.G., KLEEMANN, N., CALDAS, S.S., PRIMEL, E.G. Emprego do sistema Fe^0/H_2O_2 para degradação de agrotóxicos em água e monitoramento usando LC-MS/MS. **16° Encontro Nacional de Química Analítica**, 2011, 23 a 26 de outubro, Campos do Jordão, SP.

GUIMARÃES, S.G., KLEEMANN, N., CALDAS, S.S., SILVEIRA, M.A.K., PRIMEL, E.G. Desenvolvimento de um sistema oxidativo para degradação de agrotóxicos em água empregando Fe^0/H_2O_2 . **IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry**, 2011, 17 a 20 de abril, Salvador, BA.

GUIMARÃES, S.G., PRIMEL, E.G. Degradação de uma mistura de agrotóxicos em água empregando o sistema Fe^0/H_2O_2 , **IX Mostra da Produção Universitária – XII Encontro de Pós-Graduação – FURG**, 2010, 22 de outubro, Rio Grande, RS.

GUIMARÃES, COSTA, F.P., TOMASINI, D., CALDAS, S.S., PRIMEL, E.G. Degradação de agrotóxicos em água pelo sistema Fe^0/H_2O_2 , **SIMCRO 2010 –**

Instituto Internacional de Cromatografia, 2010, 14 a 16 de setembro,
Campos do Jordão, SP.

10. REFERÊNCIAS

ANA - Agência Nacional das Águas. **Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável. Água: Fatos e Tendências.** 2009, Brasília.

ARRUDA, T. L., JARDIM, W. F. Treatment of groundwater contaminated with chlorinated compounds using elemental iron and Fenton's reagent. **Química Nova**, 2007, 30, 1628-1632.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 13934 – Water – Iron Determination Phenantroline Colorimetric Method, disponível em <http://www.abntcatalogo.com.br>, acessado em 29 de outubro de 2011.

Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority: **Evaluation of the new active pyraclostrobin in the product cabrio fungicide** (2003), Canberra – Australia.

BARCELÓ, D.; Hennion, M.C. **Trace Determination of Pesticides and their degradation products in water.** 2nd ed., Elsevier: Amsterdam, 2006.

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

BERNARDES, A. A.; **Síntese e caracterização de materiais SiO₂-TiO₂ e sua aplicação na degradação fotocatalítica de herbicidas.** 2010. 39 p. Dissertação (Mestrado em Química) – FURG, Rio Grande, RS.

BEYRUTH, Z.; TOMITA, R. Y. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. Instituto Biológico, São Paulo, 2003. Disponível em: <<http://www.geocities.com/~esabio/tomita.htm>>. Acessado em 19 abril de 2010.

BIANCO, B., MICHELIS, I.D, VEGLIÒ, F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: optimization of process conditions by surface response method. **Journal Hazardous Materials**, 2011, 186, 1733-1738.

BRAGA, B. *et al.* **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2^a. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRASIL Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei nº 7802/1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 08 jan 2002. Disponível em: www.planalto.gov.br/ccivil_03/Decreto/2002/D4074.htm. Acessado em 14 de agosto de 2008.

CABRERA, L., COSTA, F.P., PRIMEL, E.G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região Sul do estado do Rio Grande do Sul. **Química Nova**, 2008, 31, 1982-1986.

CABRERA, L.C., CALDAS, S.S., RODRIGUES, S., BIANCHINI, A., DUARTE, F.A., PRIMEL, E.G. Degradation of herbicide Diuron in water employing the Fe^0/H_2O_2 system. **Journal Brazilian of Chemistry Society**, 2010, 21, 2347-2352.

CALDAS, S. S., **Otimização e validação de métodos empregando DLLME, SPE, HPLC-DAD E LC-ESI-MS/MS para determinação de agrotóxicos em água subterrânea** 2009. Dissertação de Mestrado - FURG, Rio Grande, RS.

CALDAS, S.S., DEMOLINER, A., COSTA, F.P., D'OCA, M.G.M., PRIMEL, E.G. Pesticide residue determination in groundwater using SPE and HPLC-DAD and LC-MS/MS. **Journal Brazilian of Chemistry Society**, 2010, 21, 642-650.

CALZA, P., BAUDINO, S., AIGOTTI, R., BAIOCCHI, C., BRANCA, P., PELIZZETI, E. High-Performance liquid chromatographic tandem mass spectrometric identification of the transformation products of tebuconazole on titanium dioxide. **Journal of Mass Spectrometric**, 2002, 37, 566-576.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Journal Hazardous Materials**, 2004, 32, 33-117.

CASARETT, and DOULL'S, Toxicology the basic science of poisons. **The McGraw-Hill**, 7th, p. 791-806, 2008.

CASERO, I.; SICILIA, D.; RUBIO, S.; PÈREZ-BENDITO, D. Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. **Water Research**, 1996, 31, 1985-1995.

CHO, M.; CHOI, Y, Titanium dioxide/UV photocatalytic disinfection in fresh carrots. **Chemosphere**, 2007, 70, 97-101.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006. 456 p.

CORSAN – Companhia Riograndese de Saneamento Básico, Assessoria de Comunicação, 2009.

COUTINHO, C.F.B., TANIMOTO, S.T., GALLI, A., GARBELLINI, G.S., TAKAYAMA, M., AMARAL, R.B., MAZO, L.H., AVACA, L.A., MACHADO, S.A.S. Pesticidas: Mecanismos de degradação e toxidez. Pesticidas: **Revista de eco toxicologia e meio ambiente**, 2005, 15, 65-72.

D'AMATO C.; TORRES J.P.M.; MALM O. DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental – uma revisão. **Química Nova**, 2002, 25.

DALMÁZIO, I. **Aplicação da espectrometria de massas com ionização electrospray no monitoramento de processos oxidativos avançados de interesse ambiental: degradação de fármacos, avaliação de sistemas oxidativos e oxidação do isopreno**. 2007. 18-21 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – UFMG, Belo Horizonte, MG.

DEMOLINER, A. **Otimização e validação de metodologia analítica empregando SPE e LC-ESI-MS/MS para determinação de multiclassas de agrotóxicos e metabólitos em água de superfície e de abastecimento público** 2008. Dissertação de Mestrado - FURG, Rio Grande, RS.

DEMOLINER, A., CALDAS, S.S., COSTA, F.P., GONÇALVES, F. F., CLEMENTIN, R. M., MILANI, M.R., PRIMEL, E.G. Development and validation of a method using SPE and LC-ESI-MS/MS for the determination of multiple

classes of pesticides and metabolites in water samples. **Journal Brazilian of Chemistry Society**, 2010, 1-10.

DIEBOLD, U.; **The surface science of titanium dioxide**. **Surface Science Reports**, 48 (2003) 53-229.

DUFFUS, J. H. Concepts in Toxicology. **RSC Publishing**, p. 162-164, 2009.

EISENBERG, G.M. Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide. **Industrial and Engineering Chemistry**, 1975, 15, 327-328.

FAN, C., TSUI, L., LIAO, M.C. Parathion degradation and its intermediate formation by Fenton process in neutral environment. **Chemosphere**, 2011, 82, 229-236.

GONÇALVES, F. F. **Estudo de métodos empregando HPLC-DAD e LC-MS/MS para a determinação de resíduos de herbicidas em água e solo do cultivo do arroz irrigado**. 2007. 148 p. Tese (Doutorado em Química) – UFSM, Santa Maria, RS.

GÖZMEN, B., KAYAN, A.M. GIZIR, A. Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods. **Journal Hazardous Materials**, 2009, 168, 129-136.

GULKAYA I., SURUCU, G.A.,DILEK, F.B. Importance H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. **Journal Hazardous Materials**, 2006, 136, 763-769.

HERMOSILLA, D., CORTIJO, M., HUANG, C.P. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, 2009, 155, 637-646.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANNT, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, 1995, 95, 69-96.

HOU, M.F., LIN, L., ZHANG, W.D., TANG, X.Y., WAN, H.F., YIN, G.C. Degradation of rhodamine B by Fe(0) based Fenton process with H₂O₂. **Chemosphere**, 2011, 88, 1279-1283.

JARDIM, I.C.S.F.; ANDRADE, J.A.; QUEIROZ, S.C.N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. **Química Nova**, 2009, 32, 996-1012.

JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos**. Caderno temático v 3 - UNICAMP, 2005, p. 05-60.

JIANG, C., PANG, S., OUYANG, F., MA, J., JIANG, J. A new insight into the Fenton and Fenton-like processes for water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, 174, 2010, 813-817.

KALLEL, M., BELAID, C., BOUSSAHEL, R., KSIBI, M. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. **Journal Hazardous Materials**, 2009b, 163, 550–554.

KALLEL, M.; BELAID, C.; MECHICHI, T.; KSIBI, M.; ELLEUCH B. Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, 2009a, 150, 391–395.

KHAN, E., WIROJANAGUD, W., SERMSAI, N. Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds. **Journal Hazardous Materials**, 2009, 161, 1024-1034.

KHETAN, S.K., COLLINS, T.J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to Green Chemistry. **Chemical Reviews**, 2006, 107, 2319-1364.

KURZ, M. H. S. **Estudo de métodos empregando extração em fase sólida e análise por HPLC-DAD e GC-ECD para determinação de resíduos de pesticidas em águas e degradação a campo**. 2007. 161 p. Tese (Doutorado em Química) - UFSM, Santa Maria, RS.

LAAT, J.; GALLARD, H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. **Environmental Science Technology**, 1999, 33, 2726-2732.

LAI, P., ZHAO, H., WANG, C., NI, J. Advanced treatment of cooking wastewater by coagulation and zero valent iron process. **Journal Hazardous Materials**, 2007, 147, 232-239.

LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H. The charge transfer photochemistry of the hexaquoiron (III) ion the chloropentaaquoiron (III) ion, and μ -dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging. **Canadian Journal Chemical**, 1975, 53, 2430-2435.

LEE, J.W., CHA, D.K., OH, Y.K., KO, K.B., SONG, J.S. Zero-valent iron pretreatment for detoxifying iodine in liquid crystal display manufacturing wastewater. **Journal Brazilian of Chemistry Society**, 2009, 164, 67-72.

LU, A.L., M.A, Y.S., KUMAR, M., LIN, J.G. Photochemical degradation of carbofuran and elucidation of removal mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166, 150-156.

MANN, P.J. **The e-Pesticide Manual**, 13th ed. Version 3.0; British Crop Protection Council (BCPC): Alton, UK., (2003).

MARTÍN, B.M.M., LÓPEZ, J.L.C., OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. A comparative study of different tests for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 2010, 73, 1189-1195.

MASOMBOON, N. CHEN, C.W., ANOTAI, J., LU, M.C. A statistical experimental design to determine O-toluidine degradation by the photo-Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, 2010, 159, 116-122.

MELO, S.A.S., TROVÓ, A.G., BAUTITZ, I.R., NOGUEIRA, R.F.P. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation process. **Química Nova**, 2009, 32, 188-197.

Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n° 357, de 17 março de 2005. Classificação dos corpos

de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União, 18 março 2005. Ministro do meio ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasil, disponível em:

<http://line/www.mma.gov.br/port/conama/rs/res05/res35705.pdf>

MORAIS, L.M., SIRTORI, C., PERALTA-ZAMORA, P.G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**, 2006, 29, 20-23.

NAMKUNG, K. C., BURGESS, A. E., BREMMER, D. H., STAINES, H., Advanced Fenton processing of aqueous phenol solutions: a continuous system study including sonication effects. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2008, 15, 171-176.

NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A, VILLA, R. D. OLIVEIRA, M. C. Fundaments and environmental applications of Fenton and Photo-Fenton process. **Química Nova**, 2007, 30, 400-408.

OLLER I.; MALATO S.; SÁNCHEZ-PÉREZ J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A Review. **Science of the Total Environment**, 2010, 26.

OTURAN, M.A., OTURAN, N., EDELAHI, M.C., PODVORICA, F.I., EL KACEMI, K. Oxidative degradation of herbicide Diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, 2011, 171, 127-135.

OTURAN, N., TRAJKOVSKA, S., OTURAN, M. A., COUDERCHET, M., AARON, J. J. Study of the toxicity of Diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton". **Chemosphere**, 2008, 73, 1550-1556.

PAVANELLI, S., BISPO, G.L., NASCENTES, C.C., AUGUSTI, R. Degradation of food dyes by zero-valent metals exposed to ultrasonic irradiation in water medium: optimization and electrospray ionization mass spectrometry monitoring. **Journal Brazilian of Chemistry Society**, 2010, 01, 01-09.

PÉREZ, M.H., PEÑUELA, G., MALDONADO, M.I., MALATO, O., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., OLLER, I., GERNJAK, W., MALATO, S. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation process, **Applied Catalysis B: Environmental**, 2006, 64, 272-281.

PLESE, L.P.M., PARAIBA, L.C., FOLONI, L.L., TREVIZAN, L.R.P. Kinetics of carbofuran hydrolysis to carbofuran and the subsequent degradation of this last compound in irrigated rice fields. **Chemosphere**, 2005, 60, 149-156.

PRESTES, E.B.; JONSSON, C.M.; CASTRO, V.L.S.S. Avaliação Toxicológica de piraclostrobina, epoxiconazol e sua mistura em alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. **Pesticidas: ecotoxicologia e meio ambiente**, 2011, 21.

RODRÍGUEZ, S.M.; GÁLVEZ, J.B.; GASCA, C.A.E; BANDALA, E.R. **Degradación de Plaguicidas**. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para El Desarrollo – CYTED – Buenos Aires, Argentina, 2001, 269 p.

SAHOO, C., GUPTA, A.K. Optimization of photocatalytic degradation of methyl blue using silver ion doped titanium dioxide by combination of experimental design and response surface approach. **Journal of Hazardous Materials**, 2012, 215, 302-310.

SAKKAS, V.A., ISLAM, M.A., STALIKAS, C., ALBANIS, T.A. Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. **Journal of Hazardous Materials**, 2010, 175, 33-44.

SILVA, C.M.M.S.; FAY, E.F. **Agrotóxicos e Ambiente**. Embrapa Informações Tecnológicas - Brasília, 2004, 400 p.

SINDAG – SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA, 2011. Sindag News – Arquivos, 2011. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/informativo/15/>>. Acessado em 11 de dezembro de 2011.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 773 p.

SOON, A. N., HAMMED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, 2011, 269, 1-16.

STACKELBERG, P.E., GIBS, J., FURLONG, E.T., MEYER, M.T., ZAUGG, S.D. LIPPINCOTT, R.L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment process in removal of pharmaceuticals and other compounds organic. **Science of Total Environment**, 2007, 377, 255-272.

TANG, W.Z., TASOS, S. Oxidation kinetics and mechanism of trihalomethanes by Fenton's reagent. **Water Research**, 1997, 31, 1117-1125.

TONY, M.A., ZHAO, Y.Q., TAYEB, A.M. Exploitation of Fenton and Fenton-like reagents as alternative conditioners form alum sludge conditioning. **Journal of Environmental Sciences**, 2009, 21, 101-105.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemical Research** 8, 1975, 125-131.

WANG, K.S., LIN, C.H., WEI, M.C., LIANG, H.H., LI, H.C., CHANG, C.H., FANG, Y.T., CHANG, S.H., Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron. **Journal Hazardous Materials**, 2010, 182, 886-895.

WANG, K.S., LIN, C.L., WEI, M.C., LIANG, H.H., LI, H.C., CHANG, C.H., FANG, Y.T., CHANG, S.H. Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron. **Journal Brazilian of Chemistry Society**, 2010, 182, 886-895.

WILDE, M.L. **Beta-bloqueadores em efluente hospitalar: ocorrência, degradação por processos avançados de oxidação e identificação de subprodutos**, 2011. Tese de Doutorado - UFSM, Santa Maria, RS.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. **Química Nova**, 1998, 21, 319-325.

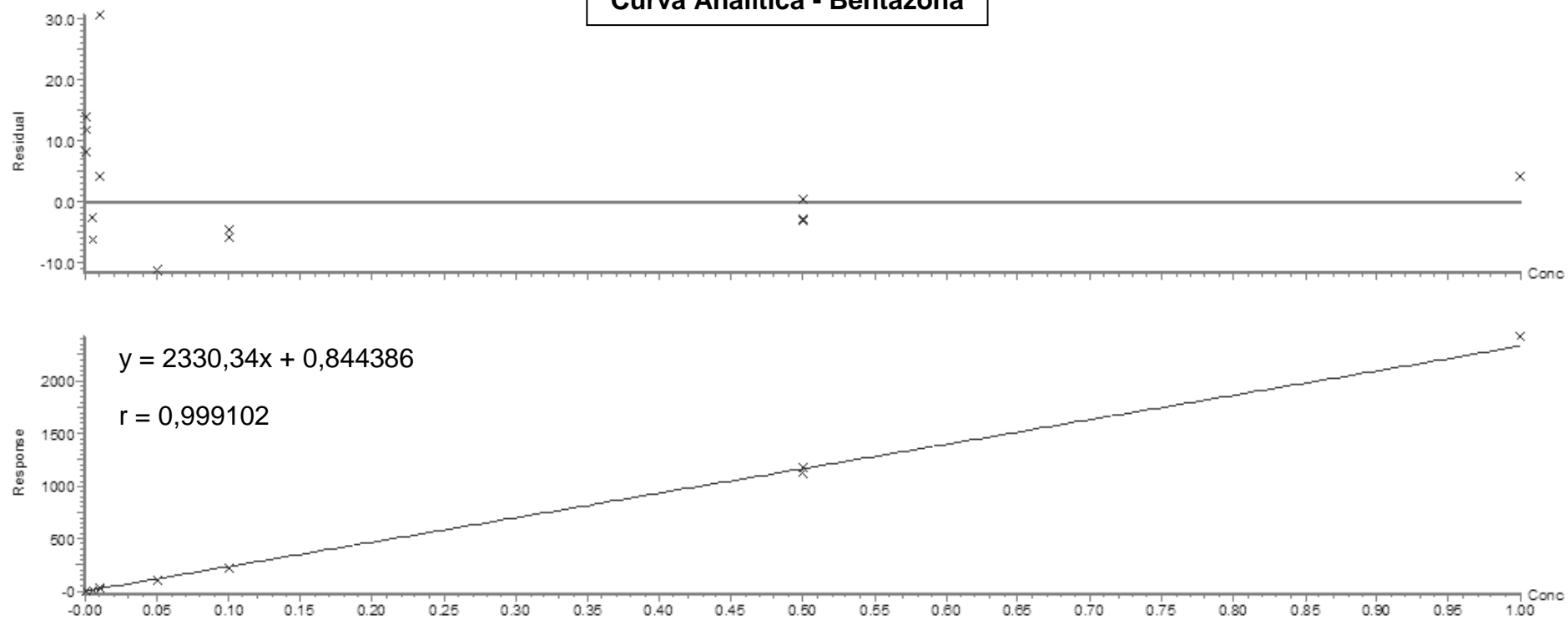
GOODDY, D.C., CHILTON, P.J., HARRISON, I., A field study to assess the and transport of diuron end metabolites in a calcareous. **Science of the Total Environment**, 2002, 7, 67-83.

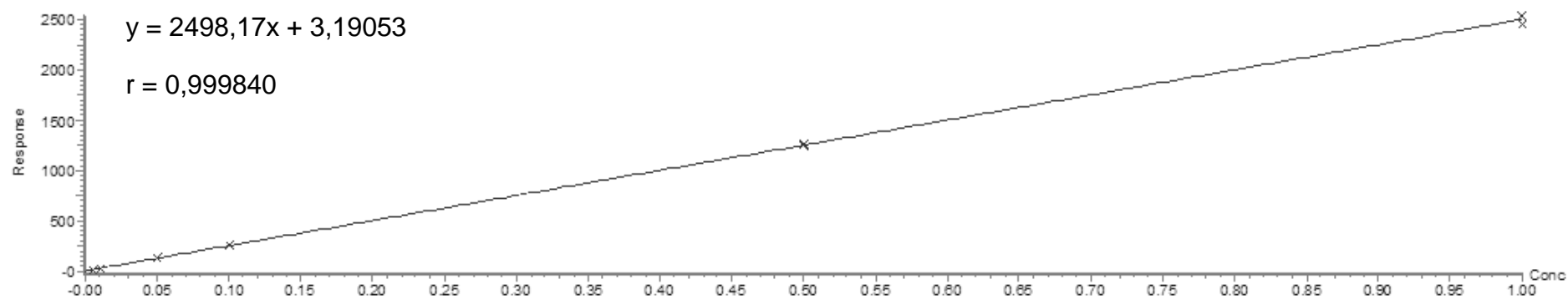
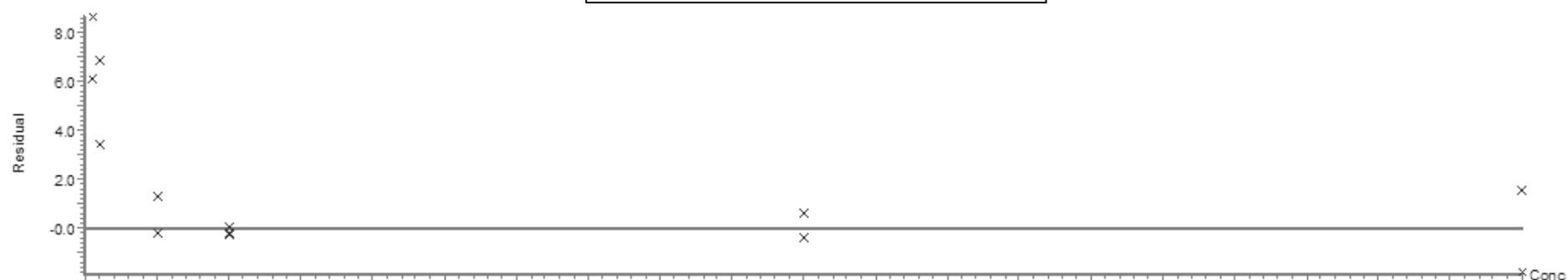
SCHERER, M.M., JOHNSON, K.M., WESTALL, J.C., TRATNYEK, P.G., Mass transport effects on the kinetics of nitrobenzene reduction by iron metal. **Environmental Science and Technology**, 2001, 35, 2804-2811.

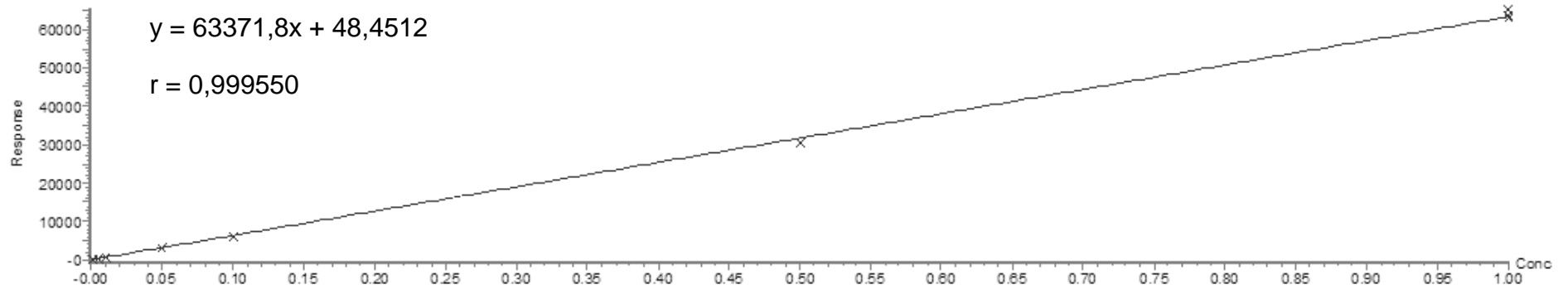
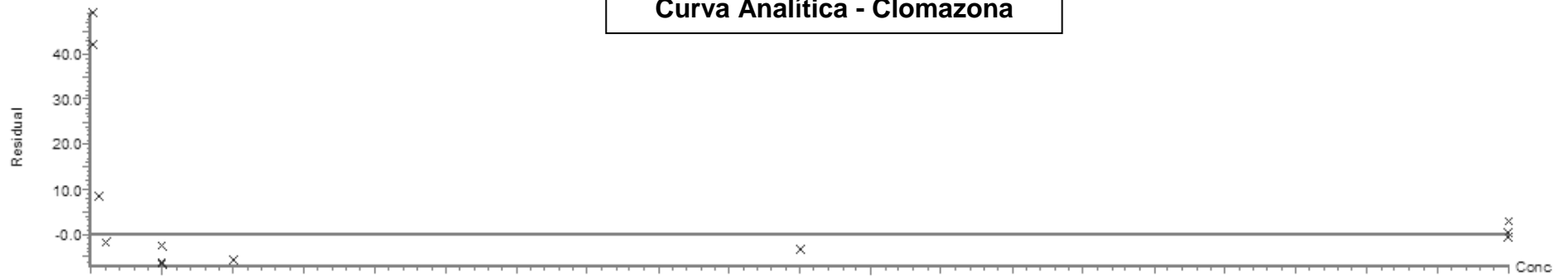
SATAPANAJARU, T., COMFORT, S.D., SHEA, P.J., MACHACEK, T.A. Pilot-scale treatment of RDX-contaminates soil with zero-valent iron. **Journal Environmental Quality**, 2003, 32, 1717-1725.

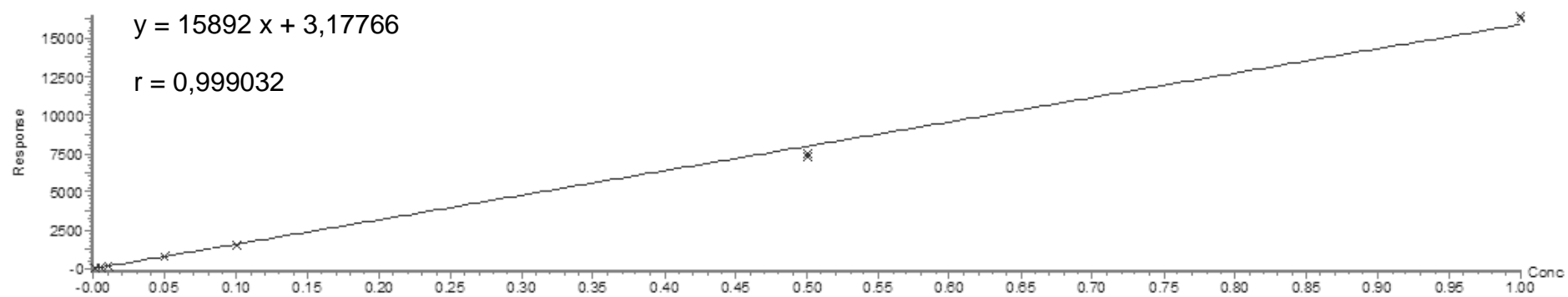
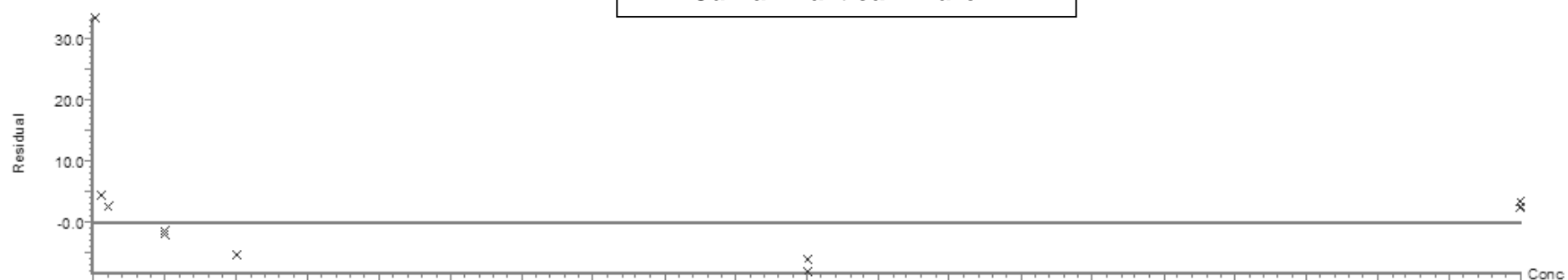
Apêndice - 1

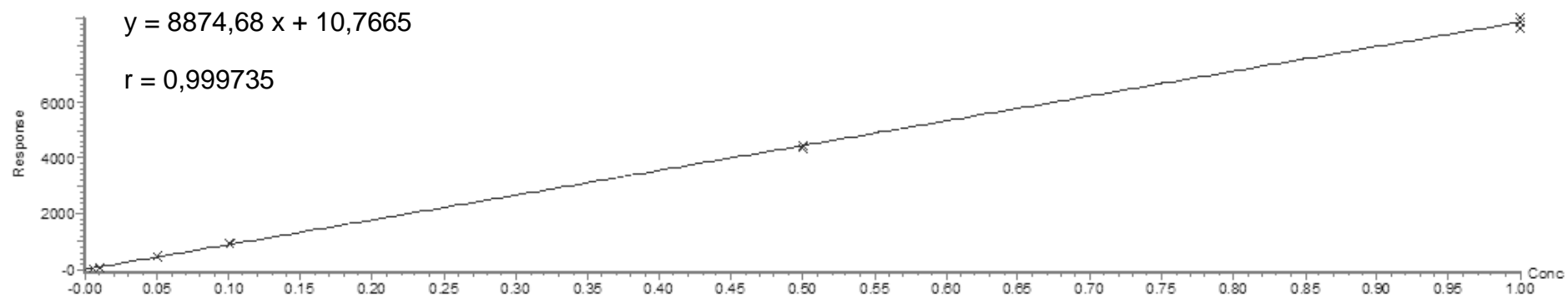
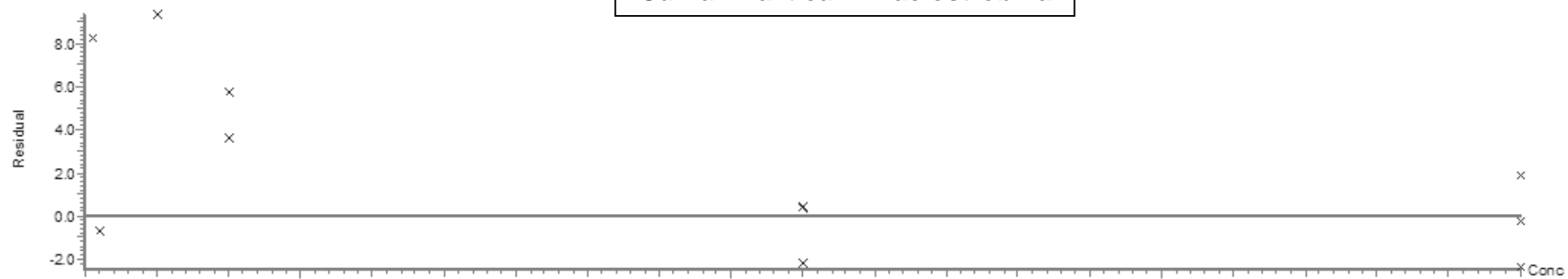
Curva Analítica - Bentazona

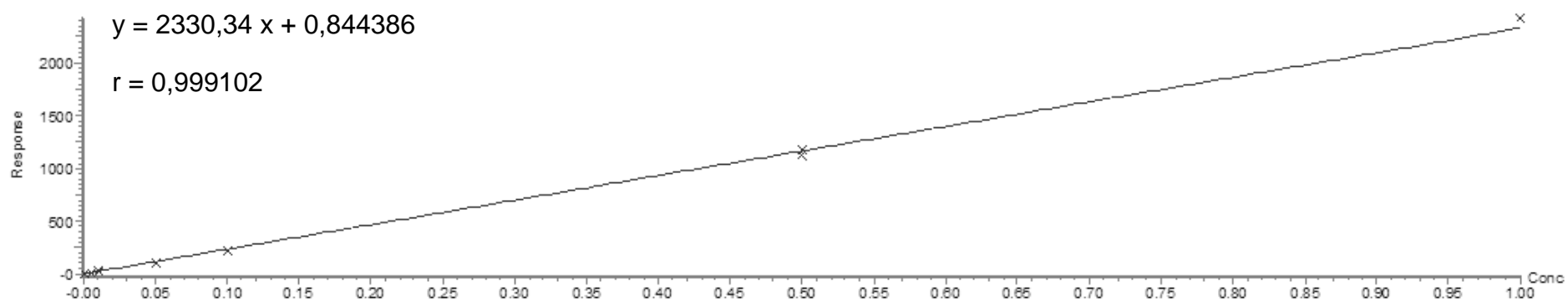
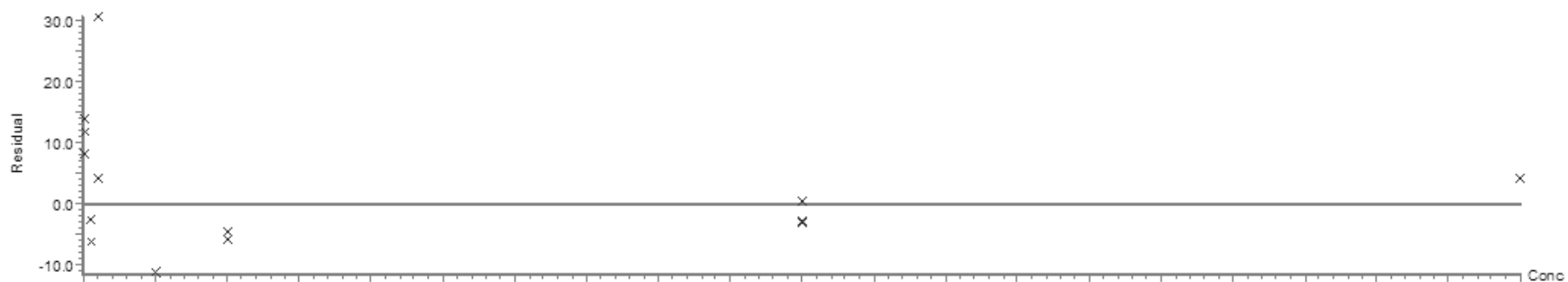


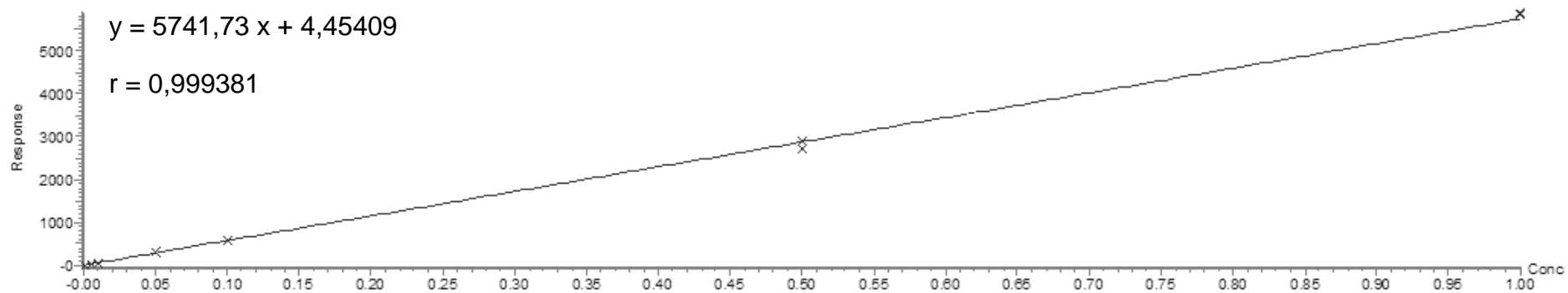
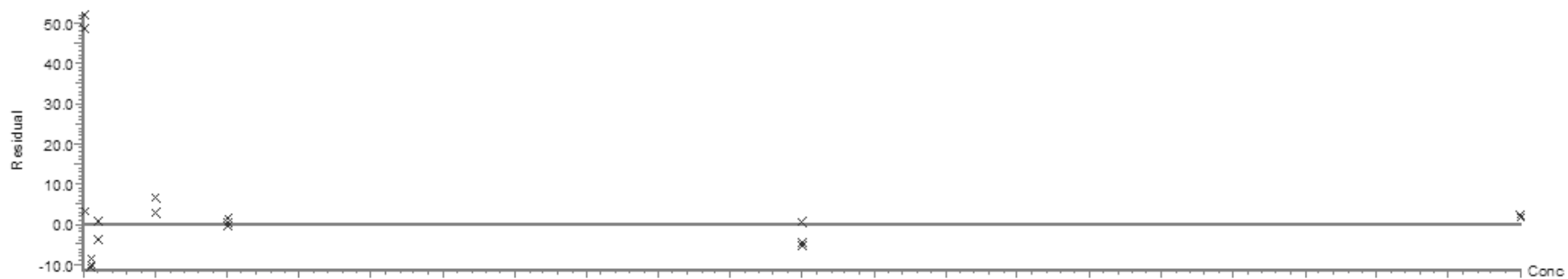
Curva Analítica - Carbofurano

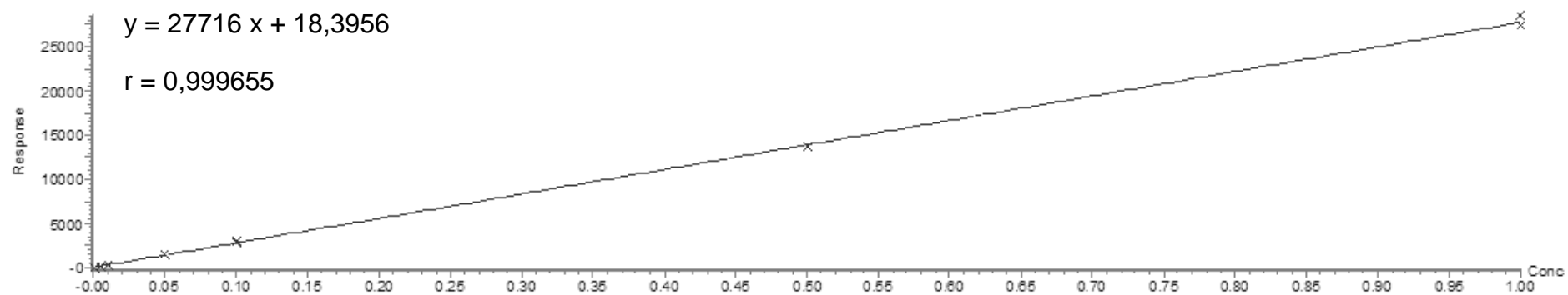
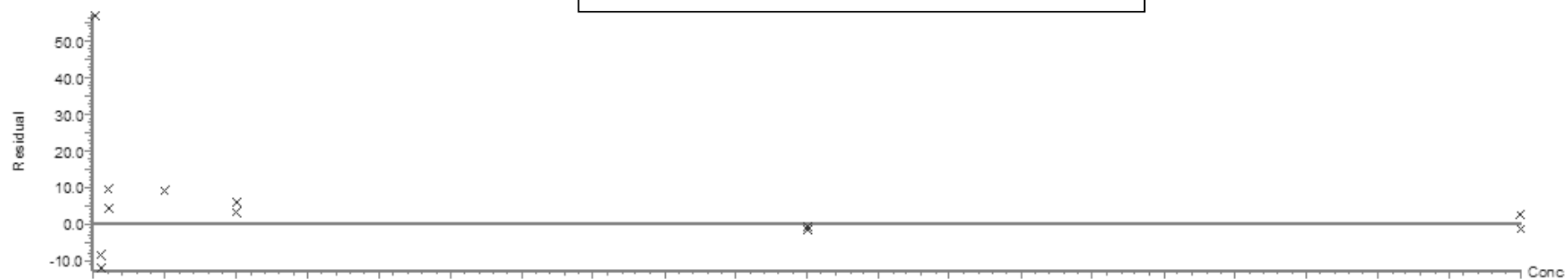
Curva Analítica - Clomazona

Curva Analítica - Diurom

Curva Analítica - Piraclostrobina

Curva Analítica - Tebuconazol

Curva Analítica – 3,4-DCA

Curva Analítica – 3-Hidróxi-carbofurano

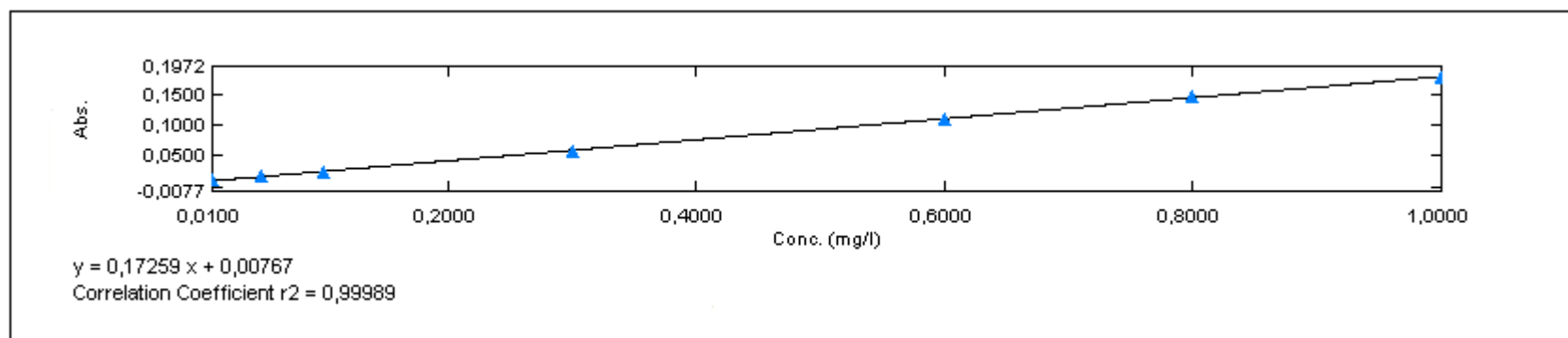
Apêndice – 2

Tabela 1. Resultados obtidos para calibração de íons no sistema IC

Analitos	Faixa linear (mg L ⁻¹)	Equação da reta	R
Amônio	0,01 – 2,0	$y = 4,66.10^{-3} x + 4,97.10^{-3}$	0,990
Cloreto	0,01 – 2,0	$y = 0,045 x + 0,012$	0,997
Fluoreto	0,01 – 2,0	$y = 173,58 x - 1,056$	0,998
Fosfato	0,01 – 2,0	$y = 109050 x + 61,934$	0,998
Nitrato	0,01 – 2,0	$y = 191594x + 98,907$	0,999
Sulfato	0,01 – 2,0	$y = 175628 x + 66,412$	0,999

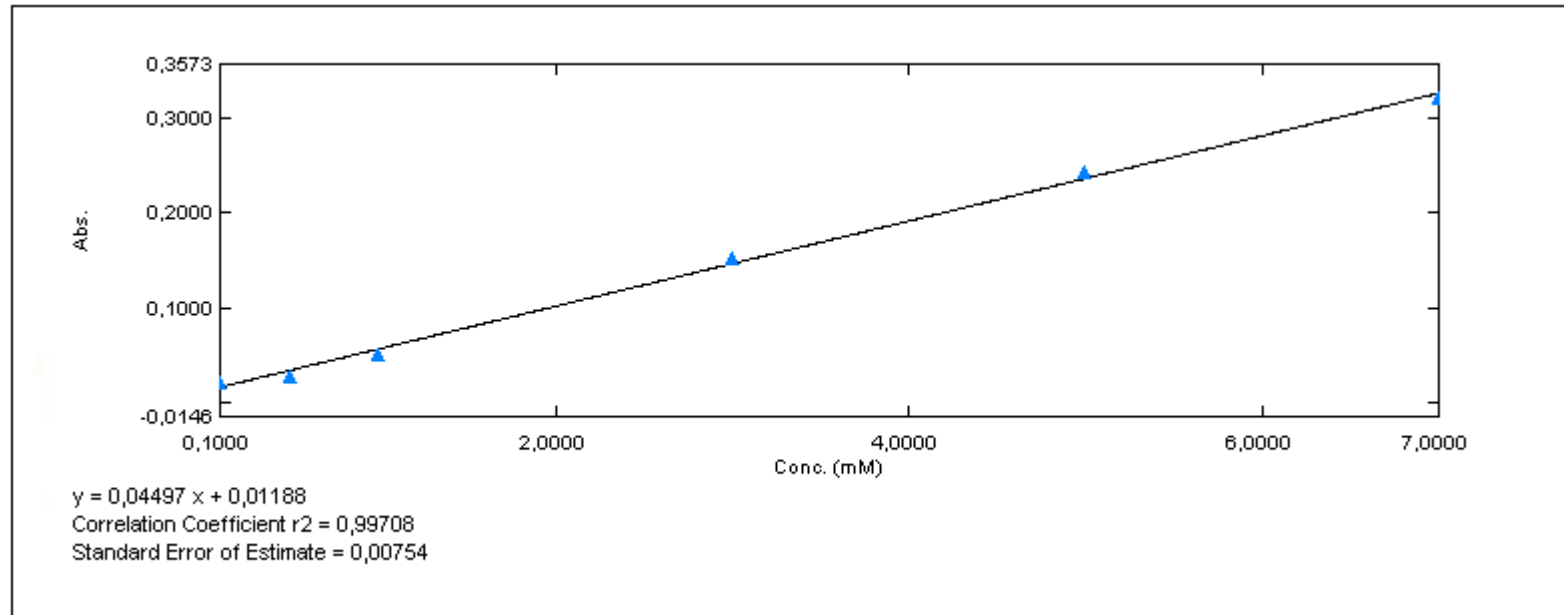
Apêndice – 3

Curva Analítica – Determinação de ferro dissolvido



Apêndice – 4

Curva Analítica – Determinação de peróxido de hidrogênio



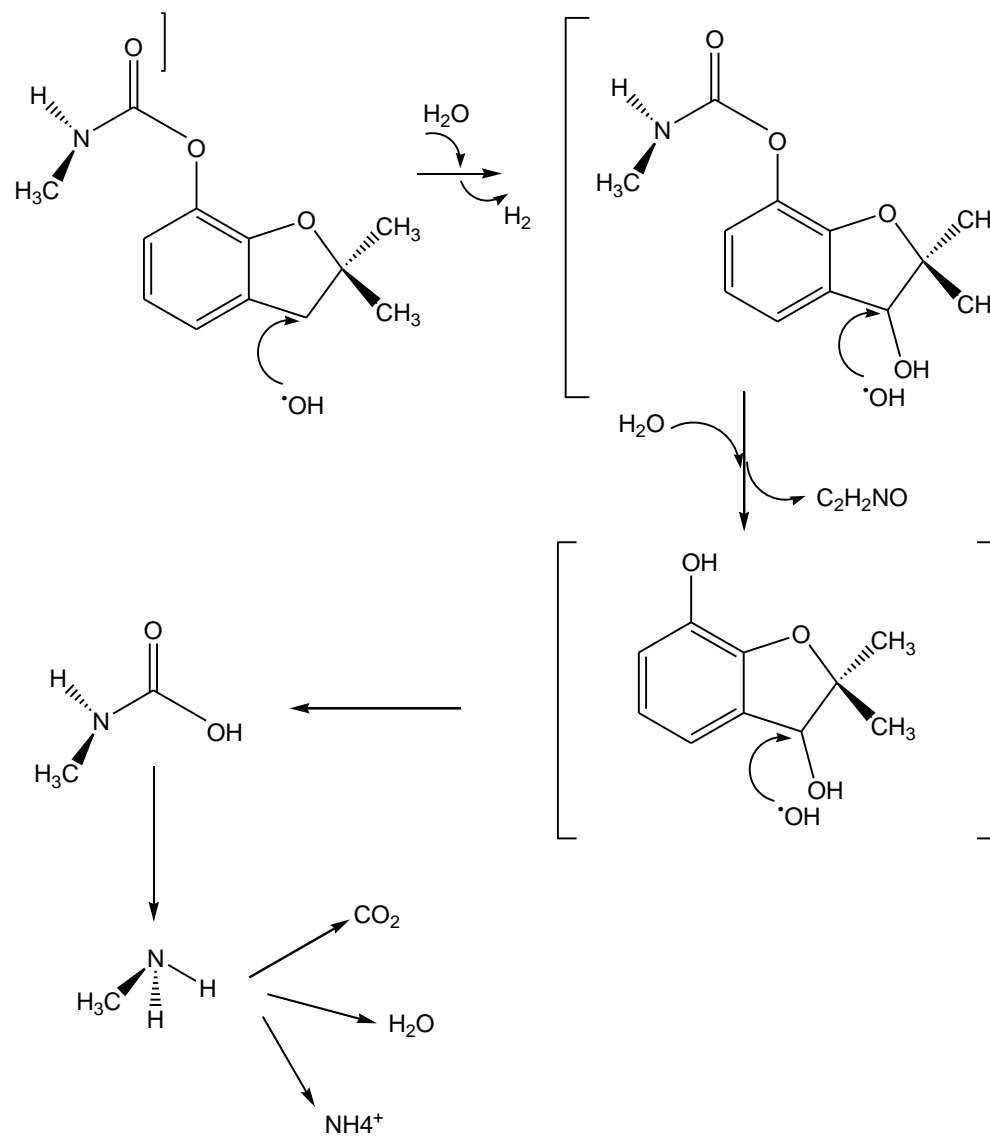


Figura 1. Mecanismo proposto para degradação do carbofurano (Adaptado de LU *et al.*, 2011).