



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL**

RAILSON DE OLIVEIRA RAMOS

**DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES POR
PROCESSOS OXIDATIVOS**

**CAMPINA GRANDE
JUNHO/ 2017**

RAILSON DE OLIVEIRA RAMOS

**DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES POR
PROCESSOS OXIDATIVOS**

Dissertação de mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e
Tecnologia Ambiental da
Universidade Estadual da Paraíba.

ORIENTADOR: Prof. Dr. WILTON SILVA LOPES

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSIVANDRO DO NASCIMENTO SILVA

**CAMPINA GRANDE
JUNHO/ 2017**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

R175d Ramos, Railson de Oliveira.

Degradação de poluentes orgânicos persistentes por processos oxidativos [manuscrito] / Railson de Oliveira Ramos. - 2017.

108 p. : il.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Engenharia Sanitária ambiental".

"Co-Orientação: Prof. Dr. Josivandro do Nascimento Silva, Departamento de Engenharia Sanitária ambiental".

1. Tratamento de efluentes. 2. Processo Oxidativo Avançado. 3. Leucoíndigo Carmim. 4. Profenofós. I. Título.

21. ed. CDD 628.16

RAILSON DE OLIVEIRA RAMOS

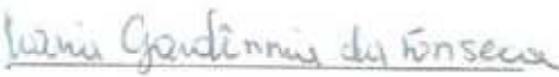
**DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES POR
PROCESSOS OXIDATIVOS**

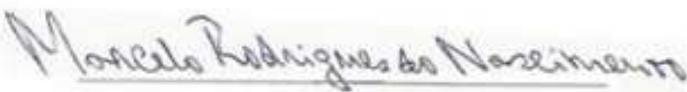
Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

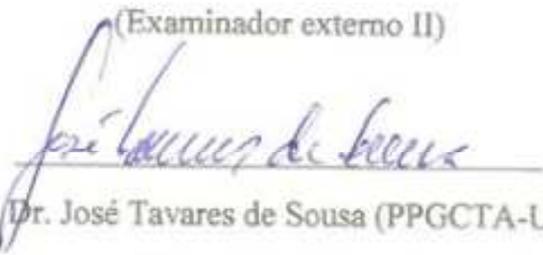
Aprovada em 21 de junho de 2017.

BAMCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Wilton Silva Lopes (PPGCTA-UEPB)
(Orientador)


Prof. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca (PPGQ-UFPB)
(Examinador externo I)


Prof. Dr. Marcelo Rodrigues do Nascimento (IFPB)
(Examinador externo II)


Prof. Dr. José Tavares de Sousa (PPGCTA-UEPB)
(Examinador interno)

RESUMO

A presença de poluentes orgânicos nos ambientes aquáticos tem sido alvo de inúmeras pesquisas voltadas para avaliação de impactos ambientais e desenvolvimento de tratamentos. Dentre os setores industriais com potencial poluidor, o setor têxtil e a atividade agrícola merecem destaque por produzir efluentes com elevadas concentrações de poluentes orgânicos. Os sistemas de tratamento convencional de água e esgoto são ineficientes na remoção de poluentes como corantes e pesticidas, enquanto os processos oxidativos avançados vêm se destacando no tratamento de efluentes contendo tais poluentes, por apresentarem maior velocidade na oxidação de matéria orgânica e menor geração de subprodutos de oxidação. Neste trabalho foi desenvolvido um estudo para avaliar a degradação do pesticida profenofós através do processo H_2O_2/UV e do corante têxtil leucoíndigo carmim através do processo Foto Fenton. Para tanto, foram desenvolvidos reatores fotocatalíticos de fluxo pistonado em escala de bancada. Utilizou-se como fonte de radiação lâmpadas de vapor de mercúrio (254 nm). Para controle analítico foram aplicadas, entre outras ferramentas, cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas e analisador de carbono orgânico total. Os resultados demonstraram que o tratamento do efluente contendo 1mg/L do pesticida profenofós foi possível através do processo H_2O_2/UV com 100% de degradação do poluente em 30 minutos de degradação, utilizando uma dosagem de H_2O_2 0,5 mM em pH 8. Os resultados da análise de subprodutos indicaram que ocorreu degradação da molécula do poluente em moléculas menores como o m-Bromofenol, bromobenzeno e ácido fosforotióico, de menor toxicidade e em baixas concentrações (0,162 $\mu g/L$). Em relação à degradação do corante leucoíndigo carmim, os resultados indicaram que foi possível remoção de 100% da cor e 77,5% do carbono orgânico total do efluente de estudo, que continha 25 mg/L leucoíndigo carmim. Estes valores de remoção foram obtidos utilizando-se uma dosagem de Fe^{2+} 4 mM e H_2O_2 24 mM, em pH 3. Os resultados da análise de subprodutos também indicaram que ocorreu degradação da molécula do poluente em moléculas menores, como a Dioxindole e o sal mandélico, de menor toxicidade e em baixas concentrações (12,5 $\mu g/L$). A degradação de leucoíndigo carmim e profenofós foram melhor ajustadas ao modelo cinético pseudo 2º ordem.

Palavras chave: Processo oxidativo avançado, Leucoíndigo Carmim, Profenofós, Estudo cinético, Subprodutos de oxidação.

ABSTRACT

The presence of organic pollutants in aquatic environments has been the subject of numerous researches focused on the evaluation of environmental impacts and the development of treatments. Among the industrial sectors with polluting potential, the textile sector and the agricultural activity deserve to be highlighted by producing effluents with high concentrations of organic pollutants. Conventional water and sewage treatment systems are inefficient in the removal of pollutants such as dyes and pesticides while advanced oxidative processes stand out been highlighted in the treatment of effluents containing such pollutants, as they present higher rates of oxidation of organic matter and less generation of by-products of oxidation. In this work a study was developed to evaluate the degradation of the pesticide profenophous by the process $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and the textile dye leucoindigo carmine through the process Photo Fenton. With this objective, were developed photocatalytic reactors, in piston flow, in bench scale. Mercury vapor lamps (254 nm) were used as the radiation source. For analytical control, among other tools, liquid chromatography coupled to mass spectrometry and total organic carbon analyzer were applied. The results showed that treatment of the effluent containing 1 mg/L of the profenophous pesticide was possible through the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process with 100% degradation of the pollutant within 30 minutes of degradation, using a dosage of 0.5 mM H_2O_2 at pH 8. Results of the by-product analysis indicated that pollutant degradation generated smaller molecules such as m-bromophenol, bromobenzene and phosphorothioic acid, monor toxicity and in low concentrations (0.162 $\mu\text{g}/\text{L}$). Regarding the degradation of the leucoindigo carmine dye, the results indicated that it was possible to remove 100% of the color and 77.5% of the total organic carbon from the studied effluent, which contained 25 mg/L leucoindigo carmine. These results were obtained using a dosage of Fe^{2+} 4 mM and H_2O_2 24 mM at pH 3. The results of the by-product analysis also indicated that degradation of the pollutant molecule occurred in smaller molecules such as Dioxindole And mandelic salt, wif monor toxicity and in low concentrations (12.5 $\mu\text{g}/\text{L}$). The degradation of leucoindigo carmine and profenofós were better adjusted to the pseudo 2nd order kinetic model.

Keywords: Advanced oxidative process, Leukodynamic Carmine, Profenofós, Kinetic study, Oxidation byproducts.

LISTA SE SÍMBOLOS E ABREVIações

E°	– Potencial elétrico
R1	– Radical orgânico um
R2	– Radical orgânico dois
POA	– Processo Oxidativo avançado
OH•	– Radical Hidroxila
V	– Volt
mV	– Mile Vot
UV-C	– Radiação ultravioleta C
DQO	– Demanda química de oxigênio
COT	– Carbono orgânico total
CL-EM	– Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas
PVC	– Policloreto de vinila
W	– Watt
LQ	– limite de quantificação
LD	– Limite de detecção
CV	– Coeficiente de variação
DP	– Desvio padrão
CA	– Coeficiente angular
PFF	– Profenofós
M	– Concentração em mol por litro
mM	– Concentração em mile mol por litro
μM	– Micro mol
g/mol	– Gramas por mol
g/L	– Gramas por litro
mg/L	– Miligramas por litro
μg/L	– Microgramas por litro
L/min	– Litro por minuto
L	– Litro
mL	– Mililitro
μL	– Microlitro
m/z	– Razão massa carga
m	– Metro
cm	– Centímetro
mm	– Milímetro
μm	– Micrometro
m-	– Posição meta
o-	– Posição orto
p-	– Posição para
min	– Minuto
Ca ₀	– Concentração inicial
Ca _i	– Concentração no momento i
k	– Constante cinética
M ⁻¹	– Mol a menos um
s ⁻¹	– Segundo a menos um
s	– Segundos
Kg	– Quilograma
LD50	– Dose letal para matar 50% de uma população.

LISTA DE TABELAS CAP. 1

TABELA 1:	Parâmetros monitorados na operação do reator fotocatalítico.....	35
TABELA 2:	Parâmetros de operação do CL e do MS para análise do profenofós.....	31
TABELA 3:	Valores de concentração, área, média das injeções, desvio padrão e coeficiente de variação utilizados na análise da precisão em CL-EM.....	36
TABELA 4	Valores de área, concentração e exatidão.....	40
TABELA 5	Valores de concentração área para calculo de limite de quantificação.....	41
TABELA 6:	Valores de concentração, absorbância, média das absorbâncias, desvio padrão e coeficiente de variação utilizada na análise da precisão em espectrofotometria.....	44
TABELA 7:	Valores de concentração, valores experimentais de concentração obtidos, média, desvio padrão e os valores de exatidão para teste de H ₂ O ₂ residual.....	45
TABELA 8:	Valores de constante cinética e coeficiente de determinação linear para concentração de profenofós versus tempo nos modelos pseudo 1° e 2° ordem.....	48

LISTA DE TABELAS CAP. 2

TABELA 1:	Parâmetros monitorados na operação do reator fotocatalítico.....	68
TABELA 2:	Dosagens de Fe ²⁺ e H ₂ O ₂ para cada tratamento testado.	73
TABELA 3:	Valores de constante cinética e coeficiente de determinação para o modelo pseudo 1° ordem de cada tratamento.....	79
TABELA 4:	Valores de constante cinética e coeficiente de determinação para o modelo pseudo 2° ordem de cada tratamento (k está expresso em mg de carbono orgânico total).....	79

LISTA DE FIGURAS APRESENTAÇÃO

FIGURA 1:	Estrutura molecular geral dos organofosforados.....	18
------------------	-----------------------------------------------------	-----------

LISTA DE FIGURAS CAP. 1

FIGURA 1:	Estrutura molecular do profenofós.....	31
FIGURA 2:	Estrutura do reator fotocatalítico.....	33
FIGURA 3:	Dimensões do reator fotocatalítico.....	34
FIGURA 4:	Curva de calibração para profenofós em CL-EM.....	39
FIGURA 5:	Curva de calibração para análise de H ₂ O ₂ residual.....	43
FIGURA 6:	Cinética de degradação de COT para teste de degradação máxima.....	45
FIGURA 7:	Cinéticas de degradação de profenofós para fotólise de peróxido e uV em pH 3 e 5.....	46
FIGURA 8:	Valores do potencial redox monitorados ao longo das cinéticas de degradação.....	49
FIGURA 9:	Valores de pH monitorados ao longo dos ensaios de degradação.....	50
FIGURA 10:	Varredura no espectrômetro de massas para a água de estudo.....	52
FIGURA 11:	Rota proposta para oxidação do profenofós.....	53

LISTA DE FIGURAS CAP. 2

FIGURA 1:	Estrutura química da molécula do corante índigo blue.....	62
FIGURA 2:	Estrutura molecular e derivados do índigo carmin.....	63
FIGURA 3:	Dimensões do reator fotocatalítico.....	66
FIGURA 4:	Estrutura de funcionamento do reator fotocatalítico.....	67
FIGURA 5:	Rota proposta para ionização da molécula de índigo blue, na presença de H_2SO_4 à 300 °C.....	70
FIGURA 6:	Grupos cromóforos identificados nas varreduras para molécula do leucoíndigo carmin.....	72
FIGURA 7:	Varreduras no UV-vis para diferentes concentrações do corante no efluente de estudo.....	72
FIGURA 8:	Varredura no espectrofotômetro para o efluente de estudo e efluente após 5 minutos de oxidação ($[Fe^{2+}]$ 2 mM, $[H_2O_2]$ 6 mM).....	74
FIGURA 9:	Percentual de remoção de COT após uma hora de reação Foto Fenton para diferentes concentrações de íons Fe^{2+} e dosagens de H_2O_2	74
FIGURA 10:	Decaimento de COT ao longo do tempo para a reação de Foto Fenton em diferentes concentrações de íons Fe^{2+} e dosagens de H_2O_2	75
FIGURA 11:	Diagrama GT2 para determinação da dosagem ótima de reagente Fenton.....	76
FIGURA 12:	Valores de potencial redox ao longo da reação de oxidação T5.....	77
FIGURA 13:	Valores de oxigênio dissolvido ao longo da reação de oxidação T5.	78
FIGURA 14:	Influência da variação da dosagem de H_2O_2 na constante cinética.....	80
FIGURA 15:	Influência da variação da concentração de Fe^{2+} na constante cinética.....	81
FIGURA 16:	Remoção % de COT monitorados para os tratamentos Foto Fenton, Fenton, H_2O_2 /UV-C e fotodegradação no UV-C para o efluente de estudo.....	82
FIGURA 17:	Espectrograma do efluente de estudo diluído 200 vezes.....	83
FIGURA 18:	Rota molecular proposta para geração das moléculas de m/z 148 e 166.....	78
FIGURA 19:	Espectrograma do efluente do tratamento T5 após 60 minutos de oxidação (concentrado 10 vezes).....	84
FIGURA 20:	Rota molecular proposta para geração das moléculas de m/z 148 e 166.....	85
FIGURA 21:	Rota proposta para geração da m/z 348.....	86

SUMÁRIO

	APRESENTAÇÃO.....	13
	Referências apresentação.....	15
1	INTRODUÇÃO GERAL.....	17
1.1	Agrotóxicos.....	17
1.3	Corantes.....	19
1.3	Processos Oxidativos Avançados.....	20
1.4	Validação de metodologias analíticas.....	23
1.5	Referências Introdução.....	25
2	Capítulo 1	29
2.1	INTRODUÇÃO	30
2.2	OBJETIVO.....	32
2.2.1	Objetivo geral.....	32
2.2.2	Objetivo específico.....	32
2.3	METODOLOGIA.....	32
2.3.1	Água de estudo	32
2.3.2	Reator para foto-catálise	35
2.3.3	Ensaio de degradação.....	35
2.3.4	Controle analítico.....	36
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
2.4.1	Análises em CL-EM.....	38
2.4.2	Análises de H ₂ O ₂ residual por espectrofotometria UV-vis.....	42
2.4.3	Ensaio de degradação.....	45
2.5	CONCLUSÕES.....	55

2.6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
3	Capítulo 2	61
3.1	INTRODUÇÃO	62
3.2	OBJETIVO.....	65
3.2.1	Objetivo geral.....	65
3.2.2	Objetivo específico.....	65
3.3	METODOLOGIA.....	65
3.4	RESULTADOS.....	69
3.5	CONCLUSÕES	88
3.6	REFERÊNCIAS	89
	Anexos Cap. 1.....	93
	Anexos Cap. 2.....	99

APRESENTAÇÃO

A presença de compostos orgânicos poluentes nos ambientes aquáticos tem sido alvo de inúmeras pesquisas voltadas para avaliação de impactos ambientais e desenvolvimento de tratamentos. Além das alterações provocadas na biota aquática, diversos problemas estão presentes quando águas contaminadas com tais compostos são utilizadas para consumo humano. Esses contaminantes adentram no ambiente através do despejo de efluentes de origem industrial e doméstica, da atividade agrícola e outras ações humanas. Contaminantes orgânicos são substâncias que mesmo estando presentes em pequenas concentrações, são capazes de desencadear efeitos sobre os sistemas em que são introduzidos (FILHO et al., 2006; FRANCO, 2015).

Dentre os setores industriais com potencial poluidor, o setor têxtil merece destaque, por produzir efluentes com elevadas concentrações de corantes. Além da poluição visual causada nos corpos aquáticos, os corantes restringem a passagem de radiação solar diminuindo a atividade fotossintética natural e provocam alterações na biota aquática em função da elevada toxicidade (SALVADOR, et al., 2012; PAULINO et al., 2015).

No tangente a atividade agrícola, a geração de poluentes orgânicos está relacionada com o uso de insumos como pesticidas, fertilizantes e conservantes, além dos medicamentos veterinários para agropecuária. Os pesticidas adentram no ciclo hidrológico através da percolação, escoamento superficial e evaporação, podendo ser encontrado e concentrações elevadas nos corpos aquáticos após pesadas chuvas, principalmente quando áreas próximas tenham sido recentemente pulverizadas (DELLAMATRICE et al. 2014; RODRIGUES, 2015).

Apesar dos sistemas de tratamentos convencionais de água e esgoto apresentarem desempenho satisfatório em relação a alguns dos principais parâmetros de qualidade, poucos sistemas possuem processos para tratamentos envolvendo poluentes orgânicos. Contaminantes como corantes e pesticidas são resistentes a tratamentos microbiológicos e são dificilmente removidos por processos físicos e biológicos (LEAL 2013; MANENTI, et al., 2015).

A eficiência dos processos oxidativos avançados na degradação de micropoluentes orgânicos é amplamente retratada em estudos científicos nacionais e internacionais (DELLAMATRICE, et al., 2014; XU, et al., 2016) e, apesar de apresentarem maior custo de implantação e operação, em relação aos tratamentos

convencionais, eles se diferenciam dos demais processos pela maior velocidade na oxidação de matéria orgânica, e menor geração de subprodutos de oxidação (SOARES, 2011).

Os estudos voltados para o desenvolvimento de tratamentos de águas e efluentes devem possibilitar a obtenção de tecnologias que possibilitem a solução ou remediação da problemática citada, apresentando como vantagens baixo custo, elevada taxa de tratamento e facilidade de implantação e operação. Os reatores de fluxo em pistão apresentam como vantagem a obtenção de elevadas taxas de conversão em pequenos volumes de reator, quando comparados aos reatores estáticos em batelada (FOGLER, 2012). A condução de processos fotocatalisados em reatores de fluxo em pistão têm permitido o melhor aproveitamento da radiação utilizada e a obtenção de maiores taxas de conversão (ALVAREZ, 2016; HAMMAMI, 2012).

Diante da problemática apresentada, e das alternativas que têm ganhado destaque no meio técnico-científico, o presente trabalho objetivou o desenvolvimento um reator fotocatalítico de baixo custo, para condução de processos oxidativos avançados fotocatalisados, voltados ao tratamento de água contaminada com pesticida, e efluente contendo corante orgânico têxtil.

A pesquisa foi dividida em duas etapas, uma para o tratamento de água contendo pesticida, descrita no capítulo 1 deste trabalho, e outra para o tratamento de efluente contendo corante têxtil, descrita no capítulo 2.

O capítulo 1 apresenta um desenvolvimento de método em cromatografia líquida para monitoramento do pesticida de estudo, desenvolvimento de método para monitoramento do peróxido de hidrogênio residual no tratamento oxidativo, além da descrição do desenvolvimento do reator fotocatalítico, condução dos tratamentos e análise de subprodutos de oxidação. O capítulo 2 aborda a descrição do desenvolvimento do reator, condução dos tratamentos, estudo cinético das reações de oxidação, além do monitoramento dos subprodutos de oxidação formados.

REFERÊNCIAS APRESENTAÇÃO

ALVAREZ B. L., VILLEGAS-GUZMAN, P., Degradation of a Toxic Mixture of the Pesticides Carbofuran and Iprodione by UV/H₂O₂: Evaluation of Parameters and Implications of the Degradation Pathways on the Synergistic Effects, **Water Air Soil Pollution**, v. 1, 227-215, 2016.

DELLAMATRICE, M. P., MONTEIRO, R. T. R., Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.12, 1296–1301, 2014.

FRANCO, S. M., Utilização de técnicas compatíveis com o conceito de química verde na determinação de micropoluentes orgânicos em matrizes ambientais, Tese Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

FILHO, F. W. R., ARAÚJO, C. J., VIEIRA, E. M., Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos, **Química Nova**, v. 29, 817-822, 2006.

FOGLER, S. H., **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, LTC editora, RJ Brasil, 115-198, 2012.

HAMMAMI, S., OTURAN. A. M., OTURAN, M., Comparative mineralization of textile dye indigo by photo-Fenton process and anodic oxidation using boron-doped diamond anode, **Desalination and Water Treatment**, v. 45, 297–304, 2012.

LEAL, W. P. Remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por adsorção em carvão ativado pulverizado associado ao tratamento convencional de água para consumo

humano, Dissertação Mestrado, PPEA, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

Mackay, D., Nature and Origin of Micropollutants, **Water Science et Technology**, v. 12, 5-14, 1982

MANENTI, D. R., SOARES, A. P., MODENES, A. N., Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment, **Chemical Engineering Journal**, v. 266, 203–212, 2015.

PAULINO, R. S. T., RINALDO, A. S., BRUNO., Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via Fenton, **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 20, 347-352, 2015.

RODRIGUES, T. F., Degradação de profenofós em solução aquosa e em ervilhas processadas por feixe de elétrons e a síntese de polímeros impressos para extração seletiva desse pesticida, Tese Doutorado, CATN, IPENAA, Universidade De São Paulo, 2015.

SALVADOR, T., MARCOLINO, L. H. J., PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton, **Química Nova**, v. 35, 932-938, 2012.

SOARES, T. Avaliação da eficiência de tratamentos com radiação UV e UV/H₂O₂ na degradação de micropoluentes orgânicos, Dissertação mestrado, PPMAUI, Universidade Federal do Paraná, 2011.

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Agrotóxicos

De acordo com o Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei nº 7802/1989, os agrotóxicos são definidos como 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.

A IUPAC (2006), no *Glossary Of Terms Relating To Pesticides*, descreve agroquímicos como produtos químicos agrícolas utilizados na produção de culturas e alimentos, incluindo pesticidas, aditivos alimentares, fertilizantes químicos, medicamentos veterinários e compostos relacionados.

Corbi et al. (2006) comentam que, apesar do benefício decorrente da utilização de agroquímicos para o aumento da produtividade agrícola, questões de riscos à saúde têm preocupado a comunidade científica e as autoridades, como decorrência da ingestão gradual desses produtos que contaminam a água, o solo e os alimentos. Diversos compostos podem sofrer processos de bioacumulação em diferentes níveis tróficos, acumulando-se na gordura de peixes e crustáceos ou ainda em aves e outros animais terrestres, bem como no leite das vacas que utilizam a água de córregos e rios contaminados e, principalmente, em organismos do topo da cadeia trófica, na qual o homem está inserido.

Os problemas ambientais associados aos agroquímicos não se devem exclusivamente aos princípios ativos, mas também podem estar associados aos subprodutos gerados a partir de sua degradação no meio ambiente (SHEMER et al., 2006). Os produtos de degradação podem exibir maiores, menores ou nenhuma atividade herbicida se comparado ao composto ativo inicialmente aplicado na plantação, e também podem exibir maiores, menores ou nenhum risco sobre o meio ambiente e à saúde humana (VASILESCU, 2005).

De um ponto de vista técnico, os agrotóxicos podem ser classificados nas categorias de pesticidas e praguicidas (que combatem insetos em geral), herbicidas (que combatem plantas invasoras e daninhas), fungicidas (que combatem os fungos) (BREGA, 2014).

Do ponto de vista químico, estes produtos podem ser classificados quanto a características de sua estrutura molecular: carbamatos (que são ésteres do ácido carbâmico), organoclorados (que são compostos de cadeia acíclica, aromática ou mista, com pelo menos um átomo de cloro ligado covalentemente), organofosforados (que são os compostos que contêm uma ou mais ligações entre carbono e fósforo) e piretróides que são ésteres relacionados ao seu núcleo de ciclopropano (RODRIGUES, 2015).

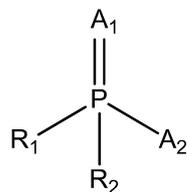
Pesticidas Organofosforados

Os pesticidas organofosforados têm se destacado entre os agrotóxicos, pois têm baixo custo, facilidade de síntese e maior biodegradabilidade. Eles vêm substituindo os organoclorados que estão caindo em desuso por serem altamente nocivos à biota e persistentes. No entanto, os organofosforados são, também, altamente tóxicos, uma vez que são potentes inibidores irreversíveis da acetilcolinesterase, que é uma enzima de efeito sobre o sistema nervoso dos seres vivos, inclusive do homem (SILVA, 2013).

São produtos com ampla gama de aplicação e os principais organofosforados são: paratião, metilparatião, metilparaoxão, paraoxão, diaziona, melationa e profenofós. Alguns voláteis, como o sarin, soman, tabun, ciclosarin e VX, foram usados como agentes químicos de guerra em virtude da sua elevada toxicidade para o sistema nervoso humano (XU et al., 2010; SHIBAMOTO, 2014).

A estrutura molecular desta classe de agrotóxicos é caracterizada pela presença do elemento fósforo ligada a grupos carbônicos. Rodrigues (2015) relata que tais compostos são formados por éteres ou tióis derivados de ácido fosfórico, fosfônico, fosfinico ou fosforamídico. Na Figura 1 pode ser observada a estrutura molecular geral destes compostos.

Figura 1- Estrutura molecular geral dos organofosforados.



Nestes compostos, R_1 e R_2 são grupos arilas ou alquilas, formando fosfinatos, fosfonatos ou tiosfosfonatos, ligados ao fósforo através de um átomo de oxigênio ou de enxofre, formando fosfatos e fosforotioatos sendo estes dois últimos os derivados mais

comuns. O ligante A_1 representa os compostos da família VI A O, S ou Se, enquanto A_2 representa halogênios, grupos alquil e aril ou compostos heterocíclicos (SANTOS et al., 2007; RODRIGUES 2015; SILVA, 2013).

1.2 Corantes

Nas indústrias têxteis, a qualidade do processo de tingimento é imprescindível para sucesso comercial dos produtos. Características positivas nos corantes são o elevado grau de fixação em relação à luz, resistência à lavagem e transpiração, além de boa distribuição e uniformidade. Em virtude desta demanda, a síntese de corantes mais complexos e resistentes tem crescido sistematicamente (GUARATINI, 2009).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Carline (2014) descreve que a classificação dos corantes pela fixação é dada segundo o padrão adotado pelo Colour Index, publicado pela The Society of Dyers and Colourists, distribuídos em oito classes:

I- Corantes à tina: Com poucas exceções, são subdivididos em dois grupos: os indigoides e os antraquinônicos, que possuem como característica química a presença de um grupo cetona e são essencialmente insolúveis em água.

II- Corantes dispersos ou plastosolúveis: São definidos como substâncias insolúveis em água, de caráter não iônico, que possuem afinidade com fibras hidrofóbicas.

III- Corantes diretos: São definidos como corantes aniônicos, com grande afinidade para a celulose. Os corantes diretos apresentam a maneira mais simples de colorir matérias celulósicas.

IV- Corantes ácidos: São corantes aniônicos, de elevada solubilidade em água, cuja aplicação está voltada para fibras nitrogenadas como a lã, seda, couro e algumas fibras acrílicas modificadas.

V- Corantes catiônicos (básicos ou modificados): Quando solubilizados em água produzem soluções coloridas catiônicas devido à presença de grupamento amino. Suas aplicações são direcionadas principalmente para as fibras acrílicas.

VI- Corantes ao enxofre (sulfurosos): Apresenta-se na forma de compostos macromoleculares com pontes dissulfídicas (-SS-). São produtos insolúveis em água e sua aplicação assemelha-se dos corantes à tina.

VII- Corantes naturais: Derivados de substâncias vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processo químico. São principalmente do tipo quelante, embora existam alguns do tipo à tina, solventes, pigmentos diretos e ácidos.

VIII- Corantes reativos: Se caracterizam por terem pelo menos um grupo cromóforo e um grupo reativo, sendo solúveis em água. O grupo cromóforo é aquele que é responsável pela cor do produto e o grupo reativo é a parte química do corante que reage com os grupamentos hidroxílicos da celulose.

Corantes reativos

Os corantes reativos apresenta um grupo eletrofílico, que faz com que o corante possa ser reativo, além de um grupo cromóforo que apresenta dupla ligação de nitrogênio responsável pela coloração do corante. (CARLINE, 2014). As principais características desta classe são a alta solubilidade em água, fixação à fibra por ligação covalente e maior estabilidade na cor do tecido tingido (FIORENTIN et al, 2010). Os principais corantes reativos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfonila como grupos reativos.

Os corantes reativos são a classe mais importante dos corantes no processo de tingimento de fibras celulósicas, de algodão, entre outros (GUARANTIN et al, 2000). São corantes de estrutura molecular complexa, resistentes a degradação biológica, o que torna o tratamento de efluentes contaminados muito difícil. De alguns corantes indigoides insolúveis derivam corantes reativos, como os corantes reativos índigo carmim e o leucoíndigo carmim que derivam do índigo blue.

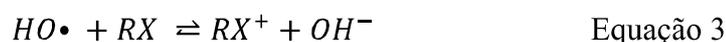
A contaminação de águas superficiais por corantes têxteis provoca sérios danos à fauna e flora dos locais atingidos, além da poluição visual. Em função da intensa coloração, os corantes restringem a passagem de radiação solar, diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática, causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (ZANONI, 2001; PAULINO et al., 2015).

1.3 Processos Oxidativos avançados

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POA) têm aparecido como uma considerável alternativa para o tratamento de resíduos, principalmente em razão da sua elevada eficiência de degradação frente a substratos resistentes. O processo, fundamentado na geração do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), fortemente oxidante (E°

= 2,8 V), que permite a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos. (TIBURTIUS, 2005; PAULINO, 2015; RAMOS, 2016).

LEGRINI et al. (1993), descreve que o radical hidroxila é um agente oxidante de curta duração, extremamente potente, capaz de oxidar compostos orgânicos principalmente pela captação de hidrogênio (Eq 1). Esta reação gera radicais orgânicos que, por adição de oxigênio molecular, produzem radicais peróxido (Eq 2). Esses intermediários iniciam reações em cadeia de degradação oxidativa, levando principalmente a dióxido de carbono, água e sais inorgânicos.



Além da abstração de hidrogênio, a transferência de elétrons para os radicais hidroxila (Eq. 3) constitui outro mecanismo de degradação oxidativa. A reação descrita pela Equação 3, acompanhada de uma subsequente transferência de prótons, é equiparada a Equação 1, como descrito na Equação 4.



Dentre as várias possibilidades existentes para a produção de radical hidroxila, pode ser dado destaque à fotocatalise heterogênea, principalmente na presença de TiO_2 e a fotocatalise homogênea, como a fotólise peróxido de hidrogênio e a reação foto-Fenton, que envolve reação de peróxido de hidrogênio e ferro (II).

Izídio et al. (2007) estudaram a degradação do herbicida glifosato, comercializado com o nome Roundup®, pelo processo oxidativo $H_2O_2/UV-C$, utilizando um reator PFR adaptado com lâmpada germicida de vapor de mercúrio de 21 W. Os autores verificaram a redução de 15 a 35% da DQO e avaliaram a influência da temperatura (25 e 35 °C), concentração de H_2O_2 e pH (2 e 5), conforme uma matriz fatorial completa, concluindo que a degradabilidade do pesticida foi possível através dos processos testados.

Em trabalho prévio do grupo, Teixeira et al. (2005) estudaram a degradação dos agroquímicos Folicur® PM, contendo o fungicida tebuconazole, e Tamaron® BR,

contendo o inseticida/acaricida methamidofós. Foram utilizados os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, TiO_2/UV , Fenton e Foto Fenton, com diferentes concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de 450 W. Foi observado que o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ apresentou boas características de degradação e menor custo.

Peixoto (2013) apresenta uma abordagem técnica da peroxidação assistida por radiação UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) como tratamento de águas contaminadas pela micarbazona (herbicida). Foi possível obter total degradação do poluente em 60 minutos de irradiação com uma lâmpada de 36 W.

Araujo (2006) estudou a degradação de um corante têxtil, o Azul Reativo 19 (R-19), através dos processos fotólise (UV-C), oxidação por peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radiação ultravioleta combinada com peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$), Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), e foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV-C}$). O processo foto-Fenton mostrou-se mais eficiente do que os demais processos, tendo obtido reduções de carbono orgânico dissolvido e cor de 100%.

Salgado (2009) investigou a aplicação dos processos de oxidação avançada, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e fotodegradação direta no UV-C na descoloração de dois efluentes sintéticos, contendo corantes do tipo índigo e azo, e de um efluente de lavanderia industrial. Em geral, os resultados obtidos mostraram que os processos utilizados foram muito promissores na descoloração dos efluentes.

Fotólise do H_2O_2 no UV-C

Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um agente oxidante forte com E° 1,80 e 0,87 V em pH 0 e 14, respectivamente. No entanto, o peróxido de hidrogênio sozinho não possibilita a oxidação de compostos orgânicos, sendo necessário combiná-lo com outros agentes químicos e físicos para geração de radicais hidroxila. Esses agentes incluem o íon ferroso, o ozônio e a radiação UV-C (IKEHATA, 2006). O uso do peróxido de hidrogênio como oxidante possui inúmeras vantagens sobre outros tratamentos químicos como aqueles que utilizam cloro e ozônio: é comercialmente disponível, possui estabilidade térmica, pode ser estocado in situ, apresenta solubilidade infinita em água e não gera subprodutos em processos de desinfecção, como organoclorados, por exemplo (PEIXOTO, 2013).

Foto Fenton

A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 50, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de OH^\bullet , responsável pelas reações de oxidação (NOGUEIRA, 2009). A fotogeração de OH^\bullet a partir espécies de Fe (III) está presente em processos de oxidação em águas naturais, possibilitando a oxidação de hidrocarbonetos em águas superficiais (FAUST, 1990).

Quando complexos de Fe (III) são irradiados (configuração $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$) ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal, que implica na redução de Fe (III) a Fe (II) (configuração $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$) (LANGFORD, 1975; NOGUEIRA, 2009).

No Foto Fenton, a redução de Fe (III) a Fe (II) é responsável pelo aumento da taxa de geração de radicais hidroxila, uma vez que, depois de reduzido, o Fe (II) reinicia a reação Foto Fenton. Em um processo cíclico, o Fe (II) regenerado pode reagir com o H_2O_2 , gerando um radical hidroxila adicional. (NOGUEIRA et al, 2005). Vale ressaltar que muitas reações fotoativadas podem ocorrer no processo foto-Fenton, a depender das faixas de emissão da fonte de irradiação e da absorvitividade das espécies presentes.

1.4 Validação de Metodologias Analíticas

A validação de um método analítico é definida como um processo segundo o qual se estabelece, através de ensaios laboratoriais, que o desempenho do método obedeça aos requisitos da aplicação analítica. É um aspecto crucial para garantir a qualidade analítica desse método e implementar um sistema de controle de qualidade em qualquer laboratório analítico (LEITE, 2011).

A análise de mérito objetiva demonstrar que a metodologia analítica satisfaz os critérios de aceitação por entidades reguladoras, permitindo uma correta interpretação dos resultados analíticos, uma vez que conduz à identificação e quantificação de erros e incertezas inerentes ao procedimento analítico que não podem ser eliminados. (MENDES, 2011).

A ANVISA, em sua Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003 estabelece os requisitos mínimos para a validação de um método analítico. De acordo com Barbosa (2012), os parâmetros considerados mais significativos para a realização de análises de pesticidas são linearidade, seletividade, precisão, exatidão e limiares analíticos dos quais fazem parte, o limite de quantificação (LQ) e o limite de detecção (LD). Além dos

itens descritos, o INMETRO em seu documento INMETRO DOQCGCRE- 008, de 2006 ainda preconiza como necessária a faixa de trabalho.

1.5 Referências Introdução

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA)., Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Resolução RE nº 899 de 29/05/2003, Brasília (DF), 2003.

ARAÚJO, F. V. F., YOKOYAMA. L., TEIXEIRA, T. A. L., Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV, **Química Nova**, v.29, 11-14, 2006.

BREGA, S. R. Remoção do herbicida 2,4-D por meio do tratamento convencional e água e adsorção em carvão ativado granular em sistema piloto, dissertação mestrado, Programa de Pós graduação em Engenharia Ambiental, UFES, Vitória - ES, 2014.

BRASIL, Lei Nº 7.802, De 11 De Julho De 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília - DF, 2002, p. 11459.

CERLIE, H. H., Estudo do efeito de adsorvente alternativo de casca de laranja pera rio (citrus sinensis l. osbeck) na adsorção de corante têxtil vermelho reativo bf-4g, Trabalho de conclusão de curso, Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco - PR, 2014.

CORBI, J., STRIXINO, S. T., SANTOS, A., GRANDE, M., Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-deaçúcar do estado de São Paulo, Brasil., **Química Nova**, v. 29, 61-65, 2006.

FAUST, C. B., HOIGNÉ, J., Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds fog and rain, **Atmospheric Environment General Topics**, v. 24, 79-89, 1990.

FIORENTIN, L. D., TRIGUEROSA, D.E.G., MÓDENESB, A. N., ESPISONAQUINONES, F. R., Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling, **Chemical Engineering Journal**, v. 163, 68-77, 2010.

GUARATINI C. C. I., ZANONI, M. V. B., Corantes têxteis, **Química Nova**, v. 23, 71-78, 2009.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**, Weinheim: Wiley – VCH, Federal Republic of Germany, 2003.

IUPAC, Glossary Of Terms Relating To Pesticides, **Pure And Applied Chemistry**, v. 78, 2075–2154, 2006.

IKEHATA, K., EL-DIN, M. G. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review, **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 5, 81-135, 2006.

IZÍDIO, M.; CORRÊA, R. B.; HOLANDA, M. R.; IZÁRIO FILHO, H. J.; PEIXOTO, A. L. C.; GUIMARÃES, O. L. C., Redução da Demanda Química de Oxigênio de soluções aquosas do herbicida Roundup através da utilização de UV/H₂O₂. *Anais 11^o Encontro Latino Americano de Iniciação Científica (INIC)*, 18 e 19 de outubro, São José dos Campos, Brasil, 2007.

LEITE, M., Desenvolvimento e Optimização de uma Metodologia Analítica para a Determinação de α - e β - Amanitina em urina humana por LC-MS/MS, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências Tecnológicas da Universidade de Coimbra, 2011.

LANGFORD, C. H., CAREY, J. H., The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron(III) Ion, the Chloropentaaquoiron(III) Ion, and the μ -Dihydroxo Dimer Explored with *tert*-Butyl Alcohol Scavenging, **Canadian Journal of Chemistry**, v. 43, 24-30, 1975.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M., Photochemical processes for water treatment, **Chemical Reviews**, v. 93, 671-698, 1993.

MENDES, A. S. R., Implementação e Validação de Métodos Analíticos, 2011, <http://www3.uma.pt/valimed/livro%202004/artigo6-AR.pdf>.

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

- PAULINO, R. S. T., RINALDO, A. S., BRUNO, S. B. C., Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via Fenton, **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 20, 347-352, 2015.
- PEIXOTO, A. L. C., Degradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta e H₂O₂ em reator fotoquímico anular coaxial, Tese de doutorado, Escola Politécnica, USP, 2013.
- PIZATO, E., Avaliação Da Capacidade De Remoção De Corante Têxtil Pelo Fungo *Lasiodiplodia Theobromae* Mmpi Em Efluente Sintético E Industrial, Dissertação Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.
- RAMOS, R. O. SILVA, J. N., ALBUQUERQUE, C. M. V., LOPES, W. S., Estudo de fatores que modificam a constante da cinética de reação no processo foto-Fenton, *Anais I CONIDIS*, v. 1, ISSN 2526-186X, 2016.
- RODRIGUES, T. F., Degradação de profenofós em solução aquosa e em ervilhas processadas por feixe de elétrons e a síntese de polímeros impressos para extração seletiva desse pesticida, Tese Doutorado, CATN, IPENAA, Universidade De São Paulo, 2015.
- SALGADO, S. B., MARIA, N. C., GLÓRIA M. M., Decolorization of synthetic and laundry wastewater containing indigo and azo dyes by the Fenton, photolytic and UV/H₂O₂ processes, **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.14, 1-8, 2009.
- SANTOS, A. P. F.; OLIVEIRA, S. C. Estudo da degradação fotoquímica do pesticida clorimurrom etílico a partir de processos Fenton, foto-Fenton e TiO₂. *Anais Encontro de Iniciação Científica*, 10, 2009, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. 2009.
- SILVA, N. A. Biodegradação dos pesticidas clorpirifós, metil paration e profenofóis por fungos de origem marinha, Dissertação Mestrado, Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos - SP, 2013.
- SHIBAMOTO, T., BJELDANES, L. F., **Introduction to food toxicology**, 2 ed. New York: Academic Press, 2014.
- SHEMER, H.; LINDEN, K. G. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, 553-559, 2006.

VASILESCU, M. N., MedvedovicI, A. V., Herbicides, **Encyclopedia of Analytical Science**, v. 2, 243-260, 2005.

TIBURTIUS, E. R. L., Degradação de btxs via processos oxidativos avançados, **Química Nova**, v. 28, 61-64, 2005.

XU, Z. L., SHEN, Y. D., ZHENG, W. X., BEIER, R. C., XIE, G. M., DONG, J. X., YANG, J. Y., WANG, H., LEI, H. T., SHE, Z. G., SUN, Y. M., Broad-specificity immunoassay for O, O-diethyl organophosphorus pesticides: application of molecular modeling to improve assay sensitivity and study antibody recognition. **Analysis Chemistry**, v. 82, 9314–9321, 2010.

Capítulo 1

DESENVOLVIMENTO DE REATOR FOTOCATALÍTICO PARA DEGRADAÇÃO DE PROFENOFÓS EM ÁGUA

2.1 INTRODUÇÃO

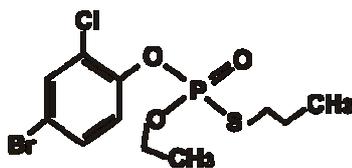
A crescente necessidade de produção de alimentos e outros subsídios oriundos da produção agrícola têm intensificado o uso de agrotóxicos e fertilizantes. De acordo com CARVALHO (2006), nas regiões tropicais, onde as pragas de insetos e doenças das plantas são mais frequentes, os pesticidas são aplicados em maiores quantidades.

Segundo dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, em 2011, o mercado brasileiro de agrotóxicos já era o maior do mundo, representando 16% do mercado mundial. Em 2012 o Brasil já ocupava o primeiro lugar no ranking de consumo de agrotóxicos no mundo. Tais produtos são considerados extremamente relevantes no modelo de desenvolvimento da agricultura do país (ANVISA, 2010; CASSAL, 2014). Em decorrência da significativa importância, tanto em relação à sua toxicidade quando à escala de uso e comercialização no Brasil, os agrotóxicos possuem uma ampla cobertura legal com um grande número de normas que são regulamentadas pela Lei Nº 7.802, de 11 de julho de 1989.

Dentre as classes químicas de agrotóxicos, os organofosforados e carbamatos ocupam as maiores posições de venda, e a classe dos organofosforados tem maior destaque, representando um terço dos pesticidas mais comercializados mundialmente, por proporcionar alto rendimento na produção agrícola e possuir baixo custo (RODRIGUES, 2015).

O profenofós é um organofosforado amplamente utilizado no Brasil e em vários outros países, como Tailândia, Estados Unidos, Vietnã, Egito e Índia (TOAN et al., 2013; AGROFIT, 2015). Este agrotóxico é um inseticida foliar não sistêmico e acaricida com ampla faixa de aplicações. Nos Estados Unidos este produto é de uso restrito, podendo apenas ser empregado em culturas de algodão. No Brasil é empregado em culturas de amendoim, batata, cebola, café, algodão, ervilha, feijão, pepino, repolho, melancia, soja, tomate e trigo (SILVA, 2013). A Organização Mundial da Saúde (OMS) classifica a molécula de profenofós como detentora de toxicidade moderada (Classe toxicológica II), em contato dérmico ou ingestão do produto (MALGHANI et al., 2009).

A nomenclatura IUPAC do profenofós é *O*-4-bromo-2-clorofenil-*O*-etil-*S*-propil, com fórmula química $C_{11}H_{15}BrClO_3PS$, possui 373,63 g/mol de massa molecular. Na Figura 1 é possível observar três grupos distintos ligados ao fósforo, por átomos de oxigênio e enxofre. Um dos três grupos é um anel aromático halogenado, de difícil degradação.

Figura 1- Estrutura molecular do profenofós.

Fonte: (GANI, 1995).

A aplicação deste composto exige um rigoroso controle ambiental, pois as substâncias que compõem organofosforados apresentam elevado potencial poluidor, principalmente no tocante às contaminações de fontes hídricas. As áreas agrícolas podem contribuir diretamente na contaminação de águas através de diferentes processos, como o escoamento superficial da água no solo, através da lixiviação, descarte indevido de embalagens, evaporação dos pesticidas, entre outros (MALGHANI et al., 2009; SILVA, 2013).

Esta problemática é intensificada quando estas fontes de água são destinadas ao abastecimento público, ou, até mesmo em pequenas e grandes propriedades onde se faz uso deste tipo de água para consumo humano, pois na maioria dos casos, quando existe um tratamento da água, são aplicados sistemas de tratamento convencionais. Estudos em laboratório (MARCELO et al., 2005; LEAL 2013; SOUZA, 2014) apontam que o tratamento convencional de água não remove pesticidas e seus subprodutos.

Um dos processos oxidativos avançados (POA) amplamente discutido na degradação de pesticidas é a fotólise do peróxido de hidrogênio (KANG, 2002; PEIXOTO, 2013). Este processo é geralmente aplicado no pós-tratamento de água para remoção de diversos contaminantes (ZHONG et al., 2009; WU et al., 2011).

Este POA tem grande aplicação pois possibilita a mineralização de matéria orgânica em subprodutos simples como H₂O e CO₂, gerando um menor consumo de reagente e de lodo quando comparado ao tratamento Fenton ou Foto Fenton. A fotólise de peróxido de hidrogênio pode ser executada em plantas de área reduzida, com uma elevada taxa de tratamento (TIBURTIUS, 2005; ROQUETO, 2012).

Uma questão fundamental em estudos com pesticidas é o método de detecção de tais substâncias. Comumente, eles são encontrados em ambientes aquáticos em baixas concentrações e dificilmente em sua forma primitiva. A cromatografia líquida e acoplada à espectrometria de massas (CL-EM) está entre as tecnologias de análise

química que melhor possibilitam a determinação da identidade e quantidade de uma espécie. Lanças (2009) descreve que a espectrometria de massas é a técnica que melhor fornece as informações estruturais necessárias; o acoplamento entre estas duas técnicas, a cromatografia e a espectrometria de massas, dá origem a uma ferramenta analítica versátil e de grande potencial na análise qualitativa e quantitativa.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo geral

Desenvolvimento de reator fotocatalítico de baixo custo operando com fotólise de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 /UV-C) para oxidação de profenofós em água.

2.2.2 Objetivos específicos

- Validar método analítico de detecção e quantificação de profenofós em água, através de CL-EM.
- Validar método analítico de quantificação H_2O_2 em água para monitoramento residual.
- Desenvolver de reator fotocatalítico de baixo custo.
- Avaliar a eficiência da fotocatalise de H_2O_2 na degradação de profenofós em água.
- Identificar de subprodutos formados durante o processo de oxidação.

2.3 METODOLOGIA

As atividades desta pesquisa foram desenvolvidas no Laboratório de Química Sanitária e Ambiental (LAQUISA), que está situado nas dependências da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES) da Universidade Estadual da Paraíba, localizada na cidade de Campina Grande-PB.

2.3.1 Água de estudo

No preparo da água de estudo foram utilizados água destilada e o pesticida comercial CURYOM 550 EC, produzido pela Syngenta S.A. O CURYOM 550 EC

possui como ingredientes ativos o Profenofós (500g/L) e Lufenuron (50g/L). Além dos princípios ativos o produto contém e 45% (450g/L) de solventes não especificados.

Reator fotocatalítico

A estrutura do reator desenvolvido está apresentada na Figura 2, que ilustra os principais componentes que integram o reator.

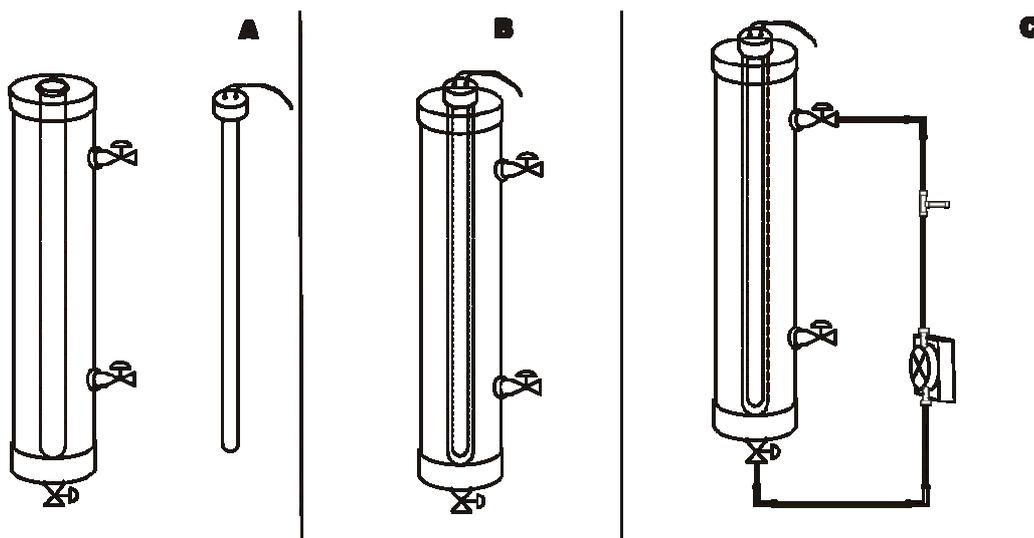


Figura 2 - Estrutura do reator fotocatalítico

Na Figura 2-A é apresentada a estrutura externa composta por um tubo de PVC, com caps nas extremidades, e válvulas para manobra e controle do fluxo de alimentação. No interior do reator está acoplado um tubo de quartzo, utilizado para separar a lâmpada UV da água em tratamento. A Figura 2-B ilustra a forma como a lâmpada é acoplada no interior do tubo de quartzo. Para operação com recirculação, foi utilizada uma bomba de pulso, que pistonou a água em tratamento no reator, como ilustrado na figura 2-C. Uma conexão na linha de recirculação permitiu a adição dos reagentes. Na Figura 3, estão apresentadas as dimensões dos componentes que integram o reator fotocatalítico.

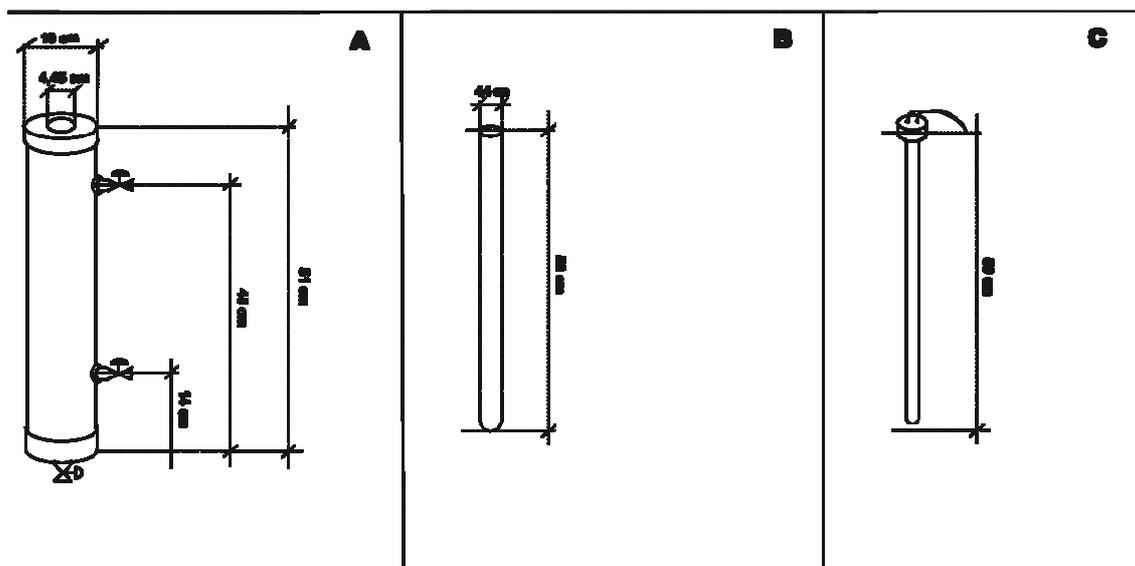


Figura 3 - Dimensões do reator fotocatalítico.

Na Figura 3-A é observado que o reator possui 51 cm de altura e 10 cm de diâmetro, com válvulas nas alturas, 14 e 45 cm, além de uma válvula no cap inferior. O cap superior possui uma abertura circular com diâmetro de 4,45 cm, por onde é inserido o tubo de quartzo. A Figura 3-B ilustra as medidas do tubo de quartzo, que possui 50 cm de altura e 4,4 cm de diâmetro. Já a Figura 3-C apresenta a altura da lâmpada UV utilizada, 48 cm, com 15 W de potência. O volume útil experimental do reator foi 3,2 L, a vazão de recirculação foi 3,2 L/min. Durante a execução dos tratamentos, alguns parâmetros foram monitorados. A Tabela 1 a seguir apresenta alguns dos parâmetros monitorados e as respectivas metodologias ou equipamentos.

Tabela 1 - Parâmetros monitorados na operação do reator fotocatalítico

Parâmetro	Método	Equipamento (marca/modelo)
pH	Eletrométrico 4500 B	HANNA Instruments, modelo HI2300
Matéria orgânica	COT Direto	ANALYTIK JENA
Condutividade	Eletrométrico 2510 B	HANNA Instruments, modelo HI2221
Oxigênio dissolvido	Espectrofotométrico 2120 B	DATALOGGER modelo ITT 71440

Temperatura	Eletrométrico 4500 G	HANNA Instruments, modelo HI2221
Potencial Redox	Eletrométrico	Oyster™, modelo 341350A-P
Concentração de profenofós e subprodutos	CL-EM Direto	Thermo Scientific, modelo UHPLC 3000/ modelo LCQ Fleet

(APHA, 2005)

Para realização dos tratamentos, o reator era carregado com 3,2 L da água de estudo, através da abertura no cap superior. Em seguida, o tubo de quartzo e a lâmpada eram acoplados, e a bomba de recirculação acionada. Através da conexão na linha de recirculação, adicionava-se o peróxido de hidrogênio. Após um minuto de recirculação, tempo necessário para recircular todo conteúdo do reator, a lâmpada era ligada e então o monitoramento dos indicadores cinéticos iniciado.

2.3.3 Ensaios de degradação

Um ensaio inicial foi conduzido com 50 mg/L de profenofós na água de estudo. Estudos com monitoramento de remoção de carbono orgânico total utilizam pesticidas nesta faixa de concentração (BERBERIDOU, 2015; ALVAREZ, 2016). Este ensaio foi realizado empregando 25 mM H₂O₂ e o pH inicial de oxidação foi ajustado com NaOH 0,5 M para pH 8. Estas são condições de tratamento são descritas na literatura para oxidação de matéria orgânica de pesticidas (ALVAREZ, 2016). Durante a execução deste experimento, e dos demais, os tempos de coleta foram 0, 1, 2,5, 5, 15, 30, 45 e 60 min. Em cada tempo foram coletados 10 mL da água em tratamento para realização das análises.

Durante a cinética de degradação, a concentração de matéria orgânica foi monitorada por análise de carbono orgânico total (COT), utilizando-se um analisador de Carbono Orgânico Total por química úmida e UV, modelo Multi N/C UV HS da ANALYTIK JENA. Neste experimento inicial, foi avaliada a capacidade máxima de oxidação de matéria orgânica.

2.3.4 Controle analítico

CL-EM

Para validação do método de análise de profenofós em cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas foi utilizado um cromatógrafo da marca Thermo Scientific, UHPLC 3000, acoplado com Espectrômetro de Massas LCQ Fleet.

Para preparo dos padrões da curva de calibração, foi utilizado o princípio ativo do profenofós da marca Sigma Aldrich, com pureza 99,999 %, que foi diluído em água Mili-Q através de pesagem em balança analítica. Foi desenvolvido um método de preparo de amostra por protonação, no qual, os padrões para construção da curva de calibração foram acidificados com adição de HCl 0,6 M para pH 3. O mesmo procedimento de acidificação foi realizado para as amostras analisadas por este método.

As recomendações do documento DOQCGCRE- 008, de 2011 do INMETRO para construção de curva analítica descreve que são necessários, no mínimo, cinco pontos de concentrações distintas. Neste sentido, as concentrações dos padrões para construção da curva foram 25, 50, 75 e 100, 250, 500 e 1000 µg/L. No procedimento de protonação, 30 mL de cada padrão receberam 40 µL de HCl 0,06 M. Depois de acidificados, 2 mL de cada solução padrão foram transferidos para o frascos vials do cromatógrafo.

Inicialmente, foram otimizados os parâmetros de operação do espectrômetro de massas e, em seguida, procedeu-se com a otimização dos parâmetros de operação do cromatógrafo. A Tabela 2 apresenta os parâmetros de operação do cromatógrafo e do espectrômetro de massas que foram ajustados para análise do profenofós.

Tabela 2 - Parâmetros de operação do CL e do MS para análise do profenofós

Parâmetros do espectrômetro de massas	
Polarização	ESI +
Voltagem do spray	5000 V
Temperatura do vaporizador	378° C
Temperatura do capilar de transferência de íons	200° C

Parâmetros do cromatógrafo	
Tipo de coluna	Fase reversa C18, 150 x 2.1 mm, 3 µm
Fase móvel	Metanol/Acetonitrila
Modo de eluição	Isocrático 50%
Vasão do eluente	0,3 mL/min
Temperatura da coluna	40° C
Temperatura do outo amostrador	25° C
Volume de injeção	10µL

Determinação de peróxido de hidrogênio residual

O procedimento para calibração da curva para análise de H₂O₂ residual baseou-se no método descrito por Sellers (1980) que consiste na reação entre o H₂O₂ e oxalato de titânio (IV). Complexos de titânio(IV)/H₂O₂ apresentam coloração amarela, absorvendo radiação eletromagnética nas proximidades de 410 nm.

O método desenvolvido para este trabalho compreendeu o preparo de padrões com diferentes concentrações de H₂O₂, em água destilada. Utilizou-se como fonte de titânio (IV) a solução Titanio (IV) bis (amônio lactato) dihidróxido, da Sigma-Aldrich. Para desenvolvimento da curva de calibração foram utilizados padrões de H₂O₂ com concentração 1,25, 2,5, 5, 10, 20 e 50 mg/L.

O preparo dos padrões compreendeu a adição 0,3 mL de Titanio (IV) bis (amônio lactato) dihidróxido em 3 mL do padrão contendo H₂O₂. Os padrões foram, então, homogeneizados em um vortex e, após 10 minutos, realizaram-se as leituras de absorbância no espectrofotômetro.

Validação de método

Para validação de métodos foram utilizados os parâmetros e níveis recomendados pela ANVISA, na Resolução nº 833 de 2003, e pelo INMETRO, no documento DOQCGCRE-008, de 2011. Os parâmetros determinados foram linearidade, seletividade, precisão, exatidão, limite de quantificação (LQ), limite de detecção (LD) e intervalo.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.4 Análises em CL-EM

O procedimento de protonação realizado nos padrões utilizados na curva de calibração permitiu a obtenção de um pico com razão m/z de 375. Este foi o pico com maior abundância relativa. Os outros picos detectados, em função da baixa abundância, não se distinguiram do ruído na linha de base. A razão m/z obtida indica que a molécula de profenofós, com massa inicial de 374, recebeu um hidrogênio durante a acidificação, sendo protonado positivamente para o íon 375.

Seletividade

O principal modo de varredura utilizado neste trabalho é o Select Ion Monitoring (SIM). Quando se utiliza o modo de monitoramento do íon selecionado, os íons são previamente selecionados pelo operador conforme seu tempo de retenção, a fim de analisar apenas o que lhe interessa, tornando o método altamente seletivo.

Neste sentido, a determinação do parâmetro seletividade em sistemas analíticos com espectrômetro de massas é desnecessária, uma vez que, cada analito possui uma razão massa/carga característica. Desta forma, componentes diferentes, mesmo que parecidos, não são detectados como um mesmo componente por um espectrômetro de massas.

Linearidade

Nesta curva de calibração, cada padrão de concentração foi submetido a seis leituras, e os pontos da curva representam a média das seis injeções. A Figura 4 apresenta a curva obtida para profenofós em CL-EM.

Foi obtido um coeficiente de correlação linear 0,994 para a Equação 1.

$$y = 1709,4x + 57555 \quad \text{Equação 1}$$

De acordo com a Resolução nº 833 de maio 2003 da ANVISA, o valor mínimo requerido para uma linearidade confiável é de 0,98. Desta forma, a curva de calibração obtida está em conformidade com as exigências da ANVISA.

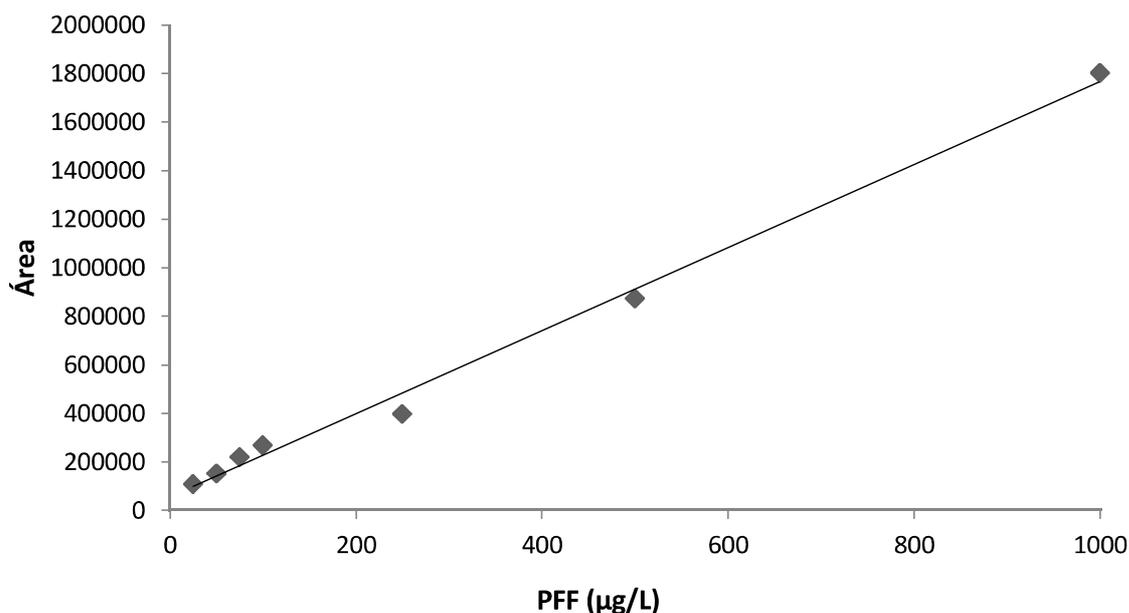


Figura 4 - Curva de calibração para profenofós em CL-EM

Precisão

Para obtenção deste parâmetro procedeu-se com o método da repetitividade (precisão intra-corrída). Foram realizadas seis injeções para cada concentração. O coeficiente de variação é a razão entre o desvio padrão e a média. Os valores de cada injeção, a média das injeções, o desvio padrão para cada concentração e o coeficiente de variação são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de concentração, área, média das injeções, desvio padrão e coeficiente de variação utilizados na análise da precisão em CL-EM

Conc. (µg/L)	Área						Média	Desvio padrão	CV%
	1º	2º	3º	4º	5º	6º			
25	112826	112098	109254	110449	106865	96886	108063	5873	5,43
50	136076	157036	149131	157304	159376	158579	152917	9033	5,91
75	219228	215092	220508	226569	219383	221581	220394	3743	1,70
100	268037	266882	266894	276827	267055	267313	268835	3939	1,47

250	402844	395991	397512	395430	390039	402277	397349	4764	1,20
500	833355	835066	900179	918537	891173	859258	872928	35615	4,08
1000	1714901	1832354	1937347	1834695	1775845	1711839	1801164	85679	4,76

É observado que o valor de CV em cada ponto da reta, obedeceu ao limite máximo de 20% recomendado pela Resolução n° 833 de maio de 2003 da ANVISA. O valor médio de CV é de 3,51 %.

Exatidão

A exatidão é a reação entre a concentração média experimental e a concentração teórica. As concentrações adotadas para cálculo de exatidão foram 50, 100 e 500 µg/L. As amostras para esta análise foram preparadas através do método de fortificação, em que os padrões foram preparados pela adição de profenofós em água mineral.

A tabela 4 apresenta os valores de área, concentração e os valores de exatidão.

Tabela 4 - Valores de área, concentração e exatidão.

Conc. Adicionada (µg/L)	Conc. Calculada	Exatidão (Recuperação)
500	520,68	104,13
500	500,41	100,08
500	491,95	98,39
	Média	<u>100,87</u>
100	102,78	102,78
100	92,53	92,53
100	85,51	85,51
	Média	<u>93,61</u>
50	46,79	93,59
50	44,35	88,70
50	45,73	91,47
	Média	<u>91,25</u>

De acordo com a Resolução nº 833 de maio de 2003 da ANVISA, o valor da exatidão deve acompanhar os resultados de terminados através do método. A exatidão calculada como recuperação não deve ser inferior a 85% nem superior a 120 %. Os valores obtidos atende as exigências da resolução, apresentando exatidão média de 95,24 %.

Limite de detecção e quantificação

O método empregado recomenda a construção de, no mínimo, três curvas de calibração com concentrações próximas ao possível limite de detecção do método.

Tabela 5 - Valores de concentração área para calculo de limite de quantificação

Con. (µg/L)	10	25	50	75	100	Coef. Linear
Áreas 1	112098	157036	215092	266882	112098	2089,6
Áreas 2	109254	149131	220508	266894	109254	2177,2
Áreas 3	110449	157304	226569	276827	110449	2273,6

O limite de detecção é três vezes a razão entre o desvio padrão (DP) dos coeficientes lineares e o coeficiente angular da curva de calibração (CA). O desvio padrão entre os coeficientes lineares da Tabela 5 é 92,03. O Coeficiente angular obtido pela curva de calibração da Figura 4 é 1709,4.

$$LD = \frac{DP}{CA} \times 3 \quad \text{Equação 2}$$

$$LD = \frac{92,03}{1709,4} \times 3$$

$$LD = 0,162 \mu g/L$$

Desta forma, 0,162 µg/L é a menor quantidade detectável de profenofós para este método.

Os dados empregados para determinação do limite de quantificação são os mesmos utilizados para limite de detecção, que equivale a dez vezes a razão entre o desvio padrão dos coeficientes lineares e o coeficiente angular da curva de calibração.

$$LD = \frac{DP}{CA} \times 10 \quad \text{Equação 3}$$

$$LQ = \frac{92,03}{1709,4} \times 10$$

$$LQ = 0,538 \mu\text{g/L}$$

Observa-se então, que 0,538 $\mu\text{g/L}$ correspondem à quantidade mínima de profenofôs que pode ser quantificado por este método.

Intervalo

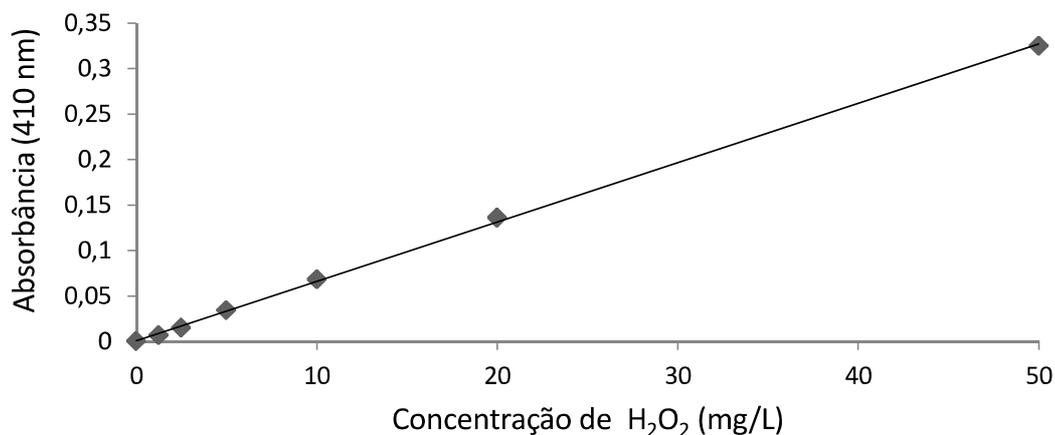
Para este parâmetro, a Resolução nº 833 de 2003 da ANVISA recomenda que o intervalo de concentrações do método enquadre 120% do valor máximo permitido da concentração do contaminante preconizado por portarias. A Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde, estabelece que a concentração máxima permitida de profenofos em água de abastecimento público é de 60 $\mu\text{g/L}$.

Desta forma, os limites percentuais do teor do analito que devem estar contidos no intervalo de linearidade para este método é de no mínimo 60 $\mu\text{g/L}$ a 72 $\mu\text{g/L}$ (120% de 60 $\mu\text{g/L}$). Estes limites estão contidos na curva que possui limite de quantificação 0,538 $\mu\text{g/L}$, e se estende até 1000 $\mu\text{g/L}$, com coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,994. Este intervalo de detecção possibilita também o estudo das cinéticas de degradação requeridas neste trabalho, uma vez que, permite a análise de águas contaminadas profenofos em concentrações acima da portaria, e o monitoramento da degradação até níveis permitidos do contaminante, sendo possível detectar traços do pesticida em concentrações próximas de 0,162 $\mu\text{g/L}$.

2.4.5 Análises de peróxido de hidrogênio residual por espectrofotometria UV-vis.

Linearidade

A curva da Figura 12 apresenta a absorvância no comprimento de onda de 410 nm para cada padrão. O valor de absorvância desta curva corresponde ao valor médio para três leituras no espectrofotômetro.

Figura 5 - Curva de calibração para análise de H₂O₂ residual.

Foi obtido um coeficiente de determinação linear de 0,99 para a Equação 4.

$$y = 0,0065x + 0,0008 \quad \text{Equação 4}$$

De acordo com ANVISA na Resolução n° 833 de maio de 2003, o valor mínimo requerido para uma linearidade confiável é de 0,98. Desta forma, a curva de calibração obtida está em conformidade com as exigências da ANVISA.

Precisão

A determinação da precisão foi realizada através do método da repetitividade (precisão intra-corrída). Foram realizadas três leituras de absorbância para cada concentração. Os valores de cada injeção, a média das injeções, o desvio padrão para cada concentração, e o coeficiente de variação são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de concentração, absorbância, média das absorbâncias, desvio padrão e coeficiente de variação utilizada na análise da precisão em espectrofotometria.

Concentração (mg/L)	Absorbância			Média	Desvio Padrão	CV %
	1º	2º	3º			
0	0	0	0	0	0,0000	0
1,25	0,007	0,005	0,006	0,006	0,0006	8,7
2,5	0,014	0,014	0,017	0,015	0,0017	11,5

5	0,034	0,034	0,035	0,0343	0,0006	1,7
10	0,067	0,068	0,069	0,068	0,0010	1,5
20	0,137	0,135	0,136	0,136	0,0010	0,7
50	0,32	0,325	0,33	0,325	0,0050	1,5

O padrão de 0 mg/L de H₂O₂ foi utilizado para zerar a leitura de absorvância do espectrofotômetro, e em virtude deste ajuste, os valores de absorvância foram zero para este padrão. Verificou-se que o valor de CV para cada ponto da reta, obedeceu ao limite recomendado pela Resolução n° 833 de 2003 da ANVISA, que deve ser menor que 20%. O CV médio, que equivale a 3,7 % também atende as recomendações desta resolução.

Limites analíticos

Para este parâmetro foi empregado o mesmo calculo descrito na validação de método em CL-EM. O desvio padrão médio obtido pela Tabela 8 é de 0,0014, e o coeficiente angular obtido pela equação da curva de calibração, 0,0065.

Segue:

$$LQ = \frac{0,0014}{0,0065} \times 3$$

$$LD = 0,65 \text{ mg/L}$$

$$LQ = \frac{0,0014}{0,0065} \times 10$$

$$LQ = 2,17 \text{ mg/L}$$

Desta forma, o limite de detecção foi de 0,65 mg/L e o de quantificação de LQ= 2,17 mg/L.

Exatidão

A exatidão é a reação entre a concentração média experimental e a concentração teórica. 3 amostras contendo concentração de 1,25, 5 e 100 mg/L de H₂O₂ foram preparadas utilizando a água matriz como solvente e, para cada concentração escolhida, três leituras foram realizadas. A Tabela 7 apresenta os valores de concentração, os

valores experimentais de concentração obtidos, a média, o desvio padrão e os valores de exatidão calculados.

Tabela 7 - Valores de concentração, valores experimentais de concentração obtidos, média, desvio padrão e os valores de exatidão para teste de H₂O₂ residual.

Con. Teórica (mg/L)	Absorbância				Con. experimental (mg/L)	Exatidão %
	1º	2º	3º	Média		
1,25	0,008	0,008	0,008	0,008	1,108	88,62
5	0,034	0,035	0,036	0,035	5,262	105,23
50	0,31	0,32	0,31	0,313	48,082	96,16

A média da exatidão referente às três concentrações é de 96,67 %, e este resultado indica o quanto os valores experimentais estão próximos dos valores teóricos. A ANVISA, em sua resolução 833 de maio de 2003, regulamenta que os resultados da exatidão não deve ser inferiores a 85%, desta forma, o valor obtido de 96,67 % atente os limites estabelecidos por esta portaria.

1.4.3 Ensaio de degradação

Testes de degradação

Através do ensaio para estimar as condições de operação do sistema, foi obtida a cinética de degradação de profenofós monitorado pela análise de COT, que permitiu avaliar a capacidade de oxidação de matéria orgânica, através da fotólise de H₂O₂. A Figura 6 apresenta a cinética de degradação de COT.

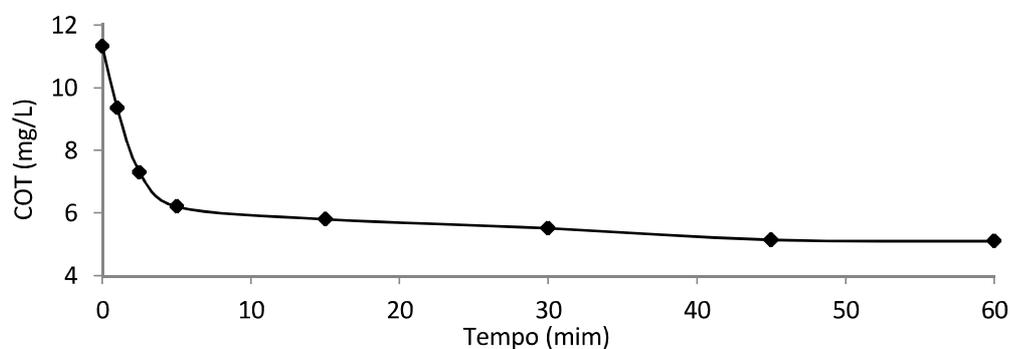


Figura 6 - Cinética de degradação de COT para teste de máxima degradação. 50 mg/L de profenofós, H₂O₂ 25 mM e pH 8.

Foi obtida remoção de 54,4 % do COT em 60 minutos de degradação. Observou-se que a reação de oxidação é processada rapidamente nos cinco minutos iniciais de reação, nos quais, ocorre maior decaimento do COT. Esta etapa inicial compreende a quebra das ligações mais fracas das moléculas. O decaimento de COT que vai ocorrendo no resto do experimento está relacionado com a degradação das cadeias mais resistentes à oxidação. Foi possível estimar que cada 1 mM H₂O₂, oxida em uma hora, 2,04 mg/L de COT.

Baseando-se na capacidade de oxidação de matéria orgânica definida do teste de máxima degradação, foram escolhidas as de 0,5 e 0,25 mM H₂O₂ para os testes de degradação do estudo cinético. A concentração inicial do pesticida na água de estudo foi fixada 1 mg/L para os ensaios de estudo cinético. Para avaliação do efeito de pH foram testados pH 2 e 8, para cada dosagem de peróxido de hidrogênio. Para estimar a influência da radiação UV-C no tratamento, também foram conduzidos ensaios de degradação em pH 2 e 8, na ausência de peróxido. A Figura 7 apresenta as cinéticas de oxidação obtidas, com a concentração de profenofós (PFF) monitorada por CL-EM. Cada amostra coletada para análise, que geraram as curvas da figura 7, foram repetidas 6 vezes durante as análises em CL-EM e cada ponto da curva representa a média de 6 repetições.

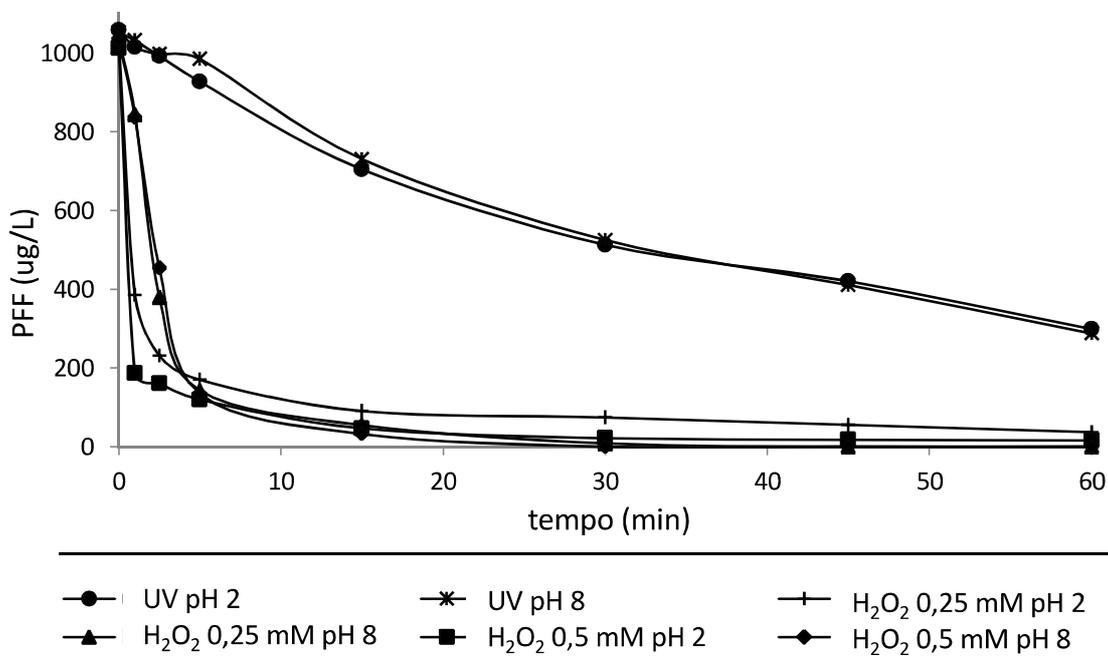


Figura 7 - Cinéticas de degradação de profenofós para fotólise de peróxido e UV em pH 2 e 8.

Durante a reação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, o decaimento inicial (até 5 min) da concentração de profenofós ocorreu com maior intensidade em pH 2, indicando que, em pH ácido, a reação é processada com taxa de reação inicial maior que em pH básico. Contudo, as reações conduzidas em pH 8 apresentaram maior capacidade de degradação de profenofós ao longo de 60 minutos de oxidação, eliminando completamente o princípio ativo do pesticida. O ensaio conduzido em pH 8 e 0,5 mM(H_2O_2) possibilitou degradação de 100% do pesticida em 30 minutos, enquanto que, para o mesmo tempo, a reação em pH 8 e 0,25 mM(H_2O_2) degradou 99%. Após 15 minutos, as reações conduzidas em pH 8, e com adição de H_2O_2 , adequaram a concentração de profenofós ao valor máximo permitido, 60 $\mu\text{g/L}$. Esta variação da taxa de remoção de um pesticida promovida pela variação de pH também é descrita por Alvarez (2016), que observou um aumento na taxa de remoção com o aumento dos valores de pH.

A variação do pH para as reações conduzidas com radiação UV-C, na ausência de H_2O_2 , não demonstrou influência expressiva em relação ao decaimento da concentração de profenofós. Após 60 minutos de degradação, 72% de PFF aviam sido degradados em pH 2 e 71% em pH 8, referente as concentrações, respectivamente, 287,8 e 298,7 $\mu\text{g/L}$, que estão acima do limite máximo permitido.

A melhor degradação de profenofós (PFF) ocorreu em pH 8 e 0,5 mM H_2O_2 , que removeu 100% do princípio ativo em 30 min. Alvarez (2016) descreve que a degradação dos pesticidas Carbofuran e Iprodione por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ gerou as melhores taxas de degradação entre pH 6-9.

Estes resultados indica que, para o reator desenvolvido, cada mM de H_2O_2 oxida 4 mg de PFF por hora. A variação da concentração de H_2O_2 não gerou uma diferença significativa na degradação do pesticida do ponto de vista operacional, haja vista que tanto a dosagem de 0,25 quanto a 0,5 mM H_2O_2 enquadraram o efluente tratado nos padrões de potabilidade. Contudo, do ponto de vista cinético ocorreram variações significativas, que são discutidas no tópico Estudo Cinético.

Estudo cinético

Para avaliar como cada variável influenciou na reação de oxidação, foi realizado um estudo cinético integral, para os modelos pseudo 1° (Eq. 5) e 2° ordem (Eq. 6). A Tabela 8 apresenta os valores de constante cinética e coeficiente de determinação linear para os modelos testados.

$$\ln Ca_i = \ln Ca_0 - kT \quad \text{Equação 5}$$

$$\frac{1}{Ca_i} = \frac{1}{Ca_0} + kT \quad \text{Equação 6}$$

Tabela 8 - Valores de constante cinética e coeficiente de determinação linear para concentração de profenofós versus tempo nos modelos pseudo 1º e 2º ordem.

Pseudo 1º ordem				
	pH 2		pH 8	
	k (min ⁻¹)	R	k (min ⁻¹)	R
0,25 (mM H ₂ O ₂)	0,0414	0,86	0,1546	0,96
0,5 (mM H ₂ O ₂)	0,0543	0,86	0,2295	0,96
uV	0,0217	0,99	0,0208	0,99
Pseudo 2º ordem				
	pH 2		pH 8	
	k (L µg ⁻¹ min ⁻¹)	R	k (L µg ⁻¹ min ⁻¹)	R
0,25 (mM H ₂ O ₂)	0,0004	0,98	0,0012	1
0,5 (mM H ₂ O ₂)	0,0011	0,98	0,0021	0,99
uV	0,00004	0,99	0,00004	0,99

Em relação à adequação dos dados cinéticos aos modelos testados, para as reações de fotólise de peróxido, o coeficiente de determinação indicou maior correlação com o modelo de 2º ordem. Para a reação de fotodegradação na ausência de H₂O₂, o coeficientes de determinação indicaram que os dados experimentais podem ser ajustados de acordo com os dois modelos. Desta forma, na avaliação da influência do pH e dosagem de H₂O₂ nos parâmetros cinéticos, foi utilizado o modelo de 2º ordem. Crittenden (1999) descreve que o modelo geral H₂O₂/UV-C para reatores perfeitamente agitados em regime batelada obedece a um modelo pseudo estacionário, que seria de ordem zero. Contudo, diferentes trabalhos apontam constantes cinética com unidades M⁻¹ s⁻¹, referentes ao modelo pseudo 2º ordem (BUXTON et al., 1988; CHRISTENSEN et al., 1982).

No tocante a influência do pH, com a dosagem de 0,25 mM (H₂O₂), a variação de pH 2 para 8 aumentou em 3 vezes (0,0012/0,004) a taxa de degradação de profenofós. Enquanto, para dosagem de 0,5 mM (H₂O₂), a mesma variação no pH aumentou de velocidade de reação de aproximadamente 2 vezes. Esta influência da variação de pH está associada ao equilíbrio de reação entre H₂O₂ e os íons OH⁻ e os prótons H⁺. A reação de geração de radicais OH• pela fotólise de peróxido tem menor

taxa em pH ácido pois o peróxido é consumido na reação de neutralização dos prótons de hidrogênio. O mesmo não ocorre em pH básico, em função da densidade de cargas negativas nos oxigênios na molécula de H_2O_2 . Alvarez (2016) descreve, que uma rota de reação que inclui o pH na equação cinética obedece o modelo pseudo 1º ordem, contudo, na modelagem abordada neste trabalho, considerou-se apenas o decaimento da concentração do contaminante, que dependeu da dosagem de H_2O_2 e do pH, ajustando-se, portanto, ao modelo de 2º ordem.

No tocante a influência da concentração de H_2O_2 na velocidade de degradação de profenofós, em pH ácido, a variação da concentração de H_2O_2 tem maior influência na lei de velocidade que em pH básico. A variação da concentração de H_2O_2 de 0,25 para 0,5 mM em pH ácido aumentou em 2,75 vezes a velocidade de reação, enquanto que, em pH básico, a mesma mudança na concentração de H_2O_2 aumentou em 1,75 vezes a velocidade de reação.

Outro indicador monitorado foi o potencial redox. Este é um importante indicador para reações de oxidação, uma vez que, ele indica a tendência de reação redox no meio. Na Figura 8 estão apresentados os valores de potencial redox monitorados ao longo dos experimentos de degradação. Cada ponto da curva representa a média de seis repetições de análise.

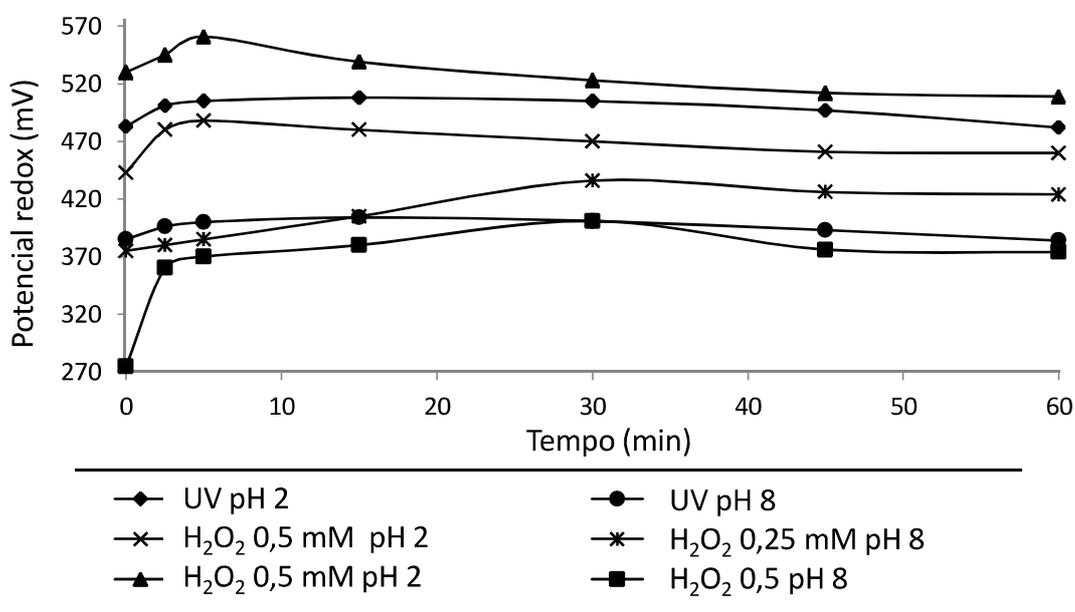


Figura 8 - Valores do potencial redox monitorados ao longo das cinéticas de degradação.

O potencial redox da água matriz foi 35 mV, que foi reduzido para -0,7 mV com a adição do pesticida. Sousa (2010) descreve que, quanto maior o potencial redox no meio reacional, maior será a capacidade deste meio para oxidação de matéria orgânica. O ponto zero das curvas da Figura 8 indica o valor em mV do potencial redox no momento que o H_2O_2 foi adicionado.

Foi observado que as reações de fotólise de peróxido, conduzidas em pH ácido, apresentaram o valor máximo de geração de radicais $OH\bullet$ aos 5 minutos de reação, em que, os valores de potencial redox foram máximos. No caso das reações conduzidas em pH básico, o momento máximo de geração de radicais $OH\bullet$ ocorreu aos 30 minutos de reação, em que, o potencial de oxidação foi máximo. Outra diferença observada em relação a este parâmetro é que as reações conduzidas em pH ácido apresentaram potencial redox inicial maior que o final. Nas reações em pH básico, o potencial redox inicial foi menor que o final. Schafer (2001) descreve que o potencial redox é calculado de acordo com a equação de Nernst, e este comportamento da variação de potencial redox com a variação do pH ocorre pois o pH é um fator no cálculo do potencial redox.

O decaimento de potencial redox nas reações em meio ácido ocorreu em função do consumo dos radicais hidroxilas nas reações de oxidação, diminuindo o potencial redox do meio. Nas reações conduzidas em meio básico o aumento de potencial redox está associado ao decaimento gradual do pH. A Figura 9 apresenta os valores de pH monitorados ao longo dos ensaios de degradação.

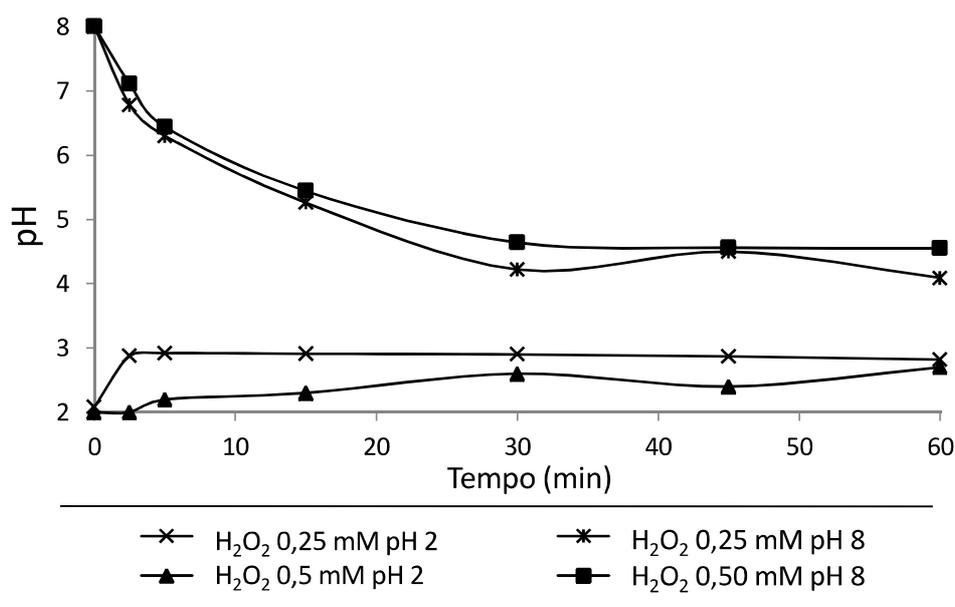


Figura 9 - Valores de pH monitorados ao longo dos ensaios de degradação.

Após 60 minutos, o pH das reações conduzidas em meio básico, decaíram até valores próximos de pH 4,5. Enquanto que, as reações conduzidas em pH ácido, ao fim da reação, apresentaram valores em torno de pH 3. Alvarez (2016) e Crittenden (1999) descreveram que este é um comportamento típico da reação $H_2O_2/UV-C$, e que o modelo cinético deve envolver o pH de reação como reagente na equação cinética, uma vez que, rotas moleculares da fotólise de H_2O_2 e das oxidações realizadas pelos radicais $OH\bullet$ estão diretamente ligadas ao pH do meio reacional.

Como esperado, a concentração de H_2O_2 também teve efeito significativo no potencial redox durante as oxidações. Em pH 2, a dosagem de 0,25 mM de H_2O_2 conferiu ao meio reacional potencial redox 443 mV, enquanto 0,5 mM de H_2O_2 , 530 mV. Já em pH 8, a dosagem de 0,25 mM de H_2O_2 conferiu ao meio reacional potencial redox 275 mV, enquanto 0,5 mM de H_2O_2 , 375 mV. A influência do pH e da concentração de H_2O_2 na variação do potencial redox concordou com as variações percebidas no comportamento cinético de degradação de profenofós observados no estudo cinético.

O monitoramento de peróxido residual no início e no fim das oxidações indicaram o consumo total de H_2O_2 ao longo das oxidações. As dosagens de H_2O_2 adicionadas foram 0,5 e 0,25 mM de H_2O_2 , contudo, no tempo zero, momento da adição do peróxido de hidrogênio, a análise através do método espectrofotométrico validado indicou, respectivamente, 0,469 e 0,239 mM. Esta discrepância pode estar associada aos erros instrumentais, como também, pode ter sido provocada, pela degradação do peróxido durante a realização das análises ou por reações com compostos presente na água de estudo.

Ao fim dos 60 minutos de oxidação, as leituras de peróxido residual indicaram valores abaixo do limite de quantificação do método, que é 2,17 mg/L, equivalente a 0,016 mM. Contudo, foi detectada a presença de H_2O_2 .

Análise de subprodutos

A análise no espectrômetro de massas indicou maior abundância para a m/z 374, que corresponde à molécula do profenofós. Outras razões encontradas em menor abundância foram 173 e 154, que correspondem, respectivamente, a 4-bromofenol e bromobenzeno. Silva (2013) e Kushwaha (2016) descrevem que a formação do 4-bromo-2-clorofenol a partir do profenofós é um processo que ocorre com facilidade em

meio aquoso e que este é um dos subprodutos da produção do profenofós e também da degradação. A Figura 10 apresenta o espectrômetro para a água de estudo.

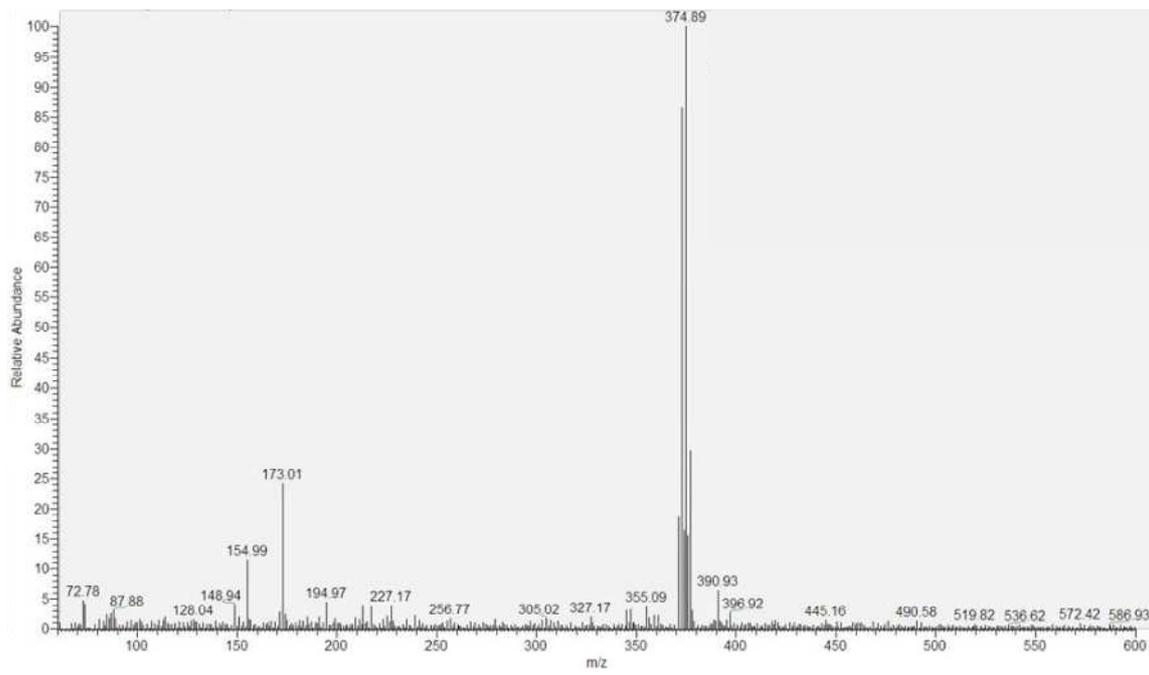


Figura 10 - Varredura no espectrômetro de massas para a água de estudo.

As rotas moleculares propostas para degradação do pesticida são ilustradas na Figura 11. As principais razões m/z obtidas após uma hora de oxidação nas condições ótimas de pH e dosagem de H_2O_2 foram 155, 173 e 84.

Na rota descrita pela Etapa 1, radicais hidroxilas promovem a quebra na molécula de profenofós na região indicada, gerando os subprodutos intermediários de m/z 207 e 168. Estes subprodutos intermediários também foram identificados por Kushwaha (2016) após degradação do profenofós por vias biológicas. Silva (2013) descreve que o produto de m/z 207 é o principal subproduto da degradação do profenofós.

Já na Etapa 2, os radicais hidroxilas atacam as ligações entre o anel aromático e os grupos cloro e hidroxila, promovendo a retirada de um elétron de cada ligação. A ligação se torna instável com a saída do elétron, resultando na saída dos grupos Cl e OH da molécula, dando origem às m/z 173 e 155. A razão m/z 84 ilustrada na Etapa 3, resulta da retirada de elétrons da molécula de m/z 169 descrita na Etapa 1.

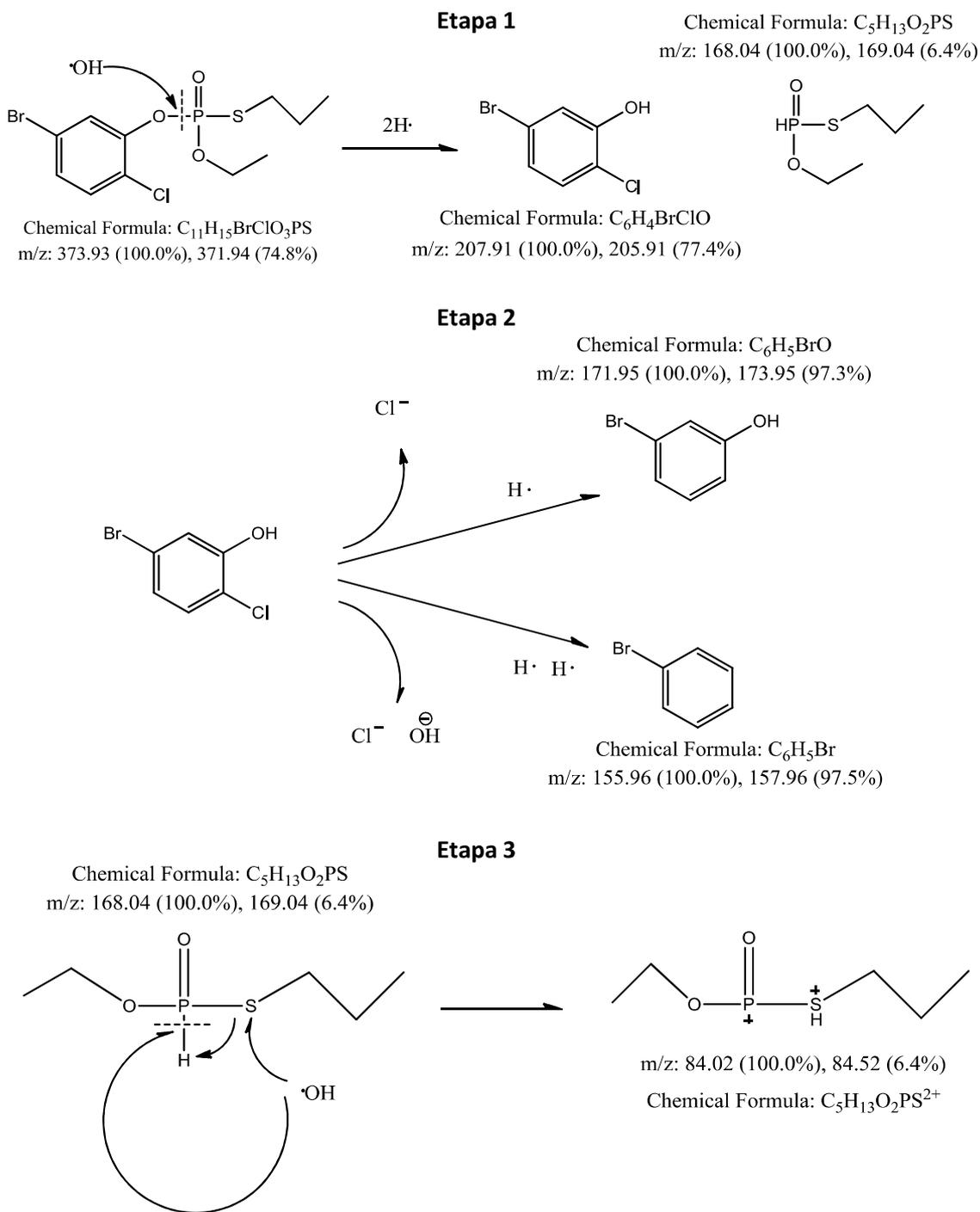


Figura 11 - Rota proposta para oxidação do profenofós

Toxicologia dos subprodutos

Para identificação dos efeitos toxicológicos dos subprodutos foi utilizado o catalogo de toxicologia da Open Chemistry Database, acessado através da PubChem. O sistema é mantido pelo National Center for Biotechnology Information (NCBI), um

componente da National Library of Medicine, que faz parte dos U.S. National Institutes of Health (NIH).

Em relação a toxicologia do pesticida em sua forma inicial, é inibidor 50% da actividade de hidrólise de amida de ácido gordo do cérebro DL50 menor que 0,08 mmol/kg 4 h após administração em ratos. Profenofos pode causar inibição da colinesterase em seres humanos causando danos irreversíveis ao sistema nervoso, causando náuseas, tonturas, convulsões, paralisia respiratória e morte.

A molécula C_6H_5BrO , na forma m-Bromofenol que foi identificada na rota de degradação e refere-se a m/z 173. Os isómeros de o-, m- e p- / bromofenol são nefrotoxicantes que promovem o aumento do nitrogênio urético no sangue e diminuem a acumulação de ânions orgânicos por cortes corticais renais. São hepatotóxicos Transaminases de piruvato glutâmico sérico em concentrações acima de 0,56 mmol/kg (iv).

Para C_6H_5Br , o bromobenzeno, referente à m/z 155, a toxicologia descreve que pré-incubação de fatias corticais renais na presença do composto durante 90 minutos resulta em diminuições dose-dependentes na acumulação de p-aminohipurato e tetraetilamónio. Para uma concentração de 10 $\mu\text{mol/Kg}$, a acumulação de iões orgânicos é diminuída de forma máxima por todos os metabolitos de bromobenzeno.

O $C_5H_{13}OPS$, referente à m/z 84,02 é uma das formas do ácido fosforotióico, um organofosforado que possui um LD50, via oral em ratos, de 0,027 mmol/Kg.

Apesar de todos os subprodutos apresentarem efeitos tóxicos sobre organismos vivos, a concentração de tais subprodutos no efluente pós-tratamento foram da ordem de 0,162 $\mu\text{g/L}$.

2.5 CONCLUSÕES

Em relação à validação do método para cromatografia líquida, os parâmetros validados atenderam às recomendações estabelecidas pela ANVISA. O método desenvolvido permitiu o monitoramento de profenofós no intervalo de 0,538 µg/L a 1000 µg/L, com coeficiente de determinação linear 0,99. Uma característica positiva do método desenvolvido foi a simplicidade da metodologia de preparo da amostra, que compreendeu apenas acidificação da amostra para realização das análises. A validação para monitoramento de peróxido residual também atendeu todas as recomendações da resolução ANVISA, apresentando valores de limite de quantificação e de detecção adequados ao monitoramento requerido por este trabalho.

Os resultados obtidos nos ensaios de degradação de profenofós indicaram que o reator, operando em condições ótimas, degradou 100% da concentração inicial do pesticida, com uma razão de degradação de 4 mg (PFF)/mM (H₂O₂) hora. O estudo cinético demonstrou que a reação obedeceu ao modelo pseudo 2^o ordem, e que o pH e a concentração de H₂O₂ influenciaram significativamente na velocidade de reação. A concentração de pesticida na água de estudo antes do tratamento estava acima de possíveis valores em águas contaminadas, e em valores de concentração inicial de pesticidas menores, o tempo de detenção hidráulica no reator também será reduzido. O reator desenvolvido, nas dimensões descritas, apresenta baixo custo de construção, instalação e manutenção, podendo ser aplicado no refino de água potável.

A análise de subprodutos permitiu constatar que o tratamento testado possibilitou a degradação da molécula de profenofós em moléculas mais simples, permitindo inclusive a oxidação do grupo fosforado. Contudo, fenóis halogenados de toxicidade considerável foram gerados, sendo necessários testes de toxicidades para uma melhor classificação das propriedades do efluente tratado.

2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil., Resolução RE nº 899 de 29/05/2003, Brasília (DF), 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Estudo traça perfil do mercado de agrotóxicos no Brasil. Disponível em:

<<https://www.ecodebate.com.br/2010/03/29/estudo-traca-perfil-do-mercado-de-agrotoxicos-no-brasil>>. Acesso em: 21 de Nov. 2015. p. 12.

AGROFIT - Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Disponível em:

<<http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit-cons/principal-agrofit-cons>>. Acesso em: 20 Nov. 2015.

ALVAREZ B. L., VILLEGAS-GUZMAN, P., Degradation of a Toxic Mixture of the Pesticides Carbofuran and Iprodione by UV/H₂O₂: Evaluation of Parameters and Implications of the Degradation Pathways on the Synergistic Effects, **Water Air Soil Pollution**, v. 23, 227-215, 2016.

BRAISL. LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências, Diário Oficial Da Republica Federativa Do Brasil, Brasília (DF), 12/07/2002, p. 11459.

BERBERIDOU, C., KITSIOU, V., Photocatalytic degradation of the herbicide clopyralid: kinetics, degradation pathways and ecotoxicity evaluation, **Journal Chemistry Technology Biotechnology**, v. 91, 2510–2518, 2015.

BUXTON G. V., GREENSTOCK C. L., HELMAN W. P. AND ROSS A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (AOH/AO \dot{y}) in aqueous solution, **Journal Physical Chemistry**, v. 17, 513-886, 1988.

CARVALHO, F. P. Agriculture, pesticides, food security and food safety, **Environmental Science Policy**, v. 9, 685-692, 2006.

CASSAL, B. V., Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública, Revista Eletrônica em Gestão, **Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, 437-445, 2014.

CHRISTENSEN H. S., SEHESTED K. AND CORFTIZAN H., Reaction of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient temperatures. **Journal Physical Chemistry**. v. 86, 15-88, 1982.

CRITTENDEN, C. J., SHUMIN, M. H., HAND, D. W., A kinetic model for H₂O₂/uV process in a completely mixed batch reactor, **Water Reserch**, v. 33, 2315-2328, 1999.

GANI, D., WILKIE, J. Stereo chemical, mechanistic, and structural features of enzyme-catalysed phosphatemonoester hydrolyses. **Chemical Society Reviews**, v. 24, 55-63, 1995.

KANG, S. F. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process, **Chemosphere**, v. 46, 923–928, 2002.

KUSHWAHA, M., VERMA, S., CHATTERJEE, S., Profenofos, an Acetylcholinesterase-Inhibiting Organophosphorus Pesticide: A Short Review of Its Usage, Toxicity, and Biodegradation, **Journal Environmental**. v. 45, 1478–1489, 2016.

LEAL, W. P. Remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por adsorção em carvão ativado pulverizado associado ao tratamento convencional de água para consumo humano, Dissertação Mestrado, PPEA - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

MALGHANI, S.; CHATTERJEE, N.; YU, H.; LUO, Z., Isolation and identification of profenofós degrading bacteria. **Brazil Journal Microbiol.**, v. 40, 893-900, 2009.

MARCELO L., RISSATO S. R., MELO N. A. S., avaliação das perspectivas de remoção de pesticidas organoclorados estações de tratamento de água, *Anais 23^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2005.

MOURA, S. P. M., LIRA, M. C. B., MAGALHÃES, N. S. S., Validação de método analítico espectrofotométrico UV para determinação de ácido úsnico em lipossomas, **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 44, 621-628, 2008.

PEIXOTO, A. L. C., Degradação do herbicida amicarbazona por fotólise direta e H₂O₂ em reator fotoquímico anular coaxial, Tese de doutorado, Escola Politécnica, USP, 2013.

RODRIGUES, T. F., Degradação de profenofós em solução aquosa e em ervilhas processadas por feixe de elétrons e a síntese de polímeros impressos para extração seletiva desse pesticida, Tese Doutorado, CATN, IPENAA, Universidade de São Paulo, 2015.

ROQUETO M. N., estudo da degradação do fungicida tiofanato metílico em meio aquoso por processos oxidativos avançados H_2O_2/uV , Fenton e Fenton/ uV , Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto – SP, 2012.

SILVA, N. A., Biodegradação Dos Pesticidas Clorpirifós, Metil Paration E Profenofóis Por Fungos De Origem Marinha, Dissertação Mestrado, Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos-SP, 2013.

SOBRINHO, P. S. J. T., SILVA, H. T. P. C., NASCIMENTO, J. E., MONTEIRO, J. M. Validação de metodologia espectrofotométrica para quantificação dos flavonóides de Bauhinia cheilantha (Bongard) Steudel, **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**. vol. 44, 684-689, 2008.

SOUZA, K. B. Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético pelo sistema convencional de tratamento de água e pelo processo de nanofiltração. Dissertação Mestrado, PPEA-Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

PubChem, National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine, Rockville Pike, BethesdaMD – USA, < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.> acesso em maio/2017.

SOUSA, F. S., Preparação de óxidos de zinco e avaliação da atividade fotocatalítica na degradação de azul de bromofenol, Dissertação Mestrado, PPGCTA-Universidade Estadual da Paraíba, 2010.

TOAN, P. V., SEBESVARI, Z., BLÄSING, M., ROSENDAHL, I., RENAUD, F. G. Pesticide management and their residues in sediment sand surfa ceand drin king water in the Mekong Delta, VIETNAM. *SCI TOTAL ENVIRON.*, v. 452, 28–39, 2013.

TIBURTIUS, E. R. L., Degradação de btxs via processos oxidativos avançados, **Química Nova**, v. 28, 61-64, 2005.

WU, Y., ZHOU, S., YE, X., ZHAO, R., CHEN, D., Oxidation and coagulation removal fhumic acid using Fenton process. **Physicochem Engeneering Aspects**, v. 379, 151-156, 2011.

ZHONG, Y.; JIN, X.; QIAO, R.; QI, X.; ZHUANG, Y. Destruction of microcystin-RRby Fenton oxidation, **Journalof Hazardous Materials**, v. 167, 1114-1118, 2009.

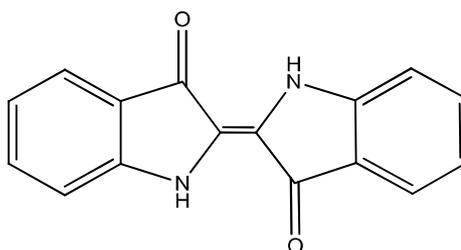
Capítulo 2

DESENVOLVIMENTO DE REATOR FOTOCATALÍTICO PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE LEUCOINDIGO CARMIN ATRAVÉS DO PROCESSO FOTO FENTON

3.1 INTRODUÇÃO

Dentre os diversos processos dos setores industriais, o tingimento de fibras nas indústrias têxteis se destaca em relação a geração de grandes volumes de resíduos líquidos, contendo elevada carga orgânica e forte coloração (DALLAGO, 2005). O índigo blue é uma das substâncias mais antigas conhecidas como corantes e, é largamente empregado na indústria têxtil para colorir tecidos de celulose, principalmente de algodão, sendo encontrado em altas concentrações nos efluentes de lavagem das fabricas de calças jeans, em concentrações variando entre 5 e 50 mg/L (MEKSI et al., 2007). É um corante sintético, com fórmula química $C_{16}H_{10}N_2O_2$, produzindo a partir do ácido cloro acético e da anilina (ALMEIDA, 2012). Na Figura 1 está ilustrada a estrutura do índigo blue.

Figura 1- Estrutura química da molécula do corante índigo blue.



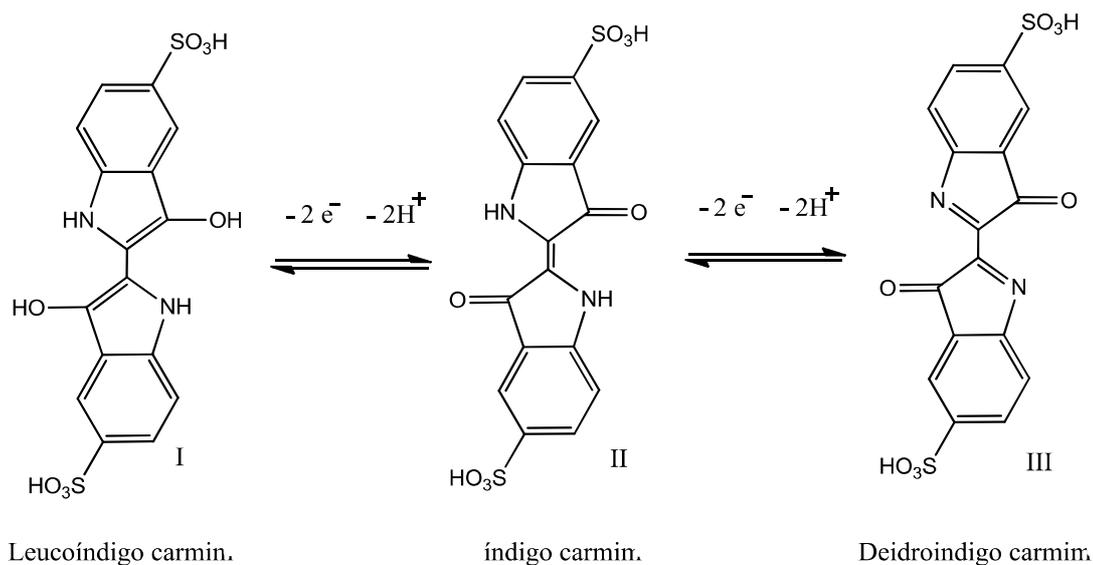
Modificada (ALMEIDA, 2012).

A presença do anel aromático ligado à cadeia cíclica de carbono e nitrogênio configura a estrutura do anel indol. Dois anéis indol estão ligados através de uma instauração entre os carbonos centrais da molécula. Estas características na estrutura conferem, a este composto, alta estabilidade química e difícil degradabilidade.

O índigo blue não é um corante solúvel em água, e diversos processos são utilizados para geração de sua forma solúvel. O leucoíndigo é uma das formas solúveis, obtido pela reação do índigo blue com agente redutor em meio básico. O agente redutor comumente utilizado é o ditionito de sódio, porém, a redução do índigo blue usando esse agente gera compostos de enxofre de elevado potencial poluidor (MEKSI, 2007; MEKSI, 2012).

Outra forma solúvel do índigo blue é o índigo carmin, com aplicação em indústrias têxteis, papelaria e análises laboratoriais como indicador de pH. A retirada de elétrons e adição de prótons de hidrogênio geram outras duas formas do índigo blue, o leucoíndigo carmin e o deidroíndigo carmin. A Figura 2 a seguir apresenta a estrutura molecular do índigo carmin, leucoíndigo carmin e deidroíndigo carmin.

Figura 2 - Estrutura molecular do índigo carmin e derivados



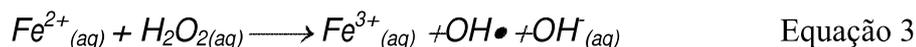
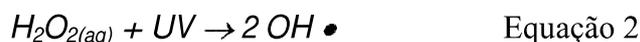
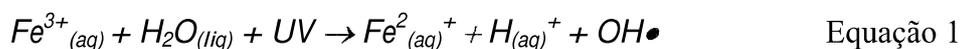
Modificado (BOLADO, 2008)

Estes corantes possuem elevada resistência de tratamentos por processos de natureza biológica, e dificilmente são separados por tratamento de natureza física (DALLAGO, 2005). Seculla et al. (2011) descrevem que cerca de 30% dos corantes aplicados em processos de tingimento permanecem não fixados e são descarregados no efluente. O Índigo Carmin também é usado na indústria de alimentos, indústrias de cosméticos, como um auxiliar de diagnóstico, como um indicador redox em química analítica e como mancha microscópica em biologia (LAKSHIMI et al., 2009; SECULLA et al., 2011). Esses corantes são altamente tóxicos e podem causar irritações na pele e nos olhos para seres humanos, além de causar danos permanentes à córnea e à conjuntiva, são cancerígenos e pode levar à toxicidade reprodutiva, de desenvolvimento, neuro e aguda. Índigo carmin causa irritação no trato gastrointestinal levando a náuseas, vômitos e diarreia e ainda irritação no trato respiratório, como tosse e falta de ar (MITTAL et al., 2006; BARKA et al., 2008; SECULLA et al., 2011).

No desenvolvimento de tratamentos de efluentes contendo corantes, diversos estudos tem abordado a aplicação da fotocatalise homogênea empregando reagente de Fenton. Também conhecido como Foto Fenton, este é um dos métodos mais eficientes para total mineralização de poluentes orgânicos. A maior vantagem da reação do Foto Fenton é a completa destruição dos contaminantes a compostos inofensivos, como H₂O e sais inorgânicos. A reação Foto Fenton causa a dissociação do oxidante e a formação dos reativos radicais hidroxila que oxidam poluentes orgânicos levando-os à mineralização (RAMOS et al., 2016; SANTOS, 2009).

Comparado a outros processos oxidativos avançados, o Foto Fenton tem destaque por ser um dos mais enérgicos na oxidação de matéria orgânica, sendo geralmente aplicado no tratamento de efluentes com alta carga orgânica (SALVADOR et al., 2012). Dentre as diversas aplicações, pode-se citar o tratamento de águas subterrâneas (VENNY et al., 2012), tratamento água contendo ácidos húmicos (WU *et al.*, 2011) e precursores de pesticidas (KARCI *et al.*, 2012), além de corantes orgânicos básicos (PAULINO et al., 2015).

As Equações 1, 2 e 3 representam a reação de Foto Fenton.



A Equação 1 descreve que a radiação UV provoca a foto redução de íons Fe³⁺ para Fe²⁺ e oxidação do ligante, formando um radical hidroxila. Na Equação 2, está descrita a decomposição do peróxido de hidrogênio por UV, o que promove a formação de dois radicais hidroxila (ALHAMEDI et al., 2009). Na Equação 3, é descrito que o Fe²⁺ gerado durante irradiação, descrita na Equação 1, reage na presença de peróxido de hidrogênio, dando sequência à reação de Foto Fenton (ROQUETO, 2012). Na reação Foto Fenton, a luz irradiante produz radicais hidroxila adicionais, gerando assim uma taxa de formação de radicais hidroxilas maior que na reação de Fenton. (FREITAS et al., 2005; PAULINO et al., 2015).

Na literatura, existem algumas controvérsias quanto à explicação do catalisador da reação de Foto Fenton. (ALHAMEDI et al., 2009; ROQUETO, 2012; FREITAS et al., 2005). A compreensão de catalisador indica um componente de reação que promove o aumento da taxa de reação por uma rota molecular diferente, mas, que ao fim da reação, não é consumido. Nesta reação, a radiação UV acelera a reação, se esta for comparada com a reação de Fenton convencional, contudo, este acelerador de reação é consumido, e por tanto, não pode ser considerado um fotocatalisador. Na reação Foto Fenton, é possível observar que um ciclo é estabelecido entre o Fe^{2+} e o Fe^{3+} , que participam em diferentes etapas de reação aumentando a taxa de reação, e, portanto, se enquadra melhor nas características de um catalisador.

3.7 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo geral

Desenvolver um reator fotocatalítico para degradação do corante têxtil leucoíndigo carmin utilizando processo Foto Fenton.

3.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um reator fotocatalítico de baixo custo
- Avaliar a eficiência da fotocatalise de Fe^{2+} e H_2O_2 na degradação do corante de estudo.
- Avaliar o comportamento cinético de degradação do corante
- Identificar os subprodutos formados durante o processo de oxidação

3.3 METODOLOGIA

Efluente de estudo

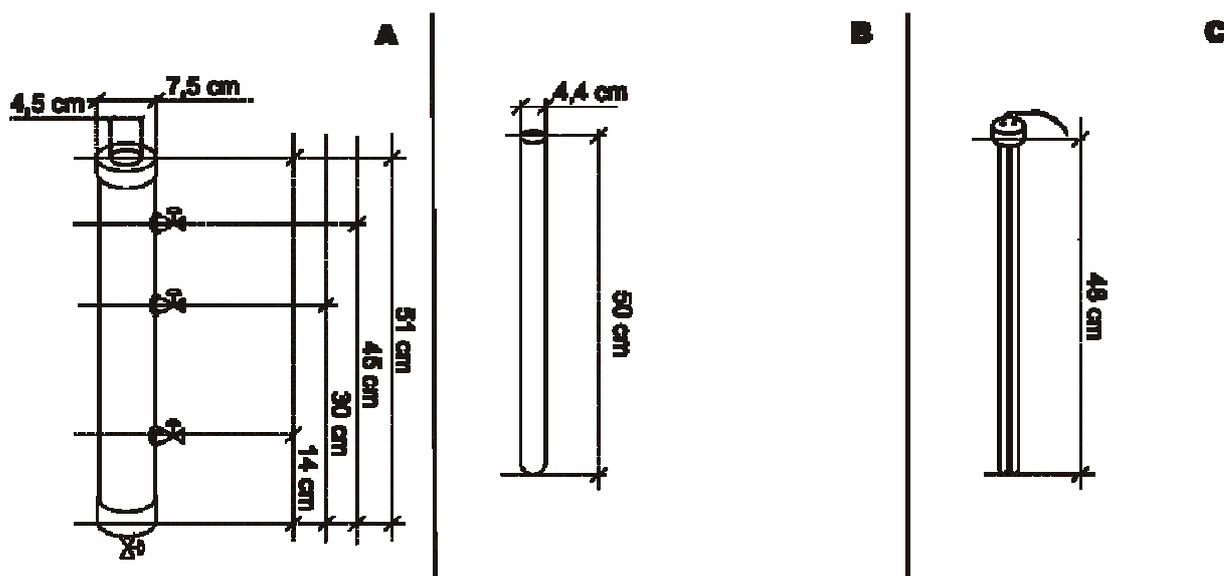
O efluente de estudo foi preparado através da adição do corante leucoíndigo carmin, em água de abastecimento público. O leucoíndigo carmin foi preparado a partir do corante índigo blue comercial. Foi conduzida reação de sulfonação da molécula do índigo blue através de aquecimento do corante na presença de H_2SO_4 concentrado. Durante o preparo, 0,5 g do corante foram misturados com 0,5 mL de H_2SO_4 e aquecidos a 300 °C durante 60 segundos. Após resfriar, a solução ácida contendo

corante era dissolvida em água. O efluente foi preparado com concentração final 25 mg/L, que, de acordo com os relatos da literatura, é uma concentração que pode ser encontrada nos efluentes de indústria têxtil (SANTOS, 2016).

Reator fotocatalítico

As dimensões do fotoreator estão apresentadas na figura 3. O reator foi composto de um tubo de PVC, um tubo de quartzo e uma lâmpada UV de 90W.

Figura 3 - Dimensões do reator fotocatalítico.



No foto reator, toda superfície radiante da lâmpada estava exposta a superfície do líquido. A lâmpada com 90 W de potência irradiava na faixa de 254 nm de comprimento de onda. O tubo de quartzo utilizado absorvia cerca de 5% da radiação emitida pela lâmpada, resultando em 85,5 W. O volume útil experimental do reator foi 1,492 L. A Figura 4 apresenta o esquema de funcionamento do reator fotocatalítico.

O volume de efluente tratado por batelada foi 10 L. Foi utilizada uma vazão de recirculação de 10 L/min, de modo que, a cada minuto, todo volume do tanque de equalização era reciclado. O reator operou em regime permanente ($dN/dT = 0$) e, para monitoramento dos parâmetros cinéticos, foi considerado que o reator é perfeitamente agitado.

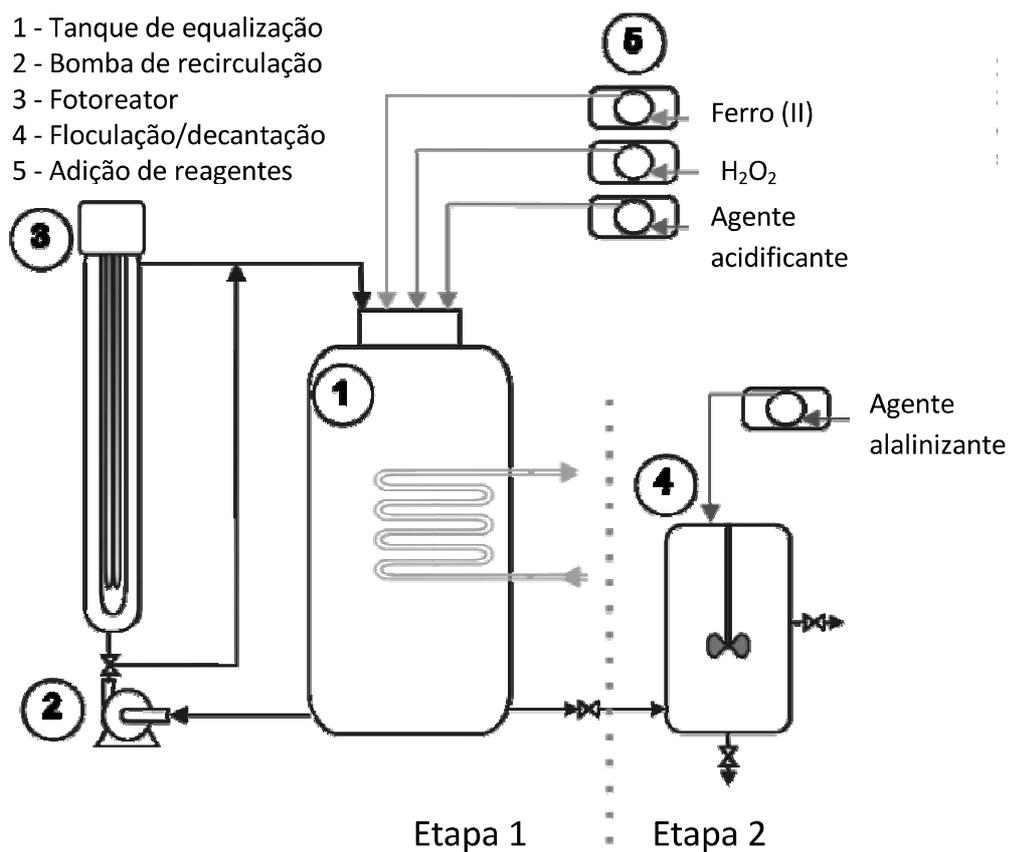


Figura 4 - Estrutura de funcionamento do reator fotocatalítico.

Durante a etapa 1, que compreendia a reação Foto Fenton, 10 L da água de estudo eram dispostos no tanque de equalização (1) e, em seguida, a bomba de recirculação (2) era acionada. Uma manobra na linha de recirculação realizava a mistura do meio reacional apenas no interior do tanque de equalização. Neste momento de mistura inicial, a adição dos precursores de reação e ajustadores de pH era feita através de um sistema de adição de reagentes (5) e, após esta mistura inicial, que durava um minuto, a linha de recirculação era ajustada para o efluente recircular entre o tanque de equalização e o reator (3), durante o tempo de oxidação.

A etapa 2 foi executada em cada tempo de coleta do monitoramento cinético. Uma amostra de 100 ml era coletada no tanque de equalização, e disposta em um béquer de 250 ml. Em seguida, o reagente alcalinizante era adicionado para ajuste do pH em 8,5. Procedia-se então, com a homogeneização lenta durante um minuto, para possibilitar coagulação e, em seguida, 5 minutos de decantação. Após, as amostras eram filtradas em filtro de papel de laboratório 0,45 μm .

No tanque de equalização foram acoplados eletrodos para monitoramento de pH, potencial redox, condutância, oxigênio dissolvido e temperatura. A tabela 1 apresenta os métodos utilizados para monitoramento destes parâmetros. Durante a cinética de degradação, a concentração de matéria orgânica foi avaliada pela análise de carbono orgânico total (COT), através de um analisador de carbono orgânico total, com sistema de detecção por química úmida e UV, modelo Multi N/C UV HS da ANALYTIK JENA.

O monitoramento de subprodutos de oxidação foi realizado por análises em espectrofotometria e espectrometria de massas. O preparo das amostras para análise no espectrômetro de massas compreendeu extração em fase sólida, concentração e redispersão em metanol, através de coluna de extração C18. As amostras pós tratamento foram concentradas 10 vezes. O espectrômetro de massas utilizado foi o LCQ Fleet da Thermo Scientific. O espectrofotômetro utilizado foi o UV-1800 da Shimadzu.

Tabela 1 - Parâmetros monitorados na operação do reator fotocatalítico

Parâmetro	Método	Equipamento (marca/modelo)
pH	Eletrométrico 4500 B	HANNA Instruments, modelo HI2300
Matéria orgânica	COT Direto	ANALYTIK JENA
Condutividade	Eletrométrico 2510 B	HANNA Instruments, modelo HI2221
Oxigênio dissolvido	Espectrofotométrico 2120 B	DATALOGGER modelo ITT 71440
Temperatura	Eletrométrico 4500 G	HANNA Instruments, modelo HI2221
Potencial Redox	Eletrométrico	Oyster™, modelo 341350A-P
Subprodutos de oxidação	CL-EM Direto	Thermo Scientific, modelo UHPLC 3000/ modelo LCQ Fleet

(APHA, 2012).

Reagentes

Índigo Blue (pureza 99%: Sigma Aldrich), sulfato ferroso heptahidratado (pureza 95%: Vetec), peróxido de hidrogênio (pureza 35%: Vetec), hidróxido de sódio

(pureza 99%: Vetec), ácido clorídrico (pureza 98%: Vetec), metanol (pureza 99,99%: Sigma Aldrich) e acetonitrila (pureza 99,99%: Sigma Aldrich).

Ensaio de degradação

Foram testadas diferentes dosagens de Fe^{2+} e H_2O_2 , para avaliar a influência destes parâmetros no comportamento cinético das reações de oxidação. As dosagens de Fe^{2+} foram 2, 4 e 8 mM. Cada dosagem de ferro foi testada com diferentes dosagens de H_2O_2 , que foram 1:3, 1:6 e 1:9, em proporções molares (Fe^{2+} : H_2O_2).

Os tempos de amostragem do monitoramento cinético foram 0, 5, 15, 30, 60 e 90 e 120 minutos. Foi realizada análise estatística para determinação da dosagem ótima de oxidação através do teste de variância. Para teste de comparação de eficiência, além do Foto Fenton, os POA Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e fotodegradação direta no UV-C foram testados. Os experimentos para comparação foram conduzidos nas mesmas condições de operação do ensaio Foto Fenton.

Durante o estudo cinético, os modelos avaliados na modelagem dos dados experimentais foram os modelos integrais pseudo de 1º ordem e 2º ordem.

Análise de subprodutos

Após as determinações no espectrômetro de massas das razões m/z referente aos subprodutos, desenvolve-se um estudo para determinação das estruturas moleculares referentes às razões m/z encontradas e para determinação das possíveis rotas de degradação. Utilizou-se a ferramenta computacional Chemdraw Ultra versão 12.0, para desenho e cálculo das razões m/z das moléculas.

3.4 RESULTADOS

Após o procedimento descrito para preparação do leucoindigo carmin, o corante solúvel foi adicionado à água para preparo do efluente de estudo. Uma amostra do efluente preparado foi diluída 200 vezes e submetida à análise no espectrômetro de massas, que indicou as razões m/z 413 e 429 (± 3) em maior abundância. Uma varredura no UV-vis indicou valores máximos de absorvância em 248, 284 e 601 nm. Foi, então, proposto um mecanismo de reação para formação da molécula, com as características indicadas, descrito na Figura 5.

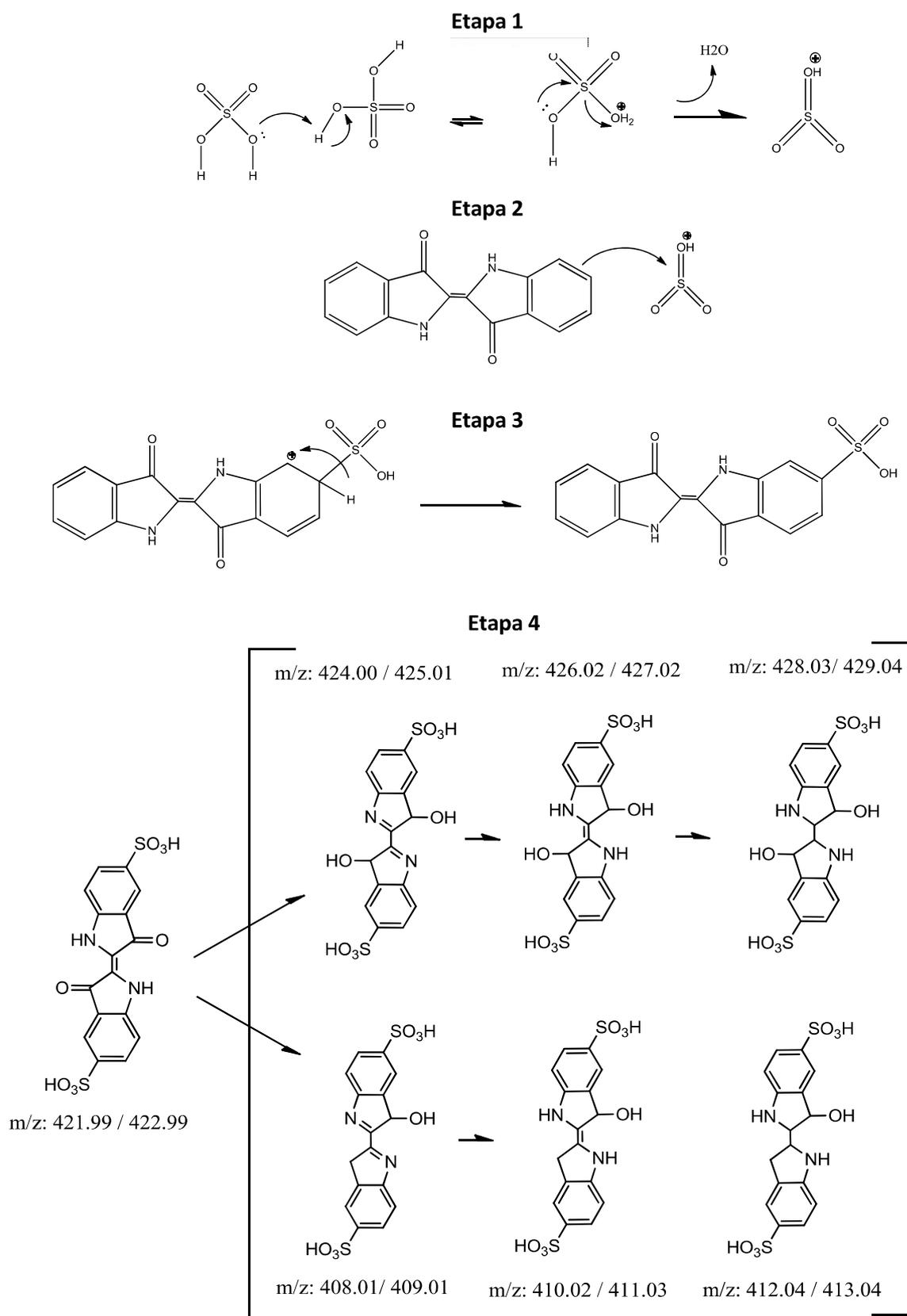


Figura 5 - Rota proposta para ionização da molécula de índigo blue, na presença de H_2SO_4 concentrado fumegante (300°C).

Em função do aquecimento, as moléculas do H_2SO_4 ganham um incremento considerável de energia cinética, aumentando as colisões moleculares. As nuvens de elétrons presentes nos oxigênios ligados a hidrogênio passam, então, a atacar os hidrogênios das moléculas vinhas (Etapa 1), formando um intermediário de reação instável, que libera água para formação do ácido sulfônico. O meio reacional passa a ser composto por água, ácido sulfônico e sulfúrico, e a molécula do índigo blue.

Na etapa seguinte, uma substituição eletrofílica ocorre quando um carbono instaurado do anel aromático promove um ataque ao enxofre (Etapa 2), gerando uma cisão momentânea da instauração, que é reestabelecida por um rearranjo do hidrogênio ligado ao carbono que recebe a sulfonação (Etapa 3). Este processo ocorre simetricamente na molécula, realizando a sulfonação dos dois anéis aromáticos.

A sulfonação aromática é a reação em que um átomo de hidrogênio em um anel aromático é substituído por um grupo funcional ácido sulfônico, em uma substituição eletrofílica aromática. Os anéis aromáticos sofrem reação de sulfonação pela reação com o ácido sulfúrico fumegante, que gera uma mistura de H_2SO_4 e SO_3 . O eletrófilo reativo é o HSO_3^+ . A sulfonação é favorecida na presença de ácidos fortes, mas a dessulfonação é favorecida em solução ácida diluída e a quente (SOLOMOS, 2000; McMURRY 2005).

Na Etapa 4, em meio fortemente ácido, e com elevada temperatura, as carbonilas com densidade de carga negativa no oxigênio, passam a atacar os prótons de hidrogênio do meio ácido, formando grupos hidroxila. Esse processo é acompanhado pela formação da dupla ligação característica do anel indol, e quebra da dupla ligação entre os carbonos centrais da molécula, gerando a molécula do leucoíndigo carmin m/z 424/425. Outra reação possível é a desidratação do leucoíndigo carmin, promovendo a retirada de um dos então formados, grupos hidroxilas, de modo a estabilizar o equilíbrio iônico do meio reacional, gerando o leucoíndigo carmine monohidroxi m/z 408/409. Bolado (2008), que relata a identificação do leucoíndigo carmin, descreve que o mesmo pode ser obtido após a oxidação eletroquímica do índigo carmin, evitando a subsequente redução, sugerido um mecanismo de reação eletroquímico-químico irreversível.

Em meio aquoso ácido o leucoíndigo carmine, que possui ressonância da dupla ligação do anel indol, pode restituir a dupla ligação entre os carbonos centrais, dando origem à forma com m/z 426/427, e ainda gerar a forma de m/z 428/429 através da adição de hidrogênios com eliminação da instauração. O mesmo processo ocorre para o leucoíndigo carmine monohidroxi, gerando moléculas de m/z 410/4011 e 412/413.

Os principais grupos cromóforos identificados foram os referentes aos picos 248, 284 e 601 nm, que estão presentes na molécula. A Figura 6 apresenta a molécula m/z 428 e fórmula $C_{16}H_{16}N_2O_8S_2$, que foi detectada em maior abundância, com a indicação do tipo de transição presente nos grupos cromóforos. A Figura 7 apresenta varreduras no UV-vis para diferentes concentrações do corante no efluente de estudo.

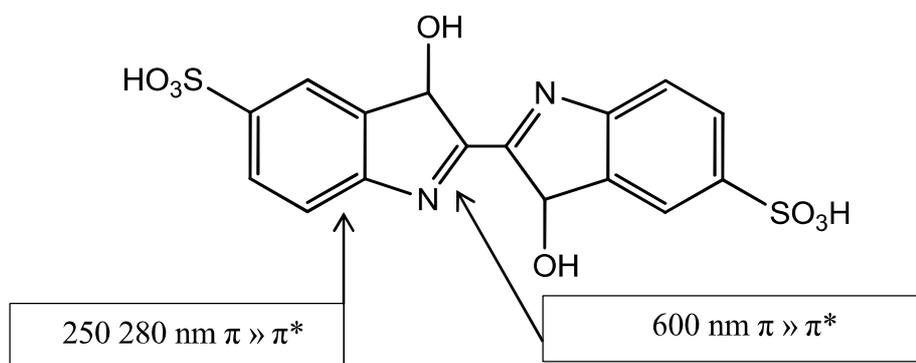


Figura 6 - Grupos cromóforos identificados nas varreduras para molécula do leucoindigo carmin.

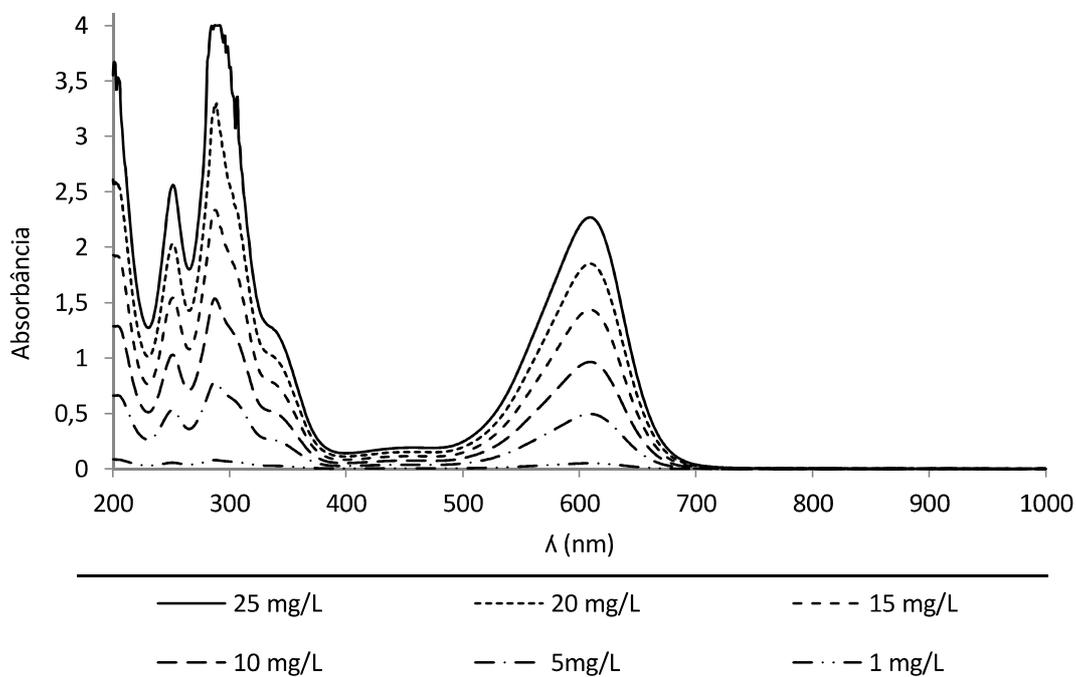


Figura 7 - Varreduras no UV-vis para diferentes concentrações do corante no efluente de estudo.

Patiño et al. (2013) obteve uma varredura com os mesmo picos de absorbância, e nas mesmas proporções de intensidade, para o corante índigo carmin em meio aquoso.

Ensaíos de degradação

Diferentes combinações de Fe^{2+} e H_2O_2 foram testadas, resultando em 9 tratamentos. A Tabela 2 apresenta os valores de Fe^{2+} e H_2O_2 correspondentes a cada tratamento.

Tabela 2 - Dosagens de Fe^{2+} e H_2O_2 para cada tratamento testado.

Tratamento	Dosagem de Fe^{2+} (mM)	Dosagem de H_2O_2 (mM)	Proporção ($\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$)
T1	2	6	1:3
T2	2	9	1:6
T3	2	12	1:9
T4	4	12	1:3
T5	4	24	1:6
T6	4	36	1:9
T7	8	24	1:3
T8	8	48	1:6
T9	8	72	1:9

Todos os tratamentos possibilitaram remoção total de cor em 5 minutos de oxidação, impossibilitando o monitoramento cinético de cor. Após análise por varredura no UV-vis, constatou-se que todos os grupos cromóforos do leucoíndigo carmin haviam desaparecido. A Figura 8 apresenta as varreduras no UV-vis do efluente do tratamento T1, após 5 minutos de reação, e do efluente bruto.

O desaparecimento da cor aos 5 minutos de oxidação foi provocado pela quebra dos grupos cromóforos presentes na molécula. O limite de detecção das varreduras no UV-vis foi 1mg/L, desta forma, concentrações do corante ainda podiam estar presentes no efluente. O monitoramento do COT indicou que, apesar do rápido desaparecimento da cor, a degradação de matéria orgânica aconteceu mais lentamente. A Figura 5 apresentam os valores de COT ao longo do tempo de cada tratamento.

Salgado (2009), utilizando 2,16 mM [Fe^{2+}] e 75,5 mM [H_2O_2], também obteve remoção total da cor na oxidação de índigo carmin (20 mg/L) em 5 minutos de reação. O mesmo empregou um reator horizontal cilíndrico em PVC (comprimento de 14,7 cm e diâmetro 2,5 cm), com volume reacional útil de 70 mL, possuindo uma lâmpada de

vapor de mercúrio (8W, λ de 200 a 280 nm), acoplada de uma extremidade a outra ao longo do reator.

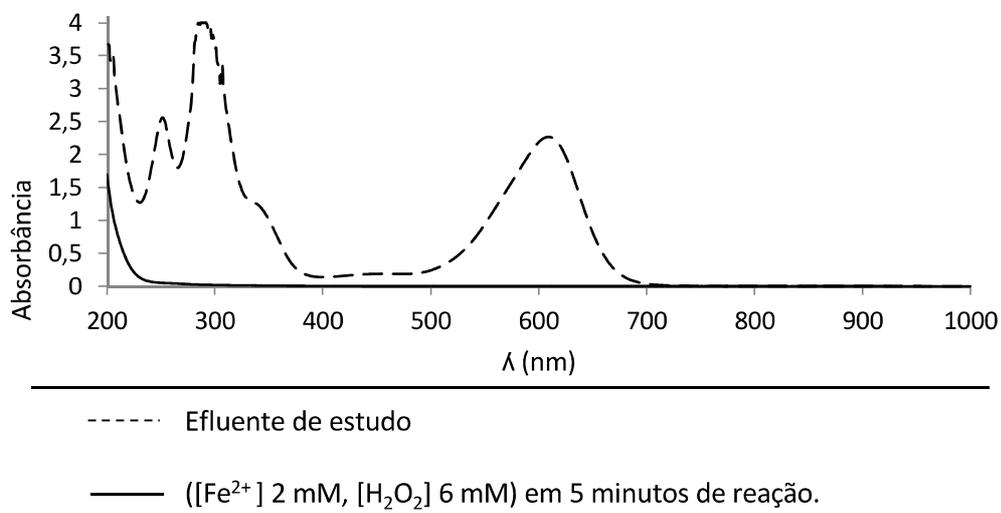


Figura 8- Varredura no espectrofotômetro para o efluente de estudo e efluente após 5 minutos de oxidação ([Fe²⁺] 2 mM, [H₂O₂] 6 mM).

A Figura 9 apresenta os valores de COT após uma hora de reação Foto Fenton para diferentes concentrações de íons Fe²⁺ e dosagens de H₂O₂.

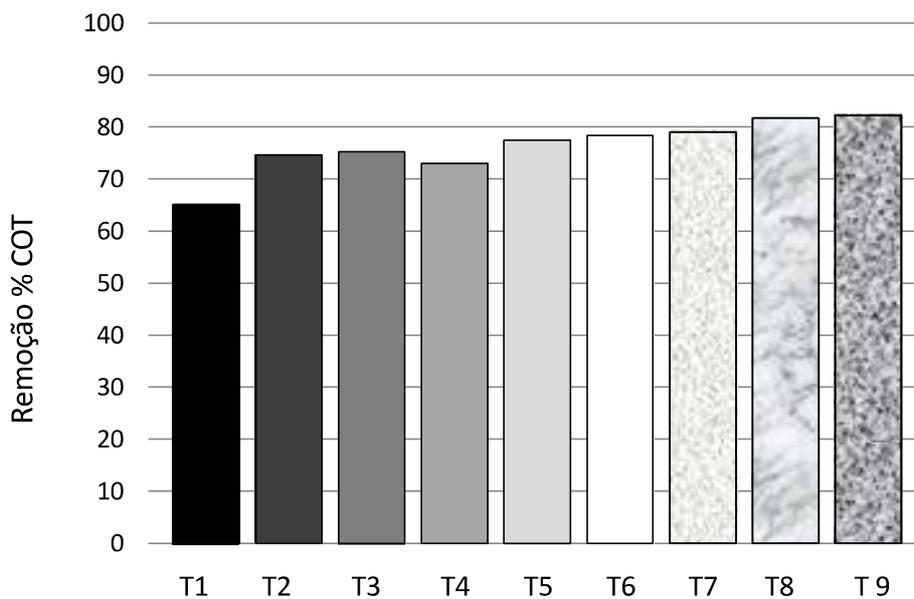


Figura 9 - Percentual de remoção de COT após uma hora de reação Foto Fenton para diferentes concentrações de íons Fe²⁺ e dosagens de H₂O₂

A Figura 10 apresenta os valores de COT ao longo do tempo de cada tratamento.

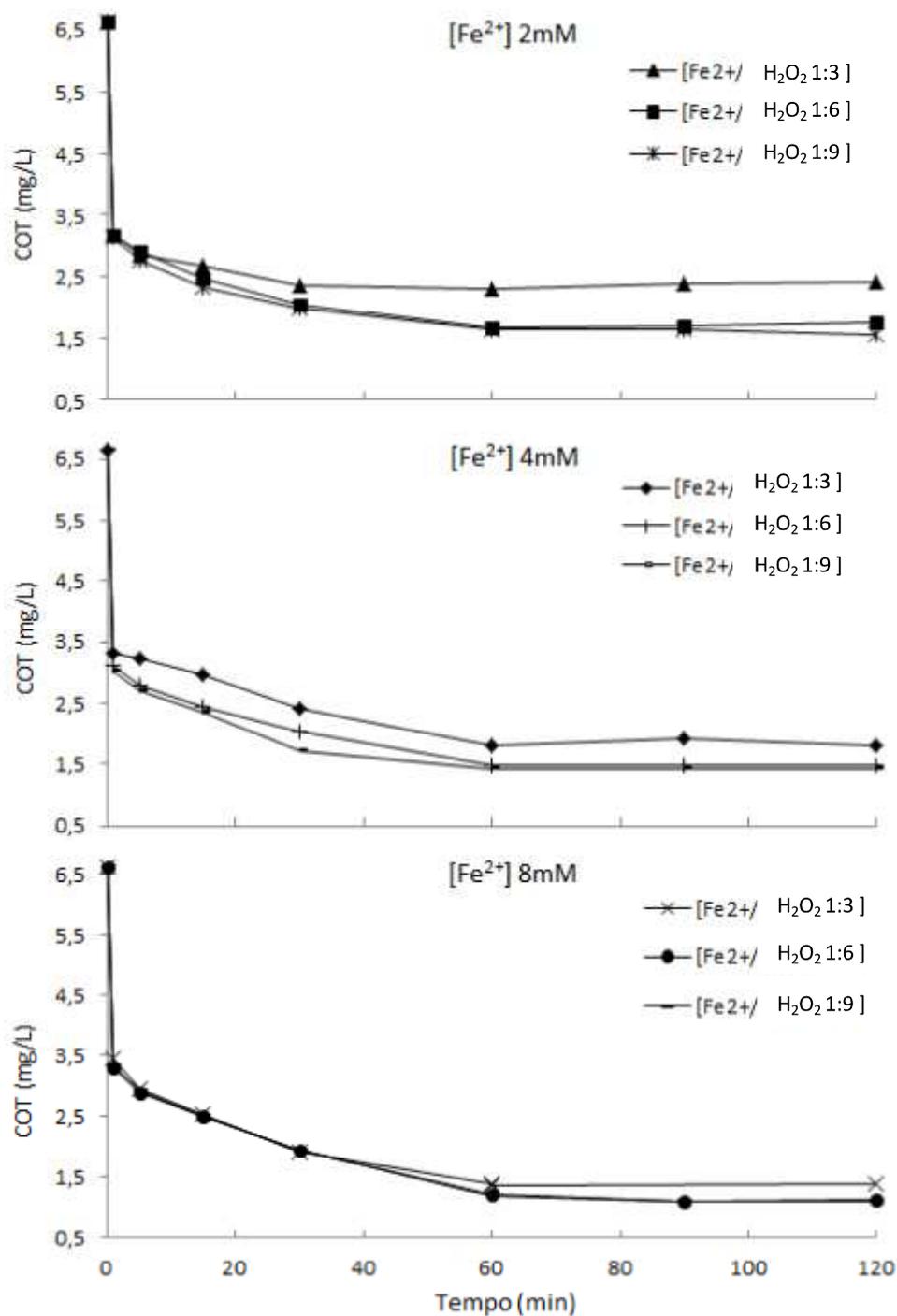


Figura 10 - Decaimento de COT ao longo do tempo para a reação de Foto Fenton em diferentes concentrações de íons Fe^{2+} e dosagens de H_2O_2 .

O aumento do percentual da oxidação de matéria orgânica foi proporcional ao aumento da dosagem de reagente Fenton. Apesar das dosagens de H_2O_2 estarem em

excesso em relação ao ferro, o aumento da proporção de peróxido influenciou na capacidade de oxidação de matéria orgânica.

A fotólise do peróxido de hidrogênio é uma etapa de reação que independe da concentração de ferro no meio reacional (ALHAMEDI et al., 2009), por isto, mesmo em excesso, a variação da concentração de H_2O_2 teve efeito na remoção de COT. Comparando o tratamento T3 (75% de remoção de COT) com o tratamento T4 (73 % de remoção de COT), T4 tem maior dosagem de Fe^{2+} que T3; T3 possui maior proporção $Fe^{2+}:H_2O_2$ que T4. Este resultado indica que o aumento da proporção de H_2O_2 pode compensar a diminuição da concentração de Fe^{2+} . Uma menor dosagem de ferro implica em uma redução significativa no consumo de alcalinizantes, no processo oxidação do ferro, na etapa de coagulação, e uma redução do volume de lodo na decantação.

O mesmo comportamento foi observado por Hammami (2012) na aplicação de Foto Fenton na degradação de índigo carmin. Outros autores que observaram o mesmo comportamento relatam que o aumento da dosagem de H_2O_2 aumenta a taxa de reação até um valor limite, a partir do qual, passa a inibir a geração de radicais hidroxila (SUNA et al., 1993; KAICHOUH et al., 2004).

Para determinação da dosagem ótima de reagente Fenton, foi realizada uma análise de variância através do método GT2 (Sneath e Sokal, 1973). A Figura 11 apresenta o diagrama GT2 obtido para os valores de COT após uma hora de degradação do corante.

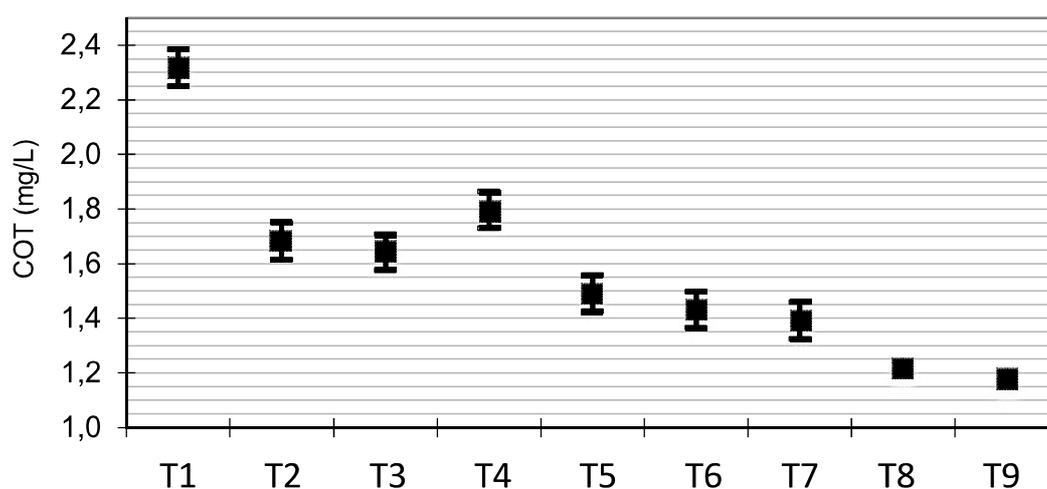


Figura 11 - Diagrama GT2 para determinação da dosagem ótima de reagente Fenton.

O aumento da dosagem de H_2O_2 só apresentou efeitos significativos, em relação à remoção de COT, entre as proporções ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) de 1:3 e 1:6. A variação do COT entre as proporções 1:6 e 1:9 não representou diferença estatística significativa na remoção do COT, confirmando que, como descrito por Kaichouh et al. (2004), o aumento da dosagem de H_2O_2 só implica em melhora no tratamento até certo limite. Em relação ao aumento da dosagem de Fe^{2+} , ocorreu variação significativa, em relação ao COT, entre as dosagens de 2, 4 e 8 mM [Fe^{2+}].

A pesar dos tratamentos T8 e T9 apresentarem as melhores remoções de COT, foi selecionado, como tratamento ótimo, T5. Uma avaliação, do ponto de vista operacional, indicou que a diferença na remoção COT entre os tratamentos T5, T8 (T8 = T9) não é significativa, de modo que, o aumento nas cargas de reagentes, que duplicam em relação ao Fe^{2+} e H_2O_2 , não compensa a diferença proporcionada na remoção de COT, que é de apenas 0,33 mg/L entre T5 e T8.

Outro aspecto importante na escolha do tratamento é o aumento na formação de lodo com o aumento da dosagem de Fe^{2+} , indicada pela análise de resíduos sedimentáveis (NBR 10561-1988), em que as dosagens de 2, 4 e 8 mM [Fe^{2+}] geram, respectivamente, 50, 100 e 200 ml/L. O aumento da geração de lodo e do consumo de alcalinizante na coagulação é outra justificativa para escolha do tratamento T5. As Figuras 12 e 13 apresenta, respectivamente, os valores de potencial redox e oxigênio monitorados no tratamento T5.

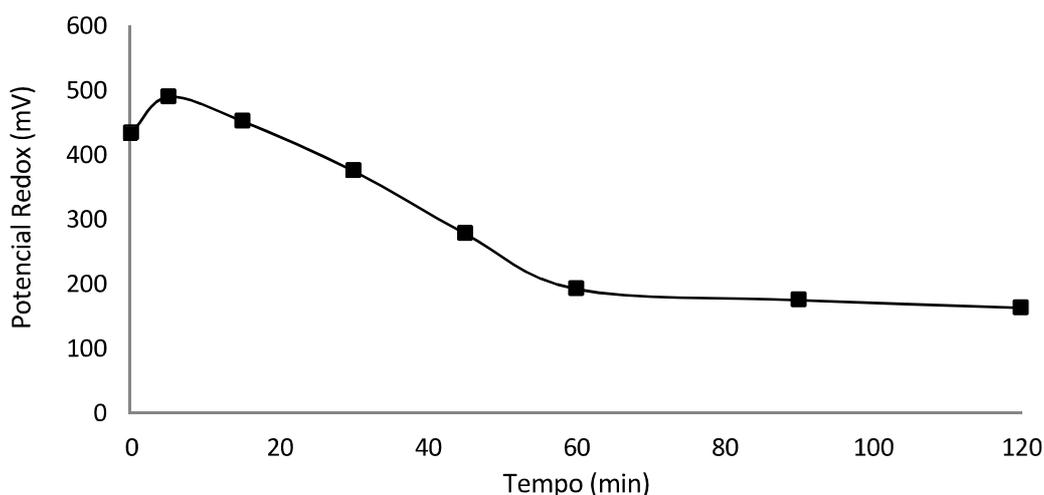


Figura 12 - Valores de potencial redox ao longo da reação de oxidação T5.

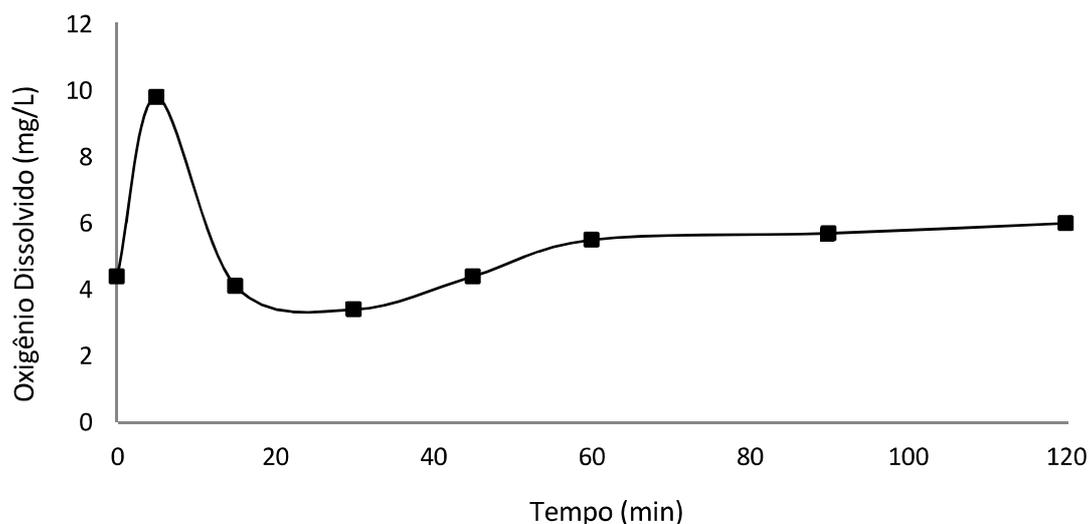


Figura 13 - Valores de oxigênio dissolvido ao longo da reação de oxidação T5.

Aos 5 minutos de reação, o potencial redox assume o valor máximo, indicando uma máxima geração de radicais hidroxilas. Após os 5 minutos iniciais, os radicais promoveram gradativamente a oxidação de matéria orgânica, iniciando o decaimento gradativo do potencial redox. Este resultado está de acordo com os decaimentos de matéria orgânica que ocorreram durante as oxidações.

O oxigênio dissolvido do meio reacional aumentou significativamente, também nos 5 minutos iniciais; este comportamento está relacionado à rota molecular da fotólise do peróxido de hidrogênio, que gera água e oxigênio. Após assumir o valor máximo no meio reacional, o valor do oxigênio cai de forma acentuada até os 30 minutos de oxidação. Este decaimento ocorre, pois, o oxigênio dissolvido reage nas reações de oxidação. O mesmo comportamento de geração e consumo de oxigênio da reação Foto Fenton é descrito por Legrini *et al.* (1993). O leve aumento do oxigênio dissolvido após 30 min é provocado pela agitação constante, promovida pelo fluxo de recirculação da bomba de homogeneização.

Estudo cinético

No estudo cinético, foram calculados os coeficientes de determinação (R) e as constantes cinéticas (k), para os modelos pseudo 1º e 2º ordem, de cada tratamento. Foi observado que a reação ocorre em duas etapas, a inicial, correspondente à etapa rápida de reação Fenton, e a segunda etapa, que é a etapa lenta correspondente à reação foto

assistida. Para o estudo cinético foi considerado a etapa lenta. As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores de k e R para os modelos de 1º e 2º ordem, respectivamente.

Tabela 3 - Valores de constante cinética e coeficiente de determinação para o modelo pseudo 1º ordem de cada tratamento.

Modelo pseudo de 1º ordem (k: min ⁻¹)								
2 mM Fe ²⁺	k	R	4 mM Fe ²⁺	k	R	8 mM Fe ²⁺	k	R
T1 H ₂ O ₂ 1:3	0,005	0,879	T4 H ₂ O ₂ 1:3	0,0107	0,997	T7 H ₂ O ₂ 1:3	0,0149	0,98
T2 H ₂ O ₂ 1:6	0,0106	0,975	T5 H ₂ O ₂ 1:6	0,0121	0,993	T8 H ₂ O ₂ 1:6	0,0166	0,998
T3 H ₂ O ₂ 1:9	0,0104	0,963	T6 H ₂ O ₂ 1:9	0,0127	0,965	T9 H ₂ O ₂ 1:9	0,017	0,998

Tabela 4 - Valores de constante cinética e coeficiente de determinação para o modelo pseudo 2º ordem de cada tratamento (k está expresso em mg de carbono orgânico total).

Modelo pseudo de 2º ordem (k: L mg ⁻¹ min ⁻¹)								
2 mM Fe ²⁺	k	R	4 mM Fe ²⁺	k	R ²	8 mM Fe ²⁺	k	R
T1 H ₂ O ₂ 1:3	0,0019	0,879	T4 H ₂ O ₂ 1:3	0,0045	0,995	T7 H ₂ O ₂ 1:3	0,0072	0,998
T2 H ₂ O ₂ 1:6	0,0047	0,991	T5 H ₂ O ₂ 1:6	0,0058	0,999	T8 H ₂ O ₂ 1:6	0,0088	0,993
T3 H ₂ O ₂ 1:9	0,0048	0,983	T6 H ₂ O ₂ 1:9	0,0058	0,999	T9 H ₂ O ₂ 1:9	0,0091	0,993

Os coeficientes de determinação indicaram que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de 2º ordem, por isto, este modelo foi utilizado na avaliação do comportamento cinético. Hammami (2012) descreveu que a aplicação de Foto Fenton da degradação do corante índigo carmin se adequou ao modelo de 1 ordem. Contudo, outros autores descrevem que a degradação de corantes básicos como o índigo blue e o orange-G obedecem o modelo pseudo 2º ordem (SUNA et al., 2009).

Como apresentado na Figura 14, para dosagem 2 mM [Fe²⁺], o aumento da proporção (Fe²⁺: H₂O₂) de 1:3 para 1:6, aumentou a velocidade de reação em 2,47 vezes, enquanto o aumento de 1:6 para 1:9 não modificou significativamente a velocidade de reação. Em relação à dosagem 4 mM [Fe²⁺], o aumento da proporção de 1:3 para 1:6 aumentou a velocidade de reação em 1,3 vezes; já o aumento de 1:6 para 1:9 não modificou a velocidade de reação. Na dosagem 8 mM [Fe²⁺], a variação de 1:3 para 1:6 aumentou a velocidade de reação 1,2 vezes, enquanto a variação de 1:6 para 1:9 não modificou significativamente a velocidade de reação.

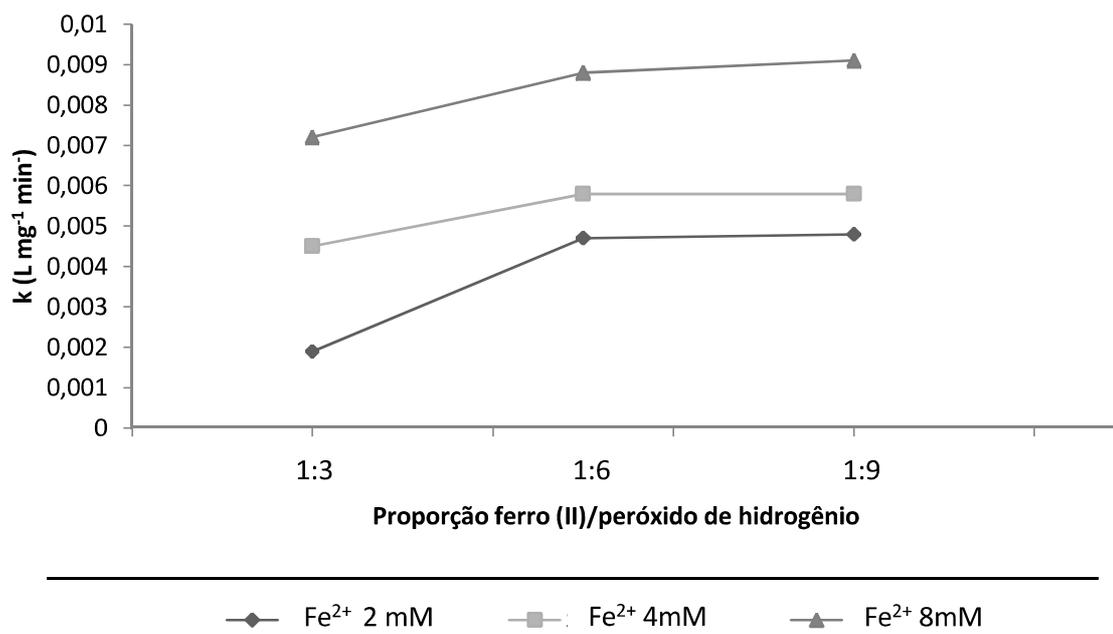


Figura 14 – Influência da variação da dosagem de H₂O₂ na constante cinética.

A interpretação deste comportamento é que, apesar da proporção 1:3 representar um excesso de 3 vezes mais H₂O₂ que Fe²⁺, um incremento na concentração de peróxido modificou a velocidade de reação, confirmando que a rota molecular de fotólise do H₂O₂ ocorre independente da rota molecular que envolve Fe²⁺. A variação entre as proporções 1:6 e 1:9 não modificou a velocidade de reação, indicando que acima da proporção 1:6 a concentração de H₂O₂ esteve em excesso.

Em relação a influencia da dosagem de Fe²⁺, como é possível observar na Figura 15, na proporção (Fe²⁺: H₂O₂) 1:3, a variação da dosagem de 2 para 4 (mM Fe²⁺) aumentou em 2,36 vezes a velocidade de reação, enquanto a variação de 4 para 8 (mM Fe²⁺) aumentou em 1,6 a velocidade de reação. Na proporção (Fe²⁺: H₂O₂) 1:6, a variação de 2 para 4 (mM Fe²⁺) aumentou em 1,2 a velocidade, enquanto o incremento de 1:6 para 1:9 aumentou em 1,5 a velocidade de reação. Na proporção molar 1:9, a variação de 2 para 4 (mM Fe²⁺) promoveu um aumento de velocidade de 1,2; já o incremento de 4 para 6 (mM Fe²⁺) conferiu a velocidade um aumento de 1,56 vezes.

Verificou-se que, diferentemente das dosagens de H₂O₂, nenhuma das dosagens de Fe²⁺ gerou excesso em reação, de modo que, todas as variações na concentração de Fe²⁺ influenciaram na velocidade de reação. Contudo, o aumento da concentração de H₂O₂ no meio reacional diminuiu a influencia de Fe²⁺ na velocidade de reação, de modo que, sob a proporção 1:3, ao dobrar a concentração de Fe²⁺, a velocidade de reação

aumentou, em média, 1,9 vezes; sob as proporções 1:6 e 1:9, ao dobrar a concentração de ferro a velocidade aumentou, em média, 1,4 vezes.

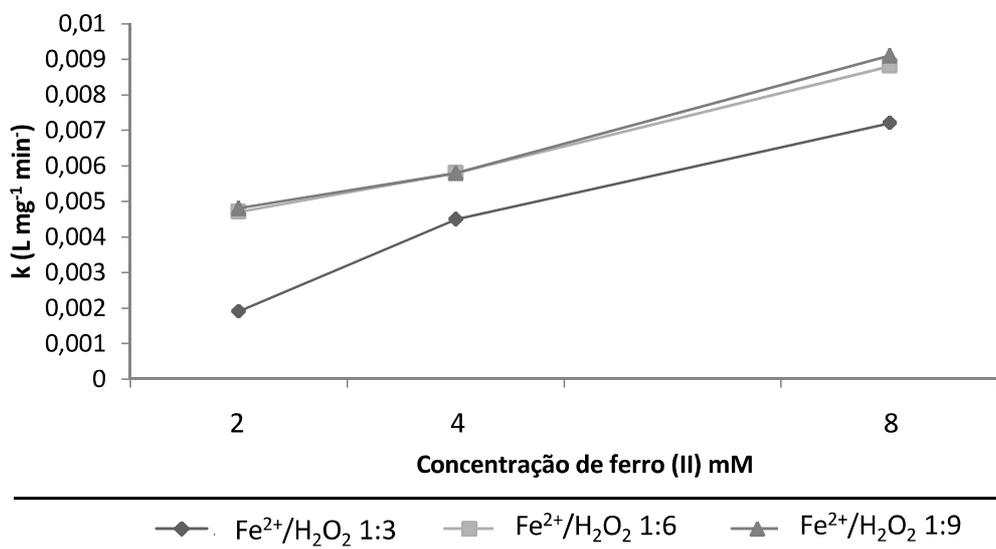


Figura 15 – Influência da variação da concentração de Fe²⁺ na constante cinética.

Estes efeitos estão em conformidade com os observados por Suna et al. (2009), que testou as dosagens 0,5, 1,5, 2,5, 3,5 mM [Fe²⁺], observando aumento gradativo da degradação do corante orange-g com o aumento da dosagem. O aumento nas dosagens de H₂O₂ de 1 mM para 5 mM aumentaram consideravelmente a taxa de reação, contudo, valores de H₂O₂ acima de 5 mM não representaram aumento significativo na oxidação do corante.

Esta diminuição da influencia de Fe²⁺ provocada pelo aumento da concentração de H₂O₂ é explicada por uma das rotas moleculares de geração de radicais hidroxilas. Quando a concentração de H₂O₂ aumenta em relação ao Fe²⁺, a fotólise de H₂O₂, que independe da concentração de Fe²⁺, modifica com maior intensidade a velocidade de reação global, como descrito por Legrini *et al.* (1993). Desta forma, a variação da concentração de Fe²⁺ terá uma contribuição menor na velocidade de reação global.

Para avaliar a eficiência do tratamento Foto Fenton em relação ao Fenton, fotólise de H₂O₂ e fotodegradação no UV, foram realizados ensaios com os processos citados. Para possibilitar uma comparação entre tratamentos, o tratamento Fenton foi conduzido nas condições do tratamento T5, na ausência de radiação UV. O H₂O₂/UV-C foi realizado com a dosagem de H₂O₂ correspondente ao tratamento T5 e mesma dose de radiação.

A literatura descreve que o processo $H_2O_2/UV-C$ ocorre com maior taxa de conversão em pH básico (ALVAREZ et al., 2016), desta forma, ensaios foram conduzidos em pH 8. O experimento de fotodegradação no UV-C relatado foi executado em pH 2. A Figura 17 apresenta os valores de COT dos tratamentos Foto Fenton, Fenton, $H_2O_2/UV-C$ e fotodegradação direta no UV-C para o corante de estudo.

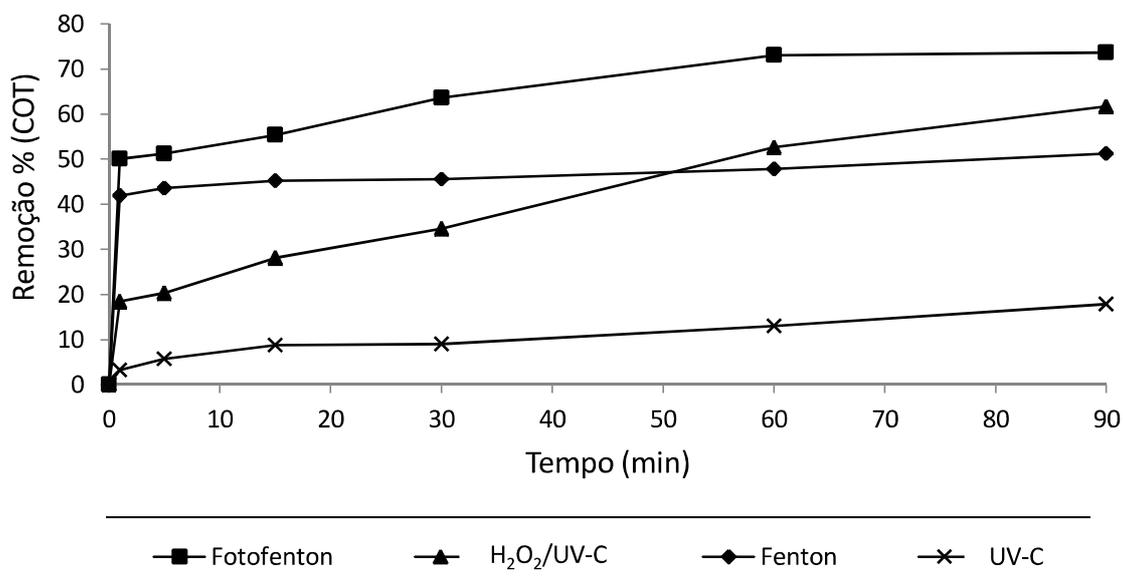


Figura 17 - Remoção % de COT monitorados para os tratamentos Foto Fenton, Fenton, $H_2O_2/UV-C$ e fotodegradação no UV-C para o efluente de estudo.

O Foto Fenton apresentou maior capacidade de degradação de matéria orgânica que os demais tratamentos. A diferença entre os tratamentos Foto Fenton e Fenton evidencia a contribuição significativa da radiação UV entre estes tratamentos, comprovando que as rotas de reação dependentes da radiação são significativas na velocidade global.

A comparação entre a fotólise de H_2O_2 e o Foto Fenton explicita a contribuição do Fe^{2+} na taxa de reação, confirmando os mecanismos citados na literatura, em que duas rotas moleculares dependem da presença do ferro (ALHAMEDI et al., 2009; ROQUETO, 2012; PAULINO et al., 2015). Uma observação importante é que a reação Fenton não promove maior parte da remoção de matéria orgânica em um minuto de reação, mostrando-se a opção mais adequada para projeto de reatores contínuos de tamanho reduzido. Após 50 minutos de reação a fotólise de H_2O_2 apresentou melhores

valores de remoção de matéria orgânica que o tratamento Fenton, e aos 90 minutos mostrou-se o 2º melhor tratamento.

Vale ressaltar que, em relação ao Foto Fenton, a fotólise de H_2O_2 pode ser mais vantajosa, a depender das condições do efluente a ser tratado. A fotodegradação no UV apresentou a menor capacidade de remoção de matéria orgânica, reduzindo o valor de COT lentamente ao longo de todo tempo de reação. Para o modelo pseudo segunda ordem, as constantes de reação foram, Foto Fenton 0,0058, Fenton 0,0005; fotólise de H_2O_2 0,0024 e fotodegradação no UV 0,0003 ($L\ mg^{-1}\ min^{-1}$).

Estas diferenças entre os tratamentos Fenton, $H_2O_2/UV-C$ e a fotodegradação no UV também foram identificadas por Salgado et al. (2009) na Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo.

Estudo das rotas de degradação

O estudo das rotas moleculares para subprodutos de oxidação foram iniciadas partir da molécula com m/z 429, que apresentou maior abundancia relativa no efluente de estudo. A Figura 18 apresenta o espectrograma do efluente de estudo.

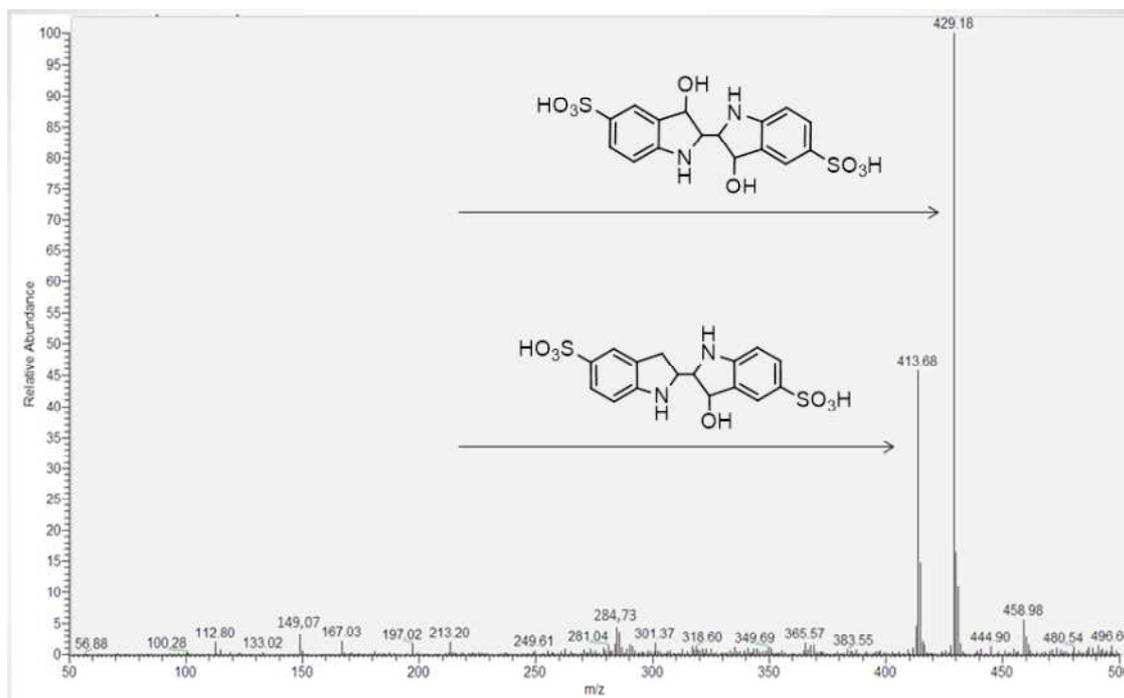


Figura 18 – Espectrograma do efluente de estudo diluído 200 vezes.

O espectrograma do efluente do tratamento T5, após 1 hora de oxidação, é apresentado na Figura 19, no qual foram identificados como subprodutos as razões m/z 148, 166, 349, 413, 429, 459 e 490.

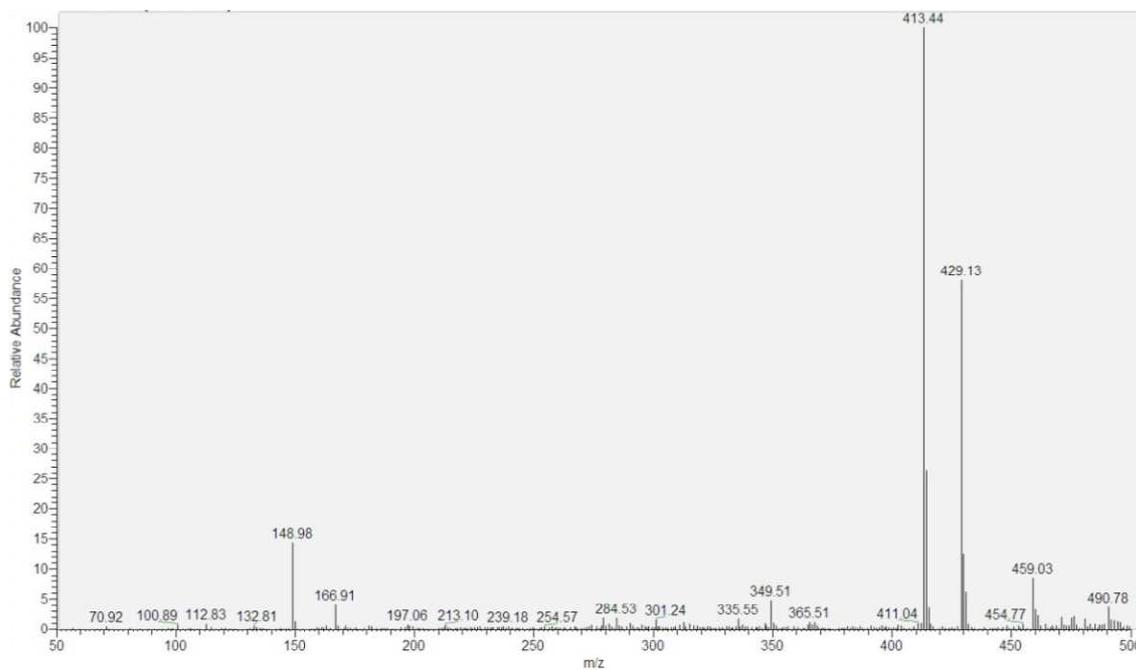


Figura 19 – Espectrograma do efluente do tratamento T5 após 60 minutos de oxidação (concentrado 10 vezes).

Foram propostas rotas de degradação para os subprodutos referentes as m/z 148, 166 e 349. As razões 413, 429 são referentes às moléculas encontradas no efluente bruto que não sofreram oxidação. O desenvolvimento das rotas de degradação do leucoíndigo carmim para geração das m/z 459 e 490 não gerou resultados consistentes, o que levou a conclusão que para formação destes subprodutos ocorreram reações com outras formas de matéria orgânica presente no efluente de estudo. A figura 20 apresenta de forma simplificada as rotas propostas para geração das moléculas com m/z 149 e 166.

O radical $\text{OH}\bullet$ remove elétrons no carbono indicado, na região central da molécula (etapa 1). A ligação central da molécula está mais sujeita a ataques de retirada de elétrons, pois, os nitrogênios ligados aos carbonos centrais arrastam a densidade de cargas do orbital molecular, diminuindo a estabilidade da ligação destes carbonos. São então gerados dois intermediários de reação idênticos, de m/z 134, que possuem um carbono nucleófilo. A dessulfonação ocorre, pois esta reação é favorecida em solução ácida diluída (SOLOMOS, 2000; McMURRY 2005).

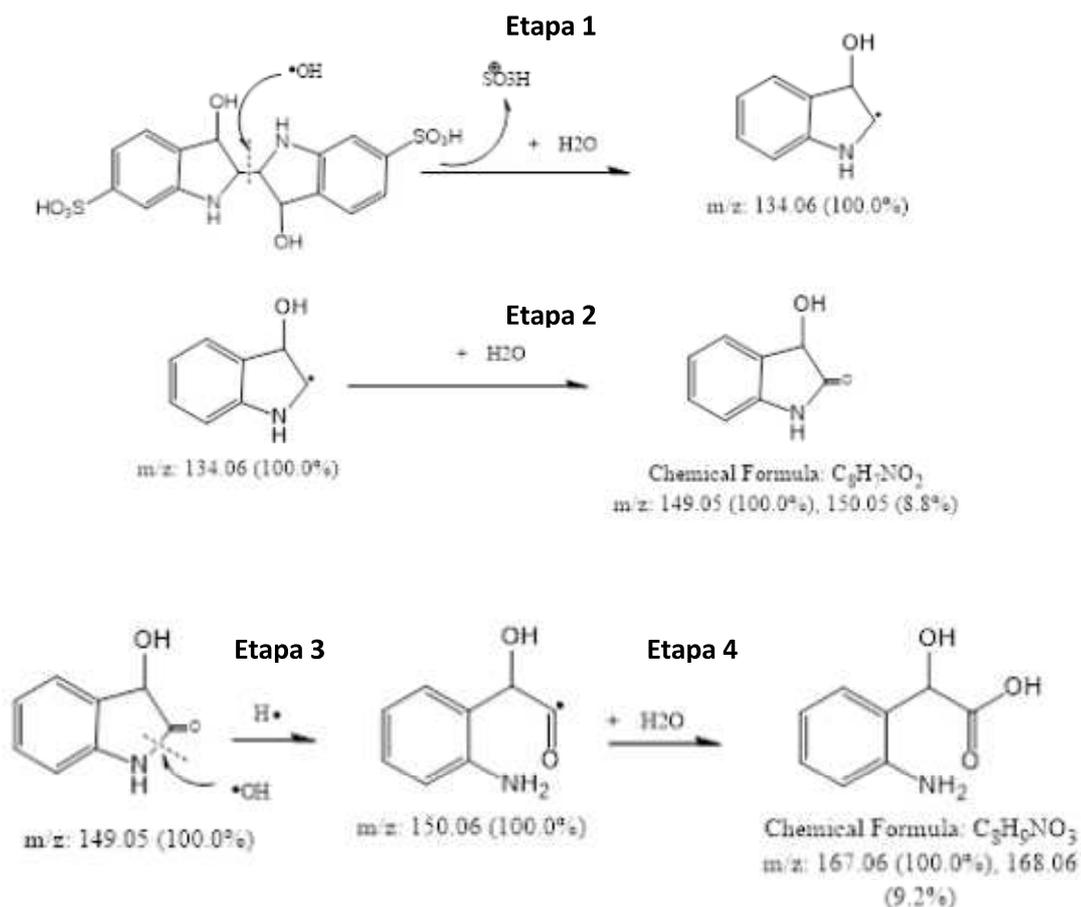


Figura 20 - Rota molecular proposta para geração das moléculas de m/z 148 e 166.

O carbono nucleófilo do intermediário m/z 134 ataca os oxigênios da água formando uma carbonila, gerando a m/z 149,05, de fórmula $C_8H_7NO_2$ (Etapa 2) identificada pela Open Chemistry Data Base com Dioxindole. Este composto também foi identificado por Jingfei (2014), na degradação no índigo carmin.

O composto m/z 149,05 sofre retirada de elétron pelo radical hidroxila entre o grupo carbonila e amino, gerando um intermediário reativo, com carbono nucleófilo, m/z 150 (Etapa 3), que na presença de água forma a m/z 167 (Etapa 4), com fórmula $C_8H_9NO_3$. Este composto foi identificado por Patiño (2013), durante a oxidação química do índigo carmin, sem a etapa de dessulfonação. A Figura 21 apresenta a rota proposta para geração da m/z 348.

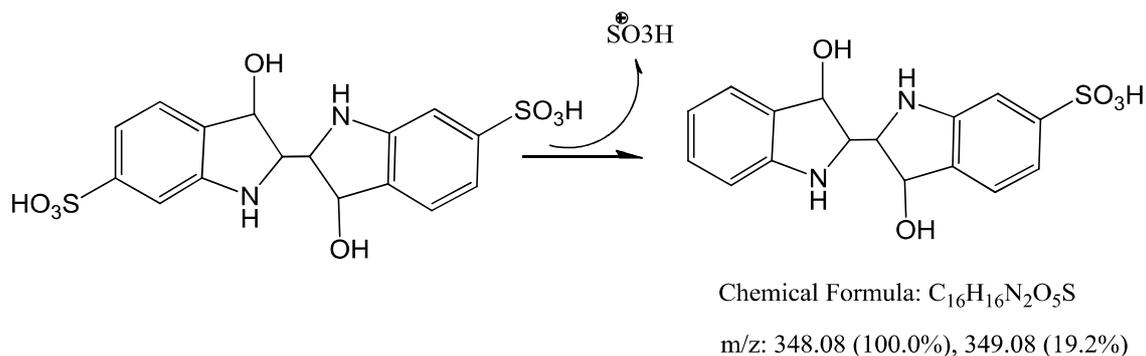


Figura 21 - Rota proposta para geração da m/z 348.

A m/z 348 é obtida pela dessulfonação parcial do areno, como descrita por Solomos (2000) e McMurry (2005), que vai ocorrendo com a diminuição da concentração do corante no meio reacional. A fórmula da molécula obtida é $C_{16}H_{16}N_2O_5S$.

Toxicologia dos subprodutos

Para identificação dos efeitos toxicológicos dos subprodutos foi utilizado o catálogo de toxicologia da Open Chemistry Database, acessado através da PubChem. O sistema é mantido pelo National Center for Biotechnology Information (NCBI), um componente da National Library of Medicine, que faz parte dos U.S. National Institutes of Health (NIH).

A $C_8H_7NO_2$, referente à m/z 149,06, Dioxindole, é um inibidor do neurotransmissor acetilcolina. Quando as colinesterases são inibidas, a ação da acetilcolina liberada endogenamente nas sinapses colinérgicas é potencializada, tendo efeitos diretos sobre o coração e o sistema nervoso central.

Já $C_8H_9NO_3$, corresponde à m/z 167, é o sal do ácido (+)-o-Amino-L mandélico. Derivados do ácido mandélico são formados como resultado do metabolismo da adrenalina e da noradrenalina pela monoamina oxidase e catecol-o-metiltransferase. Também está presente em certos produtos para o cuidado da pele é uma molécula intermediária na produção de outros compostos bioquímicos, podendo ter efeito sobre a síntese de enzimas em organismos.

O principal subproduto gerado $C_{16}H_{16}N_2O_5S$, referente à m/z 348, leucoindigo carmin monosulfonado. Na forma de índigo carmin, este composto apresenta pouco

potencial para danificar o material genético in vitro. Testes de cromoendoscopia in vitro, com adição de 50 mL do composto 0,1% (massa/volume) a uma monocamada de células de adenocarcinoma, cultivadas durante 2 min na presença e ausência de luz branca fria, não resulta em qualquer alteração importante na extensão do dano do DNA em comparação com os controlos. Contudo, mesmo que considerado biologicamente inativo, quando administrado na presença de anestesia peridural lombar, utilizando anestésicos locais, provoca hipotensão sem simpatectomia peridural significativa.

Apesar de todos os subprodutos apresentarem efeitos tóxicos sobre organismos vivos, a concentração de tais subprodutos no efluente pós-tratamento foram da ordem de 12,5 ug/L.

Foi observado que os processos de fotodegradação direta com UV-C, H₂O₂/UV-C e Fenton geram mais subprodutos de oxidação que o Foto Fenton. Para a fotodegradação direta com UV-C foram identificadas, após 60 minutos de oxidação, as m/z 54, 78, 86, 100, 112, 114, 132, 148, 172, 186, 197, 212, 236, 264, 284, 286, 312, 338, 346, 370, 372, 400, 413, 429, 444, 459, 480 e 494. Já para o processo H₂O₂/UV-C foram detectados as m/z 68, 84, 100, 118, 132, 148, 173, 185, 209, 222, 253, 269, 285, 301, 331, 349, 367, 389, 408, 413, 428, 436, 458, 478 e 492. Enquanto que para o processo Fenton identificou-se as m/z 112, 149, 167, 197, 264, 413, 429, 459 e 490.

Observou-se que, apesar do processo H₂O₂/UV-C ter maior capacidade de oxidação da matéria orgânica que o Fenton, o processo Fenton gerou menor número de substâncias como subprodutos de oxidação. Este comportamento pode ser explicado pelo fato dos processos Foto Fenton e Fenton serem mais enérgicos na mineralização de matéria orgânica, promovendo a mineralização de intermediários de oxidação, gerando menor número de subprodutos.

2.4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para degradação do corante através do reator fotocatalítico foram satisfatórios, indicando um TDH de 19,2 minutos para 77% remoção do COT e 100% de remoção da cor. A análise estatística dos tratamentos indicou que a condição ótima de oxidação foi na presença de 4 mM $[\text{Fe}^{2+}]$ e 24 mM $[\text{H}_2\text{O}_2]$. O estudo cinético apontou que o decaimento de COT obedeceu ao modelo cinético pseudo 2º ordem. A análise da influencia do Fe^{2+} e H_2O_2 na remoção de COT indicou ambos os reagentes influenciaram no comportamento cinético e, que as dosagens de Fe^{2+} aplicadas não representaram excesso de ferro na reação. Contudo, proporções $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ acima de 1:6 produziram excesso de H_2O_2 no meio reacional.

A comparação entre os processos oxidativos Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e fotodegradação direta com UV-C indicou, como esperado, que o Foto Fenton apresentou melhor desempenho. Os resultados obtidos através da análise de subprodutos de oxidação do leucoíndigo carmim indicaram que o tratamento possibilitou a formação de compostos mais simples, com moléculas menores. Tais subprodutos de oxidação apresentem considerável toxicidade, sendo necessários testes de toxicidades para uma melhor classificação das propriedades do efluente tratado. Verificou-se que os processos Foto Fenton e Fenton formaram menor número de subprodutos de oxidação, quando comparados à $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e fotodegradação direta com UV-C.

2.6 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, W. M., Síntese e avaliação da atividade fotocatalítica do $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ na degradação de corante, Tese de Mestrado, PPGCTA, Universidade Estadual da Paraíba, 2012.

ALHAMEDI, F. H., RAUF, M. A., AND ASHRAF, S. S., Degradation studies of Rhodamine B in the presence of $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, **Desalination**, v. 239, 159-166, 2009.

BARKA, N., ASSABBANE A., NOUNAH, A., AÏT ICHOU, Y., Photocatalytic degradation of indigo carmin in aqueous solution by TiO_2 -coated non-woven fibres, **Journal Hazardous Mater**, v. 152, 1054–1059, 2008.

BOLADO, F. P., SANTOS, D. H., A, MART. A., Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes, **Electrochimica Acta**, v. 53, 3635–3642, 2007.

DALLAGO, R. M., SMANIOTTO, A., Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso, **Química Nova**, v. 28, 433-437, 2005.

FREITAS, K. B.; SILVA, L. V.; OLIVEIRA, S. B., tratamento de efluente têxtil através do reagente de Fenton, *Anais XVI Congresso Brasileiro De Química, Abq*, Salvador, Ba, 2006.

HAMMAMI, S., OTURAN. A. M., OTURAN, M., Comparative mineralization of textile dye indigo by photo-Fenton process and anodic oxidation using boron-doped diamond anode, **Desalination and Water Treatment**, v. 45, 297–304, 2012.

JINGFEI, L., MENGJING, L., SYNTHESIS W., Characterization and photocatalytic activity of new photocatalyst ZnBiSbO_4 under Visible Light Irradiation, **International Journal Molecular Science**, v. 15, 9459-9480, 2014.

KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; BEKBOLET, M. Transformation of 2,4-dichlorophenol by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 230, 65– 73, 2012.

KAICHOUH, N. OTURAN, M.A. OTURAN, K. EL KACEMI AND A. EL HOURCH, Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactions, **Environmental Chemistry**, v. 2. 31–33, 2004.

LAKSHMI, U. R., SRIVASTAVA, V. C., MALL, I. D., Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmin dye, **Journal Environmental Manage**, v. 90, 710–720, 2009.

McMURRY, J., **Química Orgânica**, v. 1, 6ª edição, Editora Thomson, 2005.

MEKSI, N.; KECHIDA, M.; MHENNI, F. Cotton dyeing by indigo with borohydride process: Effect of some experimental conditions on indigo reduction and dyeing quality. **Chemical Engineering Journal**, v. 131, 187-193, 2007.

MEKSI, N.; BEN TICHA, M.; KECHIDA, M.; MHENNI, F. Using of ecofriendly α -hidroxy-carbonyls as reducing agents to replace sodium dithionite in indigo dyeing processes, **Journal of Cleaner Production**, v. 24, 149-159, 2012.

MITTAL, J. MITTAL, L. KURUP, Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmin from wastewater through adsorption, **Journal Hazardous Mater**, v. 137, 591–602, 2006.

PATIÑO, M. C., TIRADO, B. C., MARIANNY, J. P., Biocomposite of nanostructured MnO₂ and Figue fibers for efficient dye degradation, **Green Chemistry**, v. 10, 1-11, 2013.

PAULINO, R. S. T., RINALDO, A. S., BRUNO, SBC., Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via Fenton, **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 20, 347-352, 2015.

PUBCHEM, National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine, Rockville Pike, BethesdaMD – USA, < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>.> acesso em maio/2017.

RAMOS, R. O. SILVA, J. N., ALBUQUERQUE, C. M. V., LOPES, W. S., Estudo de fatores que modificam a constante da cinética de reação no processo foto-Fenton, **Anais CONAPESC**, v. 1, 2016, ISSN 2526-186.

ROQUETO M. N., estudo da degradação do fungicida tiofanato metílico em meio aquoso por processos oxidativos avançados H₂O₂/UV, Fenton e Fenton/UV, PPGTA- Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto – SP, 2012.

SALGADO, S. B., MARIA, N. C., GLÓRIA M. M., Decolorization of synthetic and laundry wastewater containing indigo and azo dyes by the Fenton, photolytic and UV/H₂O₂ processes, **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, 1-8, 2009.

SANTOS, F. P. A., Estudo da degradação fotoquímica do pesticida clorimurómetil a partir de processos Fenton, foto-Fenton e TiO₂, *Anais CNPq – PIBIC 2008/09*, Departamento de Química, UFMS- Cidade Universitária – MS, 2009.

SALVADOR, T., MARCOLINO, L. H., ZAMORA, P. P., Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton, **Química Nova**, v. 35, 932-938, 2012

SECULA S. M., CREȚESCU, I., Petrescu, S., An experimental study of indigo carmin removal from aqueous solution by electrocoagulation, **Desalination**, v. 277, 277-235, 2011.

SNEATH P.H.A. E SOKAL R.R, **Numerical taxonomy. The principles of numerical classification**. E. F. Freeman, Sam Francisco, 1973.

SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B., **Química Orgânica**, v. 1, 7ª edição, Editora LTC, 2000.

SUNA, S. P., LI, C. J., SUNB, J., SHI, S. H., Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study, **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, 1052–1057, 2009.

VENNY. G, S., NG, H.K. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, 295–317, 2012.

WU, Y.; ZHOU, S.; YE, X.; ZHAO, R.; CHEN, D. Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 379, 151–156, 2011.

Anexos Cap. 1

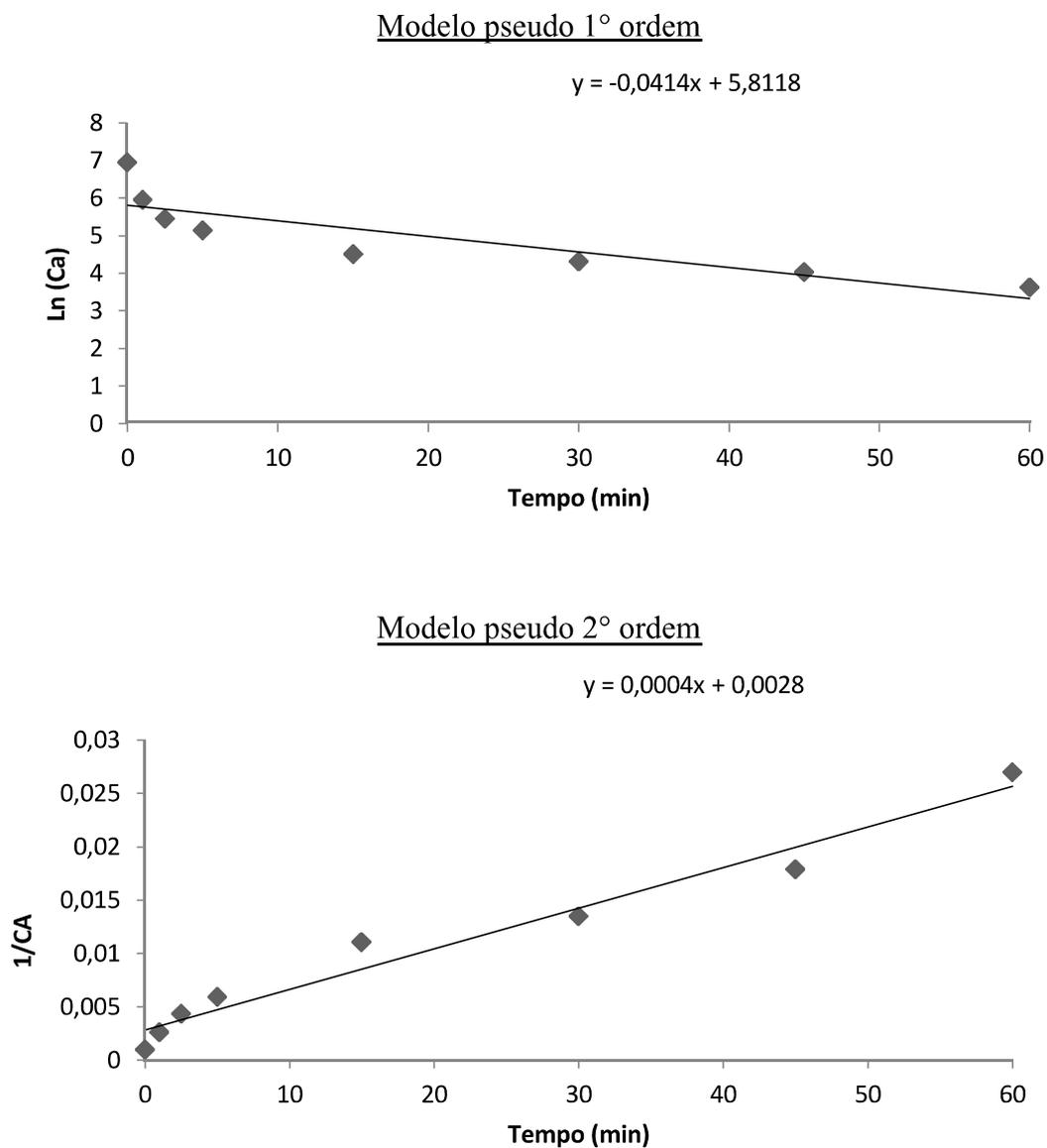


Figura 1 – Modelagem dos dados cinéticos de degradação de profenofós para os modelos pseudo 1° e 2° ordem (H_2O_2 0,25 mM, pH 2)

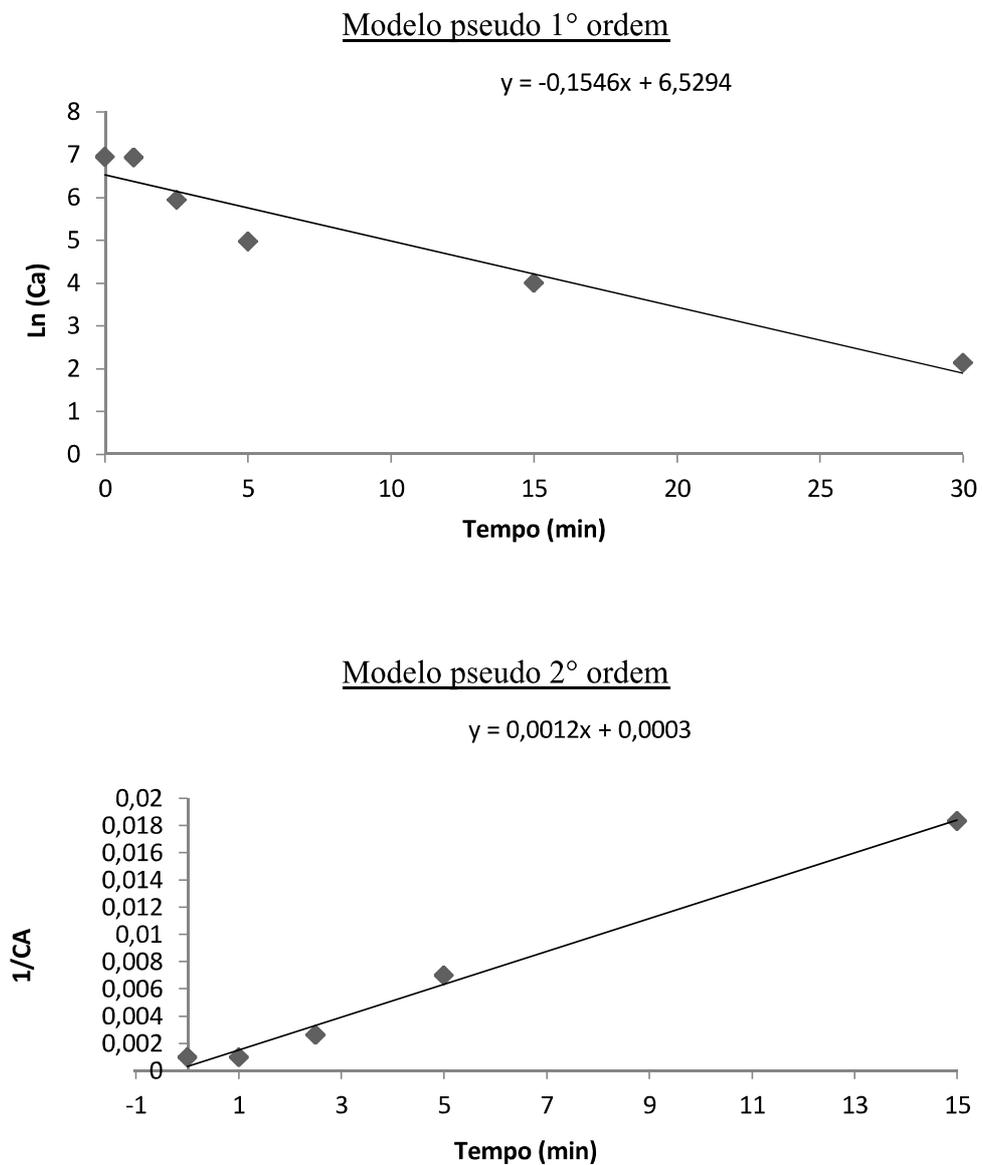


Figura 2 – Modelagem dos dados cinéticos de degradação de profenofós para os modelos pseudo 1° e 2° ordem (H_2O_2 0,25 mM, pH 8).

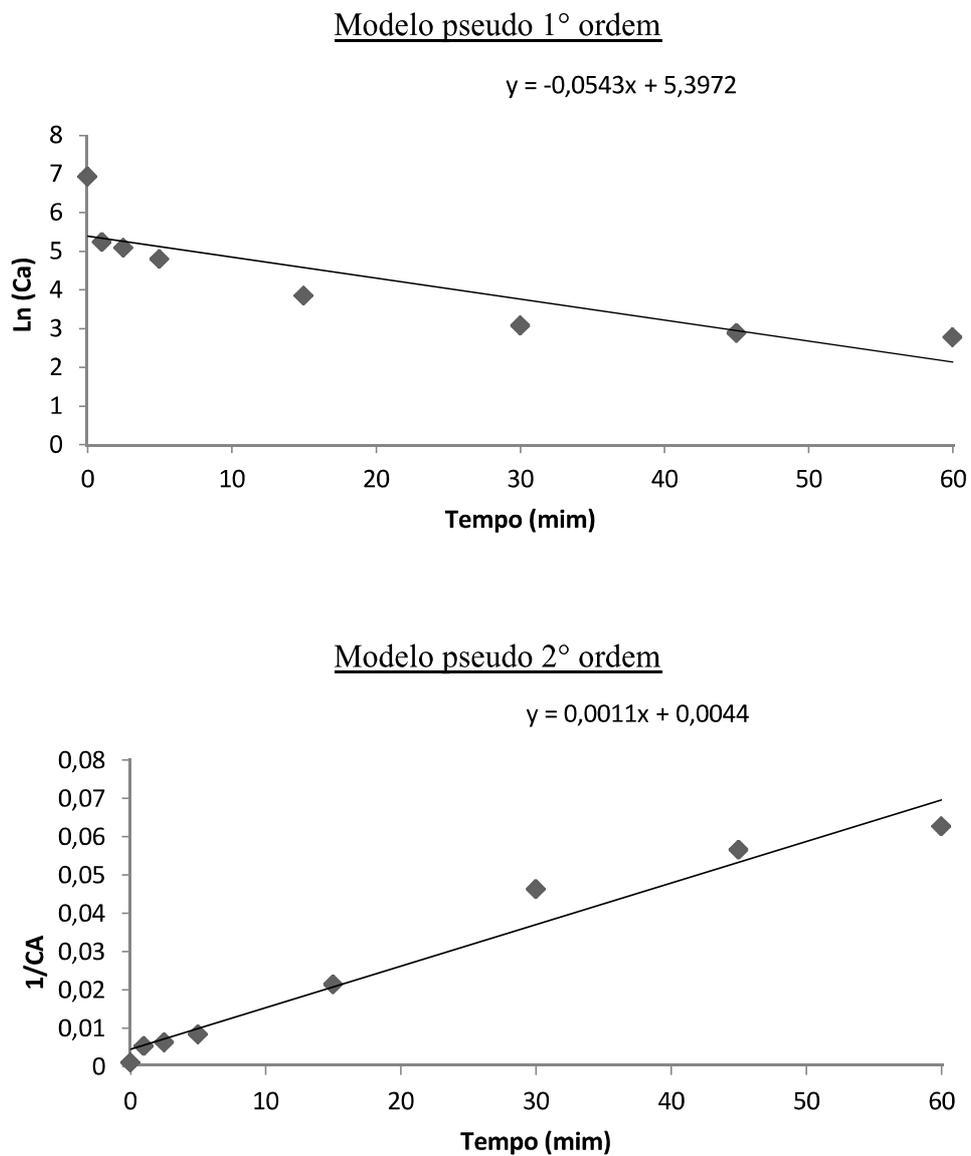


Figura 3 – Modelagem dos dados cinéticos de degradação de profenofós para os modelos pseudo 1° e 2° ordem (H_2O_2 0,50 mM, pH 2).

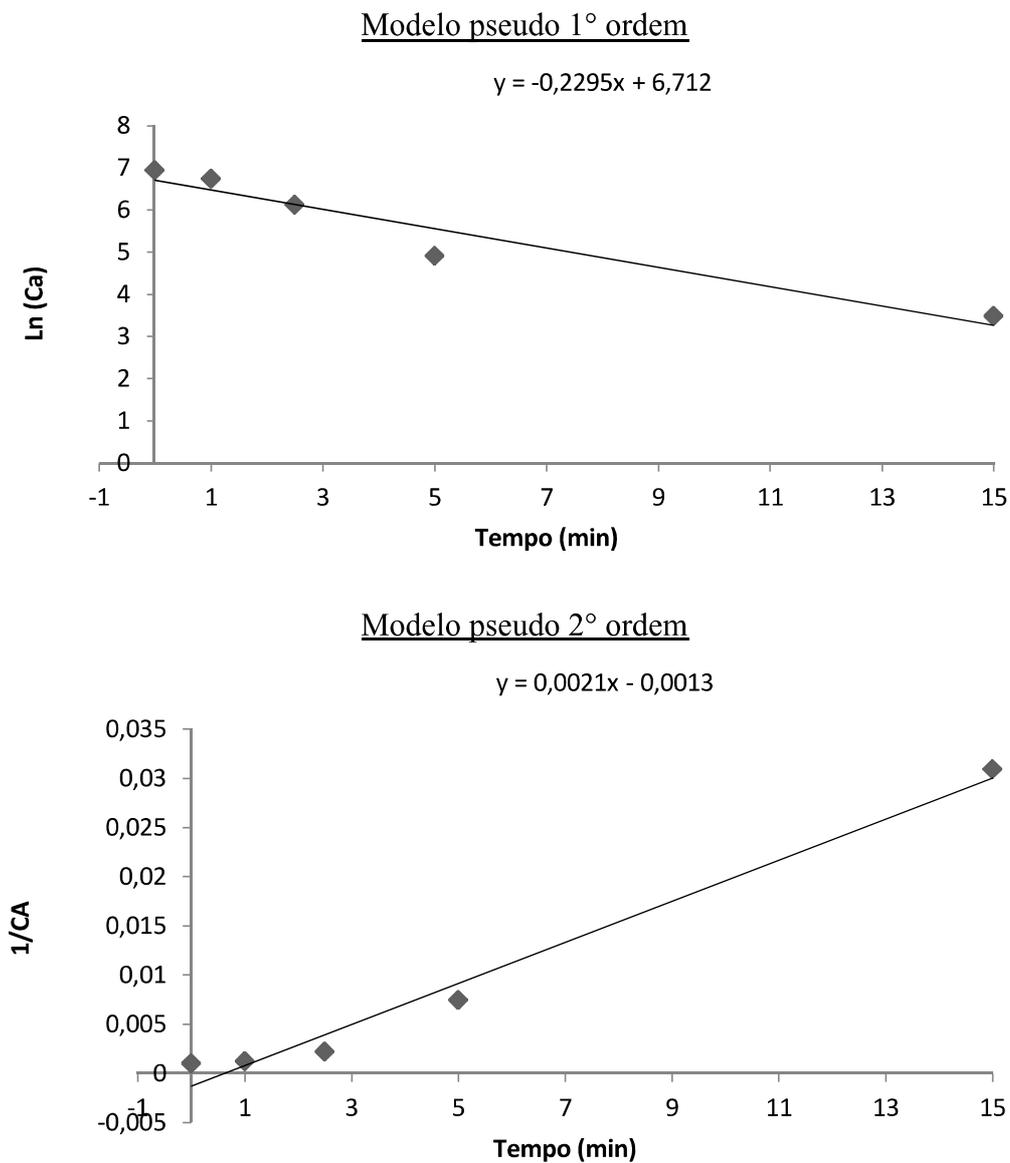


Figura 4 – Modelagem dos dados cinéticos de degradação de profenofós para os modelos pseudo 1° e 2° ordem (H_2O_2 0,50 mM, pH 8).

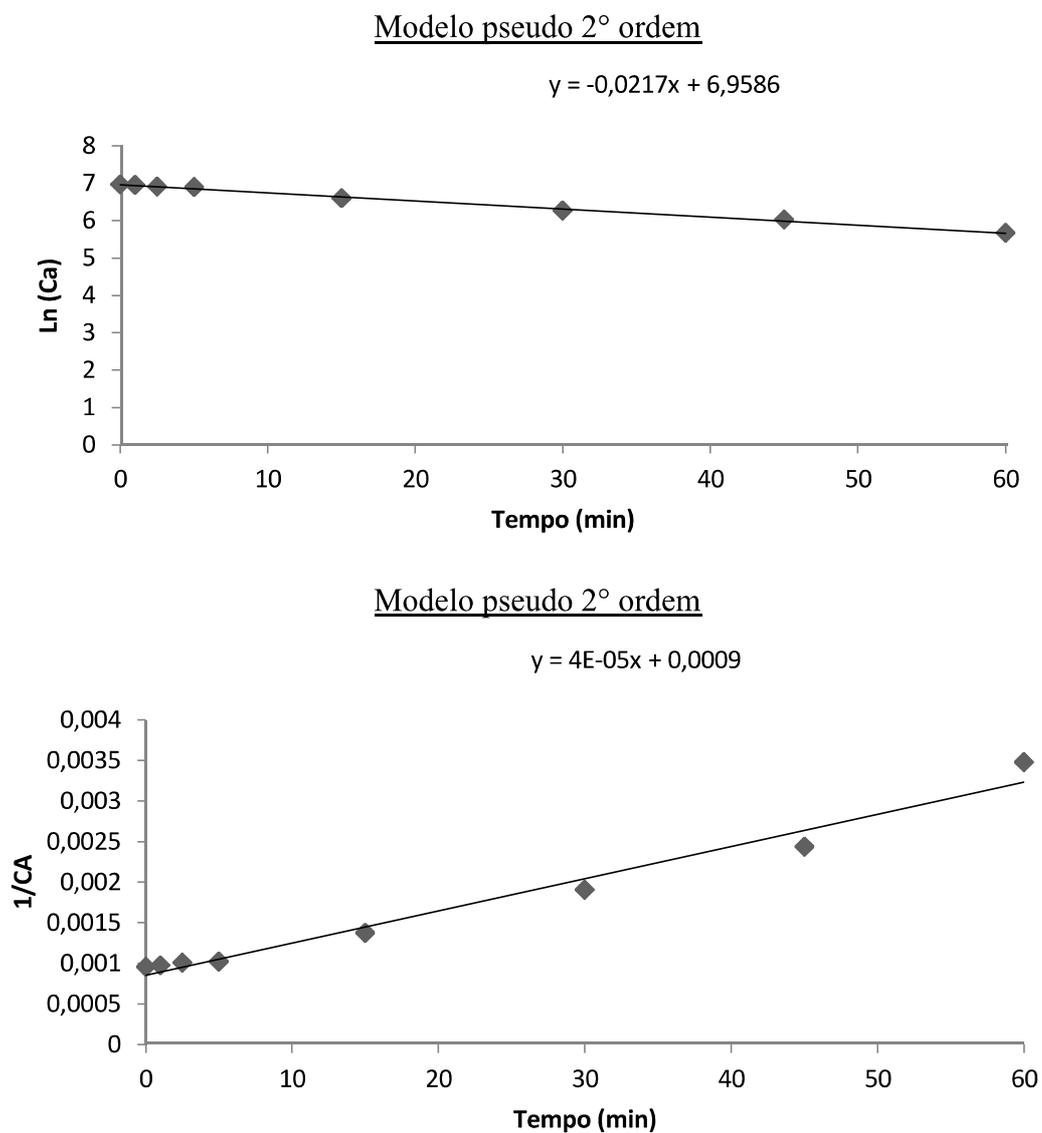


Figura 5 – Modelagem dos dados cinéticos de degradação de profenofós para os modelos pseudo 1° e 2° ordem (UV pH 2).

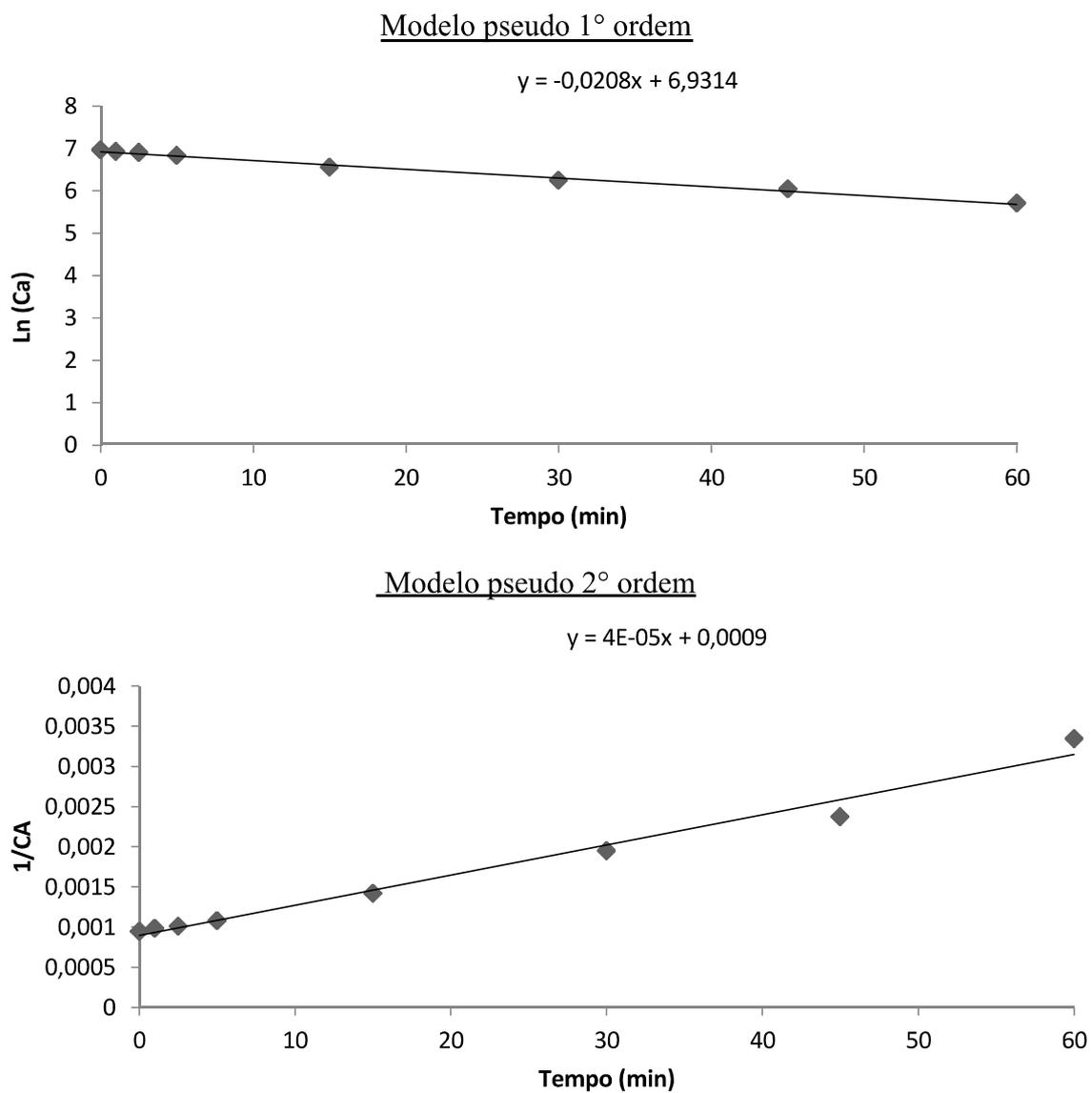


Figura 6 – Modelagem dos dados cinéticos de degradação de profenofós para os modelos pseudo 1º e 2º ordem (UV pH 8).

Anexos Cap. 2

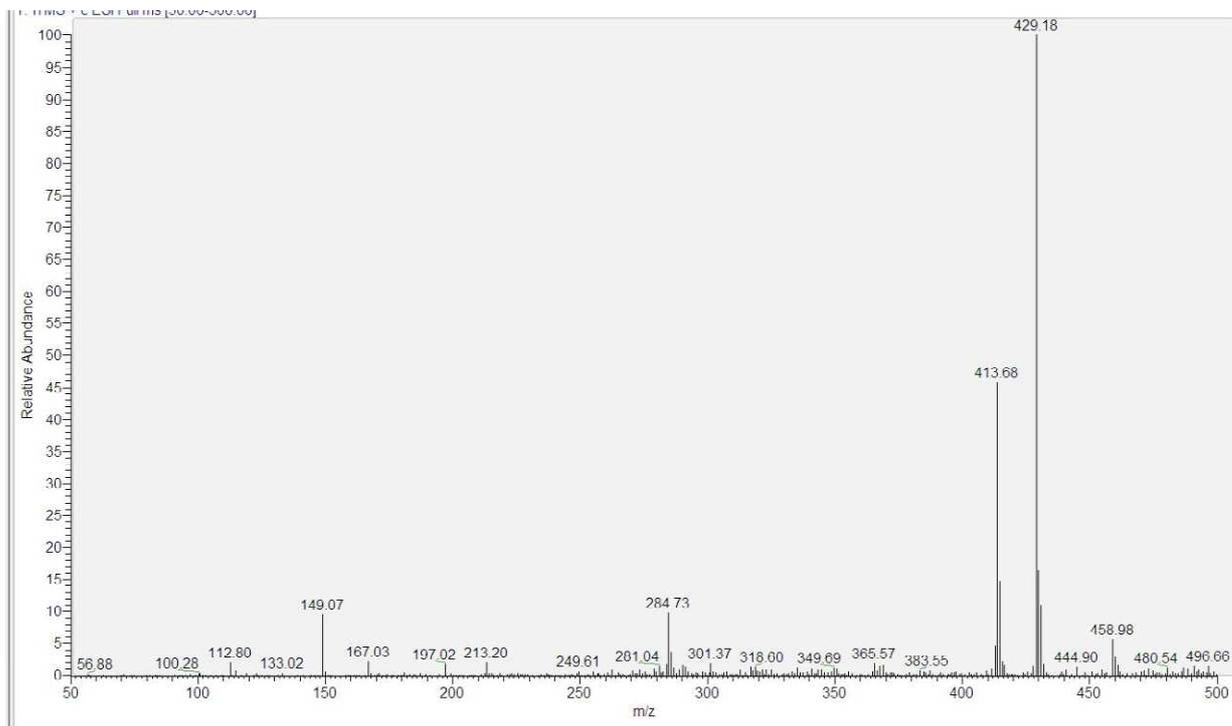


Figura 1 - Espectrograma do efluente tratado pelo processo Fenton.

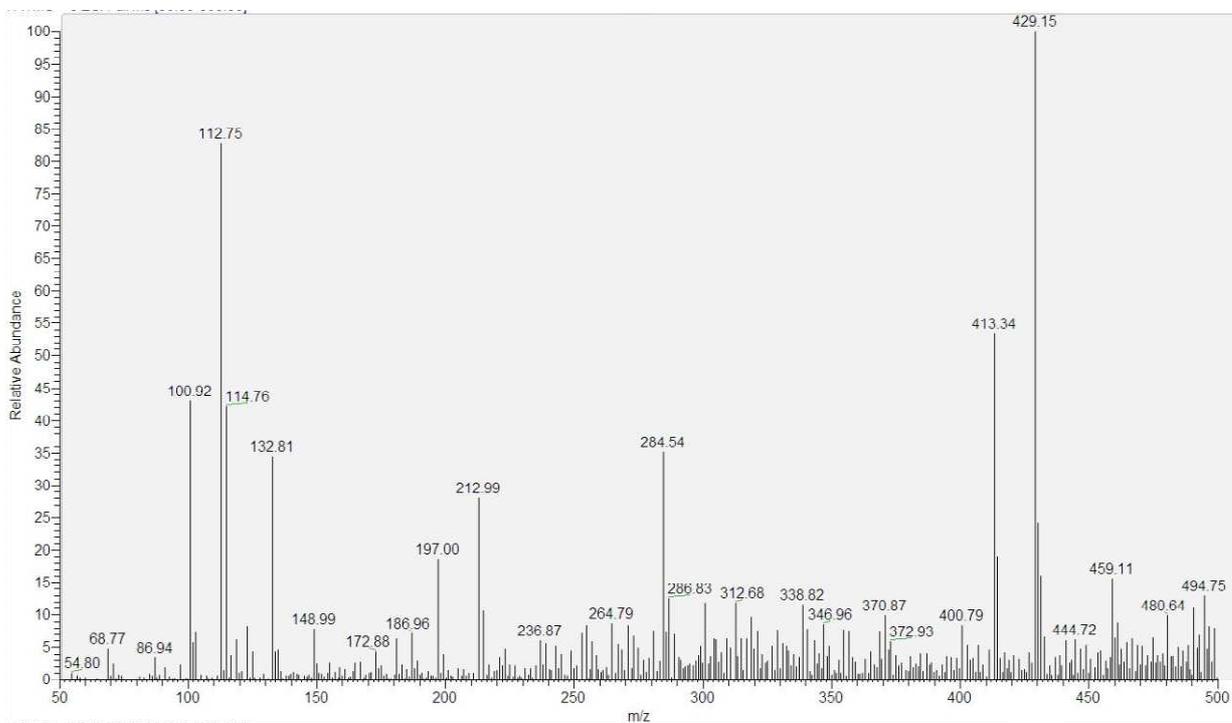


Figura 2 - Espectrograma do efluente tratado pelo processo H₂O₂/UV.

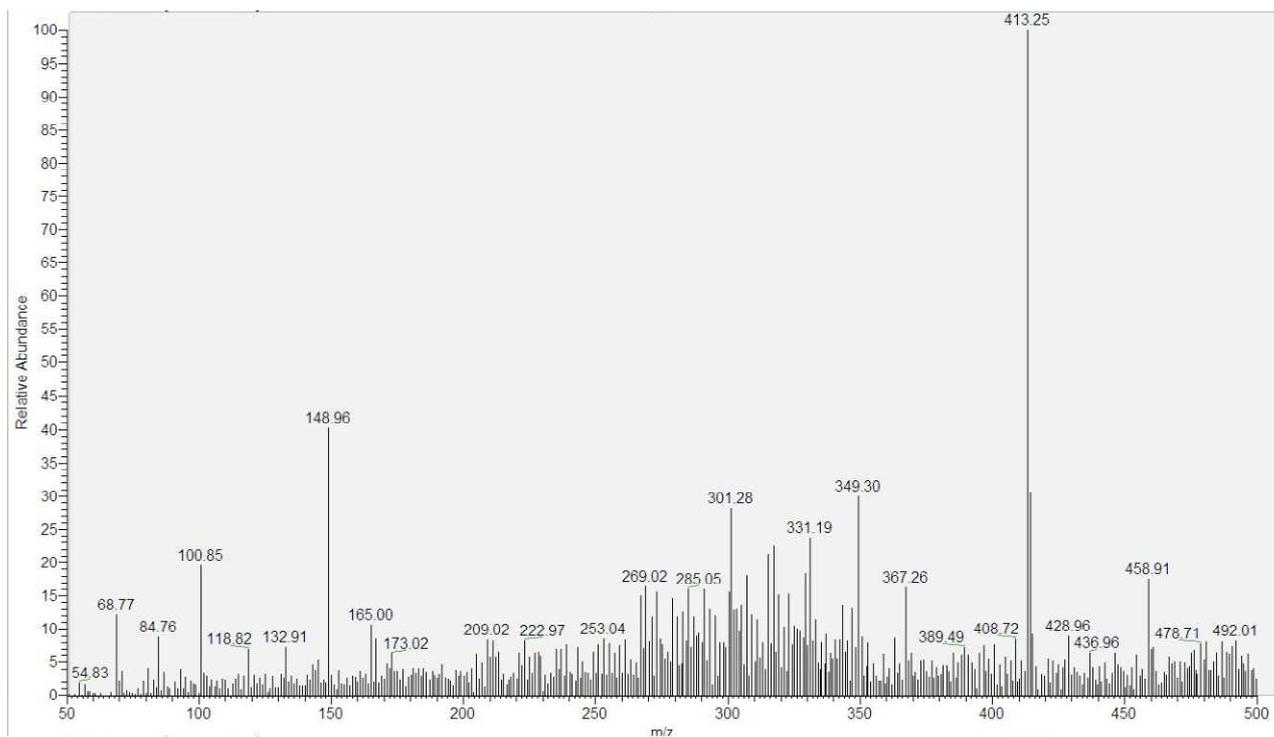


Figura 3 - Espectrograma do efluente tratado pelo processo fotólise direta no UV.

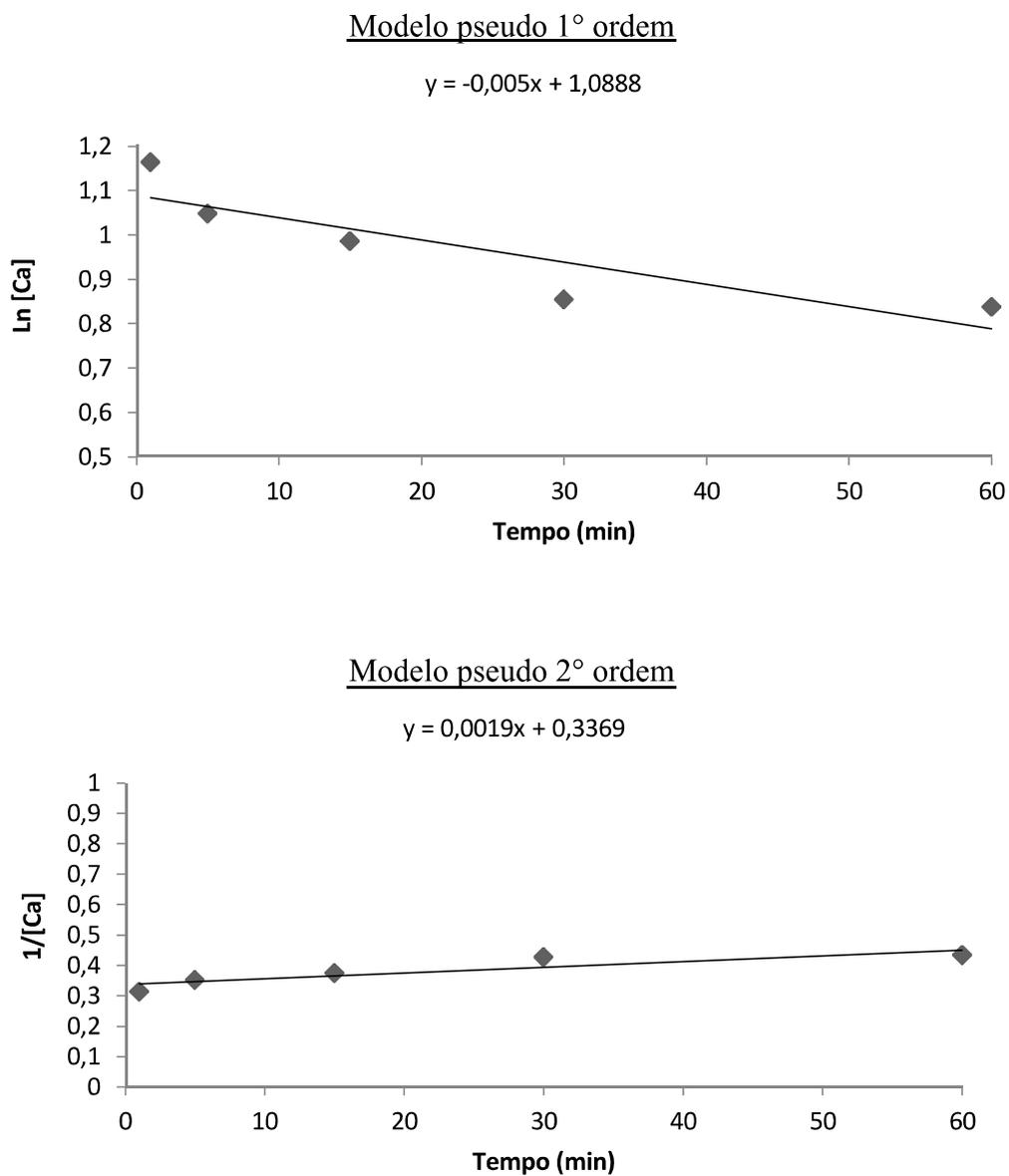


Figura 4 – Modelagem dos dados cinéticos para os modelos pseudo 1° e 2° ordem (Fe^{2+} 2 mM e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:3)

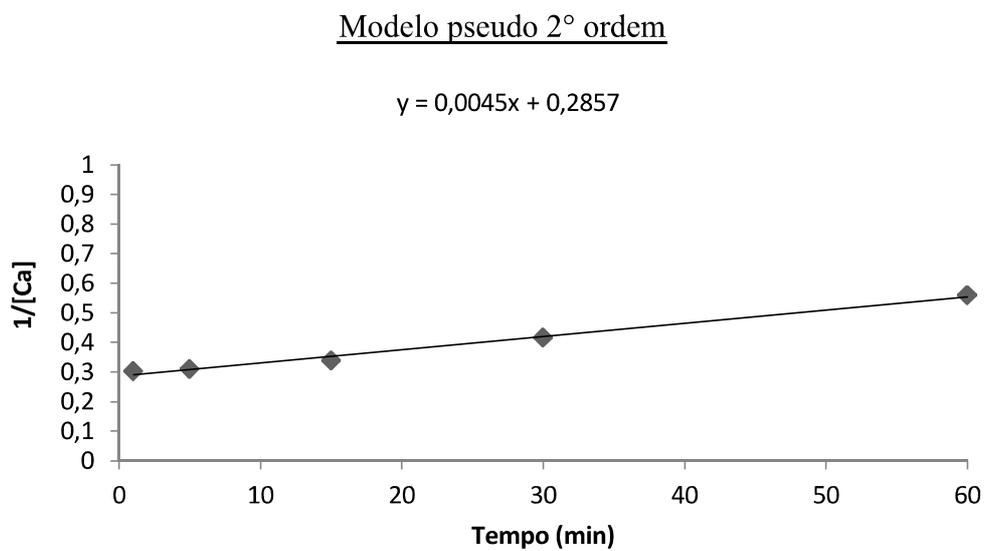
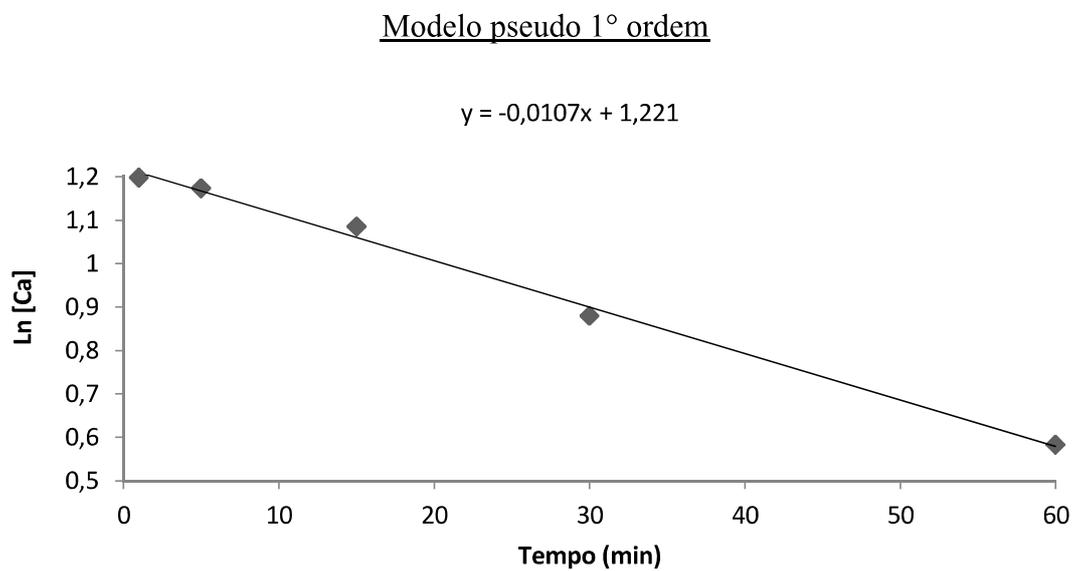


Figura 5 – Modelagem dos dados cinéticos para os modelos pseudo 1° e 2° ordem (Fe^{2+} 4 mM e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:3)

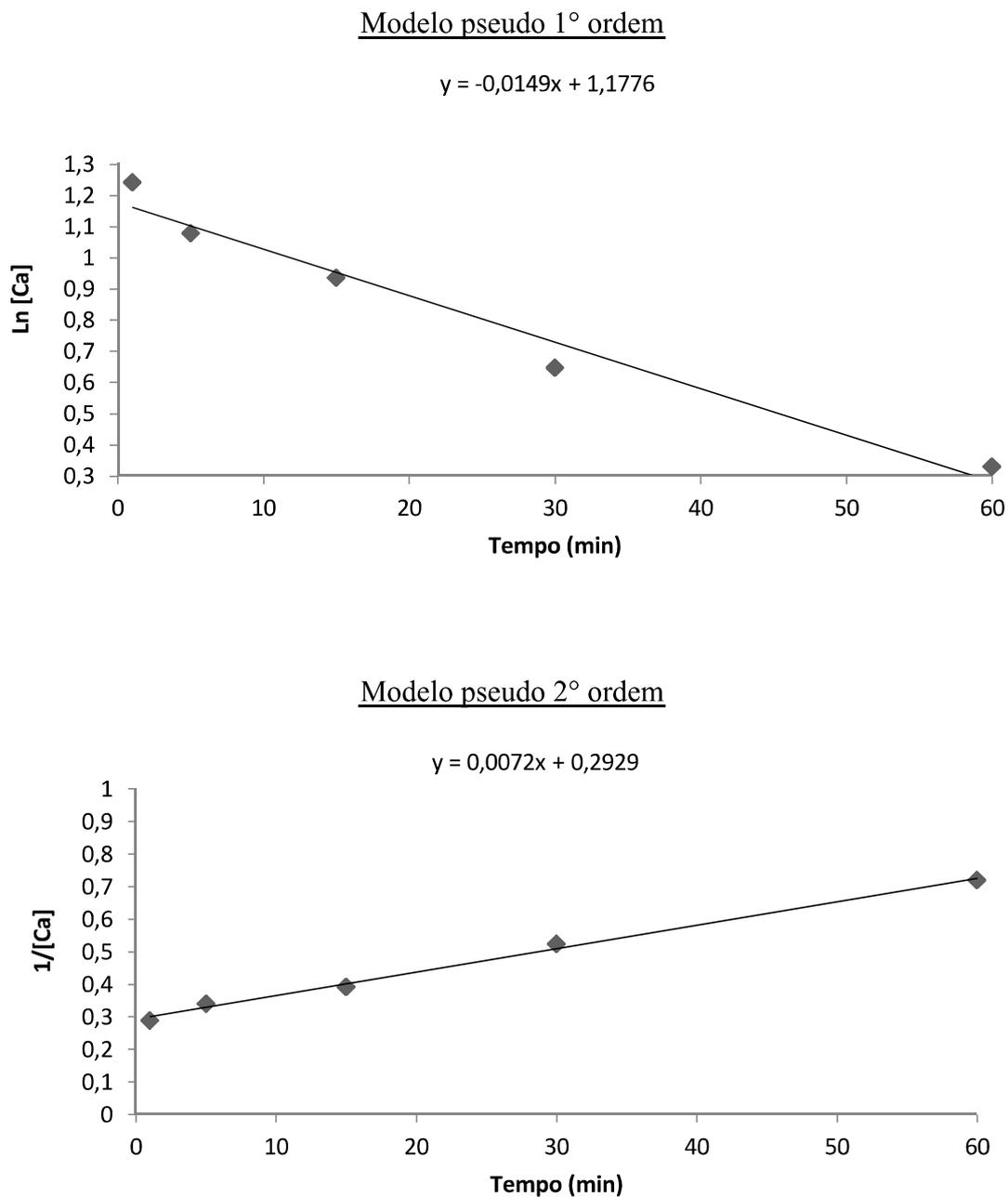


Figura 6 – Modelagem dos dados cinéticos para os modelos pseudo 1° e 2° ordem (Fe^{2+} 8 mM e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:3)

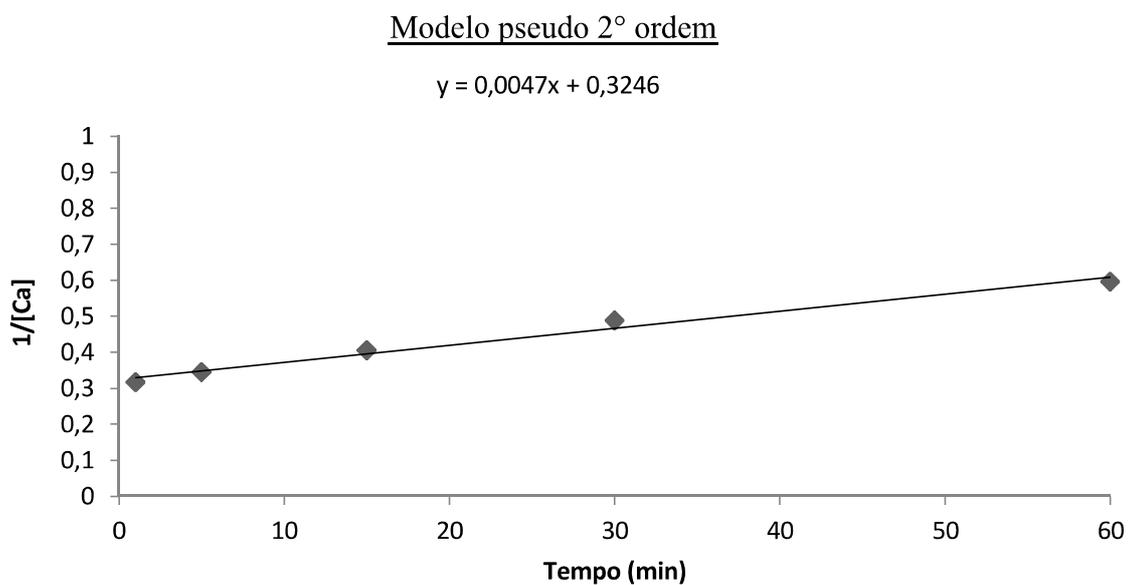
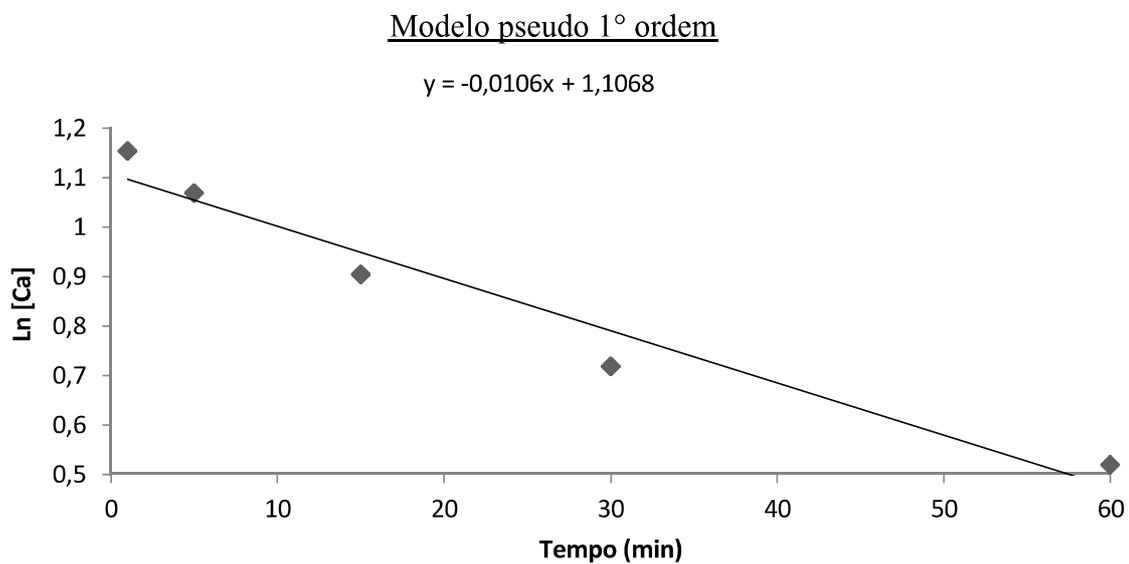


Figura 7 – Modelagem dos dados cinéticos para os modelos pseudo 1° e 2° ordem (Fe^{2+} 2 mM e Fe^{2+}/H_2O_2 1:6)

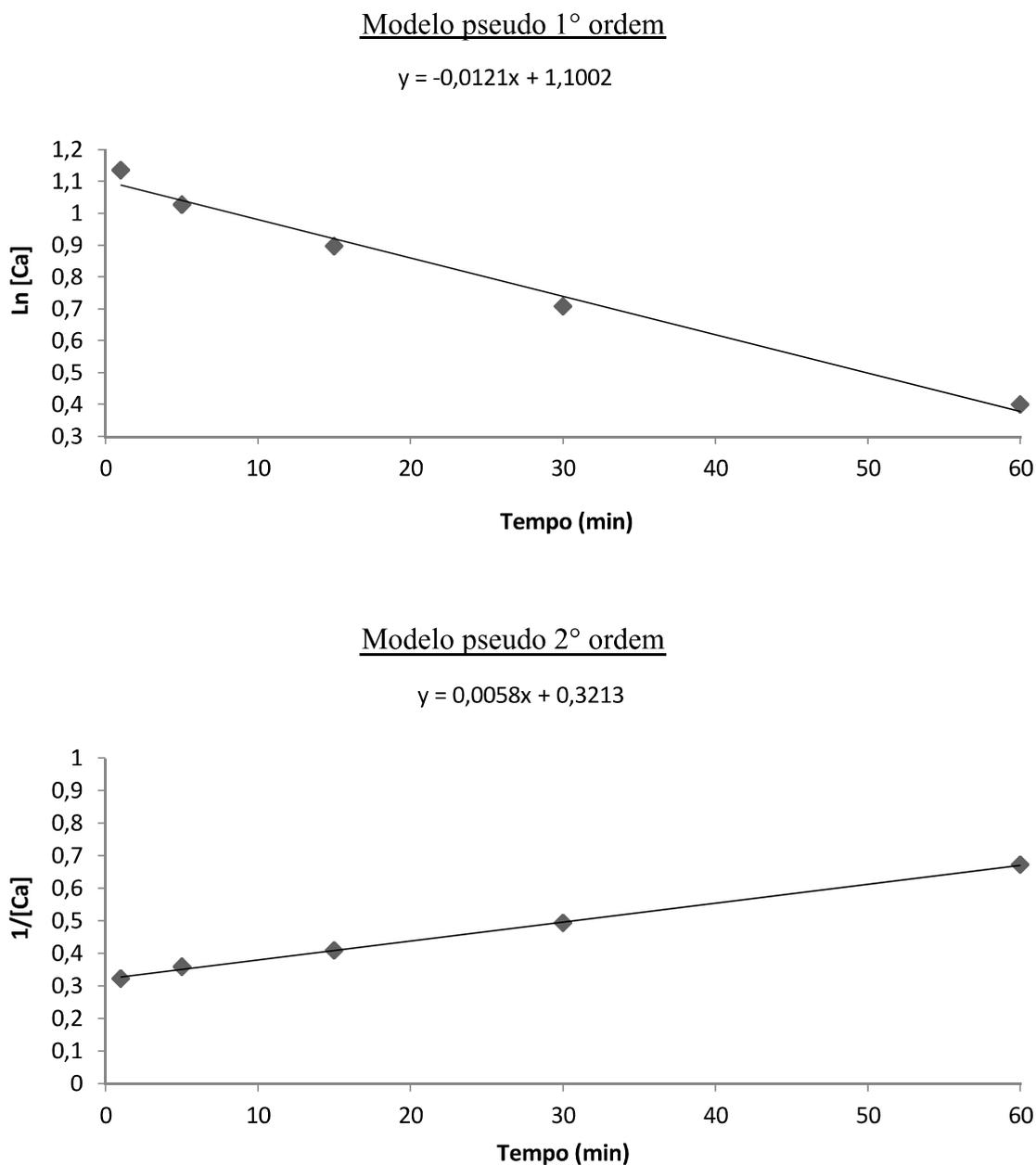


Figura 8 – Modelagem dos dados cinéticos para os modelos pseudo 1° e 2° ordem (Fe^{2+} 4 mM e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:6)

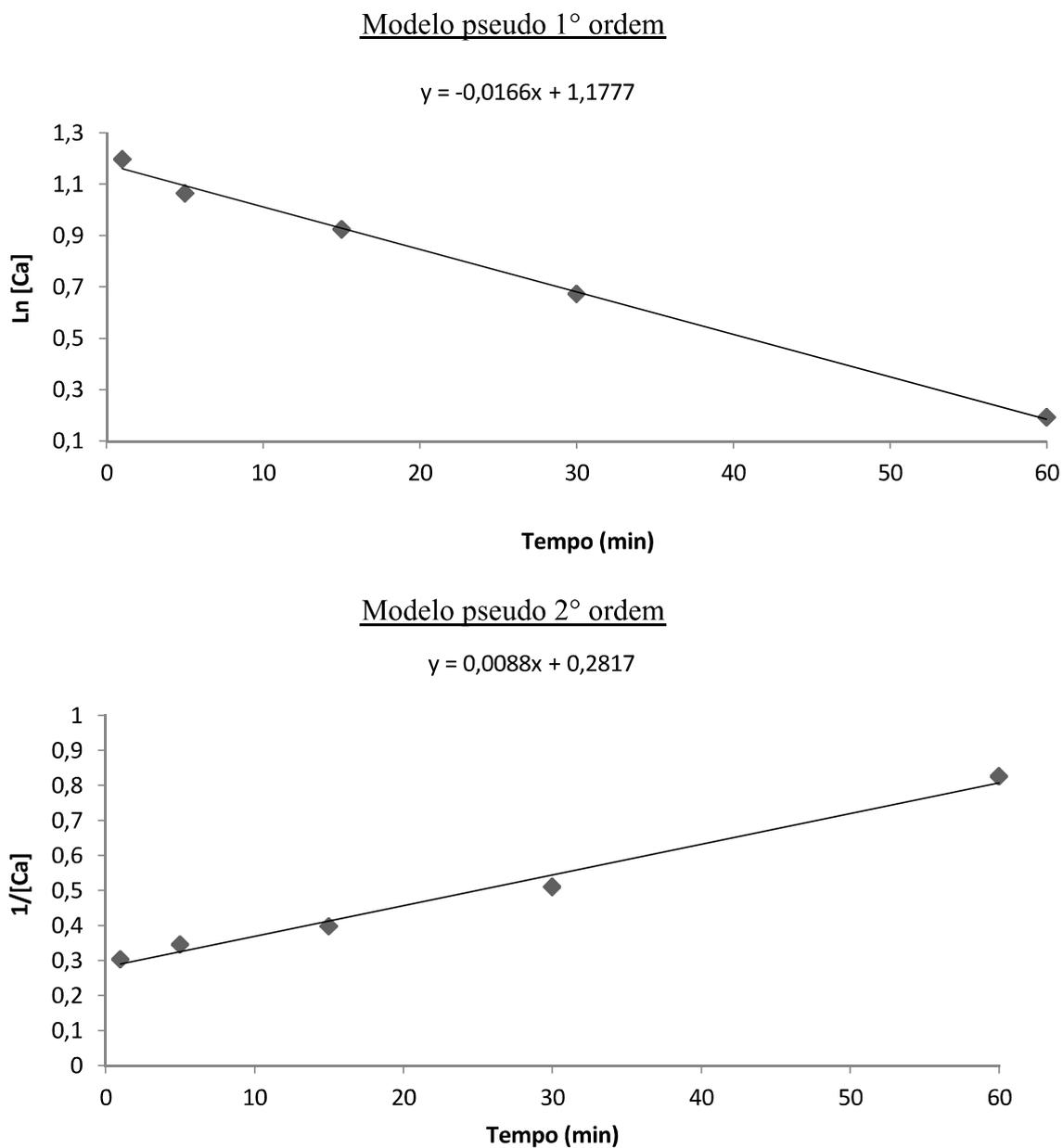


Figura 9 – Modelagem dos dados cinéticos para os modelos pseudo 1° e 2° ordem (Fe^{2+} 8 mM e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:6)

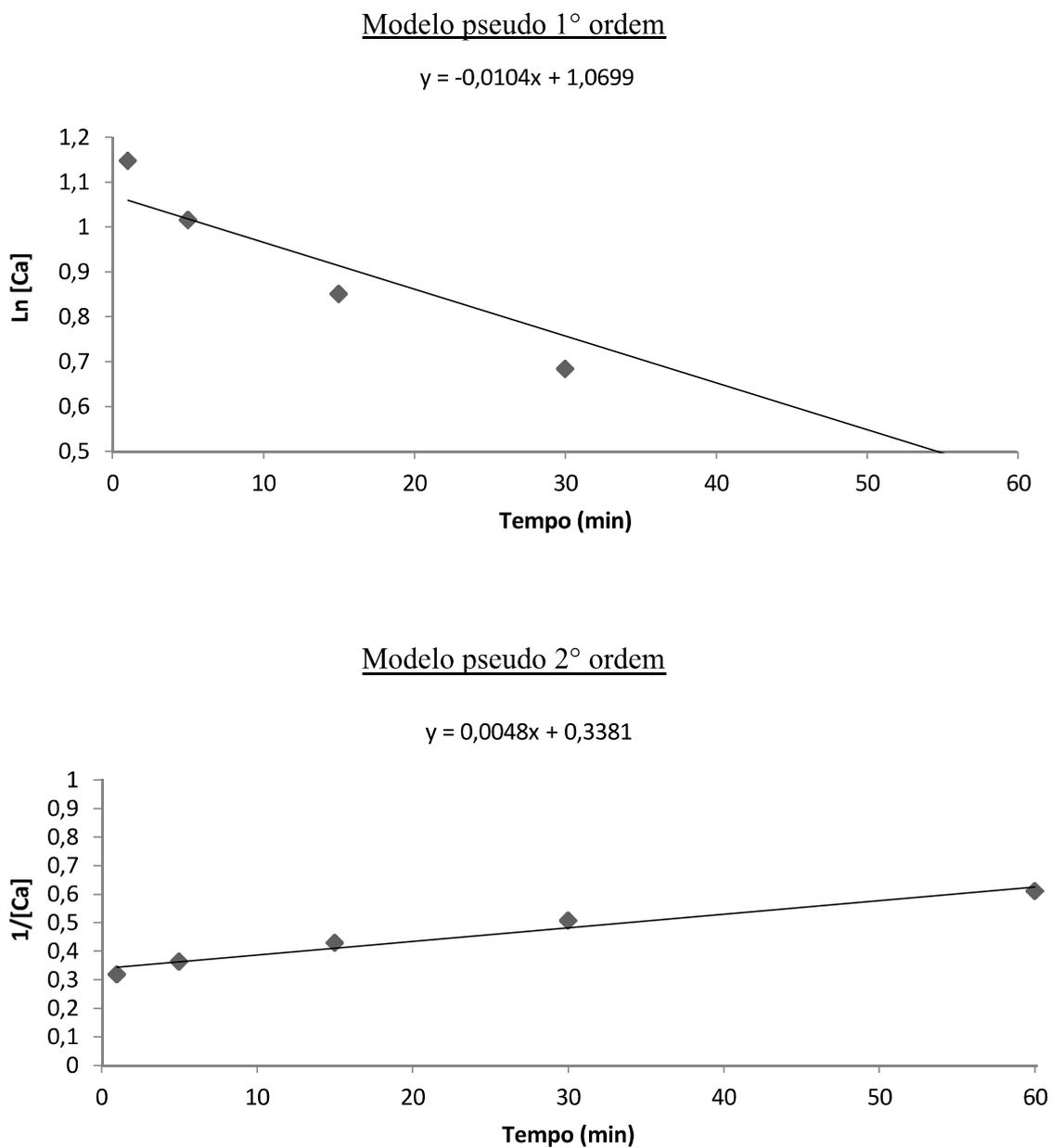


Figura 10 – Modelagem dos dados cinéticos para os modelos pseudo 1° e 2° ordem
(Fe^{2+} 2 mM e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:9)

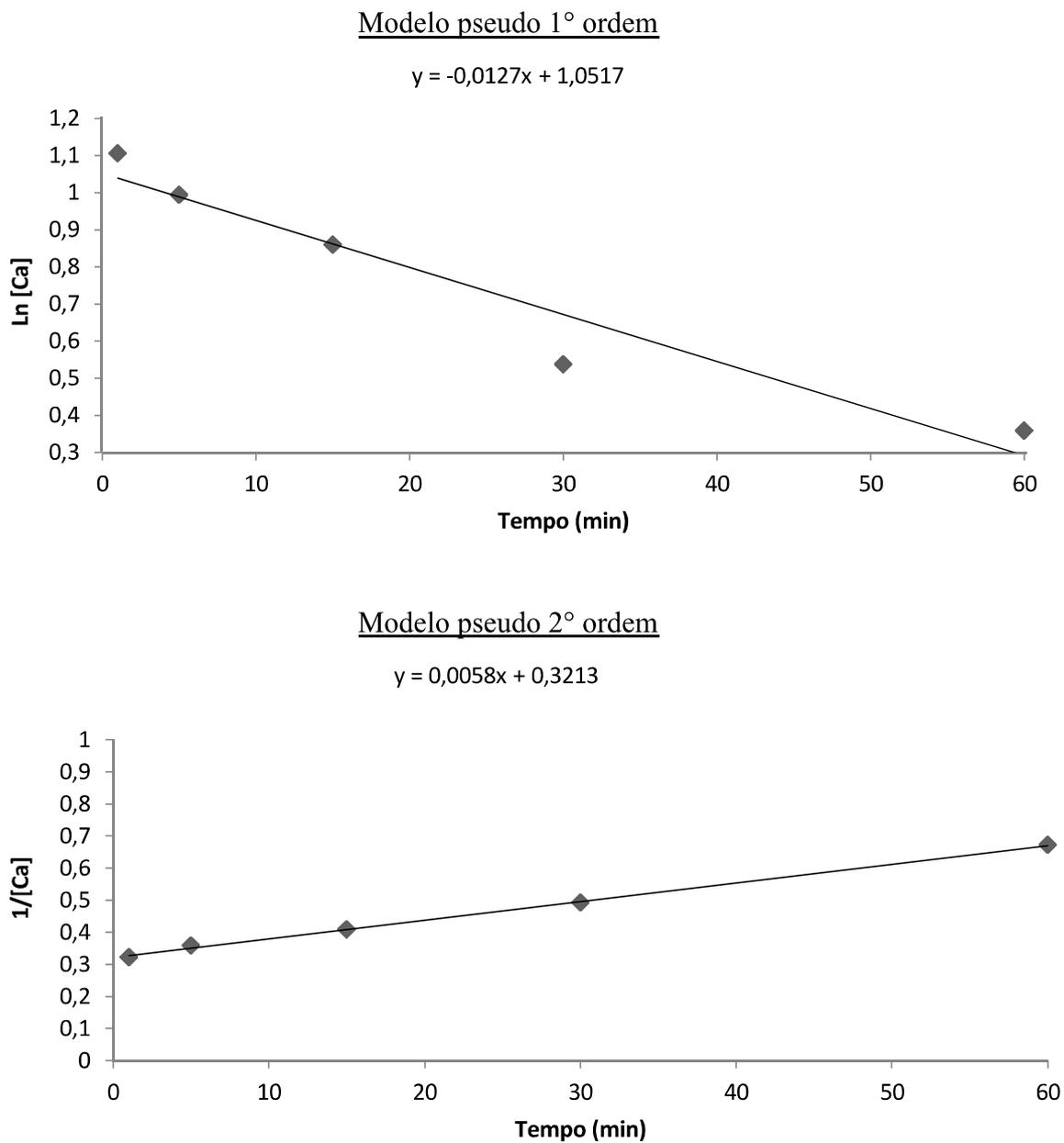


Figura 11 – Modelagem dos dados cinéticos para os modelos pseudo 1° e 2° ordem
(Fe^{2+} 4 mM e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:9)

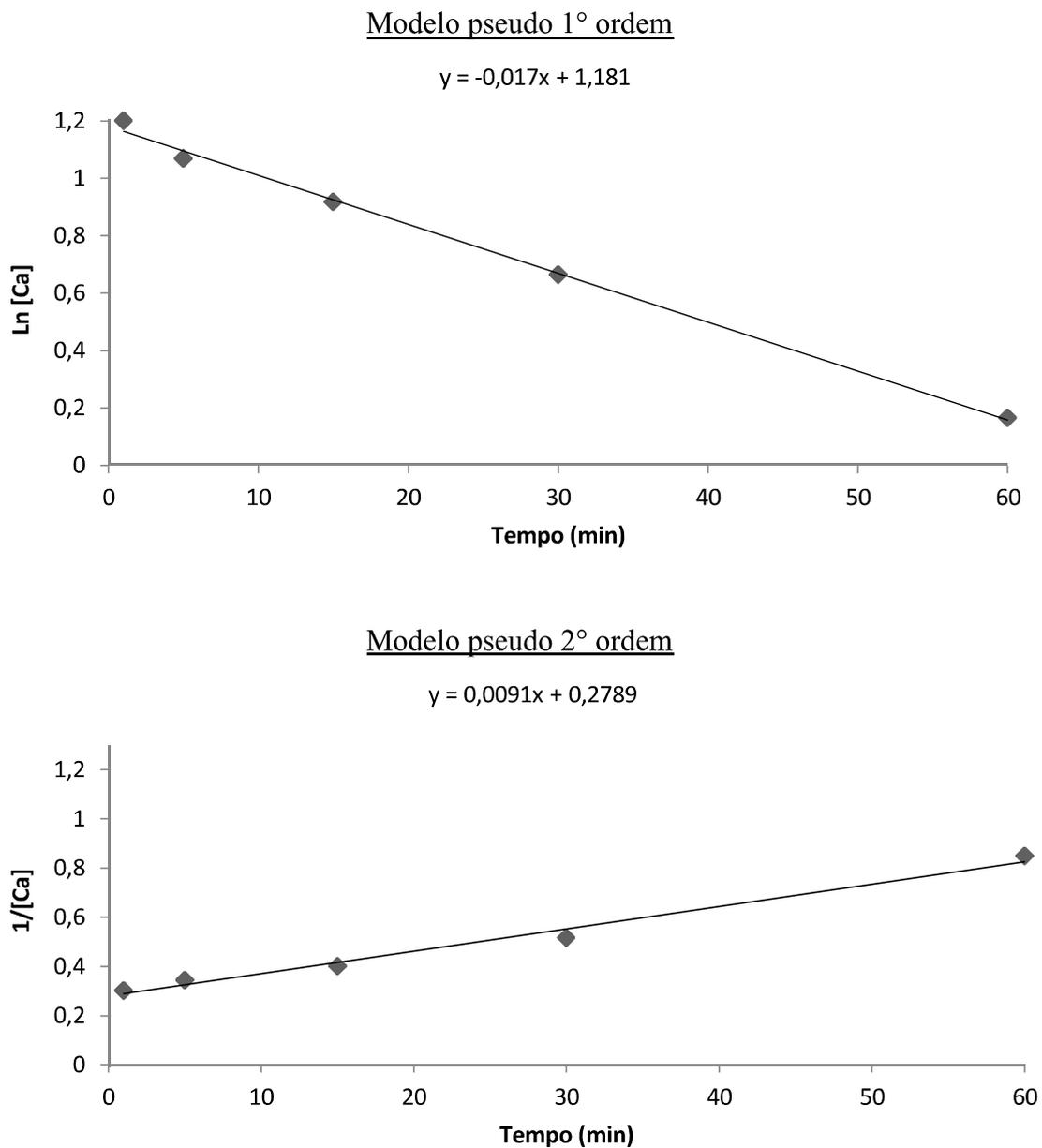


Figura 12 – Modelagem dos dados cinéticos para os modelos pseudo 1° e 2° ordem
(Fe^{2+} 8 mM e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:9)