MILADY RENATA APOLINÁRIO DA SILVA

# INFLUÊNCIA DE COMPLEXANTES DE FERRO NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR PROCESSO FOTO-FENTON/SOLAR

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Araraquara
2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Milady Renata Apolinário da
S586i Influência de complexantes de ferro na degradação de compostos orgânicos por processo foto-Fenton/solar /Milady Renata Apolinário da Silva. – Araraquara : [s.n], 2007
191 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. Química ambiental. 2. Tratamento de efluentes. 3. Foto-Fenton. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

# DADOS CURRICULARES

***Identificação***

Milady Renata Apolinário da Silva
brasileira, natural de Limeira SP, casada, 27 anos
e-mail: milasilv@iq.unesp.br

## I – Formação Acadêmica

**2002-2007**: Doutoranda em Química – Instituto de Química da UNESP- Araraquara, SP.

**1997-2001**: Licenciatura em Química. Instituto de Química da UNESP – Araraquara, SP.

## II- Atividades Profissionais

**Fev. 2007- até o momento** - Professora de Ciências do Curso e colégio G9- Itajubá.
**Fev. 2007- até o momento** – Professora de Química- Curso e colégio G9- Itajubá.

## III - Atividades de Ensino

**Mar.98-Mar.99**: UTILIZAÇÃO DE PROGRAMAS COMPUTACIONAIS NO APRENDIZADO DA QUÍMICA. Programa de Apoio ao Estudante, PAE. Instituto de Química da UNESP – Araraquara. Carga horária: 480 (10 horas semanais)

**Set.97-Fev.99**: PROFESSORA DE MATEMÁTICA, no CUCA – Curso Unificado do Campus de Araraquara – Instituto de Química da UNESP, Araraquara. Carga Horária: 240 (2 horas semanais)

## IV - Atividades de Pesquisa e Desenvolvimento

**2002-2006**: Fotodegradação de organoclorados em reação foto-Fenton mediada por complexos de Fe(III) e luz solar. Agência Financiadora: **FAPESP**, Proc. 01/14948-9. modalidade Doutorado Direto. Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira.

**2000-2001**: Avaliação de ligantes orgânicos em complexos de Fe(III) para degradação de poluentes por processo Foto-Fenton/Luz Solar. Agência Financiadora: **FAPESP**. Proc. 00/12106-8. modalidade Iniciação Científica. Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira.

**1999-2000**: Filmes finos e materiais monolíticos como materiais luminescentes. Agencia Financiadora: **FAPESP**, Proc. 98/12095-4. modalidade IC. Projeto de IC. Orientador : Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

## V - Trabalhos Publicados

*A) Artigos em periódicos*

**SILVA, M.R.A**.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem** (2007) doi 10.1016/j.jphotochem 2007.04.022.

**SILVA, M.R.A**.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R.F.P. Treatment of 1,10-phenanthroline laboratory wastewater using the solar photo-Fenton process. **J. Hazard. Mater**., 146, 508-513, 2007.

VILLA, R. D.; **SILVA, M. R. A.**; NOGUEIRA, R. F. P., Reações de Fenton e foto-Fenton/solar aplicadas ao tratamento de efluente de laticínio: um estudo inicial. **Quimica Nova**, 2007 (no prelo).

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; **SILVA, M. R. A**.; OLIVEIRA, M. C.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Quím. Nova,** vol. 30, no.2, São Paulo, Mar./Apr. 2007**.**

FONSECA, J. C. L.; **SILVA, M. R. A**.; BAUTITZ, I. R. ; NOGUEIRA, R. F. P. ; MARCHI, M. R. R. . Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). Eclética Química, v. 31, p. 47-52, 2006.

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

**SILVA, M. R. A**., OLIVEIRA, M. C., NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas **Eclética Química**. vol. 29, nº 2, 2004.

*B) Artigos em anais*

*Abrangência Nacional*

TROVÓ, A. G.; **SILVA, M. R. A**. ; NOGUEIRA, R. F. P. Fotodegradação de diuron utilizando processo foto-Fenton em reator solar em fluxo. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável & NISAM, 2005, Florianópolis. In: **Anais do Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável e Ciclo de Conferências sobre Política Ambiental** 2005, 2005. p. 2219-2228.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G. ; MODE, D. F. ; **SILVA, M. R. A.** ; OLIVEIRA, M. C. ; PATERLLINI, W. C. Destruição de poluentes orgânicos por processo foto-Fenton. In: **I Fórum das Universidades Públicas Paulistas de Ciência e Tecnologia em Resíduos**, 2003, São Pedro-SP. In: I Fórum das Universidades Públicas Paulistas de Ciência e Tecnologia em Resíduos, 2003. p. 474-487.

*Abrangência Internacional*

**SILVA M. R. A.;** TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA R. F. P. Treatment of $Fe^{2+}$-1,10-phenanthroline laboratory waste using the solar photo-Fenton process., CD Rom 1st **European conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes**, Chania, Grécia, setembro 2006.

**SILVA M. R. A.;** Degradation of the herbicide tebuthiuron by solar photo-Fenton process using ferric citrate at circumneutral pH. CD Rom 1st **European conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes**, Chania, Grécia, setembro 2006.

PINTO, G., **SILVA M. R. A.,** ALMAZÁN, E. L., URREAGA, J. M., Internet in the first-year chemistry laboratory, In: **30th Internacionalen Symposiums Ingenieurpadagogik**, Austria, pp 89-92, Outubro 2001.

GONÇALVES, R. R., **SILVA M. R. A,** MESSADDEQ, Y., AEGERTER, M. A., RIBEIRO, S. J. L., Enhanced photoluminescence of $Eu^{3+}$ doped $SnO_2$ nanoescaled powders and coatings. **In: Non Oxide Glasses** – 10 à 14 de abril, pp 213-217, Florianópolis, 2000.

# DEDICATÓRIA

Ao Rossano por tudo o que tem feito por mim, pelo carinho e paciência nas horas difíceis.

À minha filha Íris, para que todo o trabalho e todo o esforço dedicados na obtenção desta tese lhe sirva de exemplo para a conquista de seus sonhos.

Ao meu pai Donizetti por tudo, por ter acreditado na obtenção deste título desde que eu nasci, dizendo que minhas mãos eram “mãos de doutora”, e também por ser o grande publicitário deste trabalho.

A minha mãe pelo amor, por me incentivar a persistir usando sempre as mesmas palavras as quais surtiam efeito positivo: “Quanto maior a luta, maior a vitória”.

Aos meus irmãos Michele e Silas pelo apoio incondicional.

Ao Henrique e a kauany.

À minha sogra Neuza que contribuiu muito para a realização deste trabalho.

*Amo vocês*

# AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me concedido a oportunidade de desenvolver este trabalho e por sempre zelar por mim me fortalecendo nos momentos difíceis.

Ao Rossano pelo companheirismo, paciência e pela ajuda em tudo, durante o desenvolvimento deste trabalho e principalmente agora na finalização do mesmo. Pelos bons momentos, por ser meu "porto-seguro" e por dividir comigo a criação da coisa mais importante da minha vida: a Iris.

A minha filhinha Iris por simplesmente existir e por trazer alegria para minha vida.

À Raquel por tudo o que me ensinou, por ter sido amiga, paciente, por me receber tão bem em seu laboratório e em sua casa. Por ter lutado ao meu lado e me apoiado nos momentos difíceis durante o período deste trabalho. Por tudo o que fez por mim, pela minha família e pelo carinho eu sempre lhe serei grata.

À minha família Sonia, Donizetti, Silas, Michele, Henrique, Kauany que sempre estiveram orando e torcendo por mim e que muitas vezes deixaram as suas casas para me socorrer. E também aos meus familiares pelo apoio.

À minha sogra Neuza por ter sido uma verdadeira mãe para mim, por ter sido minha companheira e por cuidar de tudo para nós e agradeço também ao seu Euclides (in memorian), Valéria, Vandré e Arthur pelo apoio que sempre me deram.

Agradeço as minhas amigas Ivonete e Mirela que foram para mim verdadeira irmãs, pelo apoio sem nunca deixarem de me mostrar a verdade, por me ouvirem MUITO. Vocês são os anjos que Deus colocou na minha vida.

Agradeço aos meus amigos de grupo Ricardo (Villa e Martini), Patrícia, Jeane, Silene, Jorge, Belo, Janaína, Daniela, William, Andréa, Thalles, pelas sugestões, apoio e amizade. Ao Alam pelos muitos trabalhos executados juntos pela paciência e compreensão nos muitos atrasos.

Aos professores Arnaldo e Mauro pela imensa colaboração que me ofereceram no exame de qualificação.

Aos professores Wagner, Valnice, Stanley e Massao pela imensa colaboração na discussão deste trabalho e pela disponibilização dos equipamentos necessários.

À Renata por me ajudar com os testes de ecotoxicidade sem se importar com os feriados e finais de semana perdidos trabalhando nestes testes. A professora Odete Rocha pela disponibilização do laboratório.

Aos técnicos Albertinho, Ricardo, Robson e Irene por me ajudar na obtenção dos resultados.

Aos alunos do laboratório de eletro-analítica: Juliana, Daniela, Renata e Márcio que me ajudaram na obtenção dos dados de voltametria. Gostaria ainda de agradecer as alunas Patrícia e Adelir por me ajudaram com os dados de cromatografia.

A todos os docentes do Instituto de Química que muito contribuíram para a minha formação.

A todos os funcionários do Instituto de Química, principalmente a Izilda, seu Chico e Zelda (*in memorian*), que me acolheram sendo para mim, e depois para minha filha, uma família.

As minhas amigas de república Daniele e Roberta pelas noites em claro de muita conversa e reflexão e pelo apoio. A Juliana e a Cristina por me ouvir, me aconselhar e cuidar de mim. Ao Heliandro e Márcio Bertollini por tudo.

Aos meus novos amigos da UNIFEI e principalmente a Maria Helena, Feliberto e Lucas que foram a família da Íris enquanto nós estávamos ausentes para a finalização desta tese.

A FAPESP pela bolsa concedida.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho o meu muito obrigada.

*Combati o bom combate, acabei a carreira, guardei a fé.*
*II Timóteo 4:7*

## RESUMO

A contaminação da água por substâncias refratárias ao tratamento convencional afeta significativamente sua viabilidade de re-uso. Assim processos de tratamento, como o foto-Fenton, capazes de degradar esse tipo de substância são cada vez mais necessários. Neste trabalho avaliou-se a utilização de ácidos orgânicos como ligantes de ferro no processo foto-Fenton solar. Os ácidos cítrico, oxálico, succínico, o EDTA e os complexos ferrioxalato de potássio (FeOx) e citrato de amônio e ferro (III) (Fecit$NH_3$) foram utilizados como ligantes de ferro. A presença de ligantes (exceto EDTA) influenciou positivamente a degradação de 2,4-diclorofenol (DCF) em relação ao $Fe(NO_3)_3$ na concentração 0,25 mmol $L^{-1}$ resultando em aproximadamente 90 % de conversão de DCF (12 minutos de irradiação). Também permitiu o uso da reação de Fenton em valores de pH próximos ao neutro com alta eficiência de degradação de DCF. O estudo da influência dos complexos de ferro na degradação de diferentes classes de compostos orgânicos mostrou que a degradação de 4-clorofenol (4CF) foi mais eficiente na presença de ferro livre, comportamento contrário foi observado para formaldeído e os herbicidas diuron e tebuthiuron (TBH). A degradação do corante verde de malaquita não se mostrou tão influenciada pelas diferentes espécies de ferro. TBH foi o composto cuja degradação foi mais fortemente influenciada pela presença de ligantes de ferro. A hipótese para explicar este resultado é que na ausência de ligantes orgânicos há a formação de um complexo entre TBH e Fe, conforme verificado por voltametria cíclica, dificultando a participação dos íons ferro na reação de Fenton. O ácido cítrico (Fecit) possibilitou a utilização do processo foto-Fenton em valores de pH próximos da neutralidade com alta eficiência, visto que 77% e 37% de TBH e carbono orgânico total (COT), foram removidos em pH 6 (7,5 J $cm^{-2}$), respectivamente. A utilização de Fecit$NH_3$ também resultou em alta eficiência de remoção de TBH principalmente em valor de pH 7,5. Após a aplicação do tratamento foto-Fenton verificou-se a diminuição da toxicidade e o aumento da biodegradabilidade das soluções que continham TBH. O estudo da identificação dos intermediários de degradação de TBH demonstrou que a principal rota inicia-se pela oxidação da metila terminal da uréia. Posteriormente na presença de Fecit houve a formação de intermediários resultantes da oxidação da *terc*-butila, os quais não foram observados na presença de $Fe(NO_3)_3$. Não foram identificados intermediários gerados pela abertura do anel tiadiazol nas diferentes soluções. O processo foto-Fenton solar mediado por complexos de ferro foi posteriormente aplicado a resíduos de análise de Fe(II) contendo 1,10-fenantrolina, o qual mostrou-se mais eficiente que a utilização de $Fe(NO_3)_3$. A aplicação do processo foto-Fenton/solar também foi muito eficiente na remoção da carga orgânica de efluentes de laticínio. Desta forma, este trabalho demonstra que a complexação dos íons ferro pode ser um fator determinante para a eficiência do processo foto-Fenton solar.

**Palavras- chave**: Fenton; complexos de ferro; tratamento de efluente; radiação solar.

## ABSTRACT

Contamination of water by non-biodegradable substances difficult significantly its reuse. Thus, treatment processes, as the photo-Fenton, capable to degrade this type of substances are necessary. In this work the use of organic acids as iron ligand in the solar photo-Fenton process was evaluated. The citric, oxalic and succinic acid, EDTA, potassium ferrioxalate and ammonium iron (III) citrate ($FecitNH_3$) were used as iron ligand. The presence of ligands (except EDTA) influenced positively the degradation of 2,4-dichlorophenol (DCF) in comparison to 0.25 mmol $L^{-1}$ $Fe(NO_3)_3$, resulting in approximately 90 % of DCF conversion (12 minutes irradiation). It also allowed the use of Fenton reaction at pH values near to the neutrality with high efficiency of DCF degradation. The study of iron complexes influence in the degradation of different classes of organic compounds showed that the degradation of 4-chlorophenol (4CF) is more efficient in the presence of free iron, opposite behavior was observed for formaldehyde and the herbicides diuron and tebuthiuron (TBH). The degradation of malachite green dye was not very influenced by the iron species showing only a slight improvement when iron complexes were used. TBH was the compound which degradation was most strongly influenced by the presence of iron ligands. The hypothesis to explain this behavior is that in the absence of organic acids, the formation of complexes between the TBH and Fe occurs, as verified by cyclic voltametry, difficults the participation of iron in the Fenton reaction. Citric acid (Fecit) made possible the use of the photo-Fenton process at circumneutral pH values with high efficiency, since 77% and 37% of TBH and TOC, respectively, had been removed at pH 6 (7.5 J $cm^{-2}$). The use of $FecitNH_3$ in the degradation of TBH also resulted in high efficiency mainly at pH 7.5. The reduction of the toxicity and the increase in the biodegradability of the solutions that contained TBH were observed after the application of photo-Fenton treatment. The study of the identification of TBH intermediates demonstrated that the main route is initiated by the oxidation of terminal methyl of the urea. Later, in the presence of Fecit, intermediate formation generated by the oxidation of *terc*-butil was also verified, which had not been observed in the presence of $Fe(NO_3)_3$. Intermediates generated by the opening of the thiadiazol ring were not observed in the different solutions. The solar photo-Fenton process mediated by iron complexes was also applied to the residues of Fe(II) analysis containing 1,10-phenantroline, which showed higher efficiency than the use of $Fe(NO_3)_3$. The application of the photo-Fenton/solar process was also very efficient in the organic load removal of dairy industry effluent. Finally, this work shows that the iron complexation can be a determinant factor in the efficiency of solar photo-Fenton process.

**Keywords:** Fenton, iron complexes, wastewater treatment; solar radiation.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Especiação de algumas espécies de Fe(III) hidrolisado em função do pH. As águas de hidratação foram omitidas da figura, por exemplo, $Fe^{3+}$ = $Fe[H_2O]_6^{3+}$ (adaptado de PIGNATELLO, et al., 2006). ....29
Figura 2. Especiação de Fe(II) em água em função do pH (1 mol $L^{-1}$ de força iônica) baseado nos valores das constantes de hidrólise (adaptado de PIGNATELLO, et al., 2006). ....32
Figura 3. Espectro da irradiância solar acima da atmosfera e à superfície terrestre (Adaptado de RYER, 2007)....36
Figura 4. Distribuição média da radiação solar global no Brazil estimada pelo modelo BRASIL-SR. Os valores representam a média diária total entre 1995 e 1998. Os números nos circulos representam as estações de coleta de dados (adaptado de PEREIRA ,et al., 2000)....37
Figura 5. Fórmula estrutural do 2,4-diclorofenol. ....47
Figura 6. Fórmula estrutural do herbicida tebuthiuron....49
Figura 7. Dose de energia e tempo necessário de exposição à radiação solar nos experimentos para degradação de diferentes classes de compostos. ....56
Figura 8. Esquema do procedimento experimental para fotodegradação solar de DCF com geração *in situ* do complexo de Fe (III). ....57
Figura 9. Fêmeas de *Ceriodaphnia dubia* Richard (a) e *Ceriodaphnia silvestrii* Daday (b). (Fotos: D.T.Okumura). ....66
Figura 10. Cultivo da alga cloroífcea *Pseudokirchneriella subcapitata* (A) e, em detalhe (B), vista sob microscópio óptico. (Fotos: R.A.TAKENAKA; R.M.B.SOTERO-SANTOS). ....67
Figura 11. Fórmula estrutural dos compostos estudados. ....71
Figura 12. Remoção de diferentes compostos na presença de nitrato férrico, ferrioxalato e nitrato férrico com ácido cítrico durante irradiação solar. [4-clorofenol]= 1,0 mmol $L^{-1}$ (A); [Verde de Malaquita]= 0,05 mmol $L^{-1}$ (B); [Diuron]=0,1 mmol $L^{-1}$ (C); [Formaldeído]= 1,0 mmol $L^{-1}$ (D), —■— [$Fe^{3+}$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —●— [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —▲— [$Fe^{3+}$] = [ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$. ....72
Figura 13. Remoção de COT para os diferentes compostos na presença de nitrato férrico, ferrioxalato e nitrato férrico na presença de ácido cítrico durante irradiação solar. [4-clorofenol] = 1,0 mmol $L^{-1}$ (A); [Verde de Malaquita]= 0,05 mmol $L^{-1}$ (B); [Diuron]=0,1 mmol $L^{-1}$ (C); [Formaldeído]= 1,0 mmol $L^{-1}$ (D), —■— [$Fe^{3+}$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —●— [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —▲— [$Fe^{3+}$] = [ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$. ....73
Figura 14. Porcentagem de remoção de COT, íons cloretos gerados e consumo de peróxido de hidrogênio, durante a degradação de DCF para o sistema nitrato férrico e diferentes ligantes. [FeL]= 0,25 x $10^{-3}$; mol $L^{-1}$; $pH_{inicial}$= 2,5. Dose de energia solar 2,6 J $cm^{-2}$ (4,6 mW/$cm^2$). (Fe(III)= $Fe(NO_3)_3$= ausência de ligante); [$H_2O_2$] = 6,0 mmol $L^{-1}$. ....79
Figura 15. Porcentagem de remoção de COT, íons cloretos gerados e consumo de peróxido de hidrogênio, para o sistema nitrato férrico e diferentes ligantes 0,5 mmol $L^{-1}$; (Fe:L1:1) com pH inicial igual a 2,5 . [$H_2O_2$] = 6,0 mmol $L^{-1}$. Dose de energia solar 2,5 J $cm^{-2}$; (Fe(III)= $Fe(NO_3)_3$= ausência de ligante). ....79
Figura 16. Porcentagem de remoção de COT, íons cloreto gerado e consumo de peróxido de hidrogênio, para o sistema contendo EDTA. Concentração inicial de

Fe:L 0,5 mmol $L^{-1}$. [$H_2O_2$] = 6,0 mmol $L^{-1}$, pH incial = 2,5. Intensidade solar 3,02 mW/$cm^2$;.DCF= fotólise. ....80
Figura 17. Porcentagem de remoção de COT, íons cloreto gerado e consumo de peróxido de hidrogênio, para o sistema contendo ácido cítrico. Concentração inicial de Fe:L 0,5 mmol $L^{-1}$. [$H_2O_2$] = 6,0 mmol $L^{-1}$, pH incial = 2,5. Intensidade solar 3,6 mW/$cm^2$; DCF= fotólise ....81
Figura 18. Voltamogramas cíclicos da redução de $Fe(NO_3)_3$ em $KNO_3$ pH 2.5 na ausência (a) e presença de ácido cítrico na proporção 1:1 (b). [$Fe(NO_3)_3$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$. [$KNO_3$]=0,01 mol $L^{-1}$ Velocidade de varredura = 50 mV $s^{-1}$. ....82
Figura 19. Espectros de UV-Visível para as soluções dos contendo $Fe^{3+}$ e ácido cítrico nas diferentes proporções molares (complexos preparados *in situ*). [$Fe_2(SO_4)_3$ = 5x$10^{-5}$ mol $L^{-1}$; [ácido cítrico]$_0$= 2,5 x$10^{-5}$ mol $L^{-1}$, pH = 2,5. ....83
Figura 20. Voltamogramas cíclicos correspondente á oxidação de 1mmol $L^{-1}$ de DCF em $KNO_3$ antes (a) e após adição de 1mmol $L^{-1}$ de $Fe(NO_3)_3$ (b). $KNO_3$ = 0,01 mol $L^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV $s^{-1}$. ....84
Figura 21. Voltamograma na região de oxidação para a solução contendo 1,0 mmol $L^{-1}$ DCF com adição de 3,0 mmol $L^{-1}$ de ácido cítrico e sucessivas adições de 1,0 mmol $L^{-1}$ de ferro; $KNO_3$ = 0,01 mol $L^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV $s^{-1}$. .85
Figura 22. Remoção de COT, geração de íons cloreto e consumo de $H_2O_2$ na fotodegradação de 1,0 mmol $L^{-1}$ de DCF para o sistema contendo ácido succínico e nitrato férrico na proporção molar 1:1 (0,25 mmol $L^{-1}$). [$H_2O_2$]$_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$. Dose de energia solar: 2,5 J $cm^{-2}$; (Fe(III)= $Fe(NO_3)_3$= ausência de ligante). ....86
Figura 23. Remoção de COT, geração de íons cloreto e consumo de $H_2O_2$ na fotodegradação de 1,0 mmol $L^{-1}$ de DCF para o sistema contendo ácido cítrico e nitrato férrico na proporção molar 1:1 (0,25 mmol $L^{-1}$). [$H_2O_2$]$_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$; Dose de energia solar: 2,55 J $cm^{-2}$; (Fe(III)= $Fe(NO_3)_3$= ausência de ligante). .87
Figura 24. Remoção de COT, geração de íons cloreto e consumo de $H_2O_2$ na fotodegradação de 1,0 mmol $L^{-1}$ de DCF para o sistema contendo ácido oxálico e nitrato férrico na proporção molar 1:1 de concentração 0,25 mmol $L^{-1}$. [$H_2O_2$]$_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$. Dose de energia solar: 2,60 J $cm^{-2}$ (3,82 mW/$cm^2$). (Fe(III)= $Fe(NO_3)_3$= ausência de ligante) ....87
Figura 25. Distribuição das espécies de ácido cítrico (extraído de KÖNISGSBERGER, et al., 2000) ....88
Figura 26. Remoção de COT, geração de íons cloreto e consumo de $H_2O_2$ na fotodegradação de DCF 1mmol $L^{-1}$ para o sistema contendo 0,5 mmol $L^{-1}$ de FeOx (isolado) e 6 mmol $L^{-1}$ $H_2O_2$ em diferentes valores de pH. Dose de energia: 2,5 J $cm^{-2}$ ....89
Figura 27. Influência do pH na fotodegradação de solução 1,0 mmol $L^{-1}$ DCF utilizando nitrato férrico e ácido oxálico (*in situ*) 0,5 mmol $L^{-1}$ proporção 1:1 Fe:L. Dose de energia solar 2,5 J $cm^{-2}$; [$H_2O_2$] = 6,0 mmol $L^{-1}$ ....90
Figura 28. Remoção de Tebuthiuron (TBH) (A) e COT (B) na presença de $Fe(NO_3)_3$ e Ferrioxalato (FeOx). —■— [$Fe^{3+}$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —●— [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$. [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$. pH =2,5. [TBH]= 0,11 mmol $L^{-1}$. ....92
Figura 29. Remoção de COT e TBH utilizando diferentes espécies de ferro após 2,88 J $cm^{-2}$ de irradiação solar. [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; [$Fe(NO_3)_3$]=[ácido cítrico]=[ácido oxálico]=[FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; proporção molar Fe:L 1:1; pH= 2,5; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$. ....94

Figura 30. Remoção de COT durante irradiação de solução de combine® (TBH) na presença de diferentes espécies de ferro. Tempo máximo de irradiação 4h (das 11 às 17 h- 23, 5 J $cm^{-2}$). [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; —■— [$Fe^{3+}$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —●— [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —▲— [$Fe^{3+}$] = [ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —+— [$Fe^{3+}$] = [ácido oxálico] proporção molar Fe:L 1:1; pH= 2,5; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$. .....95
Figura 31. Proposição da interação entre íons ferro e o anel tiadiazol. Adaptado de Hu et al, 2006. .....97
Figura 32. Espectros de absorção na região UV para soluções de TBH, $Fe(NO_3)_3$ e da mistura TBH + $Fe(NO_3)_3$ em valor de pH 2,5 (A). Espectro referente à adições sucessivas de $Fe(NO_3)_3$ à solução de TBH (B). [TBH] = 1 x $10^{-4}$ mol $L^{-1}$. .....98
Figura 33. Espectros de UV-Vis para a solução contendo $Fe^{2+}$ (1x$10^{-4}$ mol $L^{-1}$) e para a adição de TBH na proporção molar $Fe^{2+}$ :TBH 1:0,1(A). Sucessivas adições de TBH ao sistema $Fe^{2+}$ :TBH 1:0,1(B). Detalhe da região entre 290 e 360 nm (C). .....100
Figura 34. (A) Voltamogramas cíclicos correspondente a oxidação TBH (a) na presença de $Fe(NO_3)_3$ (b) ou FeOx (1,0 mmol $L^{-1}$ ) (c); (B) adição de ácido cítrico (b e c) ao sistema contendo Fe: TBH (a). [$KNO_3$]= 1,0 mmol $L^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV $s^{-1}$. .....101
Figura 35. Voltamogramas cíclicos correspondente a redução do complexo Fe:TBH (a) na presença de $Fe(NO_3)_3$ (c) ou FeOx (1,0 mmol $L^{-1}$ ) (b,c) em $KNO_3$ 1,0 mmol $L^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV $s^{-1}$.....102
Figura 36. Determinação da [$Fe^{2+}$] foto-gerados sob irradiação solar dos sistemas na presença de 1,0 mmol $L^{-1}$ de $Fe(NO_3)_3$ (A) ou FeOx (B). [TBH] 0,5 mmol $L^{-1}$, [4CF] 1,0 mmol $L^{-1}$, [Diuron] (D) 0,1 mmol $L^{-1}$ e [formol] (F) 1,0 mmol $L^{-1}$. .....102
Figura 37. Consumo de $H_2O_2$ (10,0 mmol $L^{-1}$) na presença de: $Fe^{2+}$ 1,0 mmol $L^{-1}$ (—■—); [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$ (—●—) ou 1,0 mmol $L^{-1}$ 4CF (—▲—) .....104
Figura 38. Influência do complexo de ferro e do pH na oxidação de TBH (A) e no decaimento de COT (B). [TBH]=0,5 mmol $L^{-1}$; [$Fe(NO_3)_3$]=[ acido cítrico]=1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$]=10 mmol $L^{-1}$. .....105
Figura 39. Mineralização de ácido cítrico na presença e ausência de $H_2O_2$ (fotolise) durante irradiação solar do citrato de Fe(III). Condições iniciais : [$Fe(NO_3)_3$] = [acido cítrico] = 1,0 mM; pH = 6,0; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$.....108
Figura 40. Cromatogramas obtidos durante a degradação de TBH na presença de Fecit *in situ.* Condições iniciais: [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; [Fecit] = 1,0 mM; [$H_2O_2$] = 10 mM; pH = 6,0. Adição de ácido cítrico: 7,50 e 19,782 J $cm^{-2}$. Adição de $H_2O_2$: 10,604 J $cm^{-2}$. .....109
Figura 41. Espectro de absorção na região UV-Vis durante a degradação de TBH com Fecit em pH 6. Condições iniciais: [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; [Fecit] = 1,0 mM; Adições de ácido cítrico 7,50 e 19,8 J $cm^{-2}$. [$H_2O_2$] = 10 mM adição de $H_2O_2$ em 10,6 J $cm^{-2}$. .....110
Figura 42. Influência do aumento da concentração de Fecit oxidação de TBH (A). Influência da concentração de ferro na remoção de COT (B). Condições iniciais: [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; [$Fe(NO_3)_3$] = [acido cítrico] = 1,0 e 3,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$; pH = 2,5 ($Fe(NO_3)_3$) e pH = 6,0 (Fecit). .....111
Figura 43. Efeito de novas adições de ácido cítrico na oxidação de TBH (A) e na remoção de COT (B) durante a irradiação solar. Condições iniciais: [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; [$Fe(NO_3)_3$ = ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$; pH =

6,0. Adição de 0,187 mmol de ácido cítrico em 7,5 J $cm^{-2}$ e 1,7 mmol $H_2O_2$ em 10,6 J $cm^{-2}$. .....112
Figura 44. Remoção de TBH (A) e COT (B) para o sistema de fotodegradação solar utilizando o complexo comercial citrato de amônio e ferro em diferentes valores de pH inicial. [Fecit$NH_3$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$, [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$. Reposições de $H_2O_2$: pH 2,5: 1,88; 4,90 e 11,4 J $cm^{-2}$; pH 6: 6,12 J $cm^{-2}$; pH 7,5: 7,84 J $cm^{-2}$. controles: soluções na ausência de $H_2O_2$; fotólise: apenas Fecit$NH_3$. .....113
Figura 45. Espectros de absorção no UV-Vis para soluções 1,0 x$10^{-4}$ mol $L^{-1}$ de Fecit ($Fe(NO_3)_3$+ ácido cítrico) e Fecit$NH_3$ em pH 6. .....115
Figura 46. Remoção de TBH (A) e COT (B) para o sistema de fotodegradação solar utilizando o complexo FeOx em diferentes valores de pH inicial. [TBH]=0,5 mmol $L^{-1}$; [Fe(Ox]=1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$]=10 mmol $L^{-1}$. Reposição de $H_2O_2$ = 3,4 J $cm^{-2}$ pH =2,5; 8,0 J $cm^{-2}$ pH= 5.....117
Figura 47. Resultados de biodegradabilidade (—□—) e de NOC (—○—) durante a degradação de TBH utilizando processo foto-Fenton/Fecit *in situ*/Solar. [$Fe(NO_3)_3$] = [ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$ com reposições em 2,9; 8,2 e 12,9 J $cm^{-2}$; pH = 2,5. .....122
Figura 48. Resultados de biodegradabilidade e de NOC durante a degradação de combine® utilizando processo foto-Fenton/ $Fe(NO_3)_3$. [$Fe(NO_3)_3$]= 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$, pH 2,5 .....125
Figura 49. Cromatogramas obtidos durante a fotodegradação de TBH na presença de Fecit (*in situ*) em função da dose de energia acumulada no sistema: inicial (A); 0,18 J $cm^{-2}$;(1,4 min.) (B); 1,13 J $cm^{-2}$ (9 min.) (C); 2,04 J $cm^{-2}$ (16 min.) (D); 4,00 J $cm^{-2}$ (30 min.) (E); 7,5 J $cm^{-2}$ (58 min.) (F). $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, reposições em 4,5 e 8,2 J $cm^{-2}$; [$Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. .....131
Figura 50. Espectro de massas de tebuthiuron. .....132
Figura 51. Detalhe do cromatograma obtido durante a fotodegradação de TBH na presença de Fecit (*in situ*) após receber 0,18 J $cm^{-2}$ (1,4 min.)de energia solar. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, [$Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. .....132
Figura 52. Cromatogramas extraídos para os diferentes intermediários de degradação obtidos após receber 0,18 J $cm^{-2}$ (1,4 min.) de energia solar. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$; [$Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. cromatograma total de íons (TIC) (A); 245u (B); 261u (C); 242u (D); 256u (E); 304u (F); 230u (G); 214u (H). .....132
Figura 53. Espectros de massas de produtos de fotodegradação de tebuthiuron na presença de Fecit *in situ* após 0,18 J $cm^{-2}$ (1,4 min.). $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$; [$Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5 ....134
Figura 54. Espectros de massas de produtos de fotodegradação de tebuthiuron na presença de Fecit *in situ* intermediários. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, [$Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. Dose de energia 1,13 J $cm^{-2}$ (9 min.). .....136
Figura 55. Espectro de massas de produto de fotodegradação de tebuthiuron na presença de Fecit *in situ*. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, [$Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. Dose de energia 7,50 J $cm^{-2}$ (58 min.). $t_R$= 23,2 min. .....137
Figura 56. Evolução relativa dos principais compostos formados na degradação de tebuthiuron durante a primeira hora de reação na presença de Fecit *in situ*.

$[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5 (A). Porcentagem de TBH remanescente na solução em função da dose de energia acumulada no sistema. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, reposições em 4,5 e 8,2 J $cm^{-2}$; $[Fe(NO_3)_3$= [acido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5 (B). .....138
Figura 57. Possível rota de degradação de TBH na presença de Fecit *in situ*. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, reposições em 4,5 e 8,2 J $cm^{-2}$; $[Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5 .....139
Figura 58. Possível rota de degradação de tebuthiuron por processo foto-Fenton utilizando ferrioxalato como espécie de ferro e luz solar. [TBH] = 1,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]$ = 6,0 mmol $L^{-1}$; [FeOx] = 0,5 mmol $L^{-1}$. (Trovó 2005 e dados não publicados).....140
Figura 59. Cromatogramas obtidos durante a fotodegradação de TBH na presença de $Fe(NO_3)_3$ em função da dose de energia acumulada no sistema: inicial (A); 0,18 J $cm^{-2}$ (1,4 min.) (B); 0,85 J $cm^{-2}$ (7 min.) (C); 1,13 J $cm^{-2}$ (9 min.) (D); 2,04 J $cm^{-2}$ (16 min.) (E); 4,00 J $cm^{-2}$ (30 min.) (F); 7,50 J $cm^{-2}$ (58 min.) (G); 14,37 J $cm^{-2}$ (111 min.) (H). $[TBH]_0$ = 0,5 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$; $[Fe(NO_3)_3]$= 1,0 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. .....142
Figura 60. Espectro de massas de produtos de fotodegradação de tebuthiuron na presença de $Fe(NO_3)_3$. $[TBH]_0$ = 0,5 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3]$= 1,0 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. Dose de energia 4,00 J $cm^{-2}$ (30 min.)....143
Figura 61. Espectros de massas de produtos de fotodegradação de tebuthiuron na presença de $Fe(NO_3)_3$. $[TBH]_0$ = 0,5 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3]$= 1,0 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. Dose de energia 7,50 J $cm^{-2}$ (58 min.)....143
Figura 62. Evolução relativa dos primeiros compostos de degradação de tebuthiuron na presença de $Fe(NO_3)_3$. $[TBH]_0$ = 0,5 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3]$= 1,0 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5.....144
Figura 63. Possível rota de degradação de TBH na presença de $Fe(NO_3)_3$. $[TBH]_0$ = 0,5 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3]$= 1,0 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5.....145
Figura 64. Fórmula estrutural da 1,10-orto-fenantrolina. .....147
Figura 65. Espectro de absorção de solução 0,01% (m/v) fenantrolina na presença de e ausencia de 1,0 mmol $L^{-1}$ FeOx ou $Fe(NO_3)_3$ e 10 mmol $L^{-1}$ $H_2O_2$ (diluição 1:10) e comparação com o espectro de absorção de FeOx e $Fe(NO_3)_3$ (A); Espectro de absorção de solução 0,1% (m/v) depois de adições de $Fe^{2+}$ em diferentes proporções molares (pH = 2,5) (diluição 1:100) (B).....148
Figura 66. Espectro de absorção da solução 0,1 % (m/v) fenantrolina na presença de FeOx (A) e $Fe(NO_3)_3$ (B) durante degradação por foto-Fenton solar (diluição 1:100). (1) inicial; (2) 30 minutos; (3) 60 minutos; (4) 90 minutos; (5) 120 minutos; Concentração inicial: [FeOx] = $[Fe(NO_3)_3]$ = 1,0 mM; $[H_2O_2]$ = 10 mM; Adições de $H_2O_2$ a cada 30 minutos. Dose de energia = 15.0 J $cm^{-2}$ (120 minutos). pH = 2,5. .....149
Figura 67. Influência do complexo de ferro na remoção de COT da solução 0,1% (m/v) de fenantrolina durante irradiação solar. Concentrações iniciais: $[Fe(NO_3)_3]$ = [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]$ = 10 mmol $L^{-1}$. Adições de $H_2O_2$ a cada 30 minutos. Dose de energia = 15,0 J $cm^{-2}$ (120 minutos). pH = 2,5. .....151
Figura 68. Espectro de absorção de solução de fenantrolina 0,01% (m/v) na presença de FeOx (A) e $Fe(NO_3)_3$ (B) durante degradação por foto-Fenton/solar (diluição 1:3). Condições iniciais: [FeOx] = $[Fe(NO_3)_3]$ = 1,0 mM; $[H_2O_2]$ = 10 mM; Adições de $H_2O_2$ a cada 30 minutos. Dose de energia : FeOx = 3,31 J $cm^{-2}$ e $Fe(NO_3)_3$ = 3,75 J $cm^{-2}$ (30 minutos). pH = 2,5 .....152

Figura 69. Influência complexo de ferro na remoção de COT das soluções de fenantrolina 0,01% (m/v) durante irradiação solar. Concentrações iniciais [$Fe(NO_3)_3$] = [FeOx] = 1,0 mM; [$H_2O_2$] = 10 mM. Adições de $H_2O_2$ a cada 30 minutos. Dose de energia = 13,1 J $cm^{-2}$ (120 minutos). pH = 2,5. .....153
Figura 70. Espectro de absorção do resíduo de laboratório durante degradação por foto-Fenton/solar. Região entre 200-400 nm obtido após diluição 1:50 (A); região entre 400-700 nm sem diluição (B). Concentração inicial: [FeOx] = [$Fe(NO_3)_3$] = 1,0 mM; [$H_2O_2$] = 10 mM. Reposições de $H_2O_2$ a cada 30 minutos. Dose de energia = 2,70 J $cm^{-2}$ (30 minutos). pH = 2,5. .....154
Figura 71. Influência do complexo ferro e da diluição na remoção de COT dos resíduos de laboratório gerados na determinação de $Fe^{2+}$ durante irradiação solar. Símbolos sólidos: COT inicial = 4500 mg $L^{-1}$; símbolos abertos: COT inicial COT= 436 mg $L^{-1}$ com $Fe(NO_3)_3$ e 495 mg $L^{-1}$ com FeOx. Concentrações iniciais: [$Fe(NO_3)_3$] = [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$. Adição de $H_2O_2$ a cada 30 minutos em ambas soluções. Dose de energia = 9,4 J $cm^{-2}$ (120 minutos) e 24,5 J $cm^{-2}$ (240 minutos), pH = 2,5. .....155
Figura 72. Influência da concentração de $Fe^{2+}$ na remoção de COT de efluente de laticínio nos experimentos sob irradiação solar. $[H_2O_2]_{inicial}$ = 0,25 mol $L^{-1}$ com duas reposições em intervalos de 1 hora.[$Fe^{2+}$] = 0 (—▼—), 1,5 (—■—),3,0 (—●—), 6,0 mmol $L^{-1}$ (—▲—); pH= 2,5. .....186
Figura 73. Influência da concentração de $H_2O_2$ na remoção de COT de efluente de laticínio em experimentos utilizando solução 3,0 (A) e 6,0 (B) mmol $L^{-1}$ de $Fe^{2+}$. Figura inserida: consumo de $H_2O_2$. Duas reposições da $[H_2O_2]_{inicial}$ em intervalos de 1 hora. $[H_2O_2]_{inicial}$ = 0,25 (—■—) e 0, 50 mmol $L^{-1}$ (—●—); pH= 2,5. .....188
Figura 74. Redução de COT de efluentes de laticínios com diferentes cargas orgânicas: 335 mg $L^{-1}$ (A), 2627 mg $L^{-1}$ (B) e 5400 mg $L^{-1}$ (C); $[H_2O_2]_{inicial}$ = 0,25 mol $L^{-1}$ com duas reposições em intervalos de 1 hora; [$Fe^{2+}$] = 6,0 mmol $L^{-1}$; pH = 2,5. .....189
Figura 75. Esquema genérico de uma estação de tratamento de efluentes de laticínio por processos biológicos. .....191

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial de redução de alguns oxidantes (WARDMAN, 1989) ..... 31
Tabela 2. Classificação toxicológica dos agrotóxicos segundo $DL_{50}$ (EPA) ..... 49
Tabela 3. Reagentes utilizados, fórmula molecular, peso molecular e fornecedor.... 52
Tabela 4. Ligantes utilizados neste trabalho. ..... 55
Tabela 5. Condições utilizadas nas determinações de herbicidas por CLAE. Q= 1 mL $min^{-1}$. $t_r$= tempo de retenção, $\lambda$=comprimento de onda de detecção e LD= limite de detecção. ..... 62
Tabela 6. Equações das curvas analíticas, intervalo de linearidade, coeficientes de correlação ($R^2$), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os contaminantes estudados. ..... 62
Tabela 7. Número de oxidação médio de carbono (NOC) para alguns compostos orgânicos (adaptado de Vogel, et al., 2000) ..... 69
Tabela 8. Resultados de remoção de 4CF e COT para os experimentos-controle ... 75
Tabela 9. Remoção de diuron e COT para os experimentos de controle. ..... 76
Tabela 10. Dose de energia e reposições de $H_2O_2$ efetuadas durante degradação de TBH com diferentes espécies de $Fe^{3+}$ ..... 94
Tabela 11. Experimentos-controle para a degradação de TBH durante irradiação solar. ..... 96
Tabela 12. Velocidade inicial de consumo de $H_2O_2$ durante degradação de TBH utilizando diferentes valores de pH inicial nos sistemas contendo o complexo Fecit *in situ* e $Fe(NO_3)_3$ em pH 2.5 após 1,1 J $cm^{-2}$ de energia solar. ..... 106
Tabela 13. Velocidade de consumo inicial de $H_2O_2$ em diferentes valores de pH utilizando Fecit$NH_3$ no processo foto-Fenton/solar. ..... 115
Tabela 14. Velocidade de oxidação de TBH em diferente valores de pH utilizando Fecit$NH_3$ no processo foto-Fenton/solar ..... 116
Tabela 15. Resultados da mortalidade dos organismos *ceriodaphnia dúbia(CD) e silvestriii(CS)* para os experimentos de fotodegradação na presença de Fecit (*in situ*). ..... 119
Tabela 16. Parâmetros de biodegradabilidade para os experimentos de fotodegradação na presença de Fecit. ..... 120
Tabela 17. Parâmetros de ecotoxicidade e biodegradabilidade para os experimentos de fotodegradação na presença de $Fe(NO_3)_3$. ..... 124
Tabela 18. Parâmetros de toxicidade e biodegradabilidade para os experimentos de fotodegradação de TBH na presença de FeOx. ..... 126
Tabela 19. Parâmetros de toxicidade e biodegradabilidade para os experimentos de fotodegradação na presença de Fecit *in situ*.em altos valores de pH ..... 127
Tabela 20. Parâmetros de toxicidade e biodegradabilidade para os experimentos de fotodegradação na presença de Fecit$NH_3$. ..... 128

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---|---|
| 3CF | 3- clorofenol |
| 4CF | 4- clorofenol |
| CLAE | Cromatografia líquida de alta eficiência |
| D | Diuron |
| DFC | 2,4-diclorofenol |
| DL | Dose letal |
| FeAc.Ox | Solução de Nitrato férrico – ácido oxálico proporção molar 1:1 |
| Fecit | Solução de Nitrato férrico – ácido cítrico proporção molar 1:1 |
| FeL | Ferro-ligante |
| FeOx | Ferrioxalato de potássio (complexo isolado) |
| Fesucc | Solução de Nitrato férrico – ácido succínico proporção molar 1:1 |
| $FecitNH_3$ | Citrato de amônio e ferro (III) |
| LD | Limite de detecção |
| LQ | Limite de quantificação |
| NOC | Número de oxidação médio |
| o-fen | 1,10-ortofenantrolina |
| TBH | Tebuthiuron |
| $T_R$ | Tempo de retenção |
| UE | União européia |
| UV | Ultravioleta |
| UV-vis | Ultravioleta/ visível |
| 2,4-D | Ácido diclorofenoxiacético |
| U.S.EPA | Agência de proteção ambiental norte americana |
| LC-MS | Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas |
| CETESB | Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental |
| min. | minutos |

## LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---|---|
| $k_f$ | Constante de formação |
| U | Unidade de massa |
| $k_a$ | Constante de dissociação |
| $\lambda$ | Comprimento de onda (nm) |
| H | Constante de plank |
| $\nu$ | Freqüência |
| [ ] | Concentração |
| M | Concentração Molar (mol $L^{-1}$) |
| $\Phi$ | Rendimento quântico |
| $\Phi_{Fe(II)}$ | Rendimento quântico para a geração de Fe(II) |

## SUMÁRIO

**1. INTRODUÇÃO ..... 23**

**1. 1. CONTAMINAÇÃO ..... 23**
**1. 2. A CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA ..... 24**
**1. 3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) ..... 26**
1. 3. 1. PROCESSOS BASEADOS NA REAÇÃO DE FENTON ..... 28
1. 3. 1. 1. A QUÍMICA DO FERRO ..... 28
1. 3. 1. 2. PROCESSO FOTO-FENTON ..... 30
1. 3. 1. 3 . LUZ SOLAR ..... 36
1. 3. 1. 4. UTILIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE FERRO EM REAÇÕES DE FENTON E FOTO-FENTON ..... 37
1. 3. 1. 5. OUTRAS MODIFICAÇÕES DO PROCESSO DE FENTON ..... 43
**1. 4. TESTES DE ECOTOXICIDADE ..... 45**
**1. 5. OS PRINCIPAIS COMPOSTOS-ALVO ..... 47**
1. 5. 1. 2,4- DICLOROFENOL - DCF ..... 47
1. 5. 2. TEBUTHIURON (TBH) ..... 48

**2. OBJETIVO ..... 51**

**2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS: ..... 51**

**3. MATERIAIS E MÉTODOS ..... 52**

**3. 1. REAGENTES ..... 52**
**3. 2. PREPARO DE SOLUÇÕES ..... 53**
**3. 3. INTENSIDADE LUMINOSA E DOSE DE ENERGIA ..... 55**
**3. 4. EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO ..... 57**
**3. 5. APLICAÇÃO DO SISTEMA FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LABORATÓRIO DE ANÁLISE- DEGRADAÇÃO DE (1,10)-ORTO-FENANTROLINA ..... 58**
**3. 6. ANÁLISES QUÍMICAS ..... 59**
3. 6. 1. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) ..... 59
3. 6. 2. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ($H_2O_2$) ..... 59
3. 6. 3. ÍONS CLORETO ($Cl^-$) ..... 60
3. 6. 4. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) ..... 60
3. 6. 5. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (LC-MS). ..... 62
3. 6. 6. VOLTAMETRIA CÍCLICA ..... 63
3. 6. 7. DETERMINAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS ..... 64
3. 6. 7. 1. Determinação do corante verde de malaquita ..... 64
3. 6. 7. 2. Determinação espectrofotométrica de formaldeído ..... 64
3. 6. 7. 3. Determinação de Ferro (II) ..... 64
3. 6. 7. 4. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) ..... 65
3. 6. 8. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA ..... 65
**3. 7. TESTES DE ECOTOXICIDADE ..... 66**
3. 7. 1. CULTIVO DE *CERIODAPHNIA* SPP (CRUSTACEA, CLADOCERA) ..... 66
3. 7. 2 .PREPARO DAS AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÕES DE TOXICIDADE AGUDA, $DBO_5$ E DQO ... 67
3. 7. 3. DETERMINAÇÃO DA TOXICIDADE ..... 68
**3. 8. DETERMINAÇÃO DA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO ($DBO_5$) ..... 68**
**3. 9. CÁLCULO DO NÚMERO DE OXIDAÇÃO MÉDIO DE CARBONO ORGÂNICO (NOC) ..... 69**

**4. RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 70**

**4.1 FOTO-FENTON E FOTO-FENTON MODIFICADO NA DEGRADAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS ORGÂNICOS: INFLUÊNCIA DA DISPONIBILIDADE DE ÍONS $Fe^{3+}$ NO PROCESSO FENTON. ..... 70**
**4. 2. INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO COMPOSTO ALVO NO PROCESSO FOTO-FENTON ..... 77**
**4. 2.1. FOTODEGRADAÇÃO DE DCF NA PRESENÇA DE DIFERENTES LIGANTES ..... 77**
4. 2. 1. 1. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE FEL NA DEGRADAÇÃO DE DCF ..... 77
4. 2. 1. 2. AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS ENTRE ÍONS FERRO E DCF ..... 81
4. 2. 1. 3. INFLUÊNCIA DO PH NA DEGRADAÇÃO DE DCF NA PRESENÇA DE DIFERENTES LIGANTES.. 85
4. 2. 1. 4. ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE DCF UTILIZANDO COMPLEXO ISOLADO E PREPARADO IN SITU EM DIFERENTES VALORES DE PH ..... 88
4. 2. 1. 5. CONTRIBUIÇÃO DO RADICAL DO LIGANTE NA FOTODEGRADAÇÃO DE DCF ..... 90
**4. 2. 2. DEGRADAÇÃO DE TEBUTHIURON NA PRESENÇA DE DIFERENTES LIGANTES ..... 91**
4. 2. 2. 1. AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE COMPLEXO ENTRE ÍONS FERRO E TBH ..... 97
4. 2. 2. 2. DEGRADAÇÃO DE TBH UTILIZANDO FERRIOXALATO DE POTÁSSIO (FEOX), FE- ÁCIDO CÍTRICO (FECIT) E CITRATO DE AMÔNIO E FERRO ($FECITNH_4$) EM DIFERENTES VALORES DE PH..... 104
4. 2. 2. 2. 1. Avaliação da degradação de TBH em diferentes valores de pH utilizando Fecit ..... 104
4. 2. 2. 2. 2. Degradação de TBH utilizando citrato de amônio e ferro (III)- ($FecitNH_3$): influência do pH e comparação com Fecit (*in situ*) ..... 112
4. 2. 2. 2. 3. Degradação de TBH em diferentes valores de pH utilizando FeOx ..... 116
4. 2. 2. 3. TESTES DE TOXICIDADE E PARÂMETROS DE BIODEGRADABILIDADE ..... 118
4. 2. 2. 4. IDENTIFICAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS DE DEGRADAÇÃO DE TBH ..... 129
4. 2. 2. 4.1. Sistema contendo Fecit ..... 129
4. 2. 2. 4. 2. Sistema na presença de $Fe(NO_3)_3$ (ausência de ligante) ..... 141
**4. 2. 2. 5. TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE LABORATÓRIOS DE DETERMINAÇÃO DE $Fe^{2+}$ CONTENDO 1,10-FENANTROLINA USANDO PROCESSO FOTO-FENTON/SOLAR ..... 147**
4. 2. 2. 5. 1. DEGRADAÇÃO DE 1,10- FENANTROLINA ..... 148
4. 2. 2. 5. 2. TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE LABORATÓRIO CONTENDO FENANTROLINA ..... 153

**5. CONCLUSÃO ..... 157**

**6. REFERÊNCIAS ..... 161**

**7. APÊNDICE ..... 183**

**7.1. TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS USANDO PROCESSO FOTO-FENTON/SOLAR ..... 183**
7. 1. 1. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE $Fe^{2+}$ ..... 184
7. 1. 2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE $H_2O_2$ ..... 187
7. 1. 3. EFEITO DA CARGA ORGÂNICA ..... 189
7. 1. 4. POTENCIAL DE APLICAÇÃO ..... 190

# 1. INTRODUÇÃO

## *1. 1. Contaminação*

É comum abrirmos o jornal e nos depararmos com notícias como: “Praias são interditadas no Rio por causa de vazamento tóxico” (PETRY, 2003). Vivemos rodeados de substâncias tóxicas. Muitas delas ocorrem de maneira natural, completamente independente de qualquer atividade humana.

Por exemplo, o vapor de um vulcão em atividade pode conter uma quantidade suficientemente grande de enxofre que não permita o crescimento de plantas nas regiões próximas. Os rios que fluem através de montanhas podem tornar-se desoxigenados devido às substâncias orgânicas naturais neles depositadas, as quais, ao se decompor, resultam em contaminações semelhantes àquelas causadas por esgotos humanos (MELLANBY, 1982).

No entanto, quando falamos em poluição, geralmente nos referimos à presença de substâncias tóxicas introduzidas ao meio pelo homem. Isto não quer dizer que apenas a poluição causada pelo homem seja nociva, embora as súbitas mudanças introduzidas por ele sejam frequentemente mais dramáticas que os lentos efeitos do envenenamento de origem natural (MELLANBY, 1982).

O homem primitivo vivia em pequenos grupos e seus resíduos gerados, assim como o esgoto, era absorvido pelo ambiente sem provocar sérios danos. Foi com o crescimento populacional e industrial, que o homem passou a contribuir cada vez mais para a degradação do ambiente.

Concomitantimente com o exacerbado crescimento populacional, a produção de alimentos precisou ser melhorada e para que isso acontecesse desenvolveu-se novos produtos como os pesticidas. A resistência das pestes, a dimunição do custo de produção, e expansão da oferta de alimentos entre outros fatores, conduziram ao desenvolvimento e ao uso de novos pesticidas.

O problema é que nem sempre os compostos existentes nas formulações dos defensivos agrícola atingem apenas o alvo, mas também outros organismos causando prejuízo ao meio, além de a maioria destes compostos não serem biodegradáveis.

Assim como na agricultura, os avanços na saúde também trouxeram a geração de problemas ambientais, já que a introdução de medicamentos (como hormônios) no ambiente pode ser letal para diferentes espécies (BILA; DEZOTTI, 2003; 2007; GHISELLI; JARDIM, 2007).

A agricultura e a indústria farmacêutica são alguns exemplos de fontes poluidoras e outras tais como, queima de combustíveis fósseis, derramento de combustíveis e óleos representam uma ameaça tanto quanto os problemas causados pela contaminação proveniente da agricultura (BAIRD, 1995; MARIANO, 2007; MOSCHINI, et al., 2005).

### *1. 2. A contaminação da água*

Existem muitas formas de se classificar os tipos de água. Uma maneira bem simples é dividir as porções de água existente na Terra em superficial e subterrânea. As águas superficiais ainda são divididas em salinas e doces.

Exemplos de água doce disponível, essencial à vida, são as águas subterrâneas e as geleiras que constituem 0,61% e 2,14%, respectivamente, da água do planeta. Lagos e rios constituem 0,01% do total de água do mundo e são as principais fontes de água para o consumo humano. Também são importantes para a vida vegetal e animal e pela possibilidade de serem utilizados como lazer e transporte (FETTER, 1994; BAIRD, 1995).

Além da quantidade de água potável ser pequena ainda existe o problema da poluição destas águas.

A poluição das águas subterrâneas, não foi considerada um sério problema até 1980, pois era difícil a sua detecção (BAIRD, 1995). Essas águas em geral, são as principais fontes em locais onde há déficit de água superficial potável ou desprovidos de sistemas de abastecimento de água. Em outros lugares, ela é utilizada como complemento às águas superficiais sendo consumida pela população.

Geralmente, problemas com a qualidade de águas subterrâneas são maiores na área rural devido à infiltração de biocidas e fertilizantes. No meio urbano, esta contaminação se dá principalmente pela lixiviação de chorume de aterros municipais, depósitos de descarte de lixo industrial e vazamento de combustíveis de tanques de armazenamento. No Brasil, são muitos os trabalhos encontrados que retratam a contaminação de águas subterrâneas (MONDELLI, et al. 2007;

CORREIA, et al., 2007; SCHNEIDER, 2006; MIRLEAN, et al., 2005; BONATO,et al., 1999; HIRATA, 1991).

Águas superficiais geralmente recebem muitos contaminantes, como esgotos municipais, efluentes industriais, compostos de deposição atmosférica, lixo, além dos agrotóxicos e descarte de dejetos orgânicos proveniente da criação de animais.

Compostos como tetracloroetileno, tricloroetileno, dibromocloropropano, clorofórmio, tolueno, atrazina (herbicida) entre outros foram encontrados em águas destinadas ao consumo na Califórnia (CROSBY, 1998). No Brasil, compostos mutagênicos têm sido encontrados na água destinadas ao consumo, por exemplo: organoclorados e pesticidas (PEREIRA, et al., 2007; CORREIA, et al., 2007; DORES, et al., 2006; RISSATO, et al., 2006;)

Mais recentemente, produtos farmacêuticos e produtos de cuidados pessoais são considerados contaminantes emergentes (BILA; DEZOTTI, 2003; 2007, GHISELLI e JARDIM, 2007).

Considerando a baixa concentração de água doce no mundo e sua contaminação, um dos desafios atuais é a purificação dessas águas tornando-as potáveis.

Algumas ações têm sido feitas para minimizar a contaminação de águas como o estabelecimento de leis mais rígidas à emissão de efluentes, instalação de indústrias e postos de gasolina. A identificação e classificação pela agência de proteção ambiental norte americana [U.S.EPA] e União Européia [EU] dos poluentes aquáticos prioritários facilitam o planejamento e adaptação de leis e projetos de pesquisa e o desenvolvimento de tratamento para minimizar o impacto dessas substâncias.

Muitos são os processos disponíveis para o tratamento da água e a utilização desses processos varia com o nível de poluentes encontrados em água bruta.

Em geral, as estações municipais de tratamentos têm como etapas comuns a aeração, a decantação e a precipitação, remoção da dureza, e a desinfecção geralmente feita com cloro. Esse tipo de tratamento não elimina da água muitos tipos de substâncias tóxicas como por exemplo, os herbicidas. Além disso, o cloro adicionado na etapa de desinfecção, reage com a matéria orgânica presente na água e pode gerar compostos organoclorados, que são carcinogênicos (OLIVEIRA, 2006; CROSBY, 1998).

Assim a contaminação da água por substâncias refratárias ao tratamento convencional afeta significativamente a viabilidade de re-uso da água quando aplicado tratamento municipal ou industrial.

Em outra frente, para minimizar a contaminação das águas, o tratamento correto dos efluentes industriais poderia contribuir fortemente na melhoria da água ofertada.

Entre os processos de tratamento mais comumente utilizados industrialmente, está a incineração e o tratamento biológico. A incineração, apresenta desvantagens tais como o alto custo operacional e possível formação de traços de dioxinas e furanos como sub-produtos de oxidação incompleta. Já o tratamento biológico, em crescente desenvolvimento, apresenta custo inferior, mas é um processo lento e apresenta restrição na aplicação em compostos não biodegradáveis e tóxicos aos microrganismos inviabilizando o processo para vários tipos de efluentes.

Devido à falta de tecnologias de tratamento “on site”, uma grande quantidade de atividades industriais não tem seus efluentes tratados de forma adequada. Como conseqüência, tecnologias simples e de baixo custo são necessárias para tratar efluentes não biodegradáveis. Os processos oxidativos avançados (POA) podem ser considerados como uma opção interessante para resolver este problema, devido principalmente à sua versatilidade, eficiência e boa relação custo/benefício.

### *1. 3. Processos oxidativos avançados (POA)*

Apesar de os POA já serem estudados desde 1973, sua utilização em tratamento de águas e efluentes não era muito explorada. Seu notório desenvolvimento à aplicação em tratamento de compostos tóxicos se deu após 1992.

A realização de congressos específicos na área demonstra este desenvolvimento como, por exemplo, podemos citar o International Conference on Oxidation Technologies for Water and Air Remediation, realizado anualmente desde 1991. No Brasil, estes processos também têm atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores, haja visto a realização do Encontro de Processos Oxidativos Avançados, realizado bianualmente desde 2001.

Os processos oxidativos avançados são baseados em reações oxidativas que geram radical hidroxila ($^{\bullet}OH$) como principal agente oxidante, por meio de diferentes sistemas químicos (ANDREOZZI, 1999; SAFARZADEH-AMIRI, et al., 1996b; VENKATADRI, 1993). Estes processos podem ser utilizados para o tratamento de ar, água ou efluentes líquidos e no tratamento de solos (NOGUEIRA, et al., 2007; VILLA; NOGUEIRA, 2006; OLLIS, 2000).

O radical hidroxila possui alto potencial de redução (Equação 1) (WARDMAN, 1989) sendo capaz de reagir rapidamente com grande parte dos compostos orgânicos, apresentando constantes de velocidade da ordem de $10^6$ - $10^9$ $M^{-1}$ $s^{-1}$.

Também são capazes de oxidar espécies inorgânicas como os cianetos. Neste fato reside uma das principais e mais desejadas características de um oxidante no tratamento de efluentes: a baixa seletividade.

$$^{\bullet}OH + e^{-} + H^{+} \rightarrow H_2O \qquad E^{o} = 2{,}730\ V\ (versus\ ENH) \quad (1)$$

Existem três mecanismos clássicos para a reação dos radicais hidroxila com moléculas orgânicas (LEGRINI, et al. 1993):

- Abstração de hidrogênio

$$^{\bullet}OH + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (2)$$

- Adição eletrofílica

$$^{\bullet}OH + C_6H_4OHX \rightarrow HOC_6H_4O + HX \quad (3)$$

- Transferência de elétron

$$^{\bullet}OH + RX \rightarrow RX^{+} + HO^{-} \quad (4)$$

Reações radical- radical também podem ocorrer e devem ser levadas em consideração.

$$2OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \qquad k_5 = 5{,}3 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1} \quad (5)$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad k_6 = 2{,}7 \times 10^7\ M^{-1}\ s^{-1} \quad (6)$$

O radical hidroxila é geralmente formado em reações que resultam da combinação de oxidantes, como ozônio e peróxido de hidrogênio, com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA, et al. 2007). A forma como este radical hidroxila é

gerado difere para cada POA, neste trabalho foram utilizados os processos Fenton e foto-Fenton.

### 1. 3. 1. Processos baseados na reação de Fenton

#### 1. 3. 1. 1. A química do ferro

Os estados mais comuns de oxidação do ferro são o II($d^6$) e III($d^5$). O estado ferril, IV($d^4$), está sendo cada vez mais pesquisado, particularmente nos sistemas biológicos (SILVER, 1993).

A equação que relaciona a concentração de íons $Fe^{2+}$ à concentração de $Fe^{3+}$ em soluções aquosas é:

$$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+} \qquad \log K = +13{,}2 \tag{7}$$

Onde:

$$K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}][e^-]} \tag{8}$$

Aplicando log temos:

$$pE = 13{,}2 + \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) \tag{9}$$

onde pE= - log da concentração de elétrons.

Quando a concentração de $Fe^{2+}$ se iguala à concentração de $Fe^{3+}$, a resolução do log é zero e pE se iguala a 13,2. Quando pE é menor que 13,2, $Fe^{2+}$ é a espécie dominante e quando está acima de 13,2 $Fe^{3+}$ torna-se a espécie de maior concentração na solução (HOWARD, 1998).

A oxidação de $Fe^{2+}$ a $Fe^{3+}$ gera espécies que rapidamente podem ser hidrolisadas por um processo complexo chamado de hidrólise-polimerização-precipitação. Este processo é dividido em três passos: a) primeiramente a hidrólise gera complexos de baixo peso molecular como o $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^{+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$; b) formação e envelhecimento de polímeros polinucleares como $Fe_n(OH)_m(H_2O)_x^{(3n-m)+}$

ou $Fe_mO_n(OH)_x^{(3m-2n-x)+}$; c) precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro como $Fe(OH)_3$, FeOOH e $Fe_2O_3$ (WU; DENG, 2000).

O ferro está complexado pela água ou por íons hidroxila, na forma de complexos octaédricos $FeL_6$ (desde que não haja outro complexante) dependendo do pH, o qual influencia diretamente o equilíbrio ácido/base dos aquo complexos (FLYNN, 1984). As constantes de equilíbrio para as aquo-espécies de ferro mais importantes são mostradas nas equações 10 a 13.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \Leftrightarrow [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+ \qquad k= 6,3 \times 10^{-3}\ M \qquad (10)$$

$$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} \Leftrightarrow [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H^+ \qquad k= 3,2 \times 10^{-3}\ M \qquad (11)$$

$$[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} \Leftrightarrow [Fe(H_2O)_3(OH)_3] + H^+ \qquad k= 1,1 \times 10^{-3}\ M \qquad (12)$$

$$2Fe^{3+} + 2H_2O \Leftrightarrow Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+ \qquad k= 1,3 \times 10^{-3}\ M \qquad (13)$$

A distribuição de algumas dessas espécies de Fe (III) em função do pH é mostrada na Figura 1(PIGNATELLO, et al., 2006).

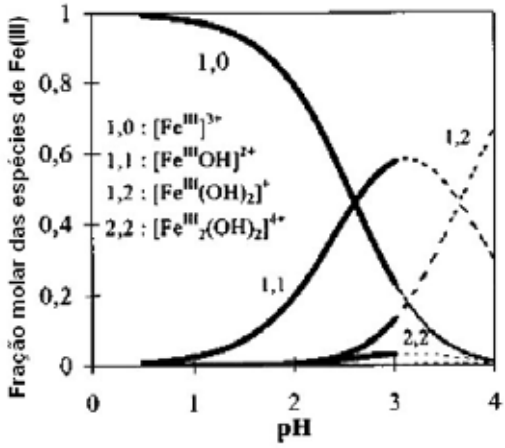



**Figura 1.** Especiação de algumas espécies de Fe(III) hidrolisado em função do pH. As águas de hidratação foram omitidas da figura, por exemplo, $Fe^{3+} = Fe[H_2O]_6^{3+}$ (adaptado de PIGNATELLO, et al., 2006).

Por causa da baixa solubilidade do hidróxido de ferro (III) ($Ks(Fe(OH)_3) \approx 10^{-37}$) a precipitação começa a ocorrer entre pH 2,5 e 3,5, dependendo da concentração de ferro e da temperatura.

A absorção de luz causa transferência de carga no sistema solvente/ligante-metal havendo uma transferência parcial de carga do orbital centrado no ligante para o orbital centrado no metal (FAUST; HOIGNÉ, 1990).

Analisando a Figura 1, observa-se que em pH 2,5 a espécie monomérica dos hidroxi-complexos de Fe(III) dominante é $Fe(OH)^{2+}$. Segundo Faust e Hoigné (1990), a banda de transferência de carga desta espécie está na região abaixo de 390 nm, com o máximo de absorção na região de 290 nm, se sobrepondo ao espectro UV solar (290-400 nm).

A irradiação desta espécie gera $Fe^{2+}$ e radical hidroxila conforme a reação (14).

$$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \qquad (14)$$

O rendimento quântico ($\Phi$) para a geração de $Fe^{2+}$ varia de 0,067 ($\lambda$= 365 nm) a 0,113 ($\lambda$= 313 nm), podendo aumentar na presença de compostos orgânicos (WU; DENG, 2000; FAUST; HOIGNÉ, 1990; BENKELBERG; WARNECK, 1995).

O rendimento quântico para a geração de $^{\bullet}OH$ varia de 0,14 ($\lambda$= 313 nm), a 0,31 ($\lambda$= 280 nm) (FAUST; HOIGNÉ, 1990; BENKELBERG; WARNECK, 1995).

O rendimento quântico é uma medida da eficiência fotônica de uma reação fotoquímica, sendo definido como o número de mols de um produto formado, ou reagente consumido, por número de mols de fótons absorvidos (HATCHARD; PARKER, 1956).

Outras espécies aquosas de ferro também são fotoativas mas com rendimento quântico menor. Como exemplo, podemos citar o $Fe(H_2O)_6^{3+}$ e o $Fe_2(OH)_2^{4+}$ que possuem rendimento quântico para a geração de $^{\bullet}OH$ igual a 0,065 ($\lambda$=240 nm) e 0,007($\lambda$=335 nm), respectivamente (WU; DENG, 2000).

As reações de geração de radicais hidroxila são de grande importância para a descontaminação natural de águas e da atmosfera (FAUST; HOIGNÉ, 1990) e tem sido base para o desenvolvimento de processo de tratamento de descontaminação de água, solo e ar (PIGNATELLO, et al., 2006)

### 1. 3. 1. 2. Processo Foto-Fenton

Em 1894, H. J. H. Fenton relatou (FENTON, 1894) a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio. Mais tarde, este mecanismo foi amplamente empregado para explicar fenômenos químicos naturais, a química biológica, sínteses e finalmente para o tratamento de efluentes.

Este processo é muito interessante do ponto de vista termodinâmico, já que as reações que geram compostos tão reativos ocorrem sem a necessidade de alta pressão e temperatura.

Apenas em 1934, foi proposto um mecanismo para a reação de Fenton, baseado na geração de radicais hidroxila, um dos mais poderosos oxidantes conhecidos (Tabela1) (HABER; WEISS, 1934).

**Tabela 1.** Potencial de redução de alguns oxidantes (WARDMAN, 1989)

| **Espécie** | **Eº (V)** |
|---|---|
| $F_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$ | 3,08 |
| $HO^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$ | 2,73 |
| $O(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ | 2,43 |
| $O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$ | 2,08 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ | 1,76 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,51 |
| $HClO + H^+ + e^- \rightarrow ½\ Cl_{2(g)} + H_2O$ | 1,63 |
| $Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ | 1,36 |
| $ClO_2^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow HClO_2$ | 1,28 |
| $½\ O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ | 1,23 |

Na literatura, até próximo dos anos 90 encontram-se pouquíssimos trabalhos utilizando a reação de Fenton para tratamento de efluentes. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Eisenhauer (1964) que aplicou esta reação na indústria. Barbeni et al (1987) apresentou um dos primeiros trabalhos utilizando a reação de Fenton para a degradação de clorofenóis. Somente mais tarde, em 1995, a potencialidade do processo para o tratamento de efluentes foi enfatizada por Bigda (1995). Hoje são vários os trabalhos que apresentam a aplicabilidade do processo Fenton/foto-Fenton em diferentes tipos de contaminantes e matrizes, tal como podemos envidenciar nas revisões elaboradas por PIGNATELLO, et al. (2006) e NOGUEIRA, et al. (2007).

A representação da reação de Fenton é apresentada na equação 15 também conhecida como reação térmica de Fenton:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^\bullet OH + OH^- \qquad k = 76\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (15)$$

A reação entre o $Fe^{2+}$ e o $H_2O_2$ tem baixa energia de ativação (42± 1 $kJM^{-1}$) entre 20 e 300°C. Entretanto, o mecanismo da transferência de elétrons ainda não foi estabelecido na literatura. Não há evidências espectroscópicas de um complexo formado entre $Fe^{2+}$ e $H_2O_2$, no entanto para uma transferência que não envolva a esfera de coordenação, é necessária a formação de um íon radical, como o $H_2O_2^{-\bullet}$ o que é termodinamicamente pouco provável (PIGNATELLO et al. 2006).

Geralmente coloca-se que a equação (15) tem seu valor de pH ótimo em 3. Mas em relação ao $Fe^{2+}$ sua especiação é independente do pH abaixo de pH 3, como pode ser observado na Figura 2. Na realidade, o pH ótimo observado na reação de Fenton está relacionado à especiação do Fe(III) conforme mostrado na Figura 1.

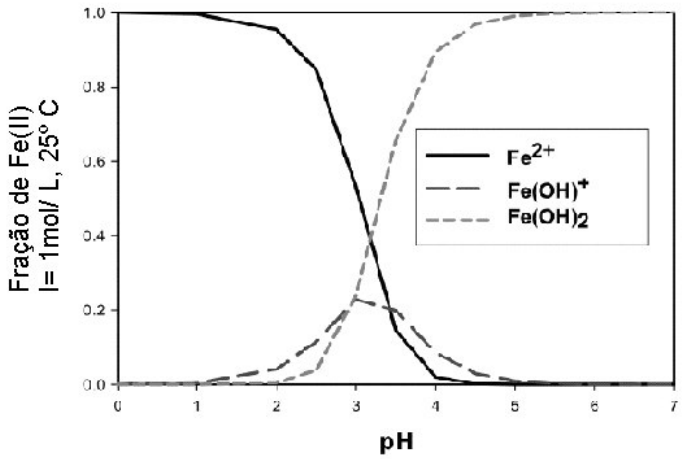



**Figura 2.** Especiação de Fe(II) em água em função do pH (1 mol $L^{-1}$ de força iônica) baseado nos valores das constantes de hidrólise (adaptado de PIGNATELLO, et al., 2006).

Os íons férricos também são importantes para a reação de Fenton, pois reagem com o $H_2O_2$, mas com uma constante de velocidade menor que $Fe^{2+}$, dando continuidade para a reação em cadeia gerando um ciclo de geração de Fe(II)/Fe(III), conforme representado nas equações 16 -19, formando também íons ferrosos e radicais. As constantes de velocidade foram determinadas por diferentes autores (RIGG et al. 1954; WALLING; GOOSEN, 1973; BUXTON; GREENSTOCK, 1988):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons FeOOH^{2+} + H^+ \rightleftharpoons \quad k_{11} = 0{,}001\text{-}0{,}01\ M^{-1}s^{-1} \qquad (16)$$

$$FeOOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \qquad (17)$$

$$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{-} \qquad k_{13} = 1{,}3 \times 10^6\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (18)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \qquad k_{14} = 1,2 \times 10^6\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (19)$$

O Fe(III) forma complexos com o $H_2O_2$ sendo espectrofotometricamente determinado o seguinte equilíbrio (Equações 20 e 21):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \Leftrightarrow Fe(HO_2)^{2+} + H^+ \qquad (20)$$

$$FeOH^{2+} + H_2O_2 \Leftrightarrow Fe(OH)(HO_2)^{+} + H^+ \qquad (21)$$

A constante de equilíbrio para a reação 20 varia entre 3,1 e 9 x $10^{-3}$ (PIGNATELLO, et al., 1999; GALLARD, et al., 1999; EVANS, et al., 1949;). Para a equação 21 foi deteminada k = 2(±0,5) x $10^{-4}$ (GALLARD, et al., 1999). Outras fórmulas de complexos são propostas mas o equilíbrio acima é o mais aceito.

A reação limitante da regeneração de Fe (II) é geralmente a dissociação redutiva do complexo Fe(III)-peróxido (Equação 22 e 23):

$$Fe^{III}(HO_2^-) \rightarrow Fe^{II} + HO_2^{\bullet} \qquad (22)$$

$$Fe^{III}(OH^-)(HO_2^-) \rightarrow Fe^{II} + HO_2^{\bullet} + OH^- \qquad (23)$$

As reações 22 e 23 têm somadas a constante de velocidade estimada em 0,0027 $s^{-1}$ (DE LAAT, GALLARD, 1999).

Como as equações 22 e 23 têm uma constante de velocidade muito baixa, em geral a reação de Fenton ocorre em dois estágios, um muito rápido que depende da reação de $Fe^{2+}$ (Equação 15) e o outro muito lento o qual depende da equação 16. Isso pode ser um problema, pois pode ocorrrer no sistema um excesso de $H_2O_2$, o qual pode atuar então seqüestrador de radical (Equação 24):

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad k_{24} = 2,7 \times 10^7\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (24)$$

O efeito prejudicial do excesso de $H_2O_2$ na degradação de compostos orgânicos foi observado na degradação de herbicidas e efluentes o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada deste reagente (PATERLINI; NOGUEIRA 2005; TORRADES, et al., 2003).

Outra limitação para a reação de Fenton reside na presença de alguns íons inorgânicos como o fosfato, sulfato, organosulfonato, fluoreto, brometo, e íons cloreto que dependendo de sua concentração podem complexar fortemente os íons ferro ou agir como seqüestradores de radicais (LU, et al., 1997a; ARSLAN ; BALCIOGLU, 1999; MACKAY; PIGNATELLO, 2001; PIGNATELLO, 1992; KIWI, et al., 2000; DE LAAT; LÊ, 2005).

Mas a reação de Fenton (Equação 15) pode ser afetada positivamente pela presença de ligantes, por exemplo, o complexo $Fe^{II}(C_2O_4)^{2-}$ reage rapidamente com $H_2O_2$ ($k= 1x10^{-4}\ M^{-1}s^{-1}$) (PARK ,et al., 1997).

Como discutido acima, a reação limitante no processo Fenton está na decomposição térmica do complexo intermediário entre Fe(III)-$H_2O_2$. A fotoexcitação do complexo Fe(III)-OOH aumenta a velocidade da decomposição do $H_2O_2$ e a evolução de oxigênio em comparação à reação térmica (SUN; PIGNATELLO, 1993; BOSSMANN, et al.,1998).

A reação 25 tem sido proposta como fonte de Fe(II) cujo rendimento quântico para a produção de Fe(II) é de aproximadamente 0,33, determinado utilizando lâmpada de arco de mercúrio de média pressão (BOSSMANN, et al., 1998).

$$[FeIII\text{-}OOH]^{2+*} + h\nu \rightarrow Fe(II) + HO_2^{\bullet} \qquad (25)$$

A formação e a fotólise deste complexo é um dos mecanismos propostos para a reação foto-Fenton. Mas, o mecanismo mais aceito para o aumento da degradação quando as soluções contendo os reagentes de Fenton são irradiadas, reside na fotólise dos aquo-complexos de Fe(III) que foram discutidos acima (Equação 14).

A fotólise destas espécies gera $Fe^{2+}$ que reage com o peróxido de hidrogênio segundo a reação de Fenton (Equação 15), gerando um ciclo de regeneração do $Fe^{2+}$.

A comparação entre a utilização da reação de Fenton e foto-Fenton na degradação de um contaminante orgânico foi estudado primeiramente por Pignatello (1992), que observou um aumento na velocidade de degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) sob irradiação na presença de peróxido de hidrogênio e $Fe^{3+}$ em relação à reação na ausência de luz. Este efeito positivo da luz sobre a

reação de degradação foi atribuído à foto-redução de $Fe^{3+}$ a $Fe^{2+}$, que por sua vez reage com $H_2O_2$ dando prosseguimento à reação de Fenton.

A utilização da reação foto-Fenton, ainda facilita a degradação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o oxálico, acético e fórmico, que geralmente se formam na reação de Fenton e por reagirem fracamente com $^{\bullet}OH$ não alcançam total mineralização. Na presença de luz esses ácidos são mineralizados via reação fotocatalítica com Fe(III) (PIGNATELLO, et al., 2006).

Outras reações fotoquímicas podem ocorrer durante a degradação do composto, como a fotólise do peróxido de hidrogênio (Equação 26). Porém, sua absortividade máxima é em 220 nm, tornando sua contribuição muito pequena para a reação foto-Fenton/solar.

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ ^{\bullet}OH \qquad (26)$$

A reação de Fenton tem uma estreita faixa de pH ótimo, entre 2,5 e 3,0 (PIGNATELLO, 1992; NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000). Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de Fe(III) em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e conseqüentemente a produção de $^{\bullet}OH$.

Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui, apesar das espécies de ferro permanecerem solúveis, pois altas concentrações de $H^+$ podem seqüestrar radicais hidroxila de acordo com a Equação 27 (SPINKS, 1990):

$$^{\bullet}OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O \qquad k_{27}= 7 \times 10^9\ M^{-1}\ s^{-1} \qquad (27)$$

Com o ajuste de pH para máxima eficiência do tratamento é também necessária neutralização após tratamento antes do descarte em corpos d´água, isso dificulta a para aplicação do processo Fenton/ foto-Fenton, principalmente para união com outros processos de tratamento.

Para superar a limitação com relação ao pH, algumas estratégias têm sido estudadas como a utilização de complexos de ferro visando sua estabilização até valores de pH próximos da neutralidade (APLIN, et al., 2001; SUN; PIGNATELLO, 1992), bem como a imobilização de Fe em membranas (SABHI, et al., 2001). A

reutilização dos íons ferro é vantajosa visto que seu descarte tem limite imposto em 15 mg $L^{-1}$ (BRASIL, 2005).

### 1. 3. 1. 3 . Luz solar

De toda a radiação solar que chega às camadas superiores da atmosfera, apenas uma fração atinge a superfície terrestre, devido à reflexão e absorção dos raios solares pela atmosfera. Esta fração é constituída por uma componente direta e por uma componente difusa (radiação que é dispersada antes de atingir a superfície) (SOUZA, 1994).

A terra recebe aproximadamente 1,7 x $10^{14}$ kW de radiação solar, significando 1,5 x $10^{18}$ kWh por ano. No entanto, a radiação efetiva que atinge a Terra varia de acordo com vários fatores como a latitude geográfica, data, tempo, hora do dia, condições atmosféricas (aerossóis, umidade relativa, etc ou simplesmente nebulosidade).

A radiação solar tem uma intensidade de 1367 W $m^{-2}$ (FROHLICH, BRUSA, 1981) e um comprimento de onda entre 200 nm e 5000 nm, o qual é reduzido para 280 nm e 4000 nm quando atinge a superfície do planeta devido a absorção pelos diferentes componentes atmosféricos (principalmente ozônio, oxigênio, dióxido de carbono, aerosols e água (nuvens)). A máxima intensidade está entre 450 e 550 nm, a qual corresponde sensivelmente à luz verde-amarelada. A Figura 3 apresenta o espectro solar da radiação extraterrestre e da radiação que efetivamente chega à superfície terreste.

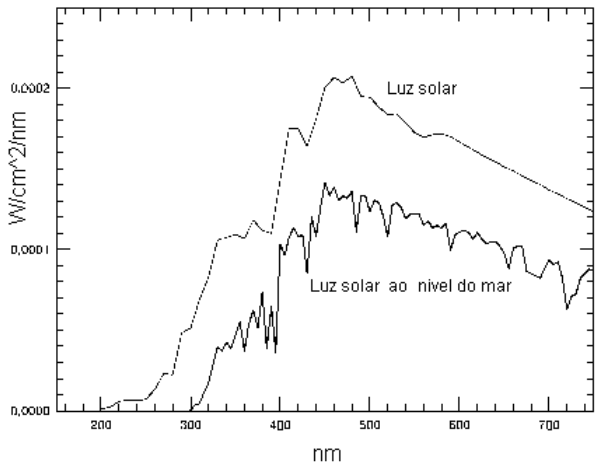



**Figura 3.** Espectro da irradiância solar acima da atmosfera e à superfície terrestre (Adaptado de RYER, 2007**).**

A distribuição da radiação solar global (direta e difusa) média que alcançou o Brasil entre 1995 e 1998 foi estimada por Pereira et al. (2000). Como podemos verifcar na Figura 4 a região de Araraquara é propícia para a aplicação de processos que utilizam a radiação solar devido à sua alta incidência. Este fato nos motivou a empregar a radiação solar como fonte de irradiação nos processos foto-Fenton, tema do presente estudo.

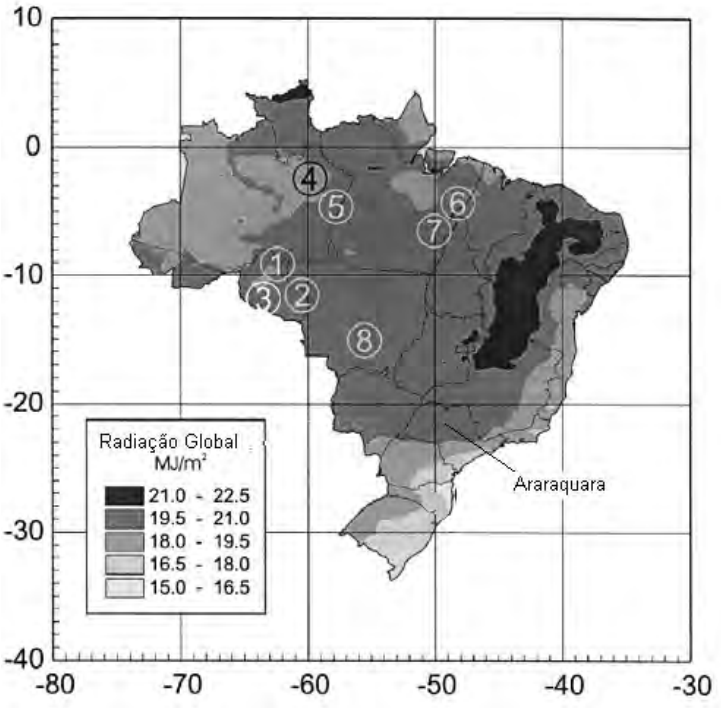



**Figura 4.** Distribuição média da radiação solar global no Brazil estimada pelo modelo BRASIL-SR. Os valores representam a média diária total entre 1995 e 1998. Os números nos circulos representam as estações de coleta de dados (adaptado de PEREIRA ,et al., 2000).

### 1. 3. 1. 4. Utilização de complexos de ferro em reações de Fenton e foto-Fenton

A utilização de complexos orgânicos de ferro na degradação de contaminantes em reações foto-Fenton tem sido destacada como vantajosa, considerando a estabilização do ferro em uma faixa mais ampla de pH em relação aquela na ausência de complexos.

Por outro lado, o aumento da carga orgânica resultante da adição de ligantes orgânicos tem sido considerada desvantajosa por alguns autores. No entanto, tem sido demonstrado que o aumento da carga orgânica no sistema não é uma

desvantagem, pois estudos mostram que, em geral, os ligantes são totalmente mineralizados durante o processo (LEE, et al., 2003).

Além de permitirem a utilização das reações de Fenton numa faixa mais ampla de pH, os complexos de ferro também contribuem para o aumento da eficiência de absorção da luz, pois estendem a banda de absorção para região do visível (ZUO; HOIGNÈ, 1992).

O ferrioxalato de potássio (FeOx) é um complexo de Fe(III) bastante estudado tanto em aplicações fotoquímicas, como em processos foto-Fenton. É bastante sensível à irradiação para comprimentos de onda entre 200 e 500 nm, gerando $Fe^{2+}$ e $CO_2$ em meio ácido (Equações 28-30) com um rendimento quântico ($\Phi$) bem conhecido, o que possibilita sua utilização como actinômetro químico para medidas da intensidade da irradiação absorvida em um sistema.

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + h\nu \rightarrow [Fe(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{-\bullet} \quad (28)$$

$$C_2O_4^{-\bullet} + [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow [Fe(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{2-} + 2CO_2 \quad (29)$$

$$C_2O_4^{-\bullet} + O_2 \rightarrow O_2^{-\bullet} + 2CO_2 \quad (30)$$

Na presença de ferrioxalato, o rendimento quântico de geração de $Fe^{2+}$ aumenta consideravelmente atingindo 1,24 em 300 nm. O $Fe^{2+}$ foto-gerado é consumido na reação de Fenton (Equação 15), tornando o processo cíclico, razão pela qual foi proposto para utilização em processos foto-Fenton, cujos resultados são bastante superiores aos obtidos com sais inorgânicos de ferro, especialmente sob irradiação solar (SAFARZADEH-AMIRI, et al., 1996).

A presença de ferrioxalato no meio também suprime a absorção de irradiação UV-Vis por intermediários formados durante a degradação de alguns compostos aromáticos. Na ausência de ferrioxalato estes intermediários diminuem a foto-redução do $Fe^{3+}$ a $Fe^{2+}$ e a fotólise do peróxido de hidrogênio. A fotólise do ferrioxalato também gera Fe(II)-oxalatos que reagem rapidamente com $H_2O_2$ gerando radicais hidroxila (Equação 31) (KWAN; CHU, 2003).

$$Fe(II)\text{-}C_2O_4 + H_2O_2 + h\nu \rightarrow Fe(III)(C_2O_4)^{+} + {}^{\bullet}OH + OH^{-} \quad (31)$$

Hislop e Bolton (1999) sugeriram que a eficiência de ferrioxalato em processos foto-Fenton não se deve unicamente à alta absorção de radiação. Quando o radical hidroxila ataca o composto alvo, há a formação de outros radicais (Equação 32), que na ausência de ferrioxalato reagem com o oxigênio, formando o radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$) (Equação 33), menos oxidante que o radical hidroxila. Na presença de ferrioxalato há geração continua de $Fe^{2+}$ (Equação 34) que reage rapidamente com o peróxido de hidrogênio (reação de Fenton, Equação 15) e impede a formação de outros radicais menos oxidantes.

$$^{\bullet}OH + HROH \rightarrow {}^{\bullet}ROH + H_2O \quad (32)$$

$$^{\bullet}ROH + O_2 \rightarrow RO + HO_2^{\bullet} \quad (33)$$

$$^{\bullet}ROH + [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow RO + Fe^{2+} + 2C_2O_4^{2-} + HC_2O_4^{-} \quad (34)$$

Analisando as Equações 32, 34 e 15, observa-se que após a fotólise inicial do ferrioxalato, $Fe^{2+}$ pode ser gerado na ausência de irradiação, possibilitando um sistema cíclico de geração de $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ no escuro. Entretanto, este ciclo só é possível quando o radical orgânico formado ($^{\bullet}ROH$) é facilmente oxidado, por exemplo, como os gerados durante a oxidação do 2-propanol e metanol (HISLOP; BOLTON, 1999). Caso contrário, o radical pode dimerizar-se convertendo-se novamente no composto original (Equação 35) ou competir com o $H_2O_2$ por $Fe^{2+}$ (Equação 36).

$$^{\bullet}R + {}^{\bullet}R \rightarrow R\text{-}R \quad (35)$$

$$^{\bullet}R + Fe^{2+} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + RH \quad (36)$$

O uso de ferrioxalato como espécie de ferro em processo foto-Fenton tem se mostrado até 30 vezes mais eficiente que os processos UV/$H_2O_2$ e UV-Vis/$Fe^{2+}$/$H_2O_2$ na oxidação de BTX (mistura de benzeno, tolueno, xileno), 1,4 dioxano e *metil-tert*-butil-éter. A utilização de FeOx/$H_2O_2$/solar na degradação de tricloroetileno é mais eficiente que os processos $TiO_2$/$H_2O_2$/solar e $Fe^{3+}$/$H_2O_2$/solar, 120 e 50 vezes, respectivamente (SAFARZADEH-AMIRI, et al, 1996 (a e b)). Alguns compostos resistentes ao tratamento biológico, como o EDTA e corantes, como vermelho

reativo 235, também podem ser degradados pelo sistema FeOx/$H_2O_2$/solar (APLIN, et al., 2001; EMILIO, et al., 2002).

A presença de altas concentrações de seqüestradores de radicais hidroxila, como alguns álcoois e íons carbonato, pode diminuir a eficiência da reação de Fenton. Na presença de altas concentrações de sulfato, fosfato e *tert*-butanol, a degradação de 2,4-D é mais rápida quando se utiliza o sistema FeOx/$H_2O_2$/UV do que quando se utiliza $Fe^{3+}$/$H_2O_2$/UV (LEE, et al., 2003).

O radical $CO_2^{\bullet-}$ gerado na fotólise de ferrioxalato (Equações 28 e 37) é capaz de iniciar o processo de redução de percloroalcanos de difícil degradação (Equação 38). Essas espécies reduzidas podem então ser totalmente mineralizadas pela reação foto-Fenton (HUSTON; PIGNATELLO, 1996), como representado nas Equações 50-52.

$$C_2O_4^{\bullet-} \rightarrow CO_2 + CO_2^{\bullet-} \quad (37)$$

$$CO_2^{\bullet-} + CCl_4 \rightarrow CO_2 + CCl_3^{\bullet} + Cl^- \quad (38)$$

$$CCl_3^{\bullet} + O_2 \rightarrow CCl_3OO^{\bullet} \quad (39)$$

$$CCl_3OO^{\bullet} + Fe(II) + H^+ \rightarrow CCl_3OOH + Fe(III) \quad (40)$$

$$CCl_3OOH + H_2O \rightarrow 3H^+ + 3Cl^- + CO_2 + ½\ O_2 \quad (41)$$

Alguns estudos relatam a formação de complexos de ferro produtos de reações entre o ferro e o composto alvo e/ou seus intermediários, durante o processo de degradação (FAUST; HOIGNÉ, 1990; DENG, et al., 1997; SARRIA, et al., 2003; GHISELLI, et al., 2004, BANDARRA, et al., 1996; PARK e CHOI, 2003). Como exemplo, pode ser citada, a degradação do corante laranja ácido 7 (AO7) na ausência de $H_2O_2$, onde são formados complexos com Fe(III), que sob irradiação visível são fotolisados, gerando $Fe^{2+}$ e um radical $AO7^{\bullet+}$ o qual inicia a degradação do corante (PARK; CHOI, 2003).

Sun e Pignatelo (1993) também atribuíram o segundo estágio da degradação de 2,4-D à fotólise de complexos de ferro formados com produtos da degradação deste pesticida. Estes intermediários, geralmente, são moléculas polidentadas contendo grupos carboxila e hidroxila (Equações 42 e 43).

$$[RCO_2\text{-}Fe]^{2+} + h\nu \rightarrow [R^{\bullet}] + CO_2 + Fe^{2+} \quad (42)$$

$$[ROH\text{-}Fe]^{3+} + h\nu \rightarrow [RO]^{\bullet} + Fe^{2+} + H^{+} \quad (43)$$

A adição de certos ligantes durante uma determinada etapa da reação de degradação, também tem sido estudada com o objetivo de acelerar o processo. Um exemplo é a adição do ácido cianúrico que diminui de 24 para 8 horas o tempo de degradação do corante laranja II. Este aumento na velocidade de degradação deve-se à formação de um complexo entre o ácido cianúrico e $Fe^{3+}$ que catalisa a decomposição de $H_2O_2$ na reação de Fenton (BANDARRA, et al., 1996).

A possibilidade de utilização de citrato de ferro(III) em reações foto-Fenton para tratamento de efluentes foi apontada por Zeep et al. (1992). Em relação ao oxalato, sua vantagem está no fato de ser menos tóxico, possibilitar a reação em altos valores de pH (até pH = 9) e por ser o ácido cítrico bastante disponível (é encontrado em altas concentrações em suco de limão, por exemplo).

Com o aumento do pH, o ácido cítrico apresenta maior valor de rendimento quântico para a geração de Fe(II) ($\Phi_{FeII}$) que oxalato Em pH 2,7 em uma proporção molar de L: Fe(III) 1:5 o rendimento quântico para geração de Fe(II) foi 0,65 e 0,28 na presença de ácido oxálico e cítrico, respectivamente. No entanto, aumentando o pH para 4, o $\Phi_{FeII}$ foi 0,30 e 0,45 na presença de ácido oxálico e cítrico, respectivamente (ABRAHAMSON, et al., 1994; ZEEP, et al., 1992).

A explicação para a diferença no $\Phi_{FeII}$ reside no fato de a foto-redução ser sensível à localização do OH e à estrutura do complexo dimérico que pode ser formado entre Fe e citrato e sua hidrólise, facilitando a transferência de elétrons (ABRAHAMSON, et al., 1994).

A utilização do quelato de Fe com ácido cítrico em pH 6 sem incidência de luz não resulta na degradação de 2,4-D (SUN; PIGNATELLO, 1992). No entanto, sob irradiação, 100% de degradação de 2,4-D é atingida em aproximadamente 7 minutos (SUN; PIGNATELLO, 1993).

A degradação de corantes usando soluções de citrato de ferro(III) em altos valores de pH e ausência de peróxido de hidrogênio foi estudada por Deng et al. (1998). Bons resultados de degradação foram obtidos principalmente em pH 2 e com a proporção Fe: cit 1:2.

A total mineralização de solução contendo o herbicida alachlor foi obtida em apenas 10 minutos de irradiação, em pH 5, na presença de Fe(II)-citrato/$H_2O_2$/ UV (KATSUMATA, et al., 2006).

A quantificação e a formação de radicais hidroxila na fotólise de soluções contendo o citrato de Fe(III) foi objeto de estudo, e os melhores resultados foram obtidos em pH 3, usando a concentração Fe/cit 60/30 μM onde aproximadamente 100 μM de $^{\bullet}OH$ foram gerados. Esses resultados foram obtidos utilizando irradiação com lâmpada de potência de 250 W e $\lambda \geq 313$ nm (ZHANG, et al., 2006).

Durante a irradiação de soluções contendo íons ferro e ácido cítrico foi demonstrada a geração de $H_2O_2$ no meio reacional(KWAN; CHU, 2007) .

Complexos de citrato de ferro(III) também foram utilizados na oxidação de As(III) em altos valores de pH (HUG, 2001).

Estes exemplos indicam a potencialidade de se usar citratos de Ferro nas reações foto-Fenton. Devido a alta eficiência deste para valores de pH próximos ou mais altos que a neutralidade será um dos principais ligantes utilizados neste trabalho.

Alguns quelantes como policarboxilatos ou macrocíclicos (porfirina ou do tipo piridil), podem reagir com $H_2O_2$, organoperóxidos ou oxigênio e formar complexos contendo oxo-ferro (ferril- Fe=O), onde o estado de oxidação do ferro é +IV ou +V.

O mecanismo das reações que envolvem a formação ou a oxidação de compostos pela reação com Ferril ainda não é bem estabelecido.

A evidência espectroscópica da formação de $[(OH)_nFe^{IV}=O]^{2-n}$ como produto de oxidação do Fe(III) por $^{\bullet}OH$ foi obtido em solução alcalina por radiólise (Equação 44 e 45) (RUSH; BIELSKI 1986):

$$Fe^{IV}O_4^{2-} + [e^-] \rightarrow Fe^{v}O_4^{3-} \quad (44)$$

$$Fe^{III}(OH)_4^- + {}^{\bullet}OH \rightarrow [(OH)_nFe^{IV}=O]^{2-n} \quad (45)$$

A formação de 2,4-dimetil-fenol ao invés de amino-fenol (que seria o produto da oxidação por $^{\bullet}OH$) foi considerada, uma evidência da oxidação da 2,4-xilidina por Fe(IV) durante a reação de Fenton/foto-Fenton (BOSSMANN, et al., 1998).

A ação de Fe(IV) na oxidação do ciclohexano empregando processo foto-Fenton foi considerada, pois mesmo com a adição de *tert*-butanol, que é um bom seqüestrador de radicais hidroxila e fraco para ferril, a reação de oxidação continuou a ocorrer. As seguintes reações (Equações 46 e 47) para a formação do ferril foram propostas por Pignatello et al. (1999):

$$[Fe^{III}\text{-}OOH]^{2+} + h\nu \Leftrightarrow [Fe^{III}\text{-}OOH]^{2+*} \quad (46)$$

$$[Fe^{III}\text{-}OOH]^{2+*} \rightarrow \{Fe^{III}\text{-}O^{\bullet} \leftrightarrow Fe^{IV}=O\} + {}^{\bullet}OH \quad (47)$$

A participação destas espécies de ferro com alta valência nas reações de Fenton vem sendo cada vez mais aceita, mas sua função é extremamente pequena quando comparado ao de $^{\bullet}OH$.

### 1. 3. 1. 5. Outras modificações do processo de Fenton

Outros exemplos da utilização do processo foto-Fenton modificado são o processo eletro-Fenton, fontes sólidas ou catálise heterogênea (ferro suportado).

No processo denominado eletro-Fenton, os reagentes de Fenton são gerados *in situ*. Os íons ferrosos podem ser produzidos pela dissolução oxidativa de um ânodo de sacrifício como o de ferro metálico, ou pela redução de íons férricos em um catodo inerte como platina (CHOU et al. 1999; ARIENZO; CHIARENZELLI; SCRUDATO, 2001; ARIENZO; et al., 2001; BRILLAS et al., 1998; OTURAN et al., 1999).

Peróxido de hidrogênio pode ser produzido pela redução de oxigênio no catodo (Equação 48) (CHOU; et al. 1999; BRILLAS et al 2000; OTURAN et al., 1999)

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (48)$$

Apesar da geração dos reagentes *in situ* ser interessante em alguns casos, os processos eletro-Fenton ainda apresentam muitas desvantagens como corrosão gradual de eletrodos e a lenta produção de $H_2O_2$ (equação 48) devido à baixa solubilidade do oxigênio em água, diminuindo a velocidade inicial e consequentemente a eficiência da reação de Fenton (PIGNATELLO, 2006).

Ferro em pó foi utilizado para a degradação de vários corantes com bons resultados (TANG; CHEN, 1996). Normalmente, ferro zero é utilizado como agente redutor (PEREIRA; FREIRE, 2005). Entretanto, Joo et al. (2005), demonstraram a oxidação do ácido benzóico a p-hidroxi-benzóico utilizando nanopartículas de ferro zero na presença de ar sem adição de peróxido de hidrogênio. O mecanismo proposto foi a oxidação do $Fe^0$ pelo $O_2$ gerando $Fe^{2+}$ e $H_2O_2$, os quais reagem segundo a reação de Fenton produzindo radical hidroxila.

Uma mistura de goetita e magnetita também foi utilizada para tratar solo contaminado com petróleo e os resultados obtidos foram melhores que utilizando $FeSO_4$ nas mesmas condições (KONG, et al., 1998).

Um dos primeiros suportes usado para Fe na reação foto-Fenton foram as membranas de nafion sendo um catalisador de Fenton efetivo (KIWI, et al., 2002; FERNANDEZ, et al., 1999; DHANANJEYAN, et al., 2001; SABHI; KIWI, 2001). Um dos grandes problemas da aplicação deste tipo de catalisador é o custo.

Um material nanocompósito de $Fe_2O_3$ e $Fe_2Si_4O_{10}$ juntamente com $H_2O_2$ e luz possibilitou a oxidação do corante orange II com a mesma cinética que o processo de Fenton homogêneo. Neste trabalho, o catalisador teve um bom tempo de vida útil (FENG, et al., 2003). A utilização de zeólitas modificadas também tem sido proposta (BOSSMANN, et al., 2001, 2002).

A união dos processos de tratamento oxidativos avançados aos sistemas convencionais, principalmente o biológico, tem sido uma alternativa proposta para aumentar a eficiência e diminuir custos do processo (PULGARIN, et al., 1999; PARRA, et al., 2000; NAM, et al., 2001). O POA pode ser utilizado como tratamento dos compostos refratários até torná-los biodegradáveis e a partir desse momento, os microorganismos completam a mineralização. Ou o contrário, primeiro o tratamento biológico e depois o POA para tratar os compostos que não foram mineralizados pelos microorganismos (NAM, et al., 2001).

Para a união dos processos, faz-se necessário avaliar a biodegradabilidade e a toxicidade do efluente pois em muitos trabalhos, um dos principais fatores avaliados é a oxidação do composto alvo. No entanto, estudos têm mostrado que muitas vezes o produto formado na oxidação é mais tóxico que o composto alvo (FERNANDEZ-ALBA, et al., 2002; PARRA, et al., 2000).

Assim uma correta avaliação da aplicação dos processos oxidativos avançados inclui não apenas o desaparecimento do composto alvo, mas um estudo completo da mineralização da substância em questão e principalmente de sua toxicidade utilizando diferentes organismos (FERNANDEZ-ALBA, et al., 2002).

### *1. 4. Testes de ecotoxicidade*

Os testes de toxicidade têm sido cada vez mais usados nos estudos de degradação de contaminantes (EVGENIDOU, et al., 2007; OLLER, et al., 2006; KJITVICHYANUKUL; SUNTRONVIPART, 2006; FERNANDEZ-ALBA, et al., 2002) visto que esses ensaios têm por finalidade avaliar os efeitos das interações dos componentes físicos e químicos presentes nas águas superficiais ou efluentes à biota aquática (ZAGATTO, 2000).

Os testes de toxicidade também complementam as análises químicas e físicas pois compostos não mais detectados pelos métodos analíticos podem ainda apresentar efeitos tóxicos aos organismos.

A toxicidade é uma função da concentração da substância química e da duração da exposição (RAND; PETROCELLI, 1985). Os primeiros testes de toxicidade realizados consistiam na exposição de um número limitado de espécies a substâncias químicas ou efluentes, em períodos de tempo que variavam de poucos minutos a várias horas e, ocasionalmente, de 2 a 4 dias, sendo que os procedimentos não eram padronizados. O primeiro procedimento padronizado foi publicado por Doudoroff em 1951, e foi posteriormente incluído no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Atualmente, existem vários métodos padronizados de testes de toxicidade para inúmeras espécies marinhas e de água doce, planctônicas ou bentônicas, incluindo algas, invertebrados, peixes (ADAMS, 1995).

Os testes em laboratório podem indicar tanto a toxicidade aguda como crônica.

Nos testes de toxicidade aguda os organismos aquáticos são expostos ao efluente por um curto período (24 a 96 horas) e observa-se a letalidade ou a imobilidade. Já nos teste crônicos, avalia-se os efeitos da substância tóxica em doses sub-letais na reprodução e no crescimento, e podem ser incluídos também efeitos comportamentais, bioquímicos e fisiológicos (ADAMS, 1995), por isso a exposição dever ser por um período significativo ao ciclo de vida (American Public Health Association - APHA; American Water Works Association - AWWA; Water Environmental Federation - WEF, 1995).

A implantação de testes toxicológicos no Brasil pela CETESB, foi no final da década de 1970 (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 1986). Atualmente, a ABNT tem normas para testes de toxicidade com peixes, *Daphnia* spp., *Ceriodaphnia* spp., *Hyalella* spp., bactéria *Vibrio fischeri* e ouriço-do-mar (Exemplos: ABNT NBR 12173- *Daphnia sp* e ABNT NBR 13373- *Ceriodaphnia spp*).

A escolha do organismo teste se baseia na sensibilidade, na fácilidade de manutenção em laboratório, reprodutibilidade, ter significado ecológico (relevância) e ter um ciclo de vida de curta duração (TAKENAKA, 2002).

Alguns dos organismos-teste mais utilizados, de acordo com Adams (1995), são peixes (*Pimpephales promelas*), microcustáceos (*Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*), anfípodas (*Hyalella azteca*), larvas de insetos (*Chironomus* sp), algas verdes (*Selenastrum capricornutum*) e algas marinhas (*Skeletonema costatum*).

Os cladóceros, e mais particularmente os dafinídeos, têm emergido (por razões de praticidade bem como de sensibilidade) como o grupo chave para testes ecotoxicológicos padronizados. Esses organismos, os mais utilizados em testes de toxicidade, são amplamente distribuídos em corpos de água doce e estão presentes em grande variedade de habitats. Apresentam um ciclo de vida curto (facilmente cultiváveis em laboratório), requerem volumes pequenos de água para teste e pouco espaço por seu pequeno tamanho. Constituem um importante elo em muitas cadeias alimentares e uma significante fonte de alimento para peixes, além de serem sensíveis a uma larga extensão de contaminantes (PERSOONE; JANSSEN, 1993; TAKENAKA, 2002).

Os cladóceros *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* são amplamente utilizados pela CETESB na avaliação da toxicidade aguda e crônica de efluentes industriais e amostras de águas superficiais (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 1991). Este organismo tem sido utilizado para avaliar processos de tratamento de efluente (DELLAGRECA, 2007; IESCE, 2006; NAWROCKI, 2005; DOHERTY, 1999; GOMEZ, 2001; BALL, 1997) e também foi utilizado na avaliação do processo Fenton na neutralização e destoxificação de formalina (GEARHEART, 2006).

A *Ceriodaphnia silvestrii*, é uma espécie nativa brasileira e tem sido proposta como forma de avaliar a qualidade de águas no Brasil (FONSECA, 1997; COSTA; ESPÍNDOLA, 2000; RIETZLER; LOPES, 2000). Atualmente foi utilizada para avaliar a qualidade da água de Araraquara-SP (TAKENAKA, et al, 2006).

No presente trabalho, utilizou –se o microcrustáceo *Ceriodaphnia dúbia* (que é internacionalmente padronizado e muito utilizado pela CETESB) e *Ceriodaphnia silvestrii* para a realização dos testes de toxicidade após a aplicação do processo foto-Fenton/solar.

## *1. 5. Os principais compostos-alvo*

### 1. 5. 1. 2,4- diclorofenol - DCF

Clorofenóis são contaminantes comuns encontrados no ambiente de países industrializados sendo usados na indústria de tratamento de madeira. Alguns clorofenóis (baixa massa molecular) servem como intermediários na produção de pesticidas (ANTONARAKI, et al., 2002). O DCF (Figura 5), por exemplo, é muito utilizado na manufatura de herbicidas clorados (ORMAD, et al., 2001).

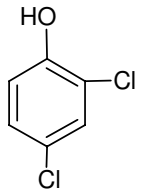



**Figura 5.** Fórmula estrutural do 2,4-diclorofenol.

Os clorofenóis podem estar presentes na água utilizada para consumo como resultado da cloração de fenóis, bem como subproduto de reações de hipoclorito com ácidos fenólicos, biocidas ou ainda como produto de degradação de herbicidas fenólicos. Os mais comumente encontrados na água são o 2- clorofenol, DCF e 2,4,6-triclorofenol (ANTONARAKI, et al., 2002).

O DCF tem também como fonte geradora indústrias de papel, que utilizam cloro como agente branqueador da polpa, devido à reação entre os fragmentos fenólicos de lignina com o cloro.

Testes da EPA mostraram sua absorção pela mucosa. A inalação do DCF não irrita simplesmente o trato respiratório como também pode ter efeitos detrimentais sobre os rins e na formação do sangue. Estudos mostraram que o DCF não é consumido por uma cultura climatizada de bactérias mistas, sendo assim pode passar por uma estação de tratamento de esgoto convencional sem ser abatido (ORMAD, et al., 2001).

Devido a todos os males que os clorofenóis podem causar à saúde humana, aos organismos vivos e ao meio ambiente, é necessário estudar formas de destruição dos mesmos**.**

### 1. 5. 2. Tebuthiuron (TBH)

Pesticidas é um termo utilizado para uma diversidade de produtos que são usados em um número diferente de aplicações (MOURATO, 2000). Neste termo estão inclusas diferentes classes como os fungicidas, inseticidas, herbicidas, nematocidas, entre outros sendo aplicado na agricultura e saúde pública (YOUNES, 2000).

O número de prejuízos associados à aplicação destes produtos para o ambiente também é muito grande, gerando um exemplo complexo de impacto ambiental. Sua ação tóxica deve ser específica para o organismo alvo, no entanto, diversas vezes esses compostos podem atingir outros organismos, como os seres humanos causando o envenenamento de agricultores.

Alguns pesticidas são persistentes e podem se acumular no ambiente, contaminando água, solo e ar.

As principais formas de contaminação do ambiente por pesticidas são devido à aplicação de grandes quantidades na agricultura, sendo utilizados muitas vezes de forma inadequada ou em quantidade superior à recomendada, aos resíduos da fabricação de pesticidas (CHIRON, 2000) e a lavagem dos vasilhames (FALLMANN, 1999).

O Brasil já foi o terceiro maior mercado de pesticidas do mundo, atrás apenas de Estados Unidos e Japão (ESPOSITO et al., 1998). Graças a adoção de estratégias da revolução verde o Brasil passou a ser o quarto maior consumidor de pesticida do mundo, mas ainda é o maior na América Latina (WAICHMAN, 2007**;** SINDICATO NACIONAL DE INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRICOLA, 2003).

Os herbicidas são os pesticidas mais utilizados no mundo. O Brasil em 1998 era o maior produtor mundial (55% da produção mundial) (ESPOSITO et al., 1998). Geralmente, os herbicidas agem pelo ataque em órgãos e sistemas exclusivos de vegetais, como por exemplo: cloroplastos (inibindo a fotossíntese – TBH e Diuron), órgãos de crescimento (inibidores de crescimento - ácido 2,4-diclorofenoxiacético) e órgãos responsáveis pela divisão celular (inibidores de mitose).

Dentre os herbicidas, destaca-se o produto comercial Combine®, que tem como princípio ativo o tebuthiuron (TBH) (Combine® 500 sc = 500g/L TBH + 663 g/L ingredientes inertes- Dow agroscience, SP, Brasil) o qual é muito utilizado na região de Araraquara e Ribeirão Preto/SP, no cultivo de cana de açúcar.

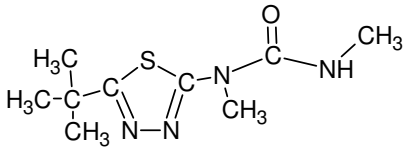


**Figura 6**. Fórmula estrutural do herbicida tebuthiuron

A Tabela 2 apresenta a classificação toxicológica segundo a EPA, com base no $DL_{50}$.

**Tabela 2.** Classificação toxicológica dos agrotóxicos segundo $DL_{50}$ (EPA)

| CLASSE TOXICOLÓGICA | CATEGORIA | DL50 (mg/Kg) | DOSE CAPAZ DE MATAR UMA PESSOA ADULTA |
|---|---|---|---|
| I | Altamente tóxico | 0-50 | 1 pitada-1 colher de chá |
| II | Moderadamente tóxico | 50-500 | 1 colher de chá-2 colheres de sopa |
| III | Pouco tóxico | 500-5000 | 2 colheres de sopa-1 copo |
| IV | Muito pouco tóxico | >5000 | 1copo-litro |

O tebuthiuron, (1-(5-tert-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetiluréia) (TBH) age como inibidor fotossintético. A meia vida deste composto é de 15 meses e quando aplicado ao solo tem um tempo de residência de 3 anos destruindo os cloroplastos das plantas.

Resíduos de TBH foram detectados na grama, na cana-de-açúcar e em seus produtos (LOH, et al.,1978; MCNEIL, et al., 1984). Também detectou-se TBH e seus metabólitos em leite bovino (RUTHERFORD, 1995). Esta contaminação pode chegar ao leite de animais que pastam em áreas que já foram tratadas com TBH pois as plantas que nascem podem conter TBH contaminando o animal.

A alta solubilidade do TBH (2,5 g $L^{-1}$) permite sua lixiviação e este pode contaminar águas superficiais e subterrâneas. Determinações feitas nas águas para o consumo na cidade de Ribeirão Preto, estado de São Paulo, detectaram TBH e alguns de seus metabólitos (BONATO, 1999).

A $DL_{50}$ de TBH é de 644 mg $Kg^{-1}$ para ratos (KIDD e JAMES, 1991) e a classe toxicológica é III pela EPA. A $DL_{50}$ para *daphnia magna* é 225 mg $L^{-1}$, mas a diminuição do comprimento das daphnias já é observada quando estas são expostas à concentração maior ou igual a 44,2 mg $L^{-1}$ (EXTOXNET, 2007; MEYERHOFF, et al.,1985).

No solo, o TBH é degradado lentamente por microorganismos, não é fotodegradável e nem ocorre sua volatilizado. É fracamente ligado ao solo e tem alta mobilidade. Na água não foi observada sua degradação mesmo após 33 dias (EXTOXNET, 2007; MEYERHOFF, et al.1985).

Devido à persistência de TBH no ambiente e a contaminação da água em nossa região, faz –se necessário um estudo de degradação do mesmo.

Poucos trabalhos são encontrados sobre a degradação de TBH principalmente utilizando processos oxidativos avançados. Os trabalhos desenvolvidos em nosso grupo (TROVÓ, et al, 2005; PATERLINI; NOGUEIRA, 2005) utilizam processos Fenton/foto-Fenton. Apenas mais um trabalho sobre degradação de TBH, no entanto utilizando $TiO_2$, foi encontrado (MUNEER, et al., 2005) durante a revisão de literatura.

O estudo de degradaçãodeste herbicida e da melhoria da eficiência do processo são importantes, principalmente para uma potencial aplicação industrial como a lavagem de vasilhames de agrotóxicos, já que no Brasil, é feita a reciclagem desses vasilhames (BAHIA...,2007).

# 2. OBJETIVO

Estudar a influência dos complexos de ferro com ácidos carboxílicos no processo de degradação de compostos orgânicos tóxicos aplicando o processo foto-Fenton/solar.

## *2.1. Objetivos específicos:*

- Estudar a influência da complexação de ferro pelos ácidos cítrico, succínico e oxálico e o EDTA (*in situ*); ferrioxalato de potássio e citrato de amônio e ferro(III) (complexos isolados) na degradação de diferentes compostos como 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol, verde de malaquita, formol, diuron e tebuthiuron.
- Ampliar a faixa de pH em que seja possível a utilização do processo foto-Fenton com alta eficiência de degradação dos compostos alvos.
- Avaliar parâmetros de ecotoxicidade e biodegradabilidade das soluções após o tratamento foto-Fenton.
- Determinar os intermediários de degradação utilizando as diferentes espécies de ferro.
- Avaliar a aplicação do processo foto-Fenton em efluentes da determinação de Fe(II) com 1,10-fenantrolina e de indústrias de laticínio.

# 3. MATERIAIS E MÉTODOS

## *3. 1. Reagentes*

Os reagentes utilizados neste estudo são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Reagentes utilizados, fórmula molecular, peso molecular e fornecedor

| **Reagente** | **Fórmula** | **Massa molecular (g mol$^{-1}$)** | **Fornecedor** |
|---|---|---|---|
| 2,4-diclorofenol | $C_6H_4Cl_2O$ | 163,00 | Merck |
| 4-clorofenol | $C_6H_5ClO$ | 128,55 | Merck |
| Acetato de sódio | $NaC_2H_3O_2$ | 82,03 | Mallinckrodt |
| Ácido acético | $H_4C_2O_2$ | 60,05 | Merck |
| Ácido Cítrico | $H_3C_6H_5O_7.H_2O$ | 210,14 | Mallinckrodt |
| Ácido oxálico | $H_2C_2O_4.\ 2H_2O$ | 126,07 | Mallinckrodt |
| Ácido Succínico | $C_4O_4H_6$ | 118,09 | Synth |
| Ácido Sulfúrico (97,5%) | $H_2SO_4$ | 98,08 | Mallinckrodt |
| Citrato de amônio e ferro (Fecit$NH_3$) | $C_6H_8O_7FeNH_3$ | 26,10 | Vetec |
| Cloreto de sódio | NaCl | 84,99 | Merck |
| Diuron (3-(3,4-diclorophenil)-1,1-dimetil-uréia) | $C_9H_{10}Cl_2N_2O$ | 233,09 | Dr. Ehrenstorfer GmbH |
| EDTA | $C_{10}H_{24}O_8N_2Na_2.2H_2O$ | 372,24 | Mallinckrodt |
| Formaldeido | $CH_2O$ | 30,03 | Mallinckrodt |
| Hidroxilamina | $NH_2OH.Cl$ | 69,49 | Mallinckrodt |
| Metanol | $CH_4O$ | 32,04 | Mallinckrodt |
| Metavanadato de amônio | $NH_4VO_3$ | 116,98 | Vetec |
| Nitrato de Potássio | $KNO_3$ | 101,10 | Mallinckrodt |
| Nitrato de sódio | $NaNO_3$ | 58,44 | Mallinckrodt |
| Nitrato férrico | $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ | 404 | Mallinckrodt |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Orto-fenantrolina | $C_{12}H_8N_2$ | 180,20 | Mallinckrodt |
| Oxalato de Potássio | $(COOK)_2.H_2O$ | 184,23 | Nuclear |
| Oxalato de Verde Malaquita (triarilmethane-verde basico 4) | $(C_{23}H_{25}N_2)_2.2H_2C_2O_4^-$ $.H_2C_2O_4$ | 928,00 | Aldrich |
| Peróxido de Hidrogênio (30%) | $H_2O_2$ | 34 | Merck/Synth |
| Sulfato Amoniacal de Ferro (II) | $Fe(NH_4)_2(SO_4)_3.6H2O$ | 392,14 | Carlo Erba |
| Sulfato Férrico | $Fe_2(SO_4)_3.5H_2O$ | 489,90 | Synth |
| Tebuthiuron (1-(5-*tert*-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1,3-dimethylurea) | $C_9H_{16}N_4OS$ | 228,31 | Dr. Ehrenstorfer GmbH |

### *3. 2. Preparo de soluções*

Todas as soluções foram preparadas utilizando água Milipore Mili-Q exceto as soluções de TBH que foram irradiadas no reator em fluxo, as quais foram preparadas com água de torneira. As soluções de $Fe(NO_3)_3.9H_2O$, citrato de amônio e ferro ($FecitNH_3$) 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol, formaldeido, verde de malaquita, fenantrolina, foram preparadas sem tratamento prévio. As soluções de diuron e TBH utilizadas no processo de degradação foram preparadas a partir das formulações comerciais (Herburon® e Combine®, respectivamente). $H_2O_2$ 30% foi adicionado diretamente à solução sem previa diluição. Para o ajuste de pH utilizou-se ácido sulfúrico 9,0 mol $L^{-1}$ ou NaOH (1,0 mol $L^{-1}$).

O ferrioxalato de potássio (FeOx) foi sintetizado na reação entre oxalato de potássio e nitrato de ferro (III) (HATCHARD e PARKER, 1956) (Equação 49). Foram adicionados com agitação 17 mL da solução de nitrato de ferro 1,76 mol $L^{-1}$ a 50 mL da solução de oxalato 1,8 mol $L^{-1}$. A solução após a mistura apresentou coloração verde, característica do complexo ferrioxalato de potássio. Nesta solução foi

adicionado um pequeno cristal de ferrioxalato como primeiro núcleo para cristalização.

$$3\ K_2C_2O_4.\ H_2O + Fe(NO_3)_3.9H_2O \rightarrow K_3Fe(C_2O_4)_3.3H_2O + 3KNO_3 + 9H_2O \qquad (49)$$

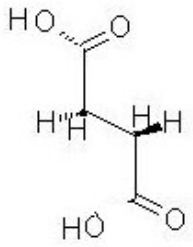
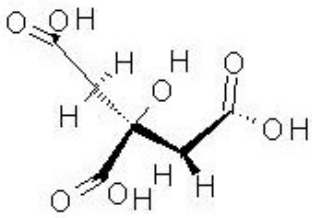
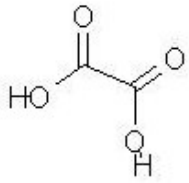
O complexo foi recristalizado três vezes em água e obteve-se rendimento médio de 71%. Pela dissolução de quantidade suficiente do sólido deste complexo, solução estoque 0,250 mol $L^{-1}$ de FeOx foi preparada e estocada no escuro por no máximo uma semana.

Os complexos denominados neste trabalho "*in situ"* foram preparados pela mistura das soluções dos ácidos orgânicos e nitrato férrico na proporção molar 1:1 (exceto no casos especificados) e concentração 0,5 ou 1,0 mmol $L^{-1}$. Esta mistura foi feita diretamente na solução do composto alvo. Os ácidos utilizados foram o cítirico (Fecit), oxálico (FeAc.Ox) e o succínico (Fesucc). O EDTA também foi utilizado como ligante. A Tabela 4 apresenta a fórmula estrutural, a constante de ionização ($k_a$), apresentada como pka (-log $k_a$), e a toxicidade dos ácidos utilizados como ligantes.

O ácido cítrico e o citrato de amônio e ferro foram usados sem prévio preparo. As soluções de ácido oxálico e succínico foram preparadas à partir da dissolução dos sólidos desses ácidos mediante aquecimento. Para o preparo da solução de EDTA, além do aquecimento foi necessário a adição de 2 mol $L^{-1}$ de NaOH.

Tebuthiuron e diuron em grau analítico foram utilizados para a construção da curva analítica para a determinação destes herbicidas durante a irradiação utilizando o cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE). Metanol e ácido acético (grau HPLC) foram usados nas análises por CLAE.

**Tabela 4.** Ligantes utilizados neste trabalho.

| Ligante | Fórmula estrutural | Toxidade* | $pK_a$ ** |
|---|---|---|---|
| Ácido Succínico |  | Não tóxico | (1) 4,21<br>(2) 5,64 |
| Ácido Cítrico |  | Não tóxico | (1) 3,13<br>(2) 4,76<br>(3) 6,40 |
| EDTA | $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2.2H_2O$ | $LD_{50}$ oral em ratos: 2g/kg | (1) 2***<br>(2) 2,67<br>(3) 6,67<br>(4) 10,26 |
| Ácido oxálico |  | Cáustico e corrosivo para mucosa; Ingestão: gastroentestinites, problemas renais, convulsão, coma, colapso cardiovascular | (1) 1,27<br>(2) 4,27 |

*BUDAVARI, 2001

**MEITES, 1963

*** constante de dissociação.

### *3. 3. Intensidade luminosa e dose de energia*

Durante os experimentos a intensidade da radiação solar foi monitorada usando radiômetro PMA 2100 Solar Ligth CO, na região UVA (320 e 400 nm).

Foi demonstrado anteriormente (NOGUEIRA, et al., 2004) que sob uma mesma dose de energia para diferentes tempos de exposição, horários do dia ou sob condições de nebulosidade, pequenas variações das porcentagens da remoção de COT e geração de $Cl^-$ resultantes da degradação do ácido dicloroacético foram obtidas, indicando que os resultados podem ser comparados. Desta forma neste trabalho, os resultados são expressos em função da dose de energia para facilitar a comparação dos resultados.

A dose de energia é função da intensidade luminosa e do tempo de exposição como descrito pela equação 50:

$$\text{Dose de energia (J cm}^{-2}) = \int_{t_1}^{t_2} \text{I (W cm}^{-2}) \text{ dt (s)} \qquad (50)$$

Em geral, nos estudos que se seguiram neste trabalho acompanhou-se o tempo de irradiação e a dose de energia retirando alíquotas em igual dose de energia. Com exceção dos experimentos de degradação de DCF nos quais as soluções foram expostas à irradiação solar até 2,55 J $cm^{-2}$ (10 $\pm$ 2 minutos).

A Figura 7 mostra a dose de energia que atingiu as soluções em função do tempo correspondente de irradiação para o estudo da degradação de diferentes classes de compostos. Estas medidas foram feitas em diferentes épocas do ano, no horário compreendido entre 9 e 16 horas, em condições de céu claro.

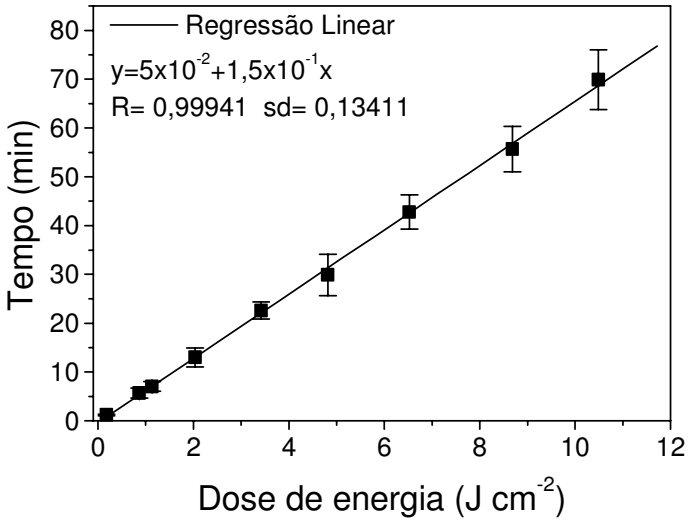



**Figura 7.** Dose de energia e tempo necessário de exposição à radiação solar nos experimentos para degradação de diferentes classes de compostos**.**

### *3. 4. Experimentos de Fotodegradação*

Para os experimentos foram utilizados frascos abertos de vidro âmbar, simulando reator tipo tanque, cujos diâmetros variavam de 9 a 15 cm, com o objetivo de aumentar o volume de solução, o que, no entanto, não altera a eficiência, uma vez que a profundidade é constante (4,5 cm) (NOGUEIRA, et al., 2002).

A estes frascos foram transferidas as soluções do composto alvo e adicionavam-se as soluções de íons ferro e ligantes. Em todos os casos, o pH das soluções era então ajustado entre 2,5 e 3 (exceto nos experimentos em que foi avaliada a influência do pH) e acrescentava-se o peróxido de hidrogênio. A solução foi exposta ao sol pelo tempo necessário para atingir a dose de energia requerida.

A Figura 8 apresenta um esquema simples do procedimento experimental na fotodegradação de DCF.

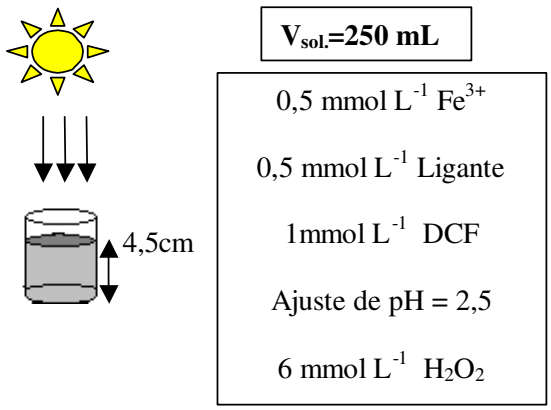



**Figura 8.** Esquema do procedimento experimental para fotodegradação solar de DCF com geração *in situ* do complexo de Fe (III).

Nos experimentos para avaliar a influencia do pH na degradação dos compostos foram utilizadas soluções contendo 1,0 e 0,5 mmol $L^{-1}$ de DCF e TBH, respectivamente. Para o preparo do complexo *in situ*, foram adicionadas no sistema contendo DCF, soluções de 0,5 mmol $L^{-1}$ de nitrato férrico e do ácido orgânico. No caso de TBH a concentração destes reagentes (FeL) foi 1,0 mmol $L^{-1}$ . A proporção molar utilizada foi 1:1. Para DCF utilizou-se o ácido oxálico, cítrico, succínico e FeOx. Nos experimentos com TBH, o ácido succinico não foi utilizado mas utilizou-

se o complexo citrato de amônio e ferro. Após a adição de FeL, o pH das soluções foram ajustados para valores que variaram de 2,5 a 7,5.

A concentração inicial de $H_2O_2$ foi 6,0 mmol $L^{-1}$ para DCF e 10,0 mmol $L^{-1}$ para TBH. No caso de TBH, o $H_2O_2$ foi reposto após total consumo, indicando na discussão dos experimentos o tempo ou a dose de energia de reposição.

Para os experimentos que ficaram muito tempo expostos ao sol, e que ao final da exposição tiveram uma porcentagem de evaporação maior que 10%, os cálculos dos resultados foram feitos considerando-se a correção de volume.

### *3. 5. Aplicação do sistema foto-Fenton no tratamento de efluentes de laboratório de análise- degradação de (1,10)-orto-fenantrolina*

Para avaliar a degradação de orto-fenantrolina, tomou-se uma solução aquosa aproximadamente 1% (m/m) (aproximadamente 800 mg $L^{-1}$ de COT). Esta solução foi utilizada nos laboratórios didáticos do departamento de química analítica do IQ-UNESP-Ar, durante as práticas de determinação de ferro. Experimentos com solução 0,1% de orto-fenantrolina também foram feitos. A estas soluções adicionou-se $Fe(NO_3)_3$ ou FeOx na concentração 1,0 mmol $L^{-1}$ e 10 mmol $L^{-1}$ de $H_2O_2$ com reposições a cada 30 minutos. As soluções foram irradiadas utilizando luz solar em reatores tipo batelada. A relação inicial de $[H_2O_2/Fe^{3+}]$ foi 10.

Também foram feitos experimentos utilizando resíduos de laboratório resultantes de determinações de $Fe^{2+}$, durante a obtenção deste trabalho. Estas soluções já continham o ferro complexado por orto-fenantrolina e sua coloração era avermelhada. Além da fenantrolina, estavam presentes nos resíduos 4CF, Diuron, Formol e TBH totalizando uma carga orgânica de 4500 mg de C $L^{-1}$. Com esta solução foram preparados experimentos contendo $Fe(NO_3)_3$ ou FeOx 1,0 mmol $L^{-1}$ e 10 mmol $L^{-1}$ de $H_2O_2$. Também um experimento controle contendo apenas 10 mmol $L^{-1}$ de $H_2O_2$ foi feito.

A eficiência do processo foi avaliada pela remoção de COT e pela diminuição na banda de absorção da fenantrolina (267 nm).

## *3. 6. Análises Químicas*

### 3. 6. 1. Carbono Orgânico Total (COT)

A mineralização de matéria orgânica na solução durante fotodegradação foi monitorada por determinações de carbono orgânico total em um analisador de carbono TOC 5000A – Shimadzu. Para a determinação de carbono total, a amostra é injetada em um tubo de combustão a 680ºC contendo platina suportada em alumina onde ocorre a oxidação catalítica a $CO_2$. Para a determinação de carbono inorgânico a amostra injetada reage com o reagente CI (ácido fosfórico 25%), sendo que todo carbono inorgânico convertido a $CO_2$ é detectado por absorção no infravermelho não dispersivo. A concentração de COT é dada pela diferença entre CT e CI. Padrões de CI e CT foram preparados e armazenados conforme instruções do manual do equipamento.

As amostras foram analisadas imediatamente antes e após a fotodegradação.

### 3. 6. 2. Peróxido de hidrogênio ($H_2O_2$)

A concentração de peróxido de hidrogênio residual é um parâmetro crucial no processo de fotodegradação de contaminantes orgânicos por processos oxidativos avançados (POA) que envolvam a adição deste oxidante, visto que uma vez consumido a reação de fotodegradação não prossegue, sendo necessária sua reposição.

A decomposição de peróxido de hidrogênio durante fotodegradação foi monitorada espectrofotometricamente pela geração de peroxovanádio formado pela reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio (Equação 51), sendo o máximo de absorção em 450 nm (NOGUEIRA, et al., 2005).

$$VO_3^- + 4H^+ + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3+} + 3H_2O \qquad (51)$$

### 3. 6. 3. Íons Cloreto ($Cl^-$)

Íons cloreto são gerados na fotodegradação de organoclorados como o DCF. Os mecanismos propostos sugerem que ocorre substituição eletrofílica dos íons cloreto pelos radicais hidroxila no anel aromático (SUN; PIGNATELLO, 1993). A concentração de íons cloreto gerados está diretamente relacionada com a concentração de DCF, pois a concentração de COT inclui a contribuição do ligante para a concentração de carbono orgânico total.

O mesmo vale para Diuron e 4-clorofenol (4-CF) que possuem cloro em sua estrutura.

A geração de íons cloreto durante fotodegradação foi monitorada por potenciometria direta pelo método de adição de padrão, para diminuir interferências devido a efeitos de matriz, utilizando-se um eletrodo combinado sensível a íon cloreto (Cole-Parmer 800-323-4340). A força iônica das amostras foi ajustada para 0,1 mol $L^{-1}$ com $NaNO_3$ (5 mol $L^{-1}$). Foi utilizada uma solução de NaCl 1,0 mol $L^{-1}$ como padrão para as adições múltiplas.

A concentração de íons cloreto foi expressa como a porcentagem do total teórico da quantidade destes íons que poderia ser gerada após degradação dos compostos. Vale ressaltar que total descloração não implica necessariamente em total degradação (COT), no entanto, implica na total conversão de DCF.

As amostras foram analisadas imediatamente após a retirada de alíquotas (10 mL) durante a fotodegradação.

### 3. 6. 4. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A concentração de DCF, 4CF, TBH e diuron foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência. Foi utilizado um equipamento Varian ProStar 230 com detector UV-Vis ProStar 310, coluna Luna 5μ C-18 fase reversa (250 X 4,60 mm).

Como não foi possível analisar as amostras imediatamente após a retirada de alíquotas, extrações sólido-líquido foram feitas a fim de parar a reação. Para estas extrações foram utilizadas colunas Sep-Pak C-18 (Waters) que foram condicionadas com 5 mL de metanol a uma vazão de 5-10 mL $min^{-1}$. Cada amostra (5 mL) foi

percolada pela coluna e a fase aquosa descartada. Os cartuchos foram armazenados a 4º C no escuro e momentos antes da análise era feita a eluicão das amostras com 5 mL de metanol na mesma vazão de condicionamento.

A eficiência de recuperação dos clorofenóis nas mesmas condições aqui estudadas foi reportada na literatura sendo de aproximadamente 99,4% (NOGUEIRA; MODÉ, 2002).

Para verificar a eficiência de recuperação dos herbicidas durante extração em fase sólida e verificar a possibilidade de utilizar o mesmo cartucho por mais de uma vez, foram feitos testes de recuperação após a extração em fase sólida para soluções fortificadas em 3 níveis, 0,01, 0,05 e 0,1 mmol $L^{-1}$ de diuron e 0,01, 0,1 e 0,5 mmol $L^{-1}$ de tebuthiuron, preparadas a partir do respectivo padrão. Foram feitas três extrações consecutivas com o mesmo cartucho e em triplicata. Para as três concentrações utilizadas, a recuperação variou de 102 a 109% e 92,8 a 101% para o tebuthiuron e diuron, respectivamente. O coeficiente de variação ((desvio padrão/média)*100) foi calculado pelo desvio obtido das três recuperações e sua respectiva média, apresentando coeficiente de variação de no máximo 3,7%. Portanto, o cartucho pode ser utilizado pelo menos três vezes, sem que ocorra perda na eficiência de extração na faixa de concentração estudada.

A determinação da concentração dos compostos foi feita por interpolação com curva analítica. A proporção da fase móvel, o comprimento de onda (λ) utilizados nas determinações cromatográficas estão apresentados na Tabela 5. A faixa de linearidade e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) são mostrados na Tabela 6. Os valores de correlação ($R^2$) indicaram boa linearidade (Tabela 6).

Os limites de detecção e de quantificação foram calculados a partir dos dados da curva analítica (Equação 52 e 53), conforme recomendado pela IUPAC (Currie, 1994, 1999).

$$LD = 3{,}3\ s/b \qquad (52)$$

$$LQ = 3 \times LD \qquad (53)$$

onde, s é o desvio padrão da curva analítica e b é o coeficiente angular da curva analítica.

**Tabela 5.** Condições utilizadas nas determinações de herbicidas por CLAE. Q= 1 mL $min^{-1}$. $t_r$= tempo de retenção, λ=comprimento de onda de detecção e LD= limite de detecção**.**

| Substância | MeOH:HAc 1% (v/v) | $t_r$ (min) | λ (nm) |
|---|---|---|---|
| DCF | 70:30 | 8,03 | 284 |
| 4CF | 65:35 | 6,0 | 280 |
| TBH | 60:40 | 7,3 | 254 |
| Diuron | 70:30 | 6,7 | 251 |

**Tabela 6.** Equações das curvas analíticas, intervalo de linearidade, coeficientes de correlação ($R^2$), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os contaminantes estudados**.**

| Substância | curva analítica | intervalo de linearidade (mmol $L^{-1}$) | $R^2$ | LD (μmol $L^{-1}$) | LQ (μmol $L^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| DCF | $y=4,3\ x10^4+ 2,0x10^6.x$ | 0,01-1,0 | 0,9999 | $4,9\ x10^{-3}$ | $1,5\ x10^{-2}$ |
| 4CF | $y = 8,1x10^4 + 2,1x10^7.x$ | 0,1-1,2 | 0,9999 | 10 | 30 |
| TBH | $y= 7,0x10^4 + 1,3x10^7.x$ | 0,01-0,6 | 0,9999 | $5,5x10^{-4}$ | $1,6\ x10^{-3}$ |
| Diuron | $y=-8,4x10^4 + 2,5x10^7.x$ | 0,005-0,14 | 0,9993 | $2,4x10^{-4}$ | $4,8x10^{-4}$ |

### 3. 6. 5. Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (LC-MS).

A técnica de cromatografia de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (LC-MS) foi utilizada a fim de identificar os intermediários de degradação de TBH. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a líquido (Shimadzu), com um sistema de bomba binário LC-10-AD, detector SPD-10 AVP e auto injetor SIC-10A acoplado a um espectrômetro de massas VG Platgorm, Fisions, equipado com um *ionizador electron spray*. Foi usado o modo de injeção positivo. As voltagens de fragmentação foram, 25, 50 e 70 V e a vazão de solvente (MeOH: HAc 1% 60:40) foi de 0,8 mL $min^{-1}$ e 1,0 mL $min^{-1}$ nas diferentes análises.

Inicialmente, os experimentos de degradação de tebuthiuron para determinação dos intermediários foram feitos utilizando o reator solar em fluxo na vazão de 9 L $h^{-1}$, Nestes experimentos, a concentração de tebuthiuron no caso dos experimentos com FeOx foi de 1,0 mmol $L^{-1}$ e a concentração de $H_2O_2$ foi de 6,0 mmol $L^{-1}$ a fim de retardar a reação e possibilitar a identificação dos intermediários. No caso de

$Fe(NO_3)_3$ e Fe-Cit, a concentração de tebuthiuron e $H_2O_2$ foi de 0,5 mmol $L^{-1}$ e 10 mmol $L^{-1}$, respectivamente. As determinações por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas foi feita com fase móvel metanol água 60:40 e voltagem de fragmentação +50 V.

Posteriormente a esses estudos foi feito um estudo mais aporfundado dos intermediários de degradação de TBH na presença de Fecit e $Fe(NO_3)_3$. A fim de diminuir a velocidade da reação e facilitar a identificação dos intermediários de degradação de TBH, nos experimentos contendo Fecit a concentração de TBH foi aumentada para 2,0 mmol $L^{-1}$ (4 vezes maior que a concentração usualmente empregada nos experimentos) e as concentrações dos reagentes foram diminuídas para 0,5 mmol $L^{-1}$ de $Fe(NO_3)_3$ e ácido cítrico e 6,0 mmol $L^{-1}$ de $H_2O_2$.

Para nitrato férrico foram mantidas as concentrações de 0,5; 1,0; e 10 mmol $L^{-1}$ de TBH; $Fe(NO_3)_3$ e $H_2O_2$, respectivamente, uma vez que a velocidade de reação nestas condições é bem menor que na presença de ácido cítrico. O pH inicial das soluções foi 2,5.

A voltagem de fragmentação usada nestes dois casos foi + 25 V com o objetivo de diminuir a fragmentação e facilitar a identificação do íon molecular.

### 3. 6. 6. Voltametria Cíclica

Essa técnica foi utilizada para o estudo da formação de complexos entre o DCF, ácido cítrico, ácido oxálico e o TBH com os íons ferro baseada na mudança de potencial nas soluções contendo estes reagentes.

Para este estudo utilizou-se um potenciostato-galvanostato autolab 1357 e eletrodo de carbono como eletrodo de trabalho. Como eletrodo de referência Ag/AgCl e como eletrodo auxiliar fio de platina.

Nos estudos para a formação do complexo entre Fe e DCF e ácido cítrico utilizou-se 1,0 mmol $L^{-1}$ destes reagentes em pH 2,5 e 0,01 mol $L^{-1}$ de $KNO_3$ como eletrólito. Estes experimentos foram feitos com soluções recém preparadas de $Fe(NO_3)_3$ e no escuro para evitar a fotólise de complexos que poderiam se formar entre Fe e DCF.

Soluções contendo 1,0 mmol $L^{-1}$ de TBH e ferro onde a concentração de ácido cítrico variou em relação à concentração de Fe (0,1 a 1) também foram estudadas por voltametria. Neste estudo a concentração do $KNO_3$ foi 1,0 mmol $L^{-1}$.

### 3. 6. 7. Determinações espectrofotométricas

#### 3. 6. 7. 1. Determinação do corante verde de malaquita

O corante verde de malaquita apresenta máximo de absorbância, em 616 nm. . Desta forma, preparou-se uma curva analítica na faixa de concentração de 0 a 0,1 mmol $L^{-1}$ (espectrofotômetro UVmini-1240 –Shimadzu) e a concentração do corante foi determinada por correlação com esta curva.

#### 3. 6. 7. 2. Determinação espectrofotométrica de formaldeído

Formaldeído (formol) reage com ácido cromotrópico em presença de ácido sulfúrico concentrado formando um monocátion colorido, cujo máximo de absorbância é em 580 nm (LODGE, 1989).

O limite de detecção do método é de 0,1 μg $mL^{-1}$ e há poucos interferentes.

Para este estudo foi utilizada solução de Formol (36,7%) estabilizada com metanol (11,3%) e a partir desta solução foram preparados padrões para a curva analítica (entre 0 e 1,1 mmol $L^{-1}$).

Para análise foram retiradas alíquotas de 300 μL da solução e diluídas em 4,0 mL de água. Misturou-se, então, 0,1 mL de ácido cromotrópico 1%. Foram cuidadosamente adicionados lentamente 6,0 mL de ácido sulfúrico concentrado, esperou-se que a solução retornasse à temperatura ambiente e foi feita a medida de absorbância.

#### 3. 6. 7. 3. Determinação de Ferro (II)

A reação entre íons ferrosos e 1,10-fenantrolina origina um complexo de cor vermelha, muito estável, o qual constitui a base de um método espectrofotométrico,

sensível para a determinação de ferro (SANDELL, 1995). A cor é independente do valor de pH, no intervalo de 2,0 a 9,0. Este complexo, também conhecido como ferroina, absorve na região compreendida entre 490 – 540 nm. No centro do complexo está o íon ferro sendo unido a 3 moléculas de o-fen pelos nitrogênios.

Este método foi utilizado na determinação de $Fe^{2+}$ foto-gerado na presença de FeOx, $Fe(NO_3)_3$, diuron, TBH, 4CF e formaldeído.

A reação entre o-fen e $Fe^{2+}$ também foi utilizada para avaliar a degradação de fenantrolina ao final dos experimentos com resíduos de laboratórios de análise.

### 3. 6. 7. 4. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro importante para estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos.

A determinação da DQO foi feita utilizando –se o método colorimétrico (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 1998). Nesta análise foram utilizados tubos comercialmente disponíveis que já contêm os reagentes (sulfato de mercúrio e dicromato de potássio) necessários para a medida. Nestes tubos adicionava-se 2 mL da amostra e colocava-os no bloco para digestão. Foi feita curva analítica usando hidrogeno-ftalato de potássio e a concentração de oxigênio foi medida em função da absorção entre 420 e 600 nm por interpolação com a curva analítica.

Determinações de DQO foram feitas para as amostras antes e após irradiação de experimentos contendo TBH na presença ou ausência de ligantes.

### 3. 6. 8. Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação da concentração de íons ferro total nos efluentes da indústria de laticíno. Soluções do efluente em ácido sulfúrico concentrado foram preparadas e injetadas em espectrômetro Analyst 300, da Perkin Elmer tendo como atomizador a chama. A concentração de Fe foi determinada por interpolação em uma curva analítica.

### *3. 7. Testes de Ecotoxicidade*

#### 3. 7. 1. Cultivo de *Ceriodaphnia* spp (Crustacea, Cladocera)

*Ceriodaphnia dubia* Richard é oriunda de regiões temperadas e *Ceriodaphnia silvestrii* Daday, espécie nativa (Figura 9).

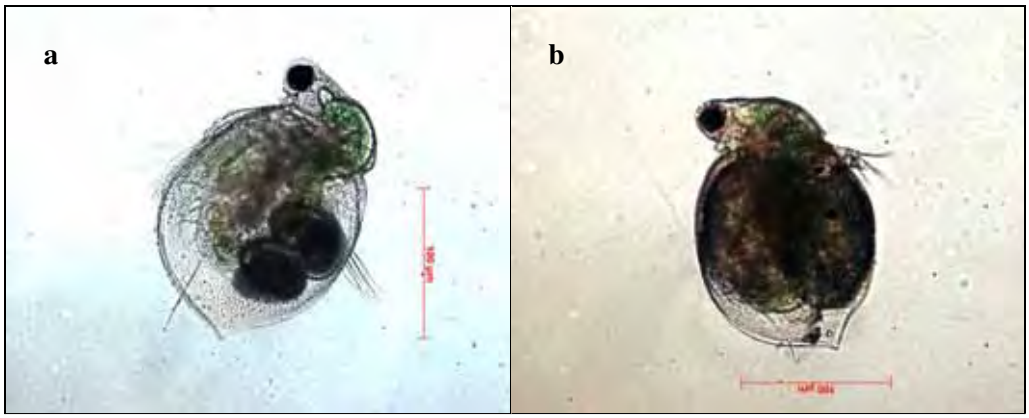



**Figura 9.** Fêmeas de *Ceriodaphnia dubia* Richard **(a)** e *Ceriodaphnia silvestrii* Daday **(b)**. (Fotos: D.T.Okumura).

Tais dafinídeos têm sido cultivados e mantidos há muitos anos no Laboratório de Cultivo e Ecotoxicologia do Departamento de Ecologia e Biologia Evolutiva da Universidade Federal de São Carlos (DEBE/UFSCar), onde foram feitos os testes.

Os organismos foram cultivados, seguindo normas padronizadas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005), em água reconstituída (com dureza total de 40 a 48 mg $CaCO_3$/L, pH 7,0 – 7,6) em béquer de 2 L e mantidos em incubadora a 25°C e fotoperíodo de 16/8h claro/escuro. A renovação do meio de cultivo das culturas-estoque foi realizada três vezes por semana, com auxílio de pipetas de diâmetro adequado e ponta arredondada para não danificar os organismos, mantendo-se cerca de 120 indivíduos por béquer, a fim de controlar a densidade e evitar interferências causadas por superpopulação.

Os organismos foram alimentados com 1 mL/L de uma mistura de leveduras (fermento biológico seco Fleishmann® dissolvido em água destilada) e ração de peixe fermentada (Tetramin®) na proporção de 1:1, bem como com suspensão da alga clorofícea *Pseudokirchneriella subcapitata* (anteriormente conhecida como *Selenastrum capricornutum*), em fase exponencial de crescimento, cultivada em meio CHU-12, sob iluminação e aeração constantes (Figura 10).

Para eliminar nutrientes do meio não aproveitados pelas *ceriodaphnias* ou metabólitos da mesma, o sobrenadante foi descartado após decantação em geladeira e o precipitado, ressuspendido com água de cultivo dos dafinídeos. A densidade de células da suspensão algácea foi, então, determinada por meio de contagem em Câmara de Neubauer, sob microscópio óptico. A partir desse dado, calculou-se o volume a ser adicionado às culturas-estoque, para que a concentração fornecida fosse de $1 \times 10^5$ céls/mL.

A

B

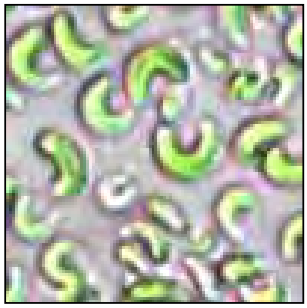


**Figura 10.** Cultivo da alga cloroífcea *Pseudokirchneriella subcapitata* **(A)** e, em detalhe **(B)**, vista sob microscópio óptico. (Fotos: R.A.TAKENAKA; R.M.B.SOTERO-SANTOS).

### 3. 7. 2 .Preparo das amostras para determinações de toxicidade aguda, $DBO_5$ e DQO

Antes das soluções serem submetidas aos testes de ecotoxicidade, DBO e DQO, o pH destas foi elevado até 10 e depois reajustado em torno de 7,0. Com este procedimento na maioria das soluções ocorreu a precipitação de ferro. Essas soluções foram então filtradas em membranas 0,45 μm em sistema à vácuo antes de coletar amostra para o teste. Também foi medido o $O_2$ dissolvido da amostra, para garantir valor maior que 6 mg $L^{-1}$. Só então as amostras foram submetidas às determinações.

Em algumas amostras, para extinção do $H_2O_2$ foi adicionada solução de catalase.

### 3. 7. 3. Determinação da toxicidade

A realização dos testes de toxicidade aguda (medida após 48 h) seguiu normas técnicas padronizadas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS, 2004).

As amostras provenientes da degradação por foto-Fenton foram mantidas sob refrigeração até o início dos testes.

Nos testes, cinco neonatas (< 24 h) foram colocadas em copos plásticos atóxicos, contendo 10 mL da amostra, sem diluição (100%), em 3 ou 4 replicatas, os resultados são apresentados considerando o número total de organismos que foram expostos. Tal procedimento foi empregado para todas as amostras. Para o controle, foram utilizados os mesmos números de réplicatas e de neonatas das amostras, porém os organismos foram expostos somente ao meio de cultivo.

Durante o período de exposição (48 h), os organismos foram mantidos em incubadora a 25°C, sem iluminação e sem alimentação. Foram medidos pH, condutividade e dureza no início e ao final dos testes. Após 24 h e 48 h, registrou-se o número de indivíduos imóveis ou mortos para cada amostra. Quando a porcentagem de organismos imóveis excedeu 10% no controle, o resultado foi considerado inválido e descartado.

Adotou-se o seguinte critério para análise da toxicidade das amostras: <u>não tóxico</u> – imobilidade dos organismos-teste entre 0 e 10%; <u>indício de toxicidade</u> – imobilidade entre 10 e 40% e <u>tóxico</u> – imobilidade igual ou maior a 40%; (BARBOSA, 2000).

### *3. 8. Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio ($DBO_5$)*

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) foi determinada pelo método da diluição e incubação a 20°C - 5 dias (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 1998). As medidas foram feitas no laboratório Centerlab Ambiental- Araraquara-SP. As determinações foram feitas para as soluções de TBH antes e após o tratamento foto –Fenton contendo ou não ligantes de ferro.

### *3. 9. Cálculo do Número de Oxidação Médio de Carbono Orgânico (NOC)*

Em processos oxidativos, é interessante acompanhar a variação do estado de oxidação do carbono. Em efluentes a determinação do número de oxidação como é feito para uma única substância é praticamente impossível. Desta forma, os valores de COT e DQO podem ser combinados, conforme expresso na equação 54 para estimar o número de oxidação médio do carbono na solução (VOGEL, et al., 2000).

$$NOC = 4\text{-}1{,}5\ (DQO/COT) \qquad 54$$

Onde:

NOC= número de oxidação médio de carbono orgânico

DQO= demanda química de oxigênio

COT= carbono orgânico total

Os valores de NOC residem na faixa entre –4 e 4, valores fora desta faixa indicam problemas na determinação de COT ou DQO. Algumas substâncias apresentam valores de NOC fracionados como é o caso do fenol (NOC= –2/3). A Tabela 7 apresenta o valor de NOC para alguns compostos, o dióxido de carbono e seus íons derivados são apresentados entre parênteses porque são inorgânicos (VOGEL, et al., 2000).

**Tabela 7.** Número de oxidação médio de carbono (NOC) para alguns compostos orgânicos (adaptado de Vogel, et al., 2000)

| **NOC** | **COMPOSTO** |
|---|---|
| -4 | metano |
| -3 | etano |
| -2 | metanol, etanol.propanol |
| -1 | acetaldeído, benzeno |
| 0 | formaldeído, acido acético, benzoquinona, diclorometano |
| +1 | ácido maleico |
| +2 | ácido fórmico |
| +3 | ácido oxálico |
| +4 | uréia, ($CO_2$, ácido carbônico, carbonato e bicarbonato) |

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## *4.1 Foto-Fenton e Foto-Fenton modificado na degradação de diferentes compostos orgânicos: influência da disponibilidade de íons $Fe^{3+}$ no processo Fenton.*

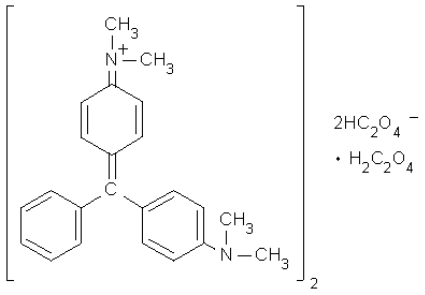
Visando iniciar um estudo sistemático da influência da forma pela qual o ferro (III) é adicionado ao processo Foto-Fenton, decidiu-se estudar a degradação de 4 classes de compostos orgânicos distintos (4-clorofenol, verde de malaquita (corante), diuron (herbicida) e formaldeído) empregando diferentes fontes de ferro (nitrato férrico (ferro "livre"), ferrioxalato e citrato férrico preparado *in situ*). Nesta etapa objetivou-se verificar se a espécie de ferro altera a degradação de um composto, assim como para uma mesma fonte de ferro ocorre variações de resultados em função da estrutura do composto alvo, devido a possíveis interações estruturais ferro-ligante e ferro-composto alvo.

Na escolha das estruturas dos compostos estudados, apresentadas na Figura 11, considerou-se as diferentes classes orgânicas a qual a molécula pertencia, presença de sítios ativos na molécula, tais como carboxilas, aminas, núcleos aromáticos, como também critérios tais como toxicidade e uso difundido no setor agro-industrial da região.

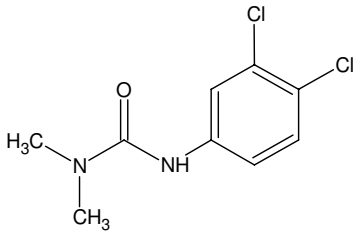
A diferença nos resultados de degradação de 4-clorofenol (4CF) utilizando ferro livre e citrato férrico (preparado *in situ*) (Figura 12A) é bem nítida, pois total degradação é obtida em 0,18 J $cm^{-2}$ (aproximadamente 1 min) na presença de $Fe(NO_3)_3$, enquanto que com FeOx foram necessários 2,037 J $cm^{-2}$ (11 min).

Comportamento inverso foi observado para o diuron (Figura 12C), no qual FeOx resultou em maior velocidade de degradação do composto em relação à utilização de $Fe(NO_3)_3$. A total remoção de diuron utilizando FeOx foi alcançada em 0,2 J $cm^{-2}$ enquanto que utilizando $Fe(NO_3)_3$ foram necessários 1,2 J $cm^{-2}$.

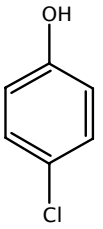
Por outro lado, apenas uma pequena melhora na remoção do corante verde de malaquita (Figura 12 B) e formaldeído (Figura 12 D) foi observada na presença de complexos de ferro.



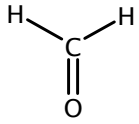
Verde de Malaquita



Diuron



4-CF



formaldeído

**Figura 11.** Fórmula estrutural dos compostos estudados**.**

Melhores resultados de remoção de COT foram obtidos para o diuron e formaldeído quando FeOx e o complexo Fecit foram utilizados (Figura 13 C e D), mesmo considerando a maior concentração de carbono orgânico devido à presença dos ligantes. Entretanto, para o verde de malaquita (Figura 13 B), não houve uma grande diferença com relação as diferentes espécies de ferro utilizadas.

De acordo com a literatura, o formaldeído é oxidado a ácido fórmico o qual posteriormente é oxidado a $CO_2$ (MURPHY et al, 1989). Então, observa-se na Figura 13 D que a mineralização é mais afetada que a conversão do formaldeído à ácido fórmico, sugerindo que o FeOx tem um efeito muito maior na oxidação de ácido fórmico à $CO_2$. A medida da remoção de formaldeído na presença de ácido cítrico não foi possível pois o ácido cítrico agiu como interferente na quantificação, resultando em uma solução de cor preta.

Verifica-se pelos resultados apresentados de remoção de composto e de COT que os compostos que tiveram sua degradação mais influenciada pela complexação do Fe foram o 4CF e o diuron.

Uma das diferenças estruturais entre o 4CF e o diuron está no número de possíveis sítios de complexação. O par de elétrons livres do nitrogênio e do grupo carbonila são possíveis sítios de complexação no diuron, os quais podem complexar o ferro mais fortemente que 4CF, diminuindo a disponibilidade dos íons ferro para a

reação com peróxido de hidrogênio, prejudicando a eficácia da reação de Fenton. O mesmo pode estar acontecendo com o formaldeído pela complexação com a carbonila.

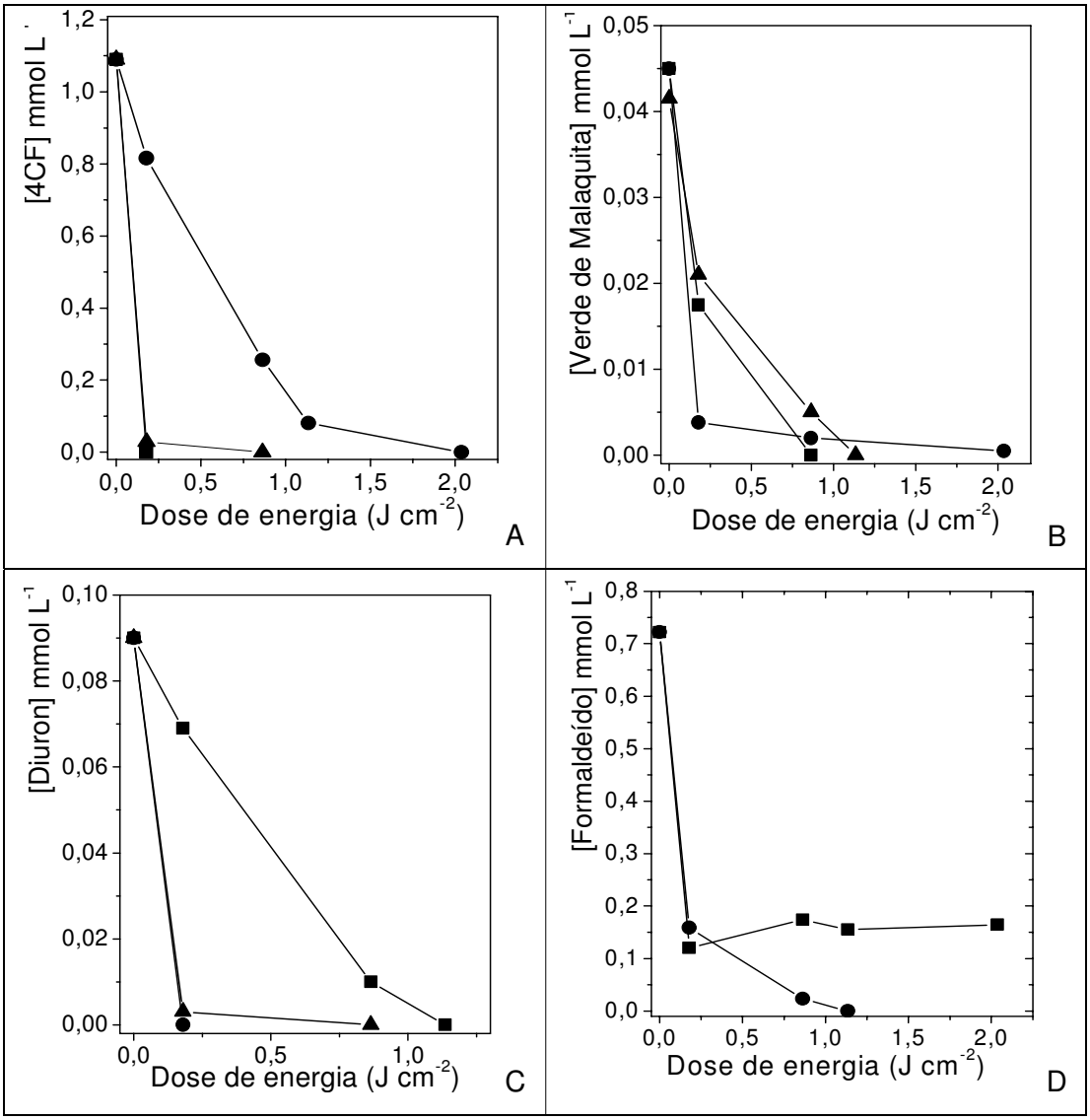



**Figura 12**. Remoção de diferentes compostos na presença de nitrato férrico, ferrioxalato e nitrato férrico com ácido cítrico durante irradiação solar. [4-clorofenol]= 1,0 mmol $L^{-1}$ **(A)**; [Verde de Malaquita]= 0,05 mmol $L^{-1}$ **(B)**; [Diuron]=0,1 mmol $L^{-1}$ **(C)**; [Formaldeído]= 1,0 mmol $L^{-1}$ **(D)**, —■— [$Fe^{3+}$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —●— [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —▲— [$Fe^{3+}$] = [ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$.

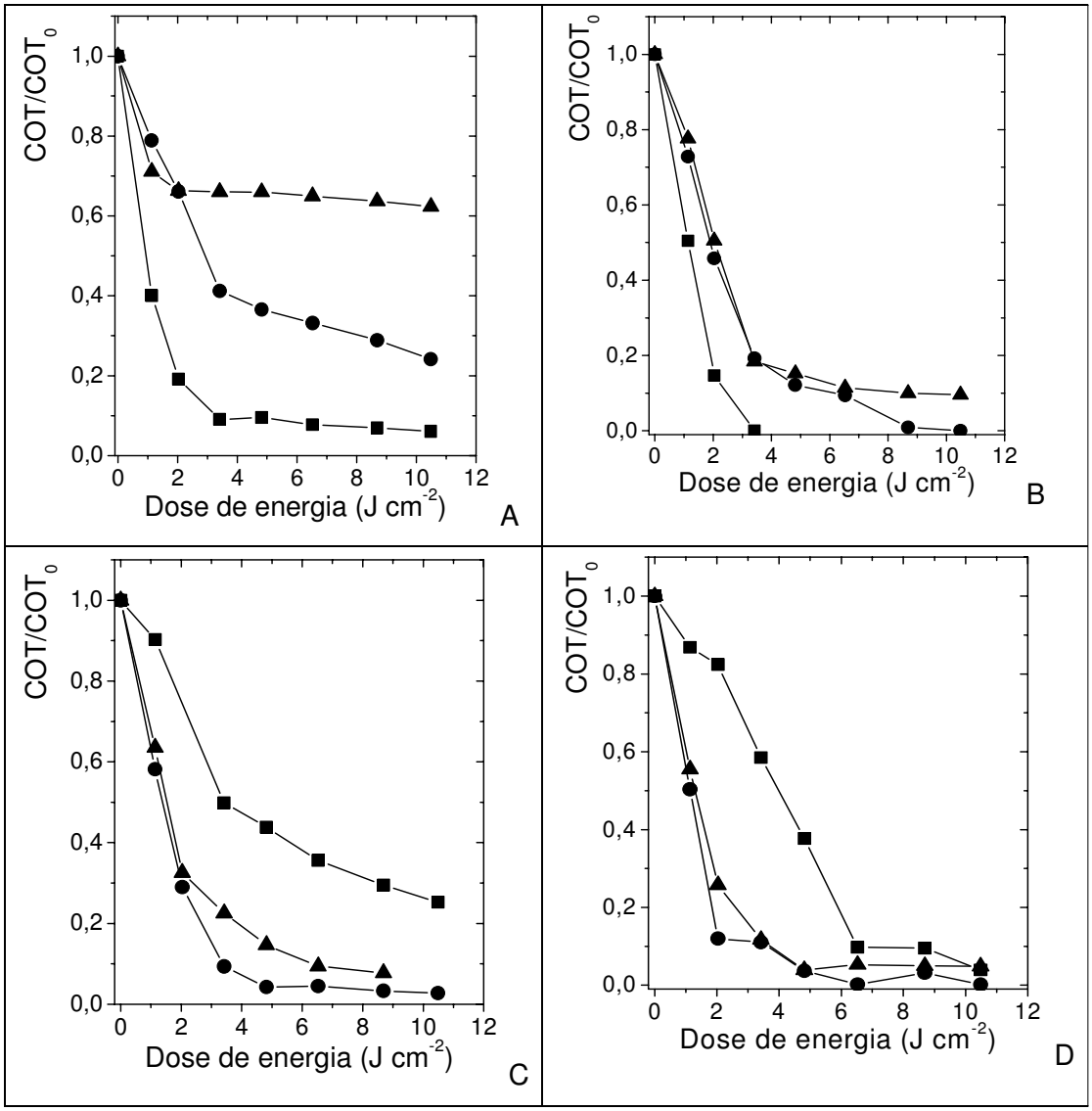



**Figura 13.** Remoção de COT para os diferentes compostos na presença de nitrato férrico, ferrioxalato e nitrato férrico na presença de ácido cítrico durante irradiação solar. [4-clorofenol] = 1,0 mmol $L^{-1}$ **(A)**; [Verde de Malaquita]= 0,05 mmol $L^{-1}$ **(B)**; [Diuron]=0,1 mmol $L^{-1}$ **(C)**; [Formaldeído]= 1,0 mmol $L^{-1}$ **(D)**, —■— [$Fe^{3+}$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —●— [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —▲— [$Fe^{3+}$] = [ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$.

A alta mineralização de 4CF na presença de nitrato férrico, pode estar relacionada ao fato de soluções de 4CF serem fotolisadas na presença de soluções de $Fe^{3+}$ em comprimentos de onda abaixo de 400 nm assim como acontece com o fenol (SUN, PIGNATELLO,1993a). Esta fotólise pode estar relacionada à formação de um radical fenoxil previamente descrito (DUFEK, et al., 1982) durante a irradiação de Fe(III)-4CF gerando $Fe^{2+}$ (Equação 55), o qual reage com $H_2O_2$ conforme a reação de Fenton (Equação 15).

Outra possível explicação é a formação de intermediários que podem agir como transferidores de elétrons como as quinonas, que são capazes de reduzir $Fe^{3+}$ regenerando $Fe^{2+}$ e consequentemente aumentando a degradação de 4CF (CHEN, PIGNATELLO, 1997; GALLARD; DE LAAT, 2001).

$$FeOPhCl^{2+} \xrightarrow{h\nu} [FeOPhCl^{2+}]^{*} \rightarrow [Fe^{3+}OPhCl^{-}] \rightarrow [Fe^{2+}OPhCl] \rightarrow Fe^{2+} + {}^{\cdot}OphCl \quad (55)$$

O motivo de na presença de Fecit o 4CF ser facilmente degradado é que uma parcela dos íons ferro presentes na solução, os quais não estão complexados ao citrato, podem estar interagindo com 4CF gerando a espécie 4CF - Fe que pode ser facilmente fotolizada.

Avaliando os resultados obtidos para os experimentos controle, apresentados naTabela 8 (A-D), verifica-se que os íons ferro contribuem significativamente para a degradação de 4CF em comparação à $H_2O_2$, pois na presença de luz solar os melhores resultados foram obtidos quando os íons ferro estavam presentes em solução.

Na presença de luz solar, os resultados podem ser explicados por ocorrer a foto-redução de $Fe^{3+}$ (que em soluções ácidas têm como espécie mais ativa o $Fe(OH)^{2+}$) (Equação 14- FAUST; HOIGNÉ, 1990) abaixo de 400 nm, compreendendo uma região mais ampla que a fotólise do $H_2O_2$, que ocorre abaixo de 300 nm. A contribuição no espectro solar de comprimentos de onda abaixo de 300 nm é muito pequena (Figura 3), o que explica a maior remoção de 4CF na presença de $Fe(NO_3)_3$ e FeOx quando comparada aos resultados obtidos somente na presença de $H_2O_2$. Não foi verificada a fotólise do 4CF durante o tempo de irradiação.

A baixa remoção de 4CF (11%) na presença de íons ferro e irradiação (Tabela 8 A e B) pode ser explicada fazendo-se uma comparação com a remoção de 3-clorofenol em 365 nm (MAZELIER; BOLTE, 2001). Em solução contendo 0,250 mol $L^{-1}$ de $Fe(OH)^{2+}$ e 0,1 mol $L^{-1}$ de 3CF o rendimento quântico de remoção de 3CF foi 0,07, um valor considerado baixo (MAZELIER; BOLTE, 2001). Também vale ressaltar que as soluções de 4CF foram irradiadas por no máximo 14 minutos.

Ainda avaliando a Tabela 8 (E-G) verificamos que a irradiação solar é um fator muito importante pois na ausência da mesma, nos experimentos onde os reagentes de Fenton não estão combinados, não houve degradação. No entanto, quando $Fe(NO_3)_3$ e $H_2O_2$ (Tabela 8(I)) estão juntos em solução a total remoção de 4CF na ausência de irradiação ocorre rapidamente (5 minutos). Este comportamento pode ser explicado fazendo-se um paralelo ao trabalho de Chen e Pignatello (1997) no qual estudou-se a degradação de fenol.

**Tabela 8.** Resultados de remoção de 4CF e COT para os experimentos-controle

| | Experimento | Tempo (min) | Remoção de 4CF (%) | Remoção de COT (%) |
|---|---|---|---|---|
| **(A)** | 4CF+FeOx solar | 12,83 | 11 | 15,5 |
| **(B)** | 4CF+$Fe(NO_3)_3$ solar | 12,83 | 11 | 0 |
| **(C)** | 4CF+$H_2O_2$ solar | 13,77 | 2,6 | 10,4 |
| **(D)** | 4CF solar | 13,77 | 0 | 0 |
| **(E)** | 4CF+$H_2O_2$ * | 60 | 0 | 0 |
| **(F)** | 4CF+FeOx * | 60 | 2 | 0 |
| **(G)** | 4CF+$Fe(NO_3)_3$ * | 60 | 0 | 0 |
| **(H)** | 4CF+FeOx+$H_2O_2$ * | 60 | 0 | 9,6 |
| **(I)** | 4CF+$Fe(NO_3)_3$+ $H_2O_2$ * | 5 | 100 | 30 |

Experimentos com irradiação dose de energia = 2,04 $Jcm^{-2}$.

* ausência de irradiação

pH= 2,5

A fotólise de fenol gera hidroquinona que pode agir como catalisador da redução de $Fe^{3+}$ a $Fe^{2+}$. O valor da constante de velocidade de oxidação do fenol na presença de $Fe^{3+}$/ $H_2O_2$ na ausência de irradiação é 1,5 x $10^{-3}$ $s^{-1}$ (bem maior que a apresentada na presença apenas de $Fe^{3+}$ ou $H_2O_2$). Assim a reação de Fenton consome o $Fe^{2+}$ e este é rapidamente reposto pela reação com as hidroquinonas, o que torna o processo mais eficiente. Este ciclo ocorre na ausência de irradiação (CHEN; PIGNATELLO, 1997). Esta ação catalítica aumenta a geração de $^{\bullet}OH$ e consequentemente a oxidação de 4CF.

Na presença de FeOx este ciclo não ocorre pois ferrioxalato gera $Fe^{2+}$ apenas sob irradiação. Este resultado está de acordo com a literatura já que a remoção de ácido dicloroacético na presença de FeOx e na ausência de irradiação também não foi observada (NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000). Desta forma, verifica-se que a espécie de ferro é fator determinante para obtenção de melhores resultados na

degradação do 4CF, já que a formação de hidroquinonas, que depende da geração de $Fe^{2+}$, influi fortemente na degradação da solução de 4CF. Assim o fato de na presença de $Fe(NO_3)_3$ a degradação de 4CF apresentar melhores resultados pode ser explicado pela formação de uma rota de degradação alternativa ao mecanismo proposto para a reação de Fenton. Na degradação de outros compostos alvo, tais como diuron, a reação de oxidação depende unicamente da reação dos íons ferro com o peróxido de hidrogênio.

Esta hipótese é reforçada quando observa-se nos experimentos –controle que na presença de FeOx e irradiação os resultados de remoção de diuron e COT são sempre maiores quando comparados aos outros sistemas (Tabela 9 (A – D)), evidenciando que o aumentando da eficiência do processo está relacionado à maior geração de $Fe^{2+}$ e consequentemente radicais hidroxila devido à fotólise do FeOx. Este comportamente também evidencia a diferença no mecanismo de degradação entre 4CF e Diuron.

Na presença apenas de FeOx sob irradiação (Tabela 9 (A)) foram removidos 51% de diuron o que pode ser um indicativo que outros radicais provenientes da fotólise do FeOx (Equações 28-30), além do hidroxila, podem degradar Diuron.

**Tabela 9.** Remoção de diuron e COT para os experimentos de controle**.**

| Experimento | Tempo (min) | Remoção de Diuron (%) | Remoção de COT (%) |
|---|---|---|---|
| (A) D+FeOx solar | 19,87 | 51 | 27 |
| (B) D+$Fe^{3+}$ solar | 19,87 | 20 | 0 |
| (C) D+ $H_2O_2$ solar | 17,67 | 8,0 | 0 |
| (D) D solar | 17,67 | 0 | 0 |
| (E) D+ $H_2O_2$* | 60 | 0 | 0 |
| (F) D+FeOx * | 60 | 5,0 | 0 |
| (G) D+$Fe^{3+}$ * | 60 | 2,8 | 0 |
| (H) D+FeOx+$H_2O_2$* | 60 | 1,6 | 0 |
| (I) D+$Fe^{3+}$+$H_2O_2$ * | 30 | 100 | 30 |

D= diuron

Experimentos com irradiação dose de energia = 2,04 $Jcm^{-2}$.

* ausência de irradiação.

pH= 2,5

Na presença somente de $Fe(NO_3)_3$ (Tabela 9 (B)), observamos que menores valores de degradação são obtidos quando comparados a FeOx (Tabela 9 (A)) o que

reforça a idéia da complexação de ferro por diuron, dificultando a participação destes íons na reação foto-Fenton (Equações 14 e 15).

A remoção de diuron e COT no sistema contendo nitrato férrico e $H_2O_2$ pode ocorrer na ausência de irradiação (Tabela 9 (I)), pois parte dos íons ferro (III) que não estão complexados com diuron reagem com $H_2O_2$ lentamente (Equações 16 e 17) gerando principalmente radicais hidroperoxila que são menos reativos que os radicais hidroxila (NEYENS; BAEYENS, 2003), mas que degradam diuron.

### *4. 2. Influência da estrutura do composto alvo no processo Foto-Fenton*

As discussões anteriores alertaram para o fato das interações ligante-ferro em função do ambiente químico preconizado por compostos alvo com sítios reativos tais como 4CF e diuron, desta forma, decidiu-se ampliar as investigações sobre os possíveis mecanismos concorrentes na formação de radicais oxidantes. Para tal, decidiu-se explorar os compostos alvo 2,4-Diclorofenol (DCF) e Tebuthiuron (TBH), buscando conhecer a contribuição da estrutura com vários sítios ativos e ligantes frente as reações de Fenton e Foto-Fenton.

### *4. 2.1. Fotodegradação de DCF na presença de diferentes ligantes*

#### 4. 2. 1. 1. Estudo da influência da concentração de FeL na degradação de DCF

A concentração de íons ferro é um fator importante para a reação de Fenton (Neyens; Bayens, 2003). Assim estudou-se o efeito de sua concentração, bem como a concentração de Fe-Ligante na degradação de DCF.

Neste estudo utilizou-se a concentração 0,25, 0,5 e 1,0 mmol $L^{-1}$ de Fe. Como ligantes utilizou-se o EDTA e os ácidos oxálico, cítrico e succínico na proporção molar 1:1 FeL. Também utilizou-se o complexo FeOx.

Os resultados dos experimentos de degradação da solução 1,0 mmol $L^{-1}$ de DCF na presença de nitrato férrico e diferentes ligantes na concentração 0,25 e 0,5 mmol $L^{-1}$ são apresentados nas Figuras 14 e 15, respectivamente. Um dos

mecanismos propostos para a degradação de DCF é o ataque eletrofílico do radical hidroxila ao anel aromático seguido da eliminação de íons $Cl^-$ (PANDIYAN, et al., 2002; SUN; PIGNATELLO, 1993). Desta forma a medida de íons cloreto pode ser considerada uma medida indireta da degradação de DCF.

Observando-se as Figuras 14 e 15 verifica-se que os melhores resultados de degradação foram obtidos na presença de 0,5 mmol $L^{-1}$ de $Fe(NO_3)_3$ quando comparados aos resultados obtidos com 0,25 mmol $L^{-1}$. A menor descloração apresentada no sistema contendo 0,25 mmol $L^{-1}$ pode ser atribuída ao fato que a menor concentração de ferro diminui a velocidade da reação, que é o principal efeito do ferro na reação (NEYENS; BAEYENS, 2003). Observa-se ainda que na concentração 0,25 mmol $L^{-1}$ os sistemas contendo os ácidos carboxílicos complexados apresentaram uma eficiência de descloração em média 35% superior ao $Fe(NO_3)_3$.

Observando a Figura 15 nota-se que os resultados de degradação de DCF obtidos na presença de $Fe(NO_3)_3$ estão maiores ou se igualam aos sistemas complexados de mesma concentração. Estes resultados também são maiores quando comparados aos resultados obtidos com a concentração FeL 0,25 mmol $L^{-1}$ de $Fe(NO_3)_3$ (Figura 14). Os resultados obtidos com 1,0 mmol $L^{-1}$ de Fe foram semelhantes ao obtidos utilizando 0,5 mmol $L^{-1}$ e portanto não foram apresentados.

Apesar da alta geração de íons cloreto, podemos verificar que houve uma baixa remoção de COT (Figuras 14 e 15). Esta baixa remoção de COT pode ser explicada baseando-se no estudo de Ormad et al (2001), no qual houve a formação de intermediários mais persistentes que o DCF e a mineralização destes intermediários só foi acelerada após 43 minutos de reação utilizando lâmpada de mercúrio com intensidade de 36 $mW/cm^{-2}$.

A maior eficiência do nitrato férrico na ausência de ligantes na concentração 0,5 mmol $L^{-1}$ pode estar associada à formação de complexos foto-sensíveis entre DCF e Fe(III) e geração de transferidores de elétrons tal como discutido para 4CF.

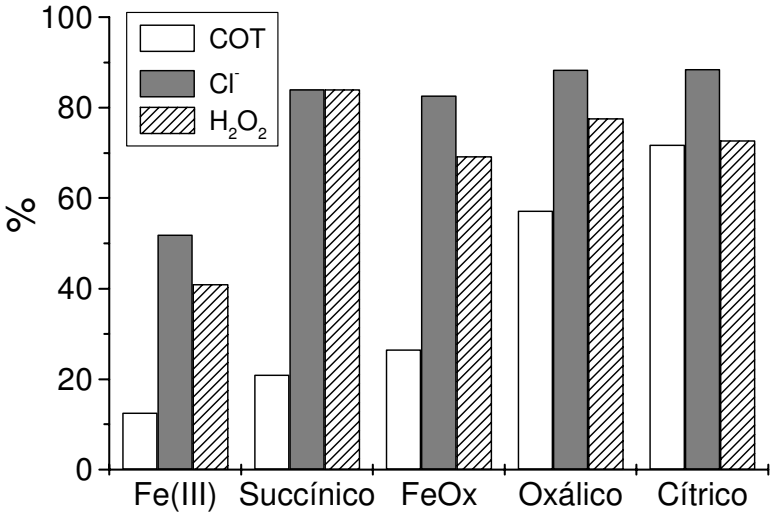



**Figura 14.** Porcentagem de remoção de COT, íons cloretos gerados e consumo de peróxido de hidrogênio, durante a degradação de DCF para o sistema nitrato férrico e diferentes ligantes. [FeL]= 0,25 x $10^{-3}$; mol $L^{-1}$; $pH_{inicial}$= 2,5. Dose de energia solar 2,6 J $cm^{-2}$ (4,6 mW/$cm^2$). (Fe(III)= $Fe(NO_3)_3$= ausência de ligante); [$H_2O_2$] = 6,0 mmol $L^{-1}$.

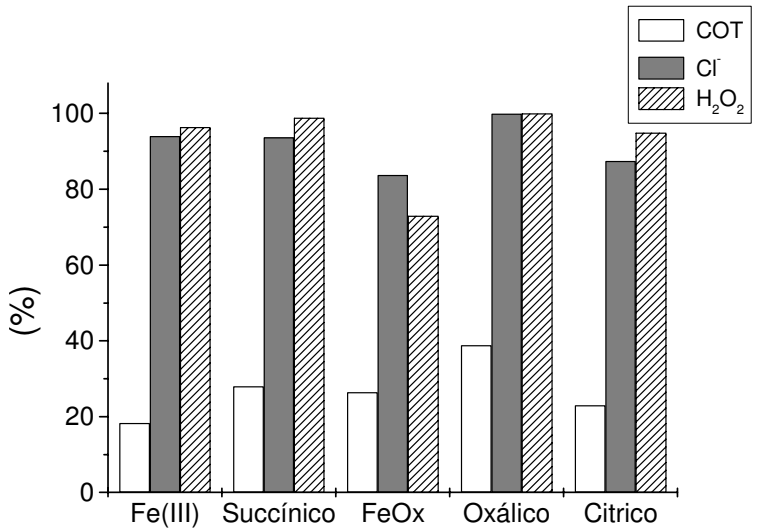



**Figura 15.** Porcentagem de remoção de COT, íons cloretos gerados e consumo de peróxido de hidrogênio, para o sistema nitrato férrico e diferentes ligantes 0,5 mmol $L^{-1}$; (Fe:L1:1) com pH inicial igual a 2,5 . [$H_2O_2$] = 6,0 mmol $L^{-1}$. Dose de energia solar 2,5 J $cm^{-2}$; (Fe(III)= $Fe(NO_3)_3$= ausência de ligante).

Esta rota alternativa à reação de Fenton pode ser a preferida para a degradação de DCF, pois a adição de um forte agente quelante para $Fe^{2+}$ como o EDTA diminui consideravelmente a remoção de DCF, como pode ser verificado na Figura 16. Comportamento contrário foi observado na presença de ácido cítrico

(Figura 17), o qual possui constante de complexação com Fe(II) menor que EDTA: a constante de complexação de Fe(II)-citrato varia entre 3,33 e 10,60 (KÖNIGSBERGER, et al., 2000), enquanto que para $Fe^{2+}$ - EDTA o log da constante de formação é 14,2 (SKOOG, 1992).

Comportamento semelhante foi obsevado por Kwon et al. (1999) no qual a adição de EDTA praticamente pára a decomposição de p-clorofenol durante a reação de Fenton.

Considerando os resultados apresentados na Figura 17 observa-se que os valores de geração de íons cloretos são semelhantes mesmo variando-se a proporção FeL. Desta forma, pode-se considerar que a melhor proporção entre Fe:L é 1:1 conforme já descrito por Sun e Pignatello (1992). Abrahamson et al. (1994) e Timberlake (1964) também afirmaram que em meio aquoso a razão estequiométrica entre ferro e citrato é 1:1, com a formação de um complexo mononuclear. Field et al. (1974) afirmaram que as espécies presentes são FeCit. Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho para proporção estequiométrica do complexo entre Ferro e ácido cítrico concordam com a literatura.

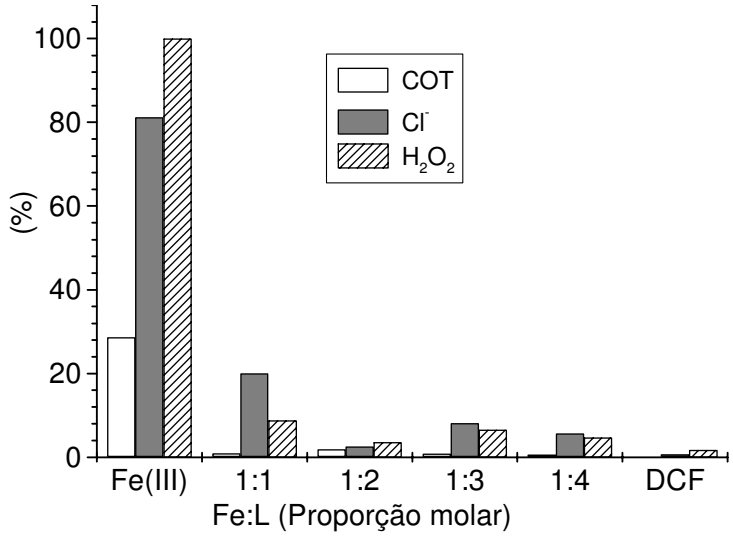



**Figura 16.** Porcentagem de remoção de COT, íons cloreto gerado e consumo de peróxido de hidrogênio, para o sistema contendo EDTA. Concentração inicial de Fe:L 0,5 mmol $L^{-1}$. $[H_2O_2]$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, pH incial = 2,5. Intensidade solar 3,02 mW/$cm^2$;.DCF= fotólise.

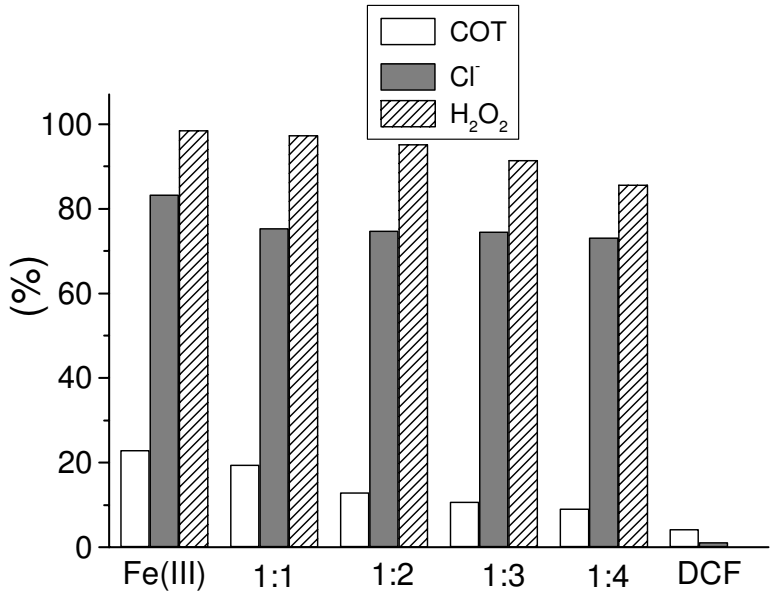



**Figura 17**. Porcentagem de remoção de COT, íons cloreto gerado e consumo de peróxido de hidrogênio, para o sistema contendo ácido cítrico. Concentração inicial de Fe:L 0,5 mmol $L^{-1}$. $[H_2O_2]$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, pH incial = 2,5. Intensidade solar 3,6 mW/$cm^2$; DCF= fotólise

A degradação do DCF também foi monitorada por CLAE e após irradiação a concentração de DCF estava abaixo do limite de detecção, o que confirma a conversão do DCF e indica que a remoção de COT nos sistemas contendo ligantes se deve à fotólise dos complexos de ferro e à degradação de DCF e dos intermediários de reação.

### 4. 2. 1. 2. Avaliação da formação de complexos entre íons ferro e DCF

Devido ao mesmo comportamento na degradação de 2,4-diclorofenol na presença e na ausência de ligante (ácido cítrico), para as soluções contendo 0,5 mmol $L^{-1}$ de Fe em pH 2,5, suspeitava-se que nas condições utilizadas o complexo Fe-ácido cítrico (Fecit) poderia não se formar. Desta forma avaliou-se a influência de DCF e acido cítrico sobre o potencial de redução de Fe(III) por voltametria cíclica.

A redução de Fe(III) apresenta um pico mal definido em potencial de –1,15V, como mostrado na curva a da Figura 18, que corresponde ao par redox Fe(II)/Fe(III). Na presença de ácido cítrico observa-se uma melhor definição na forma do pico e um concomitante deslocamento do pico para potenciais menos negativos de -0,99 V (Figura 18 curva b). Este comportamento é a evidência da formação do complexo entre Fe (III):ácido cítrico em valores de pH 2,5.

O mecanismo electroquímico de oxidação-redução de complexos de citrato de Ferro foi estudado por (BATTISTINI; LÓPEZ-PALACIOS,1994). A definição de duas ondas no voltamograma na região catódica (uma referente a Fe(II) e outra a Fe(III) foi observada. A onda referente a Fe(III)citrato está na região entre -0,3 e -0,4. Segundo os próprios autores, a reprodução desse voltamograma foi dificultada porque o aparecimento desta banda é independente do pH, mas varia com a razão da concentração entre Fe e citrato; a forma como a solução é preparada e o tempo entre o preparo da solução e a obtenção do voltamograma (BATTISTINI; LÓPEZ-PALACIOS,1994).

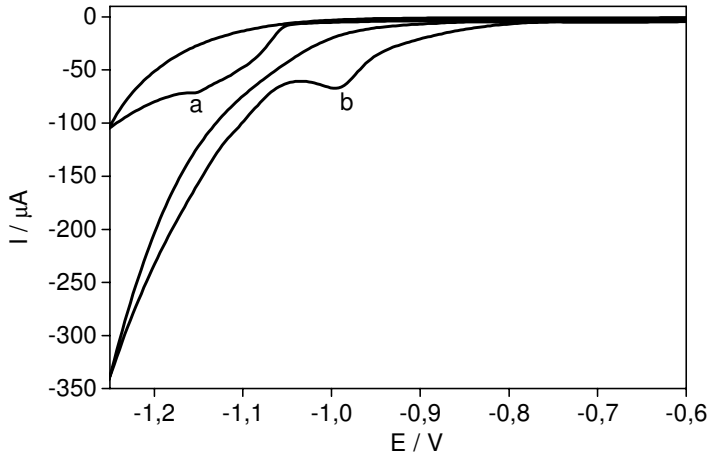



**Figura 18.** Voltamogramas cíclicos da redução de $Fe(NO_3)_3$ em $KNO_3$ pH 2.5 na ausência **(a)** e presença de ácido cítrico na proporção 1:1 **(b)**. [$Fe(NO_3)_3$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$. [$KNO_3$]=0,01 mol $L^{-1}$ Velocidade de varredura = 50 mV $s^{-1}$.

A formação do complexo Fe-ácido cítrico também foi evidenciada por espectroscopia na região de UV-Vis indicada pelo deslocamento da banda com máximo de absorção em 300 nm (referente ao ferro) para 350 nm se estendendo até 450 nm. Também evidencia-se maior absorção de luz visível nas soluções contendo ligantes em relação à solução contendo $Fe^{3+}$ (Figura 19).

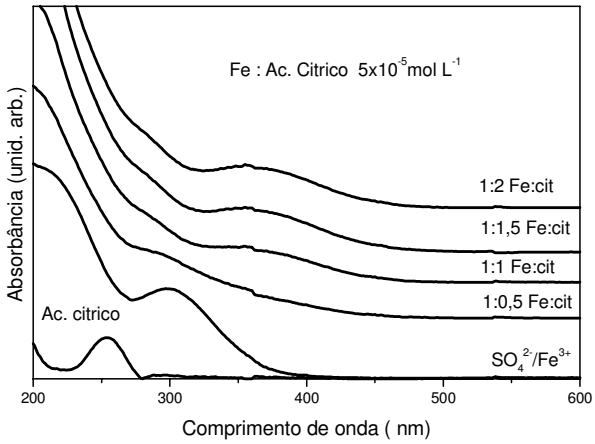



**Figura 19.** Espectros de UV-Visível para as soluções dos contendo $Fe^{3+}$ e ácido cítrico nas diferentes proporções molares (complexos preparados *in situ*). $[Fe_2(SO_4)_3 = 5x10^{-5}$ mol $L^{-1}$; $[\text{ácido cítrico}]_0 = 2,5 \times 10^{-5}$ mol $L^{-1}$, pH = 2,5.

Considerando que Fe(III) poderia estar sendo complexado por DCF, o qual dificultaria a conseqüente liberação do metal para a reação de interesse, investigou-se a seguir a influência de Fe(III) sobre a oxidação de DCF por voltametria cíclica. A oxidação voltamétrica de DCF apresenta apenas um pico bem definido em potencial de +0,9 V. Na varredura reversa de potencial observa-se apenas um pico de pequena intensidade em potencial de +0,08 V, indicando característica de processo não reversível como mostrado na Figura 20 (Curva a).

A adição de Fe (III) ao sistema promove a diminuição da intensidade do pico anódico concomitante a um deslocamento de 218 mV para potenciais mais positivos, como demonstrado na Figura 20 (Curva b). Também observa-se a atenuação do pico anódico na varredura inversa. Esses resultados sugerem que DCF pode estar agindo como agente complexante de Fe(III).

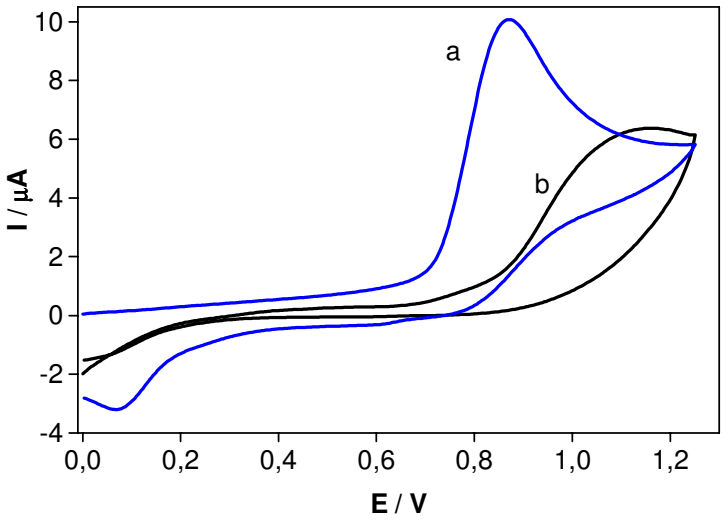



**Figura 20.** Voltamogramas cíclicos correspondente á oxidação de 1mmol $L^{-1}$ de DCF em $KNO_3$ antes **(a)** e após adição de 1mmol $L^{-1}$ de $Fe(NO_3)_3$ **(b).** $KNO_3$ = 0,01 mol $L^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV $s^{-1}$.

A adição de ácido cítrico em solução de DCF também foi investigada e os voltamogramas são mostrados na Figura 21. É possível observar que a adição de ácido cítrico também atenua o pico de oxidação do DCF devido as suas características anti-oxidantes e o desloca para valores mais positivos de potencial. No entanto, quando Fe (III) é adicionado à solução contendo ambos ácido cítrico e DCF, observa-se que o pico referente ao DCF é restaurado. Esses resultados indicam que a complexação Fe(III)/ácido cítrico é preferencial, sendo responsável pela liberação do DCF o qual é oxidado em potencial ao redor de +0,9V.

Esses resultados são confirmados pela redução voltamétrica do DCF na ausência e presença de Fe(III) (voltamogramas não mostrados). Embora DCF não apresente nenhum pico de redução observa-se o deslocamento do pico referente ao Fe(III) na presença de DCF para regiões mais negativas de potencial evidenciando a formação do complexo. Entretanto, este pico é deslocado para potenciais mais negativos na presença de ácido cítrico, demonstrando que os íons ferro têm preferência pela complexação com íons citrato mesmo na presença de DCF.

A formação e fotossensibilidade do complexo entre DCF e ferro explicam os melhores resultados de degradação obtidos com nitrato férrico na ausência dos ácidos carboxílicos.

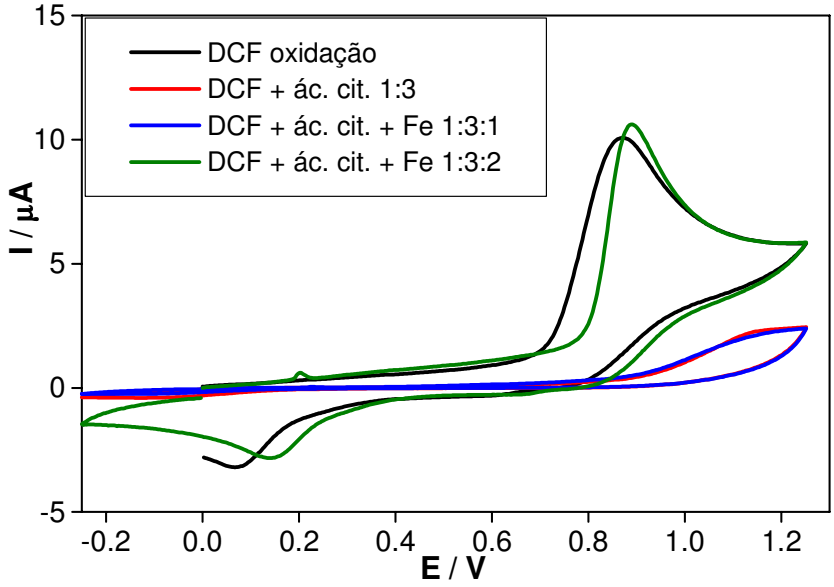



**Figura 21.** Voltamograma na região de oxidação para a solução contendo 1,0 mmol $L^{-1}$ DCF com adição de 3,0 mmol $L^{-1}$ de ácido cítrico e sucessivas adições de 1,0 mmol $L^{-1}$ de ferro; $KNO_3$ = 0,01 mol $L^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV $s^{-1}$.

Na presença de ligantes, é possível que ocorra a competição pelo radical hidroxila e pelo $Fe^{2+/3+}$ entre o DCF e o ligante, o que prejudica a reação ao invés de os efeitos se somarem para o aumento da sua eficiência, o que justifica o fato de a degradação de DCF na presença de ligantes não ser maior que na ausência dos mesmos.

### 4. 2. 1. 3. Influência do pH na degradação de DCF na presença de diferentes ligantes.

Um das limitações da reação de Fenton está no pH ótimo em que a reação pode ser utilizada que é entre 2,5 e 3,0. Desta maneira efetuou-se um estudo de degradação de DCF em função do pH inicial da solução.

Além do aumento na eficiência de degradação, outra vantagem em se utilizar ligantes na reação de Fenton consiste na possibilidade de esta reação ocorrer em valores de pH mais altos que 3.

Assim, aplicou-se o processo foto-Fenton contendo ligantes em diferentes valores de pH variando-se entre 2,5 e 6. As Figuras 22, 23 e 24 mostram os resultados obtidos na remoção de COT, geração de íons cloreto e consumo de $H_2O_2$

para estes experimentos. Nos experimentos feitos na presença de nitrato férrico e sem adição de ligante orgânico o valor de pH utilizado foi 2,5. Nestas Figuras são apresentados os resultados até o valor de pH onde não ocorreu precipitação perceptível.

Como podemos verificar nas Figuras 22, 23 e 24, para todos os ligantes, os melhores resultados foram obtidos quando o valor de pH utilizado foi 2,8.

Observou-se que os limites de valores de pH, onde inicialmente não houve precipitação, nos sistemas contendo ácido succínico, oxálico e cítrico foram 3,5, 5,0 e 6,0, respectivamente. Os resultados obtidos são bastante satisfatórios visto que em 10± 2 minutos, obteve-se em praticamente todas as soluções resultados acima de 70% de descloração.

Os sistemas complexados com ácido oxálico e cítrico apresentaram uma eficiência de descloração em média 15% superior (até valor de pH =5) quando comparados ao sistema com ferro livre ($Fe(NO_3)_3$).

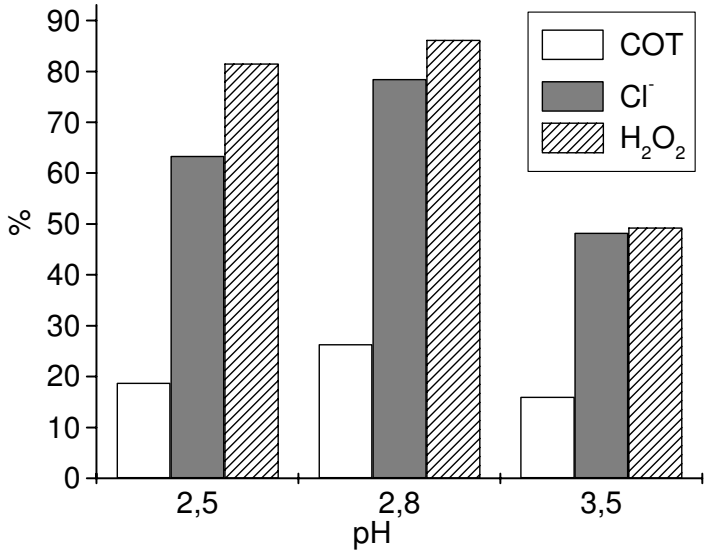



**Figura 22.** Remoção de COT, geração de íons cloreto e consumo de $H_2O_2$ na fotodegradação de 1,0 mmol $L^{-1}$ de DCF para o sistema contendo ácido succínico e nitrato férrico na proporção molar 1:1 (0,25 mmol $L^{-1}$). $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$. Dose de energia solar: 2,5 J $cm^{-2}$; (Fe(III)= $Fe(NO_3)_3$= ausência de ligante).

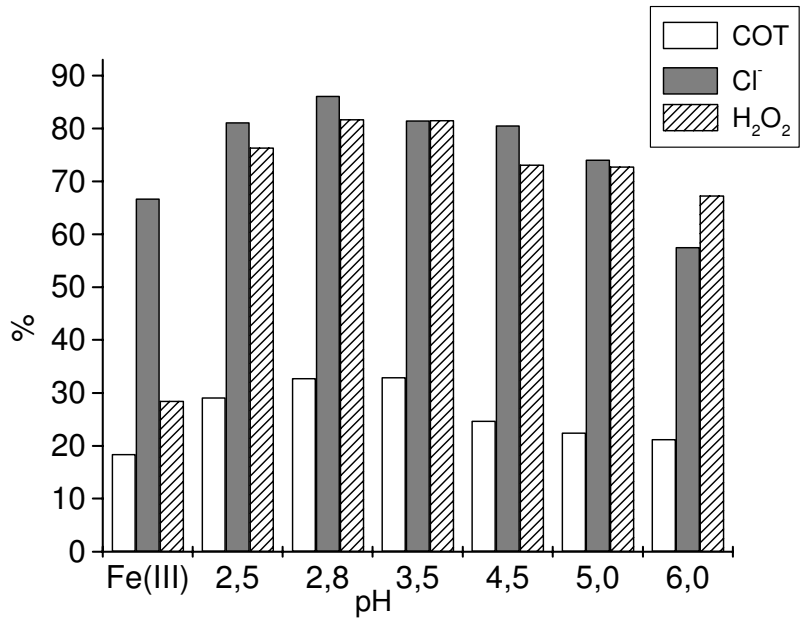



**Figura 23.** Remoção de COT, geração de íons cloreto e consumo de $H_2O_2$ na fotodegradação de 1,0 mmol $L^{-1}$ de DCF para o sistema contendo ácido cítrico e nitrato férrico na proporção molar 1:1 (0,25 mmol $L^{-1}$). $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$; Dose de energia solar: 2,55 J $cm^{-2}$; (Fe(III)= $Fe(NO_3)_3$= ausência de ligante).

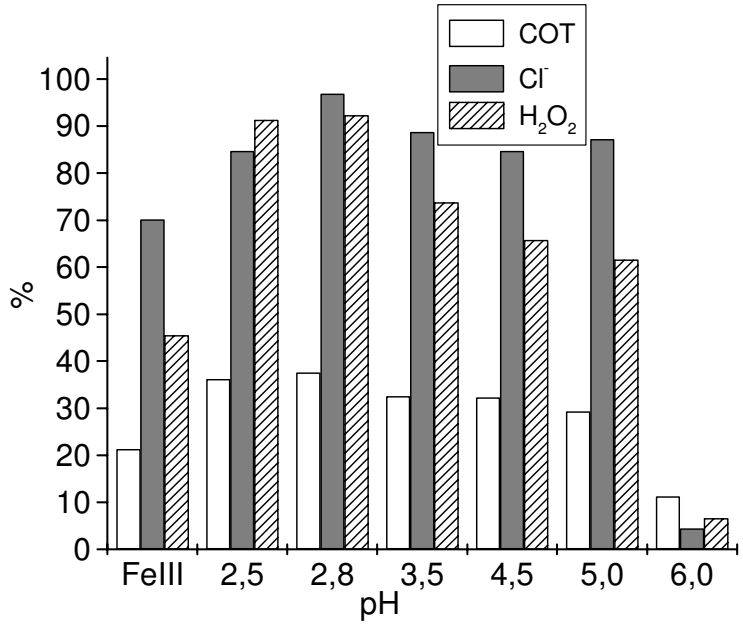



**Figura 24.** Remoção de COT, geração de íons cloreto e consumo de $H_2O_2$ na fotodegradação de 1,0 mmol $L^{-1}$ de DCF para o sistema contendo ácido oxálico e nitrato férrico na proporção molar 1:1 de concentração 0,25 mmol $L^{-1}$. $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$. Dose de energia solar: 2,60 J $cm^{-2}$ (3,82 mW/$cm^2$). (Fe(III)= $Fe(NO_3)_3$= ausência de ligante)

Neste caso, para a concentração 0,25 mmol $L^{-1}$ podemos dizer que a adição de ligantes aumenta a fotodegradação de 2,4-DCF e possibilita a utilização da reação de Fenton em valores mais altos que 3 sem que haja precipitação de $Fe(OH)_3$ perceptível.

### 4. 2. 1. 4. Estudo da fotodegradação de DCF utilizando complexo isolado e preparado in situ em diferentes valores de pH

A formação e a determinação da especiação dos complexos de ferro com ácidos carboxílicos em meio aquoso têm sido uma dificuldade apontada na literatura, (ABRAHAMSON, et al., 1994; DENG, et al., 1997, 1998; ZEEP, et al. 1992), pois a formação destes complexos é muito sensível ao pH do meio, visto que a especiação dos íons ferro (III) (Figura 1) assim como as do ácido carboxílico, também podem variar como mostrado na Figura 25 para o ácido cítrico.

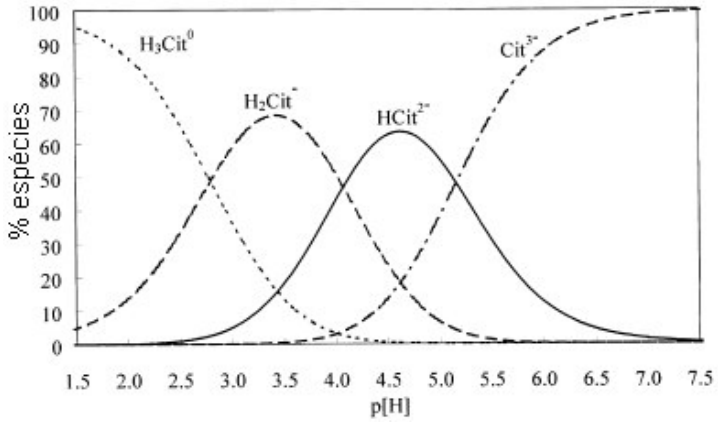



**Figura 25.** Distribuição das espécies de ácido cítrico (extraído de KÖNISGSBERGER, et al., 2000)

A especiação dos complexos em solução é muito dependente do pH. Com o aumento do pH o complexo mononuclear passa para um dímero $[Fe_2(H_{-1}Cit)_2]^{-2}$ (ABRAHAMSON, et al., 1994). Neste mesmo trabalho, utilizando cálculos computacionais, é sugerido que há propensão pela coordenação de moléculas de água para hidrolisar e formar hidroxi-complexos ou ligações com oxigênio e, então fórmulas mais razoáveis para o dímero seriam $[Fe_2(\mu\text{-}O)(Cit)_2]^{2-}$ ou $[Fe_2(\mu\text{-}OH)_2(Cit)_2]^{2-}$, mas também podem ser formados trímeros. Em seus cálculos Zeep et al. (1992) afirmam que 95% das espécies presentes no sistema em pH 4,6 a 8,0 contendo ferro e ácido cítrico seria $FeOHcit^-$. A confirmação da espécie $FeOHcit^-$ em pH 4,0 - 6,0, a qual é a espécie fotoativa, também foi feita por Deng et al. (1998).

Portanto, na literatura, há muita discordância quanto às espécies presentes em água resultantes das interações entre ferro e , por exemplo, íons citrato.

A fim de verificar se a degradação de DCF é influenciada pela especiação de ferro e dos ácidos carboxílico, comparou-se a degradação empregando íons complexados na forma de FeOx e preparados *in situ* pela adição de ácido oxálico à solução de $Fe(NO_3)_3$. Neste estudo utilizou-se o FeOx que é um complexo que possui estrutura bem caracterizada.

Os resultados de degradação de DCF na presença de FeOx e de ácido oxálico (FeAc.Ox- preparado *in situ*) são apresentados nas Figuras 26 e 27 respectivamente.

Analisando as Figuras 26 e 27, podemos verificar que o sistema *in situ* foi mais eficiente que o sistema contendo FeOx. No sistema contendo ácido oxálico pode estar havendo a competição entre o ligante e o DCF permitindo a formação do complexo entre Fe e DCF o que contribui para a maior eficiência do processo, o que não ocorre na presença de FeOx.

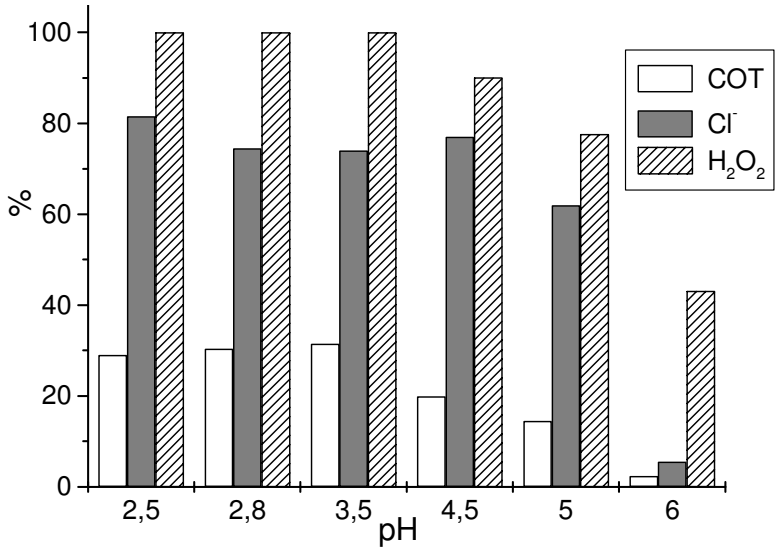



**Figura 26.** Remoção de COT, geração de íons cloreto e consumo de $H_2O_2$ na fotodegradação de DCF 1mmol $L^{-1}$ para o sistema contendo 0,5 mmol $L^{-1}$ de FeOx (isolado) e 6 mmol $L^{-1}$ $H_2O_2$ em diferentes valores de pH. Dose de energia: 2,5 J $cm^{-2}$.

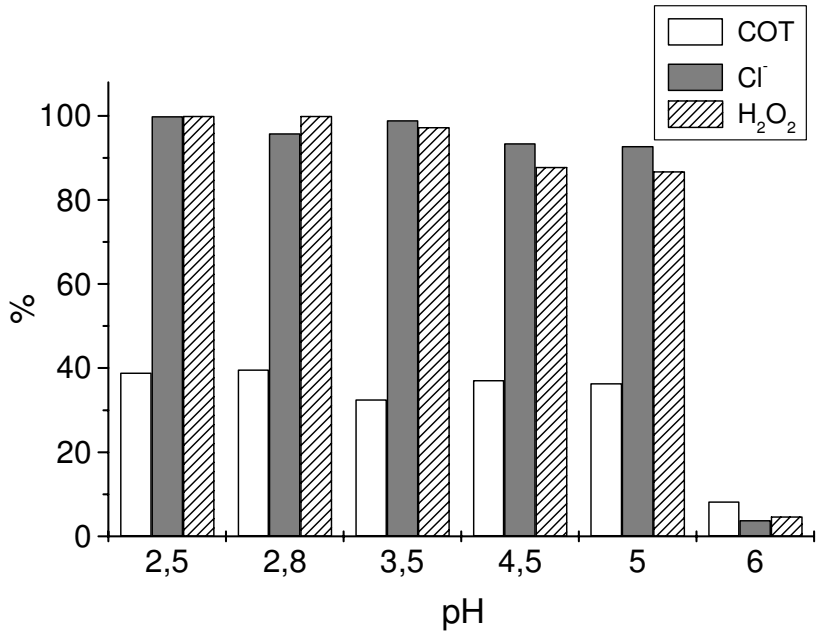



**Figura 27.** Influência do pH na fotodegradação de solução 1,0 mmol $L^{-1}$ DCF utilizando nitrato férrico e ácido oxálico (*in situ*) 0,5 mmol $L^{-1}$ proporção 1:1 Fe:L. Dose de energia solar 2,5 J $cm^{-2}$; $[H_2O_2]$ = 6,0 mmol $L^{-1}$.

O fato de na presença de ácido oxálico os resultados serem melhores também pode estar associado à menor carga orgânica neste sistema, já que a proporção entre Fe e ácido oxálico é 1:1 e no FeOx a razão entre Fe e oxalato é 1:3.

Quando utilizamos o complexo *in situ* a reação ocorre sem precipitação até valor de pH igual a 5. No entanto, quando utilizamos FeOx, não foi observada precipitação. Isto demonstra a maior interação e consequente estabilização dos íons ferro no complexo preparado, porém os resultados de descloração em pH 6 são muito baixos. A vantagem em se utilizar o complexo *in situ* está no fato de seu fácil e rápido preparo diminuindo custos.

### 4. 2. 1. 5. Contribuição do radical do ligante na fotodegradação de DCF

Outra vantagem apontada na utilização de complexos é que a fotólise dos complexos de ferro gera radicais (Equações 28-30) que também podem atuar na degradação (JEONG; YOON, 2004). Estes radicais são menos oxidantes que o radical hidroxila e também providenciam uma rota de oxidação mais lenta que a formação das quinolinas.

Para verificar a contribuição do radical do ligante na fotodegradação de DCF, fez-se experimento no qual irradiou-se solução contendo ferro, ácido cítrico e DCF na ausência de peróxido de hidrogênio.

A fotodegradação foi acompanhada por determinação de carbono orgânico total, cloreto e DCF. Os resultados de CLAE e de íons cloreto demonstraram que durante a irradiação na ausência de $H_2O_2$ não houve remoção de DCF.

Baseados nestes resultados, concluímos que nas condições utilizadas, não ocorre fotólise e degradação de DCF por ataque dos radicais do ligante sendo necessário o uso de peróxido de hidrogênio para sua degradação.

Este resultado está de acordo com a literatura pois a degradação de 3-clorofenol (3CF) na presença de apenas oxalato e luz solar, também não foi observada indicando que a remoção destes compostos depende de radicais hidroxila (MAZELIER ;BOLTE, 2001).

Como pôde ser observado utilizando diferentes espécies de ferro, valores distintos de eficiência de degradação de DCF foram obtidos. Quando utilizou-se baixa concentração de ferro, a adição de ligantes aumentou a degradação de DCF no entanto, com o aumento da concentração de $Fe^{3+}$ os resultados de degradação foram semelhantes ou até maiores quando comparados ao sistema com ligante, implicando que DCF pode ter uma outra rota de degradação em comparação a rota apresentada quando os ácidos carboxílicos estão presentes. A vantagem da utilização dos ligantes está no fato de a reação de Fenton ter sido usada com eficiência em altos valores de pH.

A formação de complexos entre o Fe-DCF também influenciou positivamente a degradação deste composto resultando em altos valores de degradação de DCF.

### *4. 2. 2. Degradação de Tebuthiuron na presença de diferentes ligantes*

Conforme evidenciado a rota oxidativa na degradação do 4CF e DCF diferiu sensivelmente daquela encontrada para o diuron, decidiu-se então investigar a influência dos complexos na degradação do herbicida tebuthiuron (TBH) que também é um derivado da uréia como o diuron, porém enquanto diuron apresenta em sua estrutura um anel benzênico clorado o TBH apresenta um anel tiadiazólico (Figura 6) e mais sítios de complexação que o Diuron.

Os resultados obtidos com $Fe(NO_3)_3$ e FeOx (1,0 mmol $L^{-1}$) para esses experimentos são apresentados na Figura 28.

Na presença de $Fe(NO_3)_3$ a remoção do composto é lenta, alcançando apenas 45% em 1,2 J $cm^{-2}$ enquanto utilizando FeOx total remoção foi obtida na mesma dose de energia (Figura 28A). Em relação à remoção de COT, as diferenças são ainda maiores, pois nenhuma remoção de COT é observada na presença de $Fe(NO_3)_3$ sendo que 75% de remoção de COT foi alcançada na presença de FeOx (7,5 J $cm^{-2}$) (Figura 28 B). Como podemos observar comparando as Figuras 12, 13 e 28 a degradação de TBH é ainda mais influenciada pela espécie de ferro que a degradação de diuron.

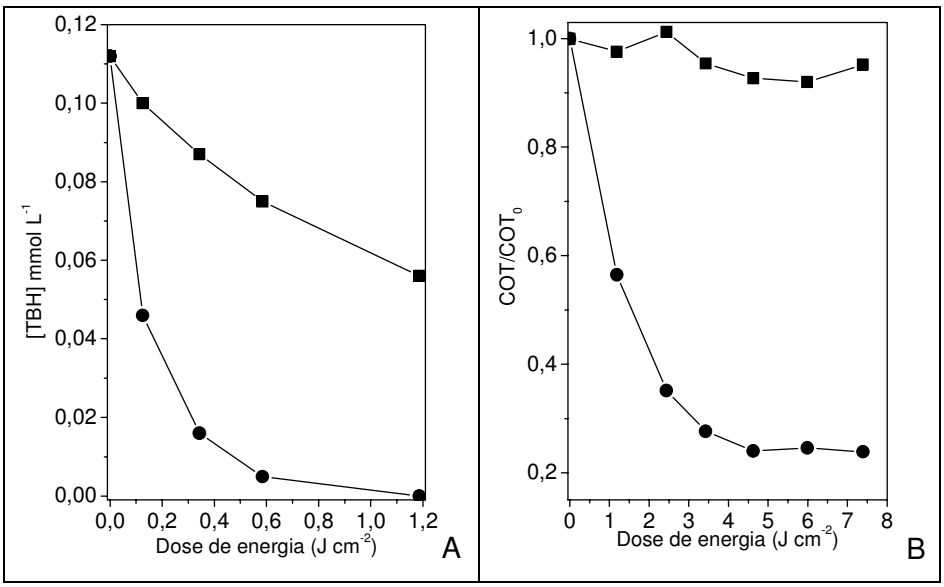



**Figura 28**. Remoção de Tebuthiuron (TBH) **(A)** e COT **(B)** na presença de $Fe(NO_3)_3$ e Ferrioxalato (FeOx). —■— [$Fe^{3+}$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —●— [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$. [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$. pH =2,5. [TBH]= 0,11 mmol $L^{-1}$.

Além de $Fe(NO_3)_3$ e FeOx, também utilizou-se complexos gerados *in situ* pela adição de ácido oxálico (FeAc.Ox.) ou cítrico (Fecit) ao sistema contendo $Fe(NO_3)_3$. Os ligantes ácido succínico e EDTA não foram incluídos neste estudo pois não resultaram em alta remoção de DCF quando aumentou-se os valores de pH. Para facilitar a comparação dos resultados, os experimentos foram feitos em triplicata com retiradas das amostras para as determinações de COT e composto após as soluções atingirem a mesma dose de energia de 2,88J $cm^{-2}$ (23,8±0,5 minutos de irradiação), no mesmo horário de exposição e em dias consecutivos. Para esses experimentos a concentração de TBH foi aumentada para 0,5 mmol $L^{-1}$.

Quanto à remoção do composto na presença de ligantes, praticamente todo o TBH foi removido das soluções de FeOx e Fecit, e apenas na presença de FeAc.Ox foi possível detectar TBH (Figura 29). Os desvios-padrão relativos obtidos nos experimento para a determinação do composto por CLAE (referente a todo o processo desde a amostragem até a determinação) foram ± 0,072; 0,083; 0,055; 6,10 % na presença de ácido cítrico, oxálico, FeOx e $Fe(NO_3)_3$, respectivamente:

Apesar de em 2,88 J $cm^{-2}$ não ter sido observada remoção de COT na presença de nitrato férrico, houve remoção média de 35 ± 6,10% do composto.

Como em 2,88 J $cm^{-2}$ na presença de FeOx e Fecit praticament todo o TBH já havia sido removido da solução, experimento retirando amostras quando as soluções alcançaram menor dose de energia solar, 0,18 J $cm^{-2}$, foi feito para facilitar a comparação dos resultados e verificar qual o ligante foi mais eficiente. Verificou-se que a remoção de TBH foi de 92 e 51% nos sistemas contendo Fecit e FeOx, respectivamente, indicando que para a remoção do composto, o Fecit se mostra o melhor ligante.

Como podemos observar na Figura 29, o complexo de ferro que proporcionou maior remoção de COT foi o FeOx atingindo em média 70% de mineralização. Apesar de FeOx e Fecit ter a mesma concentração em carbono podemos verificar que a remoção de COT na presença de Fecit foi em média 30% menor, igualando-se ao valor obtido para FeAc.Ox. Na presença apenas de nitrato férrico (representado na Figura 29 por Fe(III)) não houve remoção de COT.

O fato de FeOx ser a melhor espécie para a remoção de COT deve estar relacionado à sua fotólise. Utilizando a proporção molar 1:1 para Fe:L quando os ligantes foram citrato e oxalato a velocidade de produção de $^{\bullet}OH$ na reação foto-Fenton foi 6,0 e 18 nM $s^{-1}$ em pH 4,6 e 4,9, respectivamente (ZEPP, et al., 1992). Estes dados justificam o fato de FeOx apresentar maior remoção de COT.

Os desvios-padrão relativos obtidos na determinação de COT foram ± 2,8; 1,6; 1,8% para ácido cítrico, oxálico e FeOx, respectivamente.

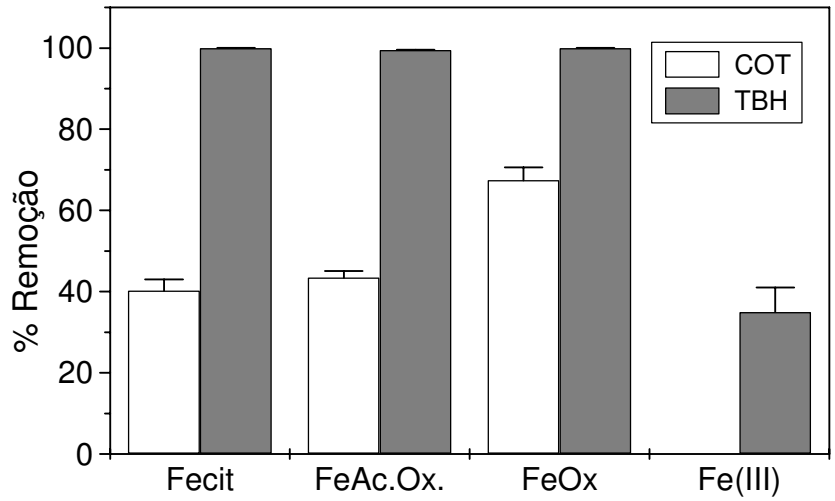



**Figura 29**. Remoção de COT e TBH utilizando diferentes espécies de ferro após 2,88 J $cm^{-2}$ de irradiação solar. [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; [$Fe(NO_3)_3$]=[ácido cítrico]=[ácido oxálico]=[FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; proporção molar Fe:L 1:1; pH= 2,5; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$.

Fazendo-se novas adições de $H_2O_2$ (Tabela 10) e com o aumento da dose de energia verifica-se um aumento na remoção de COT para todos os sistemas, como mostrado na Figura 30.

As soluções contendo os ligantes atingiram praticamente a mesma remoção de COT, cerca de 90%, ao final da irradiação (23,5 J $cm^{-2}$). No entanto, podemos verificar que FeAcOx resulta em degradação mais lenta que Fecit e FeOx.

Como já esperado, o nitrato férrico é o que apresenta menor remoção de COT atingindo 60% de remoção no tempo estudado (23,5 J $cm^{-2}$), apesar de não apresentar remoção de COT na primeira hora de irradiação (7,55 J $cm^{-2}$). Ainda pode ser verificado, que a curva referente a nitrato férrico está em ascensão ao final do experimento indicando uma tendência ao aumento da remoção de COT com o aumento da dose de energia.

**Tabela 10.** Dose de energia e reposições de $H_2O_2$ efetuadas durante degradação de TBH com diferentes espécies de $Fe^{3+}$.

| **Dose de energia/ J $cm^{-2}$** | **Tempo (aprox.)** | **Sistema** |
|---|---|---|
| 2,88 | 25 min | FeOx e Fecit. |
| 7,55 | 1h | FeOx, Fecit e FeAc.Ox |
| 14,4 | 2h | FeOx, Fecit e FeAc.Ox $Fe(NO_3)_3$ |
| 19,8 | 3h | FeOx, Fecit e FeAc.Ox |

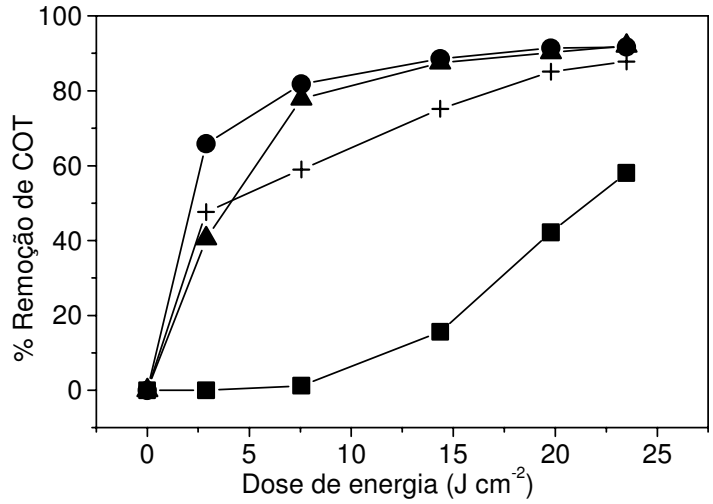



**Figura 30.** Remoção de COT durante irradiação de solução de combine® (TBH) na presença de diferentes espécies de ferro. Tempo máximo de irradiação 4h (das 11 às 17 h-23, 5 J $cm^{-2}$). [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; —■— [$Fe^{3+}$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —●— [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; —▲— [$Fe^{3+}$] = [ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$; — + — [$Fe^{3+}$] = [ácido oxálico] proporção molar Fe:L 1:1; pH= 2,5; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$.

Na presença de $Fe(NO_3)_3$, com o aumento da dose de energia, verificou-se que em aproximadamente 14,4 J $cm^{-2}$ (2h de irradiação) praticamente todo o TBH já havia sido removido (dado não mostrado) e apenas 15% da solução foi mineralizada. Esses resultados indicam que os intermediários de degradação gerados na presença de $Fe(NO_3)_3$ são mais recalcitrantes ao tratamento por foto-Fenton que TBH.

Os experimentos-controle demonstraram que não resultaram em remoção de COT os experimentos na ausência de luz assim como a irradiação de soluções contendo apenas TBH e na presença de $H_2O_2$. Demonstrando que a presença dos íons ferro é importante para a degradação do TBH (Tabela 11).

Na presença de ferro e ausência de peróxido de hidrogênio, observa-se na Tabela 11 que para nitrato férrico não houve remoção de COT. No entanto, houve remoção de 11% de TBH. Para os sistemas contendo os ligantes houve a remoção de COT e TBH. A remoção de COT também está associada à fotólise do carboxilato (Equação 28 - 30).

É importante ressaltar que o radical do ligante pode estar influenciando a degradação de TBH, o que não foi verificado no caso do DCF, na presença de ácido cítrico (ítem 4. 2. 1. 5). Ressalta-se ainda que a dose de energia utilizada no estudo com DCF e TBH apresenta valores próximos (2,55 e 2,88 J $cm^{-2}$, respectivamente)

facilitando a comparação dos resultados. A oxidação de corantes, ácido 2,4-dicloroacético e arsênio por radicais de ligantes também é encontrada na literatura (DENG, et al., 1997,1998; JEONG; YOON, 2004, 2005; HUG, et al., 2001).

**Tabela 11.** Experimentos-controle para a degradação de TBH durante irradiação solar.

| Sistema | Dose de energia ($J\ cm^{-2}$) | %Remoção de COT | %Remoção de TBH |
|---|---|---|---|
| $Fe(NO_3)_3$ | 2,86 | 0 | 11 |
| FeOx | 3,14 | 8 | 10 |
| Fecit *(in situ)* | 5,70 | 5 | 9 |

[TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; [$Fe(NO_3)_3$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$Fe^{3+}$] = [ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$; pH= 2,5; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$.

Uma explicação para os melhores resultados de degradação de TBH na presença de ligantes pode ser a forte complexação dos íons ferro pelo TBH, o qual apresenta mais sítios passíveis de complexação (elétrons livres do nitrogênio, enxofre e carbonila) que o diuron.

São conhecidos vários compostos em que os anéis tiadiazóis são usados como quelantes (RAPER, 1996; BANISTER, et al., 1998). Anéis tiadiazóis são excelentes doadores de elétrons e são usualmente utilizados como componentes de condutores orgânicos. Em alguns casos o interesse em se introduzir este anel em moléculas está nas interações intermoleculares que podem ocorrer entre os heteroátomos dos tiadiazóis (YAMASHITA, et al., 1997).

A inserção de anéis tiadiazóis em lubrificantes foi descrita visando melhorar a ação anticorrosiva (HU, et al., 2006). Segundo os autores, essa melhora foi devido à complexação em coordenação do anel tiadiazol com metais gerando um filme de proteção. A Figura 31 apresenta a proposta por Hu et al. (2006) de como o anel tiadiazol pode orientar ligações planares e se coordenar em uma dupla complexação ou bidentado.

A idéia da complexação também está baseada no fato de que um composto similar, o aminotiazol, é usado como agente complexante para a pré-concentração de metais em métodos analíticos (ALCÂNTARA, et al., 2004).

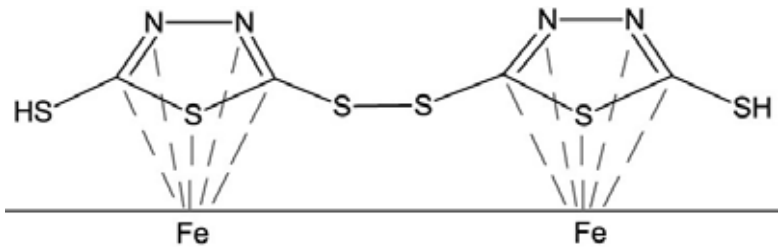



**Figura 31.** Proposição da interação entre íons ferro e o anel tiadiazol. Adaptado de Hu et al, 2006.

A forte complexação, como já dito acima, pode interferir na reação de Fenton por diminuir, ou não liberar, os íons ferro para esta reação, efeito já verificado com EDTA (SUN; PIGNATELLO, 1993a) e pela complexação dos íons ferro pela matéria orgânica de água de rio (ZEPP, et al., 1992). A degradação do ácido maleico diminuiu quando se adicionou íons fluoretos à solução de Fenton, devido à formação do complexo $[FeF_5]^{2-}$ o qual é muito estável reduzindo a quantidade de ferro livre para a reação de Fenton (FRANCH, et al., 2004).

### 4. 2. 2. 1. Avaliação da formação de complexo entre íons ferro e TBH

Quando os íons ferro estão presentes na solução aquosa, a fotodegradação de um composto orgânico pode ocorrer pela oxidação direta devido à transferência de carga do ligante para o metal (LMCT- *ligand-metal charge transfer*) induzida pela absorção de luz ou por radicais hidroxila, gerados pela irradiação de soluções de $Fe^{3+}$ hidroxilados.

A transferência de carga e o rendimento quântico da reação dependem da natureza do ligante, podendo explicar a baixa reatividade do sistema quando o ferro livre é adicionado. Como já dito, existe a possibilidade do TBH em solução de $Fe^{3+}$ formar espécies complexadas alterando a reatividade do sistema quando comparado com a degradação do TBH em presença do complexo ferrioxalato. Os átomos e os complexos são muito compactos e a repulsão mútua entre os seus elétrons tem uma forte influência na energia das transições eletrônicas, assim diferentes espectros eletrônicos serão obtidos.

Desta forma, um estudo por espectroscopia na região UV-Vis e por voltametria foram conduzidos para verificar a formação de complexos entre TBH e ferro.

A Figura 32A apresenta os espectros para soluções de TBH, $Fe(NO_3)_3$ e da mistura TBH + $Fe(NO_3)_3$ em valor de pH 2,5. Na Figura 32 B são apresentados os espectros referentes as adições sucessivas de $Fe(NO_3)_3$ à solução de TBH. Os espectros foram feitos com soluções de concentração igual a 1,0 x $10^{-4}$ mol $L^{-1}$.

Como podemos observar, na Figura 32A, a solução de TBH apresenta uma banda de absorção bem característica em 254 nm. O aumento da concentração de $Fe^{3+}$ (Figura 32B) provoca um deslocamento da banda referente ao ferro (207nm) para região entre 220-230 nm e o desaparecimento da banda do TBH. Também define a banda na região entre 279 e 330 nm. No entanto, é difícil afirmar que esta banda refere-se à formação de um complexo entre ferro e TBH, pois segundo Mazelier e Bolte (2001), $Fe(OH)^{2+}$ apresenta uma banda de absorção com o máximo de absorção em 297 nm. A adição de ferro ao sistema pode estar definindo a banda desta espécie e aumentando a absorção devido à alta concentração de ferro no sistema, suprimindo a absorção de TBH.

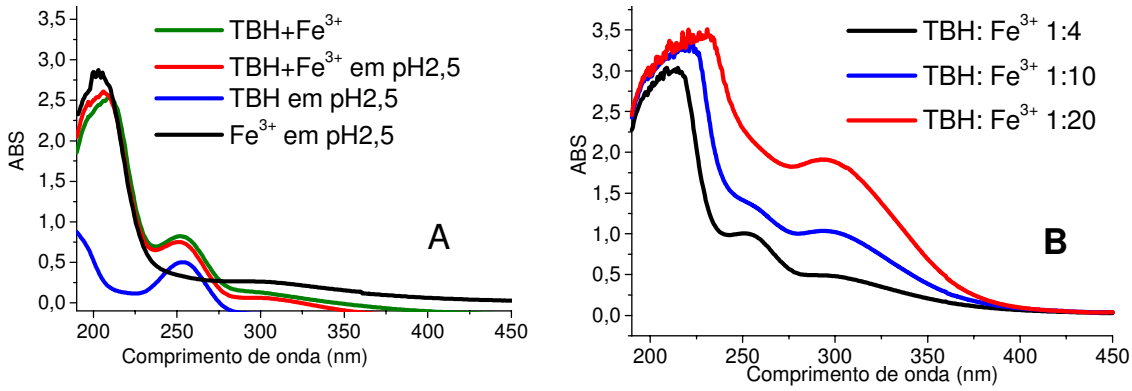
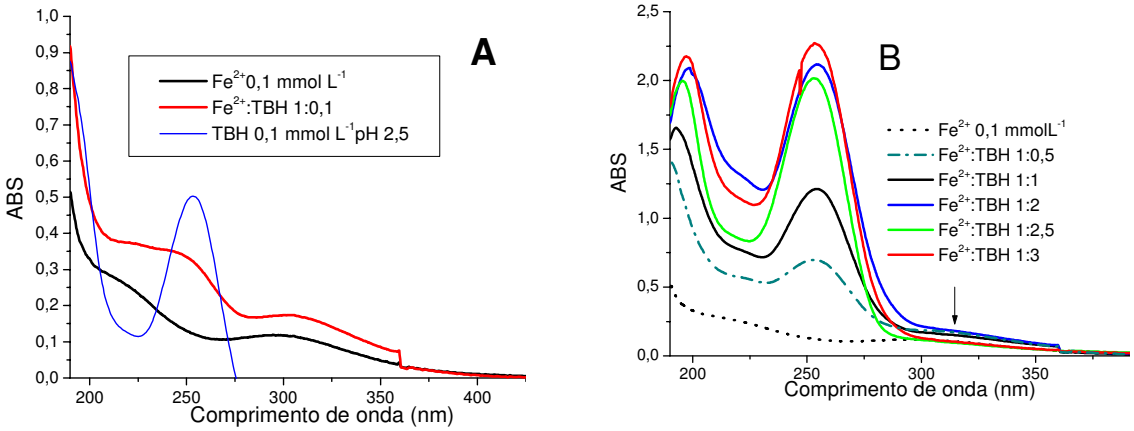



**Figura 32**. Espectros de absorção na região UV para soluções de TBH, $Fe(NO_3)_3$ e da mistura TBH + $Fe(NO_3)_3$ em valor de pH 2,5 **(A)**. Espectro referente à adições sucessivas de $Fe(NO_3)_3$ à solução de TBH **(B)**. [TBH] = 1 x $10^{-4}$ mol $L^{-1}$.

Como TBH também pode estar complexando $Fe^{2+}$, foi feito um estudo espectrofotométrico, na região de UV-Vis, variando a concentração molar de TBH para verificar o comportamento das bandas referentes ao ferro. A concentração inicial de $Fe^{2+}$ foi de 1x$10^{-4}$ mol $L^{-1}$. Variou-se a proporção molar de TBH de 0,1 a 9 em relação à concentração de $Fe^{2+}$. A Figura 33A mostra os espectros de UV-Vis para a solução contendo somente $Fe^{2+}$ (1x$10^{-4}$ mol $L^{-1}$) e para a adição de TBH resultando na proporção molar $Fe^{2+}$ :TBH 1:0,1.

Como podemos verificar, na Figura 33A, o espectro da solução TBH:Fe é semelhante a curva do $Fe^{2+}$, exceto o aparecimento de um ombro na região de 250 nm. Na região de 290 a 350 nm ocorre aumento da absorção com o aumento da fração de TBH, o que não é esperado, já que não é observada qualquer absorção acima de 275 nm para o espectro de TBH. Este fato pode estar relacionado com uma possível interação entre TBH e íons $Fe^{2+}$. O aumento desta banda é verificado até proporção molar $Fe^{2+}$:TBH 1:2 (Figura 33B). Na proporção molar 1:2,5 verificamos que há uma diminuição na banda referente ao TBH (aprox. 250 nm) e há a supressão da banda referente aos íons ferrosos (Figura 33C). O aumento da absorção na região referente aos íons ferro, devido à adição de TBH ao sistema até proporção molar 1:2, pode estar relacionado à formação de interações entre $Fe^{2+}$ e TBH. A diminuição desta banda após a proporção 1:2 pode significar o limite molar para a formação dessas espécies.

A formação de espécies entre TBH e $Fe^{2+}$ pode justificar a menor degradação de TBH na presença de nitrato. Como já dito, não só o TBH, mas os intermediários de reação podem estar complexando os íons ferro. O fato de a reação continuar ocorrendo deve estar relacionado à menor concentração de TBH em relação aos íons $Fe^{2+/3+}$ nos experimentos de degradação, deixando ferro disponível para a reação de Fenton.



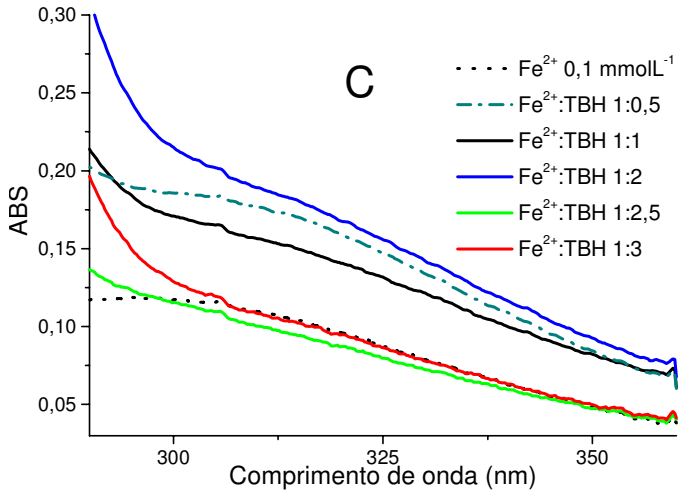



**Figura 33.** Espectros de UV-Vis para a solução contendo $Fe^{2+}$ ($1x10^{-4}$ mol $L^{-1}$) e para a adição de TBH na proporção molar $Fe^{2+}$ :TBH 1:0,1**(A)**. Sucessivas adições de TBH ao sistema $Fe^{2+}$ :TBH 1:0,1**(B)**. Detalhe da região entre 290 e 360 nm **(C).**

Como observado nas Figuras 32 e 33 é difícil afirmar a formação de complexos entre os íons ferro e o TBH, assim, a voltametria cíclica também foi usada para investigar a formação dessas espécies.

Como podemos verificar na Figura 34 (A), solução 1,0 mmol de TBH em $KNO_3$ apresenta um pico de oxidação em potencial de +1,2 V, como mostra a curva a da Figura 34(A). No entanto, após adição de 1,0 mmol de Fe (III) livre observa-se a ocorrência de novo pico de oxidação em potencial ao redor de +0,60 V, como mostra a curva b da Figura 34(A). Esse pico tem as características voltamétricas de complexos de Fe (II)/Fe (III) também observadas para complexos de Fe (III): EDTA (SHIMIZU, et al. 2007)

Desse modo, estes resultados são indicativos de que há formação do complexo Fe : TBH na presença de Fe(III) livre. No entanto, na presença de ferrioxalato, o pico ao redor de +0,60V não é observado, os voltamogramas cíclicos são apresentados nas curvas c da Figura 34 (A). Esse comportamento é indicativo de que o complexo de FeOx não libera Fe (III) para subseqüente complexação com TBH.

Um outro dado interessante e conhecido na literatura (BANISTER, et al., 1998) é que alguns compostos com estrutura tiadiazol são sistemas com anéis muito ricos em elétrons e podem agir como ligantes doadores de elétrons. Deste modo, é possível sugerir que TBH pode agir como agente complexante de Fe (III) e reduzi-lo

simultaneamente a Fe (II), cuja espécie é detectável por voltametria cíclica durante oxidação do complexo em potencial ao redor de +0,60V.

A influência de ácido cítrico no complexo de Fe-TBH foi investigado e mostrado na Figura 34 (B). A adição de ácido cítrico ao complexo Fe –TBH promove a concomitante diminuição do pico do complexo Fe-TBH em potencial ao redor de +0,60V, como indicam as curvas b e c da Figura 34 (B). Em concentração de 1,0 mmol $L^{-1}$ de ácido cítrico não se observa mais o pico referente ao complexo Fe- TBH, sugerindo que a formação do complexo Fe-ácido cítrico é preferencial à formação do complexo Fe-TBH.

A formação do complexo de Fe-TBH também foi comprovada pelo comportamento dos voltamogramas cíclicos obtidos na região de redução de Fe (III), conforme mostra a Figura 35. Solução 1 mmol $L^{-1}$ de Fe (III) em $KNO_3$ apresenta um pico mal definido na região de –1,1 V. No entanto, a adição de TBH promove o aumento do pico, formando um pico bem definido concomitante ao deslocamento para potencial menos negativo, como demonstrado pela curva b da Figura 35. Posteriores adições de ácido cítrico ao complexo desloca o pico para potenciais mais negativo (Figura 35 curva c). Estes resultados comprovam que adições de ácido cítrico ao complexo Fe-TBH forma um novo complexo Fe-ácido cítrico preferencialmente ao Fe-TBH e que ocorre a formação do complexo entre TBH e $Fe^{II/III}$.

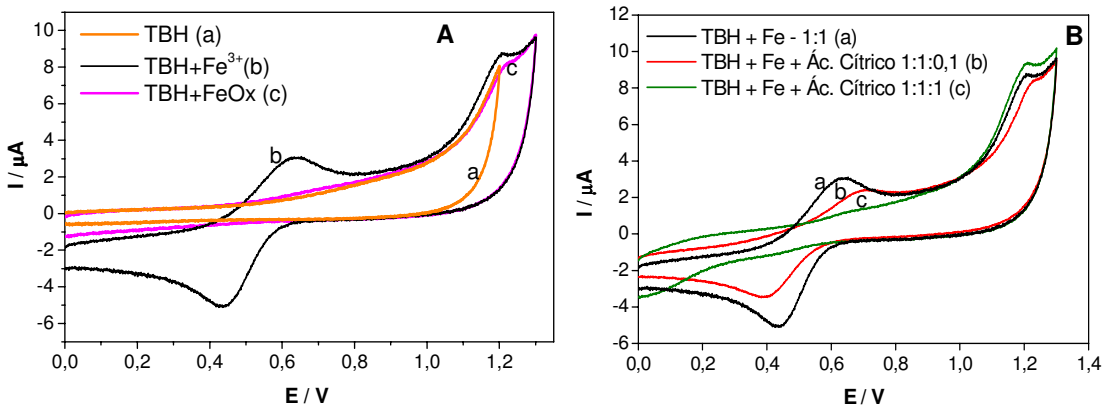



**Figura 34. (A)** Voltamogramas cíclicos correspondente a oxidação TBH **(a)** na presença de $Fe(NO_3)_3$ **(b)** ou FeOx (1,0 mmol $L^{-1}$) **(c); (B)** adição de ácido cítrico (**b** e **c**) ao sistema contendo Fe: TBH **(a)**. [$KNO_3$]= 1,0 mmol $L^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV $s^{-1}$.

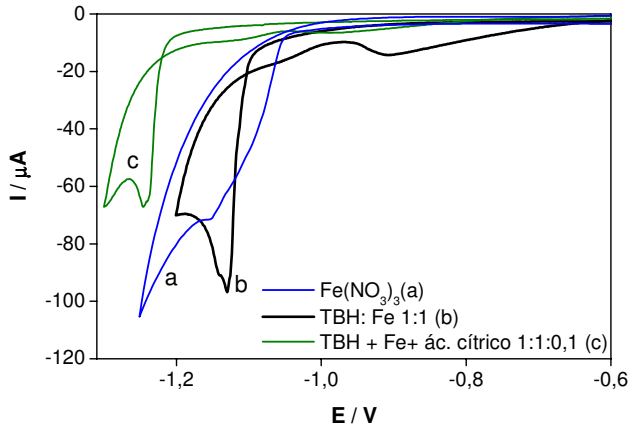



**Figura 35.** Voltamogramas cíclicos correspondente a redução do complexo Fe:TBH **(a)** na presença de $Fe(NO_3)_3$ **(c)** ou FeOx (1,0 mmol $L^{-1}$) **(b,c)** em $KNO_3$ 1,0 mmol $L^{-1}$. Velocidade de varredura = 50 mV $s^{-1}$.

A fotoatividade dos complexos entre TBH e Ferro foi avaliada em relação à geração de $Fe^{2+}$, na ausência de $H_2O_2$. Para efeito de comparação neste estudo também foram inclusos os compostos 4CF, diuron e formol. Desta forma, irradiaram-se soluções de TBH 0,5 mmol $L^{-1}$, 4CF 1,0 mmol $L^{-1}$, Diuron (D) 0,1 mmol $L^{-1}$ e formol (F) 1,0 mmol $L^{-1}$, na presença de $Fe(NO_3)_3$ ou FeOx 1,0 mmol $L^{-1}$. Soluções contendo apenas $Fe(NO_3)_3$ ou FeOx também foram irradiadas. As amostras foram retiradas nos primeiros segundos de irradiação. Os resultados dessas determinações são apresentados na Figura 36.

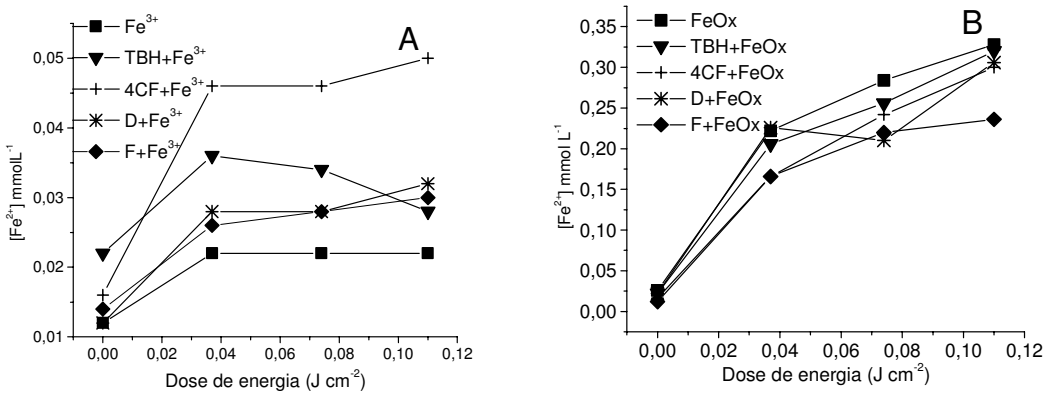



**Figura 36.** Determinação da [$Fe^{2+}$] foto-gerados sob irradiação solar dos sistemas na presença de 1,0 mmol $L^{-1}$ de $Fe(NO_3)_3$ **(A)** ou FeOx **(B)**. [TBH] 0,5 mmol $L^{-1}$, [4CF] 1,0 mmol $L^{-1}$, [Diuron] (D) 0,1 mmol $L^{-1}$ e [formol] (F) 1,0 mmol $L^{-1}$.

Como podemos verificar, a maior foto-geração de $Fe^{2+}$ ocorreu nos sistemas contendo FeOx, o que era esperado devido ao alto rendimento quântico na geração de $Fe^{2+}$ já relatado (ABRAHAMSON, 1994; SAFARZADEH AMIRI, 1996).

Para os sistemas contendo $Fe(NO_3)_3$, a maior geração de $Fe^{2+}$ se deu na presença de 4CF. Esse resultado está de acordo com Chen e Pignatello (1997) sobre a foto-geração de $Fe^{2+}$ por intermediários de degradação de fenóis. Também explica a alta remoção de 4CF, nestas condições, quando comparado aos outros compostos.

Se há a formação de complexos entre os íons ferro e os compostos diuron e formaldeído, estes não são tão fotoativos quanto os formados entre Fe e 4CF. Isto explicaria o fato de a reação de degradação ocorrer de forma mais eficiente para estes compostos na presença dos ligantes.

Para o TBH, podemos observar que na presença de $Fe(NO_3)_3$ há uma tendência em diminuir a geração de $Fe^{2+}$ com o aumento da dose de energia (Figura 36A), o que não foi observado para nenhum outro sistema. No entanto, na presença de FeOx e TBH há alta geração de íons ferrosos, com valores muito próximos aos obtidos quando apenas FeOx é irradiado, indicando que a presença de TBH não influencia a geração de íons ferrosos provenientes da fotólise de FeOx.

Estes resultados podem indicar que os intermediários de reação de TBH estão complexando $Fe^{2+}$ ou $Fe^{3+}$ nos sistemas contendo $Fe(NO_3)_3$, e que estes complexos não são fotolisados dificultando a participação dos íons ferro na reação de Fenton, e por isso a baixa eficiência de degradação.

Nos sistemas utilizando FeOx os resultados não diferem muito entre si, com exceção do formol ,que apresenta a menor geração de $Fe^{2+}$ em relação aos outros compostos, indicando que a geração de $Fe^{2+}$ está baseada na fotólise do complexo FeOx,

Ainda para avaliar a possível complexação de $Fe^{2+}$ por TBH outro experimento foi feito comparando o consumo de $H_2O_2$ na ausência de irradiação e na presença de $Fe^{2+}$/ 4-clorofenol (4CF) e $Fe^{2+}$/tebuthiuron. Um experimento controle contendo somente $Fe^{2+}$ também foi acompanhado. Pode –se observar (Figura 37) que há um rápido consumo de $H_2O_2$ na presença de 4CF e um consumo insignificante no sistema contendo tebuthiuron quando comparado ao $Fe^{2+}$/ $H_2O_2$. Estes resultados

indicam que na presença de TBH, $Fe^{2+}$ é gerado (Figura 36) no entanto estes íons não estão disponíveis para a reação com $H_2O_2$ reforçando a idéia de complexação dos íons ferrosos pelo tebuthiuron (Figura 37).

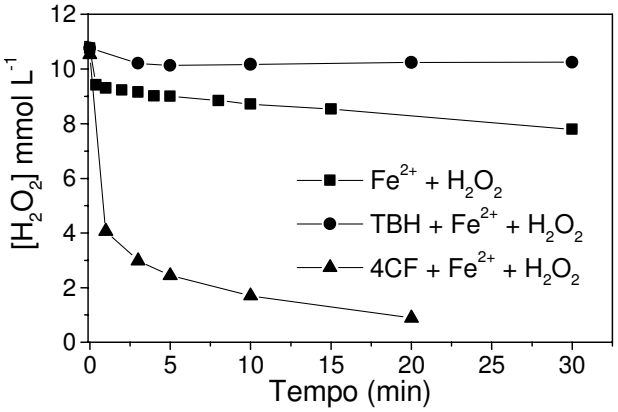



**Figura 37**. Consumo de $H_2O_2$ (10,0 mmol $L^{-1}$) na presença de: $Fe^{2+}$ 1,0 mmol $L^{-1}$ (—■—); [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$ (—●—) ou 1,0 mmol $L^{-1}$ 4CF (—▲— )

Com estes experimentos comprova-se a formação do complexo entre TBH e ferro, o que explica a menor eficiência de degradação na presença de $Fe(NO_3)_3$.

### 4. 2. 2. 2. Degradação de TBH utilizando ferrioxalato de potássio (FeOx), Fe-ácido cítrico (Fecit) e citrato de amônio e ferro ($FecitNH_4$) em diferentes valores de pH

Uma das principais vantagens em se utilizar complexos de ferro é a possibilidade do processo foto-Fenton ocorrer em valores de pH próximos à neutralidade. Assim a aplicação do processo de Fenton utilizando complexos de ferro, Fecit, $FecitNH_4$ e FeOx em diferentes valores de pH na degradação de TBH foi feita.

#### 4. 2. 2. 2. 1. Avaliação da degradação de TBH em diferentes valores de pH utilizando Fecit

A fotodegradação de TBH na presença de 1,0 mmol $L^{-1}$ de Fecit foi avaliada na faixa de pH entre 2,5 e 7,5. Experimentos usando $Fe(NO_3)_3$ sem adição de ácido cítrico foram feitos somente em pH 2,5 pois acima deste valor ocorre a precipitação

de ferro prejudicando a reação de Fenton. A reposição do $H_2O_2$ ocorreu após irradiação solar de 1,9; 7,9; 16,2 J $cm^{-2}$ para solução de pH 2,5. Para as soluções em pH 4 o $H_2O_2$ foi reposto em 7,9 J $cm^{-2}$; para as soluções em pH 5 e 6 a reposição foi feita em 14,3 J $cm^{-2}$ e para as soluções contendo apenas $Fe(NO_3)_3$ em 22,1 J $cm^{-2}$.

Quando avaliados os resultados de degradação dos experimentos feitos em pH 2,5, um efeito benéfico para a oxidação de TBH pode ser observado quando o complexo Fecit é adicionado à solução (Figura 38A). O herbicida foi totalmente removido após a dose de energia de 0,86 J $cm^{-2}$ (7 minutos), enquanto usando $Fe(NO_3)_3$ apenas 40% de remoção foi obtida após 2,8 J $cm^{-2}$ (Figura 38A).

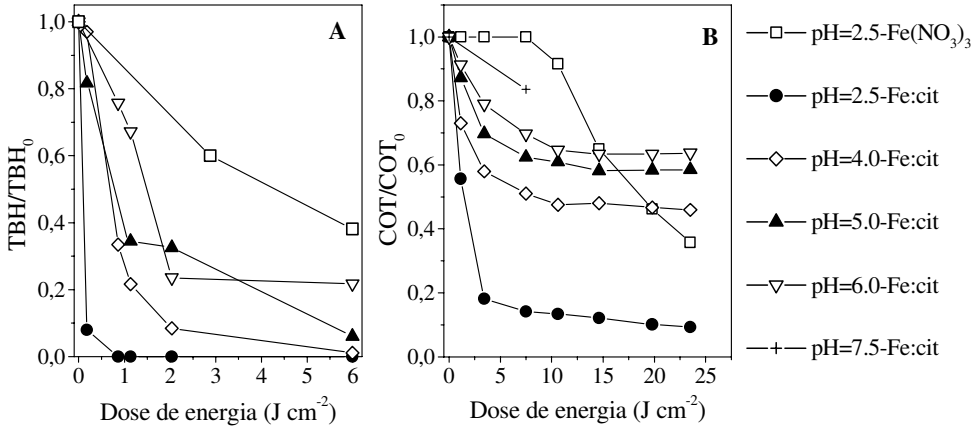



**Figura 38**. Influência do complexo de ferro e do pH na oxidação de TBH **(A)** e no decaimento de COT **(B)**. [TBH]=0,5 mmol $L^{-1}$; [$Fe(NO_3)_3$]=[ acido cítrico]=1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$]=10 mmol $L^{-1}$.

Apesar da eficiência de degradação usando o Fecit diminuir com o aumento do pH, a remoção de TBH ainda é maior que a observada para o $Fe(NO_3)_3$. Para a solução em pH 6,0, 76% da concentração inicial de TBH foi removida após 15 minutos de irradiação que resultou em uma dose de energia solar de 2,0 J $cm^{-2}$. Aumentando ainda mais o valor de pH (7,5) (Figura 38 A), resultados similares são obtidos mas necessitam de uma dose de energia muito maior (7,5 J $cm^{-2}$). O aumento do pH resulta em um menor consumo de $H_2O_2$ (1,1 J $cm^{-2}$) durante a fotodegradação de TBH como pode ser visto na Tabela 12. A diminuição no consumo de $H_2O_2$ contribui para uma menor geração de radicais hidroxila e consequentemente para uma menor eficiência de degradação.

Comportamento similar é observado para a remoção de COT (Figura 38 B). Apesar de a carga orgânica presente no sistema contendo Fecit ser maior que em

$Fe(NO_3)_3$, a mineralização aumenta de 16 para 85% quando o pH diminui de 7,5 para 2,5 após uma irradiação de 7,5 J $cm^{-2}$.

**Tabela 12.** Velocidade inicial de consumo de $H_2O_2$ durante degradação de TBH utilizando diferentes valores de pH inicial nos sistemas contendo o complexo Fecit *in situ* e $Fe(NO_3)_3$ em pH 2.5 após 1,1 J $cm^{-2}$ de energia solar.

| pH | Velocidade** ($\mu mol\ L^{-1}\ s^{-1}$) |
|---|---|
| 2,5 | 19 |
| 4,0 | 14 |
| 5,0 | 3,1 |
| 6,0 | 0,20 |
| 2,5* | 0,75 |

* $Fe(NO_3)_3$
** considerando reação de primeira ordem

No sistema contendo apenas nitrato férrico, as amostras retiradas nesta mesma dose de energia não evidenciaram nenhuma remoção de COT. Por outro lado, a mineralização, neste sistema, começa a ocorrer após receber uma dose de energia de 11 J $cm^{-2}$ alcançando 64% de remoção de COT em 23,5 J $cm^{-2}$ (quase 3 horas de experimento) (Figura 38B). A mais alta remoção de COT obtida no início da irradiação usando Fecit pode ser parcialmente atribuída à fotólise do citrato (Equação 56) (ABRAHANSOM, et al, 1994; DENG, et al., 1998), pois o citrato acrescenta à solução 72 mg $L^{-1}$ de carbono (1.0 mM).

$$C(OH)(COOH)(CH_2COOH)_2 + 2Fe(III) + h\nu \rightarrow CH_3COCH_3 + 2Fe(II) + 3CO_2 + 2H^+ \quad (56)$$

Entretanto a vantagem de utilização do citrato é demonstrada pelos resultados de CLAE onde se verifica a maior remoção de TBH neste sistema.

O aumento da degradação de TBH na presença de citrato também pode ser atribuído à fotoatividade deste complexo, o qual gera Fe(II) com um rendimento quântico relativamente alto. Quando o valor de pH aumenta, o $Fe(OH)(Cit)^-$ é a espécie dominante presente na solução, a qual exibe baixa fotoatividade com um rendimento quântico de geração de Fe(II) de 0,28-0,21 para pH 4-6 em 436 nm (ABRAHANSOM et al, (1994); DENG, et al., (1998); HUG, et al., (2001), FAUST; ZEEP, 1993). Isto explica a diminuição na degradação de TBH conforme o valor de pH foi aumentado.

Entretanto, para todos os valores de pH o rendimento quântico para a geração de $Fe^{2+}$ na presença de citrato de ferro é maior que o observado para $Fe(OH)^{2+}$ (ABRAHANSOM, et al., 1994), espécie predominante na solução de $Fe(NO_3)_3$ na ausência de ligante, o qual apresenta valor igual a 0,017± 0,003 em 360 nm (FAUST; HOIGNÉ, 1990), o que favorece a degradação de TBH quando citrato está presente.

Nota-se que nenhuma diminuição no COT foi observada quando a solução de TBH foi exposta à irradiação na ausência de ferro e $H_2O_2$ indicando que este composto não sofre fotólise e não houve perda por evaporação.

Além disso, não foi observada degradação de TBH na presença de Fecit e $H_2O_2$ em valores de pH entre 2,5 e 6,0 na ausência de irradiação. Também não foi observada degradação na presença de $H_2O_2$ e ausência de ferro sob irradiação solar.

Em contraste, na presença de $Fe(NO_3)_3$ e $H_2O_2$ e ausência de irradiação em pH 2,5, 7% de remoção de TBH foi observada após 30 minutos de experimento. Esta remoção ocorre devido à reação térmica de Fenton (Equações 16, 17 e 15).

Na ausência de $H_2O_2$ 11%, 13% e 15% de degradação de TBH foi observada sob irradiação solar na presença de $Fe(NO_3)_3$ em pH 2,5 e Fecit em pH 2,5 e 6,0, respectivamente após 30 minutos. Na presença de Fecit pH 6 também foi observada a remoção de aproximadamente 6 % de COT. Esta remoção de TBH na ausência de $H_2O_2$ pode ser explicada pela geração de radicais hidroxila de acordo com a Equação 14 ou também pela geração *in situ* de $H_2O_2$ nos sistemas contendo complexos de ferro como prosposto para a degradação de 2,4-D na ausência de $H_2O_2$ no sistema contendo ferrioxalato (JEONG; YOON 2005). Reações similares (Equações 57-63) podem estar ocorrendo em nosso sistema na ausência de $H_2O_2$.

$$Fe^{III}(C_2O_4)_n^{3-2n} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + (n-1)C_2O_4^{2-} + C_2O_4^{-\bullet} \quad (57)$$

$$C_2O_4^{-\bullet} \rightarrow CO_2 + CO_2^{-\bullet} \qquad k = 2x10^6\ M^{-1}s^{-1} \quad (58)$$

$$CO_2^{-\bullet} + O_2 \rightarrow CO_2 + O_2^{-\bullet} \qquad k = 2{,}4x10^6\ M^{-1}s^{-1} \quad (59)$$

$$Fe^{3+} + O_2^{-\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 \qquad k = 1{,}5x10^8\ M^{-1}s^{-1} \quad (60)$$

$$Fe^{III}(C_2O_4)_n^{3-2n} + O_2^{-\bullet} \rightarrow O_2 + Fe^{II}(C_2O_4)_n^{2-2n} \qquad k = 1{,}0x10^6\ M^{-1}s^{-1} \quad (61)$$

$$Fe^{2+} + O_2^{-\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2 + OH^- \qquad k = 7{,}2x10^8\ M^{-1}s^{-1} \quad (62)$$

$$Fe^{II}(C_2O_4)_n^{2-2n} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{III}(C_2O_4)^+ + {}^{\bullet}OH + OH^- \qquad k = 3{,}1x10^6\ M^{-1}s^{-1} \quad (63)$$

Em altos valores de pH, a espécie dominante é $O_2^{-\bullet}$, a qual favorece a formação de $H_2O_2$ e conseqüentemente $^{\bullet}OH$.

Nas soluções contendo Fecit, a precipitação ocorreu em todos os experimentos, entretanto, apenas após longos períodos de irradiação (73 minutos - 10,6 J $cm^{-2}$). Isto ocorre provavelmente devido à degradação do ácido cítrico e a formação de espécies hidroxiladas de ferro, prejudicando a reação foto-Fenton (BALMER; SULZBERGER, 1999). Também a reação, representada na Equação 62, gera $OH^-$, o que também favorece a precipitação.

A degradação solar de citrato de ferro foi avaliada irradiando-se soluções contendo 1,0 mmol $L^{-1}$ de $Fe(NO_3)_3$ e 1,0 mmol $L^{-1}$ de ácido cítrico em pH 6. Foi observado que 15% da concentração inicial de carbono foi mineralizada em 41 minutos de irradiação (6 J $cm^{-2}$), atingindo um patamar onde não mais se observou mineralização (Figura 39).

Este patamar sugere que compostos mais recalcitrantes são formados, como exemplo temos a acetona, que tem sido proposta como um produto da fotólise do citrato (Equação 56) (ABRAHANSON, et al., 1994). O pequeno decréscimo no pH de 6,0 a 5,7 sugere que ácidos carboxílicos de cadeia pequena também sejam gerados, resultando em um resíduo orgânico que será degradado apenas com a adição de $H_2O_2$ ao sistema, atingindo um novo patamar em 54% de remoção de COT após dose de energia igual a 7,5 J $cm^{-2}$.

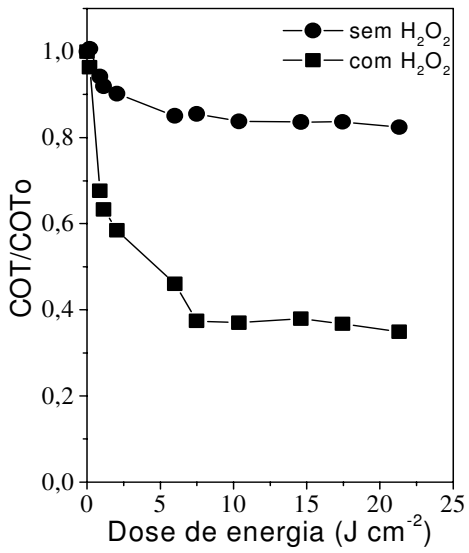



**Figura 39**. Mineralização de ácido cítrico na presença e ausência de $H_2O_2$ (fotolise) durante irradiação solar do citrato de Fe(III). Condições iniciais : [$Fe(NO_3)_3$] = [acido cítrico] = 1,0 mM; pH = 6,0; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$.

Pelo menos cinco produtos de degradação foram detectados (tempo de retenção aproximadamente igual a 3,9; 4,5; 4,9; 5,6; 6,5 minutos) a partir da irradiação de solução contendo Fecit em pH 6 (Figura 40), na qual 87% de TBH havia sido removido após 78 minutos de irradiação solar (7,5 J $cm^{-2}$). Estes intermediários foram degradados posteriormente como pode ser visto no cromatograma final (23,5 J $cm^{-2}$).

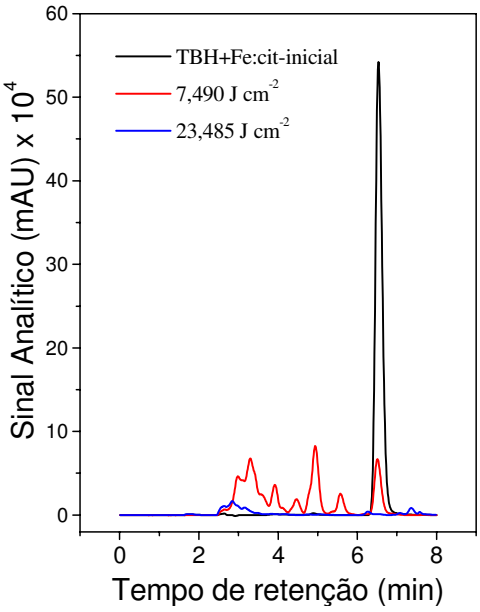



**Figura 40.** Cromatogramas obtidos durante a degradação de TBH na presença de Fecit *in situ.* Condições iniciais: [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; [Fecit] = 1,0 mM; [$H_2O_2$] = 10 mM; pH = 6,0. Adição de ácido cítrico: 7,50 e 19,782 J $cm^{-2}$. Adição de $H_2O_2$: 10,604 J $cm^{-2}$.

Analisando o espectro de absorção das soluções de TBH em pH 6, durante a irradiação, observa-se uma diminuição da absorção na região em torno de 254 nm, a qual pode ser atribuída ao TBH e seus intermediários de degradação (Figura 41). O espectro após 23,5 J $cm^{-2}$ (3 horas) apresenta uma banda de absorção entre 250 e 300 nm a qual corresponde a absorção do complexo Fecit pois de acordo com os cromatogramas, a maior parte dos intermediários já foi degradada. Esta absorção do complexo Fecit também diminui consideravelmente devido à degradação do complexo após um longo período de irradiação (6 horas) como pode ser visto no espectro da amostra retirada após 26,4 J $cm^{-2}$, onde a banda com absorção máxima em 219 nm corresponde aos íons $Fe^{3+}$(Figura 41).

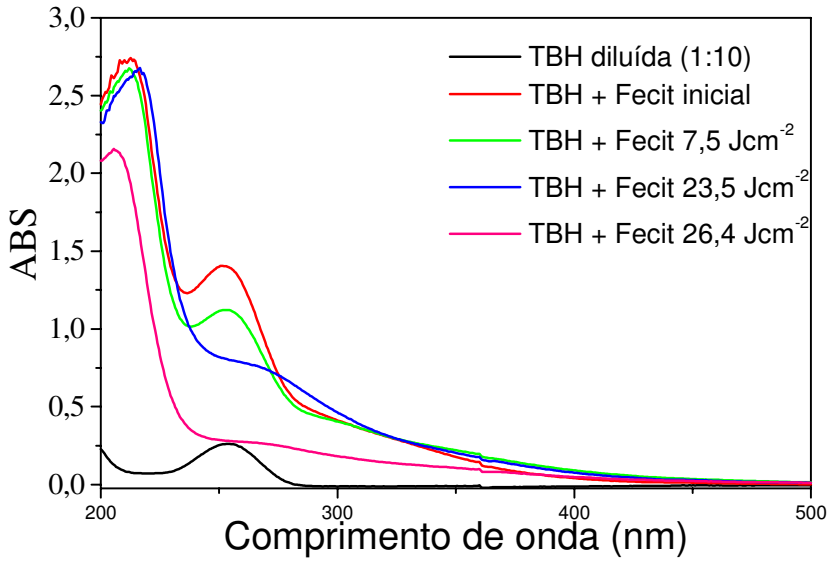



**Figura 41.** Espectro de absorção na região UV-Vis durante a degradação de TBH com Fecit em pH 6. Condições iniciais: [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; [Fecit] = 1,0 mM; Adições de ácido cítrico 7,50 e 19,8 J $cm^{-2}$. [$H_2O_2$] = 10 mM adição de $H_2O_2$ em 10,6 J $cm^{-2}$.

Quando a concentração inicial de Fecit (pH 6,0) foi aumentada para 3,0 mmol $L^{-1}$, um pequeno aumento na oxidação do TBH foi observado alcançando 96% de oxidação após 65 min (6 J $cm^{-2}$) (Figura 42 A). Por outro lado, a remoção inicial de COT apresentou um comportamento similar entre as soluções de concentração 1,0 and 3,0 mmol $L^{-1}$ (Figura 42 B). Entretanto, após longo período de irradiação a solução contendo 3,0 mmol $L^{-1}$ de Fecit apresentou melhores resultados de degradação alcançando 48% de remoção de COT. A precipitação nesta solução foi apenas observada ao final do experimento (19,8 J $cm^{-2}$) enquanto que na presença de 1,0 mmol $L^{-1}$ ocorre a partir de 10,6 J $cm^{-2}$.

O aumento na concentração inicial de $Fe(NO_3)_3$ (pH 2,5) de 1,0 para 3,0 mmol $L^{-1}$ resultou em um considerável aumento na eficiência de degradação pois a mineralização começa a ocorrer logo nos primeiros instantes de irradiação, o que não era observado para a concentração 1,0 mmol $L^{-1}$. Usando 3,0 mmol $L^{-1}$ $Fe(NO_3)_3$, 44% de remoção de COT foram obtidos após 42 min (6,3 J $cm^{-2}$), enquanto para a mesma dose de energia não foi observada mineralização empregando solução 1,0 mmol $L^{-1}$ $Fe(NO_3)_3$ (Figura 42 B).

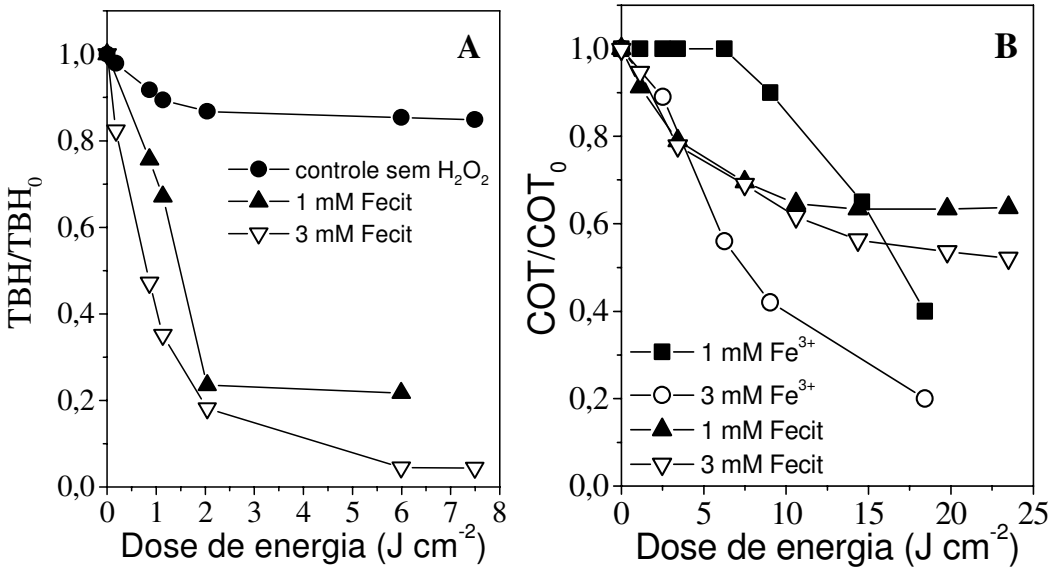



**Figura 42.** Influência do aumento da concentração de Fecit oxidação de TBH **(A).** Influência da concentração de ferro na remoção de COT **(B)**. Condições iniciais: [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; [$Fe(NO_3)_3$] = [acido cítrico] = 1,0 e 3,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$; pH = 2,5 ($Fe(NO_3)_3$) e pH = 6,0 (Fecit).

Estes resultados podem ser explicados pelo aumento na cinética de reação devido à maior concentração de ferro (PEREZ, et al., 2002), a qual ocasiona um mais rápido consumo de $H_2O_2$ (Tabela 12) o que certamente promove uma maior geração de radiciais hidroxila e consequentemente induz a um aumento na velocidade de mineralização.

Apesar do considerável aumento na mineralização de 60 para 82% quando aumentou-se a concentração de $Fe(NO_3)_3$ de 1,0 mmol $L^{-1}$ para 3,0 mmol $L^{-1}$, respectivamente, este resultado foi obtido em valor de pH igual a 2,5 enquanto usando citrato de ferro a degradação pode ser feita em valores de pH próximos ao neutro, o que é uma vantagem para a aplicação ambiental. A limitação aqui ainda se encontra na quantidade de ferro que está acima dos limites exigidos por lei para descarte.

Considerando que o citrato de ferro é decomposto durante o processo levando à precipitação do ferro após um longo período de irradiação (80 min 7,5 J $cm^{-2}$), uma nova alíquota de ácido cítrico (0,187 mmol em 190 mL) foi adicionada à solução de TBH quando o patamar foi atingido (7,5 J $cm^{-2}$) a fim de aumentar a mineralização e evitar a precipitação. Depois que o $H_2O_2$ foi totalmente consumido (10,6 J $cm^{-2}$), uma nova adição foi feita (1,7 mmol em 170 mL). Como pode ser observado na Figura 43,

as novas adições de ácido cítrico e $H_2O_2$ aumentaram a degradação de TBH e a remoção de COT em apenas 15% após 208 min (19,8 J $cm^{-2}$).

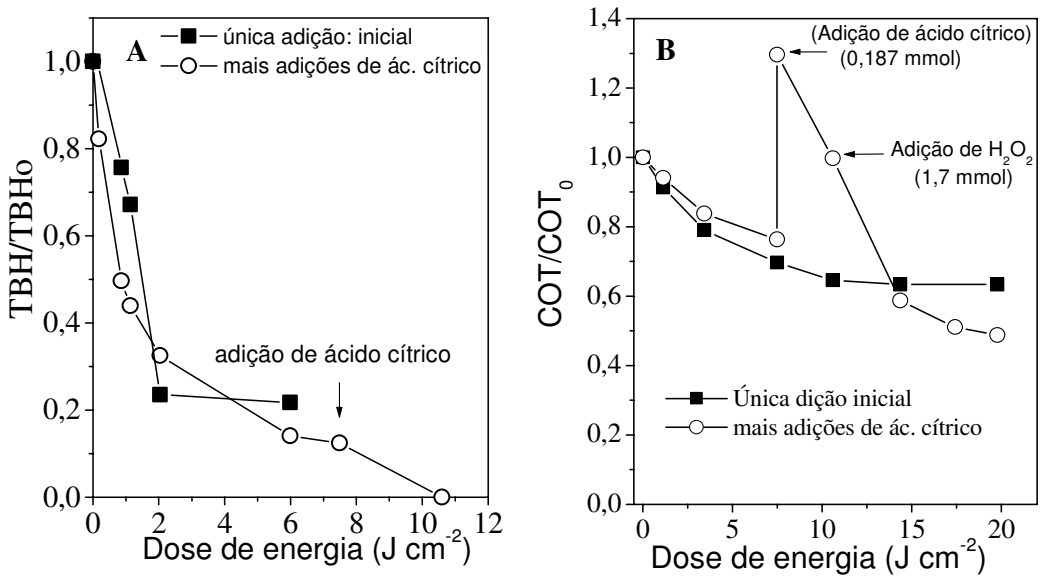



**Figura 43.** Efeito de novas adições de ácido cítrico na oxidação de TBH **(A)** e na remoção de COT **(B)** durante a irradiação solar. Condições iniciais: [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$; [$Fe(NO_3)_3$ = ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$; pH = 6,0. Adição de 0,187 mmol de ácido cítrico em 7,5 J $cm^{-2}$ e 1,7 mmol $H_2O_2$ em 10,6 J $cm^{-2}$.

### 4. 2. 2. 2. 2. Degradação de TBH utilizando citrato de amônio e ferro (III)-(Fecit$NH_3$): influência do pH e comparação com Fecit (*in situ*)

A comparação dos resultados de degradação utilizando complexos de ferro previamente preparados e formado *in situ* pela adição de precursores foi um dos objetivos propostos nesta tese.

A alta solubilidade dos citratos de ferro em água dificulta sua cristalização neste meio. A obtenção destes sólidos geralmente se dá em meio orgânico. O citrato de amônio e ferro foi sintetizado em 1998 (MATZAPETAKIS, et al., 1998) e foi o primeiro complexo mononuclear de citrato de ferro isolado que é solúvel em água. A fórmula determinada pelos autores foi $(NH_4)_5Fe(C_6H_4O_7)_2$. $2H_2O$, onde o ferro está octaedricamente coordenado a dois citratos.

O citrato de amônio e ferro (III) é um sólido, disponível comercialmente e muito solúvel em água o que facilita sua adição aos sistemas de tratamento, sendo assim foi empregado como espécie de ferro na degradação de TBH.

A remoção de TBH foi eficiente como pode ser verificado na Figura 44A. Para o sistema com pH inicial igual a 2,5 praticamente total remoção de TBH foi obtida em apenas 12 minutos de irradiação (0,86 J $cm^{-2}$). Aumentando–se o pH inicial das soluções, a remoção de TBH é mais lenta e praticamente ao final do experimento (18 J $cm^{-2}$ aproximadamente 3 horas e 30 minutos) 99 e 96 % de TBH foram removidos das soluções de pH 6 e 7,5, respectivamente.

Observando a Figura 44 B verificamos que a utilização do $FecitNH_3$ proporcionou total remoção de COT após aproximadamente 3 horas de experimento (14 J $cm^{-2}$) quando o pH inicial da solução foi ajustado para 2,5.

Com o aumento do pH inicial para 6, foram obtidos 44% de remoção de COT (18 J $cm^{-2}$). Testou-se também seu emprego sem o ajuste de pH, o que resultou numa solução de pH inicial 7,5. Como verifica-se os resultados de remoção de COT são semelhantes aos do experimento em que se utilizou o valor de pH inicial igual a 6 (Figura 44 B).

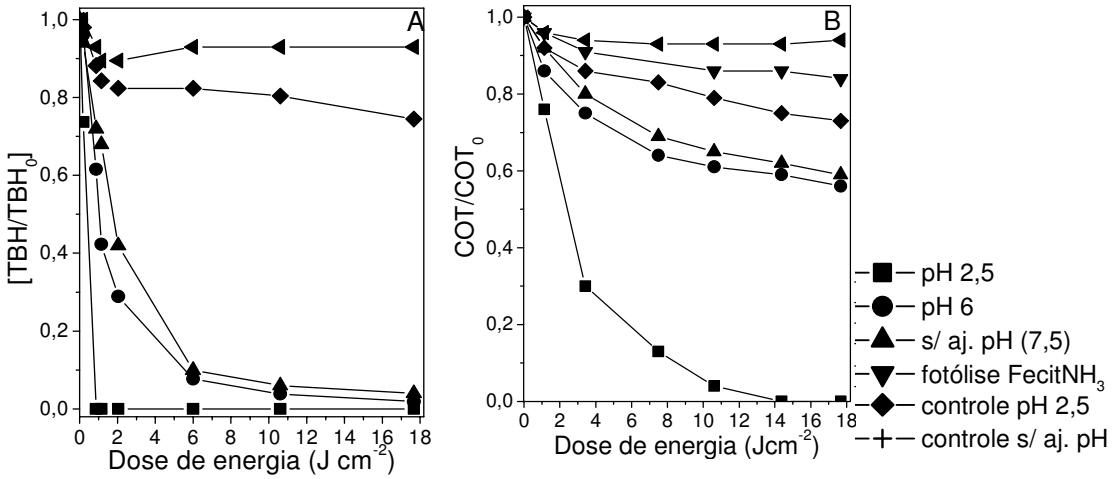



**Figura 44**. Remoção de TBH **(A)** e COT **(B)** para o sistema de fotodegradação solar utilizando o complexo comercial citrato de amônio e ferro em diferentes valores de pH inicial. [$FecitNH_3$] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$, [TBH] = 0,5 mmol $L^{-1}$. Reposições de $H_2O_2$: pH 2,5: 1,88; 4,90 e 11,4 J $cm^{-2}$; pH 6: 6,12 J $cm^{-2}$; pH 7,5: 7,84 J $cm^{-2}$. controles: soluções na ausência de $H_2O_2$; fotólise: apenas $FecitNH_3$.

Quando soluções de TBH foram irradiadas na presença de $FecitNH_3$ e ausência de $H_2O_2$ (controle) podemos verificar que ao final do experimento (18 J $cm^{-2}$), 27 e 6,0 % de COT foram removidos das soluções de pH inicial 2,5 e sem ajuste de pH (7,5). A irradiação do $FecitNH_3$ resultou em 16% de remoção de COT (18 J

$cm^{-2}$). No entanto como verifica-se na Figura 44A, ao final do experimento (18 J $cm^{-2}$) na solução controle de pH 2,5 houve também a remoção de 26% (18 J $cm^{-2}$) de TBH indicando que a fotoatividade deste complexo gera radicais capazes de oxidar o TBH. Na solução onde o pH não foi ajustado houve uma pequena remoção de TBH de aproximadamente 7% (18 J $cm^{-2}$).

Comparando-se ao sistema onde o complexo Fecit em pH 6 (Figura 38), verifica-se que a remoção de COT é praticamente a mesma, em torno dos 37% (17,8 J $cm^{-2}$). Já na remoção de TBH, o complexo Fecit$NH_3$ se mostrou um pouco melhor resultando em uma remoção 10% maior que para o sistema Fecit (na dose de energia 6,0 J $cm^{-2}$).

Em relação aos experimentos na ausência de $H_2O_2$, com o complexo Fecit em pH 6 (página 105) a remoção de COT foi de aproximadamente 6% e a remoção de TBH foi ligeiramente maior em torno dos 13% sendo esses resultados maiores quando comparados ao sistema Fecit$NH_3$ sem ajuste de pH (14,4 J $cm^{-2}$).

Os espectros de absorção para os sistemas Fecit e Feci$NH_3$ mostra que no sistema contendo o complexo Fecit$NH_3$ praticamente não se observa a banda referente ao $Fe^{3+}$, pois não há uma definição de banda na região abaixo dos 250 nm. Também pode-se observar que há uma maior absorção na região entre 400 e 250 nm no sistema contendo Fecit$NH_3$ em relação ao sistema Fecit, o que é muito interessante para a utilização da luz solar.

Apesar de a maior parte do espectro dos raios solares ser constituída por comprimentos de onda na região do visível o fato de Fecit$NH_3$ ter maior absorção nesta região não resultou em melhor degradação que o sistema Fecit indicando que no valor de pH 2,5 a espécie mais fotoativa possa ser o $Fe(OH)^{2+}$ ou ainda que a contribuição destas espécies na geração de radicais hidroxila é significativa para o sistema. Mas esta maior absorção na região visível pode explicar os melhores resultados obtidos na remoção do composto na presença de Fecit$NH_3$ do que Fecit, nos sistemas onde não houve a adição de $H_2O_2$.

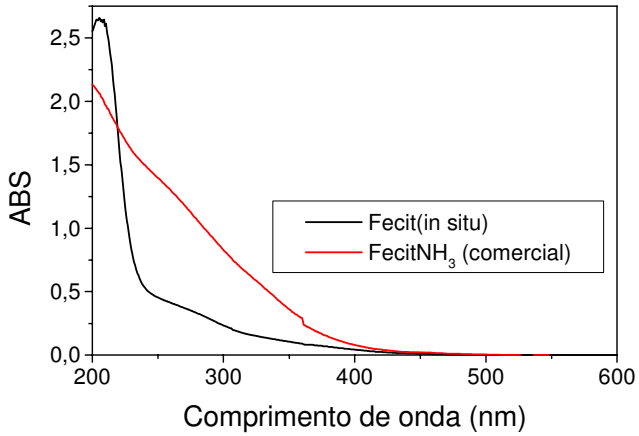



**Figura 45**. Espectros de absorção no UV-Vis para soluções 1,0 x$10^{-4}$ mol $L^{-1}$ de Fecit ($Fe(NO_3)_3$+ ácido cítrico) e $FecitNH_3$ em pH 6.

Para o sistema contendo $FecitNH_3$ a oxidação de TBH foi de aproximadamente 95% e a remoção de COT foi de 31% e na mesma dose de energia. Quando o sistema Fecit na presença de $H_2O_2$ tem o valor de pH inicial elevado a 7,5, temos 77,7 % de oxidação de TBH e a remoção de 20% de COT ao final de 1 hora de irradiação (7,5 J $cm^{-2}$). O fato de melhores resultados de degradação em pH 7,5 terem sido obtidos quando o complexo $FecitNH_3$ foi empregado, pode estar relacionado à maior estabilização dos íons ferro neste complexo.

Comparando–se os valores de velocidade inicial de consumo de $H_2O_2$ (Tabelas 12 e 13), verifica-se que para os experimentos em pH 2,5 o consumo de peróxido em Fecit é maior que no sistema contendo $FecitNH_3$. Isto explica o fato de neste valor de pH (2,5) os resultados de remoção de COT e de TBH (Figura 38) serem melhores quando comparados ao sistema que usa o complexo comercial (Figura 44).

**Tabela 13.** Velocidade de consumo inicial de $H_2O_2$ em diferentes valores de pH utilizando $FecitNH_3$ no processo foto-Fenton/solar.

| AMOSTRA | pH | TEMPO (s) | V ($\mu molIL^{-1}s^{-1}$)* |
|---|---|---|---|
| $FecitNH_3$ | 2,5 | 490 | 16 |
| $FecitNH_3$ | 6,0 | 490 | 3,1 |
| $FecitNH_3$ | 7,5 | 558 | 1,5 |

*considerando reação de 1ª ordem.

Aumentando-se o valor de pH, podemos observar que o consumo de $H_2O_2$ é maior no sistema contendo o $FecitNH_3$ (Tabela 13) do que no sistema contendo Fecit (Tabela 12). Esse fato pode explicar a pequena melhora na remoção de TBH (Figura

44A e Tabela 14) com o aumento do tempo de exposição (6,0 J $cm^{-2}$) apesar de não resultar em um aumento expressivo na remoção de COT a qual é praticamente a mesma nos dois sistemas.

Esse maior consumo de $H_2O_2$ também pode ser devido à reações paralelas à reação de Fenton. A formação de espécies entre Fe(II) e carboxilatos que reagem mais rapidamente com o peróxido de hidrogênio que o $Fe^{2+}$(cerca de 4 ordens de magnitude) já foi demonstrada (Equação 64 , SEDLAK; HOIGNÉ, 1993). Se o complexo comercial apresentar o mesmo comportamento, essas observações podem ser usadas para explicar o consumo de $H_2O_2$ e a oxidação de TBH sem um aumento muito significativo na remoção de COT.

$$Fe^{II}(C_2O_4) + H_2O_2 \rightarrow [Fe^{III}(C_2O_4)]^+ + {}^{\bullet}OH + OH^- \quad k= 3{,}1x10^4\ M^{-1}s^{-1} \quad (64)$$

Aumentando o valor de pH verificamos que melhores resultados de degradação são obtidos quando o complexo Fecit$NH_3$ é utilizado em relação aos resultados obtidos para o sistema Fecit.

**Tabela 14.** Velocidade de oxidação de TBH em diferente valores de pH utilizando Fecit$NH_3$ no processo foto-Fenton/solar

| AMOSTRA | pH | DOSE ($Jcm^{-2}$) | TEMPO (s ) | V ($\mu molL^{-1}s^{-1}$)* |
|---|---|---|---|---|
| Fecit$NH_3$ | 2,5 | 0,179 | 155 | 0,97 |
| Fecit$NH_3$ | 6,0 | 0,179 | 138 | 0,17 |
| Fecit$NH_3$ | 7,5 | 0,179 | 134 | 0,22 |
| Fecit$NH_3$ | 6,0 | 5,993 | 3610 | 0,13 |
| Fecit | 2,5 | 0,179 | 80 | 5,15 |
| Fecit | 6,0 | 0,179 | 95 | 0,85 |
| Fecit | 6,0 | 5,993 | 3600 | 0,11 |

*considerando reação de $1^a$ ordem

### 4. 2. 2. 2. 3. Degradação de TBH em diferentes valores de pH utilizando FeOx

Os resultados obtidos variando-se o pH quando utilizou-se FeOx na degradação de TBH são apresentados na Figura 46. Verifica-se que em pH 2,5 após aproximadamente 1,0 J $cm^{-2}$ total remoção de TBH foi obtida (Figura 46 A). Aumentando-se o pH, 80 e 63% de TBH foi removido em pH 5 e 6, respectivamente e praticamente total remoção do composto foi obtida em 6,0 J $cm^{-2}$. Com relação à remoção de COT, 80, 44 e 34 % foram obtidos em pH 2,5, 5,0 e 6,0, respectivamente em 10 J $cm^{-2}$.

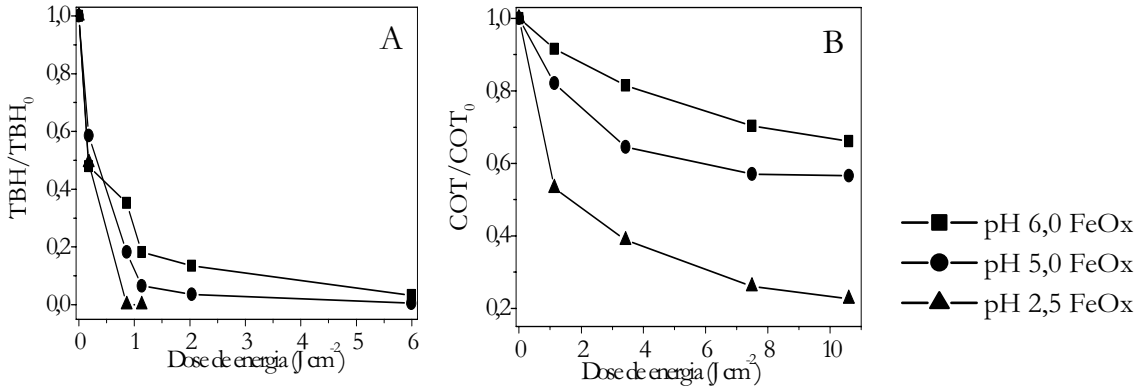



**Figura 46.** Remoção de TBH **(A)** e COT **(B)** para o sistema de fotodegradação solar utilizando o complexo FeOx em diferentes valores de pH inicial. [TBH]=0,5 mmol $L^{-1}$; [Fe(Ox]=1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$]=10 mmol $L^{-1}$. Reposição de $H_2O_2$ = 3,4 J $cm^{-2}$ pH =2,5; 8,0 J $cm^{-2}$ pH= 5.

A principal implicação na reação de Fenton com a alteração do pH está relacionada com a mudança na especiação dos íons ferro e de seus complexos.

Em pH 3 em uma solução contendo 6 μmol de Fe(III) e 18 μmol de oxalato as principais espécies presentes foram $Fe(C_2O_4)^+$ e $Fe(C_2O_4)_2^-$. Com o aumento do pH para 4 as principais espécies presentes, passam a ser $Fe(C_2O_4)_2^-$ e $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ que são as espécies de Fe-oxalato mais fotoativas e neste pH os resultados tendem a ser os melhores porque a constante de oxidação desta espécie na presença de $H_2O_2$ é da ordem de 3 x $10^4$ $M^{-1}s^{-1}$, maior que para $Fe^{2+}$ que é da ordem de 53 a 76 $M^{-1}s^{-1}$. Acima deste valor de pH a concentração destas espécies diminui e $Fe(OH)_2^+$ está presente em grande concentração e a precipitação tende a ocorrer diminuindo ainda mais a eficiência da reação (BALMER; SULZBERGER, 1999). A degradação de corantes na presença de FeOx também aumentou com o aumento do pH até 4 e depois tendia a diminuir (DENG, et al., 1997).

Para soluções em que adicionou-se quantidade de oxalato maior que 180 μmol a espécie mais fotoativa, $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$, é a principal espécie formada na faixa de pH entre 3 e 6 e por isso os resultados de degradação não diferem muito entre si neste intervalo de pH. Vale ressaltar que as afirmações de Balmer e Sulzberger (1999) são para sistemas onde o $H_2O_2$ não foi adicionado inicialmente.

A influência do pH na geração de radicais hidroxila na reação de Fenton onde o ferro é adicionado como FeOx foi estudada por Jeong e Yoon (2005). A eficiência da reação foi atribuída à geração dos radicais provenientes da fotólise do FeOx além das diferentes espécies de ferro formadas com o aumento do pH. Estes autores

verificaram que aumentando o pH a espécie radicalar predominante é o superóxido o qual reage com $Fe^{2+}$ para formar $H_2O_2$, que reagirá na reação de Fenton. Então, com o aumento do pH a tendência é que aumente a degradação do composto alvo. No entanto, quando inicialmente se adiciona $H_2O_2$ ao sistema, tem - se um excesso deste reagente que pode agir como sequestrador de radical, também a reação de formação do superóxido começa a competir pelo ferro dificultando a reação de Fenton. Desta forma, o aumento do pH tende a diminuir a oxidação do composto, como observado neste trabalho.

Analisando os resultados verifica-se que a utilização de ligantes de ferro na degradação de TBH apresenta os melhores resultados sendo os ligantes citrato férrico mais eficiente na degradação em altos valores de pH que FeOx. Como a maioria das soluções após o tratamento não apresentou total mineralização, um estudo foi feito a fim de verificar a toxicidade da solução em função da complexação de ferro .

### 4. 2. 2. 3. Testes de toxicidade e parâmetros de biodegradabilidade

A toxicidade da solução final é uma preocupação que deve ser levada em conta após a aplicação dos POA pois, nem sempre a remoção do composto alvo e a alta mineralização geram soluções com baixo índice de toxicidade (Fenández-Alba, et al., 2002, SARRIA, et al., 2002 , PARRA, et al., 2000).

Na avaliação da ecotoxicidade das soluções resultantes dos experimentos de fotodegradação de tebuthiuron na presença de Fecit foram utilizados os organismos *ceriodaphnia dúbia (CD) e ceriodaphnia silvestriii (CS).* Os resultados dos testes de ecotoxicidade são mostrados na Tabela 15. Vale ressaltar que as soluções utilizadas na realização dos testes de ecotoxicidade e avaliação da biodegradabilidade tiveram o valor de pH aumentado para 10, para a precipitação dos íons ferro, foram filtradas (membrana 0,45 μm) e o valor de pH foi novamente ajustado para 7, além disso, o $H_2O_2$ foi extinto (usando catalase) das soluções por ser tóxico aos organismos.

Observando a coluna que indica a imobilidade dos organismos, *ceriodaphnia dúbia* verifica-se que a toxicidade diminuiu consideravelmente com o tempo de reação apresentando ao final do experimento (14,4J $cm^{-2}$ aproximadamente 1 hora e 48 minutos) apenas 25% de mortalidade. Este valor é considerado como indício de

toxicidade (BARBOSA, 2000). Para *ceriodaphnia silvestriii (CS)*, observa-se um comportamento semelhante ao da *ceriodaphnia dúbia* apresentando uma diminuição da toxicidade com o passar do tempo e em 7,5 J $cm^{-2}$ a imobilidade observada foi de 60 %. A medida em 14,4 J $cm^{-2}$ foi desconsiderada, pois neste teste a imobilidade do controle foi maior que 10%.

A toxicidade apresentada pela solução resultante do tratamento foto-Fenton é referente aos intermediários de degradação de TBH já que os resultados cromatográficos não acusam a presença de TBH a partir da dose de energia 1,1 J $cm^{-2}$.

**Tabela 15.** Resultados da mortalidade dos organismos *ceriodaphnia dúbia(CD) e silvestriii(CS)* para os experimentos de fotodegradação na presença de Fecit (*in situ*).

| **Amostra/ J $cm^{-2}$** | **Imob. *CD* 24h(%)** | **Imob *CD*. 48h (%)** | **Imob. *CS* 24h (%)** | **Imob. *CS* 48h (%)** |
|---|---|---|---|---|
| Controle | 0 | 0 | 0 | 7 |
| Combine® | 100 | 100 | * | * |
| Inicial | 100 | 100 | 67 | 93 |
| 2,9 | 87 | 93 | 60 | 93 |
| 7,5 | 0 | 60 | 7 | 60 |
| 14,4 | 15 | 25 | * | * |

*CD = Ceriodaphnia dúbia*
*CS = Ceriodaphnia silvestriii*
Imob = imobilidade do organismo
nd= não determinado
*mortalidade do controle > 10%.
$[Fe(NO_3)_3]$=[ácido cítrico]= 1mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]$ = 10 mmol $L^{-1}$ com novas adições em 2,9 J $cm^{-2}$ (para 7,5 J $cm^{-2}$) e 8,2 e 12,9 J $cm^{-2}$(para 14,4 J $cm^{-2}$), pH 2,5.

A alta toxicidade e a baixa biodegradabilidade dos efluentes são os principais fatores que justificam a aplicação de POA em substituição aos processos convencionais de tratamento de efluentes. A possibilidade de acoplamento entre os processos químicos e biológicos reside na transformação de matéria não biodegradável em biodegradável, ou seja, no aumento da biodegradabilidade do efluente.

Em geral, para verificar a biodegradabilidade das soluções, utiliza-se a razão entre a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO) (KJITVICHYANUKUL; SUNTROVIPART, 2006; TRUJILLO, et al., 2006). Geralmente são aplicados processos biológicos para efluentes que tenham a relação DBO/ DQO maior que 0,33 (SARRIA, et al., 2002).

O decreto de lei estadual 8468 (COMPANHIA..., 2007) permite a emissão em canalizações públicas ou privadas de efluentes com DBO menores que 60 mg $L^{-1}$.

Assim julgou-se necessário, além da avaliação da ecotoxicidade da solução, fazer um estudo de sua biodegradabilidade. Observando a Tabela 16, verifica-se que todas as soluções que passaram pelo processo foto-Fenton modificado atingiram valores de DBO/DQO maiores que 0,33 evidenciando que o processo foto-Fenton aumentou a biodegradabilidade das soluções. Além disso, todas as soluções atingiram valores de DBO menores que 60 mg de $O_2$ $L^{-1}$ o que permitiria seu descarte segundo a legislação após adequação da concentração de Fe ao limite imposto (BRASIL, 2007).

Verifica-se que logo nos primeiros minutos de reação (2,9 J $cm^{-2}$) maior remoção de DQO (76%) em relação à DBO (51%) é obtida. Isso indica que a remoção é preferencial em compostos não biodegradáveis, o que implica em aumento da biodegradabilidade da solução. O aumento da biodegradabilidade após aplicação de processo Fenton e foto-Fenton foi observado por vários autores (OLLER, et al., 2006; KJITVICHYANUKUL, SUNTRONVIPART, 2006; FERNANDEZ-ALBA, et al., 2002; PARRA, et al., 2000; RIVAS, et al., 2001).

**Tabela 16.** Parâmetros de biodegradabilidade para os experimentos de fotodegradação na presença de Fecit**.**

| **Amostra/ J $cm^{-2}$** | **DBO (mg $L^{-1}$)** | **Remoção DBO(%)** | **DQO (mg$L^{-1}$)** | **Remoção DQO (%)** | **DBO/ DQO** | **COT (ppm)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Combine® | 48,9 | | 140 | | 0,35 | 59 |
| Inicial | 114 | | 457 | | 0,25 | 131 |
| 2,9 | 56,2 | 51 | 108 | 76 | 0,52 | 67,3 |
| 7,5 | 15,4 | 87 | 38,0 | 92 | 0,41 | 18,0 |
| 14,4 | 17,1 | 85 | 46,0 | 90 | 0,37 | 18,0 |

$[Fe(NO_3)_3]$ = [ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]$ = 10 mmol $L^{-1}$ com novas adições em 2,9; 8,2 e 12,9 J $cm^{-2}$, pH =2,5.

Com o aumento do tempo de irradiação verifica-se que a remoção de COT tende a se estabilizar, assim como a remoção de DBO e DQO. Esse comportamento também é verificado na literatura. Para aumentar a biodegradabilidade de efluente de hospital diversos parâmetros do processo foto-Fenton tiveram que ser alterados para se obter um valor máximo de biodegradabilidade (KJITVICHYANUKUL; SUNTRONVIPART, 2006)

Também com o aumento do tempo de irradiação existe uma tendência em diminuir a biodegradabilidade (Tabela 16,). Esta diminuição pode estar relacionada à maior remoção de moléculas biodegradáveis (entre 2,9 e 7,5 J $cm^{-2}$ foram removidos 36% e 16 % de DBO e DQO, respectivamente) que devem estar em maior proporção. Apesar disso, o valor observado para o último ponto (14,4 J $cm^{-2}$) da solução ainda apresenta índice de biodegradabilidade. A diminuição da biodegradabilidade após a aplicação do processo Fenton em um efluente com alto índice de substâncias biodegradáveis já foi relatada (TRUJILLO, et al., (2006)) e a explicação para este comportamento está na oxidação destas substâncias à $CO_2$ resultando na diminuição da razão DBO/DQO.

Outro fator utilizado para estimar a biodegradabilidade foi o número de oxidação médio de carbono orgânico (NOC) presente nas soluções que relaciona os resultados de COT e DQO conforme equação 54.

O número de oxidação médio apresenta valor entre 4, referente a $CO_2$ que é o estado de maior oxidação de C, e –4 , referente a $CH_4$ que é o estado mais reduzido. Geralmente, um aumento no número de oxidação implica em um aumento na biodegradabilidade.

Podemos verificar que inicialmente a solução sem tratamento apresenta NOC igual a –1,14 (Figura 47). Este valor foi aumentado para 1,5 já nos primeiros 30 minutos de reação (2,9 J $cm^{-2}$). Este resultado sugere que o emprego do processo foto-Fenton foi capaz de oxidar as substâncias presentes na solução, transformando-as em substâncias biodegradáveis, já que nesta dose de energia foi o ponto onde a solução atingiu maior índice de biodegradabilidade. Após esta dose de energia, o valor de NOC tende a diminuir com o tempo de reação.

Segundo, Vogel et al. (2000) são três os fenômenos que podem ocasionar uma diminuição do valor de NOC: a redução e remoção física de orgânicos e a descarboxilação.

O meio reacional do processo foto-Fenton é extremamente oxidante dificultando que reações de redução ocorram. A possível formação e evaporação de compostos voláteis não podem ser descartadas já que o reator usado é aberto. Mas neste caso, o principal fenômeno que está ocorrendo é a descarboxilação que pôde ser observada pela diminuição da concentração de carbono orgânico nas amostras.

Isto significa que a partir de 2,9 J $cm^{-2}$ as moléculas tendem a serem oxidadas diretamente a $CO_2$, diminuindo o NOC e como conseqüência também a biodegradabilidade. E isso é evidenciado visto que os valores de biodegradabilidade acompanham o comportamento do NOC, apresentando uma diminuição com o tempo de reação.

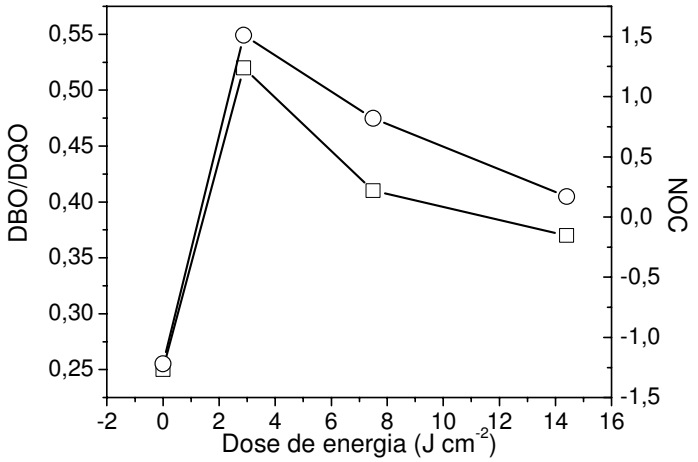



**Figura 47**. Resultados de biodegradabilidade (—□—) e de NOC (—○—) durante a degradação de TBH utilizando processo foto-Fenton/Fecit *in situ*/Solar. [$Fe(NO_3)_3$] = [ácido cítrico] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$ com reposições em 2,9; 8,2 e 12,9 J $cm^{-2}$; pH = 2,5.

Apesar da diminuição de NOC e de biodegradabilidade, estes valores ao final do experimento (14 J $cm^{-2}$) ainda indicam maior biodegradabilidade do que os valores iniciais, o que demonstra a grande eficiência do processo foto-Fenton solar para aumentar a biodegradabilidade desta solução. No entanto, após a dose de energia considerada, conforme evidenciado na Tabela 15, a porcentagem de organismos imóveis após 48 horas é de 25%, o que pode ser considerado como baixa toxidade do meio. Estes achados estão de acordo com a literatura, no qual pode-se encontrar compostos biodegradáveis, mas com alguma toxidade, já que o conceito de ecotoxicidade relaciona além do efeito tóxico a razão concentração por tempo de exposição (OLLER, et al., 2006; PARRA, et al., 2000)

Observando a Tabela 16 verifica-se que a relação DBO/DQO para Combine® é 0,35 que representa possibilidade de biodegradabilidade, já que valores entre 0,2 e 0,4, correspondem a efluentes parcialmente biodegradáveis (SARRIA, et al, 2002). O resultado de NOC para a solução de Combine® foi 0,4 mostrando que esta solução tem um baixo grau de oxidação, que indiretamente é um indicativo da

dificuldade de biodegradar esta solução. Desta forma, a utilização de POA é indicada, pois este processo é indicado devido a alta eficiência do processo, na degradação deste composto que se mostrou muito tóxico (Tabela 15) a *Ceriodaphinia Dúbia*.

A $DL_{50}$ de TBH para *Daphnia magna* é de 225 mg $L^{-1}$ (aproximadamente 1 mmol $L^{-1}$) (MEYERHOFF, et al., 1985). Os resultados de toxicidade obtidos com *Ceriodaphinia Dúbia* nos levam a deduzir que estes organismos são mais sensíveis ao TBH que a *Daphnia magna* já que expostos a uma concentração de 0,5 mmol $L^{-1}$ (114 mg $L^{-1}$) de TBH em 24 horas todos os organismos foram mortos (Tabela 15).

Os testes de ecotoxicidade e a determinação dos parâmetros de biodegradabilidade também foram feitos para as soluções dos experimentos na presença de $Fe(NO_3)_3$. As soluções resultantes do tratamento na presença de nitrato férrico apresentaram baixa toxicidade (Tabela 17). No entanto, a biodegradabilidade tende a diminuir com o aumento do tempo de reação.

Após a remoção dos íons ferro, a solução resultante do tratamento (14,4 J $cm^{-2}$) poderia ser descartada diretamente na rede de esgoto, pois apresenta valores de DBO menores que 60 mg $L^{-1}$, apresenta baixa toxicidade frente a *CD* e *CS* e a relação DBO/DQO está muito próxima a 0,33.

Os valores de toxicidade e de biodegradabilidade apresentados para o tratamento foto-Fenton utilizando $Fe(NO_3)_3$ (Tabela 17) indicam a possibilidade da combinação do processo foto-Fenton com o biológico logo na primeira hora de tratamento (7,5 J $cm^{-2}$), já que é atingida a redução de carga orgânica conduzindo ao status de biodegradabilidade do efluente. Resultados interessantes foram obtidos por Kjitvichyanukul e Suntronvipart (2006), com a utilização de tratamento biológico posteriormente ao tratamento foto-Fenton (após a extinção de $H_2O_2$) em soluções que apresentavam até 30% de toxicidade. Neste mesmo trabalho, ao final do tratamento, 95% da carga orgânica do efluente havia sido removida.

Esta possibilidade pode ser considera, já que os organismos do lodo ativado podem atuar na degradação de efluentes pouco tóxicos, pois, em geral, estes organismos são mais resistentes do que os utilizados para a avaliação da ecotoxicidade (Pulgarin, et al., 1999).

A combinação dos processos é uma ferramenta desejada, pois possibilita a redução de custos operacionais do tratamento oxidativo (OLLER, et al., 2006; KJITVICHYANUKUL; SUNTRONVIPART, 2006, POOLE, 2004; PARRA, et al., 2000, PULGARIN, et al. 1999; RIVAS, et al., 2001; SARRIA, et al., 2002).

**Tabela 17.** Parâmetros de ecotoxicidade e biodegradabilidade para os experimentos de fotodegradação na presença de $Fe(NO_3)_3$.

| **Amostra / Jcm$^{-2}$** | **[TBH] mmol L$^{-1}$** | **Imob *CD* 24h (%)** | **Imob *CD* 48h (%)** | **Imob. *CS* 24h (%)** | **Imob *CS*. 48h (%)** | **DBO (mg L$^{-1}$)** | **DQO (mgL$^{-1}$)** | **DBO/ DQO** | **COT (ppm)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0,55 | 100 | 100 | nd | nd | 48,9 | 140 | 0,35 | 58,3 |
| 7,5 | 0 | 5 | 45 | 5 | 50 | 41,6 | 118 | 0,35 | 45,4 |
| 14,4 | 0 | 0 | 5 | 15 | 15 | 17,6 | 61 | 0,29 | 22,0 |

*CD- Ceriodaphinia Dúbia*

*CS- Ceriodaphinia Silvestriii*

Imob. imobilidade

nd = não determinado;

$[Fe(NO_3)_3]$ = 1,0mmol L$^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 10 mmol L$^{-1}$ , $pH_i$ = 2,5.

Comparando–se os dois sistemas, $Fe(NO_3)_3$ e Fecit, no que diz respeito aos parâmetros de toxicidade, a utilização de nitrato férrico resulta em soluções menos tóxicas, mostrando que apesar da menor eficiência na degradação de TBH os compostos gerados após 2 horas de irradiação (14, 4 J cm$^{-2}$) praticamente não apresentam toxicidade e são biodegradáveis, indicando que o processo foto-Fenton foi muito eficiente mesmo na ausência de ligantes. Porém, sua aplicação na presença de $Fe(NO_3)_3$ fica condicionada ao valor de pH 2,5. Entre as hipóteses para explicar a diferença apresentada na toxicidade entre $Fe(NO_3)_3$ e Fecit está a formação dos mesmos intermediários com diferentes concentrações ou a formação de intermediários distintos em cada sistema.

Fernandez-Alba et al. (2002) após avaliar a toxicidade de soluções do mesmo herbicida, proveniente do tratamento com foto-Fenton e $TiO_2$, verificaram que as soluções apresentavam diferentes toxicidades e concluíram que os intermediários gerados nos dois processos deviam ser diferentes. Diferentes valores de toxicidade no tratamento utilizando processo de Fenton para o inseticida dimetoato também foram encontrados usando diferentes espécies de ferro. Os autores indicam que

esta diferença está relacionada aos diferentes intermediários formados na reação (EVGENIDOU, et al., 2007).

Os resultados de NOC para os experimentos na presença de $Fe(NO_3)_3$ estão apresentados na Figura 48. Como podemos verificar, o estado de oxidação diminui com o tempo de reação. Este comportamento deve estar associado à descarboxilação da solução

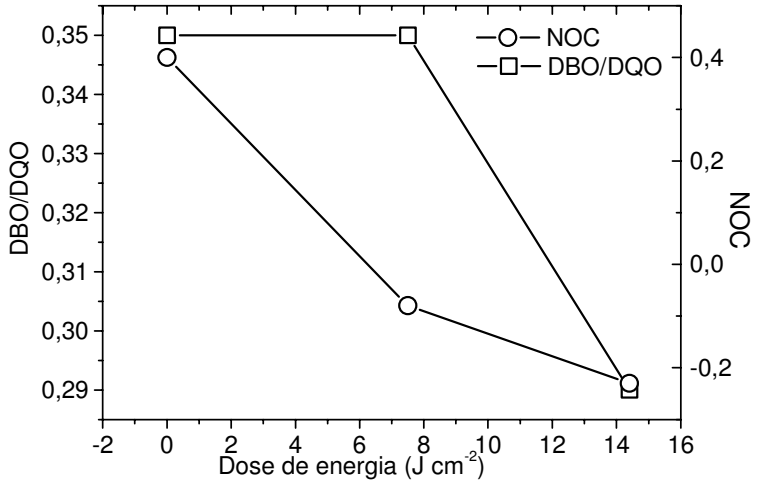



**Figura 48.** Resultados de biodegradabilidade e de NOC durante a degradação de combine® utilizando processo foto-Fenton/ $Fe(NO_3)_3$. $[Fe(NO_3)_3]$= 1,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]$ = 10 mmol $L^{-1}$, pH 2,5

Para efeito de comparação foram feitos experimentos na presença de outro complexante, o ferrioxalato (FeOx). Para avaliar a toxicidade isolada proveniente do ferrioxalato, fez-se os testes de ecotoxicidade para o oxalato de potássio na concentração 3,0 mmol $L^{-1}$, que é a concentração do oxalato no complexo FeOx. Os resultados para esses experimentos são apresentados na Tabela 18.

Comparando-se os resultados na presença de FeOx (Tabela 18) com aqueles na presença de Fecit (Tabelas 15 e 16) podemos verificar que após 2,9 J $cm^{-2}$ a toxicidade é equivalente. Mas a aplicação do processo foto-Fenton na presença de FeOx se mostrou mais eficiente em relação ao aumento da biodegradabilidade.

Com relação à ecotoxicidade verifica-se que a aplicação do processo foto-Fenton contendo Fecit *in situ* se mostrou mais eficiente que o FeOx visto que na dose de energia solar de 7,5 J $cm^{-2}$ a solução contendo Fecit apresentou 60% de imobilidade enquanto FeOx apresentou 75%. Em relação à biodegradabilidade os resultados são semelhantes.

**Tabela 18.** Parâmetros de toxicidade e biodegradabilidade para os experimentos de fotodegradação de TBH na presença de FeOx**.**

| **Amostra/ Jcm$^{-2}$** | **[TBH] mmolL$^{-1}$** | **Imob. *CD* 24h (%)** | **Imob. *CD* 48h (%)** | **Imob *CS*. 24h (%)-** | **Imob *CS*. 48h (%)-** | **DBO (mg L$^{-1}$)** | **DQO (mgL$^{-1}$)** | **DBO/ DQO** | **COT (ppm)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Inicial | 0,54 | 100 | 100 | nd | nd | 94,3 | 282 | 0,33 | 128,4 |
| 2,9 | 0 | 70 | 95 | 85 | 90 | 39,4 | 36 | 1,09 | 30 |
| 7,5 | 0 | 75 | 75 | 60 | 70 | 14,6 | 34 | 0,43 | 17 |
| $K_2C_2O_4$ | | 100 | 100 | nd | nd | 58,6 | 20 | 2,93 | 67,62 |

CD- *Ceriodaphinia Dúbia*.

CS- *Ceriodaphinia Silvestrii*.

Imob.= imobilidade.

nd = não determinado.

FeOx= 1,0 mmol L$^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol L$^{-1}$ com nova adição em 2,88 J cm$^{-2}$ , $pH_i$ = 2,5. $K_2C_2O_4$ 3.0 mmol L$^{-1}$

Observando os resultados de toxicidade e biodegradabilidade apresentados nas Tabelas 15, 16, 17 e 18, verifica-se que o uso de $Fe(NO_3)_3$ resultou em soluções menos tóxicas e biodegradáveis. Este melhor desempenho pode estar associado ao fato que na presença de ligantes há a formação de ácidos orgânicos de cadeia curta, como o oxálico, que é tóxico ($DL_{50}$= 375 mg/Kg – ratos) e até mutagênico (*Escherichia coli*) para algumas espécies apesar de ser biodegradável. (BUDAVARI, 2001).

Apesar da baixa toxicidade das soluções resultantes do tratamento com $Fe(NO_3)_3$ é importante ressaltar que a aplicação do processo obtendo altos valores de degradação fica condicionada ao valor de pH igual a 2,5. Assim, fez-se também os testes de ecotoxicidade para as soluções com ligantes onde o tratamento foi aplicado em valores de pH próximos ao neutro.

Observando as Tabelas 19 e 17 podemos verificar que em altos valores de pH os resultados de biodegradabilidade foram maiores para Fecit que os valores obtidos para nitrato férrico, no entanto, a toxicidade de Fecit pH 6 é maior que $Fe(NO_3)_3$.

Os valores de NOC são bem altos indicando um alto índice de oxidação das moléculas e que a maior parte destas ainda não está sendo convertida diretamente a $CO_2$. Considerando que os valores de NOC estão entre 1 e 2, de acordo com Vogel et al. (2000) estes valores são característicos de ácidos carboxílicos de cadeia curta como o ácido maleico e o fórmico, respectivamente. O ácido fórmico, por exemplo, é nocivo a organismos aquáticos, apresentando $DL_{50}$ para *Daphnia magna*

de 34,2 mg/L (0,7 mmol $L^{-1}$). Apesar disso, este ácido é altamente biodegradável (98% em 14 dias) (FICHA...,2007).

Desta forma, a possibilidade da união de tratamentos não pode ser excluída, pois os organismos presentes no lodo ativado são mais resistentes que os organismos usados para avaliar a toxicidade (OLLER, et al., 2006).

**Tabela 19.** Parâmetros de toxicidade e biodegradabilidade para os experimentos de fotodegradação na presença de Fecit *in situ*.em altos valores de pH

| **Amostra** | **pH** | **[TBH] mmol $L^{-1}$** | **Imob. *CD* 24h (%)** | **Imob. *CD* 48h (%)** | **DBO (mg $L^{-1}$)** | **DQO (mg$L^{-1}$)** | **DBO/ DQO** | **COT (ppm)** | **NOC** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Inicial | | 0,52 | 100 | 100 | 114 | 457 | 0,25 | 131,1 | -1,22 |
| 7,5 $Jcm^{-2}$ | 6 | 0,051 | 72 | 100 | 94,3 | 152 | 0,6 | 96,5 | 1,64 |
| 7,5 $Jcm^{-2}$ | 7,5 | 0,116 | 75 | 100 | 98,2 | 168 | 0,58 | 111 | 1,7 |

$[Fe(NO_3)_3]$=[ácido cítrico]= 1,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]$ = 10,0 mmol $L^{-1}$

CD- *Ceriodaphinia Dúbia* .

CS- *Ceriodaphinia Silvestrii***.**

Os parâmetros de ecotoxicidade e de biodegradabilidade também foram avaliados para os experimentos que utilizaram Fecit$NH_3$. Como podemos verificar a simples adição do complexo Fecit$NH_3$ diminuiu a toxicidade da solução de combine® (Tabela 20). A biodegradabilidade também foi aumentada e como conseqüência a solução tem um alto índice de oxidação. Essa solução não pode ser descartada devido ao alto valor de DBO acima do limite permitido por lei.

Após o tratamento foto-Fenton, a toxicidade aumenta muito chegando aos 100% de mortalidade em 24 horas, sendo que inicialmente este valor era igual a 20%. Provavelmente devido à formação de moléculas como formaldeido, ácido acético, benzoquinona e ácido maleico (valores de NOC entre 0 e 1 (VOGEL, et al., 2000). A biodegradabilidade diminui, mas ainda está dentro do valor considerado biodegradável, porém o valor da DBO não atingiu o limite de descarte. Experimentos com maior tempo de degradação seriam necessários para atingir os valores da legislação.

**Tabela 20.** Parâmetros de toxicidade e biodegradabilidade para os experimentos de fotodegradação na presença de $FecitNH_3$**.**

| **Amostra** | **pH** | **[TBH] mmol $L^{-1}$** | **Imob. *CD* 24h (%)** | **Imob. *CD* 48h (%)** | **DBO (mg $L^{-1}$)** | **DQO (mg$L^{-1}$)** | **DBO/ DQO** | **COT (ppm)** | **NOC** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| inicial | | 0,48 | 20 | 45 | 117,1 | 148 | 0,79 | 128,8 | 2,27 |
| 7,5 J $cm^{-2}$ | 7,5 | 0,055 | 100 | 100 | 80,9 | 205 | 0,4 | 88,3 | 0,52 |

*CD- Ceriodaphinia Dúbia*

$FecitNH_3$. 1,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]$ = 10,0 mmol $L^{-1}$,

Avaliando-se os resultados de ecotoxicidade verificou-se que a aplicação do processo foto-Fenton diminuiu a toxicidade das soluções de TBH e aumentou a biodegradabilidade.

As soluções nas quais utilizou-se $Fe(NO_3)_3$ no processo foto-Fenton foram consideradas não tóxicas e biodegradáveis, sendo que estes resultados são melhores que os apresentados pelos sistemas onde o ferro estava complexado. No entanto, sua utilização com alta eficiência de degradação fica condicionada a valores de pH no máximo até 3.

A diferença apresentada nos resultados de toxicidade para os sitemas contendo ferro livre e complexado pode estar associada à formação de diferentes intermediários ou que os intermediários formados nos diversos sistemas são semelhantes porém estão em diferentes concentrações. Assim estudo para avaliar a formação dos intermediários na degradação de TBH utilizando diferentes espécies de ferro foi feito.

### 4. 2. 2. 4. Identificação dos intermediários de degradação de TBH

A determinação dos intermediários de degradação de TBH para os sistemas contendo FeOx, Fecit e $Fe(NO_3)_3$ foi proposta neste trabalho com o objetivo de comparar os principais intermediários formados em cada sistema, principalmente no início da reação, já que valores distintos de eficiência de degradação são encontrados utilizando as diferentes espécies de ferro.

Assim a identificação dos intermediários foi feita em reator batelada retirando amostras em função do tempo de irradiação com o intuito de também se determinar a rota de degradação de TBH nos diferentes sistemas. Esses experimentos foram feitos para os sistemas contendo Fecit (*in situ*), FeOx e $Fe(NO_3)_3$ (pH 2,5) em reator batelada e a voltagem utilizada no LC-MS foi + 25 V a fim de se diminuir a fragmentação e poder observar melhor os picos referentes ao ion protonado. Os cromatogramas obtidos para FeOx não serão apresentados pois devido a problemas na bomba do equipamento de LC-MS, não mostraram boa resolução e os cromatogramas foram desconsiderados.

#### 4. 2. 2. 4.1. Sistema contendo Fecit

Como verificado nos experimentos anteriores na presença de Fecit a remoção de TBH é muito rápida (cerca de 10 minutos de irradiação em pH 2,5 total remoção de TBH foi obtida (Figura 38) assim a concentração de TBH foi aumentada para 2,0 mmol $L^{-1}$ e a concentração de Fecit e de $H_2O_2$ foi diminuída para 0,5 e 6,0 mmol$L^{-1}$, respectivamente, a fim de diminuir a velocidade de degradação de TBH e consequentemente aumentar a concentração dos intermediários iniciais.

Os cromatogramas obtidos em função da dose de energia para os experimentos contendo Fecit, são apresentados na Figura 49.

Como pode ser verificado inicialmente, o composto TBH apresenta tempo de retenção próximo de 19 minutos (Figura 49 (A)). O espectro de massas de TBH assim como sua estrutura são apresentados na Figura 50. A molécula de TBH apresenta massa molar de 228 u, que é reconhecida no espectro pelo íon protonado em 229 u $[M+H]^+$. O pico base de m/z 172, pode ser obtido pela cisão entre o N e a carbonila como indicado.

A oxidação de TBH é iniciada logo no primeiro minuto (0,18 J $cm^{-2}$) de reação com a formação de pelos menos 4 intermediários (Figura 49 B). No entanto, a alta intensidade do pico referente a TBH interferiu na identificação de outros intermediários, como pode ser verificado na Figura 51 que apresenta um fragmento da Figura 49 B. O pico existente em 6,64 minutos foi considerado uma contaminação do sistema visto que sua presença foi detectada mesmo antes do início da reação.

Como verificar-se na maioria dos cromatogramas temos baixa resolução. Desta forma, para facilitar a identificação dos compostos, em alguns casos foi necessário fazer o cromatograma extraído que é uma ferramenta do programa MassLynx®, que permite a apresentação do cromatograma em função da massa desejada.

Assim, calculava-se a massa do composto em função da oxidação, por exemplo, 244 u é adição de uma hidroxila à molécula de TBH, e assim solicitava-se o cromatograma extraído referente a 245 u (M+H). Por comparação com os outros cromatogramas e em função da energia obtida no cromatograma e/ou espectro, determinava-se a existência ou não da molécula.

Na Figura 52 são apresentados os cromatogramas extraídos para os diferentes compostos identificados no primeiro minuto (0,18 J $cm^{-2}$) de reação no sistema contendo Fecit.

Como verifica-se na Figura 52(F) com tempo de retenção igual a 9,29 minutos temos como pico 305 (M+H) u, que corresponde a uma molécula com 5 oxidações, sendo 3 hidroxilas e 2 aldeídos. Para este mesmo tempo de retenção, está coeluíndo o intermediário com massa molecular igual a 260 u (Figura 52 C). No entanto, os fragmentos presentes no espectro de massas (Figura 53-1) obtidos para este tempo de retenção, foram atribuídos a molécula de 304 u. Neste espectro, o fragmento com m/z 191 u é gerado na quebra entre o carbono do anel e o nitrogênio a partir do composto contendo as metilas da tert-butila hidroxiladas.

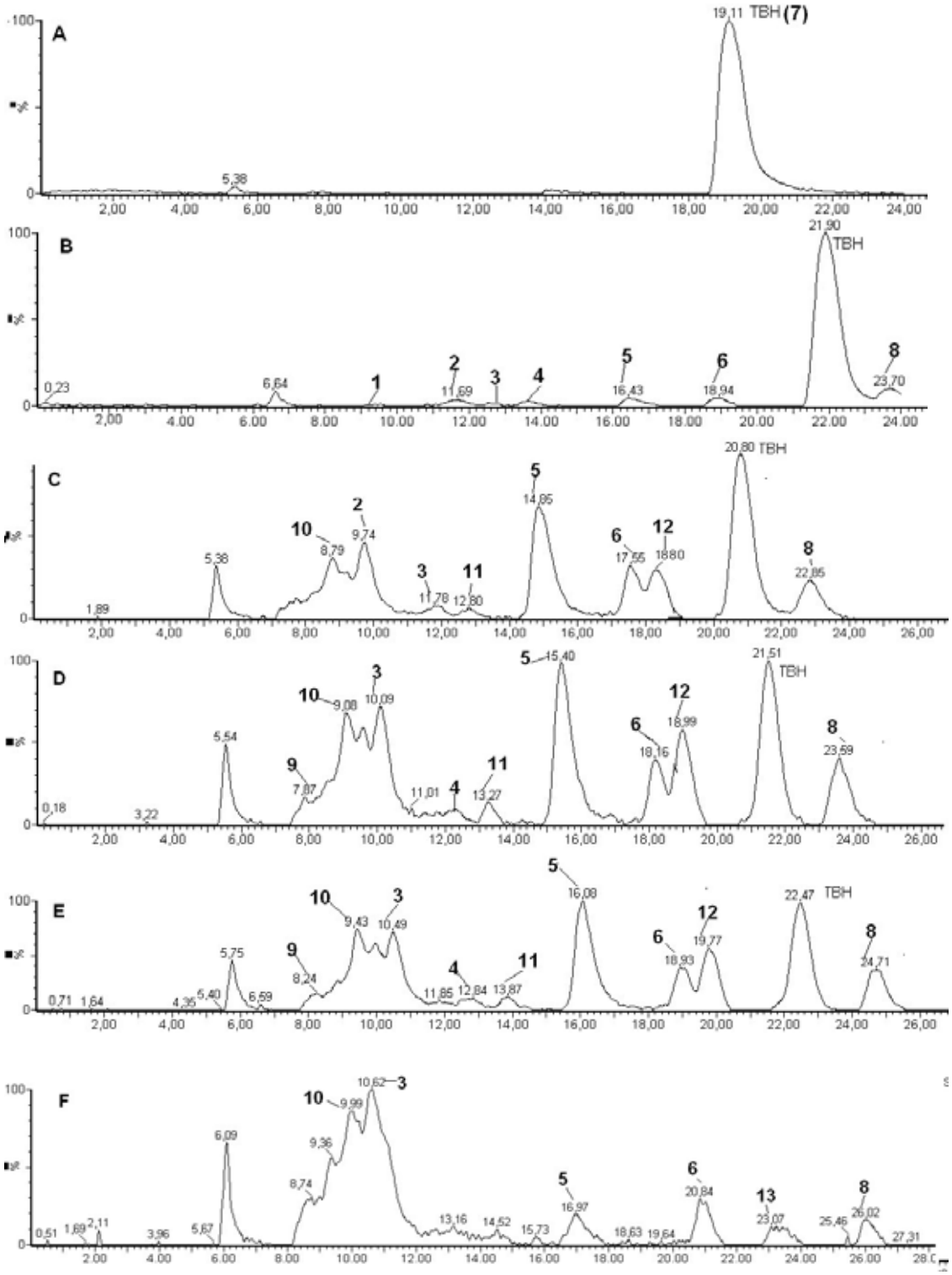



**Figura 49**. Cromatogramas obtidos durante a fotodegradação de TBH na presença de Fecit (*in situ*) em função da dose de energia acumulada no sistema: inicial **(A)**; 0,18 J $cm^{-2}$;(1,4 min.) **(B)**; 1,13 J $cm^{-2}$ (9 min.) **(C)**; 2,04 J $cm^{-2}$ (16 min.) **(D)**; 4,00 J $cm^{-2}$ (30 min.) **(E)**; 7,5 J $cm^{-2}$ (58 min.) **(F)**. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, reposições em 4,5 e 8,2 J $cm^{-2}$; $[Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5.

7- $t_R$ = 21,9 min (MM= 228 u - TBH)

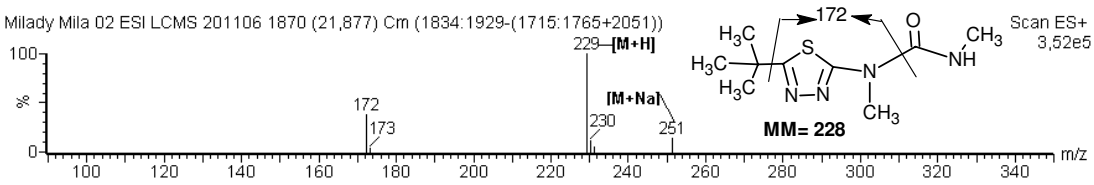



**Figura 50.** Espectro de massas de tebuthiuron.

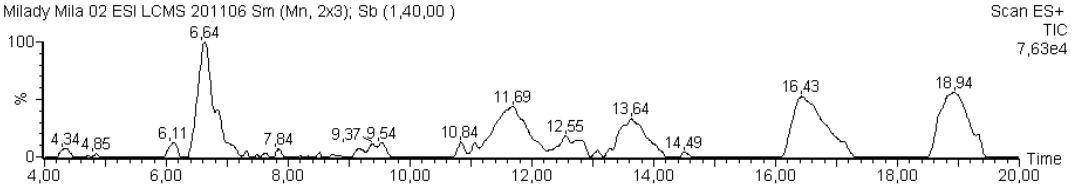



**Figura 51.** Detalhe do cromatograma obtido durante a fotodegradação de TBH na presença de Fecit (*in situ*) após receber 0,18 J $cm^{-2}$ (1,4 min.)de energia solar. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5.

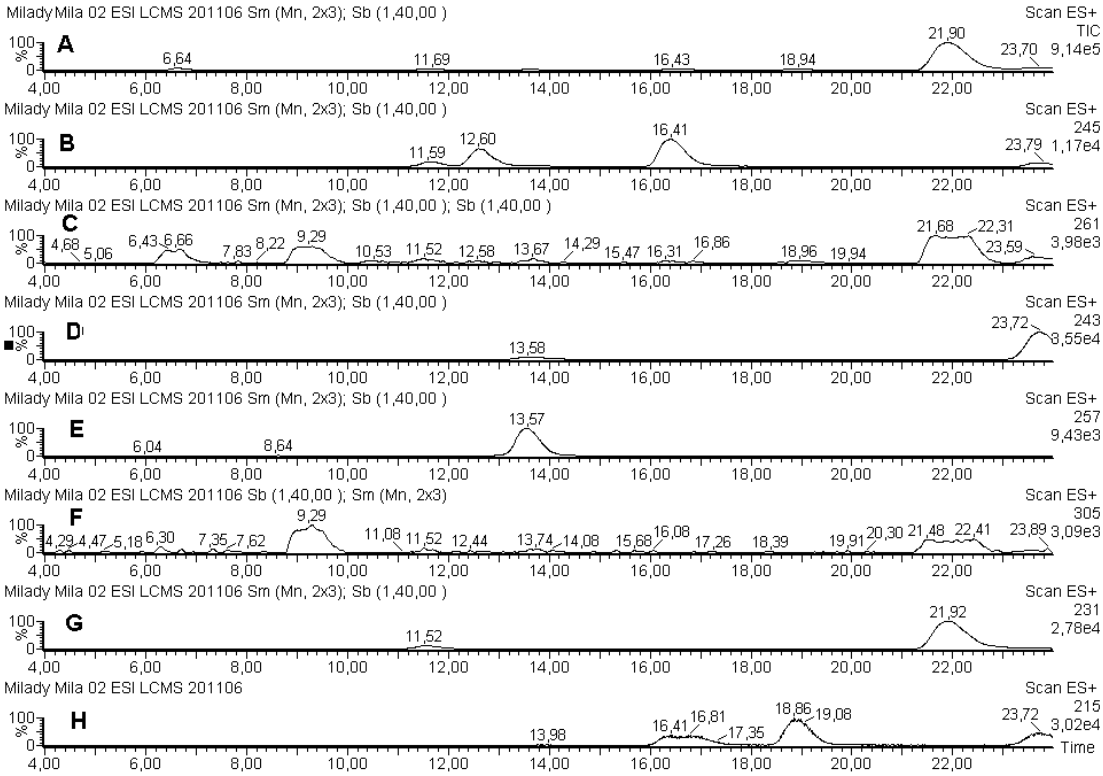
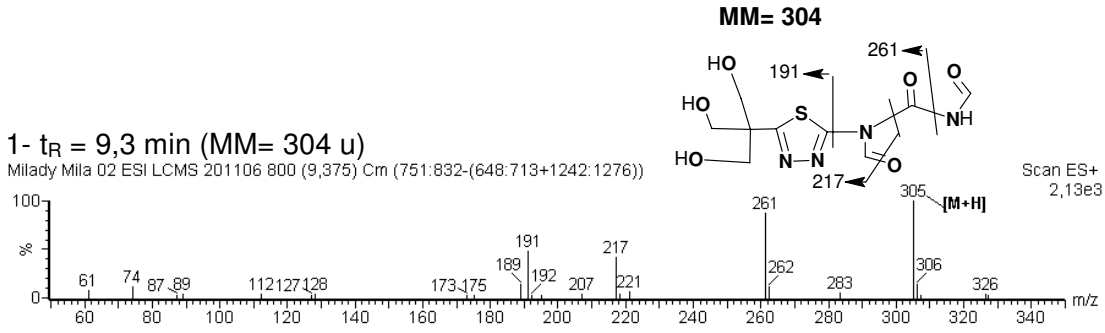


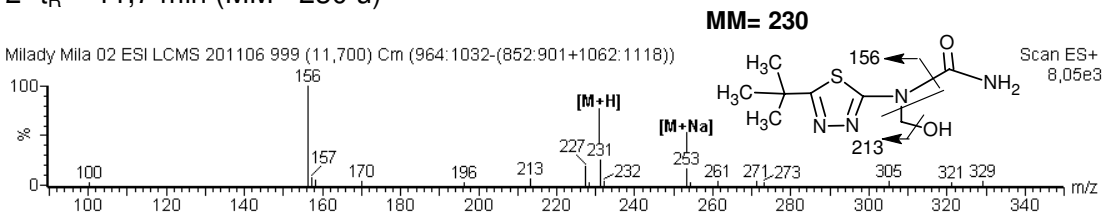

**Figura 52.** Cromatogramas extraídos para os diferentes intermediários de degradação obtidos após receber 0,18 J $cm^{-2}$ (1,4 min.) de energia solar. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$; $[Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. cromatograma total de íons (TIC) **(A)**; 245u **(B)**; 261u **(C)**; 242u **(D)**; 256u **(E)**; 304u **(F)**; 230u **(G)**; 214u **(H)**.

Os espectros de massas e as estruturas propostas para os intermediários detectados a partir do cromatograma obtido para a amostra após dose de energia solar igual a 0,18 J $cm^{-2}$ são mostrados na Figura 53.

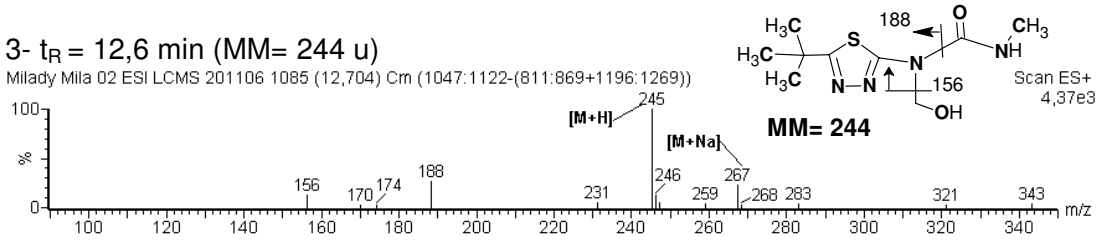
1- $t_R$ = 9,3 min (MM= 304 u)



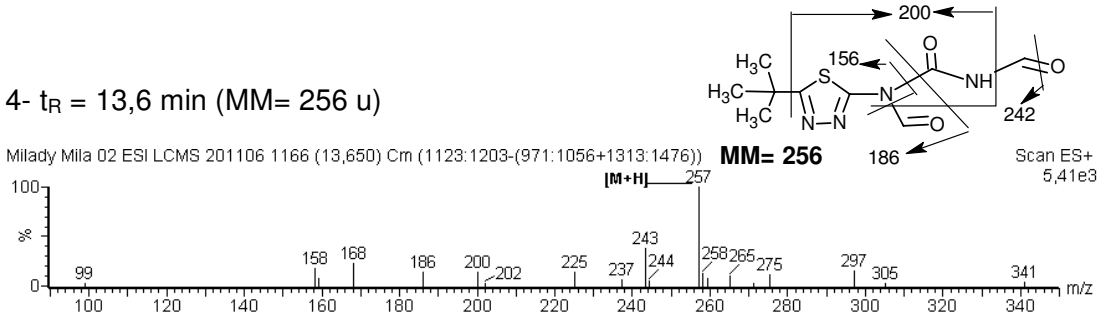

2- $t_R$ = 11,7 min (MM= 230 u)



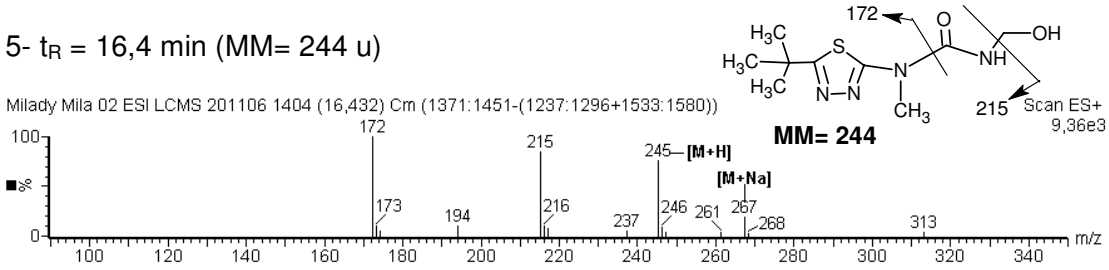

3- $t_R$ = 12,6 min (MM= 244 u)



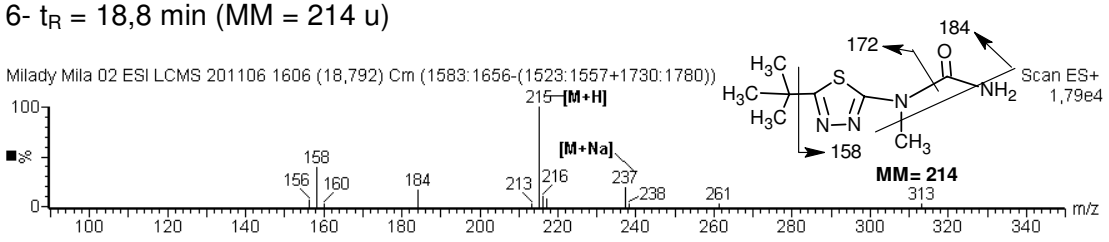

4- $t_R$ = 13,6 min (MM= 256 u)



5- $t_R$ = 16,4 min (MM= 244 u)




6- $t_R$ = 18,8 min (MM = 214 u)




8- $t_R$ = 23,8 min (MM= 242 u)

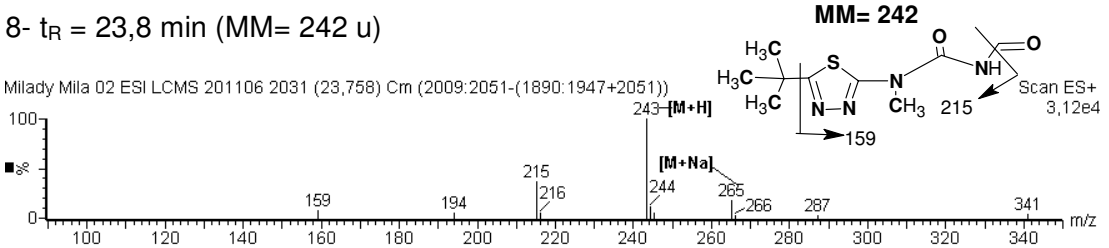



**Figura 53.** Espectros de massas de produtos de fotodegradação de tebuthiuron na presença de Fecit *in situ* após 0,18 J $cm^{-2}$ (1,4 min.). $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$; $[Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5

As estruturas propostas para os intermediários baseiam-se na oxidação da metila terminal da uréia (MM= 244(**5**), tr=. 16,4 minutos), oxidação desta metila a aldeído (MM= 242(**8**)) e a sua eliminação (MM= 215(**6**)). Esta parece ser a principal via de degradação de TBH, pois a presença destes intermediários é detectada durante todo o tempo de reação.

Quando o composto 6 é hidroxilado temos a formação do composto 2 com 230 u.

A hidroxilação das metilas, a oxidação destas a aldeído e a perda da metila da uréia, também são apontadas nos metabólitos de TBH mais encontrados em plantas (MCNEIL, et al., 1984; LOH, et al., 1978; RUTHERFORD, et al., 1995).

A molécula de tebuthiuron permite a geração de pelo menos 3 moléculas com 244 unidades de massa, já que a adição de uma única hidroxila à molécula de TBH pode ocorrer em uma das duas metilas da uréia ou em pelo menos uma metila da

*tert*-butila. O cromatograma extraído (Figura 52 B) apresentou mais picos devido ao fato que este também considera o tempo de retenção de moléculas onde 245 u é fragmento.

O composto 3 com massa igual a 244 u (tr= 12,6 minutos) é produto da hidroxilação da metila central da uréia. A proposição desta molécula está baseada em sua fragmentação que é resultado de um rearranjo de Maclafferty que é comum em amidas primárias, o qual é evidenciado pela perda de 57 unidades de massa (-$H_2CC$=ONH-) resultando no fragmento com m/z 188 u. O fragmento 156 u é proposto pela eliminação da metila hidroxilada a partir do fragmento 188 u.

O intermediário com número de massa 256 u é produto da oxidação de duas hidroxilas que foram adicionadas as metilas da uréia formando duas carbonilas. A partir deste intermediário pode ser gerada a molécula com 304 u que também apresenta a hidroxilação das metilas da *tert*-butila.

Com o passar do tempo de reação, intermediários com maior grau de oxidação vão surgindo e em aproximadamente 8 minutos de reação (1,13 J $cm^{-2}$), são detectados três novos intermediários. Os espectros de massa e as estruturas propostas para esses intermediários são apresentadas na Figura 54.

No cromatograma referente a 1,13 J $cm^{-2}$ não é mais detectado o intermediário com 305 u, o que facilitou a detecção do intermediário com 260 u, que corresponde à hidroxilação das metilas da uréia.

Observando os espectros presentes na Figura 54 constata-se que com o passar do tempo o ataque do radical hidroxila à *tert*-butila começa a ocorrer e intermediários com oxidações nesta região da molécula são mais observados que no início da reação, como é o caso do intermediário 11 com 286 u. A proposição deste intermediário está baseada na formação desta molécula após a perda da metila terminal da uréia. O fragmento principal com m/z 211 u se dá por uma reação de eliminação da carboxila gerada na oxidação da metila central da uréia e da carbonila da uréia e um rearranjo gerando uma dupla ligação entre o carbono e nitrogênio restante na molécula.

Após 1 hora de reação (7,50 J $cm^{-2}$), verificamos a formação de um intermediário com 228 u e a fragmentação observada no espectro de massas (Figura 55) indica que este composto não é TBH. A proposição da estrutura está baseada no fragmento 210 u referente à perda de água na molécula com formação

de dupla ligação entre carbono e nitrogênio resultando na fragmentação 210 u, a eliminação $H_2C{=}ONH_2$ resulta no fragmento 184 u.

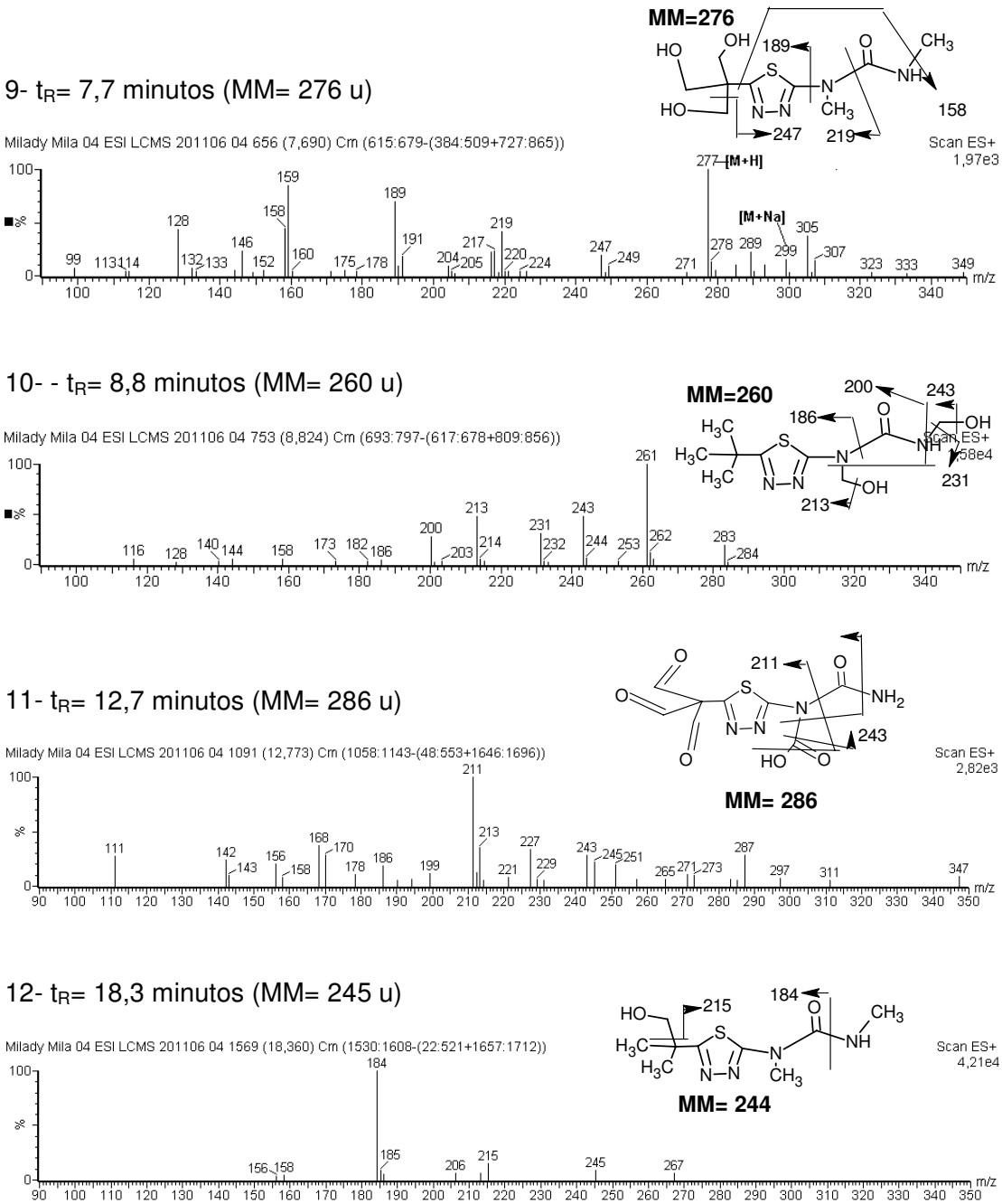



**Figura 54.** Espectros de massas de produtos de fotodegradação de tebuthiuron na presença de Fecit *in situ* intermediários. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. Dose de energia 1,13 J $cm^{-2}$ (9 min.).

13- $t_R$= 23,2 minutos (MM= 228 u)

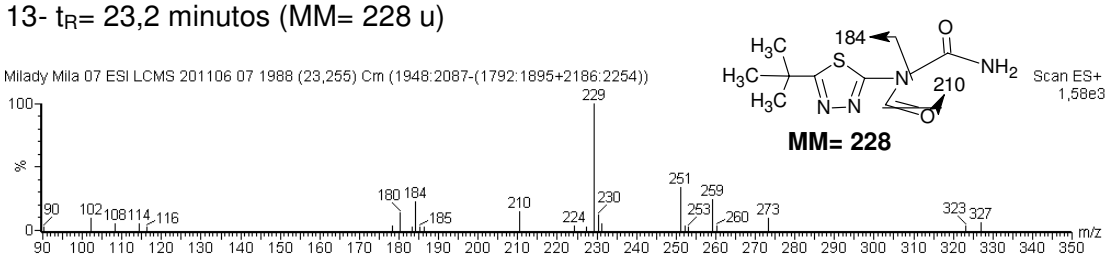



**Figura 55.** Espectro de massas de produto de fotodegradação de tebuthiuron na presença de Fecit *in situ*. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. Dose de energia 7,50 J $cm^{-2}$ (58 min.). $t_R$= 23,2 min.

Entre os intermediários detectados, nenhum composto resultante da abertura do anel tiadazol foi identificado. Teste qualitativo para sulfato (precipitação com $PbSO_4$ depois da reação com $Pb(NO_3)_2$) não indicou a formação deste íon que poderia ser formado a partir da abertura do anel.

A presença do anel tiadiazol foi verificada mesmo após 23 dias de irradiação com lâmpada. Também no estudo dos intermediários de foto-degradação de TBH utilizando $TiO_2$ propostos por Muneer et al (2005) a abertura do anel não foi verificada.

Utilizando o processo $TiO_2$/solar para a degradação do methidation (inseticida ultracid), que em sua fórmula contém um anel tiadiazol, verificou-se que a parte da molécula que continha o anel tiadiazol foi recalcitrante ao tratamento enquanto a outra parte da molécula foi facilmente oxidada (GARCIA-RIPPOL, et al., 2007). Comportamento semelhante foi previsto para sistemas que continham o anel de triazina, como a atrazina (PELLIZETTI, et al., 1990).

A explicação para a resistência à adição ou substituição eletrofílica no sistema triazina é que este anel tem baixa densidade eletrônica devido à presença de vários heteroátomos (PELLIZETTI, et al., 1990). O mesmo vale para o anel tiadiazol.

A evolução dos intermediários de degradação de TBH em função da dose de energia solar acumulada no sistema contendo Fecit é apresentada na Figura 56A. O resultado expresso na Figura 56A é a integração dos cromatogramas usando o programa MassLynx® nos diferentes tempos de reação resultando nas áreas dos diferentes picos. Este procedimento foi feito visando ter uma referência para comparar a ordem que os intermediários eram gerados já que a quantificação só seria possível pela utilização de padrões. Para efeito de comparação na Figura 56B é apresentada a remoção de TBH durante este experimento calculada da mesma

forma que para os intermediários Observando a Figura 56B verificamos que a transformação do TBH é muito rápida, e em 2,04 J $cm^{-2}$ praticamente todo o tebuthiuron já tinha sido degradado

Observando a Figura 56 A, verificamos que a maior parte dos intermediários atinge o seu pico máximo de formação em 1,13 J $cm^{-2}$ (aproximadamente 8 minutos de reação) indicando que apesar da baixa concentração dos reagentes de Fenton, a reação é muito efetiva.

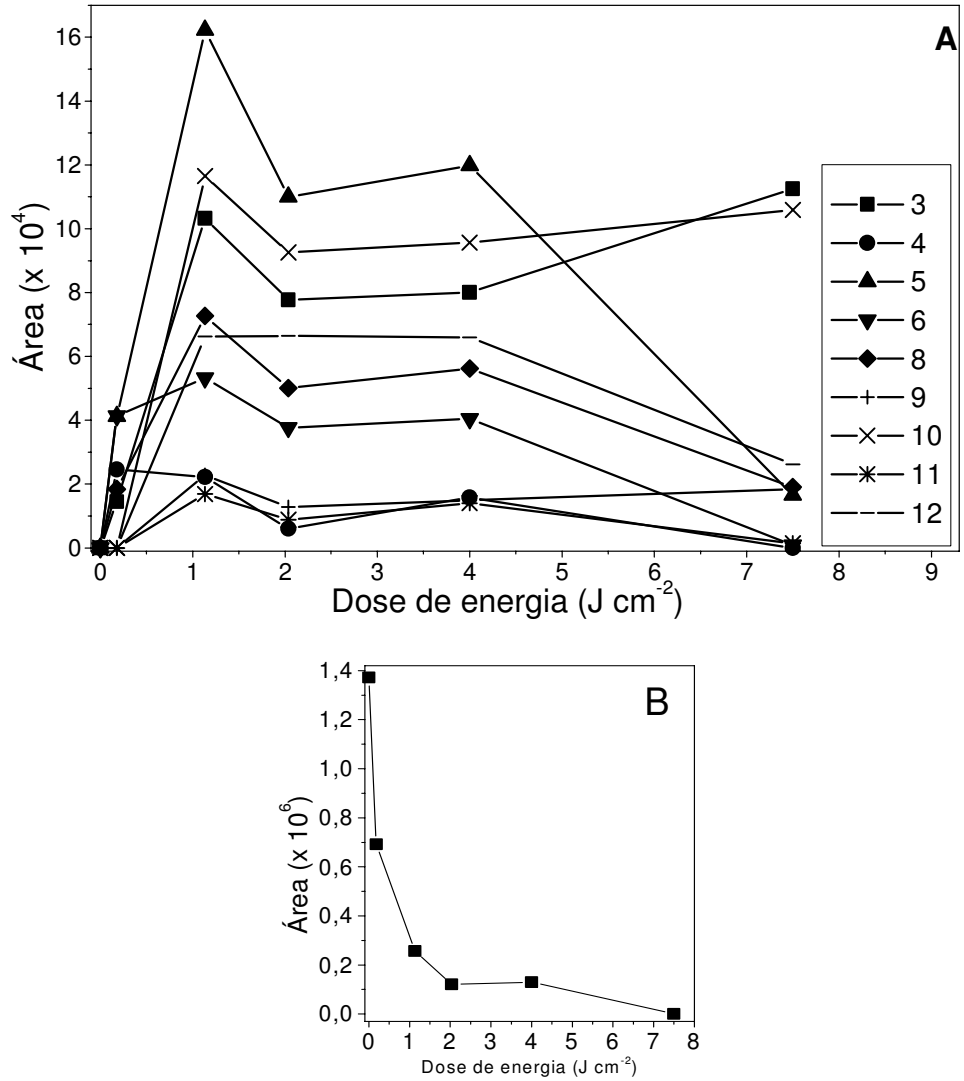



**Figura 56.** Evolução relativa dos principais compostos formados na degradação de tebuthiuron durante a primeira hora de reação na presença de Fecit *in situ*. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5 **(A)**. Porcentagem de TBH remanescente na solução em função da dose de energia acumulada no sistema. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, reposições em 4,5 e 8,2 J $cm^{-2}$; $[Fe(NO_3)_3$= [acido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5 **(B)**.

Os compostos resultantes da hidroxilação da *tert*-butila (composto 10 e 12) são observados a partir de 1,13 J $cm^{-2}$ (aproximadamente 8 minutos de reação).

Este resultado indica que a rota preferida de oxidação é a hidroxilação da metila da uréia e sua posterior oxidação. Baseado nestas e em outras informações na Figura 57 é proposta uma possível rota de degradação de TBH no sistema foto-Fenton/Fecit)/solar.

Observando a Figura 57 verifica-se que pelo menos 13 compostos intermediários de degradação foram identificados. Como em 1 hora de irradiação (7,5 J $cm^{-2}$) apenas 25% de mineralização foi alcançada, em adição a estes compostos outros produtos de degradação podem existir no sistema foto-Fenton, os quais não foram estudados, pois o objetivo deste estudo era determinar os intermediários iniciais de degradação.

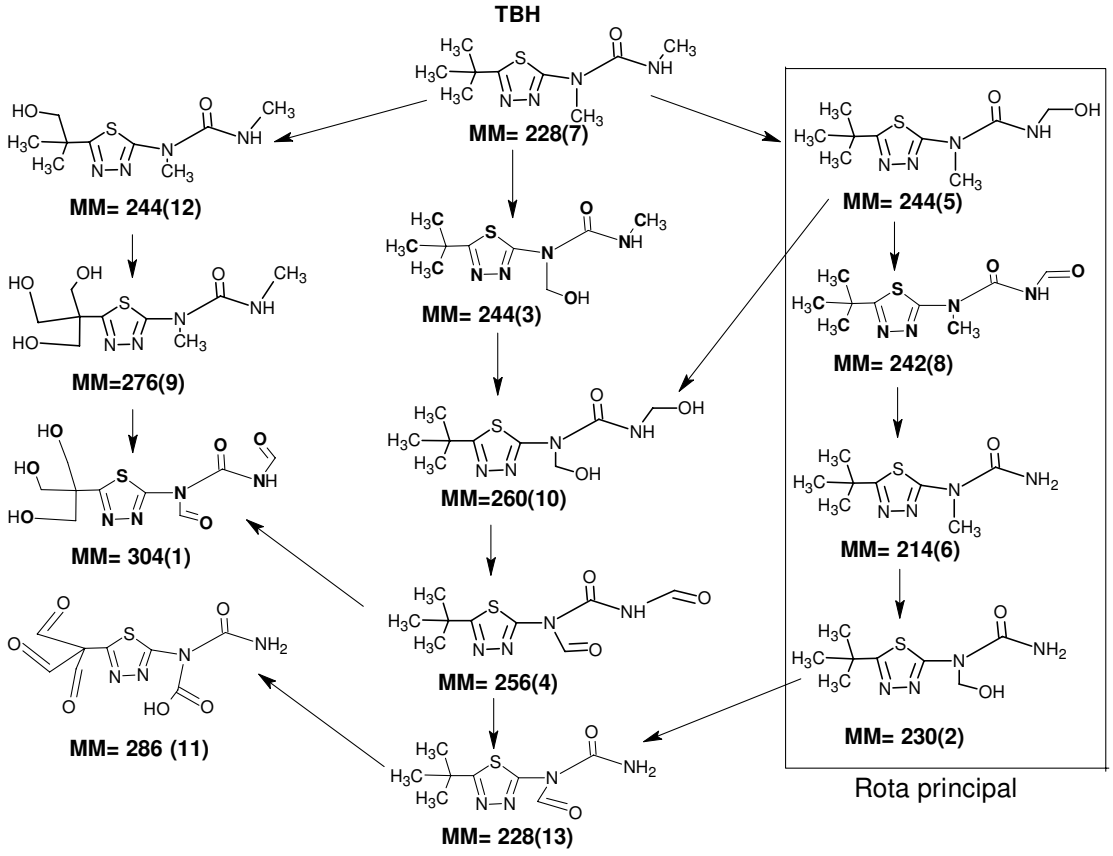



**Figura 57.** Possível rota de degradação de TBH na presença de Fecit *in situ*. $[TBH]_0$ = 2,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 6,0 mmol $L^{-1}$, reposições em 4,5 e 8,2 J $cm^{-2}$; $[Fe(NO_3)_3$= [ácido cítrico] = 0,5 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5

Esta proposta de rota de degradação da Figura 57 é muito semelhante à obtida para o sistema contendo TBH/FeOx /solar apresentado na Figura 58 (TROVÓ, 2005 e dados não publicados).

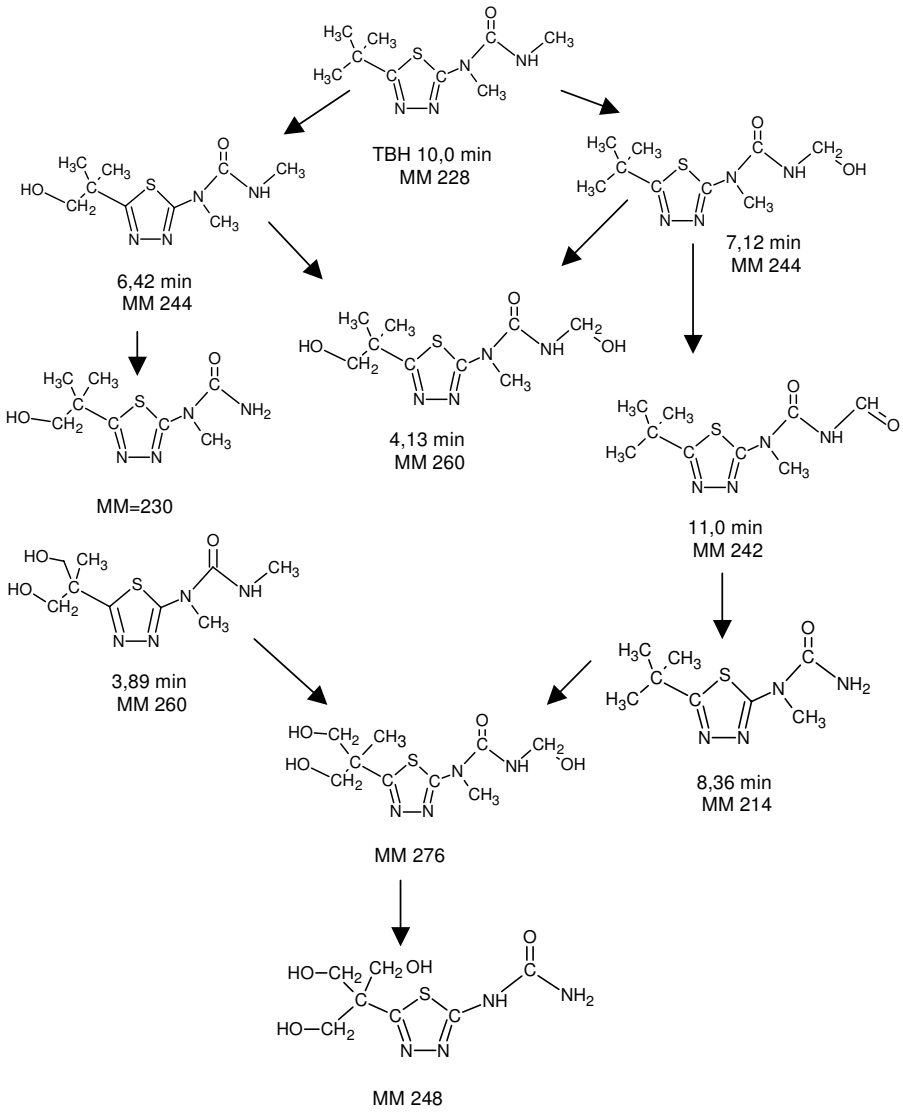



**Figura 58**. Possível rota de degradação de tebuthiuron por processo foto-Fenton utilizando ferrioxalato como espécie de ferro e luz solar. [TBH] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 6,0 mmol $L^{-1}$; [FeOx] = 0,5 mmol $L^{-1}$. (Trovó 2005 e dados não publicados)

Os dois sistemas contendo FeOx ou Fecit, concordam que a principal rota está baseada na oxidação da metila terminal da uréia. Ainda comparando as rotas propostas para Fecit *in situ* e FeOx alguns compostos apresentam a mesma massa, porém estruturas diferentes.

Ainda para FeOx foi proposta a molécula com estrutura 248 u a qual não foi detectada no estudo com Fecit, isto pode ser devido ao fato que a concentração de TBH e a voltagem de fragmentação utilizadas nestes estudo são diferentes que as utilizadas na presença de FeOx.

A rota de oxidação proposta quando utilizou-se $TiO_2$/UV para fotodegradar TBH apesar de ser distinta da apresentada neste trabalho, também não se observou a abertura do anel (MUNEER, et al., 2005)

### 4. 2. 2. 4. 2. Sistema na presença de $Fe(NO_3)_3$ (ausência de ligante)

Como a velocidade de reação para este sistema em geral é lenta, não foram alteradas as quantidades de reagentes, utilizando 0,5; 1,0 e 10 mmoL $L^{-1}$ para TBH, $Fe(NO_3)_3$ e $H_2O_2$, respectivamente.

A Figura 59 mostra os cromatogramas obtidos com o tempo de irradiação da solução de combine na presença de $Fe(NO_3)_3$.

Analisando os cromatogramas na Figura 59, podemos observar que com o aumento do tempo de irradiação há também o aumento dos picos dos intermediários identificados desde 0,18 até 4,00 J $cm^{-2}$ quando há o aparecimento de um composto em 20,8 minutos o qual ainda não havia sido observado. O espectro obtido para este composto está apresentado na Figura 60.

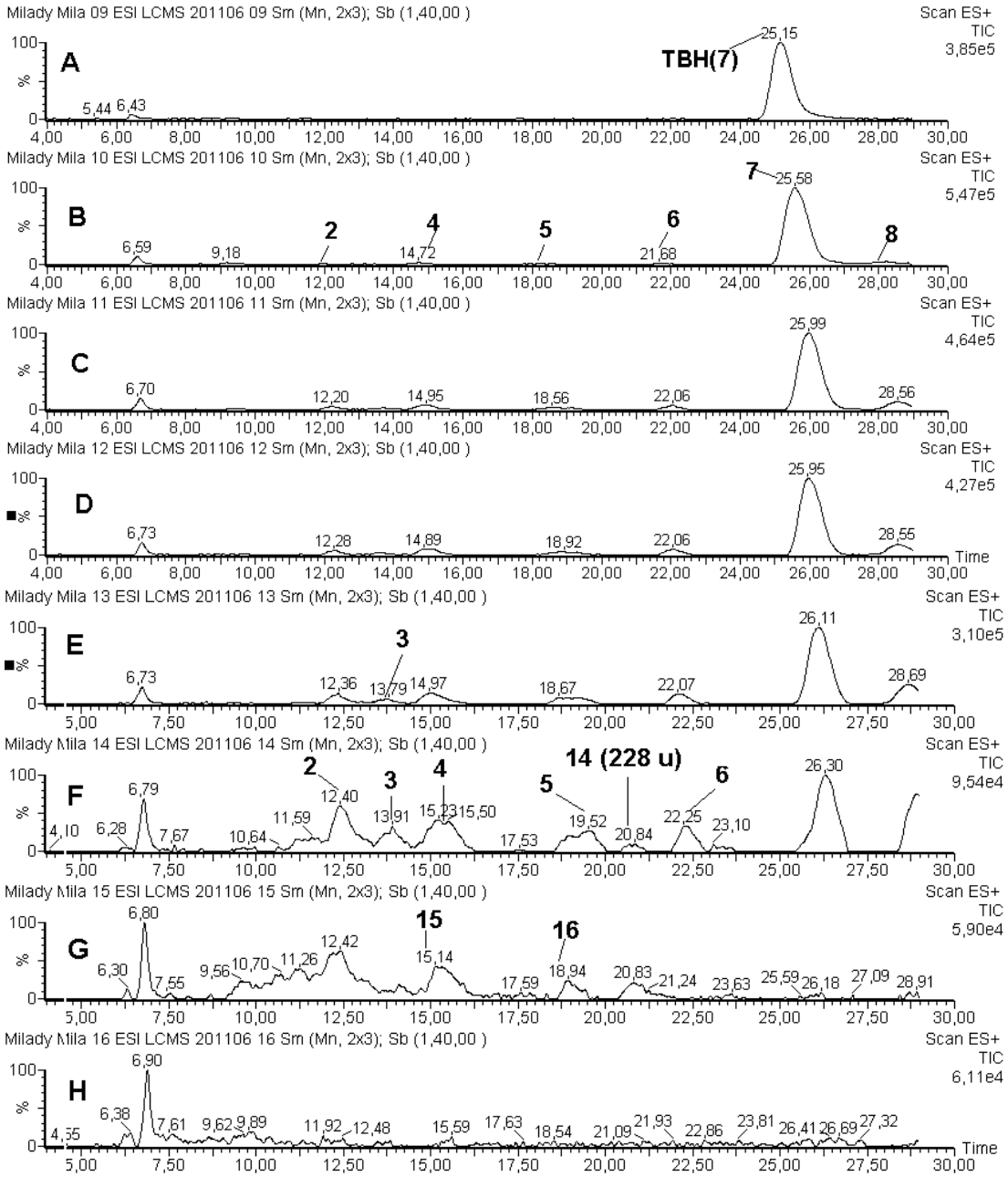



**Figura 59.** Cromatogramas obtidos durante a fotodegradação de TBH na presença de $Fe(NO_3)_3$ em função da dose de energia acumulada no sistema: inicial **(A)**; 0,18 J $cm^{-2}$ (1,4 min.) **(B)**; 0,85 J $cm^{-2}$ (7 min.) **(C)**; 1,13 J $cm^{-2}$ (9 min.) **(D)**; 2,04 J $cm^{-2}$ (16 min.) **(E)**; 4,00 J $cm^{-2}$ (30 min.) **(F)**; 7,50 J $cm^{-2}$ (58 min.) **(G)**; 14,37 J $cm^{-2}$ (111 min.) **(H)**. $[TBH]_0$ = 0,5 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$; $[Fe(NO_3)_3]$= 1,0 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5.

14- $t_R$= 20,8 minutos (MM = 228 u)

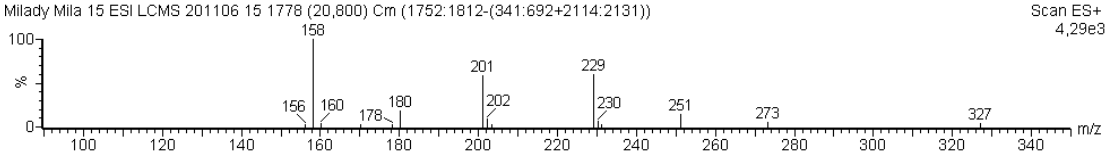
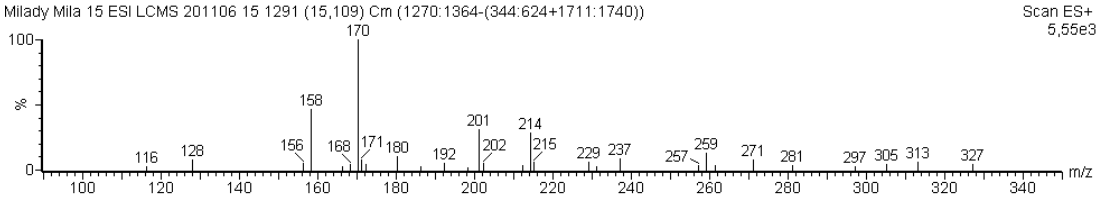



**Figura 60.** Espectro de massas de produtos de fotodegradação de tebuthiuron na presença de $Fe(NO_3)_3$. $[TBH]_0$ = 0,5 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3]$= 1,0 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. Dose de energia 4,00 J $cm^{-2}$ (30 min.).

O cromatograma obtido para 7,50 J $cm^{-2}$ (1h de irradiação), apresenta pelo menos 2 novos compostos os quais têm os seus espectros de massas apresentados na Figura 61.

15- $t_R$= 15,11 minutos (MM = 258 u )




16- - $t_R$= 18,9 minutos (MM = 256 u)

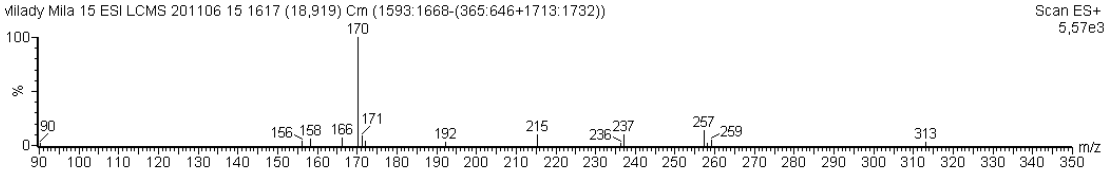



**Figura 61.** Espectros de massas de produtos de fotodegradação de tebuthiuron na presença de $Fe(NO_3)_3$. $[TBH]_0$ = 0,5 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3]$= 1,0 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5. Dose de energia 7,50 J $cm^{-2}$ (58 min.).

A evolução dos principais intermediários de degradação na presença de $Fe(NO_3)_3$ em função do tempo de reação é mostrada na Figura 62.

Quando o ferro é utilizado inicialmente como $Fe(NO_3)_3$ (ausência de ligantes) praticamente não se observa a formação de intermediários referente à oxidação da *tert*-butila. O principal caminho de reação ainda é a oxidação das metilas da uréia.

Os picos máximos dos intermediários começam a ser verificado após 4,00 J $cm^{-2}$ (30 minutos de reação) enquanto que para Fecit isto acontece em 1,13 J $cm^{-2}$ (8 minutos de reação). Vale ressaltar que nos experimentos para identificação dos

intermediários usando Fecit a concentração de ferro está diminuída pela metade e a de TBH quadruplicada em relação aos experimentos com $Fe(NO_3)_3$.

Durante a degradação com $Fe(NO_3)_3$, a observação de compostos diferentes aos encontrados na presença de ligantes se dá a partir de 1 hora de irradiação (7,5 J $cm^{-2}$) que coincide com a observação de 32% de remoção de COT, até 4 J $cm^{-2}$ apenas uma pequena remoção de COT tinha sido obervada.

Esse pode ser um indício de que haja diferentes rotas na degradação de TBH com diferentes espécies de ferro.

Outros indícios são as diferenças no NOC e na ecotoxicidade.

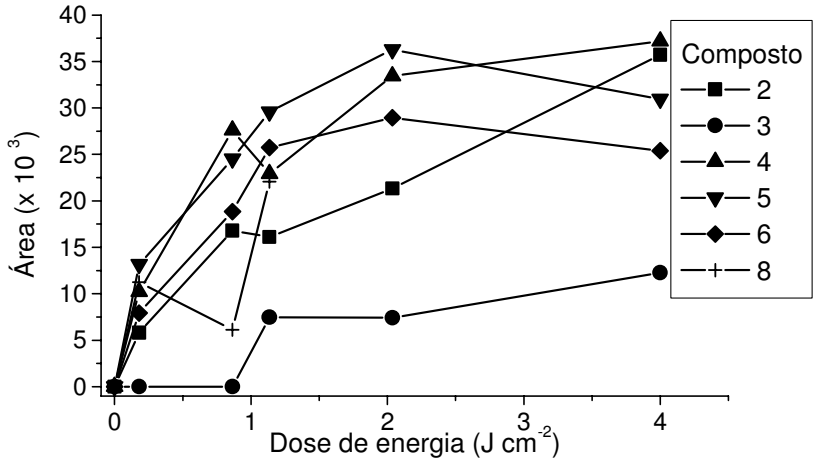



**Figura 62.** Evolução relativa dos primeiros compostos de degradação de tebuthiuron na presença de $Fe(NO_3)_3$. $[TBH]_0$ = 0,5 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3]$= 1,0 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5.

Após 2 horas de irradiação solar (14,37 J $cm^{-2}$) praticamente não é observado pico no cromatograma (Figura 59H) o que indica que os intermediários detectados já foram degradados.

A Figura 63 apresenta a principal rota de degradação de TBH na presença de $Fe(NO_3)_3$.

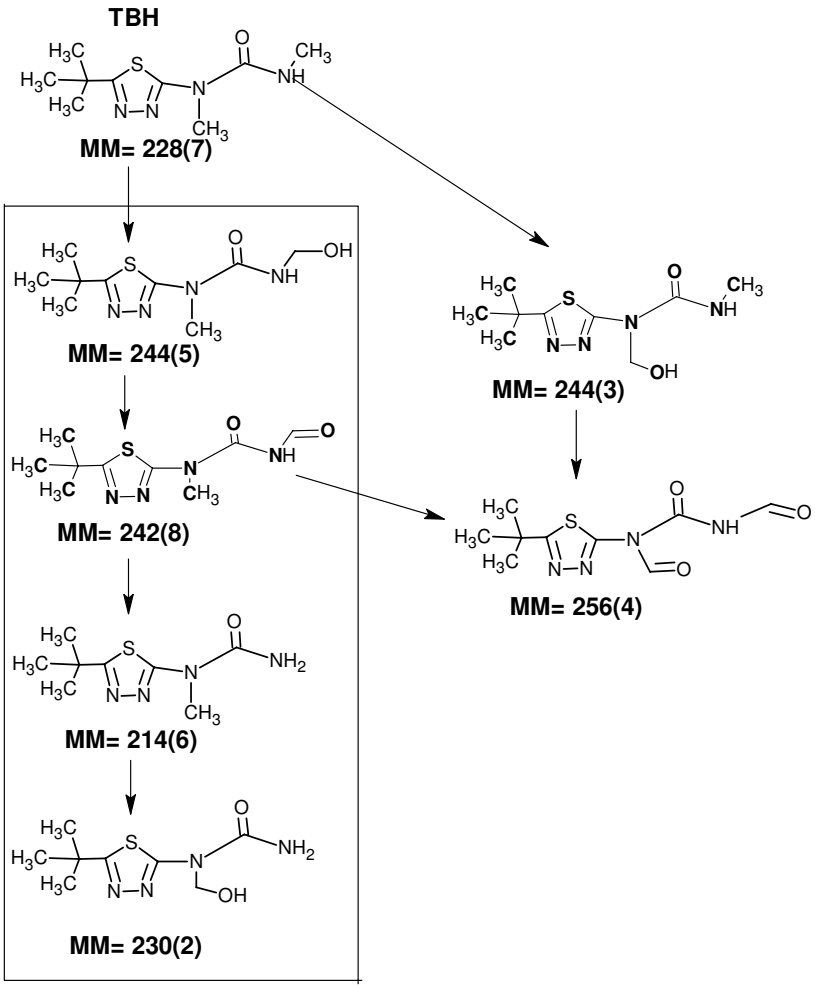



**Figura 63.** Possível rota de degradação de TBH na presença de $Fe(NO_3)_3$. $[TBH]_0$ = 0,5 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]_0$ = 10,0 mmol $L^{-1}$, $[Fe(NO_3)_3]$= 1,0 mmol $L^{-1}$, $pH_i$ = 2,5.

Como pode ser verificado na Figura 63, os intermediários identificados são resultantes do ataque do radical hidroxila ou produtos da oxidação da hidroxilação.

A fotólise dos complexos de ferro gera radicais que podem contribuir para a degradação do composto alvo. No entanto, não foram observados intermediários de degradação de TBH, correspondente ao ataque direto destes radicais. Esse fato pode ser explicado pela presença de $H_2O_2$ no meio que em reação com o $Fe^{2+}$ se decompõe formando o radical hidroxila, que conforme as estruturas propostas, é o principal responsável pela decomposição de TBH.

Com o estudo da formação dos intermediários de degradação, podemos concluir que em todos os casos a principal rota de degradação se dá pela oxidação da metila da uréia e a sua descarboxilação.

No sistema contendo Fecit *in situ* houve a detecção de intermediários referentes à oxidação da *tert*-butila. No caso de $Fe(NO_3)_3$ menor número de intermediários foram detectados e se baseiam principalmente em compostos mais simples que os encontrados para Fecit, sendo resultado da oxidação das metilas da uréia.

Até 4,00 J $cm^{-2}$ (30 minutos de irradiação) a degradação de TBH por $Fe(NO_3)_3$ apresenta intermediários comums ao sistema Fecit *in situ*. Em 7,50 J $cm^{-2}$ (58 minutos de irradiação) intermediários diferentes foram detectados. Isso indica que a diferença no mecanismo de degradação de TBH na presença de Fecit ou $Fe(NO_3)_3$ pode estar ocorrendo após este intervalo, com moléculas mais polares as quais a identificação não foi objeto deste estudo.

### *4. 2. 2. 5. Tratamento de resíduos de laboratórios de determinação de $Fe^{2+}$ contendo 1,10-fenantrolina usando processo foto-Fenton/solar*

Um dos objetivos propostos nesta tese era a aplicação do processo foto-Fenton/Fecit/solar em efluentes industriais. A aplicação deste processo em efluentes oriundos da fabricação de TBH não foi possível, pois a indústria não se dispôs a ceder o efluente. A complexação dos íons ferro pelo TBH foi comprovada por voltametria. Assim, a aplicação do processo foto-Fenton foi feito em outro efluente onde o ferro está fortemente complexado numa tentativa de se obter um paralelo ao processo com TBH.

A reação dos íons ferrosos com 1-10-fenantrolina (o-fen) (Figura 64) gera um complexo vermelho o qual é a base de um método espectrofotométrico clássico de determinação de $Fe^{2+}$ pela complexação com fenantrolina (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 1998). Este método é muito utilizando em aulas práticas e em laboratórios de análises. Devido à sua alta toxicidade e mutagenicidade é indispensável a destruição deste reagente antes do descarte. Outro problema é que além da fenantrolina, os efluentes laboratoriais podem conter outros contaminantes tornando o processo de tratamento mais complexo.

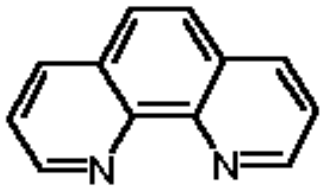



**Figura 64.** Fórmula estrutural da 1,10-orto-fenantrolina.

Desta forma, o processo foto-Fenton é uma alternativa para o tratamento deste tipo de mistura frente à não seletividade do radical hidroxila. No entanto, a forte complexação dos íons ferro pela fenantrolina podem dificultar a fotodegradação. Diante disso, o objetivo deste item foi investigar a eficiência de degradação de efluentes de laboratório contendo fenantrolina usando o processo foto-Fenton/solar.

A fenantrolina (na ausência de $Fe^{2+}$) mostra duas típicas bandas de absorção em 227 e 267 nm, como pode se visto na Figura 65A (curva 1). Depois da adição de $Fe(NO_3)_3$ e $H_2O_2$, o espectro de absorção da fenantrolina apresentou uma

diminuição em 267 nm (Figura 65A curva 2), a qual não é observada quando apenas $Fe(NO_3)_3$ foi adicionado (dado não mostrado).

Em contraste, a adição de FeOx e $H_2O_2$ resulta em um pequeno deslocamento para 270 nm e maior absorção (Figura 65A curva 3), a qual pode ser atribuída à absorção de FeOx nesta região (Figura 65A curva 4).

Além disso, a adição de $Fe^{2+}$ à solução de fenantrolina resulta na formação do complexo vermelho, com máximo de absorção em 510 nm, como pode ser visto na Figura 65B, enquanto nenhuma mudança é observada na banda em 267 nm. A complexação com $Fe^{2+}$ não afeta a banda em 267 nm, a qual é atribuída a transições intraligante (BALZANI; CARASSITI, 1970). Apesar da pequena mudança observada na banda de absorção em 267 nm pela adição de Fe(III), esta banda foi usada como um indicador da degradação de fenantrolina, comparando a diminuição de sua absorção durante a irradiação com a absorção inicial em cada sistema.

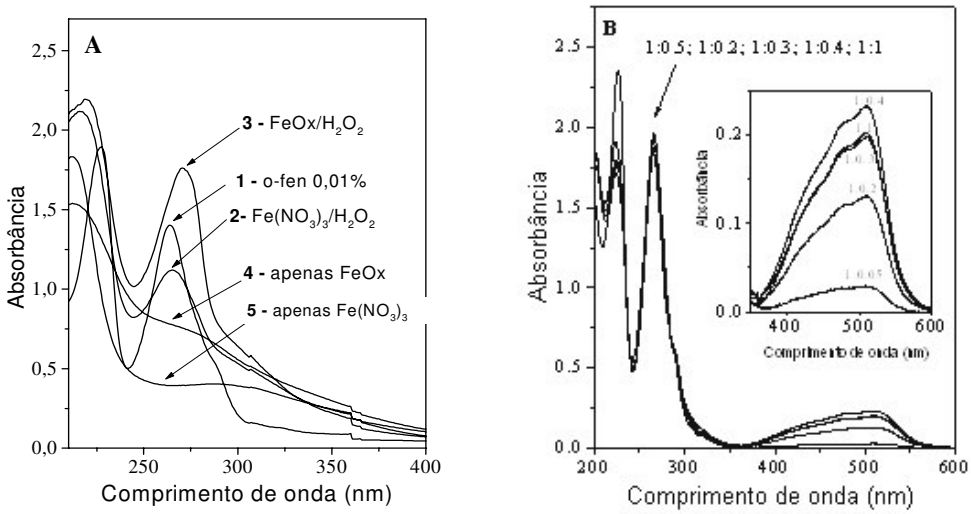



**Figura 65.** Espectro de absorção de solução 0,01% (m/v) fenantrolina na presença de e ausencia de 1,0 mmol $L^{-1}$ FeOx ou $Fe(NO_3)_3$ e 10 mmol $L^{-1}$ $H_2O_2$ (diluição 1:10) e comparação com o espectro de absorção de FeOx e $Fe(NO_3)_3$ **(A)**; Espectro de absorção de solução 0,1% (m/v) depois de adições de $Fe^{2+}$ em diferentes proporções molares (pH = 2,5) (diluição 1:100) **(B)**.

### 4. 2. 2. 5. 1. Degradação de 1,10- fenantrolina

Antes de aplicar o processo foto-Fenton aos resíduos de laboratório, o tratamento da solução contendo fenantrolina foi feito na mesma concentração na qual esta é utilizada no processo espectrofotométrico para a determinação de ferro (0,1% m/v). A irradiação solar desta solução na presença de 1,0 mmol $L^{-1}$ $Fe(NO_3)_3$

ou FeOx e 10 mmol $L^{-1}$ $H_2O_2$ resulta em mudanças significativas na absorção na região de UV-Vis com o tempo.

Pode ser observado na Figura 66A que a banda de absorção em 267 nm diminui progressivamente na presença de FeOx. Por outro lado, a absorção em 510 nm começa a aumentar devido à formação do complexo entre $Fe^{2+}$-fenantrolina, alcançando o máximo após 30 minutos. Isto indica que $Fe^{2+}$ é gerado durante a irradiação, alcançando seu máximo ao mesmo tempo que a fenantrolina começa a ser degradada. A diminuição da banda em 267 nm após 30 minutos evidencia a degradação da fenantrolina.

Comportamento similar é observado no caso do $Fe(NO_3)_3$ (Figura 66B), entretanto a reação é lenta, como pode ser visto pelo decréscimo na banda de absorção em 267 nm, a qual começa a ocorrer após 90 minutos (Figura 66B curva 4). Este tempo corresponde ao máximo de absorção em 510 nm, enquanto para FeOx isto ocorre em 30 minutos. O total desaparecimento da banda em 510 nm é também observado em ambos os casos após 120 minutos de irradiação.

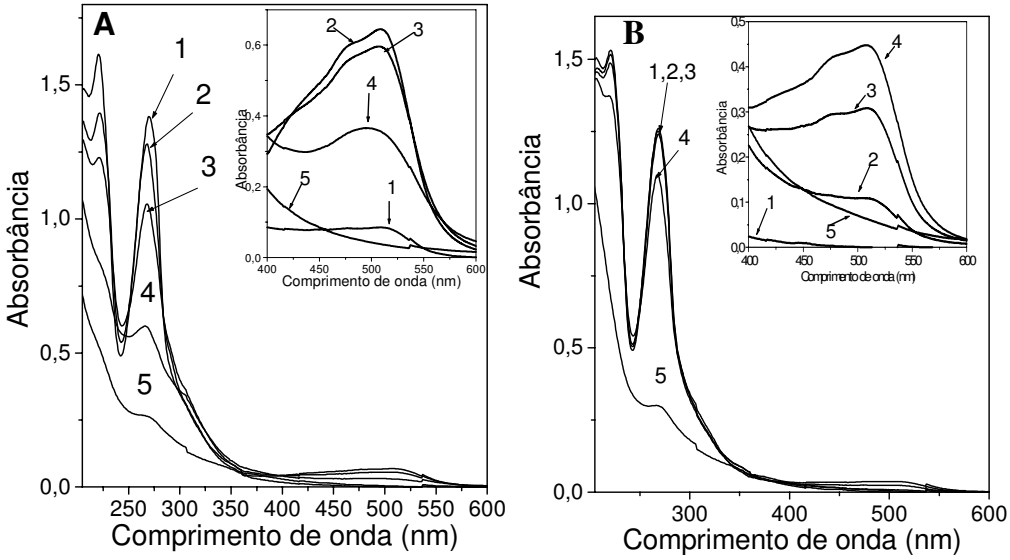



**Figura 66.** Espectro de absorção da solução 0,1 % (m/v) fenantrolina na presença de FeOx **(A)** e $Fe(NO_3)_3$ **(B)** durante degradação por foto-Fenton solar (diluição 1:100). (1) inicial; (2) 30 minutos; (3) 60 minutos; (4) 90 minutos; (5) 120 minutos; Concentração inicial: [FeOx] = [$Fe(NO_3)_3$] = 1,0 mM; [$H_2O_2$] = 10 mM; Adições de $H_2O_2$ a cada 30 minutos. Dose de energia = 15.0 J $cm^{-2}$ (120 minutos). pH = 2,5.

A menor degradação da fenantrolina na presença de $Fe(NO_3)_3$ pode ser atribuída ao forte efeito complexante da fenantrolina, a qual é um ligante N,N

bidentado dificultando a decomposição catalítica de $H_2O_2$ conforme reportado previamente (BIANCHI et al, 2003)

Considerando a mineralização, a concentração de COT começa a diminuir após aproximadamente 60 minutos na presença de FeOx e $H_2O_2$, e após 90 minutos para $Fe(NO_3)_3$ e $H_2O_2$, indicando a mais alta eficiência de FeOx. Após 120 minutos, a irradiação da solução contendo FeOx resultou em 43% de remoção de COT, enquanto apenas 12% foi removido na presença de $Fe(NO_3)_3$ (Figura 67).

É importante observar que a diminuição da concentração de COT na presença de FeOx não pode ser atribuída apenas à sua fotólise pois sua contribuição à carga inicial de carbono é menor que 10% (72 mg $L^{-1}$ em 800 mg $L^{-1}$).

A precipitação do ferro foi observada depois de 90 minutos na solução contendo FeOx, e após 120 minutos na solução com $Fe(NO_3)_3$. As análise dessas amostras foram feitas após filtração em membrana de fluoreto de polivilideno 0,45 µm e consequentemente os resultados correspondem à fração de carbono dissolvida.

O tempo de irradiação necessário para que comece a ocorrer a degradação provavelmente está relacionado à complexação dos íons $Fe^{2+}$ gerados no sistema, indicado pelo aumento na absorção em 510 nm, o qual dificulta a decomposição do $H_2O_2$ via reação de Fenton. A oxidação do complexo $Fe(phen)_3^2$ é primeiramente dependente de sua dissociação, a qual é lenta (GREEN, et al., 1966). Isto pode explicar o fato de a degradação de o-fen iniciar-se apenas após o complexo $Fe^{2+}$-fenantrolina começar a se decompor, indicado pelo decréscimo na absorção em 510 nm.

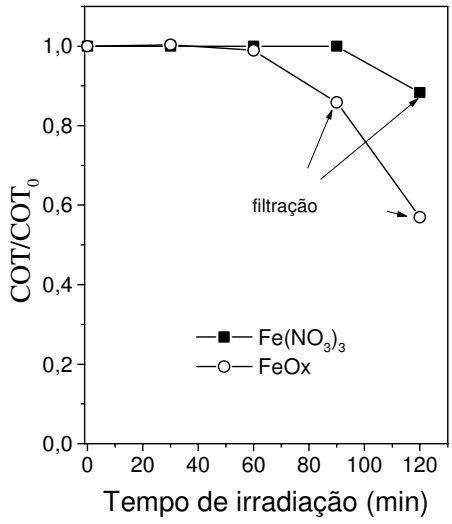



**Figura 67.** Influência do complexo de ferro na remoção de COT da solução 0,1% (m/v) de fenantrolina durante irradiação solar. Concentrações iniciais: $[Fe(NO_3)_3]$ = [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; $[H_2O_2]$ = 10 mmol $L^{-1}$. Adições de $H_2O_2$ a cada 30 minutos. Dose de energia = 15,0 J $cm^{-2}$ (120 minutos). pH = 2,5.

O aparecimento de uma banda de absorção em 510 nm também foi observado durante a irradiação de fenantrolina na presença de FeOx sem $H_2O_2$, a qual indica a formação do complexo entre $Fe^{2+}$-fenantrolina. Este complexo foi formado na ausência de $H_2O_2$ como um resultado da fotólise de FeOx gerando $Fe^{2+}$ o qual é então complexado pela fenantrolina. A irradiação por 120 minutos de soluções na presença de $Fe(NO_3)_3$ sem $H_2O_2$ não resulta no aparecimento da banda em 510 nm, provavelmente devido ao baixo rendimento quântico da geração de $Fe^{2+}$ na ausência de oxalato.

Não resultou em mudanças na banda de absorção em 267 nm a irradiação por 120 minutos de soluções de fenantrolina (0,1% m/v) na presença de $H_2O_2$ e ausência de ferro. O mesmo comportamento foi observado para a reação no escuro na presença de $Fe(NO_3)_3$ e $H_2O_2$.

Para avaliar o aumento da eficiência de degradação de fenantrolina, especialmente no que diz respeito à remoção de COT, a solução de fenantrolina foi diluída para 0,01% (m/v).

Nesta concentração, uma diminuição significativa na absorção em 267 nm foi observada nos primeiros 5 minutos de irradiação na presença de FeOx ou $Fe(NO_3)_3$, como mostram os espectros na Figura 68.

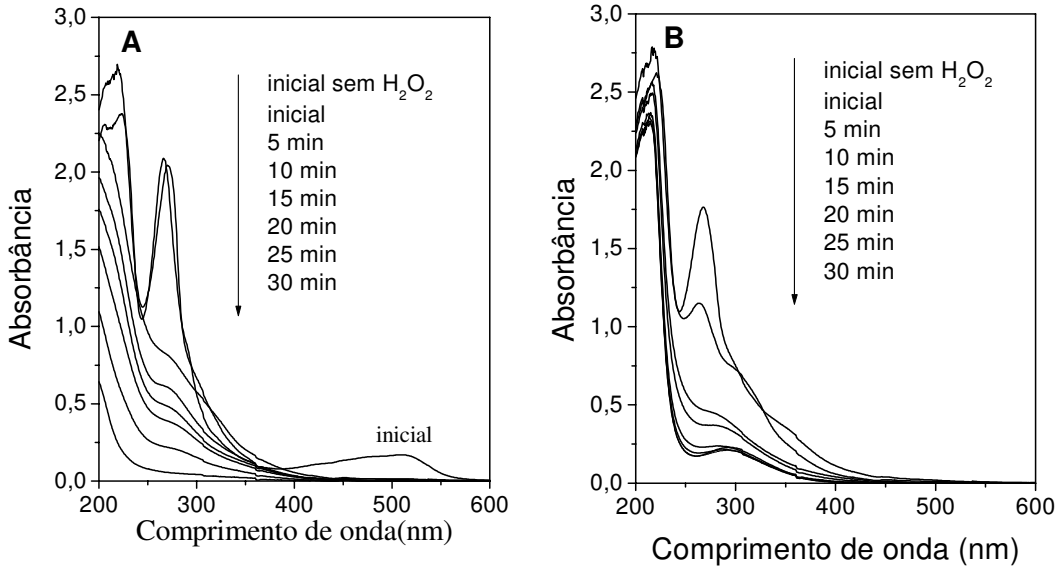



**Figura 68.** Espectro de absorção de solução de fenantrolina 0,01% (m/v) na presença de FeOx **(A)** e $Fe(NO_3)_3$ **(B)** durante degradação por foto-Fenton/solar (diluição 1:3). Condições iniciais: [FeOx] = $[Fe(NO_3)_3]$ = 1,0 mM; $[H_2O_2]$ = 10 mM; Adições de $H_2O_2$ a cada 30 minutos. Dose de energia : FeOx = 3,31 J $cm^{-2}$ e $Fe(NO_3)_3$ = 3,75 J $cm^{-2}$ (30 minutos). pH = 2,5

Uma remoção significativa de COT é observada após 30 minutos de irradiação solar na presença de ambos FeOx ou $Fe(NO_3)_3$, alcançando 82% em ambos os casos. A mineralização na presença de nitrato férrico é um pouco mais rápida porque a carga inicial de carbono é menor quando comparada a FeOx (Figura 69).

A mesma velocidade de degradação é observada para ambas espécies de ferro alcançando 90% de mineralização em 60 minutos. Após este tempo a mineralização é muito lenta mesmo após novas adições de $H_2O_2$. A menor eficiência está relacionada à precipitação dos íons ferro após 45 minutos devido ao aumento de pH de 2,5 para 3,5.

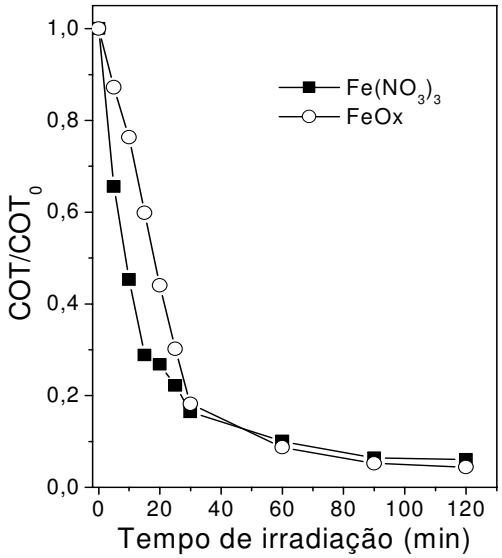



**Figura 69.** Influência complexo de ferro na remoção de COT das soluções de fenantrolina 0,01% (m/v) durante irradiação solar. Concentrações iniciais [$Fe(NO_3)_3$] = [FeOx] = 1,0 mM; [$H_2O_2$] = 10 mM. Adições de $H_2O_2$ a cada 30 minutos. Dose de energia = 13,1 J $cm^{-2}$ (120 minutos). pH = 2,5.

### 4. 2. 2. 5. 2. Tratamento de resíduos de laboratório contendo fenantrolina

Os resíduos gerados nas determinações de ferro feitos em nosso laboratório contêm além da fenantrolina outros compostos orgânicos conforme já descrito (materiais e métodos). O espectro de UV-Vis antes da irradiação mostra uma banda de alta absorção em 270 nm (Figura 70 A), a qual é atribuída não somente à fenantrolina mas também a outros compostos orgânicos como os herbicidas diuron e TBH. O espectro mostra uma banda em 510 nm, característica do complexo Fe(II)-fenantrolina (Figura 70 B).

Como o resíduo é irradiado com luz solar, um decréscimo na absorção em 270 nm é observado em apenas 30 minutos, o qual é mais pronunciado na presença de FeOx que de nitrato férrico. Os sinais desaparecem em ambos os casos, indicando a total degradação da fenantrolina após 60 minutos. A banda em 510 nm também desaparece completamente indicando a decomposição do complexo de fenantrolina.

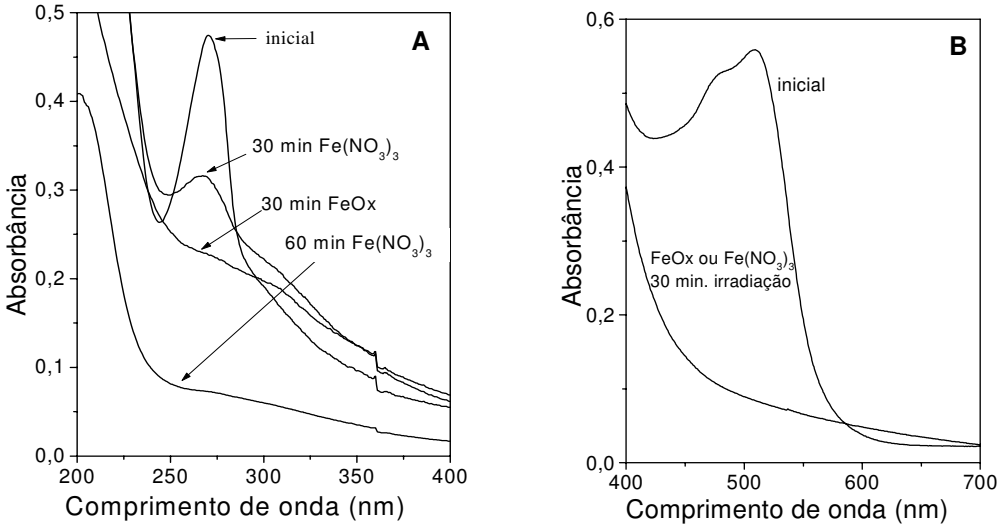



**Figura 70.** Espectro de absorção do resíduo de laboratório durante degradação por foto-Fenton/solar**.** Região entre 200-400 nm obtido após diluição 1:50 **(A)**; região entre 400-700 nm sem diluição **(B)**. Concentração inicial: [FeOx] = [$Fe(NO_3)_3$] = 1,0 mM; [$H_2O_2$] = 10 mM. Reposições de $H_2O_2$ a cada 30 minutos. Dose de energia = 2,70 J $cm^{-2}$ (30 minutos). pH = 2,5.

A irradiação de resíduos de laboratórios na presença de 1,0 mmol $L^{-1}$ FeOx ou $Fe(NO_3)_3$ e 10 mmol $L^{-1}$ de $H_2O_2$ resultou em lenta mineralização, alcançando 25% em 150 minutos com ambas as espécies de ferro (Figura 71 – símbolos sólidos). Para aumentar a eficiência de mineralização, oxalato de sódio foi adicionado a soluções contendo FeOx, entretanto a remoção de COT após 240 minutos de irradiação (aproximadamente 35%) foi similar àquela obtida usando $Fe(NO_3)_3$ sem adição de oxalato. Apesar da baixa porcentagem de remoção de COT , a quantidade de carbono orgânico totalmente oxidada foi 1350 mg $L^{-1}$.

Considerando os bons resultados de mineralização obtidos previamente utilizando soluções de fenantrolina diluídas (0,01% m/v), a diluição do resíduo (1:10) antes do tratamento foi feita a fim de aumentar a eficiência de mineralização. A diluição do resíduo resultou em uma solução de 436 mg $L^{-1}$ de COT. A irradiação da solução do resíduo diluído após a adição de FeOx resultou em uma remoção de 38% de COT em 120 minutos (Figura 71– símbolos abertos). Este é um ponto importante pois este resultado foi obtido com apenas 9,4 J $cm^{-2}$ a qual é uma dose de energia menor que a observada em 120 minutos no experimento sem diluição. (12,4 J $cm^{-2}$). No caso do FeOx, o alto rendimento quântico de foto-geração de $Fe^{2+}$ contribuiu para o rápido consumo de $H_2O_2$ via reação de Fenton (escuro) e

consequentemente aumentou a eficiência de degradação. Além disso, a mais alta constante de formação do complexo $Fe^{3+}$-oxalato (log $\beta_3$ = 20) relativamente a $Fe^{3+}$-fenantrolina (log $\beta_3$ = 14) permite a geração de $Fe^{2+}$ via fotólise do ferrioxalato.

Por outro lado, na presença de $Fe(NO_3)_3$ somente 6% de mineralização e baixo consumo de $H_2O_2$ foram observados. O baixo consumo de $H_2O_2$ é uma conseqüência do baixo rendimento quântico de foto-geração de $Fe^{2+}$ podendo levar ao acúmulo de $H_2O_2$ na solução. Isto também pode contribuir para a menor eficiência de degradação devido ao seqüestro de radicais $^{\bullet}OH$ por $H_2O_2$ (Equação 6), gerando radicais menos oxidantes como o $HO_2^{\bullet}$ (E° = 1,42 V, WARDMAN, 1989) afetando a eficiência do processo (NEYENS; BAYENS, 2003).

Considerando que os resíduos de laboratório já contêm ferro, a amostra diluída foi irradiada na presença de $H_2O_2$ sem adição de FeOx ou $Fe(NO_3)_3$. Entretanto, o ferro presente no resíduo não foi suficiente para promover a mineralização até 120 minutos (dado não mostrado).

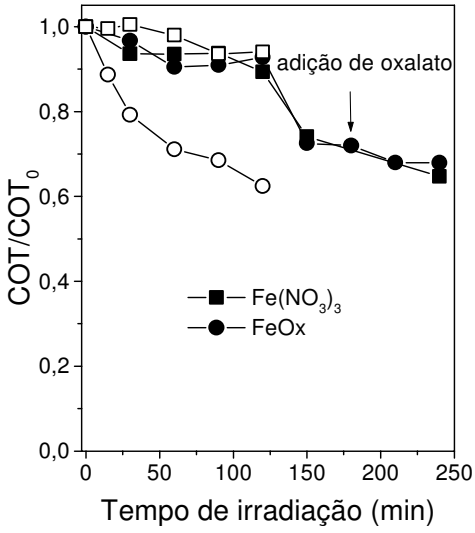



**Figura 71.** Influência do complexo ferro e da diluição na remoção de COT dos resíduos de laboratório gerados na determinação de $Fe^{2+}$ durante irradiação solar. Símbolos sólidos: COT inicial = 4500 mg $L^{-1}$; símbolos abertos: COT inicial COT= 436 mg $L^{-1}$ com $Fe(NO_3)_3$ e 495 mg $L^{-1}$ com FeOx. Concentrações iniciais: [$Fe(NO_3)_3$] = [FeOx] = 1,0 mmol $L^{-1}$; [$H_2O_2$] = 10 mmol $L^{-1}$. Adição de $H_2O_2$ a cada 30 minutos em ambas soluções. Dose de energia = 9,4 J $cm^{-2}$ (120 minutos) e 24,5 J $cm^{-2}$ (240 minutos), pH = 2,5.

Observando a alta remoção de COT obtida em um curto tempo de tratamento de soluções diluídas do resíduo de fenantrolina utilizando FeOx, considera-se que

este procedimento seja viável, pois geralmente são gerados pequenos volumes destes resíduos com alta carga orgânica.

# 5. CONCLUSÃO

O estudo da influência dos complexos de ferro na degradação de diferentes classes de compostos mostrou que a degradação de 4CF e DCF é mais eficiente na presença de ferro livre, comportamento contrário é observado para Diuron, formaldeído e tebuthiuron. A degradação do verde de malaquita não se mostrou tão influenciada pelas diferentes espécies de ferro.

A presença de ligantes de ferro no processo foto-Fenton mostrou-se mais eficiente na degradação de DCF em relação ao ferro livre ($Fe(NO_3)_3$) quando a concentração de nitrato férrico utilizado foi 0,25 mmol $L^{-1}$. Aumentando-se a concentração de Ferro, a adição de ligantes não resulta em aumento da degradação de DCF. Isto se deve ao fato que a degradação de clorofenóis pode ter outra rota de oxidação diferente da reação de Fenton.

Com relação ao estudo da fotodegradação de DCF em diferentes valores de pH com diferentes concentrações de FeL (0,25 mmol $L^{-1}$ e 0,50 mmol $L^{-1}$) nas condições utilizadas todas as soluções apresentaram altos níveis de descloração de DCF. Não foi observada precipitação nas soluções até valor de pH 3,5, 5,0 e 6,0 quando foram utilizados os complexos de ferro com ácido succínico, oxálico e cítrico, respectivamente.

Comparando-se os resultados de degradação de DCF utilizando FeL na concentração 0,25 mmol $L^{-1}$ com a 0,50 mmol $L^{-1}$ houve uma diminuição na eficiência de degradação e os menores resultados foram obtidos nos valores de pH mais altos e contendo ácido succínico. Apesar disto, o sistema 0,25 mmol $L^{-1}$ FeL mostrou-se muito eficiente na degradação de DCF.

Na comparação da utilização do complexo de ferro gerado *in situ* (FeAc.Ox.) e do complexo FeOx (isolado), a utilização do FeOx é vantajosa pois não houve precipitação até valor de pH igual a 6 enquanto o gerado *in situ* foi estável até valor de pH igual a 5.

Durante o tempo de irradiação de soluções na ausência de $H_2O_2$ com e sem ligante não foi observada a remoção de DCF. Sendo assim nas condições aqui estudadas a presença do peróxido de hidrogênio torna-se imprescindível para a remoção do composto.

A geração do complexo entre ferro e ácido cítrico (Fecit) em pH = 2,5 foi evidenciada pelos estudos voltamétricos, assim como um complexo entre Fe e DCF. Estes estudos ainda mostraram a preferência de complexação do ferro pelo ácido cítrico quando na presença de DCF. A foto-atividade para a geração de $Fe^{2+}$ das espécies formadas entre DCF e Fe, explica os melhores resultados quando $Fe(NO_3)_3$ é empregado.

Verificou-se ainda que a degradação de TBH é o processo mais fortemente influenciado pela espécie de ferro, pois quando utilizou-se ferro livre praticamente não houve mineralização do sistema e a remoção do composto diminuiu muito quando comparada com a utilização de FeOx, Fecit ou FeAc.Ox. A irradiação das soluções na ausência de peróxido resultou em remoção de TBH demonstrando que os radicais do ligante estão atuando direta ou indiretamente na degradação de TBH, assim como a geração de radicais hidroxila pela irradiação da solução de $Fe(OH)^{2+}$.

A diminuição da eficiência de degradação de TBH quando utiliza-se ferro livre ($Fe(NO_3)_3$) pode estar associada a complexação dos íons ferro pelo TBH dificultando a participação destes íons na reação de Fenton. A formação do complexo foi evidenciada por voltametria cíclica. Na presença de FeOx não se observa a formação deste complexo. A adição de ácido cítrico à solução contendo Fe e TBH faz com que o ferro se complexe preferencialmente ao ácido cítrico.

Outro efeito positivo da utilização da adição de ácido cítrico foi a possibilidade de se utilizar o processo foto-Fenton em valores de pH próximos da neutralidade com alta eficiência, visto que 77% e 37% de TBH e COT foram removidos, respectivamente, quando Fecit foi utilizado em pH = 6 (7,5 J $cm^{-2}$). Apesar dos bons resultados em maiores valores de pH, houve uma diminuição na eficiência de degradação de TBH em relação aos experimentos feitos em pH 2,5. Para FeOx, 63% e 34% de remoção de TBH e COT foram obtidos, respectivamente, em valor de pH igual a 6 (10 J $cm^{-2}$).

O citrato de amônio e ferro(III) também foi muito eficiente na remoção de TBH e COT nos experimentos em diferentes valores de pH sendo que a concentração de TBH e COT ficaram abaixo do limite de detecção quando as soluções em pH 2,5 foram irradiadas por 12 min (0,86 J $cm^{-2}$) e 3 horas (14 J $cm^{-2}$) respectivamente. Aumentando-se o pH para 6, 99 % e 44 % de TBH e COT foram removidos em 3,5 horas (18 J $cm^{-2}$). Comparado aos resultados obtidos na presença de Fecit, o $FecitNH_3$ se mostrou mais eficiente na remoção de TBH em valores de pH 7,5. A

utilização deste complexo é muito interessante, pois é disponível comercialmente, de baixo custo e solúvel em água, o que facilita seu emprego na reação foto-Fenton.

Em relação aos resultados de ecotoxicidade, verificou-se que a aplicação do processo foto-Fenton reduz a toxicidade da solução. Para o sistema Fecit a solução atingiu valores que são considerados indício de toxicidade (25 % de mortalidade dos organismos) após a solução ser exposta a uma dose de energia de 14 J $cm^{-2}$ (cerca de 1h e 45 minutos). Comparando-se ao sistema contendo ferrioxalato, o Fecit se mostrou menos tóxico, no entanto, o sistema contendo $Fe(NO_3)_3$ foi o que apresentou menor toxicidade em relação a todos os outros sistemas. Este fato deve estar relacionado à formação nos sistema complexados de ácidos de cadeia pequena como o oxálico que em geral são tóxicos.

Os resultados de DBO e de biodegradabilidade (DBO/DQO) demonstraram que já na primeira meia hora de experimento (2,88 J $cm^{-2}$) nos sistemas contendo ligantes, as soluções atingiram valores menores que 60 mg $L^{-1}$ e se tornaram biodegradáveis. Para nitrato férrico a amostra só foi coletada após 7,5 J $cm^{-2}$ e esta solução também apresentou alto índice de biodegradabilidade.

Com o estudo da formação dos intermediários de degradação, podemos concluir que em todos os casos a principal rota de degradação se dá pela oxidação da metila terminal da dimetil uréia e a sua descarboxilação.

No sistema contendo Fecit houve a detecção de intermediários referentes à oxidação da *tert*-butila. No caso de $Fe(NO_3)_3$ menor número de intermediários foram detectados e se baseiam principalmente em compostos mais simples que os encontrados para Fecit, sendo resultado da oxidação das metilas da uréia.

Até 4 J $cm^{-2}$ a degradação de TBH por $Fe(NO_3)_3$ apresenta intermediários comuns ao sistema Fecit . Em 7,5 J $cm^{-2}$ intermediários diferentes foram detectados. Isso indica que a diferença no mecanismo de degradação pode estar ocorrendo após este intervalo, com moléculas mais polares. Outros estudos ainda são necessários para identificar estes compostos.

A orto-fenantrolina pode ser totalmente oxidada pelo processo foto-Fenton/solar. Na presença de FeOx maiores valores de mineralização foram obtidos quando comparados a $Fe(NO_3)_3$, indicando a importância da espécie de ferro para promover a degradação deste agente complexante por processo foto-Fenton/solar.

Os resultados sugerem que na presença de 1,0 mmol $L^{-1}$ de FeOx e múltiplas adições de $H_2O_2$, 150 minutos de irradiação são suficientes para remover 25% da

carga orgânica e degradar totalmente a fenantrolina nos resíduos de laboratório, e 38 % no resíduo diluído (1:10) em 120 minutos. Considerando que os experimentos foram feitos no outono e inverno, melhores resultados são esperados no verão quando a intensidade da irradiação solar é maior.

A mineralização incompleta dos resíduos de determinações de $Fe^{2+}$ requerem outros estudos como a determinação da ecotoxicidade para garantir o descarte correto da solução. O procedimento aqui sugerido é simples e pode ser feito no laboratório nos casos de baixa carga orgânica aliviando os problemas com estocagem e descarte inapropriado.

Com base nos resultados obtidos verificou-se que a estrutura do composto alvo pode influenciar a eficiência do processo foto-Fenton devido à formação de complexos fotoativos ou não com os íons ferro. Em geral compostos fenólicos, como o 4CF e DCF, tendem a gerar complexos fotoativos. Compostos contendo em sua estrutura átomos, como nitrogênio (diuron, TBH e o-fen), que tendem a desenvolver fortes sítios de complexação, podem formar quelatos com os íons ferro dificultando sua participação na reação de Fenton. A adição dos íons ferro como carboxilatos de ferro diminui ou evita a interação entre esses íons e os compostos alvos além de proporcionar maior geração de $Fe^{2+}$ na presença de luz solar aumentando a eficiência da reação.

Desta forma, verifica-se que a complexação de ferro pode ser determinante na eficiência do processo foto-Fenton.

# 6. REFERÊNCIAS

ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; BRUSHMILLER, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron(III) with citric-acid and other carboxylic-acid. **Inorganica Chimica Acta,** v. 226, n. 1/2, p. 117-127, Nov. 1994.

ADAMS, W. J. Aquatic toxicology testing methods. In: HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON Jr., G. A.; CAIRNS Jr., J. (Ed). **Handbook of ecotoxicology**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. p. 25-46.

ALCÂNTARA, I. L. Determination of Cu, Ni and Pb in Aqueous Medium by FAAS After Pre-Concentration on 2-Aminothiazole Modified Silica Gel. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 366-371, May/June 2004.

ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova,** v. 27, n. 5, p. 818-824, set./out. 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION APHA/AWWA/WEF. 19th ed. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** New York: APHA, 1995.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, Oct. 1999.

ANTONARAKI, S. et al. Photolytic degradation or all clorophenols with polyoxometallates and $H_2O_2$. **Journal of Photochemistry and Photobiology A:** Chemistry, v. 148, n. 1/3, p. 191-197, May 2002.

APLIN, R.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Effect of Fe(III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 23-30, 2001.

ARIENZO, M.; CHIARENZELLI, J.; SCRUDATO, R. Remediation of metal-contaminated aqueous systems by electrochemical peroxidation: an experimental investigation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 87, n. 1/3, p. 187-198, Oct. 2001.

ARIENZO, M. et al. Iron-mediated reactions of polychlorinated biphenyls in electrochemical peroxidation process (ECP). **Chemosphere**, v. 44, n. 6, p. 1339-1346, Sept. 2001.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 43, n. 2, p. 95–108, Aug. 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com Daphnia spp (Cladocera, Crustácea). Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 21 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13373:** Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com Ceriodaphnia spp (Cladocera, Crustacea). Rio de Janeiro: ABNT, 2005. 15 p.

BAHIA (Estado). Secretaria da Agricultura. Bahia já recolheu 85,6% este ano. **Jornal A Tarde**, 24 jul. 2006. Disponível em: <http://www.seagri.ba.gov.br/noticias.asp?qact=view&notid=7240>. Acesso em: 30 jun. 2007.

BAIRD, C. **Environmental chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 1995. cap. 7, p. 287-324.

BALMER, M. E.; SULZBERGER, B. Atrazine degradation in irradiated iron oxalate systems: Effects of pH and oxalate. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 14, p. 2418-2424, July 1999.

BALZANI, V.; CARASSITI, V. **Photochemistry of coordination compounds**. London: Academic Press, 1970. p. 164-166.

BALL, B. R. et al. Whole effluent toxicity reduction by ozone. **Environmental Progress**, v. 16, n. 2, p. 121-124, 1997.

BANDARRA, J. et al. Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. **Journal of Photochemistry and Photobiology A:** Chemistry, v. 99, n. 1, p. 57-66, Sept. 1996.

BANISTER, A. J. et al. Dithiadiazolyls as heterocyclic chelators: a radical approach to coordination chemistry? **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 550, n. 1/2, p. 241-253, Jan. 1998.

BARBENI, M. et al. Chemical degradation of chlorophenols with fenton reagent ($Fe^{2+}$ + $H_2O_2$). **Chemosphere**, v. 16, n. 10/12, p. 2225-2237, 1987.

BARBOSA, R. M. **Avaliação do impacto de lodos de estações de tratamento de água à biota aquática através de estudos ecotoxicológicos**. 2000. 200 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

BATTISTINI, L.; LOPEZPALACIOS, J. Multistep mechanism in the electrochemical oxidation-reduction of Fe-citrate complexes. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 13, p. 2005-2009, July 1994.

BENKELBERG, H. J.; WARNECK, P. **Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous-solution - wavelength dependence of oh and $SO_4$ - quantum yields. Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 14, p. 5214-5221, Apr. 1995.

BIANCHI, D. et al. Ligand effect on the iron-catalysed biphasic oxidation of aromatic hydrocarbons by hydrogen peroxide. **Journal of Molecular Catalysis A:** Chemical, v. 204, p. 419-424, Sept. 2003.

BIGDA, R. J. Consider Fenton´s chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, n. 12, p. 62-66, Dec. 1995.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, jul./ago. 2003.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, maio/jun. 2007.

BONATO, P. S. High performance liquid chromatographic screening and gas chromatography mass spectrometry confirmation of tebuthiuron residues in drinking water. **HRC-Journal of High Resolution Chromatography**, v. 22, n. 4, p. 239-241, Apr. 1999.

BOSSMANN, S. H. et al. $Fe(bpy)_3^{2+}/TiO_2$-codoped zeolites: synthesis, characterization, and first application in photocatalysis, macromolecules. **Chemphyschem**, v. 3, n. 5, p. 401-407, May 2002.

BOSSMANN, S. H. et al. Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 257-262, 2001.

BOSSMANN, S. H. et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 28, p. 5542-5550, July 1998.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Resolução n. 357**, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 5 maio 2007.

BRILLAS, E. et al. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. **Applied Catalysis B:** Environmental, v. 16, n. 1, p. 31-42, Mar. 1998.

BRILLAS, E.; CALPE, J. C.; CASADO, J. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. **Water Research**, v. 34, n. 8, p. 2253-2262, June 2000.

BUDAVARI, S. (Ed.). **The Merck Index.** 13th ed. White House Station: Merck & Co, 2001. p. 1293.

BUXTON, G. V. et al. Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($^{\cdot}OH/^{\cdot}O^-$) in aqueous-solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.

CAMPOS, C. M. M. et al. Avaliação da eficiência do reator UASB tratando efluente de laticínio sob diferentes cargas orgânicas. **Ciências Agrotecnologia**, v. *28*, n. 6, p. 1376-1384, 2004.

CHEN, R. Z.; PIGNATELLO, J. J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 8, p. 2399-2406, Aug. 1997.

CHIRON, S. et al. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 366-377, Feb. 2000.

CHOU, S. S. et al. Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method. **Water Research**, v. 33, n. 3, p. 751-759, Feb. 1999.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **L5.022**: água e teste de toxicidade crônica utilizando *Ceriodaphnia dúbia* Richard, 1894 (Cladocera, Crustacea). São Paulo: CTSA, 1991. 30 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Desenvolvimento de métodos para o estabelecimento de critérios ecotoxicológicos.** São Paulo: CETESB, 1986. v. 1. 174 p. (Relatório Técnico).

CORREIA, F. V. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. **Chemosphere**, v. 67, n. 5, p. 847-854, Mar. 2007.

COSTA, J. B.; ESPÍNDOLA, E. L. G. Avaliação da qualidade dos ecossistemas aquáticos no Médio Tietê Superior, SP. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL REPRESA DO LOBO-BROA - 30 ANOS DE PESQUISA EM LIMNOLOGIA, GERENCIAMENTO E PARTICIPAÇÃO DA COMUNIDADE E BASES CIENTÍFICAS PARA O GERENCIAMENTO DA EUTROFIZAÇÃO, 2000, São Carlos. **Resumos**, São Paulo: IIE/USP/UFSCar, 2000. p. 29.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Decreto nº 8468 de 8 de setembro de 1976. Prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/Dec8468.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2007.

CROSBY, D. G. Environmental chemicals. In: _____. **Environmental toxicology and chemistry**. New York: Oxford University Press, 1998. cap. 2, p. 12-34.

CURRIE, L. A.; HORTWITZ, W. IUPAC recommendations for defining and measuring detection and quantification limits. **Analusis**, v. 2, n. 5, p. M24-M26, June 1994.

CURRIE, L. A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 127-134, May 1999.

DE LAAT, J.; GALLARD, H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogenerous aqueous solution: mechanism and kinetic modelling. **Environmental Science & Technology,** v. 33, p. 2726–2732, Mar. 1999.

DE LAAT, J.; LE, T. G. Kinetics and modeling of the Fe(III)/$H_2O_2$ system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions. **Environmental Science & Technology,** v. 39, n. 6, p. 1811-1818, Mar. 2005.

DELLAGRECA, M. et al. Phototransformation products of tamoxifen by sunlight in water. Toxicity of the drug and its derivatives on aquatic organisms. **Chemosphere**, v. 67, n. 10, p. 1933-1939, May 2007.

DEMIREL, B.; YENIGUN, O.; ONAY, T. T. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2583-2595, July 2005.

DENG, N. S. et al. Ferric citrate -induced photodegradation of dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 36, n. 15, p. 3101-3112, June 1998.

DENG, N. S. et al. Photodegradation of dyes in aqueous solutions containing Fe (III)-oxalato complexes. **Chemosphere**, v. 35, n. 11, p. 2697-2706, Dec. 1997.

DHANANJEYAN, M. R. et al. Photo-assisted immobilized Fenton degradation up to pH 8 of azo dye Orange II mediated by Fe+/Nafion/glass fibers. **Helvetica Chimica Acta**, v. 84, n. 11, p. 3433-3445, 2001.

DOHERTY, F. G.; QURESHI, A. A.; RAZZA, J. B. Comparison of the Ceriodaphnia dubia and Microtox((R)) inhibition tests for toxicity assessment of industrial and municipal wastewaters. **Environmental Toxicology**, v. 14, n. 4, p. 375-382, Sept. 1999.

DORES, E. F. G. C. et al. Multiresidue determination of herbicides in environmental waters from Primavera do Leste Region (Middle West of **Brazil**) by SPE-GC-NPD. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 5, p. 866-873, Sept./Oct. 2006.

DOUDOROFF, P. et al. Bio-assay methods for the evaluation of acute toxicity of industrial wastes to fish. **Sewage and Industrial Wastes**, v. 23, n. 11, p. 1380-1397, 1951.

DUFEK, P.; CERNOHORSKY, I.; PACAKOVA, V. Gas-chromatography as a tool for the study of the products of photosensitized phenol decomposition. **Journal of Chromatography**, v. 241, n. 1, p. 19-28, 1982.

EISENHAUER, H. R. Oxidation of phenolic wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 36, n. 9, p. 1116-1128, 1964.

EMILIO, C. A. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT) - Comparison with solar photo-Fenton treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A:** Chemistry, v. 151, n. 1/3, p. 121-127, Aug. 2002.

ESPOSITO, E.; PAULILLO, S. M.; MANFIO, G. P. Biodegradation of the herbicide diuron in soil by indigenous actinomycetes. **Chemosphere**, v. 37, n. 3, p. 541-548, Aug. 1998.

EVANS, M. G.; GEORGE, P.; URI, N. The $[Fe(OH)]^{+2}$ and $[Fe(O_2H)]^{-2}$ complexes. **Transactions of the Faraday Society**, v. 45, n. 3, p. 230-236, 1949.

EVGENIDOU, E. et al. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Research**, v. 41, n. 9, p. 2015-2027, May 2007.

EXTOXNET - EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. **Pesticide Information Profiles**: Tebuthiuron, June 1996. Disponível em: <http://extoxnet.orst.edu/pips/tebuthiu.htm>. Acesso em: 15 Jun. 2007.

FALLMANN, H. et al. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalalysis Today**, v. 54, n. 2/3, p. 309-319, Dec. 1999.

FALLMANN, H. et al. Detoxification of pesticide containing effluents by solar driven Fenton process. **International Journal of Tesearch in Physical Chemistry & Chemical Physics**, v. 213, p. 67-74, 1999.

FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment Part A:** General Topics, v. 24, n. 1, p. 79-89, 1990.

FAUST, B. C.; ZEEP, R. G. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 12, p. 2517-2522, Nov. 1993.

FENG, J. Y. et al. A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3/6, p. 679-685, Feb./Mar. 2003.

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

FERNANDEZ-ALBA, A. R.; HERNANDO, D.; AGUERA, A.; CÁCERES, J.; MALATO, S. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. **Water Research**, v. 36, n. 17, p. 4255-4262, Oct. 2002.

FERNANDEZ, J. et al. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo dye (Orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes. **Langmuir**, v. 15, n. 1, p. 185-192, Jan. 1999.

FETTER, C. W. Applied hidrogeology. New Jersey, 1994. Disponível em: <http://www.drm.rj.gov.br/projeto.asp?chave=6>. Acesso em: 15 jul. 2007.

FICHA de informações de segurança de produto químico – ácido fórmico. Disponível em: <http://www.copenor.com.br/webcopenor/Ficha%20de%20Seguranca/PT/FISPQ%20%C3%81cido%20F%C3%B3rmico.pdf>. Acesso em: 15 maio 2007.

FIELD, T. B.; MCCOURT, J. L.; McBRYDE, W. A. E. Composition and stability of iron and copper citrate complexes in aqueous solutions. **Canadian Journal Chemistry**, n. 53, p. 3119-3124, 1974.

FLYNN, C. M. Hydrolysis of inorganic iron(III) salts. **Chemical Reviews**, v. 84, n. 1, p. 31-41, 1984.

FONSECA, A. L. **Avaliação da qualidade da água na bacia do Rio Piracicaba através de testes de toxicidade com invertebrados.** 1997. 184 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

FRANCH, M. I.; AYLLÓN, J. A.; PERAL, J.; DOMÉNECH, X. Fe(III) photocalyzed degradation of low caín carboxylics acids implications of the iron salt. **Applied Catalysis B:** Environmental, v. 50, n. 2, p. 89-99, June 2004.

FRÖHLICH, C.; BRUSA, R. W. Solar-radiation and its variation in time. **Solar Physics**, v. 74, n. 1, p. 209-215, 1981.

GALLARD, H.; DE LAAT, J. Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/$H_2O_2$ and Fe(III)/$H_2O_2$. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). **Chemosphere**, v. 42, n. 4, p. 405-413, Feb. 2001.

GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)–hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. **Water Research**, v. 33, n. 13, p. 2929–2936, Sept. 1999.

GARCIA-RIPOLL, A. et al. Increased biodegradability of Ultracid (TM) in aqueous solutions with solar TiO2 photocatalysis. **Chemosphere**, v. 68, n. 2, p. 293-300, June 2007.

GEARHEART, J. M.; MASTERS, A. L.; BEBAK-WILLIAMS, J. Application of methods for the detoxification and neutralization of formalin in fish hatchery effluents. **North American Journal of Aquaculture**, v. 68, n. 3, p. 256-263, July 2006.

GHISELLI, G. et al. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A:** Chemistry, v. 167, n. 1, p. 59-67, Sept. 2004.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, maio/jun. 2007.

GOMEZ, C. E.; CONTENTO. L.; CARSEN, A. E. Toxicity tests to assess pollutants removal during wastewater treatment and the quality of receiving waters in Argentina. **Environmental Toxicology**, v. 16, n. 3, p. 217-224, Jun. 2001.

GREEN, A. A.; EDWARDS, J. O.; JONES, P. Oxidation reactions of peroxydiphosphate .I. kinetics and mechanism of reaction with tris(1,10-phenanthroline)iron(2). **Inorganic Chemistry**, v. 5, n. 11, p. 1858, 1966.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London:** part A, v. 134, p. 332-351, 1934.

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. **Proceedings of The Royal Society of London**, v. 235, p. 518-536, 1956.

HIRATA, R. C. A. et al. Groundwater pollution risk and vulnerability map of the state of Sao-Paulo, Brazil. **Water Science and Technology**, v. 24, n. 11, p. 159-169, 1991.

HISLOP, K. A.; BOLTON, J. R. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ferrioxalate/$H_2O_2$ system. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 18, p. 3119-3126, Sept. 1999.

HOWARD, A. G. **Aquatic environmental chemistry**, New York: Oxford University Press, 1998. p. 53-59.

HSUEH, C. L. et al. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. **Chemosphere**, v. 58, n. 10, p. 1409-1414, Mar. 2005.

HUG, S. J. et al. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 10, p. 2114-2121, May 2001.

HU, J. Q.; WEI, X. Y.; ZONG, Z. M. Study on tribological and corrosion inhibiting properties of thiadiazole derivative as lubricant grease additive. **Industrial Lubrication and Tribology**, v. 58, n. 6, p. 320-323, 2006.

HUSTON, P.; PIGNATELLO, P. Reduction of percloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 12, p. 3457-3463, Dec. 1996.

IESCE, M. R. et al. Transformation and ecotoxicity of carbamic pesticides in water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 13, n. 2, p. 105-109, Mar. 2006.

JEONG, J. S.; YOON, J. Y. Dual roles of CO2-center dot for degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system. **Water Research**, v. 38, n. 16, p. 3531-3540, Sept. 2004.

JEONG, J.; YOON, J. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. **Water Research**, v. 39, n. 13, p. 2893-2900, Aug. 2005.

JOO, S. H. et al. Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 5, p. 1263-1268, Mar. 2005.

KATSUMATA, H. et al. Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A:** Chemistry, v. 180, n. 1/2, p. 38-45, May 2006.

KIDD, H.; JAMES, D. R. **The agrochemicals handbook**. 3rd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry Information Services, 1991.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the $OH^-$ radical intervention during fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger ($Cl^-$). **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 11, p. 2162-2168, June 2000.

KIWI, J. et al. Catalytic Fe3+ clusters and complexes in Nafion active in photo-Fenton processes. High-resolution electron microscopy and femtosecond studies. **Langmuir**, v. 18, n. 23, p. 9054-9066, Nov. 2002.

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

KONG, S. H.; WATTS, R. J.; CHOI, J. H. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 37, n. 8, p. 1473-1482, Oct. 1998.

KONIGSBERGER, L. C. et al. Complexation of iron(III) and iron(II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 78, n. 3, p. 175-184, Feb. 2000.

KWAN, C. Y.; CHU, W. The role of organic ligands in ferrous-induced photochemical degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Chemosphere**, v. 67, n. 8, p. 1601-1611, Apr. 2007.

KWAN, C. Y.; CHU, W. Photodegradation of 2,4-diclorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation system. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4405-4412, Nov. 2003.

KWON, B. G. et al. Characteristics of p- chlorophenol oxidation by Fenton' s reagent. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2110-2118, June 1999.

LEE, Y. et al. Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/$H_2O_2$ process. **Chemosphere**, v. 51, n. 9, p. 901-912, June 2003.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, Mar./Apr. 1993.

LODGE, J. P. **Methods of air sampling and analysis**. 3rd ed. Chelsea: Lewis Publishers, 1989. p. 274-278.

LOH, A.; WEST, S. D.; MACY, T. D. Gás cromatographic analysis of tebuthiuron and its metabolites in grass, sugarcane, and sugarcane by products. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 26, n. 2, p. 410-413, 1978.

LU, M. C.; CHEN, J. N.; CHANG, C. P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorovos insecticide with Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 35, n. 10, p. 2285–2293, Nov. 1997.

MACKAY, A. A.; PIGNATELLO, J. J. Application of Fenton-based reactions for treating dye wastewaters: Stability of sulfonated azo dyes in the presence of Fe(III). **Helvetica Chimica Acta**, v. 84, n. 9, p. 2589–2600, 2001.

MARIANO, A. P. et al. Laboratory study on the bioremediation of diesel oil contaminated soil from a petrol station. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 38, n. 2, p. 346-353, June 2007.

MATZAPETAKIS, M. et al. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of the first mononuclear, water soluble iron-citrate complex, (NH4)(5)Fe(C6H4O7)(2) center dot 2H(2)O. **Journal of The American Chemical Society**, v. 120, n. 50, p. 13266-13267, Dec. 1998.

MAZELLIER, P.; BOLTE, M. 3-chlorophenol elimination upon excitation of dilute iron(III) solution: evidence for the only involvement of $Fe(OH)^{2+}$. **Chemosphere**, v. 42, n. 4, p. 361-366, Feb. 2001.

MCNEIL, W.; STRITZKE, J. F.; BASLER, E. Absorption, translocation, and degradation of tebuthiuron and hexazinone in woody species. **Weed Science**, v. 32, n. 6, p. 739-743, 1984.

MEITES, L.; GOLDMAN, J. A. Theory of titration curves .1. locations of inflection points on acid-base and related titration curves. **Analytica Chimica Acta**, v. 29, n. 5, p. 472-479, 1963.

MELE, G. et al. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by using polycrystalline $TiO_2$ impregnated with lanthanide double-decker phthalocyanine complexes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 17, p. 6581-6588, May 2007.

MELLANBY, K. **Temas de biologia:** biologia da poluição. São Paulo: EDUSP, 1982. p. 1-8, 31-35.

MEYERHOFF, R. D**.** et al. Chronic toxicity of tebuthiuron to an alga (selenastrum-capricornutum), a cladoceran (daphnia-magna), and the fathead minnow (pimephales-promelas). **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 695-701, 1985.

MIRLEAN, N. et al. O impacto industrial na composição química das águas subterrâneas com enfoque de consumo humano (Rio Grande, RS). **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 788-791, set./out. 2005.

MONDELLI, G. et al. Geoenvironmental site investigation using different techniques in a municipal solid waste disposal site in Brazil. **Environmental Geology**, v. 52, n. 5, p. 871-887, May 2007.

MOSCHINI, L. E.; SANTOS, J. E.; PIRES, J. S. R. Environmental diagnosis of risk areas related to gas stations. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n. 4, p. 657-666, July 2005.

MOURATO, S.; OZDEMIROGLU, E.; FOSTER, V. Evaluating health and environmental impacts of pesticide use: Implications for the design of ecolabels and pesticides taxes. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 8, p. 1456-1461, Apr. 2000.

MUNEER, M. et al. Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, propham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Chemosphere**, v. 61, n. 4, p. 457-468, Oct. 2005.

MUNEER, M.; THEURICH, J.; BAHNEMANN, D. Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron. **Research on Chemical Intermediates**, v. 25, n. 7, p. 667-683, 1999.

MURPHY, A. et al. A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. **Environmental Science & Technology**, v. 23, n. 2, p. 166-169, Feb. 1989.

NAM, K.; RODRIGUEZ, W.; KUKOR, J. J. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. **Chemosphere**, v. 45, n. 1, p. 11-20, Oct. 2001.

NAWROCKI, S. T. et al. Comparative aquatic toxicity evaluation of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and selected degradation products using Ceriodaphnia dubia. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 48, n. 3, p. 344-350, Apr. 2005.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's perioxidation as an advanced oxidation technique. **Jounal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1/3, p. 33-50, Mar. 2003.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, mar./apr. 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/$H_2O_2$ system . **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 895-901, Feb. 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; MODÉ, D. Photodegradation of phenol and chlorophenols by photofenton process mediated by ferrioxalate. **Eclética Química**, v. 27, p. 169-172, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of $H_2O_2$ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, Mar. 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; MODÉ, D. F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **Chemosphere,** v. 48, n. 4, p. 385-391, July 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; PATERLINI, W. C. Evaluation of the combined solar $TiO_2$/photo-Fenton process using multivariate analysis. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 195-200, 2004.

OLIVEIRA, D. P. et al. Mutagenic compounds generated from the chlorination of disperse azo-dyes and their presence in drinking water. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 21, p. 6682-6689, Nov. 2006.

OLIVEIRA NETO, A. L. **Toxicidade de alguns metais pesados (Cd, Cr e Pb) em organismos planctônicos lacustres de região subtropical**. 2000. 101 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

OLIVEIRA, M. A. A.; OSÓRIO, M. M. Consumo de leite de vaca e anemia ferropriva na infância. **Jornal de Pediatria**, v. 81, n. 5, p. 361-363, Set./Out. 2005.

OLLER, I. et al. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. **Journal of Hazardous Materials**, n. 138, p. 507-517, 2006.

OLLIS, D. F. Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water. **Comptes Rendus de L´Academie des Sciences Serie II Fascicule C-Chimie**, v. 3, n. 6, p. 405-411, June 2000.

ORMAD, M. P.; OVELLEIRO, J. L.; KIWI, J. Photocatalytic degradation of concentrated solutions of 2,4-dichlorophenol using low energy light. Identification of intermediates. **Applied Catalysis B:** Environmental, v. 32, n. 3, p. 157-166, Aug. 2001.

OTURAN, M. A. et al. Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. **Pesticide Science**, v. 55, n. 5, p. 558-562, May 1999.

PANDIYAN, T. et al. Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. **Journal Of Photochemistry And Photobiology:** A-Chemistry, v. 146, n. 3, p. 149-155, Jan. 2002.

PARK, H.; CHOI, W. Visible light and Fe(III)-mediated degradation of Acid Orange 7 in the absence of $H_2O_2$. **Journal of Photochemistry and Photobiology A:** Chemistry, v. 159, n. 3, p. 241-247, July 2003.

PARK, J. S. B. A kinetic and ESR investigation of iron(II) oxalate oxidation by hydrogen peroxide and dioxygen as a source of hydroxyl radicals. **Free Radical Research**, v. 27, n. 5, p. 447-458, 1997.

PARRA, S. Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. **Applied Catalysis B:** Environmental, v. 27, n. 3, p. 153-168, Aug. 2000.

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

PELIZZETTI, E. et al. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. **Environmental Science & Technology**, v. 10, n. 24, p. 1559-1565, Oct. 1990.

PEREIRA, E. B. et al. Effects of burning of biomass on satellite estimations of solar irradiation in Brazil. **Solar Energy**, v. 68, n. 1, p. 91-107, Jan. 2000.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, jan./fev. 2005.

PEREIRA, T. D. et al. Evaluation of mutagenic activity in supply water at three sites in the state of Rio Grande do Sul, Brazil. **Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 629, n. 2, p. 71-80, May 2007.

PEREZ, M. et al. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. **Applied Catalysis B:** Environmental, v. 36, n. 1, p. 63-74, Feb. 2002.

PERSOONE, G.; JANSSEN, C. R. Freshwater invertebrate toxicity tests. In: CALOW, P. (Ed.). **Handbook of ecotoxicology**. Oxford: Blackwell Science, 1993. cap. 4, p. 51-65.

PETRY, S. Praias são interditadas no Rio por causa de vazamento tóxico. **FolhaOnline**, Rio de Janeiro. Cotidiano. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u72397.shtml>. Acesso em: 15 jun. 2007.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted $Fe^{3+}$-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944-951, May 1992.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

PIGNATELLO, J. J.; LIU, D.; HUSTON, P. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 11, p. 1832–1839, Jun. 1999.

POOLE, A. J. et al. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation. **Water Research**, n. 38, p. 3458-3464, 2004.

PULGARIN, C. et al. Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. **Catalysis Today**, v. 54, n. 2/3, p. 341-352, Dec. 1999.

RAMASAMY, E. V. et al. Feasibility studies on the treatment of dairy wastewaters with upflow anaerobic sludge blanket reactors. **Bioresource Technology**, v. 93, n. 2, p. 209-212, June 2004.

RAND, G. M.; PETROCELLI, S. R. **Fundamentals of aquatic toxicology**. Washington: Memisphere Publ. Co., 1985. 66 p.

RAPER, E. S. Complexes of heterocyclic thionates .1. Complexes of monodentate and chelating ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 153, p. 199-255, Aug. 1996.

RIETZLER, A. C.; LOPES, G. P. Avaliação da qualidade da água e do sedimento da bacia da Pampulha através de testes de toxicidade aguda e crônica com microcrustáceos. In: ENCONTRO DE ECOTOXICOLOGIA, 6., 2000, São Carlos. **Resumos**... São Paulo: USP/IPEN/SETAC, 2000. p. 72.

RIGG, T.; TAYLOR, W.; WEISS. J. The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions. **Journal of Chemical Physicsn**, v. 22, n. 4, p. 575-577, 1954.

RISSATO, S. R. et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the northeastern part of Sao Paulo State, Brazil. **Chemosphere**, v. 65, n. 11, p. 1949-1958, Dec. 2006.

RIVAS, F. J. et al. Trent of olive mill wastewater by Fenton´s reagent. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 49, p. 1873-1880, 2001.

RUTHERFORD, B. S.; SHACKELFORD, D. D.; ULMER, J. J. Determination of tebuthiuron and metabolites in bovine milk by GC-MSD. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 43, n. 8, p. 2110-2116, Aug. 1995.

RYER, A. **The light measurement handbook**. Newburyport: International Light Technologies Inc., 1998. 64 p.

SABHI, S.; KIWI, J. Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. **Water Research**, v. 35, n. 8, p. 1994-2002, June 2001.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p. 439-443, May 1996.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. **Journal of Advanced Oxidation Technology**, v. 1, n. 1, p. 18-26, 1996.

SANDELL, E. B. **Colorimetric determination of trace of metals**. 3rd ed. New York: Interscience Publishers, 1995. p. 342-537.

SARRIA, V. et al. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment. **Applied Catalysis B:** Environmental, v. 40, n. 3, p. 231-246, Feb. 2003.

SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; MATSUSHITA, T. Metal [ML(x); M=Fe, Cu, Co, Mn]/hydroperoxide-induced activation of dioxygen for the oxygenation of hydrocarbons: Oxygenated fenton chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 29, n. 9, p. 409-416, Sept. 1996.

SEDLAK, D. L.; HOIGNE, J. The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. **Atmospheric Environment Part A:** General Topics, v. 27, n. 14, p. 2173-2185, Oct. 1993.

SCHNEIDER, R. P. et al. Contamination levels and preliminary assessment of the technical feasibility of employing natural attenuation in 5 priority areas of Presidente Bernardes Refinery in Cubatão, Sao Paulo, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 116, n. 1/3, p. 21-52, May 2006.

SHIMIZU, K. et al. Cyclic voltammetric and aqueous equilibria model study of the pH dependant iron(II/III)ethylenediamminetetraacetate complex reduction potential. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 603, n. 1, p. 44-50, May 2007.

SILVER, J. (Ed.). **Chemistry of iron**. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1993. 306 p.

SINDICATO NACIONAL DE INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA. **O consumo mundial de defensivos agrícolas - kg/ha**. 2003. Disponível em: <www.sindag.com.br>. Acesso em: 29 março 2007.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**. 4th ed. New York: Saunders College Publishing, 1992. p. 452, p. 568, p. 641-643.

SOUZA, A. W. A. O sol, sua radiação e as características desta radiação na terra. In: _____. **Fundamentos da teoria de energia solar e de seu uso**. Belo Horizonte: Editora da Fundação Brasileira de Direito Econômico, 1994. cap. 4, p. 63-93.

SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. **An introduction to radiation chemistry**. 3th ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1990. 504 p.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 20th ed. **3500-Fe B:** phenanthroline method. New York: American Public Health Association, 1998. 3 p.

SUN, Y. F.; PIGNATELLO, J. J. Chemical treatment of pesticides wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxidation of 2,4D at circumneutral pH. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 40, n. 2, p. 322-327, Feb. 1992.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 304-310, Feb. 1993.

TACHIEV, G.; ROTH, J. A.; BOWERS, A. R. Kinetics of hydrogen peroxide decomposition with complexed and "free" iron catalysts. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 32, n. 1, p. 24-35, Jan. 2000.

TAKENAKA, R. A. **Qualidade da água no sistema de captação e na estação de tratamento de água Fonte Luminosa, Araraquara (SP)**. 2002. 155 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

TAKENAKA, R. A.; SOTERO-SANTOS, R. B.; ROCHA, O. Water quality assessment by ecotoxicological and limnological methods in water supplies, southeast Brazil. **Ecotoxicology**, v. 15, n. 1, p. 73-82, Feb. 2006.

TANG, W. Z.; CHEN, R. Z. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by $H_2O_2$/iron powder system. **Chemosphere**, v. 32, n. 5, p. 947-958, Mar. 1996.

TEEL, A. L. et al. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 977-984, Mar. 2001.

TIMBERLAKE, C. F. Iron-malate + iron-citrate complexes. **Journal of The Chemical Society**, part V, p. 5078-5085, Dec. 1964.

TORRADES, F. et al. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, n. 10, p. 1211-1220, Dec. 2003.

TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847-851, Sep./Out. 2005.

TROVÓ, A. **Fotodegradação dos herbicidas tebuthiuron e diuron em água por processo foto-Fenton/ luz solar - Identificação de intermediários**. 2005. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

TRUJILLO, D. et al. Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes. **Journal of Hazardous Materials**, n. 138, p. 201-204, 2006.

U.S. Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response. Technology Innovation Office. **Field applications of in situ remediation technologies: chemical oxidation**. Washington DC, Sept. 1998. Disponível em: <http://www.clu-in.org/download/remed/chemox.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2006.

VENKATADRI, R.; PETERS, R. Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/Hydrogem Peroxide, Fenton´s Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**, v. 10, n. 2, 1993.

VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. Oxidation of p,p'-DDT and p,p'-DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in a slurry system. **Science of the Total Environment**, n. 371, n. 1/3, p. 11-18, Dec. 2006.

VOGEL, F. et al. The mean oxidation number of carbon (MOC)- A useful concept for describing oxidation processes. **Water Research**, v. 34, n. 10, p. 2689-2702, July 2000.

WAICHMAN, A. V.; EVE, E.; NINA, N. C. D. Do farmers understand the information displayed on pesticide product labels? A key question to reduce pesticides exposure and risk of poisoning in the Brazilian Amazon. **Crop Protection**, v. 26, n. 4, p. 576-583, Apr. 2007.

WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen-peroxide - Effect of organic substrates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 95, n. 9, p. 2987-2991, 1973.

WARDMAN, P. Reduction potentials of one-electron couples involving free-radicals in aqueous-solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 4, p. 1637-1755, 1989.

WEHRY, E. L.; WARD, R. A. Photoreduction of tris(1,10-phenanthroline)iron(III). **Inorganic Chemistry**, v. 10, n. 12, p. 2660-2670, 1971.

WU, F.; DENG, N. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds: a minireview. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1137-1147, Oct. 2000.

YAMASHITA, Y. et al. Synthesis and characterization of new electron donors containing 1,2,5-thiadiazole and 1,1'-dihydro-4,4'-bi(pyridylidene) units. **Chemical Communications**, v. 19, p. 1851-1852, Oct. 1997.

YOUNES, M.; GALAL-GORCHEV, H. Pesticides in drinking water - a case study. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, p. S87-S90, Apr. 2000.

ZAGATTO, P. A. A utilização dos ensaios ecotoxicológicos no controle da poluição hídrica no Estado de São Paulo. In: ENCONTRO DE ECOTOXICOLOGIA, 6., 2000, São Carlos. **Resumos**… São Paulo: USP/IPEN/SETAC. 2000. p. 26.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen-peroxide - the photo-Fenton reaction. **Environmental Science & Technology,** v. 26, n. 2, p. 313-319, 1992.

ZHANG, C. et al. Quantitation of Hydroxyl radicals from photolysis of Fe(III)-citrate complexes in aerobic water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 13, n. 3, p. 156-160, May 2006.

ZUO, Y.; HOIGNE, J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes. **Environmental Science Technology**, v. 26, n. 5, p. 1014-1022, May 1992.

# 7. APÊNDICE

## *7.1. Tratamento de efluente da indústria de laticínios usando processo foto-Fenton/solar*

O grande volume de água necessário para o beneficiamento do leite coloca as indústrias de laticínios como uma das principais geradoras de efluentes industriais. Estima-se que para cada litro de leite beneficiado sejam gerados cerca de 2,5 litros de efluente. A produção anual de leite no Brasil é superior a 15 bilhões de litros o que corresponde à geração de mais de 40 bilhões de litros de efluente por ano (CAMPOS, et al., 2004). A situação é ainda mais crítica em países como a Índia, onde a produção de leite e a demanda por produtos lácteos são extremamente grandes (RAMASAMY, et al., 2004).

Esses efluentes apresentam uma elevada demanda química e bioquímica de oxigênio como conseqüência da grande quantidade de lipídios, carboidratos e proteínas que conferem ao sistema uma alta carga orgânica. Quando estes são lançados em corpos d´água sem tratamento adequado, reduzem drasticamente a concentração de oxigênio dissolvido e colocam em risco todo o ecossistema aquático.

Os processos biológicos são os mais utilizados no tratamento desse tipo de efluente, no entanto, apesar de economicamente viáveis apresentam uma série de limitações práticas (DEMIREL, et al., 2005). A biodegradação efetiva também depende de uma população microbiana diversificada e estável, da interação entre os diversos microrganismos presentes no meio, do pH e da temperatura entre outros fatores, que nem sempre são controlados com facilidade. Além disso, o longo tempo de tratamento e a grande área necessária para a implantação das estações de tratamento podem dificultar a aplicação dos processos biológicos.

Um outro problema bastante comum é a oscilação da carga orgânica no efluente de laticínio que pode causar o intumescimento do lodo e comprometer a eficiência dos processos biológicos (ALMEIDA, et al., 2004). Este problema pode ser evitado por meio de uma etapa de pré-tratamento, ou um tratamento emergencial que possa baixar rapidamente a carga orgânica e permitir o prosseguimento do tratamento biológico.

Considerando que a elevação da carga orgânica decorrente de acidentes como derramamento de soro pode comprometer o tratamento biológico de efluentes de laticínios, nesta parte do trabalho avaliou-se a eficiência do processo foto-Fenton/solar na redução da carga orgânica do efluente, visando sua aplicação como uma etapa de pré-tratamento ou de tratamento emergencial.

O efluente utilizado neste estudo foi coletado em um laticínio na cidade de São Carlos/SP, onde são gerados aproximadamente 40 $m^3$ de efluente/dia. O efluente apresenta coloração branca, pH em torno de 5,0, COT de 335 mg $L^{-1}$ e odor característico de leite. Visando simular episódios onde a carga orgânica do efluente aumenta drasticamente, o efluente coletado foi contaminado com soro de queijo. As amostras foram armazenadas em recipientes plásticos e estocadas em geladeira à temperatura de 4$^o$ C.

Os experimentos foram feitos em frascos de vidro âmbar nos quais foram adicionados 200 mL de efluente e solução de $FeSO_4$ suficiente para fornecer concentrações 1,5; 3,0 e 6,0 mmol $L^{-1}$ de $Fe^{2+}$.

A concentração de $H_2O_2$ variou de acordo com os objetivos dos experimentos. Para avaliar o efeito da reposição de peróxido de hidrogênio no meio reacional foi feito experimento no qual uma única dose foi adicionada resultando na concentração inicial de 0,5 mol $L^{-1}$. Em outro experimento, esta mesma quantidade de peróxido de hidrogênio foi adicionada em duas doses, no início e após uma hora.

Os demais experimentos foram feitos com adições múltiplas de $H_2O_2$ dos mesmos volumes adicionados inicialmente em intervalos de uma hora. Todos os experimentos foram feitos à temperatura ambiente e sob agitação magnética.

Foram feitas determinações de COT, da concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro no efluente. Para as determinações de ferro que foram feitas por espectrometria de chama, o efluente foi digerido em ácido nítrico e filtrado em membrana de 0,45 μm.

### 7. 1. 1. Influência da concentração de $Fe^{2+}$

A eficiência do processo foto-Fenton depende principalmente da concentração de $H_2O_2$, uma vez que sua decomposição gera radicais hidroxila (Equação 15), que

são os principais responsáveis pelo processo de degradação. No entanto, excesso de $H_2O_2$ no meio reacional favorece reações de auto-decomposição deste reagente (Equação 5) e de recombinação com radical hidroxila (Equação 6), gerando radicais com menor poder oxidante (PARRA, et al., 2000)

O modo de adição de $H_2O_2$ tem forte influência na eficiência de remoção de COT. Em um ensaio com adição única de $H_2O_2$, no qual a concentração inicial foi de 0,5 mol $L^{-1}$, praticamente não houve diminuição de COT. Quando esta quantidade de peróxido foi adicionada em duas doses (inicial e após 1 hora), a remoção de COT foi superior a 58% após 3 horas de reação.

A adição única gera excesso de $H_2O_2$ no meio reacional que, como discutido anteriormente, contribui para a perda de eficiência do processo. Teel et al. (2001) observaram que quando o $H_2O_2$ é adicionado lentamente esses efeitos são negligenciáveis e que a degradação de tricloroetileno aumentou de 35%, com adição única, para 78% quando foram feitas adições múltiplas de $H_2O_2$.

Com isso em vista, os experimentos subsequentes foram feitos com adição múltipla de $H_2O_2$.

A Figura 72 apresenta a influência da concentração de $Fe^{2+}$ na remoção de COT do efluente de laticínio nos experimentos sob irradiação solar. Pode ser observado que após 1 hora de reação a remoção de COT atingiu 3, 7, 58 e 76% nos experimentos utilizando solução 0; 1,5; 3,0 e 6,0 mmol $L^{-1}$ de $Fe^{2+}$, respectivamente. A diferença na remoção de COT entre os experimentos diminui conforme aumenta o tempo de irradiação, mostrando que a concentração de $Fe^{2+}$ tem maior efeito sobre a velocidade de reação do que sobre a porcentagem final de degradação.

Resultados semelhantes foram obtidos por Fallmann et al.(1999) na degradação de 4-clorofenol, por Pérez et al. (2002) na redução da carga orgânica de efluentes de indústrias de papel e também por Hsueh et al. (2005) que avaliaram a degradação de corantes azos por processo Fenton.

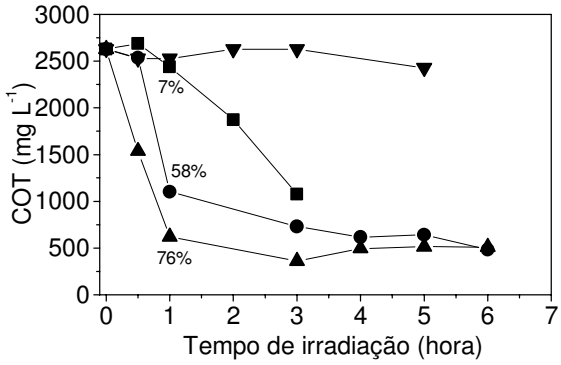



**Figura 72.** Influência da concentração de $Fe^{2+}$ na remoção de COT de efluente de laticínio nos experimentos sob irradiação solar. $[H_2O_2]_{inicial}$ = 0,25 mol $L^{-1}$ com duas reposições em intervalos de 1 hora.$[Fe^{2+}]$ = 0 (—▼—), 1,5 (—■—),3,0 (—●—), 6,0 mmol $L^{-1}$ (—▲—); pH= 2,5.

Embora a reação de Fenton seja estudada extensamente, não há um consenso na razão $[H_2O_2]/[Fe(II)]$ que proporciona os melhores resultados (PÉREZ et al. 2002). Porém há inúmeras evidências de que o principal efeito do ferro é sobre a cinética do processo e que em quantidades excessivas o ferro pode consumir o $^{\bullet}OH$ gerado na reação de Fenton e diminuir a eficiência do processo (Equação 65).

$$^{\bullet}OH + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \quad (65)$$

Nos experimentos sem adição de ferro solúvel não houve remoção significativa de COT (Figura 72). A concentração de ferro no leite de vaca é relativamente baixa, cerca de 0,2-0,5 mg $L^{-1}$ (3,57 a 8,9 μmol $L^{-1}$) (OLIVEIRA; OSÓRIO, 2005), como conseqüência a concentração deste metal no efluente também foi baixa, 0,47 mg $L^{-1}$ (8,4 μmol $L^{-1}$). Além disso, muitas vezes o ferro encontra-se associado a componentes do leite tais como lipídios, proteínas e carboidratos diminuindo sua disponibilidade para catalisar a reação de Fenton. Portanto, apesar de o $H_2O_2$ ser um forte agente oxidante (1,77 V *versus* ENH) utilizado em processos de tratamento, não é suficiente para degradar a matéria orgânica presente no efluente. Foi demonstrado anteriormente que o ozônio também não reduz a carga orgânica deste tipo de efluente (ALMEIDA, et al., 2004), o que mostra que esta não pode ser reduzida com agentes oxidantes comuns.

É importante ressaltar que quando o processo foi aplicado para o tratamento do efluente original (sem adição de soro), usando as mesmas concentrações de reagentes (0,25 mol $L^{-1}$ $H_2O_2$; 6,0 mmol $L^{-1}$ $Fe^{2+}$) porém na ausência de irradiação

solar, a remoção de COT foi de 47% após 3,5 horas de reação, enquanto que 90% da carga orgânica do efluente foram removidas num mesmo intervalo de tempo quando sob irradiação solar.

Em solução aquosa o $Fe^{2+}$ reage rapidamente com $H_2O_2$ gerando $^{\bullet}OH$ e $Fe^{3+}$ (Equação 15). Embora o $Fe^{3+}$ também reaja com o peróxido de hidrogênio, a reação é muito lenta e o radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$) gerado (Equações 16 e 17) é menos oxidante que o radical hidroxila ($E^0$ = 1,42 V *versus* ENH (WARDMAN, 1989)).

A foto-redução do Fe(III) a Fe(II) provavelmente foi a principal responsável pela maior remoção de COT dos experimentos sob irradiação solar avaliados neste estudo.

Apesar de a eficiência do processo na ausência de luz ser inferior à observada com irradiação solar, a utilização da reação de Fenton no escuro pode ser uma alternativa viável nos casos de aplicação noturna ou de baixa irradiância solar, pois uma remoção próxima a 50% pode ser suficiente para evitar o intumescimento do lodo e permitir boa eficiência do processo biológico.

### 7. 1. 2. Influência da concentração de $H_2O_2$

Analisando a Figura 73A observa-se que nos experimentos feitos com concentração 3,0 mmol $L^{-1}$ de ferro e 0,25 mol $L^{-1}$ de $H_2O_2$ 77% do COT foram removidos em 4 horas de reação. Quando a concentração inicial de $H_2O_2$ foi aumentada para 0,5 mol $L^{-1}$ a remoção diminuiu para 63%.

A concentração de $H_2O_2$ tem grande influência nos custos, na velocidade e na eficiência do processo foto-Fenton. Em baixas concentrações (<0,01 mol $L^{-1}$), por exemplo, a decomposição do $H_2O_2$ na reação de Fenton segue uma cinética de primeira ordem com relação ao $H_2O_2$. Quando a concentração do $H_2O_2$ é maior que 0,01 mol $L^{-1}$ a velocidade da reação é função apenas da concentração de $Fe^{2+}$ no meio reacional (TACHIEV, 2000). Dependendo do substrato, o $H_2O_2$ em altas concentrações também pode agir como seqüestrador de $^{\bullet}OH$ como discutido anteriormente (Equação 6) afetando a eficiência do processo (NEYENS; BAYENS, 2003).

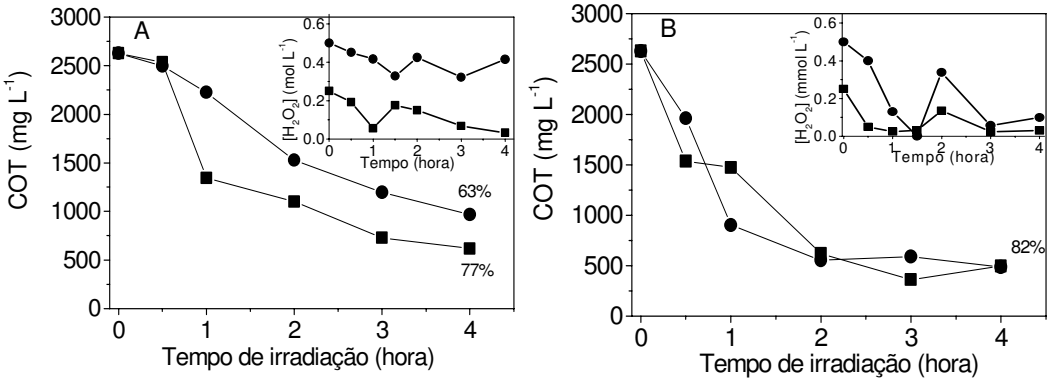



**Figura 73**. Influência da concentração de $H_2O_2$ na remoção de COT de efluente de laticínio em experimentos utilizando solução 3,0 **(A)** e 6,0 **(B)** mmol $L^{-1}$ de $Fe^{2+}$. Figura inserida: consumo de $H_2O_2$. Duas reposições da $[H_2O_2]_{inicial}$ em intervalos de 1 hora. $[H_2O_2]_{inicial}$ = 0,25 (—■—) e 0, 50 mmol $L^{-1}$ (—●—); pH= 2,5.

Este efeito provavelmente foi o responsável pela diminuição na remoção de COT do efluente quando a concentração inicial de $H_2O_2$ passou de 0,25 para 0,50 mol $L^{-1}$. Também pode ser observado na Figura 73B que o aumento da concentração de $Fe^{2+}$ atenuou o efeito do aumento da concentração de $H_2O_2$ sobre a remoção de COT, a qual atingiu 82%. O aumento da concentração de $Fe^{2+}$ aumenta a velocidade da reação de Fenton fazendo com que a concentração de $H_2O_2$ diminua rapidamente minimizando o seqüestro de $^{\bullet}OH$.

A concentração residual de $H_2O_2$ durante o tratamento na presença de 3 e 6 mmol $L^{-1}$ de $Fe^{2+}$ é mostrada nas Figuras inseridas (Figura 73A e B), onde se observa um total consumo de $H_2O_2$ quando sua concentração inicial é 0,25 mol $L^{-1}$ na presença de 3 mmol $L^{-1}$ de $Fe^{2+}$. Quando a concentração inicial de $H_2O_2$ é 0,5 mol $L^{-1}$ nota-se um baixo consumo de peróxido limitado pela baixa concentração de Fe em relação à de peróxido. Já na presença de 6 mmol $L^{-1}$ de Fe, maior consumo de peróxido é observado o qual é extinto em 1,5 horas. Após múltiplas adições de peróxido, ao final do tratamento observa-se também o total consumo de $H_2O_2$ o que não afetará a microfauna do processo de lodos ativados permitindo que o efluente seja encaminhado para um tratamento biológico.

Pode ser observado que mesmo com sucessivas reposições de $H_2O_2$, a maior parte da carga orgânica é removida nas primeiras 2 horas de reação. Além de questões cinéticas, isso pode ser atribuído à formação de espécies recalcitrantes. Na presença destas espécies a participação do $^{\bullet}OH$ nas Equações 6 e 65 passa a

ser mais expressiva, contribuindo para a perda de eficiência do processo (BIGDA, 1995).

### 7. 1. 3. Efeito da carga orgânica

Durante a produção de queijos, iogurtes e até mesmo na pasteurização do leite, são freqüentes os aumentos bruscos da carga orgânica do efluente como conseqüência do derramamento de soro ou do descarte da água de lavagem dos equipamentos e recipientes envolvidos no processamento do leite. Como dito anteriormente, a elevação da carga orgânica prejudica a eficiência dos tratamentos biológicos devido ao intumescimento do lodo ativado (ALMEIDA, et al., 2004).

Com isso em vista, foram feitos experimentos para avaliar o efeito da carga orgânica sobre o processo foto-Fenton. Foram utilizados efluentes com COT inicial de 335, 2627 e 5400 mg $L^{-1}$, utilizando concentração inicial de $H_2O_2$ 0,25 mol $L^{-1}$ (com duas reposições) e de $Fe^{2+}$ de 3,0 mmol $L^{-1}$. No efluente contendo 2627 mg $L^{-1}$ de COT, cerca de 76% da carga orgânica foi removida em 2 horas de experimento (Figura 74B). Quando o COT inicial foi aumentado para 5400 mg $L^{-1}$ a remoção da carga orgânica foi de 37%, para um mesmo intervalo de tempo (Figura 74C).

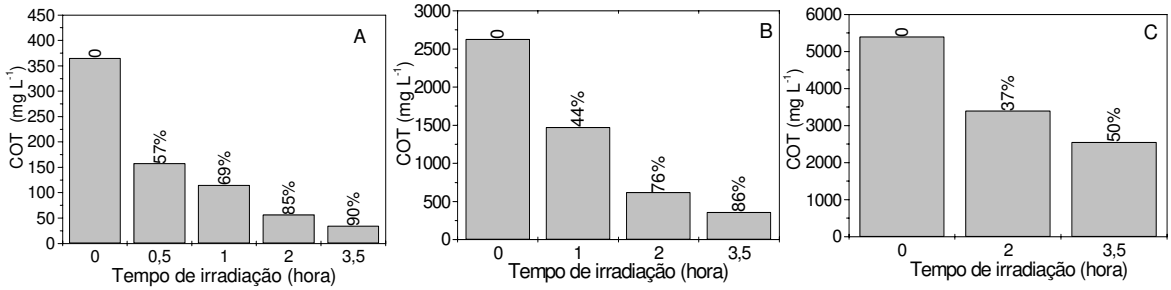



**Figura 74.** Redução de COT de efluentes de laticínios com diferentes cargas orgânicas: 335 mg $L^{-1}$ **(A)**, 2627 mg $L^{-1}$ **(B)** e 5400 mg $L^{-1}$ **(C)**; $[H_2O_2]_{inicial}$ = 0,25 mol $L^{-1}$ com duas reposições em intervalos de 1 hora; $[Fe^{2+}]$ = 6,0 mmol $L^{-1}$; pH = 2,5.

Apesar de as porcentagens serem diferentes, as concentrações de COT removidas foram próximas, 1997 e 1998 mg $L^{-1}$ para os experimentos com COT inicial de 2627 e 5400 mg $L^{-1}$, respectivamente.

No experimento utilizando efluente de laticínio com COT inicial de 335 mg $L^{-1}$ (efluente original) a redução da carga orgânica foi superior a 90% (Figura 74A). No

entanto, a massa de COT removida foi muito menor, cerca de 300 mg $L^{-1}$. Isso indica que o aumento da carga orgânica inicial aumenta a quantidade de COT removida nas mesmas condições oxidantes, contribuindo para a eficiência do processo, exatamente o contrário ao que ocorre com os processos biológicos, em que a elevada carga orgânica leva ao intumescimento do lodo prejudicando a eficiência do processo (ALMEIDA, et al., 2004).

Desta forma, verificou-se que o processo foto-Fenton apresenta eficiência de degradação consideravelmente superior aos tratamentos biológicos, podendo ser uma alternativa para o tratamento deste tipo de efluente.

### 7. 1. 4. Potencial de aplicação

Em alguns casos, parte das instalações utilizadas no tratamento biológico pode ser adaptada para aplicação do processo Fenton/foto-Fenton. O tanque de equalização (Figura 75), por exemplo, que é geralmente utilizado para ajuste de pH no tratamento biológico, pode ser facilmente adaptado e utilizado como reator para o processo Fenton. O $Fe^{2+}$ e o $H_2O_2$ podem ser adicionados ao mesmo sem a necessidade de equipamentos sofisticados, além de que, o tanque de equalização pode ser exposto à radiação solar favorecendo reações foto-Fenton que, como discutido anteriormente aumenta a eficiência de remoção de COT. Após a aplicação do processo, o pH pode ser elevado pela adição de CaO como normalmente é feito em processos biológicos e assegurar a precipitação do ferro na forma de hidróxidos no decantador primário (Figura 75) antes de atingir o reator biológico. Neste caso, o ferro também pode atuar como coagulante promovendo a remoção de sólidos em suspensão e contribuindo ainda mais com a eficiência do processo total.

Ao final do tratamento, todo o $H_2O_2$ adicionado no tanque de equalização é consumido evitando assim que este reagente atinja o biorreator e comprometa a atividade dos microrganismos.

O processo foto-Fenton é simples e de implementação relativamente fácil e pode ser de grande utilidade em casos de derramamento de soro, que eleva drasticamente a carga orgânica do efluente e prejudica o tratamento biológico. Neste

contexto, o processo foto-Fenton solar pode ser utilizado como regulador da carga orgânica do efluente, oferecendo uma solução rápida para o problema, como geralmente é requerido pelas indústrias.

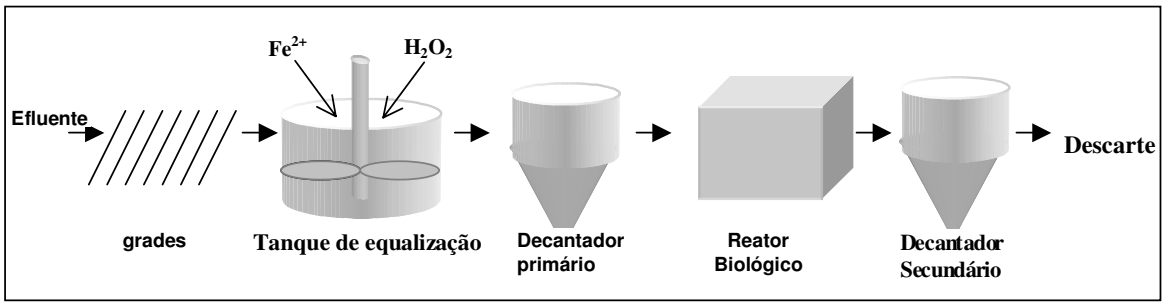



**Figura 75.** Esquema genérico de uma estação de tratamento de efluentes de laticínio por processos biológicos.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a utilização do processo Fenton e foto-Fenton/solar para tratamento dos efluentes de indústria de laticínio foi muito eficiente, visto que em apenas 60 minutos de reação aproximadamente 45 e 75% de COT já haviam sido removidos, na ausência e sob irradiação, respectivamente. A reação foto-Fenton solar atingiu até 92% em 6 horas de tratamento. Os resultados obtidos pelo processo foto-Fenton foram melhores que o tratamento quimico-biológico feito pela indústria.