

**APLICAÇÃO DE DIFERENTES SAIS DE FERRO NA REAÇÃO FOTO-  
FENTON PARA DEGRADAÇÃO DE PARATION METÁLICO**

**ALINE ESCOCARD SIQUEIRA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
MARÇO – 2006

# **APLICAÇÃO DE DIFERENTES SAIS DE FERRO NA REAÇÃO FOTO-FENTON PARA DEGRADAÇÃO DE PARATION METÍLICO**

**ALINE ESCOCARD SIQUEIRA**

Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciatura em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Maria Cristina Canela

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
MARÇO – 2006

# APLICAÇÃO DE DIFERENTES SAIS DE FERRO NA REAÇÃO FOTOFENTON PARA DEGRADAÇÃO DE PARATION METÁLICO

**ALINE ESCOCARD SIQUEIRA**

Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciatura em Química.

Comissão Examinadora:

---

Profª Drª Maria Cristina Canela  
LCQUI-CCT-UENF  
(Orientadora)

---

Prof Dr. Luis César Passoni  
LCQUI-CCT-UENF

---

Prof Dr. Frederico Terra de Almeida  
LECIV-CCT-UENF

## **Dedicatória**

Aos meus pais e a minha irmã por nunca pouparem esforços para me ajudar nesta conquista, especialmente, pelo carinho, amor, confiança e incentivo sem o qual tudo seria mais difícil

## AGRADECIMENTO

À Deus, que me ajudou a superar todas as dificuldades enfrentadas. Por ter me iluminado, abençoado e dado saúde para concluir esta etapa.

A minha dedicada e amiga mãe Rita por estar sempre ao meu lado me ajudando e rezando nas horas mais difíceis; e ao meu querido pai Roberto pela sua paciência e dedicação.

A minha irmã Thaísa e ao meu cunhado Fábio que sempre me incentivaram a prosseguir.

À professora e orientadora Maria Cristina Canela, pela amizade estabelecida durante estes anos de convívio e pela confiança depositada em mim. Agradeço por ter me orientado com toda paciência sempre transmitindo seus conhecimentos e experiências, estimulando o raciocínio e contribuindo para o meu crescimento e amadurecimento.

Ao professor Wilson Antônio Gazotti (*in memoriam*) por ter sido um exemplo de pessoa e profissional, sempre atento aos detalhes nos painéis, resumos e relatórios. Uma saudade eterna...

Aos meus verdadeiros amigos e companheiros de “luta” Silvio, Amanda, Olívia e Eliana que sempre estiveram ao meu lado. Agradeço pela amizade, confiança e os ótimos momentos vividos no decorrer desta caminhada.

Thiago e Angélica, pela incansável paciência em estudar métodos físicos.

Luciana, que me recebeu com muito carinho na biblioteca do CBB.

Agradeço sinceramente aos poucos mestres que tive e aos inúmeros professores, que transmitiram cada um da sua forma, seus conhecimentos contribuindo para o meu crescimento profissional.

A trajetória foi longa, sofrida e cansativa, mas enfim cheguei. Para a alegria de muitos e a decepção daqueles que tentaram interferir no meu caminho.

“Aceita tudo o que te acontecer.  
Na dor, permanece firme; na  
humilhação, tem paciência.  
Sofre as demoras de Deus;  
dedica-te a Deus, espera com  
paciência, a fim de que no  
derradeiro momento tua vida se  
enriqueça.”

(Eclesiástico 2, 3-4)

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	11
2. REFERENCIAL TEÓRICO .....	12
2.1 – O uso de agroquímicos e seus principais impactos .....	12
2.1.1 - Paration Metílico.....	15
2.2 – Tratamento de efluentes e as novas tecnologias .....	16
2.3 – Processos oxidativos avançados utilizados em fase aquosa .....	18
2.3.1 – Peróxido de Hidrogênio .....	18
2.3.2 – Fotocatálise Heterogênea .....	19
2.3.3 – Reagente de Fenton e Foto-Fenton .....	20
3. OBJETIVOS .....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 – Montagem do sistema experimental para a degradação do agroquímico....	23
4.2 – Ensaio de degradação .....	24
4.2.1 – Síntese dos Complexos de Ferro .....	25
4.3 – Análise do ingrediente ativo por Cromatografia .....	26
4.3.1 - Análise da produção de fosfato .....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	28
5.1 - Degradação de Folisuper® utilizando luz germicida e reação de Fenton com diferentes fontes de ferro. ....	28
5.1.1 - Estudos da viabilidade de utilização da reação de Fenton em diferentes valores de pH.....	30
5.2 – Degradação do Folisuper® utilizando luz visível.....	32
Experimento .....	32
6. CONCLUSÕES .....	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	38

## Índice de figuras

Figura 1- Molécula do Paration metílico .....	16
Figura 2 – Aparato experimental para degradação utilizando Foto-Fenton 1-Reator fotoquímico; 2-bomba peristáltica; 3-reservatório do efluente sob agitação; 4-bomba de aquário para introdução ar. ....	24
Figura 3 – Ferrioxalato e trioxalato de ferro.....	26
Figura 4 – Produção de fosfato durante a degradação de ..... paration metílico usando luz germicida. ....	29
Figura 5 – Produção de fosfato durante a degradação de ..... paration metílico usando luz germicida e pH 4. ....	31
Figura 6 – Produção de fosfato durante a degradação de ..... paration metílico usando luz germicida e pH 7.....	31
Figura 7 – Produção de fosfato durante a degradação de ..... paration metílico usando luz germicida e pH 10. ....	32
Figura 8 – Produção de fosfato nos experimentos de degradação do paration metílico sob irradiação de luz visível. ....	33
Figura 9 – Cromatograma do extrato obtido após a irradiação de 1 h do sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / KFe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> / Vis e o espectro de massas do paraoxon metílico.....	35



## Índice de tabelas

Tabela 1 - Potencial de oxidação para diferentes espécies (EPA, 1998). .....	17
Tabela 2 – Testes para degradar paration metílico. ....	25
Tabela 3 - Degradação do paration metílico sob irradiação de luz visível após 1 e 3 horas de irradiação.....	32
Tabela 4- área dos picos cromatográficos do intermediário e do paration metílico após 1 hora de irradiação.....	34

## RESUMO

A maioria dos efluentes contaminados com agroquímicos apresentam altas concentrações e alta toxicidade. No ambiente, infiltram-se no solo, atingem os lençóis freáticos e diminuem a qualidade dessas águas. Quando os resíduos de agroquímicos são transportados até corpos aquáticos, a qualidade dessas águas fica prejudicada e as suas características naturais como pH, temperatura, oxigênio dissolvido e concentração de outros componentes químicos acabam sendo alteradas pelo aporte desse efluente. Em vista da alta toxicidade deste efluente na utilização de tratamento biológico e seus efeitos muitas vezes recalcitrantes, se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes no tratamento de efluentes contaminados com agroquímicos. A geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), espécies altamente oxidantes, a partir da decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , promovida por sais de ferro em meio ácido, é conhecida como Reação de Fenton. A Reação de Fenton é usada conjuntamente com irradiação artificial UV ou luz solar (Foto-Fenton) para tratar uma variedade de efluentes tóxicos. As fontes de ferro para esse processo podem ser sais comuns ou complexos de ferro. Alguns sais são mais eficientes por absorverem luz na região do visível. Com o objetivo de tratar efluentes contaminados com agroquímicos foram estudadas diversas fontes de ferro na catálise da Reação de Foto-Fenton utilizando luz ultravioleta e luz visível para tratamento de uma solução contendo Folisuper® cujo princípio ativo é o paration metílico. Os resultados com a luz ultravioleta mostraram que este composto sofre fotólise nesta luz, mas a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  e  $\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ) promovem a degradação do composto com maior velocidade e eficiência. Os resultados apresentaram degradação de aproximadamente 100% para todos os sistemas que utilizaram luz além do processo Foto-Fenton. Como as reações de Fenton normalmente são realizadas em valores baixos de pH, o que muitas vezes limita a sua aplicação para determinados efluentes objetivou-se neste trabalho estudar a degradação do Folisuper® em valores de pH 4, 7 e 10. Os resultados foram promissores, pois houve alta degradação do paration metílico e nenhum problema de perda de ferro por hidrólise e/ou formação de hidróxidos mesmo para os sistemas onde a fonte de ferro era  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , com exceção do pH 10. Este resultado aponta a viabilidade de se usar pH neutro para determinados efluentes. Provavelmente a presença de compostos inertes na formulação do Folisuper® possa ter estabilizado os íons e evitado a sua remoção do meio. Finalmente, os testes realizados com luz visível, mostraram que os sais de ferro II e III apresentam eficiência fotocatalítica mesmo quando ativados com luz visível. No caso dos complexos de ferro, embora tenham contribuído para a degradação do paration metílico, os mesmos apenas oxidaram parcialmente este composto gerando um intermediário mais tóxico do que o inicial, o paraoxon metílico.

# 1. INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, a sociedade está atenta para o tratamento de diversos efluentes, devido às normas e legislações cada vez mais restritivas que têm sido adotadas para minimizar o impacto ambiental. Desta forma, o tratamento de efluentes tóxicos é de extremo interesse devido à magnitude dos impactos ambientais que são causados quando ocorre um gerenciamento inadequado.

Os métodos utilizados na agricultura moderna geram inúmeros problemas ambientais porque apontam para uma forte degradação dos recursos naturais. Se, por um lado, o emprego de produtos químicos sintéticos nas lavouras, conhecidos como agroquímicos, para controlar pragas e doenças promoveu colheitas mais produtivas, por outro, tem sido motivo de preocupação, uma vez que o uso indiscriminado e indevido de agroquímicos tem prejudicado o meio ambiente.

Efluentes contaminados com agroquímicos apresentam altas concentrações e alta toxicidade. No ambiente, os agroquímicos infiltram-se no solo, atingem os lençóis freáticos e diminuem a qualidade dessas águas. Quando os resíduos de agroquímicos são transportados até corpos aquáticos, a qualidade dessas águas fica prejudicada e as suas características naturais como pH, temperatura, oxigênio dissolvido e concentração de outros componentes químicos acabam sendo alterados pelo aporte desse efluente.

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados "Processos Oxidativos Avançados" (POA) vêm atraindo grande interesse da comunidade científica para o tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos complexos que são oxidados gerando espécies biodegradáveis.

O desenvolvimento deste trabalho visa diminuir os sérios danos ao meio ambiente devido aos efluentes contaminados por agroquímicos. Desta forma, estão sendo aplicados os POA através do processo Foto-Fenton, onde ocorre a formação do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que é uma espécie altamente oxidante, produzida após a atividade catalítica de íons ferro. Os experimentos visam otimizar as condições para que seja utilizada a luz visível como fonte de luz.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 – O uso de agroquímicos e seus principais impactos

O surgimento de pragas e doenças que danificavam as colheitas levou o homem a gerar técnicas inofensivas ao meio ambiente para proteger a sua cultura. Devido ao reduzido progresso da indústria química, até o século XIX, a agricultura precisou utilizar métodos alternativos, para combater as pragas e doenças, porém com limitada eficiência. A partir da Revolução Verde, ocorreram profundas mudanças no processo tradicional de trabalho na agricultura bem como em seus impactos sobre o ambiente e a saúde humana. Novas tecnologias, muitas delas baseadas no uso extensivo de agentes químicos, foram disponibilizadas para combater um crescente número de doenças, pragas e insetos, assim como para minimizar o tempo de trabalho e aumentar a produtividade (MOREIRA *et al.*, 2002).

Entretanto, a ampla utilização desses produtos, o desconhecimento dos riscos associados a sua utilização, o desrespeito às normas básicas de segurança, a livre comercialização e os problemas sociais encontrados no meio rural constituem importantes causas que levam ao agravamento dos quadros de contaminação ambiental e principalmente humana (MOREIRA *et al.*, 2002). A ingestão gradativa destes produtos ao longo das cadeias alimentares tem efeito cumulativo no organismo sendo altamente prejudicial.

A utilização de agroquímicos, que são substâncias que podem matar diretamente um organismo indesejável ou controlá-lo de alguma maneira, (BAIRD, 2002) tem aumentado significativamente, principalmente no Brasil, onde o consumo passou de 27.728 toneladas em 1970 para 60.188 toneladas em 1991 (ZAVATTI e ABAKERLI, 1999). Este consumo indiscriminado tem como resultado uma grande interferência ambiental: quebra da matéria orgânica, alteração na respiração do solo, contaminação dos recursos hídricos e desequilíbrio biológico (PEDLOWSKI *et al.*, 2004).

Quando o agroquímico é um poluente orgânico não-persistente, ele pode causar malefícios aos organismos quando presente em quantidades excessivas, entretanto, se decompõe ao longo do tempo pela intervenção de bactérias ou processos abióticos. Os compostos chamados persistentes se mantêm por muito tempo no meio ambiente e acumulam-se nos organismos vivos (BAIRD, 2002).

Com o passar dos anos, os agroquímicos sofreram uma grande evolução devido ao surgimento de muitas moléculas novas com características físico-químicas que propiciam funcionalidades diferenciadas e comportamentos ambientais distintos, com grandes alterações nos perfis toxicológicos e ecotoxicológicos, fruto dos avanços tecnológicos e pressões dos ambientalistas (ARMAS e MONTEIRO, 2005).

Devido a grande diversidade de produtos, os agroquímicos são classificados quanto a sua ação, seu efeito tóxico e ao grupo químico a que pertencem. Baseado na estrutura química do ingrediente ativo eles são conhecidos como:

- **Carbamatos:** derivados do ácido carbâmico, como o Carbaril, Temik, Zectram e Furadan.

- **Piretróides:** compostos sintéticos como a aletrina, resmetrina, decametrina, cipermetrina e fenpropanato que apresentam estruturas semelhantes à piretrina, que é uma substância existente nas flores do *Chrysanthemum* (Pyrethrum) *cinerariaefolium*. Ex: Decis, Protector, K-Otrine e SBP.

- **Organoclorados:** compostos à base de carbono com radicais de cloro derivados do clorobenzeno, ciclo-hexano ou cicloexadieno. Foram muito utilizados na agricultura, como inseticidas, porém seu emprego tem sido restrito ou mesmo proibido. Ex: Aldrin, Endrin, para-diclorodifeniltricloroetano (DDT), Mirex, Endossulfan e Lindane.

- **Organofosforados:** compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico, tiofosfórico ou ditiofosfórico. Ex.: Folidol, Azodrin, Malation, Diazinon, Nuvacron, Tameron, Rhodiatox, Clorpirifós e Paration metílico (BRASIL, 1996).

A resolução do CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005 informa os teores máximos de substâncias potencialmente prejudiciais para diferentes tipos de águas. Para águas de classe 1, as quais contemplam águas de abastecimento doméstico, proteção aquática e irrigação de hortaliças o máximo permitido para compostos organofosforados carbamatos totais é de 10,0µg/L em Paration (SABESP, 2005). Este limite é 10 vezes maior quando se trata de uso menos direto da água por parte da população ou contato no meio ambiente. Embora estes limites sejam maiores devido a menor toxicidade comparada aos compostos organoclorados (persistentes), estas classes de compostos possuem uma toxicidade aguda que pode ser fatal em um contato mais direto com o agricultor.

Uma pesquisa realizada sobre a utilização de agroquímicos em um assentamento de reforma agrária localizado na Região Norte Fluminense constatou que cerca da metade das propriedades visitadas utilizam substâncias para combater ervas daninhas e pragas agrícolas em diferentes culturas que são moderadamente tóxicas para a saúde humana e altamente perigosas ao meio ambiente. Embora o número de produtos aplicados no local de estudo seja grande, a maior parte pertence ao grupo dos organofosforados (principalmente Paration Metílico), que são os agroquímicos responsáveis pelo maior número de intoxicações e mortes no país (PEDLOWSKI *et al.*, 2004).

No Brasil, muitos casos de intoxicação por organofosforados já foram identificados (GRILLO, 2006), além do aumento no número de suicídios em regiões onde estes compostos são aplicados (BARBIERI, 2006). Os dados mostram que o risco de contaminação associado à utilização destes produtos é aumentado pelo baixo nível de escolaridade dos agricultores, pela falta de treinamento e equipamentos de segurança para a utilização dos agrotóxicos, pelo descarte inadequado de embalagens vazias, e pela venda descontrolada dos produtos. Portanto, esta situação implica na grande possibilidade de risco tanto para a saúde humana como para o meio ambiente (PEDLOWSKI *et al.*, 2004).

No meio ambiente, esta contaminação não é diferente. O estado de Minas Gerais é a região responsável pela produção de batata-inglesa e café no Brasil. Como estas culturas consomem grandes quantidades de praguicidas, o estado de Minas tornou-se o quinto maior consumidor de praguicidas do país. Um monitoramento mensal de águas do reservatório de Furnas, na região de Alfenas, indicou uma grande contaminação da represa com praguicidas organofosforados. Como o reservatório de Furnas possui muitas lavouras em suas margens, bem próximas das águas, o levantamento realizado pode constatar que em 10% das amostras coletadas próximo a cafeeiros, foram encontradas 12,3 µg/L, 13,8 µg/L e 27,4 µg/L de paration metílico nos meses de agosto, outubro e dezembro de 2002. Conclui-se então que a represa tem sido amplamente contaminada devido ao uso de praguicidas organofosforados nas culturas de café próximas ao lago, como também com a possibilidade de lixiviação dos mesmos nas lavouras pelas águas de chuvas em determinadas épocas do ano ocasionando a morte de peixes (NETO e SIQUEIRA, 2005).

Com o passar dos anos, a crescente utilização de agroquímicos poderá acarretar graves conseqüências, principalmente na contaminação da água potável que pode ser atingida durante a aplicação, através de resíduos de embalagens vazias, lavagem de equipamentos ou efluentes das indústrias destes compostos. Por muitos anos a prioridade era a grande produtividade agrícola, entretanto, esse conceito tem sido modificado devido a grande preocupação com a contaminação ambiental.

### **2.1.1 - Paration Metílico**

Paration Metílico (o,o-dimetil o-p-nitrofenil-fosforotioato -  $C_8H_{10}NO_5PS$ ) é um inseticida e acaricida fitossanitário utilizado na cultura de cereais, frutas, hortaliças, leguminosas, algodão, amendoim, soja, batata, cana-de-açúcar, café e alfafa. O princípio ativo possui um odor característico, solubilidade em água de 55 a 60mg/L, não corrosivo, solúvel em solventes orgânicos como metanol e acetona, estável em luz, porém instável em umidade (IBAMA, 2005). Este agroquímico possui um pequeno deslocamento e uma curta persistência no ambiente, porém, é muito perigoso e deve ser manuseado com cuidado utilizando o devido equipamento de segurança (ANVISA, 2005). De acordo com o Ministério da Saúde, sua classificação toxicológica pertence à classe I, faixa vermelha, sendo considerado extremamente tóxico e perigoso ( $DL_{50} < 5 \text{ mg/Kg}$ ), sendo algumas gotas capaz de matar uma pessoa adulta. Na classificação química, ele pertence ao grupo dos organofosforados que constituem uma importante classe de inseticidas usados atualmente no combate a uma grande variedade de pragas (BRASIL, 1998).

Paration Metílico é o nome técnico do produto, entretanto, este é comercializado por várias empresas e possui diversos nomes comerciais como Folidol® 600 (Bayer), Paracap® (Cheminova Brasil LTDA), Parametil-20® (AgroVademecum), Parathion Metílico 500® (Química Lucava), Folisuper 600 br® (Agripec Química e Farmacêutica) dentre outros.

O Folisuper 600 br® é um agroquímico utilizado em culturas de algodão, feijão, milho, soja e trigo para controlar diversas pragas. Sua formulação é constituída pelo princípio ativo paration metílico e ingredientes inertes (AGRIPEC, 2005). A estrutura molecular do paration metílico está representada na figura 1.

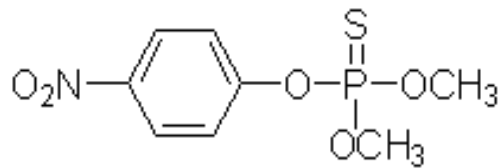


Figura 1- Molécula do Paration metílico

## 2.2 – Tratamento de efluentes e as novas tecnologias

Os tradicionais métodos de tratamento de efluentes utilizados em grande escala pelas indústrias dividem-se em 3 tipos principais: processos físicos, químicos e biológicos.

Os processos físicos se caracterizam pela transferência de fase por adsorção, destilação e separação por sedimentação. Trata-se de um processo não destrutivo onde o contaminante não é degradado, mas concentrado, persistindo no meio. Os processos biológicos mineralizam os compostos orgânicos presentes nos efluentes pela ação de microorganismos. Eles podem ser divididos em aeróbicos, os quais utilizam bactérias e fungos, que através do oxigênio dissolvido na água destroem a matéria orgânica e formam CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Os microorganismos anaeróbicos utilizam bactérias específicas na ausência de oxigênio e formam CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. O tratamento biológico é uma técnica muito utilizada e de baixo custo, no entanto, são suscetíveis a compostos tóxicos que inativam os microorganismos durante o tratamento. Finalmente, os processos químicos, se caracterizam pela oxidação da matéria orgânica presente no efluente através da utilização de um oxidante químico. Estes tratamentos apresentam uma enorme aplicabilidade no tratamento de águas e efluentes industriais. Entretanto, alguns processos químicos convencionais podem gerar subprodutos mais tóxicos que o próprio efluente (TEIXEIRA, 2002; BAIRD, 2002).

Nas últimas décadas estão sendo estudados novos processos de tratamento de efluentes que possam garantir uma alta taxa de degradação do contaminante com baixa formação de intermediários. A aplicação desses métodos de tratamento deve



se adequar à natureza e as propriedades físico-químicas dos efluentes a se tratar (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados "Processos Oxidativos Avançados" (POA) vêm atraindo grande interesse para o tratamento de matrizes contaminadas com compostos orgânicos, principalmente água e gás. Recentemente têm sido aplicados para matrizes sólidas como solos, sedimentos e resíduos (TEIXEIRA *et al.*, 2003). Uma grande vantagem deste processo é a degradação de inúmeros compostos independentemente da presença de outros.

Os POA são processos físico-químicos capazes de produzir mudanças na estrutura química dos contaminantes. São baseados na formação de espécies altamente oxidantes e não seletivas como o radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), que devido à sua alta reatividade ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ ), reage com compostos orgânicos promovendo sua total mineralização (BAIRD, 2002; NOGUEIRA e JARDIM, 1998). A tabela 2.2 mostra o potencial de oxidação de algumas espécies oxidantes, ressaltando o radical hidroxila, o qual possui alto poder oxidante.

O radical hidroxila pode ser gerado por reações envolvendo oxidantes fortes ( $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), semicondutores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) e/ou irradiação ultravioleta (UV). (MANSILLA *et al.*, 1997). Processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos e os demais homogêneos.

**Tabela 1 - Potencial de oxidação para diferentes espécies (EPA, 1998).**

Espécie	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,03
<b>Radical Hidroxila</b>	<b>2,8</b>
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato de Potássio	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

## 2.3 – Processos oxidativos avançados utilizados em fase aquosa

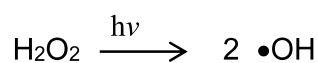
Os POA são divididos em diferentes processos:

- Ultravioleta no vácuo (fotólise);
- Reações usando oxidantes fortes como o peróxido de hidrogênio e/ou ozônio na presença ou não de luz UV ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ );
- Semicondutores como o catalisador dióxido de titânio - Fotocatálise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV-VIS}$ );
- Decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio na presença de íons ferro e em meio ácido - Reação de Fenton e Foto-Fenton ( $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) (NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998).

### 2.3.1 – Peróxido de Hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe. A razão para sua vasta aplicação deve-se ao fato de apresentar seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais, ou seja, ele pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou ainda originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável (MATTOS *et al.*, 2003).

O processo que combina peróxido de hidrogênio ( $E^0 = 1,8 \text{ V}$ ) com radiação ultravioleta para destruição de compostos orgânicos é muito eficiente devido a grande produção de radicais hidroxila que são altamente oxidantes ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ). O mecanismo aceito para a fotólise de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é a quebra da molécula em radicais hidroxila, gerando dois  $\bullet\text{OH}$  para cada molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (TEIXEIRA *et al.*, 2003).



Diversos trabalhos relatam o uso de  $H_2O_2$  para descontaminação de efluentes tóxicos como no tratamento de água contendo fenóis (ANDREOZZI e CAPRIO, 2003), pré-tratamento de efluentes têxteis (KANG *et al.*, 2003), pré-tratamento de surfactantes (ADAMS e KUZHIKANNIL, 2000) e também têm sido aplicado para o tratamento de agroquímicos, como na degradação de Aldrin em fase aquosa (BANDALA *et al.*, 2002).

MILLIOLI *et al.* (2004) avaliaram a eficiência do peróxido de hidrogênio na oxidação e remoção do óleo cru nas areias das praias contaminadas pelo vazamento ocorrido na Baía de Guanabara e observaram alta eficiência na degradação do contaminante. GHALY (2005) estudou a foto-oxidação de combinações orgânicas aromáticas de uma solução aquosa de p-xileno e o-nitrotolueno utilizando  $H_2O_2$  como fotocatalisador, e os resultados indicaram que o processo de  $H_2O_2$ /UV gasta mais energia que os processos de Foto-Fenton. SCHRANK *et al.* (2005) obtiveram resultados satisfatórios de degradação e mineralização de poluentes em águas de curtume utilizando o processo  $H_2O_2$ /UV.

### **2.3.2 – Fotocatálise Heterogênea**

A fotocatálise heterogênea é também um caminho para se produzir radicais hidroxila através da reação entre radiação ultravioleta e uma partícula de um semicondutor, geralmente o  $TiO_2$ . Utiliza-se dióxido de titânio devido a sua não toxicidade, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, por ser utilizado a temperatura ambiente e ser um dos fotocatalisadores mais usados no processo de degradação heterogênea. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (bandas ocupadas) e bandas de condução (bandas desocupadas) sendo a região entre elas, onde existe uma diferença de energia, chamada de "bandgap". A absorção de fótons com energia superior à energia de "bandgap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna na banda de valência que mostra potenciais bastante positivos e gera radicais  $\bullet OH$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem oxidar contaminantes orgânicos (SANTANA *et al.*, 2003).

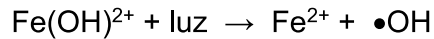
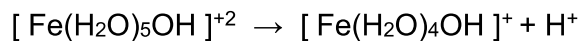
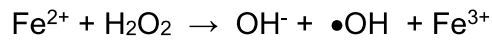
A fotocatalise heterogênea tem sido aplicada na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes como hidrocarbonetos aromáticos, compostos nitrogenados e halogenados (DOMÍNGUES *et al.*, 1998; ALFANO *et al.*, 2000). Este processo também é aplicado para a redução de metais pesados (KU e JUNG, 2001) e inativação de bactérias (ARMON *et al.*, 1998).

A literatura reporta grande eficiência da fotocatalise heterogênea na remediação de solos, desodorização de ambientes e descontaminação em fase aquosa (HOFFMAN *et al.*, 1995). CORDEIRO *et al.* (2004) avaliaram o desempenho da fotocatalise empregando TiO<sub>2</sub>/UV na descontaminação de águas contendo bactérias como a *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* MORAIS *et al.* (2006) aplicaram a fotocatalise heterogênea integrada a processos biológicos convencionais para o tratamento de chorume em aterros sanitários e SANTOS e KONDO (2006) imobilizaram o TiO<sub>2</sub> em concreto para empregá-lo como fotocatalisador na destruição de clorofórmio e fenol.

### 2.3.3 – Reagente de Fenton e Foto-Fenton

Outro método que apresenta grande vantagem no tratamento de poluentes em fase aquosa é o processo de Fenton. Trata-se de um processo que têm atraído grande interesse devido a sua alta eficiência em gerar radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) durante a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por sais de ferro em meio ácido. Em 1894, H.J.H. Fenton observou que utilizando esse sistema o ácido maleico foi facilmente oxidado. A explicação para este poder oxidante foi atribuída, quarenta anos mais tarde, a formação de radicais hidroxila (FENTON, 1894). Atualmente, a Reação de Fenton é usada conjuntamente com irradiação artificial UV ou luz solar (Foto-Fenton) para tratar uma variedade de efluentes tóxicos inclusive agroquímicos (TROVÓ *et al.*, 2005).

As reações de Fenton e Foto-Fenton, quando catalisadas por sais de Fe<sup>2+</sup> se processam através da formação de um complexo instável onde o átomo de ferro forma um complexo hexaaquoso (KRUTZLER e BAUER, 1999). Em valores de pH entre 2-4 ocorre a transferência de carga entre o metal e o ligante, produzindo o radical hidroxila, conforme as reações:



O pH nesse sistema deve ser ácido, pois se for em meio básico o ferro sofre hidrólise e precipita como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , cessando a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a formação de radicais hidroxilas, que conseqüentemente não oxidam o poluente (NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998). Ao final da reação restam íons ferro presentes na água residual, que apesar de não serem tóxicos, podem ser precipitados através da elevação do pH, enquanto que o peróxido de hidrogênio é consumido durante a reação (TROVÓ *et al.*, 2005).

O processo Foto-Fenton possui inúmeras vantagens como a redução dos custos operacionais devido à possibilidade de utilização de luz solar e a alta solubilidade dos reagentes em meio aquoso (FALLMANN *et al.* 1999; NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998). Este processo resulta em uma maior eficiência de degradação devido a fotólise de peróxido de hidrogênio que contribui para a aceleração na produção de ( $\bullet\text{OH}$ ) (TEIXEIRA, 2002).

GHALY *et al.* (2001) promoveram a fotodegradação do *p*-clorofenol em solução aquosa observando que o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  foi mais eficiente na degradação do composto do que o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . ROSSETTI *et al.* (2004) obtiveram um ótimo resultado de degradação do ácido fórmico utilizando radiação solar na reação de Foto-Fenton. NOGUEIRA e RIBEIRO (2005) conseguiram resultados satisfatórios ao investigar a oxidação de fenol em solução aquosa através do processo Foto-Fenton utilizando reatores fotoquímicos com fonte de luz solar.

Nos processos Foto-Fenton também vêm sendo utilizados como catalisadores, os sais de  $\text{Fe}^{3+}$ . HUSTON e PIGNATELLO (1999) utilizaram sais de  $\text{Fe}^{3+}$  no processo de fotodegradação de uma mistura de pesticida fotomediado pelo uso de uma lâmpada de luz negra observando a mineralização dos poluentes após 120 minutos de irradiação. DERBALAH *et al.* (2004) removeram completamente o praguicida fenitrothion de águas naturais contaminadas por resíduos agrícolas através do sistema  $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ , utilizando um simulador solar.

Recentemente diversos testes de degradação estão sendo realizados utilizando complexos de ferro (ARSLAN *et al.* 2000; LANG e LUNAK, 2002). KWAN e CHU (2003) mostraram que a degradação do herbicida conhecido como ácido 2,4-diclorofenolacético (2,4-D) ocorreu numa velocidade muito lenta quando realizada no processo de Fenton. Porém, utilizando o processo de Foto-Fenton com fonte de luz UV e substituindo o  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  por um complexo de ferro como o ferrioxalato, o processo de degradação do herbicida apresentou cinética mais rápida. AMIRI, *et al.* (1998) obtiveram uma alta eficiência de degradação no tratamento de águas contaminadas com efluentes industriais utilizando UV-vis/ferrioxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os autores observaram que o complexo de ferro foi mais eficaz na degradação do que o  $\text{Fe}^{2+}$ . NOGUEIRA e GUIMARÃES (2000) aplicaram o reagente de Fenton com o uso de ferrioxalato de potássio para fotodegradação do ácido dicloroacético. PATERLINI e NOGUEIRA (2005) utilizaram o processo de Foto-Fenton, com complexo de ferrioxalato como fonte de  $\text{Fe}^{2+}$  sob irradiação de luz negra, para a degradação dos herbicidas tebutiuron, diuron e 2,4-D que são altamente tóxicos e solúveis em água. Desta forma, foi possível observar que o processo de fotodegradação com este complexo foi muito eficiente, em torno de 90% de mineralização do composto, em meio aquoso.

A eficiência obtida nos resultados de degradação usando os ferrioxalatos está associada a uma maior faixa de absorção de luz e rendimento quântico, tanto que este complexo normalmente é utilizado como actinômetro químico para medir intensidade de luz.

ARSLAN *et al.* (2000) observaram que a maior eficácia de degradação utilizando complexos de ferro se deve a maior estabilidade do catalisador, uma vez que os íons ferro, quando livres se associam a determinados contaminantes e portanto acabam não desempenhando a função de formador de radical hidroxila.

Os resultados apresentados na literatura permitem concluir que os sistemas utilizando complexos de ferro apresentam uma cinética de degradação mais rápida, com taxas de degradação maiores em relação aos sistemas de ferro livre, além de absorverem mais na região do visível, proporcionando maior economia.

### 3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados, com ênfase nos processos Foto-Fenton, visando a busca de sistemas que aproveitem melhor a luz visível. Desta forma, os objetivos específicos foram:

- 1- Testar os processos Foto-Fenton para a degradação do agroquímico Folisuper<sup>®</sup>, como composto alvo;
- 2- Estudar diversas fontes de ferro, como  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^0$  e complexos de ferro, na catálise da Reação de Foto-Fenton;
- 3- Avaliar o processo de fotólise para a luz ultravioleta e visível;
- 4- Realizar os experimentos em diversos valores de pH para observar o comportamento do composto em diferentes meios;
- 5- Comparar a eficiência dos ensaios para obter uma melhor metodologia de tratamento de efluentes contaminados com agroquímicos.

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

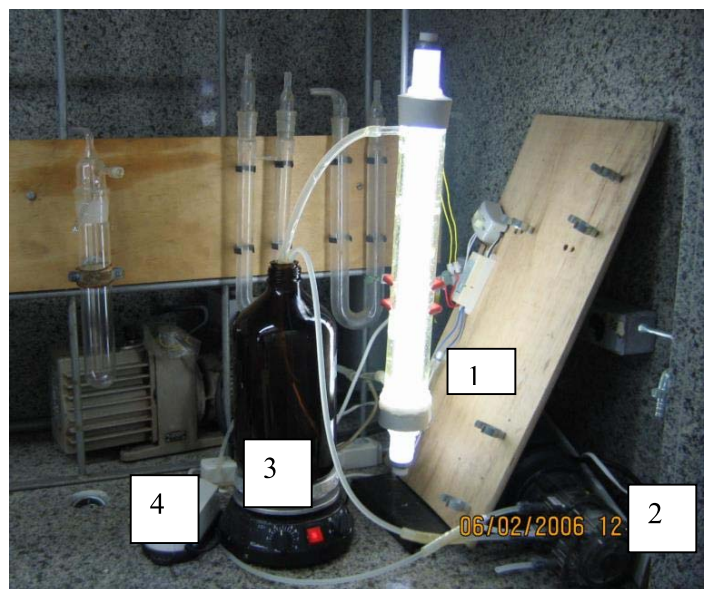
#### 4.1 – Montagem do sistema experimental para a degradação do agroquímico

Os ensaios de degradação foram realizados utilizando um reator fotoquímico constituído de um cilindro de vidro de 7,0 cm de diâmetro externo, 16 cm de comprimento, com um volume útil de 1190 mL e contendo em seu interior uma fonte luminosa.

O trabalho foi desenvolvido em duas etapas utilizando duas lâmpadas diferentes: uma lâmpada de luz visível (Granlight) e uma lâmpada de luz ultravioleta germicida (Ecolume) que emite radiação máxima em 254 nm.

O reator tubular de vidro possui dois orifícios, sendo um de entrada e outro de saída. No orifício de entrada, foi acoplado um tubo de Viton<sup>®</sup> ligado a uma bomba de aquário na qual promoveu a entrada de ar no reator. Uma bomba peristáltica

(Stenner) de vazão máxima de 237,5 mL/min, foi utilizada para realizar a circulação da solução dentro do reator (figura 2).



**Figura 2 – Aparato experimental para degradação utilizando Foto-Fenton. 1-Reator fotoquímico; 2-bomba peristáltica; 3-reservatório do efluente sob agitação; 4-bomba de aquário para introdução ar.**

#### **4.2 – Ensaio de degradação**

Os estudos de degradação foram realizados utilizando 2,5 litros de solução aquosa do agroquímico formulado Folisuper® (Agripec) a uma concentração de 48mg/L do princípio ativo paration metílico. Esta solução foi recirculada através do fotoreator por 3 horas sob irradiação de lâmpada de luz visível ou UV.

A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada foi de 0,01mol/L e a concentração dos sais de ferro foi de 1,8 x10<sup>-6</sup> mol de ferro/L para luz ultravioleta e 6,0 x10<sup>-3</sup> mol de ferro/L para a luz visível. Como fonte de ferro foram utilizados sulfato de ferro II (Synth), sulfato de ferro III (Vetec), ferro metálico (Vetec) e dois complexos de ferro: ferrioxalato e trioxalato de ferro III.

Os ensaios realizados utilizando o reator fotoquímico encontram-se listados na tabela 2. Os experimentos foram realizados após a acidificação da solução do paration metílico com ácido sulfúrico (Synth) 9 mol/L até o pH 2,8 seguido da adição



de ferro (utilizando o ferro específico de acordo com cada teste) e 0,01mol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Degussa).

**Tabela 2 – Testes para degradar paration metílico utilizando o reator fotoquímico.**

Testes	
1	Fotólise
2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV e Vis
3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>0</sup> / UV
4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> (Fenton)
5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> / UV e Vis (Foto-Fenton)
6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>3+</sup> / UV e Vis
7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / UV e Vis
8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / KFe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> / UV e Vis

Os experimentos com lâmpada de luz ultravioleta foram realizados em diferentes valores de pH (2,8/4,0/7,0/10,0) para observar o comportamento do composto em diferentes meios. Nos ensaios realizados com lâmpada de luz visível, a solução foi mantida no pH 2,8.

#### 4.2.1 – Síntese dos Complexos de Ferro

O complexo de oxalato de ferro II foi preparado dissolvendo 15g de sulfato ferroso de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Vetec) em 50mL de água acidificada com ácido sulfúrico (Synth). Esta solução foi aquecida e adicionada 7,5g de ácido oxálico (Vetec) em 50mL de água e, cautelosamente, a mistura foi agitada e em seguida deixado o precipitado amarelo de oxalato de ferro II (FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) decantar. Após a solução esfriar, o precipitado foi lavado 3 vezes com 30mL de água e deixado decantar.

Para sintetizar o trioxalato de ferro III, uma parte do precipitado do oxalato de ferro II foi dissolvida em uma solução morna de 10g de oxalato de potássio monohidratado (K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) (Vetec) em 30mL de água. Lentamente, com o auxílio de uma pipeta, foi adicionado 25mL de peróxido de hidrogênio (20 volumes) (Degussa) agitando a solução continuamente e mantendo a temperatura abaixo de

40° C, onde houve a formação de um precipitado marrom. Sobre esta solução contendo o precipitado foi adicionada uma solução de ácido oxálico saturada até que o precipitado redissolvesse; a solução foi filtrada ainda a quente e adicionado 30mL de uma mistura de etanol/metanol. Após deixar um dia no escuro, os cristais verdes do complexo começaram a aparecer, então, a solução foi filtrada e os cristais foram lavados em acetona. Os cristais foram secos em temperatura ambiente e no escuro (WOOLLINS, 1994).



Figura 3 – Ferrioxalato e trioxalato de ferro

#### 4.3 – Análise do ingrediente ativo por Cromatografia

Após 1 e 3 horas de tratamento, a solução contendo o Folisuper foi analisada para determinar a concentração do paration metílico e verificar a taxa de degradação, retirando-se uma alíquota de 25mL e adicionado-se 1,0g de NaCl (Vetec). Foram feitas três extrações sucessivas com 15mL de acetato de etila grau pesticida (Tedia) onde o produto da extração foi vertido sobre um funil contendo Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro (Ecibra) e lã de vidro para a remoção da água da fase orgânica. A amostra foi rotoevaporada, reduzindo o seu volume para 1mL e injetada no cromatógrafo.

Os estudos de degradação do princípio ativo e os subprodutos da reação foram monitorados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas CG-EM (Shimadzu) utilizando o método de monitoramento de íon seletivo (MIS) devido ao seu melhor limite de detecção. O CG-EM estava acoplado a coluna DB-05 J & W Scientific (0,25 mm de diâmetro, 0,25 µm de filme e 30 metros comprimento) sendo hélio o gás de arraste. O método utilizado foi: Injetor 250°C, detector 280°C,

temperatura inicial da coluna 50°C e final 280°C, rampa da temperatura 12°/min, pressão inicial 116.1 e final 194 kpa. Os íons monitorados do paration metílico foram: 109, 125 e 263 *m/z*. Parâmetros de integração das áreas: *width* 1, *slope* 10, *TDBL* 100. A análise de sub-produtos foram determinadas após evaporação do solvente para 0,100 mL e injeção no CG-EM, principalmente nos experimentos que apresentaram baixa produção de fosfato.

#### 4.3.1 - Análise da produção de fosfato

Para verificar como se procedeu a degradação do paration metílico ao longo do tempo foi utilizada a análise colorimétrica de fosfato gerado no meio reacional utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Fenton (modelo 482) e/ou um Shimadzu (Modelo UV 1601 PC), na faixa espectral de 200-800 nm com uma cubeta de quartzo de 1 cm.

Foram retiradas amostras de 1mL da solução durante o decorrer do experimento em intervalos pré-estabelecidos, e adicionado 400µL da solução de ácido ascórbico concentrado (1,14mol/L), 200µL da solução R<sub>3</sub> (descrita abaixo) e 5mL de água. A solução foi deixada reagir por 10 minutos e a leitura realizada em termos de absorbância no espectrofotômetro em 854 nm (GREENBERG *et al.*, 1992).

Preparo da solução R<sub>3</sub>:

Solução de Molibdato de Amônio (R<sub>1</sub>): 0,03g de tartarato de antimônio e potássio (Vetec), 2,5g de molibdato de amônio (Vetec) dissolvido em 60mL de uma solução de ácido sulfúrico 9mol/L.

Solução de Ácido Ascórbico (R<sub>2</sub>): 2,5g de ácido ascórbico (Vetec) dissolvido em 25mL de água destilada.

**Solução de R<sub>3</sub>**: 4mL da solução R<sub>1</sub> diluído em 1mL da solução R<sub>2</sub>.

Todas as soluções mencionadas foram conservadas no escuro e na geladeira.

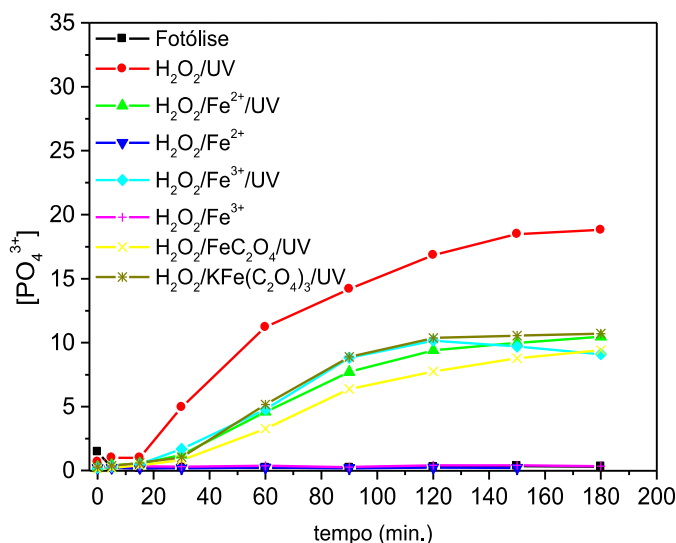
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 - Degradação de Folisuper® utilizando luz ultravioleta e reação de Fenton com diferentes fontes de ferro.

A degradação de Folisuper® foi primeiramente avaliada quanto a sua fotólise em meio aquoso. Os resultados indicaram que o princípio ativo sofreu 75% de fotólise em um período de 3 horas de irradiação com a luz ultravioleta.

Nos testes seguintes foram realizadas degradações do agroquímico para verificar a eficiência do processo Fenton e Foto-Fenton. O processo Fenton apresentou uma degradação do princípio ativo de 21%. Esta degradação foi observada apenas após 3 horas de recirculação da solução e nenhuma mudança pode ser detectada utilizando a análise de fosfato como produto da degradação do paration metílico. A utilização de luz com a reação de Fenton, dando origem ao processo Foto-Fenton, apresentou um aumento significativo da degradação do paration metílico (96%). A contribuição da luz nos processos de degradação já são bem conhecidos (ZHAO *et al.*, 2004). O sistema contendo apenas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Luz germicida apresentou também uma alta taxa de degradação (100%).

Neste trabalho também foram testados os sistemas utilizando complexos de ferro para verificar a cinética de degradação e eficiência com diferentes fontes de ferro para a reação de Fenton. Os resultados não apresentaram diferenças significativas nas taxas de degradação e na velocidade de formação de íons fosfato. Utilizando-se o complexo de Fe<sup>2+</sup>(oxalato de ferro) e Fe<sup>3+</sup>(trioxalato de ferro) a degradação foi de aproximadamente 100%. Na figura 4 estão apresentados os resultados obtidos para a produção de íons fosfato durante o processo de degradação.



**Figura 4 – Produção de fosfato durante a degradação de paration metílico usando luz ultravioleta.**

Analisando os resultados mostrados no gráfico, pode-se perceber que na reação de Fenton sem irradiação de luz UV não houve produção de íons fosfato, devido a muito baixa degradação do paration metílico. Pode-se constatar também que a reação que envolve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV foi mais eficiente na produção de íons fosfato no meio reacional que a reação de Foto-Fenton, e que a produção de fosfato independe da fonte de ferro. A mais alta degradação do poluente utilizando apenas o sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, embora não seja comum em outros trabalhos com poluentes orgânicos (GHALY *et al.*, 2001), ocorre para alguns agroquímicos. Em um estudo comparativo realizado por DOUNG E CHANG (1998) o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV mostrou-se mais eficiente na degradação do forato e do metamidófos do que outros organofosforados, mostrando que alguns compostos desta classe não apresentam melhora na degradação com a presença do ferro como catalisador. Estudos no próprio grupo com o pesticida organofosforado, clorpirifós, também mostrou que a degradação utilizando apenas peróxido e luz foi mais alta do que utilizando Fe(II) (MOREIRA *et al.* 2002). Os estudos da literatura também justificam que a alta concentração de ferro ou do próprio peróxido podem em alguns casos prejudicar o processo de degradação. A quantidade excessiva de ferro em alguns casos prejudica o processo de geração de radicais hidroxilas. Experimentos realizados por ZHAO *et al.* (2004), variando a

concentração de ferro no sistema reacional para degradação de dimetil ftalato, apresentou uma diminuição na porcentagem de degradação deste com o aumento do metal.

### **5.1.1 - Estudos da viabilidade de utilização da reação de Fenton em diferentes valores de pH.**

Segundo NEYENS e BAEYENS (2003) para o sistema Fenton é necessário que o meio reacional seja ácido para produzir uma quantidade máxima de radicais hidroxila. Esta etapa do processo é muito importante, pois se o pH estiver fora da faixa ácida, o ferro pode precipitar como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ou como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o qual diminui a quantidade de catalisador disponível para a formação dos radicais hidroxila e decompõe cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, causando um abaixamento da eficiência da reação. GHALY *et al.* (2001) também observaram que a degradação do p-clorofenol diminuiu em sistemas onde o pH era acima de 4 para as reações de Fenton. No entanto, a necessidade de alterar o pH para ácido pode ser um fator limitante para a utilização dos processos com a reação de Fenton. O efeito que esta acidez pode provocar em alguns sistemas, como precipitação de compostos do efluente e/ou problemas operacionais de uma planta de tratamento são os principais motivos para se pesquisar degradações em outros valores de pH.

Os estudos realizados neste trabalho para verificar a viabilidade de utilizar solução com pH mais altos apresentaram resultados importantes. Os testes com luz UV e ferro em diferentes valores de pH utilizando a análise do paration metílico, não apresentaram diferença significativa no resultado final de degradação após 3 horas de irradiação. Todos os sistemas apresentaram 100% de degradação. No entanto, na análise da produção de fosfato com o tempo, pode-se observar que a cinética de decomposição do paration metílico varia de acordo com o pH e fonte de ferro no processo catalítico (figuras 5, 6 e 7). Embora ocorra esta variação exatamente por causa do papel de catalisador do ferro, a degradação não foi alterada devido ao valor de pH. Nos experimentos com pH 7,0 não houve diferença significativa na produção de fosfato a partir da destruição do paration metílico. Apenas houve uma diminuição na produção de fosfato para o sistema contendo ferro na forma elementar. Os testes com ferro (II) e (III) não foram realizados em pH 10 porque estes íons precipitam na forma de hidróxidos em um valor tão alto de pH. Por outro lado, pode-se observar que é possível utilizar as reações de Foto-Fenton em pH 10 se as fontes de ferro forem ferro elementar ou os complexos de ferro.

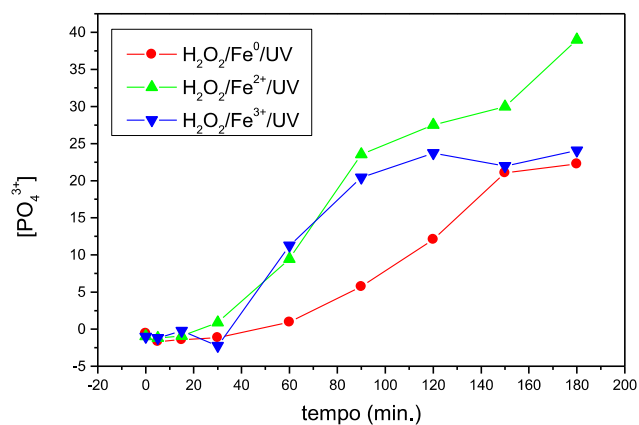


Figura 5 – Produção de fosfato durante a degradação de paration metílico usando luz ultravioleta e pH 4.

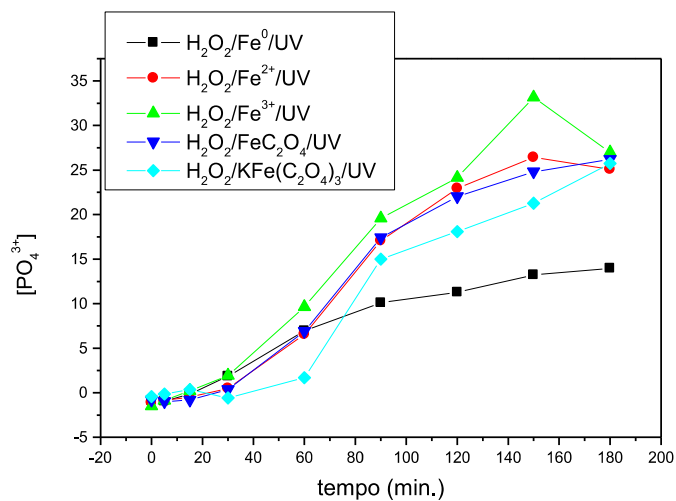
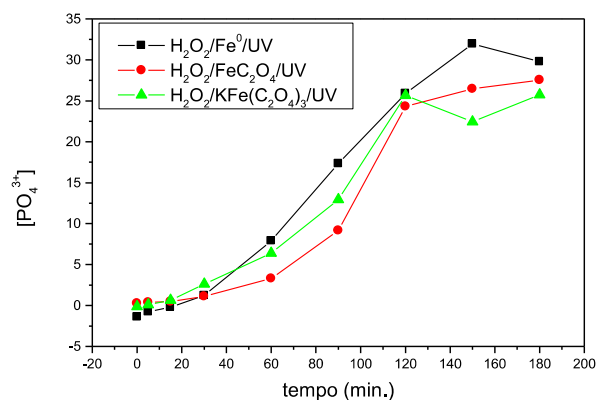


Figura 6 – Produção de fosfato durante a degradação de paration metílico usando luz ultravioleta e pH 7.



**Figura 7 – Produção de fosfato durante a degradação de paration metílico usando luz ultravioleta e pH 10.**

## 5.2 – Degradação do Folisuper® utilizando luz visível

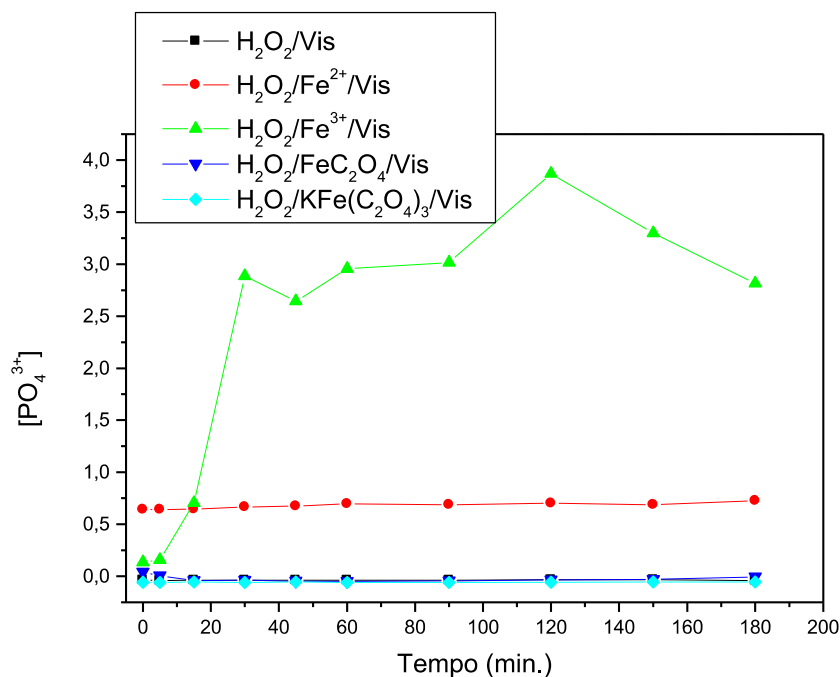
No primeiro experimento realizado foi utilizada apenas a luz visível para verificar se, no tempo de experimento, o paration metílico apresentou degradação por fotólise. A solução circulou sem a adição de nenhum oxidante e foi possível observar que nessas condições experimentais o paration metílico não se decompôs. Estes resultados puderam ser vistos através da ausência de fosfato gerado e da área cromatográfica do pico do composto em comparação com o extrato da solução antes do início do experimento. Os resultados dos demais estudos realizados com adição de agentes oxidantes e formadores de radicais hidroxila podem ser visualizados na tabela 3.

**Tabela 3 - Degradação do paration metílico sob irradiação de luz visível após 1 e 3 horas de irradiação.**

Experimento	1 h	3 hs
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Vis	60%	63%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>3+</sup> / Vis	98%	97%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> / Vis (Foto-Fenton)	74%	76%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / Vis	96%	93%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / KFe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> / Vis	98%	96%



As porcentagens de degradação estão relacionadas à determinação do princípio ativo por cromatografia gasosa. A degradação atribuída ao sistema com peróxido de hidrogênio apresenta uma taxa mais baixa comparada ao sistema UV, provavelmente pela não ocorrência de fotólise e não produção de radicais hidroxilas da ação da luz com o  $H_2O_2$ . Comparando outros sistemas foi observado que a menor degradação ocorreu no sistema onde a fonte de ferro era o íon ferro (II). Se for realizada uma análise dos resultados acima, somente é possível concluir que os sistemas que apresentam soluções mais coloridas foram o que apresentaram maior taxa de degradação do paration metílico, uma vez que houve maior absorção em comprimentos de onda do visível. No entanto, embora os resultados do desaparecimento do princípio ativo demonstrem este resultado, os dados obtidos para a produção de íons  $PO_4^{3-}$  são um pouco contraditórios. Na figura 8 é possível verificar que a produção de íons fosfato durante a degradação apenas ocorreu para o sistema contendo íons ferro III. No caso do sistema contendo ferro II houve uma produção inicial de fosfato que permaneceu constante durante todo o processo.



**Figura 8 – Produção de fosfato nos experimentos de degradação do paration metílico sob irradiação de luz visível.**

Como os resultados de fosfato não seguiram o mesmo raciocínio de degradação foram investigados os subprodutos da degradação do paration metílico através de CG-EM. Os resultados mostraram através das análises utilizando o método de *scan* (análise de todos os fragmentos) que houve a formação de um intermediário, o paraoxon metílico, primeiro produto da oxidação do paration metílico (figura 9). A presença deste composto justifica a não produção de fosfato como produto da degradação em um limite quantificável dentro do método usado, pois grande parte do fosfato ficou na forma do intermediário. Os experimentos em que este composto foi detectado foram os sistemas utilizando  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $FeC_2O_4$  e  $KFe(C_2O_4)_3$ , sendo que no sistema com  $Fe^{3+}$ , houve a menor área para o intermediário e composto teste, comprovando que a ausência de fosfato nos outros sistemas, se deve provavelmente a formação do intermediário ou não degradação do composto alvo. Na tabela 4 podem ser observadas as áreas relativas dos picos obtidos para os extratos após 1 hora de degradação.

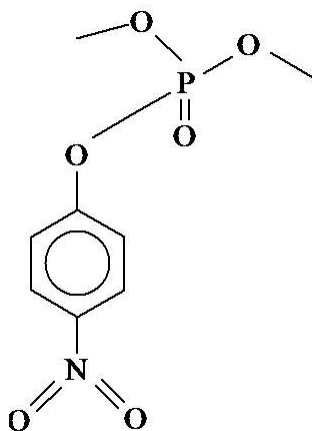


Figura 9- Molécula do Paraoxon metílico

Tabela 4 - Área dos picos cromatográficos do intermediário e do paration metílico após 1 hora de irradiação.

Área	Branco	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	Oxalato	Trioxalato
<b>Paraoxon</b>	0	626453	1247	139994	736668
<b>Paration</b>	11105680	9502545	972505	2043440	512926

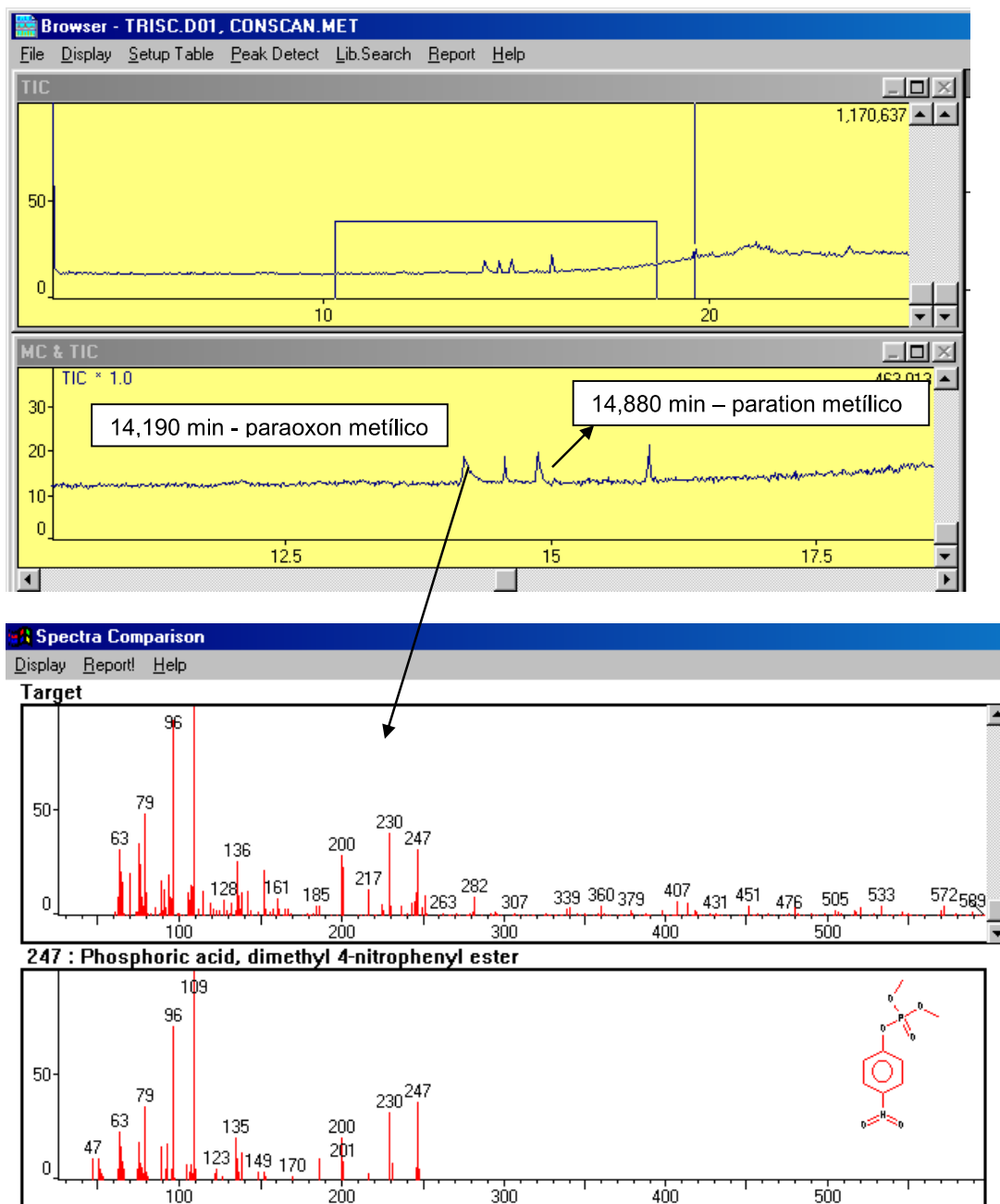


Figura 10 – Cromatograma do extrato obtido após a irradiação de 1 h do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / KFe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/ Vis e o espectro de massas do paraoxon metílico.

A presença do paraoxon metílico como um dos intermediários da degradação do paration metílico já foi estudada por Pignatello e Sun (1995). Os autores identificaram durante a fotodegradação utilizando o processo  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , vários compostos intermediários e produtos da degradação do paration metílico, dentre eles o paraoxon metílico. Os autores propõem ainda um mecanismo para esta degradação. A não detecção de outros intermediários neste trabalho pode ser atribuída a ausência dos mesmos, baixo limite de detecção e a necessidade de realizar extração em períodos de irradiação mais curtos. Neste último caso, não houve interesse em fazê-lo no momento devido à extensão que o trabalho já possuía.

## 6. CONCLUSÕES

Através deste trabalho, pôde-se analisar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados para o tratamento de efluentes contaminados com o agroquímico Folisuper® . Nos testes realizados apenas com luz ficou evidenciado que o paration metílico não sofre fotólise em luz visível. Entretanto, quando submetido à luz germicida, o composto sofreu 75% de degradação.

As reações de Foto-Fenton apresentaram uma degradação aparentemente eficiente com fonte de luz visível aplicada na presença dos complexos coloridos de ferro (93% oxalato de ferro II e 96% para o trioxalato de ferro III). No entanto, pode-se observar que apenas o princípio ativo diminuiu de concentração na solução e não houve a produção de fosfato. Embora tenham contribuído para a degradação do paration metílico, eles apenas oxidaram parcialmente este composto gerando um intermediário mais tóxico do que o inicial conhecido como paraoxon metílico. Os melhores resultados em luz visível foram obtidos para os sistemas onde foram usados sais de ferro III.

Seguindo o mesmo princípio de Foto-Fenton, porém, utilizando luz germicida e diferentes sais de ferro, foi possível observar a degradação de aproximadamente 100% do composto para todos os sistemas de ferro, ocorrendo com uma velocidade e eficiência maior, levando a degradação total do composto alvo.

Os resultados também foram promissores para a variação do pH, pois ele não influenciou na degradação do paration metílico e todas as amostras tiveram 100% degradação, entretanto, a produção de fosfato no meio reacional varia com o pH e o ferro utilizado.

Este trabalho mostrou que o comportamento das reações de Foto-Fenton é muito dependente do tipo de composto que será degradado e sua formulação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, C. D.; KUZHIKANNIL, J. J. Effects of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. **Water Research**. v. 34, n. 2, p. 668-672, 2000.

AGÊNCIA Nacional de Vigilância Sanitária (2005). Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 14/12/05.

AGRIPEC Produtos (2005). Disponível em: <<http://www.agripec.com.br>>. Acesso em 13/09/05.

ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. **Catalysis Today**. v. 58, p. 199-230, 2000.

AMIRI, A. S.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**. v. 31, n. 4, p. 787-798, 1998.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V. Ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV treatment of chloridric acid in water: a kinetic investigation. **Journal of Hazardous Materials**, B103, p. 233-246, 2003.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**. v. 28, n. 6, p. 975-982, 2005.

ARMON, R.; LAOT, N.; NARKIS, N.; NEEMAN, I. Photocatalytic inactivation of different bacteria and bacteriophages in drinking water at different TiO<sub>2</sub> concentration with or without exposure to O<sub>2</sub>. **Journal of Advanced Oxidation Technology**. v. 3, n. 2, p. 145-150, 1998.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A.; BAHNEMANN, D.W. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/ UV and TiO<sub>2</sub> / UV-A process. **Dyes and Pigments**. v. 47, p. 207-218, 2000.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Editora Bookman, p. 494-495, 2002.

BANDALA, E. R., GELOVER S, LEAL. M. T., ARANCIBIA-BULNES. C., JIMENEZ. A.; ESTRADA, C. A. Solar photocatalytic degradation of Aldrin. **Catalysis Today**. v. 76, p. 189- 199, 2002.

BARBIERI, E. (2006) "Pesticidas: um problema grave de saúde pública e ambiental", In: <http://www.abdl.org.br/article/static/2683>. Acesso em 13/02/06.

BRASIL, Ministério da Saúde. Manual de Vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos, 1996.

BRASIL, Ministério da Saúde. Guia Brasileiro de Vigilância Epidemiológica, 1998.

COMPANHIA de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (2005). Disponível em:

< <http://www.sabesp.com.br>>. Acesso em 09/01/06.

CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* E *Pseudomonas* sp. **Química Nova**. v. 27, n. 5, p. 689-694, 2004.

DERBALAH, A. S.; NOBUTAKE, N.; SAKUGAWA, H. Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction. **Chemospher**. v. 57, p. 635-644, 2004.

DOMÍNGUES, C.; GARCIA, J.; PEDRAZ, M. A.; TORRES, A.; GALÁN, M. A. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. **Catalysis Today**. v. 40, p. 85-101, 1998.

DOONG, R. e CHANG, W., Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 37, p. 2563-2572.

EPA HANDBOOK (1998) Advanced Photochemical Oxidation Processes. EPA/625/R-98/004. United States Environmental Protection agency, Washington.

FALLMANN, H. KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S. e BLANCO, J. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalysis Today**. v. 54, p. 309-319, 1999.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of Chemical Society**. v. 65, p. 899-910, 1894.

GHALY, M. Y.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of *p*-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study. **Waste Management**. v. 21, p. 41-47, 2001.

GHALY, M. Y. Destruction of the environmental organic pollutant through activated hydrogen peroxide oxidation. **Afinidad**. v. 62 n. 518, p. 314-320, 2005.

GRILLO, B. (2006) Segurança no trabalho: algo a ser conquistado - Organofosforados: combate à dengue e fumacê. Revista Consciência.net. <http://www.consciencia.net/2006/0127-seguranca-no-trabalho.html>, Acesso em 13/02/06.

HOFFMAN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BOHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev.**, 95: p. 69-96, 1995.

HUSTON, P. L.; PIGNATELLO, J. J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Research**. v. 33, n. 5, p. 1238-1246, 1999.

INSTITUTO Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (2005). Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/ambtec/documentos/Parte%204.pdf> >. Acesso em 11/01/06.

KANG, S. F.; YEN, H. Y.; YANG, M. H. Treatment of textile effluents by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV oxidation combined with RO separation for reuse. **Journal of Environmental Science and Health part a-toxic/hazardous substances & Environmental Engineering**. v. 38, p. 1327-1339, 2003.

KWAN. C. Y.; CHU W. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems. **Water Research**. v. 37, p. 4405-4412, 2003.

KU, Y.; JUNG, I. L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Research**. v.35, n.1, p. 135 - 142, 2001.

KRUTZLER, T.; BAUER. R. Otimização de a photo-fenton prototype reactor.



**Chemosphere.** v. 38, p. 2532-2571, 1999.

LANG, K.; LUNAK, S. Photocatalytic degradation 4-chlorophenoxyacetic acid in the presence of an iron complex and hydrogen peroxide. **Photochemical & Photobiological Sciences.** v. 1, n. 8, p. 588-591, 2002.

MANSILLA, H.D.; YEBER, M.C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Science and Technology.** v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.

MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de Hidrogênio: Importância e determinação. **Química Nova.** v. 26, n. 3, p. 373-380, 2003.

MILLIOLI, V. S.; FREIRE, D. D. C.; CAMMAROTA, M. C. Tratamento de areia de praia contaminada por óleo cru utilizando reagente de Fenton. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2004.

MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; ZAMORA, P. G. P. Tratamento de chorume de aterro sanitário por Fotocatálise Heterogêna integrada a processo biológico convencional. **Química Nova.** v. 29, n. 1, p. 20-23, 2006.

MOREIRA, D.S., LIMA, R.F., GOBBO, A.A.R., CANELA, M.C. Degradação de Pesticida Organofosforado utilizando Fotocatálise Heterogênea e Foto-Fenton. 25a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, AB010, 2002.

MOREIRA, J. C.; JACOB, S. C.; PERES, F.; LIMA, J. S.; MEYER, A.; SILVA, J. J. O.; SARCINELLI, P. N.; BATISTA, D. F.; EGLER, M.; FARIA, M. V. C.; ARAÚJO, A. J.; KUBOTA, A. H.; SOARES, M. O.; ALVES, S. R.; MOURA, C. M.; CURTI, R. Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ. **Ciência & Saúde Coletiva.** v. 7, n. 2, 2002.

NETO, A. J. S.; SIQUEIRA, M. E. P. B. Análise de praguicidas organofosforados em água por extração em fase sólida (SPE) utilizando discos C18 e cromatografia em fase gasosa: avaliação da contaminação do reservatório de Furnas (MG-Brasil). **Química Nova.** v. 28, n. 5, p. 747-750, 2005.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, B98, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Processo Oxidativos Avançados: uma alternativa para tratamento de efluentes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 3, p. 97-100, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. **Water Research**. v. 34, n. 3, p. 895-901, 2000.

NOGUEIRA, B.; RIBEIRO, K. **Estudo de processo de fotodegradação de efluentes aquosos contendo fenol em reator solar operando em batelada e batelada alimentado**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. 128p.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. v. 21, n. 1, p. 69, 1998.

PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. **Chemosphere**. v. 58, n. 8, p. 1107-1116, 2005.

PEDLOWSKI, M. A.; AQUINO, S. L.; CANELA, M. C.; SILVA, I. L. A. Analisando as conseqüências ambientais e para a saúde humana da utilização de agrotóxicos num assentamento de reforma agrária no Norte Fluminense. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ECOTOXICOLOGIA, 2004. Florianópolis, Santa Catarina. Resumos...

ROSSETTI, G. H.; ALBIZZATI, E. D.; ALFANO, O. M. Modeling of a flat-plate solar reactor. Degradation of formic acid by the photo-Fenton reaction. **Solar Energy**. v. 77, p. 461-470, 2004.

SABESP -Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (2005) Disponível em: <<http://www.sabesp.com.br>> Acesso em 09/01/06.

SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise Eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: Efeitos de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**. v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.

- SANTOS, V. C. e KONDO, M. M. Imobilização de TiO<sub>2</sub> em concreto: Fotodegradação de clorofórmio e fenol. **Química Nova**. v. 29, n. 2, 2006.
- SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRODER, H. Fr. Applicability of Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**. v. 60, n. 5, p. 644-655, 2005.
- STANDARD Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18<sup>a</sup> ed. Eds. A.S. Greenberg, L. S. Clesceri and A. D. Eaton (American Public Health Association, Washington, DC, 1992).
- TEIXEIRA, C. P. A. B. **Estudos Comparativos de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados**. Tese de Doutorado em Saneamento e Ambiente. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002. 165p.
- TEIXEIRA, S. C. G.; MATHIAS, L.; CANELA, M. C. Recuperação sílica-gel utilizando Processos Oxidativos Avançados. Uma alternativa simples e de baixo custo. **Química Nova**. v. 26, n. 6, p. 931-933, 2003.
- TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações Foto-Fenton na prevenção de contaminantes agrícolas. **Química Nova**. v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.
- WOOLLINS, J. D. **Inorganic Experiments**. Weinheim; New York; Basel; Cambridg; Tokio: VCH, p.8, 1994.
- ZAVATTI, L. M. S.; ABAKERLI, R. B. Resíduos de Agrotóxicos em Frutos de Tomate. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 34, n. 3, p. 473-480, 1999.
- ZHAO, X-K.; YANG, G-P.; WANG, Y-J. e GAO, X-C. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. **J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 161, p. 215-220.