

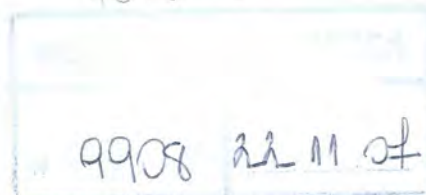
PROCESSOS FOTOASSISTIDOS APLICADOS À DEGRADAÇÃO  
DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM PESTICIDAS



01618930009908 - CCT  
Processos fotoassistidos aplic  
628.16842 T266p MON

**SILVIO CÉSAR GODINHO TEIXEIRA**

161893



628.16842  
T266p  
MON

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

Campos dos Goytacazes-RJ

Março de 2005

628.16842  
T266p  
MON

# PROCESSOS FOTOASSISTIDOS APLICADOS À DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM PESTICIDAS

**SILVIO CÉSAR GODINHO TEIXEIRA**

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 Licenciado em Química.

Orientadora Profa. Maria Cristina Canela Gazotti

Campos dos Goyatacazes-RJ  
Março de 2005

## PROCESSOS FOTOASSISTIDOS APLICADOS À DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM PESTICIDAS

**SILVIO CÉSAR GODINHO TEIXEIRA**

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

Aprovado em 02 de março de 2005

Comissão examinadora:

  
Maria Cristina Canela Gazotti

  
Cristina Maria Magalhães de Souza

  
Paulo César Muniz de Lacerda Miranda

  
Rosana Aparecida Giacomini

## **Agradeço e dedico**

Ao Senhor Jesus, meu único e suficiente Salvador, minha porção. A Ti, toda honra e glória pelos teus maravilhosos feitos. Tua misericórdia e Tua destra fiel me sustentaram até aqui. Porque Você me amou primeiro, te louvo. Em todas as páginas desse manuscrito não caberiam palavras de louvor e adoração ao Teu Nome pela alegria que me deste, a de saber que sou teu filho.

## Agradecimentos

Porque o SENHOR tem piedade de Sião, terá piedade de todos os lugares assolados dela, fará do seu deserto como Éden e da sua solidão, como jardim do SENHOR, regozijo e alegria se acharão nela, ações de graça e som de música.

(Isaías 51-3)

Para realizar esse trabalho de monografia, contei com a ajuda de muitas pessoas. E não poderia deixar de agradecer-las.

Primeiramente àqueles que foram alicerces em todos os anos de graduação, meus pais. Sem a participação deles certamente seria muito mais difícil. A minha amada mãe, Maria Amélia, por ter me acompanhado em meus sonhos e por muitas vezes abrir mão dos seus ao meu favor. Com quem aprendi a ter determinação e a trabalhar duro. Com certeza uma mulher de verdade. Ao meu pai, Laurindo, pela força e auxílio, pelas muitas vezes que me estimulou, principalmente no final, que foi tão duro.

As minhas irmãs que também tiveram grande participação para que eu me vencesse mais essa etapa. À minha irmã Lenita, por seu carinho, presença e amizade. À Sueli, por todos os seus cuidados, por ter torcido e festejado comigo cada vitória, minha segunda mãe. À Simoni, pelo seu senso de realidade, por sua presença e exemplo de luta. À Silvana, pequena, mas valente. Em quem me inspirei para avançar além das possibilidades da época. Através de seu exemplo e perseverança, vi que era possível. Aos meus sobrinhos, minhas alegrias, meus filhos também.

Quando eu ainda morava em Friburgo (Nova Friburgo, minha cidade natal) três professores tiveram grande influência na minha tentativa de prestar vestibular (inicialmente para Ciências Biológica e Biomédicas). Profa. Glória, Reinaldo e Paolo. Obrigado por serem exemplos. Quando passei no vestibular (no segundo ano de tentativas e para Química) foi meu amigo Carlos Filipe que me ligou para me avisar, obrigado. Naquele tempo fiz muitos amigos, Jociara, Leila, Daniel, Taíssa, Anderson, Rodrigo, André, Andréia e muitos outros. A todos, meu muito obrigado. Agradeço também a minha tia Ademilde. Sua ajuda no meu Ensino Médio e sua presença foram fundamentais para essas conquistas. Ela também é um exemplo de grande profissional e por quem tenho grande carinho.

No Hospital Unimed Nova Friburgo, onde trabalhei, aprendi muito da vida e da enfermagem (embora tenha desistido da carreira) e fiz grandes amigos.

Agradeço as Enfermeiras Eliane e Héliida, que tiveram muita paciência e em que me inspirei. Aos diretores, enfermeiros, funcionários, enfim todos que me apoiaram e compartilharam do meu um novo sonho.

Quinze dias antes de mudar de Friburgo e vir para a universidade, conheci um grande amigo, o Sávio. Ele teve grande influência na minha adaptação e permanência no curso. Esteve presente durante todo o curso, a quem agradeço muito.

Chegando a Campos, tive o prazer de durante toda minha graduação de dividir apartamento com Sidnei, com quem aprendi muito da vida e com quem dividi também muitos importantes momentos dela. Meu muito obrigado.

No primeiro mês de faculdade, fiz uma grande amiga na ABU (Aliança Bíblica Universitária), a Dra. Mina Karasawa, presente na longa e cansativa jornada chamada graduação, exemplo de fé. Como agradecer por tudo?

Também na república convivi com um amigão, o químico e professor Rodrigo Agum, simplicidade em pessoa, grande inteligência. Bom papo e carisma são suas qualidades adicionais. Valeu mesmo. Agradeço também a Luciana e Cauã por suas presenças em minha vida.

No segundo período fui trabalhar com a Professora Maria Cristina Canela Gazotti (Cris), a quem agradeço pelos anos de orientação, pelas lutas que vencemos, pelo sucesso que tivemos, pelas alegrias vividas e lágrimas vertidas. Discutimos diversos assuntos, não só de trabalho, divergimos também, fomos parceiros em muitas empreitadas acadêmicas e da vida. Enfim, fizemos um bom trabalho. Não há como expressar minha satisfação de fazer parte de sua equipe. Muito obrigado. Também agradeço ao Prof. Wilson Antônio Gazotti (*In memoriam*), por suas contribuições, puxões de orelha e inteligência.

No laboratório, tive um grande exemplo profissional, Maristela (Mari), em quem encontrava sempre um abraço tão bom nas horas ruins.

No decorrer do curso convivi com muitos amigos: Olívia (furacão), Ana Cristina, Amanda, Luiza, Giseli, Adriana, Luciana, Andréia, Carla (amiga de viagens e exemplo de competência), Umberto e Cíntia e muitos outros.

Agradeço também à família Escocard Siqueira (da qual a amiga e companheira de lutas Aline é representante) por muitas vezes estarem presente, pelo apoio e incentivo. A "tia" Rita, mãe emprestada muitas vezes, ternos

agradecimentos. Conheci também uma grande amiga, Érica, forte exemplo de luta e coleguismo.

Uma outra família também se fez presente de forma marcante na minha vida. Nessa casa, muitas vezes, encontrei abrigo, apoio e palavra de ânimo. Denize (exemplo de força) e Carol, meu muito obrigado.

À Vanessa, mais que amiga, grande companheira, não há como expressar a satisfação de tê-la conhecido e de tê-la como parte da minha vida.

Também não poderia me esquecer da D. Neide, muito obrigado pelo carinho e atenção.

Dos professores do LCQUI, o professor Paulo César M. L. Miranda foi um dos grandes exemplos que tive. Com ele, foram inúmeras as discussões produtivas sobre química. Aprendi também com ele a amar a ciência e tê-la como prática de vida. Também agradeço à Professora Rosana Giacomini, um exemplo de simplicidade e sabedoria.

A maior profissional da área de Educação com quem convivi foi a Professora Linda Amélia. Sua simplicidade e competência me encantaram e por isso me apaixonei pela Educação. Muito obrigado pelo auxílio, exemplo e carisma.

Na cidade de Campos fiz alguns bons amigos, Carla, Adriano e Priscila, Alessandra (Ingrid e Calebe), Rodrigo Gomes e Carol, exemplos de fé, canais de cura. Muito obrigado. Aos amigos da ABU também, grande apreso e muito obrigado.

Durante quase dois anos trabalhei como bolsista de apoio acadêmico na Casa de Cultura Villa Maria. Agradeço ao Professor João Vicente e a todos os funcionários pelo bom tempo que estive com vocês.

Para montar o reator com que trabalhei, contei com a ajuda dos técnicos Ulisses (LCQUI) e Sérgio (LCFIS), muito obrigado.

A graduação foi difícil, muitas vezes angustiante, mas produtiva. Trabalhei duro, aprendi bastante (e não só da Química) e acima de tudo, vivi intensamente aquilo que optei por fazer como prática de vida.

A todos vocês e muitos outros não mencionados e não esquecidos, meu muito obrigado.

## Sumário

Resumo.....	11
1.0 Considerações gerais .....	12
2.0 Revisão bibliográfica.....	13
2.1 Métodos convencionais de tratamento de efluentes. ....	13
2.2 Processos Oxidativos Avançados aplicados ao tratamento de efluentes... 15	
2.2.1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz.....	16
2.2.2 Reagente de Fenton e Foto-Fenton.....	17
2.2.3 Fotocatálise Heterogênea utilizando TiO <sub>2</sub> .....	18
2.4 Pesticida Padron®.....	20
2.5 Dados de comercialização de agrotóxicos no Brasil .....	21
2.6 Foto-reatores com uso de concentradores de luz .....	22
3.0 Objetivos.....	23
4.0 Material e Métodos.....	24
4.1 A escolha do pesticida.....	24
4.2 Reatores tubulares e experimentos de degradação do pesticida Padron® utilizando luz artificial.....	24
Métodos analíticos .....	27
Carbono Orgânico Total.....	27
Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível .....	28
4.3 Experimentos utilizando a luz natural para degradação do pesticida Padron®.....	28
Métodos analíticos .....	31
Carbono Orgânico Total.....	31
Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível .....	32
Peróxido residual .....	32
Análise de intermediários.....	32
5.0 Resultados e discussão .....	33
5.1 Degradação utilizando luz artificial .....	33
5.2 Degradação utilizando luz solar .....	39
7.0 Bibliografia .....	51



## Índice de figuras

Figura 2.2.3 Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor.....	19
Figura 2.4 Molécula do Picloram (A) e do corante violeta genciana (B) .....	20
Figura 4.2.1 Representação do fotoreator tubular (A-Lâmpada de luz artificial; B-Tubo de vidro.).....	25
Figura 4.2.2 Esquema experimental utilizado para fotodegradação de pesticida. (A – Reator tubular; B – Entrada de ar; C – Bomba peristáltica; D – Reservatório da solução a ser tratada; E – Placa de agitação.) .....	26
Figura 4.2.3 Representação da permeação do CO <sub>2</sub> (Fadini, 1995). .....	27
Figura 4.3.1 Reator solar tubular de batelada.....	29
Figura 4.3.2 Representação do uso do refletor de luz solar.....	29
Figura 4.3.3 Representação das alças. ....	30
Figura 5.1.1 Degradação do efluente de Padron <sup>®</sup> após 60 min. de irradiação com luz artificial. ....	36
Figura 5.1.2 Absorbância/Aborbância <sub>0</sub> relativo ao $\lambda_{max}$ . do corante .....	37
Figura 5.1.3 Absorbância/Aborbância <sub>0</sub> relativo ao $\lambda_{max}$ . do picloram.....	37
Figura 5.1.4 Porcentagem de degradação do princípio ativo (A) e do corante (B). .....	38
Figura 5.1.5 A Concentração final de peróxido (mmol/L) presente em solução em cada experimento. ....	38
Figura 5.2.1 Espectro UV-VIS do vidro de borossilicato, do pesticida formulado e seus componentes principais.....	39
Figura 5.2.2 Espectro UV-VIS do experimento de fotólise.....	41
Figura 5.2.3 Espectro UV-VIS do experimento de hidrólise.....	42
Figura 5.2.4 Espectro UV-VIS do experimento utilizando o sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV....	43
Figura 5.2.5 Concentração de peróxido em solução.....	43
Figura 5.2.6 Análise de degradação por COT.....	45
Figura 5.2.7 Concentração de peróxido no experimento com Reação de Fenton. ....	46
Figura 5.2.8 Espectro UV-VIS do experimento utilizando o sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> /H <sup>+</sup> . .....	47

Figura 5.2.9 Concentração de peróxido em solução.....	48
Figura 5.2.10 Análise de degradação por COT.....	48
Figura 5.2.11 Espectro UV-VIS do experimento utilizando o sistema H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup> /H <sup>+</sup> /Luz solar. ....	49

### Índice de tabelas

Tabela 2.2.1 Potencial de oxidação das substâncias mais utilizadas no tratamento de efluentes. ....	15
Tabela 4.2.1 Degradação do efluente contendo pesticida por luz artificial .....	26
Tabela 4.3.1 Degradação do efluente contendo pesticida por luz solar.....	31
Tabela 5.1.1 Porcentagem de degradação do princípio ativo e do corante. ....	38
Tabela 5.1.2 A Concentração final de peróxido (mmol/L) presente em solução em cada experimento. ....	38
Tabela 5.2.1 Geração de radicais hidroxila em diversos POA's .....	40

## Resumo

A introdução de compostos químicos na agricultura refletiu no aumento da produção de alimentos por combater pragas e doenças. Conhecidos como pesticidas, esses compostos estão sendo utilizados em excesso e afetando o ecossistema.

Experimentos realizados em um reator tubular utilizando a quarta água de lavagem de embalagens do pesticida formulado Padrom<sup>®</sup> (ácido-4-amino-3,5,6-tricloropicolínio e corante violeta genciana) e luz artificial (luz negra e luz germicida) indicaram que a luz germicida, por fotólise direta, é capaz de degradar 72,9 % do princípio ativo (Pa) e 68,9 % do corante (Co) enquanto que a luz negra foi incapaz de promover a degradação dos compostos. Associando-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a luz germicida observou-se que não ocorreu um aumento significativo da taxa de degradação do Pa (75,3 % ) ocorrendo um aumento das taxas de degradação do Co (80,4 %). O uso da fotocatalise heterogênea não representou um mecanismo eficiente para tratar esse efluente, degradando 60,2 % do Pa. A adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao sistema aumentaram as taxas de degradação para 85,9 %-Pa.

A segunda proposta desse trabalho é degradar esse resíduo utilizando uma plataforma solar. Foram preparados 20 litros de solução do pesticida formulado Padron<sup>®</sup> com [50 mgC/L] e recirculados através do fotoreator por uma bomba peristáltica (Stanner modelo 170MD5) de dois canais que confere ao reator a vazão máxima de 475 mL/min. Os experimentos foram realizados no período de 10 às 15 horas de dias de céu claro. Os ensaios mostraram que tanto o picloram como o corante não sofre a hidrólise e nem fotólise. O COT da solução aumentou durante o tempo de reação indicando que os microgrânulos deste pesticida em específico se solubilizam durante a reação. O mesmo comportamento foi observado nos espectros de UV-Vis, onde absorção do principio ativo no final do experimento aumentou em 13.8% em relação a inicial. A aplicação do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV degrada 12% da carga poluente, embora não tenha sido possível quantificar a degradação do picloram isoladamente. A reação de Fenton apresentou uma taxa de 41.8% de degradação. Na Reação de Foto- Fenton observou-se uma cinética quase constante de degradação da carga orgânica, refletindo numa degradação de 60%.

## 1.0 Considerações gerais

O avanço tecnológico experimentado a partir da Segunda Guerra resultou em uma maior produção industrial e impulsionou a economia e a ciência. As conseqüências dessa revolução tecnológica também foram observadas na agricultura. Muitos produtos químicos, a maioria deles sintéticos, conhecidos como pesticidas, defensivos agrícolas e mais recentemente chamados de agroquímicos (ALMOLD e KNOWLES, 1999), foram desenvolvidos e aplicados nas lavouras para controlar as pragas e doenças que diminuía a produção e aumentavam seus custos (IBGE, 2002 e FUTINO e SILVEIRA, 1999).

A introdução desses compostos na agricultura aumentou muito a produção de alimentos e, após esses resultados positivos, a quantidade de pesticidas utilizados ao longo dos anos foi crescendo cada vez mais. Desde 1970, o consumo de defensivos agrícolas no Brasil aumentou de 27.728 toneladas para 80.968 toneladas em 1980 (FUTINO e SILVEIRA, 1999). No ano de 1997, a quantidade de pesticida comercializada por área plantada era de 2,27 kg/ha e em 2000 essa quantidade aumentou para 2,76 Kg/ha (IBGE, 2002).

Atualmente, são produzidos novos pesticidas para aplicações específicas no campo e maiores quantidades são utilizadas nas culturas, totalizando mais de 300 princípios ativos e 1200 formulações de defensivos agrícolas (IBGE, 2002).

Os efluentes das indústrias agrícolas, de formulação de pesticidas e de plantas de fabricação também são responsáveis pela contaminação ambiental. O efluente da agricultura é da ordem de  $10 \mu\text{g C L}^{-1}$  de COT (carbono orgânico total), já o das indústrias que fabricam os pesticidas chega a  $1000 \text{ mg C L}^{-1}$  (MALATO *et al.*, 2000). Mesmo os frascos contendo pequenas quantidades de resíduos de pesticidas, quando retornam às empresas para serem reciclados, geram um efluente da água de lavagem da ordem de 10 a  $100 \text{ mg C L}^{-1}$ , que também deve ser tratado (CHIRON *et al.*, 2000; FALLMAN *et al.*, 1999; MALATO *et al.*, 2000).

Com tudo isso, o descarte anual de embalagens destes produtos no Brasil é de cerca de 115 milhões de unidades. Essa grande quantidade de embalagem recebe os mais diversos fins, sendo o meio ambiente, o destino final da maior parte delas. Quando as embalagens de pesticidas são lançadas no ambiente, a água da chuva e dos rios lixivia o resíduo contido no seu interior e acaba contaminando o ambiente com estes produtos.

Esses efluentes apresentam normalmente altas concentrações e alta toxicidade. Quando os pesticidas presentes nos efluentes são biodegradáveis, eles são decompostos pela ação de bactérias. Quando esses compostos são persistentes, se mantêm por longo tempo no meio ambiente e acumulam-se nos organismos vivos. Estes poluentes podem causar graves problemas como a contaminação de alimentos, peixes e crustáceos e chegar até o homem através do consumo direto desses animais.

Uma outra grande questão associada ao uso de pesticida é que tais compostos não são seletivos, matam tanto as pragas e plantas concorrentes como seus inimigos naturais.

Diante deste cenário, o meio ambiente tem sofrido sérias conseqüências do uso aleatório de agroquímicos. Os corpos aquáticos próximos às áreas de plantação e plantas de produção de pesticidas têm sofrido uma grande contaminação por esses materiais. A percolação de resíduo de pesticidas no solo tem atingido os lençóis freáticos, comprometendo a qualidade dessa águas. A lixiviação pela água da chuva para os rios e lagos tem causado sérias contaminações à flora e fauna desses corpos receptores. 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.

O tratamento de efluentes líquidos contendo pesticidas é uma das principais questões ambientais no que diz respeito à proteção ao meio ambiente, preservação dos recursos naturais e o conseqüente atendimento da legislação.

A necessidade de diminuir o impacto que esses compostos causam no meio ambiente tem sido o fator motivador de vários grupos de pesquisa para a busca de métodos eficazes de degradação dos agroquímicos.

## **2.0 Revisão bibliográfica**

### **2.1 Métodos convencionais de tratamento de efluentes.**

Diversos processos estão sendo estudados para a remediação de efluentes contendo pesticidas. Dentre esses estão os tratamentos convencionais de efluentes, que se dividem em 3 tipos principais: processos físicos, químicos e biológicos. Os processos físicos se caracterizam pela remoção do poluente através da separação e não pela sua degradação. São eles a sedimentação,

separação em fases, a destilação, a adsorção em carvão ativado e a ultrafiltração. Nesses processos, o poluente não ser degradado, e sim transferindo de fase, como o caso da filtração em carvão ativado, onde do efluente é retirado o solvente e o poluente é concentrado.

Um outro exemplo é a incineração, uma metodologia aplicada ao tratamento definitivo de poluentes muito tóxicos ou recalcitrantes. No entanto, a sua aplicação pode levar a formação de gases tóxicos, como as dioxinas e furanos. As cinzas geradas nesse processo também são um problema de passivo ambiental. São altamente tóxicas e de difícil descarte (BAIRD, 2002). Finalmente, a incineração também é considerada uma tecnologia de alto custo.

Os processos de biodegradação são aqueles onde os compostos poluentes servem como substrato para o crescimento de microorganismos que fazem a degradação desse material para sua manutenção. Comumente se aplica ao tratamento de efluentes de baixa toxicidade e grande volume. Eles subdividem-se em processos: (1) aeróbicos, que utilizam bactérias e fungos, os quais utilizam o oxigênio dissolvido na água e biodegradam a matéria orgânica presente no efluente em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e (2) os processos anaeróbios em que bactérias específicas formam  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  a partir da matéria orgânica presente nos efluentes. Neste caso, não está presente o oxigênio molecular, e os aceptores de elétrons podem ser duas espécies, o  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (KUNZ *et al.*, 2002).

O seu o baixo custo e a vantagem de tratar grandes volumes de efluentes tornam esses processos bem atrativos e os mais utilizados atualmente. Porém, na presença de altas concentrações e alta toxicidade de poluentes os microorganismos são inativados e interrompem o processo de tratamento no qual são empregados (MANAHAN, 2001).

O tratamento químico dos efluentes tem como objetivo oxidar a matéria orgânica presente no mesmo. Os agentes oxidantes mais comumente utilizados no tratamento de águas residuárias são o cloro ( $\text{Cl}_2$ ), o hipoclorito de sódio ( $\text{OCl}^-$ ), o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), o ozônio ( $\text{O}_3$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (FADINI e FADINI, 2001; GRASSI, 2001). A vantagem em aplicar esses processos está no fato de não gerar subprodutos sólidos, como lodo residual, mas por outro lado alguns processos químicos convencionais podem gerar subprodutos tóxicos, como por exemplos os trihalometanos (THM), produtos da reação de cloração.

## 2.2 Processos Oxidativos Avançados aplicados ao tratamento de efluentes

Dos processos químicos que estão sendo mais estudados para a remediação de efluente contendo pesticidas, os Processos Oxidativos Avançados (POA) se destacam e têm recebido grande atenção tanto do ponto de vista da pesquisa, quanto da aplicação industrial (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Os POA fazem parte de um grupo de tecnologias que têm a sua grande aplicabilidade atribuída à geração do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) ( $E_v=2.8\text{ V}$ ), espécie transitória altamente oxidante e não seletiva. Utilizados para a degradação da matéria orgânica, compostos orgânicos complexos podem ser oxidados, gerando espécies mais facilmente biodegradáveis ou até mesmo resultando na sua total mineralização, formando dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (CHIRON *et al.*, 2000; NOGUEIRA e GUIMARÃES, 1998; PARRA *et al.*, 2000). Comparando-se o potencial de oxidação do radical hidroxila com outros oxidantes, observa-se um maior poder oxidante desta espécie. (Tabela 2.2.1).

Tabela 2.2.1 Potencial de oxidação das substâncias mais utilizadas no tratamento de efluentes.

Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,0
Radial Hidroxila	2,8
Ozônio	2,1
Peróxido de Hidrogênio	1,8
Permanganato de Potássio	1,7
Dióxido de cloro	1,5
Cloro	1,4

(Fonte: EPA, 1998)

Os POA são compreendidos entre três grandes grupos:

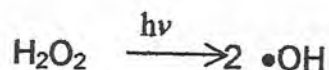
- Processo ultravioleta no vácuo (fotólise);
- Sistemas homogêneos, os quais envolvem reações usando o peróxido de hidrogênio ( $E_v=1.8\text{ V}$ ), na presença ou não de íons ferro e  $\text{O}_3$  com ou sem luz UV;
- Sistemas heterogêneos, que utilizam semicondutores como catalisadores para produzir o radical hidroxila. O principal catalisador utilizado é o  $\text{TiO}_2$ .

Dentre esses, os mais utilizados têm sido o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, o Reagente de Fenton e Foto-Fenton e a Fotocatálise Heterogênea (EPA, 1998).

### 2.2.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Luz

Peróxidos são compostos cuja característica principal é a presença de ligações O-O. Esta é uma ligação fraca (em torno de 155 kJ mol<sup>-1</sup>; 37 kcal mol<sup>-1</sup>) que pode ser facilmente rompida por homólise gerando radicais hidroxila que irão catalisar reações (McMURRY, 1996).

Esse sistema tem sido aplicado com eficiência na degradação de matéria orgânica (TOPUDURTI *et al.*, 1993). O mecanismo aceito para a formação do radical hidroxila, a partir desse oxidante é a fotólise ou cisão homolítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promovida pela radiação UV, segundo a reação:



O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser adicionado ao sistema reacional em concentrações que podem variar entre 30, 50 ou 70% p/p. No entanto, também pode ser gerado no próprio meio reacional (eletroquimicamente, a partir do oxigênio dissolvido em solução ácida). A associação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com a radiação luz UV e visível torna o processo mais eficiente do que cada um desses dois processos separadamente (<http://www.h2o2.com>).

Diversos trabalhos relatam o uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para descontaminação de efluentes contendo carga orgânica poluente. ANDREOZZI *et al.* (2003) e ANDREOZZI e CAPRIO (2003) utilizaram esta tecnologia para tratamento de água contendo fenóis conseguindo diminuir a toxicidade do efluente e para o tratamento de efluentes farmacêuticos contendo paracetamol, degradando 40% da carga poluente. KANG *et al.* (2003) aplicaram H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pré-tratamento de efluentes têxteis obtendo, de forma eficiente, a mineralização do carbono orgânico e KURBUS *et al.* (2002) para descoloração de vinilsulfato em água. ADAMS e KUZHIKANNIL (2000) utilizaram o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade de surfactantes.

Alguns grupos de pesquisa têm aplicado o sistema para tratamento de pesticidas em solução aquosa. SILVESTER *et al.* (2002) estudaram a cinética da degradação de tiocarbamatos mineralizando o composto a sulfato e BANDALA *et*

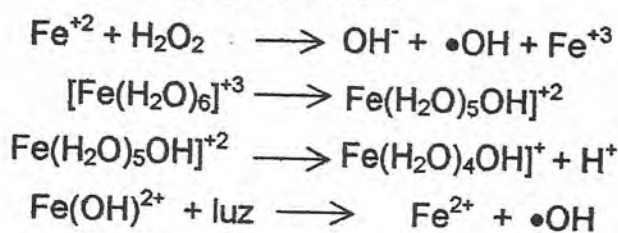


al. (2002) aplicaram o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV para degradação de Aldrin em fase aquosa utilizando concentradores de luz solar.

## 2.2.2 Reagente de Fenton e Foto-Fenton

A geração de radicais hidroxilas a partir da catálise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, promovida por sais de ferro em meio ácido, é conhecida como Reação de Fenton. Muitos metais têm propriedades especiais de transferência de elétrons que melhoram a utilidade de peróxido de hidrogênio (NOGUEIRA E GUIMARÃES, 1998). Sem dúvida, o mais comum destes é o ferro que, se usado da maneira adequada, resulta na geração de radicais hidroxilas (•OH).

Este processo é o meio mais eficiente de geração de radicais hidroxilas, e se processa através da formação de um complexo instável onde o átomo de ferro forma um complexo hexaquoso (KRUTZLER e BAUER, 1999). Em valores de pH entre 2-4 ocorre a transferência de carga entre metal e ligante produzindo o radical hidroxila conforme as equações abaixo:



A reatividade deste sistema foi pela primeira vez observada em 1894 por H.J.H. Fenton na degradação de ácido maleico, mas sua utilidade só foi reconhecida em 1930 quando os mecanismos foram identificados (FENTON, 1894). Hoje, a Reação de Fenton é usada juntamente com irradiação artificial UV ou solar (Foto-Fenton) para tratar uma variedade de efluentes industriais que contêm uma gama de combinações orgânicas tóxicas como fenóis, formaldeído, BTEX e praguicidas (FALLMAN *et al.*, 1999; GERNJAK *et al.*, 2003). Uma vantagem do processo de Foto-Fenton é a utilização de energia solar, uma vez que os reagentes absorvem cerca de 18% de toda a energia do espectro solar revelando como vantagem a redução dos custos operacionais. Outras vantagens são alta solubilidade dos reagentes e baixo custo (NOGUEIRA E GUIMARÃES, 1998).

O pH tem uma importância significativa nesse sistema reacional, se o pH for muito alto (meio básico), o ferro sofre hidrólise e precipita como Fe(OH)<sub>3</sub> e

cataliticamente cessa a decomposição do  $H_2O_2$  e a formação de radicais hidroxilas (NOGUEIRA E GUIMARÃES, 1998), além de conferir cor à solução, o que dificulta a penetração, no meio reacional, dos fótons emitidos pelas fontes de radiação.

As fontes de Ferro (II) para esse processo podem ser sais comuns de ferro, ou a utilização de um complexo de ferro. NOGUEIRA *et al.* (2002) aplicaram o Reagente de Fenton com o uso de ferrioxalato de potássio para fotodegradação de ácido dicloroacético. ANDREOZZI *et al.* (2003) desenvolveram um modelo cinético para reação de degradação de benzotiazola em batelada. Já GHALY *et al.* (2001) promoveram a fotodegradação de *p*-clorofenol em solução aquosa, observando que o sistema  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$  foi mais eficiente na degradação do composto do que o sistema  $H_2O_2/UV$ .

Sais de Ferro (III) também vêm sendo utilizados como catalisadores na Reação de Fenton. HUSTON e PIGNATELLO (1999) utilizaram sais de Ferro (III) 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. KWAN e CHU (2003) compararam a degradação de ácido 2,4-diclorofenolacético utilizando ferrioxalato/ $H_2O_2/UV$  e  $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$  observando que as taxas de degradação são maiores utilizando Ferro (III).

### 2.2.3 Fotocatálise Heterogênea utilizando $TiO_2$

A Fotocatálise Heterogênea utiliza semicondutores para promover a destruição de contaminantes, sendo o  $TiO_2$  associado à radiação UV e Visível o principal sistema destinado a esse fim (NOGUEIRA E GUIMARÃES, 1998).

A condução eletrônica em um sólido pode ser explicada pela teoria dos orbitais moleculares. Em átomos isolados, a energia dos elétrons é definida pelo orbital atômico em que eles se encontram. Em sólidos, baseada na possibilidade de sobreposição entre os orbitais atômicos, os elétrons são distribuídos em orbitais moleculares formados. Estes orbitais moleculares possuem pequenas diferenças nos níveis de energia que podem ser tratados como bandas discretas de energia. Em sólidos semicondutores, como  $TiO_2$ , os elétrons ocupam bandas de acordo com sua energia. As bandas ocupadas são chamadas bandas de valência (BV) e as bandas totalmente vazias acima são denominadas de banda de condução (BC). Entre estas bandas há uma região proibida chamada de

"bandgap". O tamanho deste "bandgap" é usado para caracterizar materiais como semicondutores ou isolantes, porque podem agir como uma barreira para a mobilidade eletrônica. No caso do  $\text{TiO}_2$ , quando o semicondutor é iluminado, as partículas absorvem fótons com energia maior que seu "bandgap" (+3,2 eV) e podem excitar os elétrons para a de condução gerando elétrons e lacunas (Figura 2.2.3). Como o  $\text{TiO}_2$  é nanocristalino, as cargas do par elétron/lacuna podem migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores. Estes sítios são capazes de oxidar e reduzir diversos compostos. As lacunas localizadas na BV mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 V a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado (SCE). Do ponto de vista termodinâmico, isto significa que muitos compostos podem ser oxidados quando expostos a este potencial. Os elétrons deslocalizados são responsáveis pela distribuição de cargas negativas que podem migrar para a superfície do catalisador, onde elas apresentam potenciais que variam entre 0 a -1,0 V (SCE) (NOGUEIRA E GUIMARÃES, 1998).

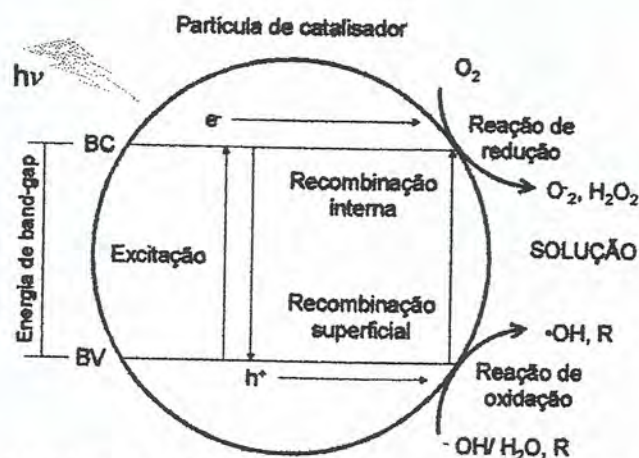


Figura 2.2.3 Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor.

Outro aspecto importante da fotocatalise é a possibilidade de ativar o semicondutor  $\text{TiO}_2$  com luz solar, uma vez que este absorve radiação até comprimentos de onda de 380 nm, reduzindo, assim, os custos dos processos (MALATO *et al.*, 2000).

A fotocatalise heterogênea tem sido aplicada na degradação de hidrocarbonetos aromáticos,  $\text{H}_2\text{S}$ , compostos nitrogenados e halogenados, com grande eficiência na mineralização desses poluentes. (DOMÍNGUES *et al.*, 1998 e

ALFANO *et al.*, 2000). BANDALA *et al.* (2002) comparam a degradação do pesticida Aldrin por dois processos,  $\text{TiO}_2$  /UV e  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV, observando maior eficiência da fotocatalise heterogênea na degradação deste pesticida.

## 2.4 Pesticida Padron®

Em todo o Brasil, os agroquímicos mais utilizados são os herbicidas, os quais são aplicados para o controle de plantas concorrentes. De um total de 140.473 ton. de agrotóxicos comercializados no ano de 2000, 81.862 ton. eram herbicidas, representando 58.2% de todo pesticida aplicado nas lavouras (IBGE, 2002).

Padron® é o nome comercial do herbicida formulado e comercializado pela indústria Dow Agrosciences, cujo princípio ativo é o sal trietanolamina do Picloram. Sua formulação é constituída por (ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico-Picloram), sal de trietanolamina do Picloram; água e ingredientes inertes (corante violeta genciana). As estruturas moleculares do pesticida Picloram e do corante estão representadas na figura 2.4.

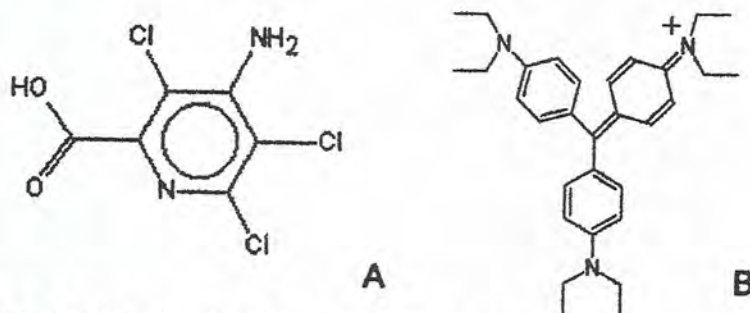


Figura 2.4 Molécula do Picloram (A) e do corante violeta genciana (B)

O Padron® é um herbicida seletivo derivado do ácido picolínico utilizado no controle das chamadas ervas daninhas, principalmente das espécies arranha-gato (*Acacia Plumosa*), cipó-cambira (*Arrabidea sp.*), espinho-agulha (*Barnadesia rosea*) e pata-de-vaca (*Bauhinia variegata*) (RODRIGUES E ALMEIDA, 1998; FARM CHEMICALS HANDBOOK, 1993).

Seu princípio ativo é solúvel em água. No solo, o composto adsorve-se fracamente à matéria orgânica e a argila e apresenta-se altamente lixiviável, tendo um  $K_{ow}$  de 1,4 em pH 7 e 83,2 em pH 1. Também provoca a degradação da flora microbiana. Não ocorrem perdas por volatilização, uma vez que o composto

apresenta uma pequena pressão de vapor de  $6,16 \cdot 10^{-7}$  mmHg a 350 °C. (RODRIGUES E ALMEIDA, 1998).

O pesticida apresenta-se como uma microemulsão, liberando o princípio ativo com a umidade do solo (HERTWING, 1983). Ele pertence à classe de toxicidade III, faixa azul, sendo considerado medianamente tóxico e persistente. Este composto faz parte de um grupo de pesticidas, cujo uso foi proibido pela Comunidade Européia devido a sua toxicidade (<http://www.pesticides.gov.uk/>).

Sua toxicidade aguda oral (formulação 240 g/L) em ratos é  $LD_{50} > 6.000$  mg/kg, dérmica (formulação 240 g/L) em ratos é  $LD_{50} > 12.000$  mg/kg e inalatória (formulação 240 g/L) em ratos é  $LD_{50} > 0,071$  mg/L (THE INDEX MERCK, 1996). Ambientalmente, este produto é classificado pela ANVISA (Agência de Vigilância Sanitária) como pertencente à classe II, ou seja, muito perigoso. O pesticida é altamente persistente no meio ambiente, sua meia vida no solo é de 90 dias, variando de 20 a 300 dias. Sua dissipação se dá em condições ambientais de calor e alta umidade (FARM CHEMICALS HANDBOOK, 1993).

É um pesticida não inflamável e não corrosivo. O produto se mantém estável por cinco anos quando armazenado em embalagem própria e lacrada. Sua densidade é  $1,66 \text{g/cm}^3$  a 20°C e seu pKa: 2,3 a 22°C (RODRIGUES E ALMEIDA, 1998). Por ser mais denso que a água, nos corpos aquáticos lênticos atinge rapidamente seu fundo, intoxicando toda a biota.

## 2.5 Dados de comercialização de agrotóxicos no Brasil

Segundo dados do Perfil Nacional de Gestão de Substâncias Químicas (Comissão Nacional de Segurança Química, 2003), o Brasil é um dos quatro maiores consumidores de agrotóxicos do mundo. E de acordo com o Sindicato Nacional de Indústrias de Produto para Defesa Agrícola (SINDAG, 2004), as vendas de agrotóxicos no ano 2001 atingiram o valor de US\$ 2.287.482.000.

O comércio de herbicidas é mais significativo em termos de vendas o que, no período de 1999 a 2001, oscilou entre 48 e 50% do total das vendas destes anos. Os cinco estados brasileiros com maior volume de consumo de agrotóxicos foram: Paraná (24.680 t); São Paulo (24.370 ton); Rio Grande do Sul (17.278 ton); Mato Grosso do Sul (16.653 ton) e Goiás (11.885 ton) (Comissão Nacional de Segurança Química, 2003).

Para regular a venda desses compostos, medidas fitossanitárias foram tomadas pelo Governo Federal e através da LEI Nº nº 7.802 de 11 de julho de 1989, os pesticidas foram classificados em quatro faixas, de acordo com sua toxicidade segundo seu LD<sub>50</sub>, a saber: Classes I, II, III, IV.

Com relação à toxicidade dos produtos presentes no mercado (formulações), em 2002, a classe toxicológica predominante foi a classe III (220 ton.), dos produtos denominados medianamente tóxicos (faixa azul), seguidos pela Classe II, altamente tóxicos (faixa amarela) (190 ton.), Classe IV, dos produtos pouco tóxicos (faixa verde) (170 ton.) e, finalmente, a Classe I onde estão os produtos extremamente tóxicos (faixa vermelha)(130 ton.). A comunidade Européia proibiu o uso de 20 pesticidas. Entre estes estão Picloram, Diuron, Malathion, Parathion-metílico, pesticidas altamente tóxicos e persistentes no meio ambiente (<http://www.pesticides.gov.uk/>).

Efluentes contendo pesticidas apresentam alta toxicidade. Devido a esse fator, o emprego de técnicas de biodegradação para tratamento desse compostos tem demonstrado grande ineficácia. Por isso, se faz tão necessário o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes no tratamento de efluentes contaminados com pesticidas.

## **2.6 Foto-reatores com uso de concentradores de luz**

Considera-se um reator solar (RS) aquele que emprega a própria luz solar no processo de transformação dos reagentes em produtos com a máxima eficiência e menor custo. Sua grande aplicabilidade se encontra justamente no fato de que a luz solar é uma fonte energética viável e que não encarece os custos. Com esse intuito, muitos pesquisadores, baseando-se nos seus estudos empíricos, vêm desenvolvendo reatores solares para uma série de processos, inclusive tratamento de efluentes (LÉDÉ E FERRER, 1999). As primeiras citações na literatura do uso de RS partem observada do grupo de pesquisa localizado na plataforma solar de Almeria. CURCÓ, MALATO e seus colaboradores (1996 a e b) desenvolveram RS anulares usando TiO<sub>2</sub> em suspensão, que trabalhavam em batelada e, cujo objetivo era comparar a eficiência de degradação de fenol entre experimentos conduzidos em uma planta piloto e ensaios de bancada. Já nesses trabalhos, descrevem a aplicação de placas de alumínio polido em formato côncavo cujo objetivo era refletir a luz nas áreas dos tubos que não eram normalmente irradiadas. Esse aparato foi denominado concentrador de luz (CL).

Em 2002, BANDALA e colaboradores (2002) empregaram RS com concentradores de luz (RS-CL) usando Reação de Foto-Fenton na degradação do pesticida Aldrin® e conseguiram uma cinética de degradação mais rápida com o uso desse aparato técnico.

Após esses trabalhos muitos outros surgiram na literatura comparando a eficiência de uma infinidade de diferentes tipos RS-CL que utilizavam a Reação de Foto-Fenton e outros POA's (KRUTZLER e BAUER, 1999; CURCÓ *et al.*, 1996, ROMERO *et al.*, 1999).

### 3.0 Objetivos

Este trabalho de monografia tem como proposta a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados para descontaminar água contendo resíduo do pesticida formulado ou diminuir a sua toxicidade frente aos tratamentos biológicos. Para tanto, o trabalho foi dividido em duas etapas:

#### **1-Testes de degradação do pesticida Padron® em laboratório utilizando um reator tubular e luz artificial**

O objetivo da primeira etapa do trabalho foi avaliar a degradação do efluente utilizando reatores com luz artificial, otimizando uma metodologia simples e eficiente através da fotólise e da aplicação de reagentes como o  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  e um semicondutor ( $TiO_2$ ); utilizando-se para isso o monitoramento de Carbono Orgânico Total (COT) e espectroscopia na região do Ultravioleta-visível.

#### **2-Testes de degradação do pesticida Padron® utilizando um reator solar e alto volume de efluente.**

A segunda etapa tem como objetivo estudar a destruição e mineralização de pesticida em solução aquosa utilizando o processo Foto-Fenton e  $H_2O_2/UV$ -Visível em fase aquosa utilizando um reator solar.

Finalmente, comparar à eficiência dos ensaios, para otimizar uma metodologia para tratamento de efluentes contendo pesticidas e outros poluentes.

## **4.0 Material e Métodos**

### **4.1 A escolha do pesticida**

Em um trabalho de campo realizado no ano de 2003, no Assentamento de Trabalhadores Rurais Zumbi, cujo objetivo era fazer o levantamento dos principais pesticidas utilizados nas lavouras da região, encontrou-se 12 (doze) embalagens do herbicida Padron®. No laboratório, essas embalagens foram submetidas a quatro lavagens com 2 litros de água desionizada cada. Procedendo-se da seguinte maneira: a embalagem cheia até 1/3 da sua capacidade foi agitada manualmente por 5 minutos, coletadas esses efluentes em recipientes próprios, foi mensurado o carbono orgânico total destas. Os resultados de carbono orgânico total foram: 1ª 897,6; 2ª 122,8, 3ª 49,6 e 4ª 40,0 mg C/L.

Levando-se em consideração que a legislação brasileira específica para efluentes do Conselho Nacional de Meio Ambiente, a COMANA 20 de 18 de junho de 1986, não estipula teores máximos para emissão de efluentes contaminados por esse pesticida e se comparando a toxicidade, por LD<sub>50</sub>, desse composto, verificou-se que a quantidade de herbicida residual presente na água da tríplice lavagem das embalagens coletadas nesse trabalho de campo era grande e representa um agente tóxico em potencial para o meio ambiente e o homem. E ainda, de acordo com o relato de um morador do local, as embalagens eram descartadas sem controle no Assentamento.

A descoberta de que essas não sofriam a tríplice lavagem (como determina a lei) e representavam um grande risco ambiental devido a sua toxicidade, este foi o fator motivador para se desenvolver estudos para degradação de resíduos contaminados com pesticidas.

### **4.2 Reatores tubulares e experimentos de degradação do pesticida Padron® utilizando luz artificial.**

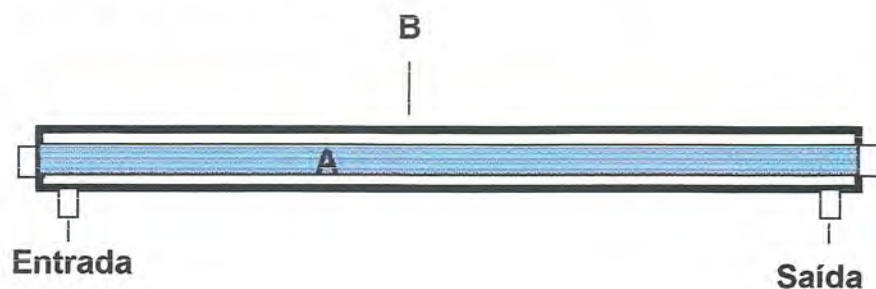
Todos os experimentos utilizando os reatores tubulares foram realizados com a água obtida após a quarta lavagem da embalagem do pesticida.

Os ensaios utilizaram luz artificial, onde foram usados dois reatores tubulares de vidro, um com a superfície interna recoberta com uma camada imobilizada de TiO<sub>2</sub> (catalisador) e outro com a superfície interna livre (figura 4.2.1). Os fotoreatores tubulares foram construídos com um cilindro de vidro de 43 cm de comprimento e 3,5 cm de diâmetro interno. No seu interior foi adaptada uma lâmpada que acompanha toda a extensão do reator.



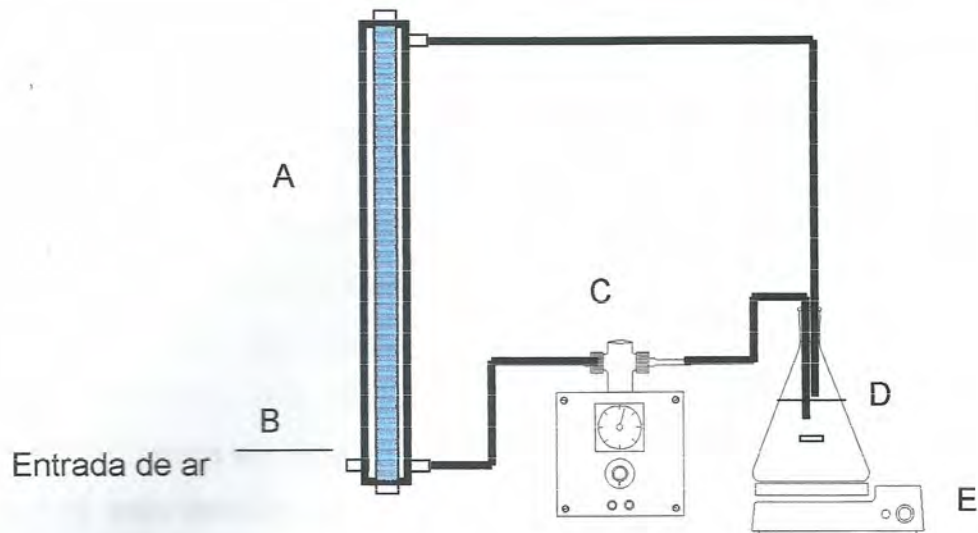
Foram utilizadas duas lâmpadas diferentes: uma lâmpada de luz negra (que emite radiação máxima em 365 nm, utilizada para a excitação do  $\text{TiO}_2$ ) e uma lâmpada de luz germicida (que apresenta dois máximos de emissão, um em 254 nm, que promove a fotólise direta e um em 365 nm, também utilizado para a excitação do  $\text{TiO}_2$ ).

Para testes com a fotocatalise heterogênea, o catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) foi adsorvido nas paredes internas do reator utilizando uma solução coloidal feita com isopropóxido de titânio e isopropanol livre de água, e em seguida a aplicação de uma tinta feita de uma mistura de  $\text{TiO}_2$  P25 da Degussa e acetilcetona, conforme descrito por TEIXEIRA (1997).



**Figura 4.2.1** Representação do fotoreator tubular (A-Lâmpada de luz artificial; B-Tubo de vidro.)

O sistema reacional com o reator tubular de vidro possui dois orifícios de entrada e outro de saída. Em um dos orifícios de entrada foi acoplado um tubo de Viton<sup>®</sup> ligado a uma bomba de aquário, a qual promoveu a entrada de ar no reator. Os experimentos foram realizados com a recirculação da solução a partir de um reservatório (Figura 4.2.2) com uma vazão de aeração de 1270 mL/min e com a entrada de ar no reator. O reator possui um volume útil de 145 mL. As vazões foram controladas por uma bomba peristáltica de quatro canais com vazão variável (MILAN<sup>®</sup>).



**Figura 4.2.2** Esquema experimental utilizado para fotodegradação de pesticida. (A – Reator tubular; B – Entrada de ar; C – Bomba peristáltica; D – Reservatório da solução a ser tratada; E – Placa de agitação.)

A descrição dos ensaios realizados nesse reator encontra-se abaixo (Tabela 4.2.1).

**Tabela 4.2.1** Degradação do efluente contendo pesticida por luz artificial

1- Luz negra
2- Luz germicida.
3- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz negra.
4- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz germicida.
5- TiO <sub>2</sub> suportado/luz negra.
6- TiO <sub>2</sub> suportado/luz germicida em meio ácido.
7- TiO <sub>2</sub> suportado/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /luz germicida
8- TiO <sub>2</sub> suportado/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /luz germicida em meio ácido.
9- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (meio ácido)/Luz germicida

A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada nos experimentos realizados com luz artificial foi de 176 mmol/L. No ensaio 9, o efluente foi acidificado com ácido sulfúrico até pH 3,0 e, posteriormente, foi adicionado o sal de ferro II (FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O, Synth) e finalmente o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Degussa). Na Reação de Foto-Fenton utilizou-se 176 mmol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 178 mmol/L de ferro (II), o sistema foi acidificado até pH 1 e as taxas de degradação foram monitoradas através da análise de COT.

### Métodos analíticos

Para monitorar os processos de degradação do picloram foram realizadas análises de carbono orgânico total e análise da absorção do composto alvo ou o produto da degradação por espectrofotometria de UV-Visível.

### Carbono Orgânico Total

Para determinar o carbono orgânico total, as moléculas orgânicas devem ser convertidas em uma forma simples,  $\text{CO}_2$ , que pode ser medida quantitativamente. Os métodos de analisar COT utilizam calor e oxigênio, oxidação química em fase líquida ou a combinação desses métodos. Inicialmente, optou-se pela monitoração do COT baseado no trabalho de FADINI (1995). Este método consiste de um sistema FIA (análise por injeção em fluxo), onde os íons persulfato e irradiação UV, em meio ácido, promovem a oxidação do COT a  $\text{CO}_2$ , o qual é analisado condutometricamente. O Sistema FIA possui uma membrana de troca gasosa onde o  $\text{CO}_2$  gerado na fotodegradação, permeia e encontra uma água livre de íons, o qual promove um aumento na condutividade da água (Figura 4.2.3).

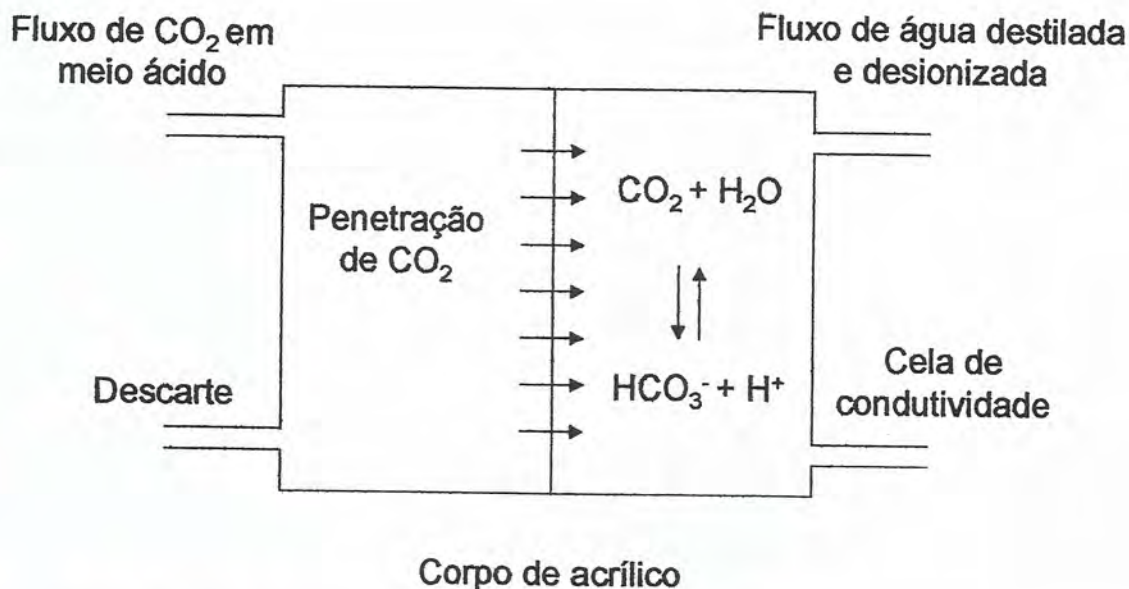


Figura 4.2.3 Representação da permeação do  $\text{CO}_2$  (Fadini, 1995).

Como a degradação dos compostos presentes no efluente gera  $\text{CO}_2$  ou intermediários orgânicos, provenientes do composto alvo, observou-se que o sistema FIA com detecção condutométrica de  $\text{CO}_2$  não poderia ser utilizado para

o monitoramento da degradação do COT inicial do efluente. Nos primeiros ensaios realizados para o teste de fotólise dos efluentes, observou-se que não houve uma diminuição da concentração de carbono orgânico total.

Outra técnica muito utilizada para determinação de Carbono Orgânico Total é a oxidação térmica catalisada por platina e, análise do CO<sub>2</sub> gerado, por infravermelho, a qual é a base de funcionamento do aparelho COT 5000 Shimadzu. Assim, o COT, de algumas amostras analisadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental da UNICAMP e no Laboratório de Ciência Ambientais da UENF, usando o aparelho citado acima.

### **Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível**

Devido à dificuldade em realizar o monitoramento em um curto espaço de tempo por COT, optou-se, então, por analisar a degradação do picloram e do corante através da análise em Ultra-Violeta e Visível, utilizando-se um Espectrofotômetro de UV-visível da Shimadzu (Modelo UV 1601 PC), na faixa espectral de 200-800 nm. com uma cubeta de quartzo de 1 cm.

Um volume de 1 mL da amostra foi coletado e foi diluída em 3 mL de água e então analisada.

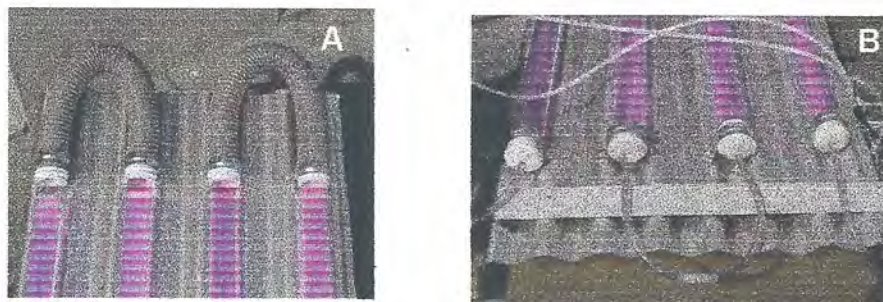
A análise em Espectrofotometria de UV-visível baseia-se no fato de que as moléculas quando expostas a radiação UV-Visível, absorvem essa energia em um comprimento de onda específico para que seus elétrons sejam excitados de banda de valência para a banda de condução. Essa absorção apresenta um espectro característico e a diminuição da absorção máxima desse espectro pode ser usada para monitorar a degradação da substância, uma vez que a concentração se relaciona com a Absorbância pela Lei de Beer onde  $A = a \times l \times c$  (A- absorbância, a-coeficiente de absorvidade molar; l-comprimento do caminho óptico e c-concentração da solução).

### **4.3 Experimentos utilizando a luz natural para degradação do pesticida Padron®**

Os experimentos foram realizados na cidade de Campos dos Goytacazes (Latitude 21,75 e Longitude 41,30). Todos os ensaios foram conduzidos em um reator solar tubular em batelada construído no Laboratório de Ciências Químicas dessa Universidade (Figura 4.3.1). A planta piloto consiste em uma base móvel feita em madeira e uma plataforma refletora de alumínio polido onde estão

a ser degradada fica estocada num frasco de polietileno com capacidade total de 20 litros protegido da ação da luz. Cada experimento foi realizado utilizando uma solução com concentração inicial de 50 mgC/L. Essa concentração foi escolhida tendo por base a água da terceira lavagem das embalagens coletadas no trabalho de campo. Tomou-se essa medida como meio de padronizar a concentração da solução a ser degradada. A solução foi feita a partir da diluição do pesticida formulado Padron<sup>®</sup>, adquirido em uma casa de produtos agropecuários da região, utilizando-se água de abastecimento.

A conexão entre os tubos de exposição da solução a luz solar é feita através de dois tipos de alça (figura 4.3.3). Na figura 4.3.3-A estão representadas as alças traquéia de polietileno com respiro e na figura 4.3.3-B, as alças feitas com mangueira de silicone. Essas alças permitem que a solução circule entre os tubos da plataforma e que o ar seja retirado do interior desses tubos durante o seu preenchimento com a solução.



**Figura 4.3.3** Representação das alças.

Nas alças condutoras de solução, a luz solar não penetra no seu interior e foi chamada de área morta. Nessa região, não ocorrem os processos de fotodegradação. Assim, o volume de solução circulante no reator fica distribuído entre a área de irradiação e a área morta.

O volume de efluente sob irradiação nos tubos é de 4,72 L e na área morta, de 2,07 L.

Os dados de radiação solar incidente na cidade de Campos dos Goytacazes e a temperatura média do dia utilizados nesse trabalho foram coletados na Estação Experimental da Pesagro-RJ através do uso de um radiômetro universal Pyronometer CM 11 número 7,1415,01,000 da Adolf Thies Gmb e Co.Kg. A radiação solar incidente sobre o reator no momento dos

experimentos foram mensurada com o uso de um Radiômetro solar modelo 60648 da Cole Palmer ( $\lambda=365\text{nm}$ ).

Medindo-se a radiação incidente dentro e fora do tubo com o uso do Radiômetro observou-se transparência de 100 % ao comprimento de onda 365 nm, e fazendo um espectro de varredura em UV-Vis, notou-se que os tubos de borossilicato apresentam absorção de comprimentos de onda inferiores a de 300 nm. Com o uso do radiômetro pode-se também escolher a melhor orientação cartográfica de posicionamento do reator pela escolha da posição que apresenta maior recepção de fótons.

A descrição dos ensaios que foram realizados nesse reator encontra-se na Tabela 4.3.1.

**Tabela 4.3.1** Degradação do efluente contendo pesticida por luz solar

1- Fotólise.
2- Hidrólise.
3- $\text{H}_2\text{O}_2$ /Luz solar.
4- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (meio ácido) sem luz (Reação de Fenton)
5- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (meio ácido)/Luz solar (Reação de Foto-Fenton)
6- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ (meio ácido)/Luz solar

A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizada nos experimentos foi de 176 mmol/L, concentração igual a que foi utilizada nos experimentos com luz artificial. No ensaio usando a Reação de Foto-Fenton, o efluente foi acidificado com ácido sulfúrico até pH 2,8 (pH ótimo de reação) e posteriormente, foi adicionado o sal de  $\text{Fe}^{+2}$  ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - Synth) ou  $\text{Fe}^{+3}$  ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , Synth) e finalmente o  $\text{H}_2\text{O}_2$  50%(Degussa), utilizando-se 176 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 90 mmol/L de Fe.

#### Métodos analíticos

A degradação do composto foi acompanhada através da monitoração de COT, a absorção em UV-Vis e  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual (OLIVEIRA *et al.*, 2001).

#### Carbono Orgânico Total

Para tanto, amostras de 50 mL de solução foram coletadas de 30 em 30 minutos. Destes 50 mL, 12 mL foram usados na determinação de COT em um

aparelho COT 500 da Shimatzu, em colaboração com o Laboratório de Ciências Ambientais do Centro de Biociências e Biotecnologia. O COT é definido como a soma de todos os carbonos ligados organicamente e dissolvidos em solução. Para determinar estes parâmetros as moléculas orgânicas devem ser convertidas em uma forma simples,  $\text{CO}_2$ , que pode ser medida quantitativamente.

Os métodos de determinação de COT utilizam calor e oxigênio, oxidação química em fase líquida ou a combinação desses métodos.

### **Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível**

A metodologia de análise utilizando a Espectrofotometria de UV-visível foi semelhante à descrita anteriormente.

### **Peróxido residual**

Um outro parâmetro analisado no efluente foi o peróxido residual, feito por titulação iodométrica. Através da reação do iodeto do potássio com o peróxido residual, gera-se iodo livre e este pode ser titulado com tiosulfato de potássio padrão, podendo-se, assim, estabelecer a relação entre o número de moles de iodo gerado pela oxidação do iodeto, que foi promovida pelo peróxido residual, obtendo-se assim, a quantidade molar de peróxido.

Em um erlemeyer, 1,5g de iodeto de potássio livre de iodato foi misturado a 50 mL de uma solução 1:20 água/ácido sulfúrico, seguido de mais 10 mL da solução de pesticida em degradação. Após 10 minutos de reação em banho frio, o iodo foi titulado com tiosulfato de potássio padrão usando como indicador uma solução de amido. O ponto de viragem ocorre quando a coloração azulada adquirida com a adição do indicador desaparece com a adição do titulante (OLIVEIRA *et al.*, 2001).

### **Análise de intermediários**

A não mineralização e o não fechamento do balanço de massa nos estudos de degradação foi investigada através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas. Após extração com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , os subprodutos das reações foram monitorados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, utilizando um Sistema CG Shimadzu 17-A-EM (Shimadzu QP 5050) Coluna DB1 (30 m, ID 0,25mm filme 0,25mm ganho do detector 1,00 Kv).

Em um volume de 1,5 litro de solução a ser analisada, foram feitas três extrações sucessivas com alíquotas de 25 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Na solução de pesticida foi adicionado 25 g de NaCl anidro. O produto da extração foi vertido sobre um funil contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e lã de vidro para remoção da água da fase orgânica. O extrato foi então reduzido até 1 mL em um rotoevaporador. Então, foi injetado o volume de 1  $\mu\text{L}$  no cromatógrafo.

## 5.0 Resultados e discussão

### 5.1 Degradação utilizando luz artificial

Nessa etapa foi avaliada a degradação do composto formulado, Padron<sup>®</sup>, através de diferentes processos oxidativos avançados. Os primeiros ensaios realizados utilizaram a fotólise do pesticida com lâmpada de luz germicida e de luz negra. Tanto caso da lâmpada de luz negra não foi observada nenhuma degradação do corante quanto do pesticida.

Ao se comparar à eficiência dos processos fotoquímicos promovidos pela lâmpada de luz germicida com os promovidos pela lâmpada de luz negra, observou-se que a lâmpada de luz germicida promoveu a degradação de 68,9 % do corante e 73,0% do pesticida, enquanto que a lâmpada de luz negra não promoveu degradação e sim maior solubilização do princípio ativo devido ao aumento de temperatura da solução. O espectro de emissão da lâmpada germicida apresenta uma forte raia de emissão em 254 nm, ou seja, uma maior energia, a qual desencadeia um processo de fotólise do composto-alvo, enquanto que a Lâmpada luz negra emite uma raia de emissão em 365 nm. Além disso, a luz germicida ( $2,9 \cdot 10^{18}$  fótons/s) gera 5 vezes mais fótons que a lâmpada de luz negra ( $5,9 \cdot 10^{17}$  fótons/s) (NOGUEIRA, 1995).

Associando-se a fotólise por lâmpada de luz germicida e lâmpada de luz negra ao emprego do peróxido de hidrogênio como oxidante observou-se que o processo  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Luz germicida degradou 80% do corante e 75% do pesticida.

A formação do radical hidroxila pela fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorre quando esse composto recebe um fóton e ocorre uma clivagem homolítica da ligação O-O do peróxido, gerando dois radicais hidroxilas, espécie química responsável pela oxidação do efluente (ANDREOZZI *et al.*, 1999).



A associação do peróxido de hidrogênio com a fotólise promovida pela luz germicida não aumentou significativamente a reação de degradação do pesticida, passando de 73% (somente com luz) para 75%.

Comparando a eficiência de degradação do sistema  $H_2O_2$ /Luz germicida com o sistema  $H_2O_2$ /Luz negra, observou-se que ao utilizar o  $H_2O_2$  associado com a luz germicida, a taxa de degradação do composto é maior (75%) em comparação ao processo que utiliza a luz negra com fonte de energia, provando mais uma vez que o principal processo de degradação neste caso é a fotólise do pesticida através da fonte de irradiação. O sistema  $H_2O_2$ /Lâmpada de luz negra apresentou baixa degradação do pesticida (5,8%) e também do corante (49%). Nesse processo observou-se também a formação de um subproduto que apresentou forte coloração cinza que prejudica a absorção de fótons pelo  $H_2O_2$ .

Os experimentos foram realizados utilizando o borbulhamento com ar para provocar turbulência dentro do reator evitando que se formasse um fluxo laminar do efluente no reator. Diversos autores, como TEIXEIRA (2002), relatam aumento na taxa de degradação com a aplicação de aeração no sistema. Tal fato foi atribuído a melhor homogeneização no sistema e ao abastecimento de oxigênio dissolvido, que também apresenta atividade oxidante em sistemas aquosos.

Realizou-se também experimentos utilizando a fotocatalise heterogênea, tendo como catalisador o semicondutor  $TiO_2$  suportado em um reator tubular de vidro jateado.

A fotocatalise heterogênea apresentou melhores resultados no processo fotocatalítico que utilizou a luz germicida. O processo utilizando  $TiO_2$  e luz germicida apresentou a melhor taxa de degradação do corante (96,5%), sendo que para o picloram foi de 60,22%. A luz germicida é eficiente para excitar os elétrons das partículas de  $TiO_2$  e formar o par elétron-lacuna responsável pela formação de radicais hidroxilas e sítios de oxidação que resultam na degradação dos compostos poluentes. O espectro de absorção do  $TiO_2$  é caracterizado por uma forte banda de absorção na faixa de 360 nm. Como ocorre a excitação do elétron para a BV, gera-se um potencial na faixa de +2.0 a +3,5 V, observando-se que termodinamicamente a degradação do efluente é favorecida por esse processo (ALBERICI *et al*, 1995). Também nesse ensaio, ocorre o aumento da taxa de degradação porque a lâmpada germicida emite também em 254nm, um

comprimento de onda que tem uma alta energia e que é capaz de fazer a fotólise do composto.

Comparando com o sistema  $H_2O_2$  /luz germicida, observa-se que a adição do  $TiO_2$  torna o sistema mais eficiente por associar dois mecanismos que são capazes de degradar o efluente com conseqüente aumento da taxa de degradação, principalmente do corante (96,5%).

Quando se associa o uso de  $H_2O_2$  com a fotocatalise heterogênea, o oxidante atua degradando os subprodutos que adsorveram na superfície do catalisador, liberando esses sítios reacionais e aumentando a taxa de degradação dos contaminantes. Neste caso, a degradação do princípio ativo foi de 85,9%, ou seja, 30% maior que no sistema com ausência de  $H_2O_2$ . O  $H_2O_2$  também pode competir com o composto orgânico pelos sítios de adsorção no fotocatalisador. Este processo acarreta uma diminuição da atividade catalítica do  $TiO_2$  e conseqüentemente na diminuição da cinética reacional (PICHAT *et al*, 1995).

Quando a luz germicida é substituída por uma lâmpada de luz negra, na fotocatalise, o processo de fotólise do pesticida e do corante ocorre a uma taxa muito inferior ao sistema  $TiO_2$ /Luz germicida, sendo a sua baixa degradação atribuída apenas à atividade fotocatalítica do  $TiO_2$  excitado pela fonte de irradiação. A lâmpada de luz negra apresenta baixa emissão de fótons e conseqüentemente menor eficiência em promover a excitação dos elétrons do semicondutor, o que se reflete em baixa degradação do pesticida (43,9%) e do corante (40,0%).

Na tentativa de otimizar a degradação do efluente realizou-se um ensaio utilizando a fotocatalise heterogênea com  $H_2O_2$  em meio ácido baseado nos trabalhos da Degussa S.A.. Esses trabalhos demonstram que o peróxido é mais estável em meio ácido. No entanto, o que se observou foi uma diminuição da eficiência do processo em relação ao que foi conduzido em meio neutro.

Com a acidificação do meio reacional, 76% do princípio ativo foi degradado, (meio neutro - 85,9%). Essa diferença pode estar relacionada com a maior estabilidade dos poluentes em meio ácido, embora este processo não tenha sido investigado neste trabalho.

Em todos os ensaios utilizando a fotocatalise heterogênea, aplicou-se o borbulhamento com ar porque o oxigênio atua como receptor de elétrons evitando

que os mesmos recombinem e desfaça o par elétron-lacuna (DOMÍNGUES *et al.*, 1998), além de contribuir para a turbulência do sistema, como discutido acima.

Os espectros de absorção das soluções utilizadas nos ensaios de degradação fotoassistida por luz artificial estão apresentados na figura 5.1.1. Esses espectros foram feitos após 60 minutos de reação.

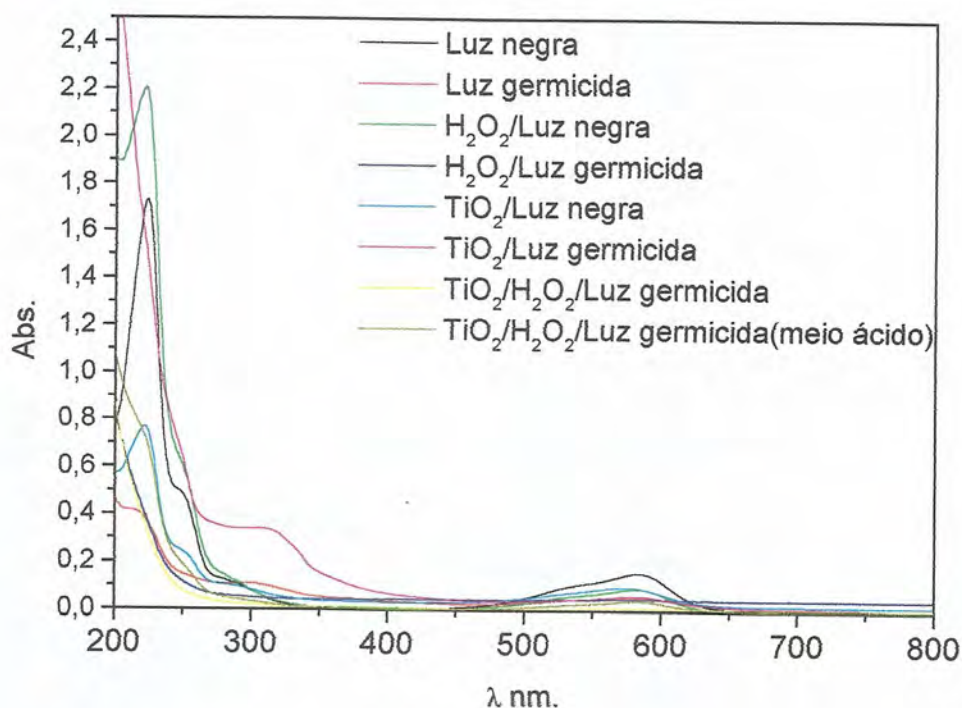


Figura 5.1.1 Degradação do efluente de Padron<sup>®</sup> após 60 min. de irradiação com luz artificial.

No caso do sistema Foto-Fenton, nas condições estudadas observou-se que este processo foi insuficiente para a degradar a carga poluente, sendo que o COT inicial da solução foi de 18,76 mgC/L e final, de 18,45 mgC/L.

Observando trabalhos de outros pesquisadores, como NOGUEIRA *et al.* (2002), verificou-se que a quantidade de ferro no meio reacional tem papel importante sobre o sistema. Quando colocado em excesso, como foi o caso do ensaio realizado, o próprio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promoveu a oxidação do Fe<sup>2+</sup> para Fe<sup>3+</sup>. Essa oxidação sofrida pelo ferro foi responsável por determinar sua hidrólise e precipitação. Uma vez precipitado, o sistema perdeu seu catalisador e apresentou baixíssima taxa de degradação.

Na tentativa de manter o ferro em seu estado de oxidação  $Fe^{2+}$ , a reação ocorreu em condições muito drásticas com o pH 1, o que também foi responsável pela ineficiência do processo. Ocorreu baixa formação de radicais hidroxila uma vez que o complexo de ferro e  $H_2O_2$  é muito instável nessas condições reacionais, o que não leva a formação do radical hidroxila.

As figuras 5.1.2 e 5.1.3 demonstram a relação entre Absorbância/Absorbância<sub>0</sub> para cada tempo de reação onde foram coletadas as amostras.

O que pode-se observar é uma cinética de degradação mais rápida nos processos fotoassistidos pela luz germicida. Nos primeiros minutos do processo envolvendo a fotólise pela lâmpada germicida observou-se uma cinética muito rápida de degradação que estabiliza com o decorrer do experimento.

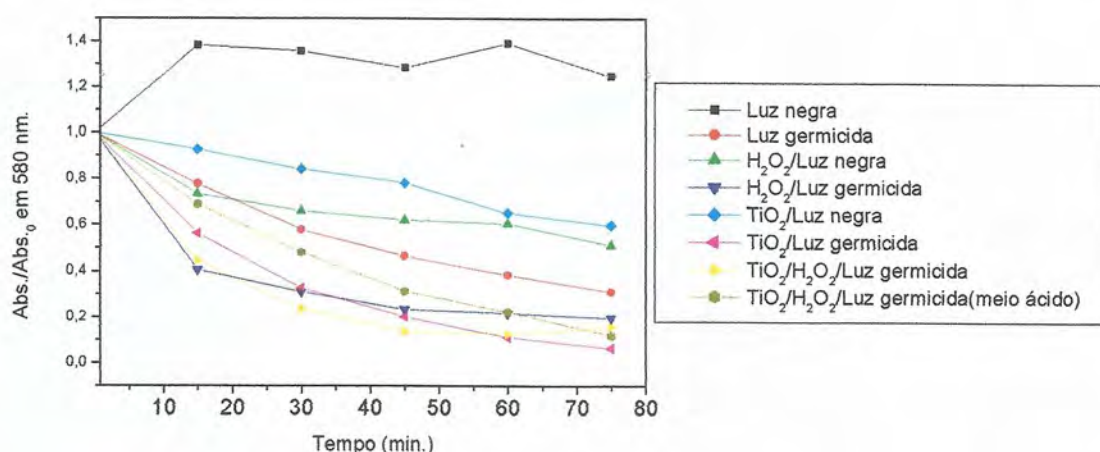


Figura 5.1.2 Absorbância/Absorbância<sub>0</sub> relativo ao  $\lambda_{max}$  do corante

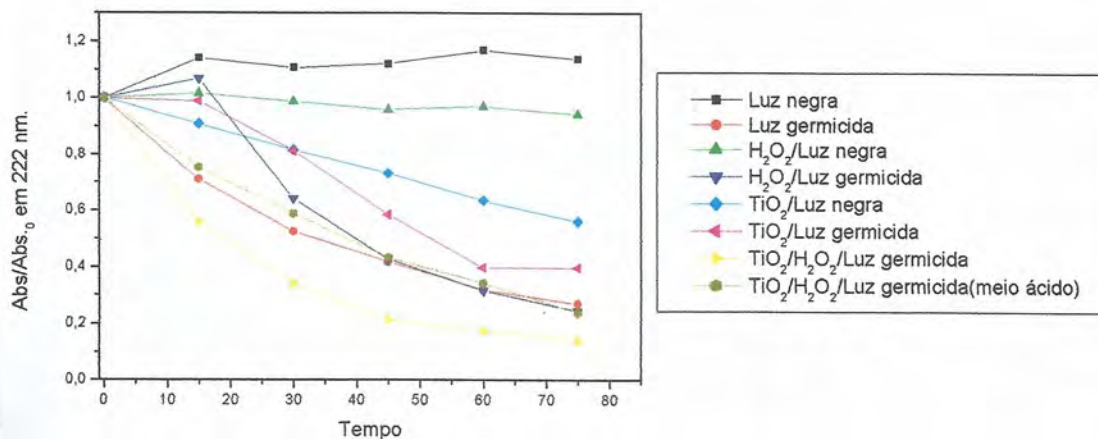


Figura 5.1.3 Absorbância/Absorbância<sub>0</sub> relativo ao  $\lambda_{max}$  do picloram

A tabela 5.1.1 apresenta os resultados de todos os experimentos de degradação em um mesmo gráfico.

**Tabela 5.1.1** Porcentagem de degradação do princípio ativo e do corante.

Método	Porcentagem de degradação do princípio ativo	Porcentagem de degradação do corante
Luz negra	0 %	0 %
Luz germicida	72,9 %	68,9 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz negra	5,8 %	48,8 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz germicida	75,3 %	80,4 %
TiO <sub>2</sub> /Luz negra	43,9 %	40,0 %
TiO <sub>2</sub> /Luz germicida (meio ácido)	60,2 %	96,5 %
TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz germicida	85,9 %	84,0 %
TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz germicida(meio ácido)	76,0 %	88,2 %

A Tabela 5.1.2 apresenta a concentração de peróxido (mmol/L) no fim de cada experimento e a porcentagem de peróxido presente em solução em cada experimento.

**Tabela 5.1.2** A Concentração final de peróxido (mmol/L) presente em solução em cada experimento.

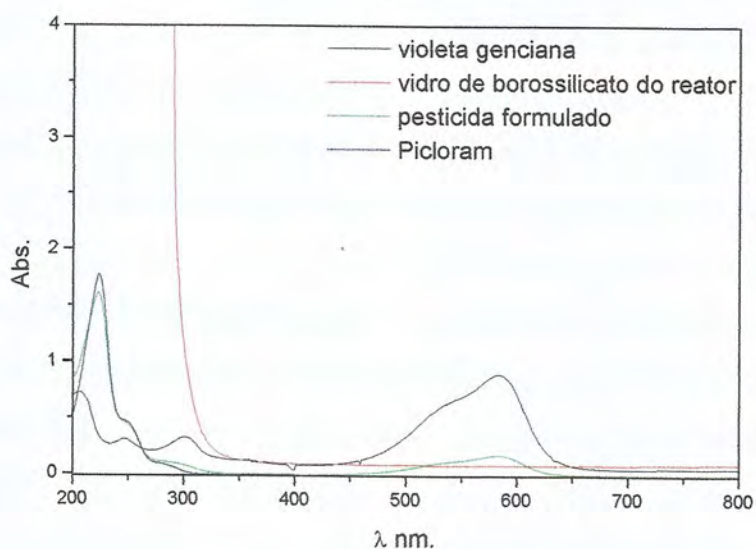
Método	Concentração final de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em solução (mmol/L)	Porcentagem de de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual em solução após o experimento
Concentração inicial	176	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz negra	158,4	90 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz germicida	159,6	90,7 %
TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz germicida	133,7	76 %
TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz germicida(meio ácido)	119,7	68 %

Os gráficos demonstram que foi adicionado um excesso de peróxido nos sistemas reacionais e que a concentração de peróxido em solução não foi um fator limitante para a baixa taxa de degradação do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ luz artificial. Além disso, para tornar o sistema mais economicamente viável, deve-se diminuir esta concentração para uma faixa ideal.

## 5.2 Degradação utilizando luz solar

Nessa etapa foi avaliada a degradação do corante e do pesticida em um reator solar através da Reação de Foto-Fenton. Os primeiros ensaios realizados foram para verificar a fotólise do pesticida com luz solar e em seguida a contribuição do sistema  $H_2O_2$ / luz solar e finalmente a Reação de Fenton.

O primeiro procedimento experimental foi submeter o vidro do reator a uma análise no espectrofotômetro UV-Vis para se mensurar a faixa espectral em que ele absorve. Conforme a figura 5.2.1, pode-se notar que o vidro absorve abaixo de 350 nm.



**Figura 5.2.1** Espectro UV-VIS do vidro de borossilicato, do pesticida formulado e seus componentes principais.

MALATO *et al.* (2003) relatam em seu trabalho que diferentes tipos de POA necessitam de fótons com diferentes comprimentos de onda, e conseqüentemente diferentes energias, para promover a geração do radical hidroxila, conforme está descrito na tabela 5.2.1.

Tabela 5.2.1 Geração de radicais hidroxila em diversos POA's

Método	Tipo de reação	Luz necessária
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → 2 •OH	λ < 310 nm.
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV (Reação de Foto-Fenton)	Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> $\xrightarrow{h\nu}$ OH <sup>-</sup> + •OH + Fe <sup>3+</sup>	λ < 580 nm.

Adaptado de Malato *et al.* 2003

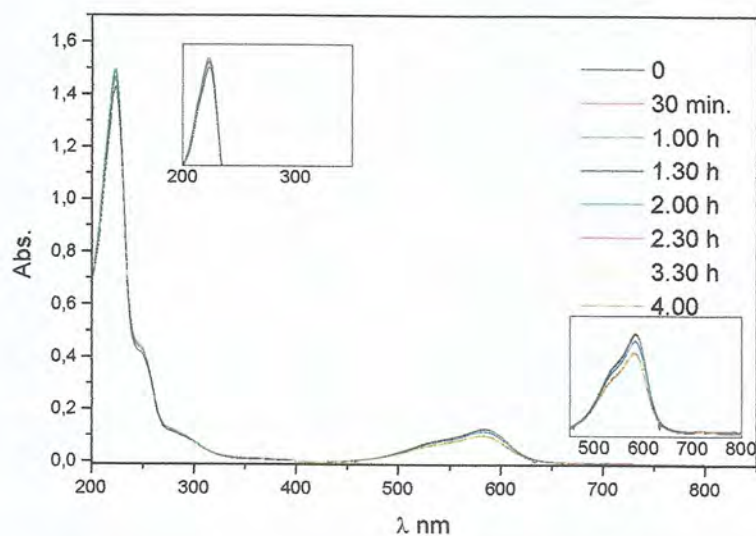
O primeiro experimento testou a fotólise do pesticida. Como o próprio nome diz, a fotólise ocorre quando a luz é capaz de promover a quebra de ligações em uma molécula.

Como os compostos orgânicos absorvem irradiação ultravioleta e visível, nessas moléculas pode ser gerado um estado eletrônico excitado. Quando um composto absorve luz, uma transição quantizada ocorre e um elétron é promovido de um orbital de energia mais baixo para um outro de energia mais alta. Ocorre, também, uma mudança no estado vibracional e rotacional da molécula. A energia associada com essa transição vem do espectro de absorção da própria molécula e ocorre em uma quantidade de energia própria para cada molécula, por isso diz-se que é quantizada.

A energia que provocou a alteração do estado energético da molécula pode levar a um estado energético tão alto que promova a quebra das ligações da molécula formando um estado intermediário mais estável. Esse é o processo de fotólise (MOHRIG, 1998).

Para que o experimento de fotólise fosse realizado, a solução ficou circulando no reator sem a adição de nenhum oxidante. Observou-se que, nessas condições experimentais, a fotólise não ocorre. O espectro UV-Vis da molécula de Picloram apresenta um  $\lambda_{\text{max}}$  de 222 nm. (Figura 5.2.2). Portanto, para promover a degradação dessa molécula seriam necessários fótons cuja energia promovesse a fotodegradação dessa molécula nesta faixa espectral. No entanto, o espectro da luz solar não apresenta essa característica e, mesmo que apresentasse, o material de que foi feito o reator absorve esse comprimento de onda, impedindo que a solução fosse irradiada.

Em relação à molécula do corante (violeta genciana), o seu  $\lambda_{\max}$  é 580 nm, faixa de emissão do espectro solar. No entanto, não se observou a fotodegradação do composto e nem do corante durante o experimento. Com a análise de COT verificou-se que não ocorreu a degradação da solução, uma vez que a concentração de carbono orgânico não variou significativamente durante o experimento.



**Figura 5.2.2** Espectro UV-VIS do experimento de fotólise

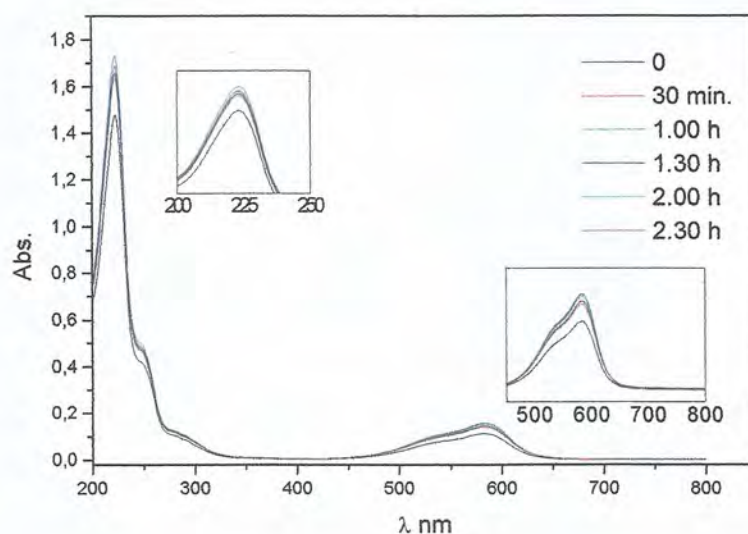
Mensurou-se também a temperatura da solução durante o ensaio que apresentou uma variação de 10°C (partindo de 28 °C chegando a 38°C)

Em seguida, testou-se a degradação do pesticida através da hidrólise. As condições de temperatura eram semelhantes ao experimento de fotólise. Para impedir que a luz solar atingisse a solução foi aplicado um anteparo sobre o reator. As reações de hidrólise ocorrem quando os compostos em fase aquosa sofrem quebra de suas ligações químicas e conseqüente decomposição.

Durante o experimento, observou-se através do espectro de UV que ocorreu um aumento na absorção referente ao comprimento de onda do princípio ativo, conforme mostrado na figura 5.2.3. O pesticida Padron® apresenta-se como uma microemulsão. Como a temperatura da solução aumenta durante o experimento, a microemulsão foi solubilizada. Semelhantemente ao experimento de fotólise, não se observou variação significativa da concentração de carbono orgânico durante o experimento, o que também indica que o pesticida não sofreu



degradação ou outro produto orgânico de degradação estava se formando e absorvendo no mesmo comprimento de onda.



**Figura 5.2.3** Espectro UV-VIS do experimento de hidrólise

O terceiro experimento realizado foi a adição de  $H_2O_2$  (176 mol/L) no meio reacional, na presença de irradiação solar. Conforme descrita acima, a molécula de peróxido de hidrogênio precisa ser irradiada com energia suficiente para promover a quebra da ligação O-O cuja energia é de 158kJ/mol. Para que isso ocorra, o fóton necessita ter um comprimento de onda inferior a 300 nm. No entanto, o vidro de borossilicato absorve abaixo de 350 nm. Assim, a solução ficou impedida de receber a radiação e gerar os radicais hidroxila, que seriam responsáveis em promover a oxidação dos compostos. Estes resultados foram comprovados através da análise de COT e do espectro de UV-Vis realizado com alíquotas da solução durante o experimento. No entanto, pode-se observar que o perfil da absorção na faixa espectral mudou. No fim do experimento foi possível verificar forte absorção na faixa de 250 nm, mostrando a formação de subprodutos da degradação dos compostos alvos.

A partir dos resultados obtidos acima, foram feitas extrações sucessivas da amostra final para identificar a presença de subprodutos. Através das análises dos espectros de massas observou-se a possibilidade de haver a presença de vários intermediários de reação incluindo os álcoois. Por esse motivo ocorreu a mudança no perfil de absorção do UV-Vis.

Atribuiu-se então a geração de intermediários de reação à capacidade de oxidação do próprio peróxido de hidrogênio (1.8 V), que em relação ao radical hidroxila (2.8 V) apresenta baixa capacidade de oxidação.

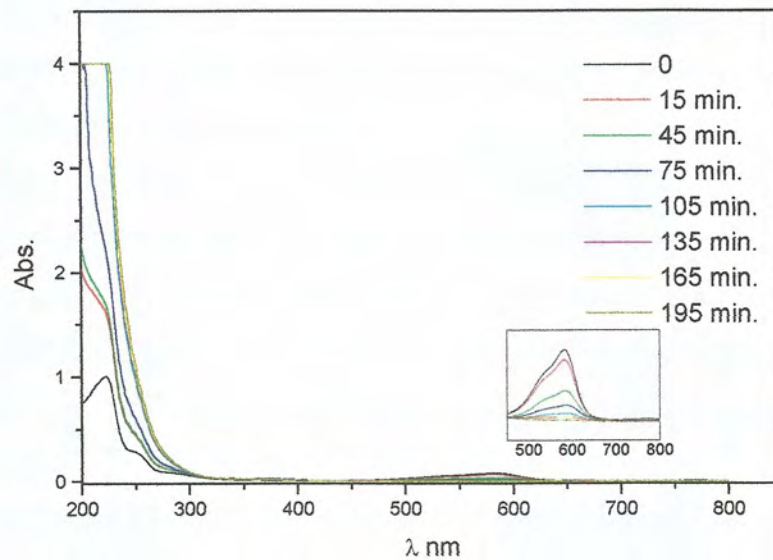


Figura 5.2.4 Espectro UV-VIS do experimento utilizando o sistema  $H_2O_2$  /UV

A concentração de peróxido na solução está apresentada na figura 5.2.5.

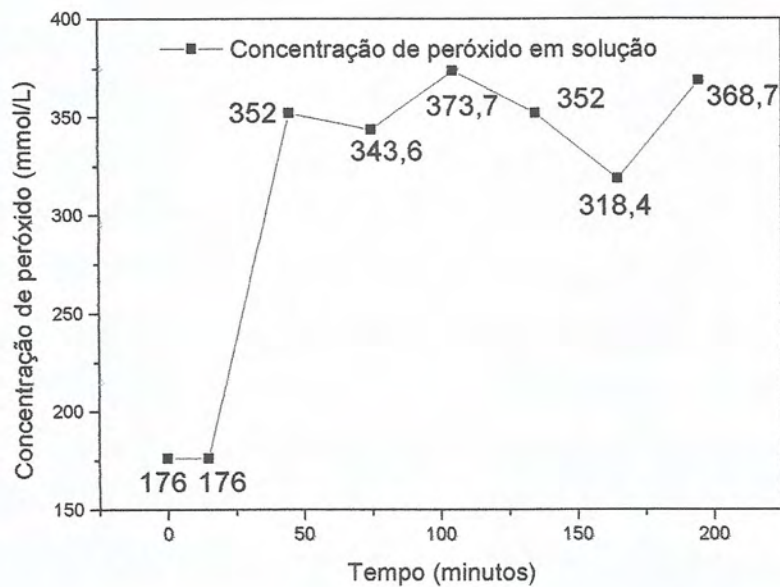


Figura 5.2.5 Concentração de peróxido em solução

A figura 5.2.5 revela que a concentração de peróxido em solução aumenta durante o experimento mesmo sem novas adições. Investigando os motivos que levaram a esse fato e analisando o fragmentograma da amostra que foi extraída dessa solução, foi indicada formação de dimetilperóxido.

Atribui-se a esse intermediário de reação, o aumento da concentração de peróxido detectado na solução durante o experimento. Outro fator que pode ter contribuído para este aumento é o próprio radical hidroxila que ao reagir com o iodeto, gera mais iodo para ser titulado.

O experimento com o Reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ ) foi conduzido a pH 2,8. GHALY *et al.* (2001), KANG *et al.* (2003) e ANDREOZZI *et al.* (1999) estudaram como o pH influencia nas taxas de degradação em seus sistemas, indicando uma faixa ótima de pH entre 2,5-3,0 para a Reação de Fenton. ZHAO *et al.* (2004), propõem que o sistema nessa faixa de pH apresenta maior estabilidade, pois o  $\text{H}_2\text{O}_2$  fica solvatado pelo íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Esse íon torna o  $\text{H}_2\text{O}_2$  eletronicamente mais estável e reduz a formação do complexo com o ferro, atribuindo ao sistema uma cinética de degradação mais lenta. Isso evita que todo peróxido seja consumido nos primeiros momentos de reação e proporcione a formação de intermediários por decréscimo do poder oxidante da solução.

Pela análise de COT da solução observa-se que o sistema degradou 41,8% do carbono orgânico presente na solução inicial.

Comparando-se, em suas devidas proporções, esse sistema com o que foi realizado no reator tubular pode-se considerar a influência da quantidade de sal de ferro no sistema. ZHAO *et al.*, 2004 descreveu a concentração ótima de  $1,67 \times 10^{-4}$  mol/L de Ferro (II) para seu sistema e GHALY *et al.*, 2001, a concentração de  $5 \times 10^{-4}$  mol/L de Ferro (II). Como a Reação de Fenton no reator tubular foi conduzida com uma grande quantidade de ferro e pH muito baixo comparado com o sistema conduzido no reator solar, atribuiu-se a maior eficiência de degradação para este último sistema à menor concentração de ferro (II) em solução (0,09 mol/L de Fe).

A figura 5.2.6 apresenta a comparação das taxas de  $\text{COT}/\text{COT}_0$  dos experimentos realizados.

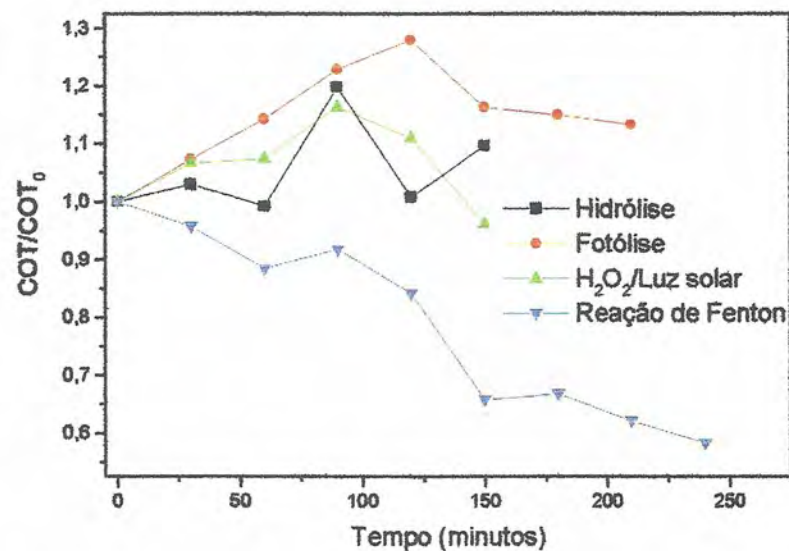


Figura 5.2.6 Análise de degradação por COT.

Pode-se notar que a adição de ferro como catalisador no meio reacional com a presença de  $H_2O_2$  aumenta as taxas de degradação do sistema, passando de 12% ( $H_2O_2$ /Luz solar) para 41,8% ( $H_2O_2/Fe^{+2}/H^+$ /Luz solar-Reação de Fenton).

Quando observa-se os sistemas apresentados na figura 5.2.6, nota-se que ocorreu um aumento da concentração de COT durante os experimentos. Este fato está relacionado com a estabilidade do corante violeta genciana em meio ácido. Este composto, nessas condições, precipita como um sólido de cor roxo escura. Parece que no decorrer da reação, com a formação de radicais oriundos do meio reacional, ocorre o ataque desses radicais ao composto precipitado que volta a solução, resultando no aumento do COT durante os experimentos.

O perfil de consumo de peróxido na Reação de Fenton está descrito na figura 5.2.7.

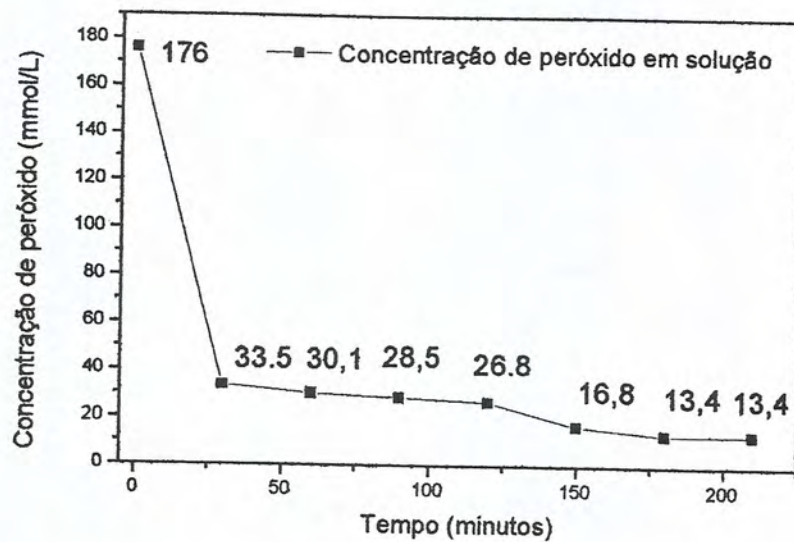
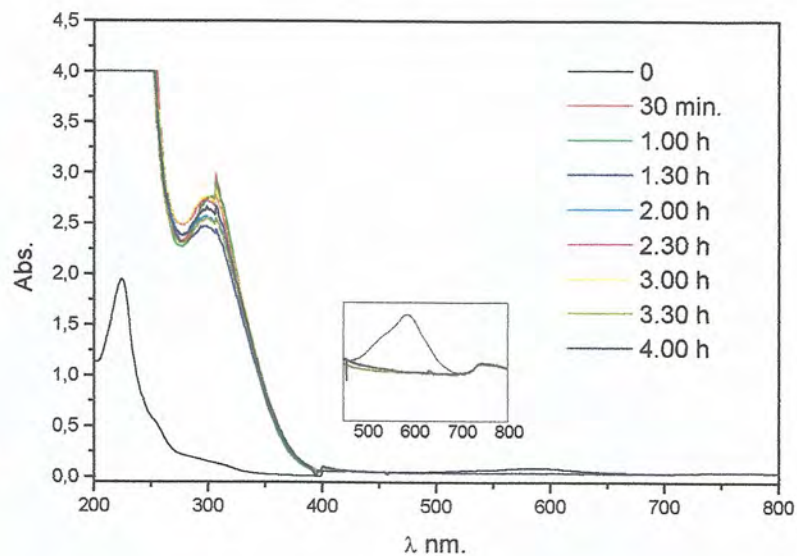


Figura 5.2.7 Concentração de peróxido no experimento com Reação de Fenton.

Através dessa figura (5.2.7.), observa-se que a taxa de consumo do peróxido é mais rápida do que a do sistema  $H_2O_2$ /Luz solar. Esse fato ocorre devido à formação do complexo de hexaaquoso de ferro, característico da Reação de Fenton. Observa-se também que em 30 minutos de ensaio ocorre um consumo de 81 % de peróxido em solução acompanhado da degradação de 6% de carbono orgânico. Isso demonstra que o oxidante não reagiu de imediato com a matéria orgânica. Ele formou o complexo hexaaquoso de ferro nos primeiros momentos da Reação de Fenton e sua decomposição obedece a uma cinética mais lenta do que a do consumo de peróxido.



**Figura 5.2.8** Espectro UV-VIS do experimento utilizando o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{H}^+$ .

O espectro da figura 5.2.8 revelou que durante o experimento ocorreu a formação de um intermediário de reação que impossibilita o acompanhamento da degradação do princípio ativo por espectrofotometria.

O quinto experimento realizado foi a Reação de Foto-Fenton. Esse sistema caracteriza-se pela fotogeração do radical hidroxila catalisada por ferro em meio ácido. Nesse experimento foram utilizadas as mesmas concentrações dos reagentes que o experimento anterior. No entanto, ele foi conduzido na presença de luz solar.

A figura 5.2.9. apresenta o consumo de peróxido nesse experimento. Observa-se uma cinética de degradação muito acentuada em 30 minutos também atribuída a formação do complexo hexaaquoso de ferro. Comparando-se a degradação desse complexo com o experimento anterior, nota-se uma cinética mais acentuada que pode ser atribuída a geração de radicais hidroxila durante todo o tempo do experimento, e uma concentração que diminui no decorrer dele.

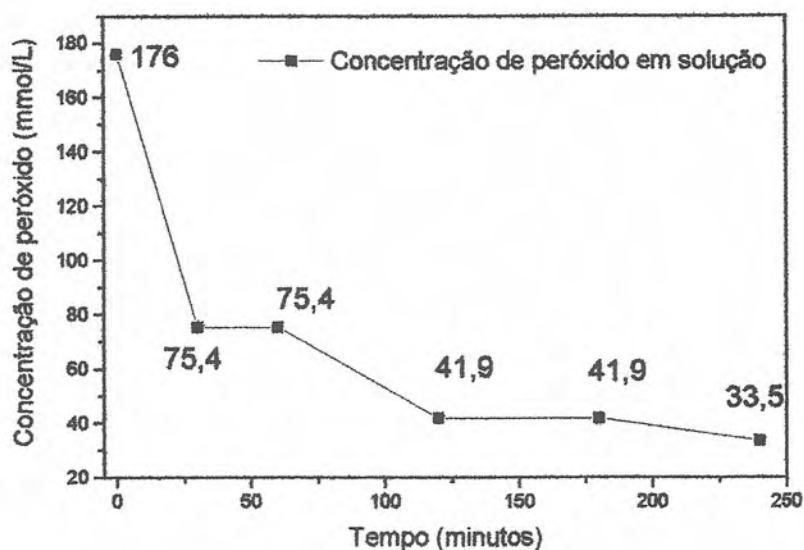


Figura 5.2.9 Concentração de peróxido em solução.

Na Reação de Foto-Fenton percebe-se que o potencial oxidante da solução permanece maior durante todo o experimento. Isso está evidenciado no peróxido residual em maior concentração quando comparada o com o peróxido da Reação de Fenton. Com isso, a molécula alvo sofreu maior degradação, o que pode ser observado no gráfico de  $COT/COT_0$  do experimento (Figura 2.2.10.).

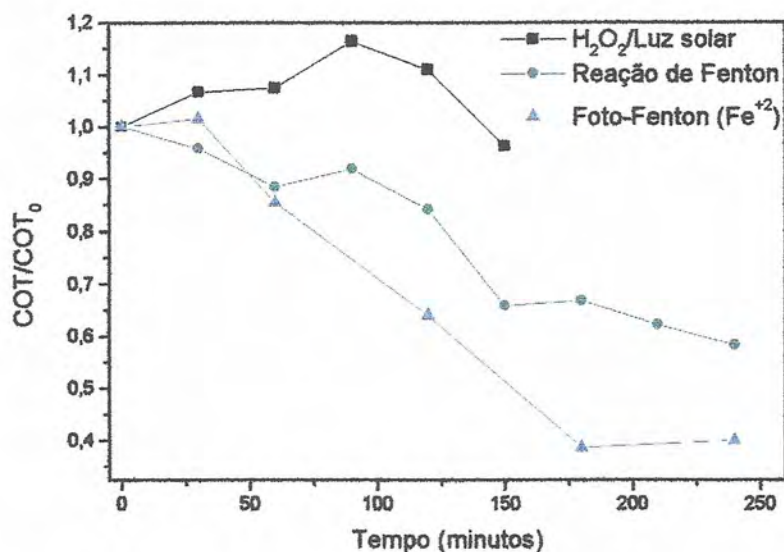
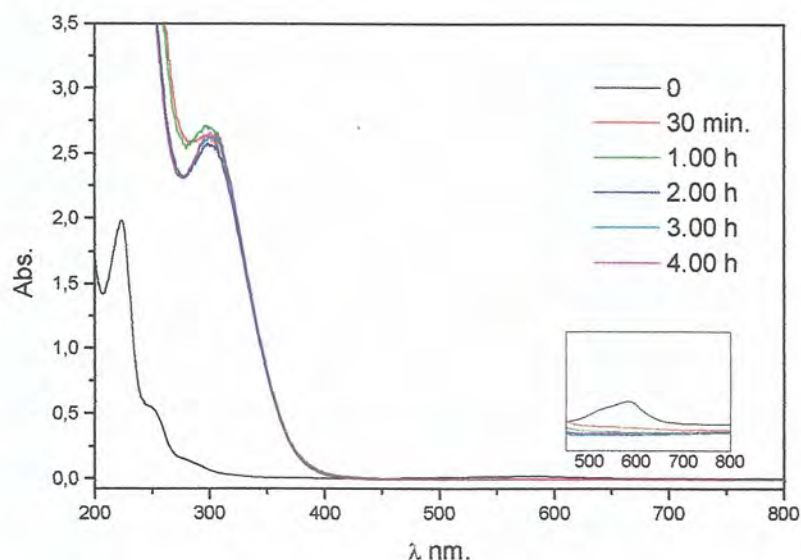


Figura 5.2.10 Análise de degradação por COT.

A partir de 30 minutos de reação até 180 minutos (3 horas), esse experimento apresentou uma cinética quase constante de degradação da carga orgânica, refletindo numa degradação de 60% desta e uma melhor taxa em relação ao experimento anterior, que degradou 41,8%.

Foi realizado para esse experimento um teste de recuperação do ferro. Para tanto, aumentou-se o pH da solução para 12. Em meio básico, o ferro sofre hidrólise, formando o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Após 10 minutos efetuou-se a filtragem a vácuo desse composto e pesou-se. Esse procedimento simples revelou que 80,2% do ferro pode ser recuperado nessa faixa de pH.

O sistema Foto-Fenton demonstrou que a associação da luz solar ao sistema melhora as taxas de degradação e torna a cinética de degradação mais constante e o sistema mais eficiente.



**Figura 5.2.11** Espectro UV-VIS do experimento utilizando o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{H}^+/\text{Luz solar}$ .

A figura 5.2.11 apresenta o espectro de UV-Vis das amostras coletadas durante o experimento. Ele demonstra a formação de um composto com forte absorção a partir de 350 nm, o que torna esta técnica ineficiente para analisar a degradação do pesticida.

Esse espectro também revela que a solução do pesticida tem sua coloração degradada com a acidificação do sistema por degradação da violeta genciana. Essa mesma redução da coloração foi observada na Reação de



Fenton. Esse é um bom indicativo dentro dos parâmetros ambientais. Efluentes com forte coloração quando entram em contato com corpos aquáticos acabam conferindo cor a essas águas. A coloração reduz a penetração dos raios solares no ecossistema e diminuir a fotossíntese, afetando diretamente os organismos fotossintetizadores, alterando a concentração de oxigênio dissolvido e afetando a cadeia trófica.

## 6.0 Conclusão

Através deste trabalho, pôde-se analisar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA) na destruição de efluentes contendo resíduos de pesticidas em formulações comerciais. Efluentes contendo resíduos de pesticidas são potencialmente tóxicos e precisam ser degradados porque se lançados no meio ambiente podem alterar química e biologicamente os corpos receptores.

Ficou evidenciado que a fotólise do pesticida com luz germicida é eficiente para remoção do contaminante do efluente (73% de degradação). A associação da Fotocatálise Heterogênea com o uso de  $H_2O_2$  com a luz germicida aumenta a taxa de degradação do picloram e torna a cinética da reação mais rápida (85,9%).

Nos ensaios realizados com Foto-Fenton com luz solar observou-se uma boa degradação do efluente (60%) indicando que o uso da energia solar para tratamento de efluentes contendo pesticidas por POA é uma metodologia simples, que não forma subprodutos sólidos como lodo residual, elimina com eficiência o poluente do meio e tem seus custos diminuídos devido à substituição das lâmpadas artificiais pela luz solar. Nos casos em que os POA não mineralizam o composto alvo, estes processos podem tornar os contaminantes dos efluentes menos tóxicos para os tratamentos biológicos.

## 7.0 Bibliografia

- 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** 34:668-672, 2000.
- ALBERICI, R. M., NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. Energia solar no combate a poluição. **SUPLEMENTO- CIÊNCIA HOJE**, Brasília, 110 (19): 4-7, julho, 1995.
- ALFANO. O.M., BAHNEMANN. D., CASSANO. A.E., DILLERT. R., GOSLICH. R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. **CATALYSIS TODAY**. 58:199-230, 2000.
- ALMOLD, M.J., KNOWLES, S.J. Quantitative analysis of agrochemical formulations by multivariate spectroscopic techniques. **APPLIED SPECTROSCOPY**. 53:1128-1137, 1999.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A, MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery **CATALYSIS TODAY** 53: 51-59. 1999.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., MAROTTA, R., VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system **WATER RESEARCH** 37:993-1004, 2003-a.
- 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** B103:233-246, 2003-b.
- BAIRD, C. **QUÍMICA AMBIENTAL**. São Paulo:Bookman. 2002. p. 494-495
- BANDALA. E. R., GELOVER S, LEAL. M. T., ARANCIBIA-BULNES. C., JIMENEZ. A., ESTRADA. C. A. Solar photocatalytic degradation of Aldrin. **CATALYSIS TODAY** 76:189-199, 2002.
- CHIRON, S., FERNANDEZ-ALBA, A., RODRIGUEZ, A., GARCIA-CALVO, E. Pesticide Chemical Oxidation:State-of-the-Art. **WATER RESEARCH**, 34: 366-377, 2000
- COMISSÃO NACIONAL DE SEGURANÇA QUÍMICA Perfil Nacional de Gestão de Substâncias Químicas, 2003.
- CURCÓ, D., MALATO, S., BLANCO, J., JIMÉNEZ, J., MARCO, P. Photocatalytic degradation of phenol: comparison between pilot-plant-scale and laboratory results. **SOLAR ENERGY** 56, 387-400.1996-b

- CURCÓ, D., MALATO, S., BLANCO, J., JIMÉNEZ, J. Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant. **SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS** 44:199-217, 1996-a
- DOMÍNGUES, C., GARCIA, J., PEDRAZ, M. A., TORRES, A., GALÁN, M. A. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. **CATALYSIS TODAY**. 40:85-101, 1998
- EPA HANDBOOK. **Advanced Photochemical Oxidation Processes**. EPA/625/R-98/004. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1998
- FADINI, P. S., FADINI, A. B. Lixo: desafios e compromissos. **CADERNO TEMÁTICO- QUÍMICA NOVA NA ESCOLA**. Volume 01: 30-40. 2001
- FADINI, P. S. **DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO EM AMOSTRAS NATURAIS ATRAVÉS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO**, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 1995.
- FALLMANN, H., KRUTZLER, T., BAUER, R., MALATO, S. e BLANCO, J. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **CATALYSIS TODAY**, 54:309-319, 1999.
- FARM CHEMICALS HANDBOOK. Pesticide dictionary, Section C. 1993. C 268.
- FENTON, H.J.H. , Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *Journal of Chemical Society.*, 65: 899-910, 1894. *Apud* NOGUEIRA, R.F.P. E GUIMARÃES, J.R., **Processos Oxidativos Avançados: uma alternativa para o tratamento de efluentes**. **REVISTA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, 3:97-100, 1998.
- FUTINO, A. M., SILVEIRA, J. M. J. F. A indústria de defensivos agrícolas no Brasil. **AGRICULTURA EM SÃO PAULO**, São Paulo, 38: 1-44, 1991. *Apud* ZAVATTI, L. M. S. e ABAKERLI, R. B. Resíduos de Agrotóxicos em Frutos de Tomate, *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 34: 473-480, 1999.
- GERNJAK, W., KRUTZLER, T., GLASER, A., MALATO, S., CACERES, J., BAUER, R., FERNANDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **CHEMOSPHERE** 50: 71-78, 2003.

- GHALY, M. Y., HARTEL, G., MAYER, R., HASENEDER, R. Photochemical oxidation of *p*-chlorofenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Photo-Fenton process. A comparative study. **WASTE MANAGEMENT**, 21:41-47, 2001.
- GRASSI, M. T. As águas do Planeta Terra. **CADERNO TEMÁTICO QUÍMICA NOVA NA ESCOLA**. 01: 30-40, 2001.
- < <http://www.h2o2.com> > , visitado em 14 de março de 2004.
- < <http://www.pesticides.gov.uk/> > , visitado em 28 de outubro de 2004.
- HERTWING. H. V. **MANUAL DE HERBICIDAS**. 2a edição. São Paulo:Agronômica Ceres.1983. p. 348-350.
- 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**, 33:1238-1246, 1999.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEORAFIA E ESTATÍSTICA-IBGE. **INDICADORES DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, BRASIL 2002** Estudos e pesquisas, informação geográfica N° 2. Rio de Janeiro:IBGE. p.76-81. 2002.
- KANG, SF., YEN, HY., YANG, MH. 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** 38: 1327-1339, 2003.
- KRUTZLER. T, BAUER. R., Optimization of a photo-Fenton prototype reactor. **CHEMOSPHERE** 38:2571-2532, 1999.
- KUNZ. A., PERALTA-ZAMORA. P., MORAES. S. G., DURÁN. N. Novas tendências no tratamento de efluentes da indústria têxtil. **QUÍMICA NOVA**, 25:78-82, 2002.
- KURBUS, T., SLOKAR. Y. M. Le, MARECHAL. A. M. The study of the effects of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV discolorations of vinylsulphone dye: part II. **DYES AND PIGMENTS**. 54: 67-78, 2002.
- KWAN. C. Y., CHU W. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems. **WATER RESEARCH** 37:4405-4412, 2003.
- LÉDÉ, J., FERRER, M. Solar thermochemical reactors. **JOURNAL DE PHYSIQUE IV FRANCE**, pr9:253-258, 1999.

- MALATO, S., BLANCO, J., RICHTER, C. e MALDONADO M. I. Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Application to pesticide container recycling. **APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL**, 25: 31-38, 2000.
- MALATO. S., BLANCO. J., VIDAL. A., ALARCÓN, D. MALDONADO, M.I., CÁCERES, J. GERNJAK. W. Applied studies in solar photocatalytic detoxification an overview. **SOLAR ENERGY** 75:329-336, 2003
- MANAHAN, S. E. **FUNDAMENTALS OF ENVIRONMENTAL CHEMISTRY**. 2ª Ed., Lewis Publishers. Flórida, cap. 18. 2001.
- McMURRY, John. **Química Orgânica**. 4ª Ed., volume 1, Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, p.156. 1996.
- MERCK INDEX: AN ENCYCLOPEDIA OF CHEMICALS, DRUGS, AND BIOLOGICALS**. 12ª Ed., Susan Budavari (ed.). Merck Rearsh Laboratories. Nova York: p.1272, 1996.
- MOHRIG, J. R.;HAMMOND, C. N.; MORRIL, T. C.; NECKERS, D. C. **Experimental Organic Chemistry**. 3ª Ed., W. H. Freeman and Company, Nova York, p. 244-281. 1997.
- NOGUEIRA, R. F. P., GUIMARÃES. J. R. Processo Oxidativos Avançados: uma alternativa para tratamento de efluentes. **ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**. 3:97-100. 1998.
- NOGUEIRA, R.F.P. **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO<sub>2</sub> e luz solar**, Tese de doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1995.
- NOGUEIRA. R. F. P., TROVO A. G., MODE. D. F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **CHEMOSPHERE** 48:385-391, 2002.
- OLIVEIRA, M. C., NOGUEIRA, R. F. P., NETO, J. A. G., JARDIM, W. F., ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação de Foto-Fenton. **QUÍMICA NOVA**. 24:188-190, 2001.
- PARRA, S., SARRIA, V., MALATO, S., PÉRINGER, P. e PULGARIN, C. Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the

- treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. **APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL**. 27: 153-168, 2000.
- PICHAT, P., GUILLARD, C., AMALRIC, L., Assessment of the importance of the role of  $H_2O_2$  and  $O_2^-$  in the photocatalytic degradation of 1,2-dimethoxybenzene. **SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS**. 38: 391-399, 1995.
- RODRIGUES. B.N., ALMEIDA. F. S. de, **GUIA DE HERBICIDAS**, 4ª edição Londrina:1998. p.466-470.
- ROMERO, M., VIDAL. A., SENHAJI. F., EL HRAIKI. A. Application of a CPC-based photocatalytic reactor to detoxification of washing waters from agricultural industries. **JOURNAL PHYSIQUE IV FRANCE**, pr3-283-288, 1999.
- SILVESTER. E, TRUCCOLO. D, HAO. F. P. Kinetics and mechanism of the oxidation of ethyl xanthate and ethyl thiocarbonate by hydrogen peroxide. **JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY**. 9:1562-1571, 2002.
- SINDICATO NACIONAL DE INDUSTRIAS DE PRODUTO PARA DEFESA AGRÍCOLA (SINDAG) [www.sindag.com.br](http://www.sindag.com.br), visitado em 09 de setembro de 2004.
- TEIXEIRA, C. P. A. B. **DESTRUIÇÃO DE COMPOSTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS UTILIZANDO FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**, Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 1997.
- TEIXEIRA, C. P. A. B. **ESTUDO COMPARATIVO DE TIPOS DIFERENTES DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**, Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2002.
- TOPUDURTI, K. V., LEWIS, N. M., HIRSH, S.R.. The applicability of UV/oxidation technologies to treat contaminated groundwater. **ENVIRONMENTAL PROGRESS**. 12: 54-60, 1993.
- ZHAO, X. K., YANG, G. P., WANG, Y., GAO, X. C. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. **JOURNAL OF PHOTOCHEMICAL AND PHOTOBIOLOGY A: CHEMISTRY**.161:215-220, 2004.