

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DA
ETILENOTIOURÉIA (ETU) E 1,2,4-TRIAZOL
ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS E ADSORÇÃO

SUE ELLEN COSTA BOTTREL

Belo Horizonte

2012

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DA ETILENOTIOURÉIA
(ETU) E 1,2,4-TRIAZOL ATRAVÉS DE PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS E ADSORÇÃO**

SUE ELLEN COSTA BOTTREL

Sue Ellen Costa Bottrel

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DA ETILENOTIOURÉIA (ETU) E 1,2,4-TRIAZOL ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E ADSORÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Camila Costa de Amorim

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª Mônica M. Diniz Leão

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2012

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais uma oportunidade de evolução.

À minha mãe Rony, pelo apoio e amor incondicionais e ao meu pai Henio, pelo exemplo de profissionalismo, dedicação e garra.

Aos meus irmãos Lud Rani e Samuel, companheiros dessa vida.

Ao meu avô Nilo e meus tios Marisa e Vandir, por estarem sempre presentes na minha vida.

À minha querida psicóloga Maria Alice, pelo amparo e ajuda.

À minha orientadora Camila Amorim pela oportunidade do convívio, troca de conhecimentos, aprendizado e toda dedicação na consolidação desse trabalho.

À professora Mônica, por toda a compreensão e apoio.

Ao professor Rochel por todas as oportunidades, ensinamentos e apoio do passado e presente.

Ao Emanuel por ser meu colega, amigo, companheiro e namorado, agradeço com imenso carinho toda a ajuda e incentivo.

À Elizângela, por toda contribuição e dedicação que foram essenciais para consolidação deste trabalho.

Aos colegas, amigos e funcionário do DESA. Em especial à Alexandra, Iara, Lucilaine e Danusa.

Ao Aluir, Ana Paula, Marcelo e Cláudio do Laboratório de tecnologias ambientais do Departamento de Química da UFMG pela ajuda na caracterização dos carvões estudados. E também à Carla, pelos momentos de descontração.

Aos eternos colegas e amigos do Departamento de Química da UFMG.

À Marcelle, pela parceria e toda compreensão nos momentos difíceis.

À Aline e Roberta, irmãzinhas que a vida me deu.

A FAPEMIG pelo financiamento do projeto de pesquisa TEC APQ-00676-08e TEC PPM 00011/10.

A CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa.

Enfim, a todos que compreenderam meus momentos de stress e ausência, principalmente na reta final deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a investigação dos processos de oxidação avançada (POA) e da adsorção em carvão ativado na remoção dos contaminantes etilenotiuréia (ETU) e 1,2,4-triazol em água. Esses compostos são os principais metabólitos de dois herbicidas amplamente utilizados na lavoura do café - o mancozeb e o epoxiconazol - e, além de serem considerados persistentes, possuem elevada solubilidade em água a 20°C, favorecendo sua dispersão e consequente contaminação dos corpos d'água. Estudos demonstraram que os métodos convencionais de purificação de água não são efetivos no tratamento de compostos orgânicos persistentes. Sabe-se que o processo de adsorção em carvão ativado tem sido utilizado em algumas estações de tratamento de águas (ETAs). Porém, seu uso nem sempre é precedido de estudos que garantam sua eficiência. Com o objetivo de demonstrar a importância da escolha do material adequado, bem como o entendimento do processo de adsorção para cada contaminante, estabeleceu-se a comparação entre dois carvões ativados comerciais utilizados em ETAs. Um dos carvões foi de origem vegetal e outro teve como matéria-prima ossos bovinos. Além da caracterização desses adsorventes, foram realizados estudos da cinética e da isoterma de adsorção da ETU e do 1,2,4-triazol em ambos os materiais. O carvão de osso demonstrou-se ineficiente na remoção dos dois compostos, diferentemente do carvão vegetal, que embora não tenha removido 100% dos contaminantes, apresentou uma eficiência de 50% e 80% na remoção da ETU e 1,2,4-triazol, respectivamente. Na segunda etapa deste trabalho foram realizados ensaios de Fenton e foto Fenton em soluções aquosas dos dois contaminantes previamente selecionados. Os ensaios de Fenton foram conduzidos segundo o planejamento fatorial dos experimentos a fim de se investigar a melhor configuração do processo em termos das concentrações dos reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2) e dos contaminantes em um tempo de reação de 60 min. Os ensaios foto Fenton foram planejados de acordo com os resultados e conclusões obtidos no processo Fenton. Para os experimentos com ETU, foi obtido no máximo 29% de mineralização nos ensaios Fenton e 100% no processo foto Fenton e peroxidação UV. O 1,2,4-triazol demonstrou melhores resultados, sendo que nos experimentos Fenton apresentaram eficiência máxima de 59% de mineralização e nos ensaios em presença de luz UV foi possível alcançar até 100% de remoção.

PALAVRAS CHAVE: Etilenotiuréia, 1,2,4-Triazol, Adsorção, Processos Oxidativos Avançados, Fenton.

ABSTRACT

This study assessed the removal of the pollutants ethylenethiourea (ETU) and 1,2,3-triazole in water by Advanced Oxidation Processes (AOP's) and adsorption in activated carbon. These compounds are the main metabolites of two herbicides widely used on coffee crops (mancozeb and epoxiconazole) and, in addition to being classified as persistent, they have high solubility in water (20° C) which means that they are easily spread in the environment and can lead to the contamination of water bodies. Studies have shown that the conventional water treatment methods often are not effective in the removal of persistent organic compounds (eg. pesticides, alkanes, surfactants, among other). It is known that the adsorption on activated carbon has been used in some Water Treatment Plants (WTP's). Nevertheless, its use is not always preceded by studies to ensure its efficiency. In order to demonstrate the importance of choosing the appropriate materials, in addition to understanding the adsorption process of each pollutant, this study established a comparison between two commercial activated carbons used in WTP's. One activated carbon was prepared from vegetal source and the other from animal bones from slaughterhouse. Besides characterization of the material, studies of adsorption processes of ETU and 1,2,4-triazole were performed with both materials. The activated carbon from animal bones proved to be inefficient in the removal of two compounds, unlike the vegetal source activated carbon, which showed efficiency of 50% and 80% in removal of the ETU and 1,2,4-triazole, respectively. In the second stage of this work Fenton and photo Fenton tests (AOP) were performed in aqueous solutions of the two pollutants. Fenton tests were conducted according to the factorial design to investigate the best process configuration in terms of concentrations of reagents (Fe^{2+} and H_2O_2) and pollutants in a reaction time of 60 min. The photo Fenton tests were planned according to the results and conclusions obtained in the Fenton process. In experiments with ETU up to 29% mineralization was obtained in the Fenton test and 100% in the photo Fenton and peroxidation/UV process. The 1,2,4-triazole showed better removal results in the experiments, with a Fenton maximum mineralization efficiency of 59% and in the presence of UV light it was possible to achieve 100% removal.

KEY WORD: Etilenotiuréia, 1,2,4-Triazol, Adsorption, Advanced Oxidative Process, Fenton.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS.....	VIII
ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	IX
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 AGROTÓXICOS	4
3.1.1 Breve histórico.....	7
3.1.2 Agrotóxicos no ambiente aquático	8
3.1.3 Seleção dos contaminantes para estudo	12
3.1.4 Características dos compostos selecionados para estudo.....	14
3.2 ADSORÇÃO	18
3.2.1 Isotermas de adsorção.....	19
3.2.2 Estudo cinético do processo de adsorção.....	21
3.3 CARVÃO ATIVADO	22
3.3.1 Produção do carvão ativado	22
3.3.2 Utilização de carvão ativado nas Estações de Tratamento de Água (ETA's)	23
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	27
3.4.1 Sistema Fenton	29
3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1.1 Carvões ativados	43
4.1.2 Reagentes.....	44
4.1.3 Equipamentos	45
4.1 MÉTODOS	46
4.2.1 Métodos de análise	46
4.2.2 Métodos Experimentais	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	56
5.1.1 Isotermas BET de adsorção e dessorção em N ₂	57
5.1.2 Distribuição dos poros	57
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	58
5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	61
5.2.1 Estudo das Isotermas.....	61
5.2.2 Cinética de adsorção.....	65
5.3 ACTINOMETRIA.....	69
5.4 ENSAIOS COM FENTON HOMOGÊNEO	70
5.4.1 Ensaios com ETU	70
5.4.2 Investigação preliminar do processo de degradação da ETU.....	76
5.4.3 Ensaios com 1,2,4-triazol	78
5.5 FOTO FENTON HOMOGÊNEO	83
5.5.1 Ensaios com ETU	84
5.5.2 Ensaios com 1,2,4-triazol	86
6 CONCLUSÕES.....	87
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Taxa de crescimento das vendas de agrotóxicos a nível mundial (ano base: 1990). Fonte: SINDAG (2010).....	5
Figura 3.2 - Evolução das vendas de agrotóxicos no Brasil (2006 a 2010). SINDAG (2010)..	5
Figura 3.3 - Rotas de degradação do fungicida Mancozeb e representação das principais estruturas químicas. Fonte: Xu, S. (2000).....	15
Figura 3.4 - Vias de degradação do Epoxiconazol. Fonte: IUPAC, 2012.....	17
Figura 3.5 - Esquema representativo do processo de ativação do carvão. Fonte: Adaptado de COSTA (2007).	22
Figura 3.6 - Esquema das etapas do processo de ativação química. Fonte: Adaptado de COSTA (2007).....	23
Figura 3.7 - Aumento do número de estudos sobre remoção de agrotóxicos em água através do processo de adsorção em carvão ativado publicados e listados no Science Direct entre os anos 2000 e 2011.	27
Figura 3.8 - Esquema representativo simplificados dos processos oxidativos avançados para a mineralização da matéria orgânica. Fonte: Adaptado de Magalhães (2008).	28
Figura 3.9 - O planejamento Fatorial 2^3	38
Figura 4.1 – Foto dos ensaios Fenton Homogêneo	45
Figura 4.2 - Esquema de montagem para os ensaios foto Fenton	46
Figura 4.3 - Faixa ótima de trabalho obtida para análise de soluções de ETU no comprimento de onda de 231 nm.....	48
Figura 5.1 – Isotermas de adsorção/ dessorção dos carvões CV e CO em N_2	57
Figura 5.2–Distribuição dos poros dos carvões CV e CO	58
Figura 5.3 - MEV dos carvões CO (A) e CV (B)	59
Figura 5.4 - Espectros EDS associados ao MEC dos carvões CO (A) e CV (B).....	60
Figura 5.5 - Isotermas de adsorção da ETU no carvão CV; massas de carvão variadas, concentração inicial da solução de ETU: $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, tempo de contato = 24 horas, temperatura = $25\pm 1^\circ\text{C}$, volume de solução = 50mL, pH natural	62
Figura 5.6 - Isotermas de adsorção da ETU no carvão CO; massas de carvão variadas, concentração inicial de COT da solução de 1,2,4-triazol: $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, tempo de contato = 24 horas, temperatura = $25\pm 1^\circ\text{C}$, volume de solução = 50mL, pH natural	63
Figura 5.7 – Isotermas de adsorção do 1,2,4-triazol no carvão CV; massas de carvão variadas, concentração inicial de COT da solução de 1,2,4-Triazol: $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, tempo de contato = 24 horas, temperatura = $25\pm 1^\circ\text{C}$, volume de solução = 50mL, pH natural	64
Figura 5.8 – Redução da concentração da ETU em função do tempo de contato com o os carvões CV e CO; massa de carvão = 50mg, volume de solução = 50 mL, tempo de contato variado, pH natural, rotação = 150 rpm, temperatura = $25\pm 1^\circ\text{C}$	65
Figura 5.9 – Cinética de adsorção da ETU no carvões CV e CO segundo o modelo de pseudosegunda ordem. Condições experimentais: concentração ETU = 10mg/L ; massa de carvão = 40mg, tempo de contato = 60 minutos, temperatura = $25\pm 1^\circ\text{C}$, volume de solução = 40mL, pH natural	66
Figura 5.10 – Redução da concentração do 1,2,4-triazol em função do tempo de contato com o os carvões CV e CO; concentração da solução 100mg/L ; massa de carvão = 250 mg, volume de solução = 50 mL, tempo de contato variado, pH natural, rotação = 150 rpm, temperatura = $25\pm 1^\circ\text{C}$	67
Figura 5.11 – Cinética de adsorção do 1,2,3-triazol nos carvões CV e CO segundo o modelo de pseudo segunda ordem. Condições experimentais: concentração Triazol = 100mg/L ; massa de carvão = 250mg, tempo de contato = 60 minutos, temperatura = $25\pm 1^\circ\text{C}$, volume de solução = 40mL, pH natural	68
Figura 5.12 – Intensidade luminosa da lâmpada de 80W em função do tempo.....	69
Figura 5.13– Valores percentuais de remoção de COT e H_2O_2 residual para os experimentos em duplicata e ponto central segundo planejamento fatorial.....	71

Figura 5.14 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados com $\alpha = 5\%$	74
Figura 5.15- Representação gráfica do modelo proposto para a degradação da ETU	75
Figura 5.16 – Superfície resposta do planejamento fatorial para os ensaios de Fenton homogêneo em soluções de ETU. Porcentagem de remoção de COT <i>versus</i> concentração de ETU e Fe^{2+}	76
Figura 5.17– Cromatograma da soluções de ETU 50 mg/L (A) e solução final do ensaio Fenton na configuração 100:400:800 após 60 minutos de reação (B).	77
Figura 5.187	77
Figura 5.18 - – Valores percentuais de remoção de COT e H_2O_2 residual para os experimentos em duplicata e ponto central segundo planejamento fatorial.....	79
Figura 5.20 - Resultados do modelo proposto para a degradação do 1,2,4-triazol.....	82
Figura 5.21 – Superfície resposta do planejamento fatorial para os ensaios de Fenton homogêneo em soluções de 1,2,4-triazol. Porcentagem de remoção de COT <i>versus</i> concentração de 1,2,4-triazol e Fe^{2+}	83
Figura 5.22 - Estudo da degradação da ETU através da irradiação UV, UV/ H_2O_2 , Fenton e foto Fenton. Concentração das soluções 100 mg/L, concentração de H_2O_2 800 $mg.L^{-1}$, concentração de ferro 400 mg/L, pH~3.	84
Figura 5.23 – Porcentagem de peróxido remanescente nas reações Fenton, foto Fenton e peroxidação UV com soluções de ETU.....	84
Figura 5.24 - Estudo da degradação do 1,2,4-triazol através da irradiação UV, UV/ H_2O_2 , Fenton e foto Fenton. Concentração das soluções 100 mg/L, concentração de H_2O_2 800 $mg.L^{-1}$, concentração de ferro 400 mg/L, pH~3.	86
Figura 5.25 - Porcentagem de peróxido remanescente nas reações Fenton, foto Fenton e peroxidação UV com soluções de 1,2,4-triazol 100 $mg.L^{-1}$ e concentração de $H_2O_2 = 800$ $mg.L^{-1}$	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com o organismo alvo	6
Tabela 3.2 - Classificação dos agrotóxicos de acordo com a classe química	7
Tabela 3.3 - Características dos contaminantes relevantes no estudo de sua mobilidade	9
Tabela 3.4 - Agrotóxicos detectados em amostras de água da sub bacia de Dom Corrêia situada no município de Manhuaçu, MG.	10
Tabela 3.5 - Vantagens e desvantagens das técnicas atuais utilizadas para remoção de resíduos de pesticidas em água	11
Tabela 3.6 - Propriedades dos principais metabólitos dos ingredientes ativos selecionados	12
Tabela 3.7 - Resultados dos ensaios de simulação das etapas convencionais de ETA's obtidos no trabalho de SOARES, 2011	13
Tabela 3.8 - Propriedades físicas e químicas da Etilenotiouréia	14
Tabela 3.9 - Propriedades físicas e químicas da 1,2,4-triazol. Fonte: IUPAC	18
Tabela 3.10 - Estudos recentes sobre a remoção de pesticidas em água, enfatizando área superficial do adsorvente, capacidade de adsorção ou porcentagem de remoção.....	25
Tabela 3.11 - Tipos de processos oxidativos avançados.	29
Tabela 3.12 - Estudos recentes que relatam o uso de alguns POA's na remoção de compostos orgânicos refratários	35
Tabela 3.13 - Tabela planejamento fatorial 2^3 (MONTGOMERY, 2003).....	39
Tabela 4.1 - Principais reagentes utilizados nos ensaios realizados	44
Tabela 4.2 - Condições cromatográficas para análise ETU em água	49
Tabela 4.3 - Resumo do planejamento fatorial 2^3 para os experimentos Fenton.....	52
Tabela 4.4 - Matriz planejamento fatorial dos experimentos Fenton homogêneo.....	53
Tabela 4.5 - Tabela com as concentrações dos reagentes utilizadas nos ensaios dos brancos.....	54
Tabela 5.1 - Caracterização físico-química dos carvões CV e CO	56
Tabela 5.2–Valores das constantes experimentais para diferentes modelos de isotermas de equilíbrio aplicadas para a adsorção da ETU no carvão ativado CV e CO. Condições experimentais: massas de carvão variadas, concentração inicial da solução de ETU: 100 mg.L ⁻¹ , tempo de contato = 24 horas, temperatura = 25±1 °C, volume de solução = 50 mL, pH natural	61
Tabela 5.3 - Valores das constantes experimentais para diferentes modelos de isotermas de equilíbrio aplicadas para a adsorção do 1,2,4-triazol no carvão ativado CV. Condições experimentais: massas de carvão variadas, concentração inicial da solução de 1,2,4-triazol: 100mg/L, tempo de contato = 24 horas, temperatura = 25±1°C, volume de solução = 50mL, pH natural	64
Tabela 5.4–Valores das constantes experimentais das cinéticas de adsorção de pseudo primeira e pseudo segunda ordens para a ETU nos carvões CV e CO. Condições experimentais: concentração ETU = 10mg/L; massa de carvão = 40mg, tempo de contato = 60 minutos, temperatura = 25±1°C, volume de solução = 40mL, pH natural	67
Tabela 5.5 –Valores das constantes experimentais das cinéticas de adsorção de pseudo primeira e pseudo segunda ordens para a adsorção do triazol nos carvões CV e CO. Condições experimentais: concentração de 1,2,4-triazol = 100mg/L; massa de carvão = 250mg, tempo de contato = 60 minutos, temperatura = 25±1°C, volume de solução = 50mL.....	69
Tabela 5.6 – Resultados dos ensaios Fenton homogêneo com soluções de ETU	71
Tabela 5.7 – ANOVA para os efeitos principais e de interação – Fenton homogêneo – ETU	73
Tabela 5.8 – Os resultados dos ensaios Fenton homogêneo com soluções de 1,2,4-triazol	78
Tabela 5.9– ANOVA para os efeitos principais e de interação – Fenton homogêneo – 1,2,4-triazol.....	80

ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABIC	Associação Brasileira da Indústria do Café
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works Association
B1, B2, B3	Branco de controle
CA	Carvão ativado
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado em pó
CG	Cromatografia Gasosa
CG MS	Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas
CLAE/UV	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector Ultra Violeta
CO	Carvão ativado originado de ossos bovinos
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CV	Carvão Ativado de origem vegetal
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DT ₅₀	Tempo de meia vida
EBDC	Etilenobisditiocarbamatos
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETU	Etilenotriuréia
EU	Etilenouréia
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
OMS	Organização Mundial de Saúde
P.A	Padrão Analítico
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados

rpm	Rotações por Minuto
SINDAG	Sindicato Nacional das Industrias de Produtos para Defesa Agrícola
USEPA	United States Environmental Agency
UV	Ultravioleta

1 INTRODUÇÃO

A escassez e poluição das águas, juntamente com as mudanças climáticas consistem nos problemas ambientais mais intrigantes do século XXI (FOO *et al.*, 2010). Com o passar das décadas, observou-se um crescimento exponencial da população e conseqüente mudança no estilo de vida das pessoas e o uso dos recursos naturais. A necessidade do aumento da produção agrícola, acompanhada do crescimento industrial e tecnológico trouxeram como conseqüência negativa a geração de vários resíduos, muitos deles prejudiciais à saúde humana, como é o caso dos agrotóxicos.

Mais de 100.000 compostos químicos sintéticos são usados em uma variedade de aplicações domésticas, industriais e agrícolas. Vários estudos demonstram que alguns desses compostos incluindo fármacos, fragrâncias, aromatizantes, retardantes de chamas, plastificantes, detergentes e componentes de produtos de higiene pessoal, não são totalmente degradados ou removidos durante do tratamento de águas para consumo humano, além de serem persistentes no ambiente aquático (STACKELBERG *et al.*, 2007).

Stalckelberget *et. al.* (2007), investigaram a presença de 113 compostos orgânicos em amostras de água e sedimentos de uma planta convencional de produção de água potável. Dentre os compostos estudados, quarenta e cinco foram detectados nas amostras coletadas na entrada da ETA e trinta e quatro estavam presentes nos sedimentos. Ao final de todo o processo de tratamento, que incluía as etapas de clarificação, desinfecção e filtração em carvão ativado, vinte e um compostos foram ainda encontrados nas amostras de água tratada.

Dentro deste contexto, o desenvolvimento de tecnologias que visam à remoção de compostos orgânicos refratários em água, torna se cada vez mais importante. Garantir que os mananciais forneçam água com qualidade às atuais e futuras gerações deve ser uma das principais preocupações da humanidade.

Soares (2011), em seu trabalho de doutorado, realizou a avaliação do impacto dos agrotóxicos utilizados na lavoura do café, na qualidade das águas dos mananciais superficiais de abastecimento de água do município de Manhuaçu (MG). A autora determinou ainda os ingredientes ativos que apresentaram maior potencial de contaminação das águas superficiais da região através de dados de comercialização, propriedades físicoquímicas e potencial carcinogênico dos principais agrotóxicos utilizados.

Os três dos ingredientes ativos que apresentaram maior capacidade de mobilidade dispersa no ambiente, bem como maiores quantidades comercializadas, possibilidade de causar câncer e aplicação em lavoura de café foram o mancozebe, epoxiconazol e endossulfan. O ingrediente ativo mancozebe é passível de causar câncer (IUPAC, 2009) e o segundo mais comercializado na região de Manhuaçu. Vale ressaltar que este composto foi incluído na nova portaria que dispõe sobre os padrões de potabilidade da água, MS 2914/11 (BRASIL, 2011), com valor máximo permitido de 180µg/L. O epoxiconazol, que ocupa a sétima posição em termos dos ingredientes ativos mais consumidos no período de estudo, apresenta um grande potencial de ser transportado dissolvido em água e associado ao sedimento em suspensão. O endossulfan possui baixa solubilidade em água, entretanto alta capacidade de sorver no solo e está em processo de retirada do mercado, através da Resolução-RDC N° 28, de 9 de agosto de 2010, onde a ANVISA determinou que, a partir de 31 de julho de 2013 o composto não poderá mais ser comercializado no Brasil (BRASIL, 2010).

Soares (2011) optou por estudar a remoção do mancozebe e do epoxiconazol através da degradação dos seus metabólitos que são a etilenotiouréia (ETU) e o 1,2,4-triazol, respectivamente; uma vez que esses compostos apresentaram maior solubilidade em água e maior potencial carcinogênico do que os ingredientes ativos originais. A autora simulou, através de ensaios de bancada, as etapas convencionais de tratamento em ETA's (coagulação/floculação e filtração ou coagulação/floculação e decantação) objetivando a remoção dos compostos ETU e 1,2,4-triazol. Os resultados encontrados demonstraram que a remoção dos contaminantes é baixa, alcançando entre 13 e 18% de remoção nos processos estudados.

Dessa forma, métodos adicionais de tratamento de água devem ser empregados para remoção de metabólitos de pesticidas em águas de abastecimento. Neste trabalho foi estudada a remoção da ETU e do 1,2,4-triazol através dos processos de adsorção em carvão ativado e processos oxidativos avançados: Fenton e Foto-Fenton.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral dessa pesquisa é avaliar a eficiência do processo de adsorção e dos Processos Oxidativos Avançados (POA) – Fenton e foto Fenton - na remoção/destruição da etilenotriuréia (ETU) e do 1,2,4-triazol em água.

2.2 Objetivos específicos

- investigar as propriedades químicas, físicas e morfológicas dos carvões ativados comerciais escolhidos;
- investigar a remoção dos contaminantes ETU e 1,2,4-triazol pelo processo de adsorção através dos estudos cinéticos e das isotermas de adsorção, utilizando os dois adsorventes selecionados;
- avaliar a eficiência do processo Fenton na remoção dos contaminantes ETU e 1,2,4-triazol;
- avaliar a influência da concentração dos reagentes e dos contaminantes ETU e 1,2,4-triazol, no processo Fenton através de análise estatística segundo o planejamento fatorial dos experimentos com dois níveis (alto e baixo) e três fatores;
- avaliar os resultados do planejamento fatorial e otimizar a degradação dos contaminantes através do processo de oxidação avançada foto Fenton;
- investigar preliminarmente o processo de degradação da ETU via processo Fenton através de análises cromatográficas e COT.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Agrotóxicos

Os agrotóxicos são substâncias utilizadas para eliminar diretamente um organismo indesejável ou controlá-lo, por exemplo, interferindo no seu processo reprodutivo (BAIRD, 2002). No Brasil, estes compostos são chamados de pesticidas, praguicidas, defensivos agrícolas e, mais recentemente, agrotóxicos, terminologia que se refere especificamente à característica prejudicial desta classe de compostos (STOPPELLI *et al.*, 2005).

O controle de pragas, através dos diferentes princípios ativos, ajudou a reduzir consideravelmente o índice de doenças em homens e animais, além de proporcionar o aumento na produção agrícola. Em contrapartida, os resíduos destes compostos podem permanecer no ambiente por longos períodos e causar impactos nocivos aos diferentes ecossistemas.

Na legislação brasileira, o resíduo de agrotóxico é definido no decreto 4.074, publicado no diário oficial da União em 04 de janeiro de 2002 (BRASIL, 2002), como sendo substância ou mistura de substâncias remanescentes ou existentes em alimentos ou meio ambiente decorrente do uso ou presença de agrotóxicos e afins, inclusive, quaisquer derivados específicos, tais como produtos de degradação ou conversão, metabólitos, produtos de reação e impurezas, consideradas toxicológica e ambientalmente importantes.

Atualmente, observa-se um grande aumento no consumo de agrotóxicos. A FIG. 3.1 mostra a taxa de crescimento das vendas mundiais desses compostos, tendo como referência o ano de 1990.

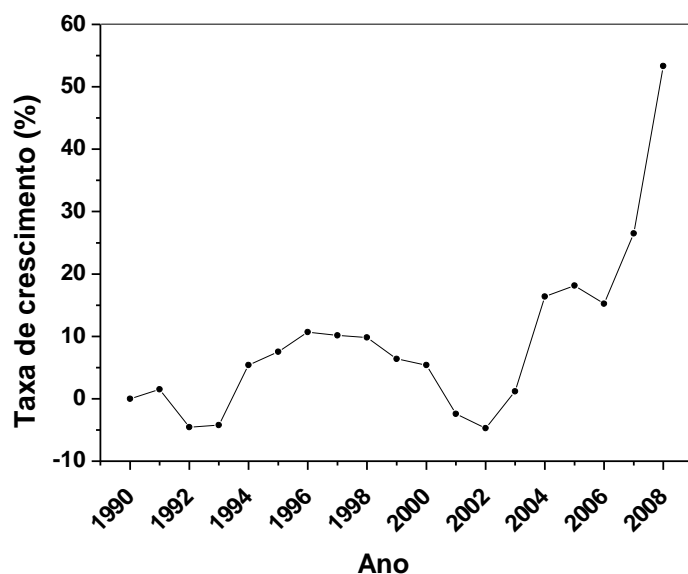


Figura 3.1 - Taxa de crescimento das vendas de agrotóxicos a nível mundial (ano base: 1990). Fonte: SINDAG (2010).

É importante ressaltar que, a nível mundial, o Brasil é o maior importador de insumos para fabricação de agrotóxicos (ANVISA, 2011). Segundo a SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola, no Brasil as importações desses produtos cresceram 10% no ano de 2010. O gráfico da FIG. 3.1 mostra a evolução nas vendas de agrotóxicos no país no período de 2006 a 2010.

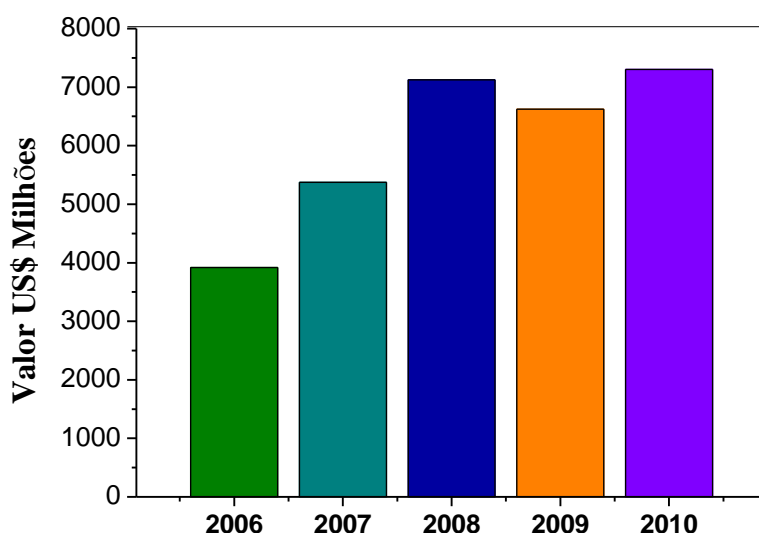


Figura 3.2 - Evolução das vendas de agrotóxicos no Brasil (2006 a 2010). SINDAG (2010).

Os dados mais recentes publicados pelo SINDAG revelam que as vendas acumuladas no período de janeiro a outubro de 2011 aumentaram 9% em comparação ao mesmo período do ano de 2010.

No Brasil, existem 107 empresas aptas a registrar agrotóxicos, e o país representa 16% do mercado mundial desses produtos. Em 2009, foram vendidas mais de 780 mil toneladas de produtos no país. O país também ocupa a sexta posição no ranking mundial de importação de agrotóxicos. A entrada desses produtos em território nacional aumentou 236%, entre 2000 e 2007 (ANVISA, 2011).

Os agrotóxicos podem ser divididos em classes de acordo com o tipo de praga alvo (TAB. 3.1), ou com base nos seus grupos funcionais, TAB. 3.2.

Tabela 3.1 – Classificação dos agrotóxicos de acordo com o organismo alvo

Tipo de agrotóxico	Organismos alvo
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Avicida	Pássaros
Bactericida	Bactérias
Desinfetante	Microrganismos
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas
Inseticida	Insetos
Larvicida	larvas de insetos
Moluscicida	Caracóis, lesmas
Nematicida	Nematoides
Piscicida	Peixes
Raticida	Roedores

Fonte: Baird, 2002

Tabela 3.2 - Classificação dos agrotóxicos de acordo com a classe química

Tipo de agrotóxico	Características	Exemplos
Organofosforados	A maioria desses agrotóxicos são inseticidas, agem no sistema nervoso rompendo a enzima que regula a acetilcolina, um neurotransmissor. Apesar da maior parte dos agrotóxicos organofosforados serem muito venenosos, seu tempo de residência no ambiente é curto.	Diclorvos, Mation, Paration, Clorpirifós, Azinfós, Fosfamidon, Fention.
Carbamatos	Esses compostos afetam o sistema nervoso através rompimento da enzima que regula a acetilcolina, um neurotransmissor. Esta classe de compostos possui várias subclasses. Ex: ditiocarbamatos (DTC).	Aldicarb, Carbaril, Landrin, Carbofuran, Maneb, Mancozeb, Metomil, Oxamil.
Organoclorados	Muito utilizados no passado, alguns foram retirados do mercado devido aos seus efeitos tóxicos e persistentes na saúde e meio ambiente.	Endosulfan, Dieldrin, Aldrin, Heptaclor, BHC e DDT.
Piretróides	São compostos sintéticos baseados na molécula de um pesticida natural, a piretrina, substância encontrada em crisântemos. Alguns destes compostos são nocivos ao sistema nervoso central	Aletrina, Permetrina, Deltametrina, Cipermetrina.

Fonte: Baird, 2002.

3.1.1 Breve histórico

Embora a evidência detalhada da contaminação em água seja bastante recente, a utilização dos agrotóxicos começou há muitas décadas. O uso de compostos orgânicos sintéticos iniciou-se aproximadamente na década de 30, após da demonstração das propriedades inseticidas e herbicidas de alguns compostos.

O começo da produção industrial dos agrotóxicos se deu após a descoberta do DDT, patenteado em 1942 e largamente utilizado durante duas décadas. O primeiro herbicida a surgir no mercado foi o 2,4 – D, em 1944. No período de 1945 – 1955 surgiu a chamada “segunda geração de pesticidas”, onde a maioria dos inseticidas organofosforados, alguns carbamatos e uréias, foram desenvolvidos, sendo alguns utilizados nos dias de hoje. Os fungicidas como triazóis e imidazóis surgiram na década de 70.

Em 1962, em razão da publicação do livro de Rachel Carson, *Silent Spring* (Primavera Silenciosa), a população tornou-se ciente dos problemas ambientais causados pelo DDT. Na obra de Carson, discutia-se sobre o declínio dos tordos americanos em determinadas regiões dos Estados Unidos devido à sua alimentação à base de minhocas contaminadas com DDT, que era utilizado em grandes quantidades para combater a doença de Dutch em olmos. Assim, em meados de 1972, com o aumento da preocupação a cerca dos efeitos ecotoxicológicos, o DDT foi banido do mercado da maior parte dos países desenvolvidos (BAIRD, 2002). Em países em desenvolvimento, o inseticida ainda é utilizado tanto no combate de doenças quanto no combate de insetos agrícolas. No Brasil, a fabricação do DDT e seu uso na agricultura foi proibida na década de 80, no entanto continuou a empregar o inseticida no controle de vetores da malária e outras doenças transmitidas por mosquitos. A proibição do uso do DDT para todas as finalidade se deu em 2009 através da Lei no 11936/09 (BRASIL, 2009).

A terceira geração dos agrotóxicos, que inclui os piretróides, surgiu entre as décadas de 70 e 80. Nesta época, debates sobre os efeitos agressivos, utilização inapropriada importação, exportação e aplicações dos agrotóxicos foram intensificadas pelos organismos internacionais, governos nacionais e indústrias. Assim, houve a formulação de um acordo internacional de código de conduta e uso de pesticidas, administrado pela Food and Agriculture Organization (FAO) das Nações Unidas (FOO *et al.*, 2010).

3.1.2 Agrotóxicos no ambiente aquático

O uso de agrotóxicos na agricultura pode acarretar na contaminação das águas subterrâneas e superficiais. A contaminação pode se dar através das pulverizações aéreas ou derramamentos diretos no solo ou em corpos d'água; pode ainda ocorrer através da infiltração nos solos, lixiviação de áreas agrícolas, escoamento superficial (*runoff*) e erosão de solos contaminados, ou até mesmo pela disposição inadequada das embalagens e vasilhames utilizados na diluição do produto comercial.

No ambiente aquático, os agrotóxicos são expostos a diferentes processos químicos, físicos e biológicos como: fotólise, volatilização, sedimentação, sorção/ dessorção, ressuspensão, biodegradação, bioacumulação e biodegradação. Os mecanismos de sorção/dessorção e biodegradação são fortemente influenciados pela presença da camada de sedimento, e consistem nos dois processos que apresentam maior impacto no destino dos agrotóxicos no ambiente (HOLVOET *et al.*, 2007). O tempo de meia vida, que remete à persistência do

composto, também é de extrema importância no estudo do comportamento dessas substâncias no ambiente.

O potencial de uma substância alcançar as águas subterrâneas ou superficiais é determinado pelas interações das propriedades do solo e dos agrotóxicos. No que diz respeito ao solo, as características determinantes são: teor de matéria orgânica livre, capacidade de troca catiônica, pH, textura, umidade e permeabilidade. No caso da água, os principais aspectos que devem ser considerados na avaliação da mobilidade dos contaminantes no ambiente são mostradas e explicadas na TAB.3.3.

Tabela 3.3 - Características dos contaminantes relevantes no estudo de sua mobilidade

Característica do composto	Definição
Coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{oc})	Cálculo da extensão da adsorção de substâncias químicas na matéria orgânica.
Solubilidade em água	O produto com elevada solubilidade em água apresenta grande potencial de lixiviação ou escoamento superficial no solo.
Constante de dissociação ácida (pKa)	A constante de ionização ácida está relacionada com a capacidade do composto em liberar o íon H^+ em solução aquosa.
Coeficiente de adsorção octano/água (K_{ow})	Estimativa direta da hidrofobicidade ou tendência de partição de determinada substância do meio aquoso para o meio orgânico.
Tempo de meia vida	A meia vida é o tempo necessário para que ocorra a dissipação de 50% da quantidade inicial do agrotóxico aplicado. O conhecimento da meia vida permite estimar o intervalo de tempo necessário entre aplicações de um mesmo produto.

Os indícios de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por compostos orgânicos persistentes são elevados e recorrentes tendo sido diagnosticados em todo mundo. A relevância do assunto tem levado ao aumento no número de estudos que visam a implementação de metodologias de detecção e investigação da ocorrência dessas substâncias em ambientes aquáticos.

Os trabalhos de Pionke *et al.* (1989), Tisseau, *et al.* (1996), Tariq *et al.* (2004) e Shukla *et al.* (2006) relatam a detecção de agrotóxicos em ambientes aquáticos em diferentes partes do mundo. Rissato *et al.* (2006) investigaram a presença de pesticidas e bifenilas policloradas em amostras de solo e água do nordeste do estado de São Paulo. Vários agrotóxicos foram

detectados em diferentes níveis de concentração. Os resultados indicaram que o DDT foi o composto encontrado em maiores concentrações no solo e na água. Segundo os autores, isso sugere o uso recente desse composto na agricultura ou em atividades sanitárias anti malária.

No trabalho de Soares (2011) foram encontrados na bacia de Dom Corrêia, em Manhuaçu (MG), diversos agrotóxicos nos períodos de estiagem e chuvoso. A TAB. 3.4 mostra os compostos detectados através das técnicas de cromatografia gasosa com detector massa-massa (CG/MS-MS) e cromatografia líquida com detector massa-massa (LC MS-MS).

Tabela 3.4 - Agrotóxicos detectados em amostras de água da sub bacia de Dom Corrêia situada no município de Manhuaçu, MG.

Período de estiagem	Período chuvoso
DDT* e epoxiconazol**	DDT, HCB, heptacloro, metoxicloro e mirex, bifentrin, cyflutrin, permetrin, fenvalerato, deltametrin e lambda-cyhalotrin (piretróides), ametrin, atrazina, clorpirifós-etil, etion, flutriafol, primicarb, pirimifós-etil, pirimifós-metil propargite, temefós e terbufós.

Fonte: Soares, 2011

* nota: compostos detectados na amostra coletada após a etapa de filtração da ETA de Dom Corrêia.

** nota: composto analisado apenas durante o período de estiagem, fato que pode justificar sua ausência nos resultados das amostras coletadas no período chuvoso.

Dentro do contexto apresentado, o desenvolvimento de técnicas que visam à eliminação de agrotóxicos das águas é de extrema importância para garantia da qualidade da água, principalmente no que diz respeito à produção de água potável. A TAB. 3.5 mostra técnicas atuais utilizadas na remoção destes compostos e suas vantagens e desvantagens.

Tabela 3.5 - Vantagens e desvantagens das técnicas atuais utilizadas para remoção de resíduos de pesticidas em água

Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Adsorção em carvão ativado*	Fácil operação. Vários autores demonstraram a eficiência do carvão para tal finalidade.	Ocorre apenas transferência de fase do contaminante, necessidade de tratamento ou disposição adequada do carvão, que se torna um rejeito. Caso o tipo de carvão não seja bem selecionado para determinada finalidade, a eficiência do processo é comprometida.
Tratamento Biológico (aeróbio ou anaeróbio)**	Boa capacidade para degradar as moléculas biodegradáveis.	Pode requerer grandes áreas para implantação do sistema. Eficiência comprometida pela presença de compostos biorefratários. Velocidade de digestão é lenta (da ordem de dias ou semanas) Requer uma condição de cultura adequada.
Tratamento por oxidação avançada**	Usado principalmente para degradar pesticidas biologicamente tóxicos ou biorefratários. Mecanismo não seletivo que pode levar ao tratamento de muitos pesticidas em uma única etapa. Mais utilizados: Fenton homogêneo, Fenton heterogêneo, ozonólise, foto Fenton, fotocatalise heterogênea.	Potencialidade de oxidar o cloro, levando à formação de hipoclorito ou gás cloro. Baixa aceitação econômica para aplicação em larga escala Requisitos energéticos (no caso da ozonólise e sistemas irradiados) Geração de lodo químico (Fenton homogêneo)
Tecnologias de membrana**	Operação sem mudança de fase ou condições químicas. Baixo consumo de energia	Pode ocorrer o entupimento da membrana devido ao grande número de constituintes da água a ser tratada. Os compostos ficam concentrados na membrana, havendo necessidade de tratamento deste concentrado.
Tratamento por troca iônica**	Baixo custo operacional Possibilidade de regeneração da resina de troca iônica.	As resinas são seletivas não sendo eficazes na remoção de misturas de compostos. Tratamento inapropriado para remoção de organoclorados. Necessidade de tratamento dos agrotóxicos removidos no processo de regeneração da resina. Presença de microrganismos pode prejudicar o processo de troca iônica.

* Ayranci *et al.* (2004), Ormad *et al.* (2008), Liang B. *et al.* (2011).

** Adaptado de Foo, *et al.* (2010)

3.1.3 Seleção dos contaminantes para estudo

Soares (2011), diante da incidência de contaminação de solos e mananciais superficiais de abastecimento humano por agrotóxicos da cultura de café na região de Manhuaçu - MG, iniciou uma pesquisa sobre a identificação, seleção e remoção de ingredientes ativos desses agrotóxicos, no Grupo de Pesquisas em Controle e Prevenção da Poluição no DESA – UFMG.

No trabalho da autora foram determinados os ingredientes ativos que apresentaram maior potencial de contaminação das águas superficiais, por meio de levantamento das quantidades de agrotóxicos comercializados na região, das propriedades físico químicas dos ingredientes ativos, do potencial carcinogênico e da avaliação da aplicação de um método desenvolvido por GOSS (1992), que propõe critérios para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais através da classificação dos compostos de acordo com a forma de transporte (dissolvidos em água ou associados ao solo/sedimentos); os algoritmos de Goss consideram o coeficiente de adsorção na matéria orgânica (K_{oc}), a meia vida no solo (DT_{50}) e solubilidade em água a 20 °C.

Através de pesquisa bibliográfica foi determinado que os principais produtos de degradação (metabólitos) dos dois ingredientes ativos selecionados - mancozebe e epoxiconazol - são a etilenotiouréia (ETU) e 1,2,4-triazol. Esses compostos possuem elevada solubilidade em água a 20°C (TAB.3.6), o que favorece a sua mobilidade e aumenta a capacidade de contaminar águas superficiais e subterrâneas. Destacam-se também o potencial carcinogênico do metabólito ETU e a baixa pressão de vapor do metabólito 1,2,4-triazol.

Tabela 3.6 - Propriedades dos principais metabólitos dos ingredientes ativos selecionados

Ingrediente ativo	Metabólito	Solubilidade em água (mg.L ⁻¹)	PV (mPa)	DT ₅₀	Carcinogênico
Mancozebe	Etilenotioureia (ETU)	20.000	13.300	0,5	Sim
Epoxiconazol	1,2,4-triazol	730.000	0,022	10	-

Legenda: PV – pressão de vapor a 25°C; DT₅₀ – meia-vida no solo típica. Fonte: IUPAC (2010).

Em seus ensaios de bancada, Soares primeiramente simulou e validou as etapas convencionais de ETAs (coagulação/floculação seguido por filtração e coagulação/floculação seguido por decantação). Para tal, foram preparadas águas sintéticas onde a turbidez foi obtida através da adição de caulim em água destilada, o coagulante utilizado foi o (Al₂(SO₄)₃.18H₂O Merck®) e

a filtração foi realizada em filtro Whatman 40[®]. Após a otimização e validação da simulação do tratamento, foram realizados testes em águas contaminadas com os compostos ETU e 1,2,4-triazol. Os resultados demonstram que a remoção dos contaminantes é baixa. A TAB. 3.7 mostra os resultados obtidos nos ensaios de tratabilidade da pesquisa de Soares (2011).

Tabela 3.7 - Resultados dos ensaios de simulação das etapas convencionais de ETA's obtidos no trabalho de SOARES, 2011

Contaminante	Técnica analítica	Água	Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	Remoção (mediana) %	Coefficiente de variação %	
ETU	COD	decantada	25	6	86	
		filtrada	50	2	63	
	Espectrofotômetro UV-VIS	decantada	2	11	25	
			5	8	22	
		filtrada	25	10	30	
			50	4	59	
			2	15	27	
			5	11	28	
			25	13	20	
			50	8	43	
		CLAE/UV-Vis	decantada	0,1	1 a 3	58 a 65
			filtrada	0,1	3 a 4	55 a 60
	1,2,4-triazol	COD	decantada	25	18	42
			filtrada	50	8	68
Endossulfan	CG/MS-MS	decantada	0,0005	54	40	
			0,0020	11	28	
		filtrada	0,0005	68	16	
			0,0020	46	17	

Segundo a autora, o endossulfan possui a maior capacidade de ser encontrado associado à matéria orgânica. Na simulação do processo de tratamento convencional de ETAs sua remoção foi considerável. O mesmo não ocorreu com a ETU e o 1,2,4-triazol, fato que torna estes compostos interessantes para análise da eficiência de remoção/destruição por adsorção em carvão ativado e POA. Sendo assim, neste trabalho foi realizado o estudo da remoção dos contaminantes etilenotioréia (ETU) e 1,2,4-triazol em água através dos processos de adsorção em carvão ativado, já utilizada rotineiramente em algumas ETAs, e os processos oxidativos avançados (POA).

3.1.4 Características dos compostos selecionados para estudo

3.1.2.1 Etilenotiouréia – ETU

A ETU é um dos principais produtos da degradação dos etilenobisditiocarbamatos (EBDC's), classe dos fungicidas mais antigos e amplamente utilizados em todo o mundo. Dentre eles podem-se citar os seguintes compostos maneb, mancozeb, metiran, zineb e nabam (DONG, *et al.*, 2011). A TAB. 3.8 mostra as propriedades físicoquímicas da ETU.

Tabela 3.8 - Propriedades físicas e químicas da Etilenotiouréia

Propriedades físicas e químicas da ETU	
Fórmula Empírica	C ₃ H ₆ N ₂ S
Nomes químicos	2 - imidazolidinetiona e Imidazolino-2-tio
Sinônimos	Imidazolina-2-tiol, N,N'etilenotiouréia, 2-mercaptoimidazolidino, ETU, 2-imidazolino-2-tiol, 1,3-etilenotiouréia
Aparência	Branco, cristalino
Massa molar	102,17 g.mol ⁻¹
Pressão de vapor	<1 mmHg a 20°C
Odor	Inodoro
Ponto de fusão	203 - 204 °C
Solubilidade	água: 20.000 mg.L ⁻¹ a 30°C etanol: moderadamente solúvel clorofórmio: pouco solúvel
Grupo químico	Ditiocarbamato
Sub-grupo químico	Etileno-bis-ditiocarbamato
Classe	Metabólito dos fungicidas
Coefficiente de partição octanol/água	Log P _{ow} = -0,7
CAS number	96-45-7
Formulações comerciais	NA-22 [®] , NA-22-D [®] , Pennac CRA [®] , Robac-22 [®] , Sancellor-22 [®] , soxinol-22 [®] , Oceller-22 [®] e Rodanin S-62 [®] .

Fonte: IUPAC (1977), U.S EPA (1984).

Em água, ETU é relativamente estável, embora seja resistente à hidrólise pode sofrer fotólise na presença de fotossensibilizadores eventualmente presentes nas águas. A meia vida de fotólise da ETU em águas naturais é de um a quatro dias. Os produtos de degradação identificados são o sulfato de glicina, base de Jaffe (3-(2-imidazolina-2il)-2-imidazolidinetiona), etilenouréia (EU) e hidantoína (imidazolina-2,4-diona) (XU, 2000). A

FIG. 3.3 ilustra as rotas de degradação do mancozeb, um dos EBDC's, que leva à formação da ETU e outros metabólitos.

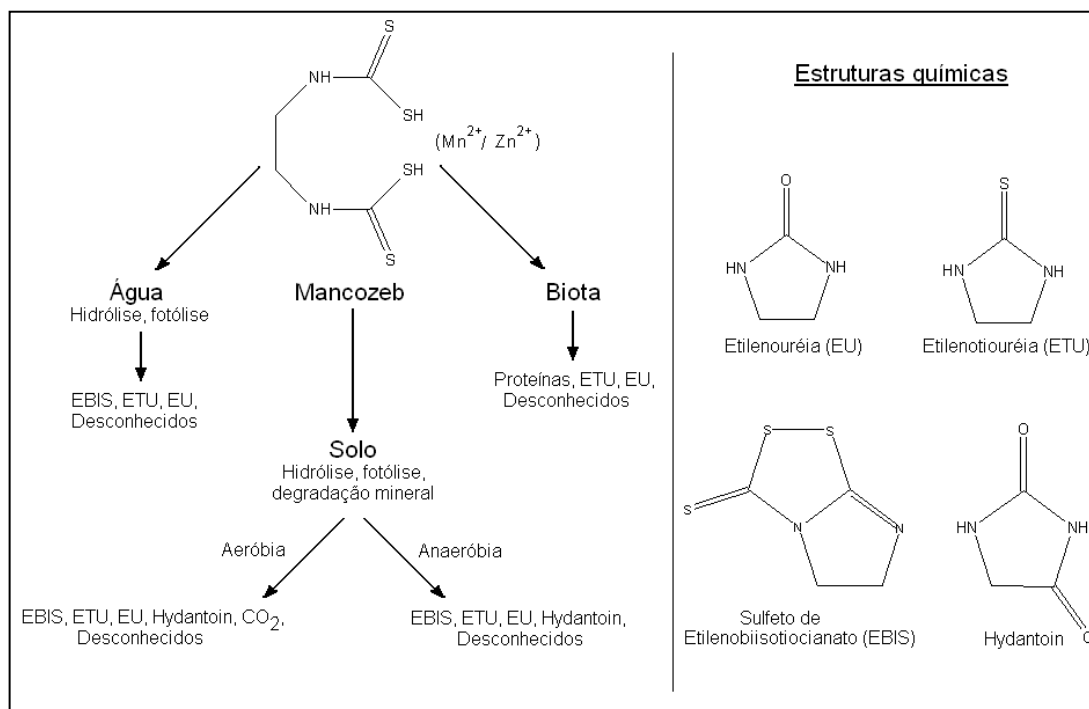


Figura 3.3 - Rotas de degradação do fungicida Mancozeb e representação das principais estruturas químicas. Fonte: Xu, S. (2000).

No solo, a ETU é degradada química e biologicamente para EU em um período de um a sete dias. Em condições aeróbias, estes compostos são rapidamente mineralizados, formando a CO_2 e H_2O . A ETU é fracamente adsorvida no solo ($K_{ow} < 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e possui alta solubilidade em água ($> 20.000 \text{ ppm}$), estes dois fatores contribuem para a mobilidade razoável do contaminante no ambiente e possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (XU, 2000).

Segundo o estudo de Fraks (1987), na análise de 24 poços no estado do Maine (EUA), três apresentaram contaminação com ETU acima do valor máximo permitido. Segundo o autor, baseado em estudos de alteração da tireóide, o valor máximo permitido este composto em água potável é de 3ppb.

A meia vida da ETU no ar é de 8 a 9 dias, na atmosfera este composto é facilmente removido pelas águas das chuvas ou através de reações com radicais hidroxila (XU, 2000).

Cruickshank e Jarow (1973) constataram a persistência da ETU na água mesmo à temperatura de 90°C ; onde sua concentração inicial de 1ppm não se alterou, durante o período de 90 dias. A fotólise aquosa é considerada a maior via de degradação para ETU (IUPAC,

1977; USEPA, 1988). Estudos relataram que a ETU, em concentração de 0,64 ppm, degradou lentamente em água deionizada e ausência de substâncias fotossensíveis. Na presença de acetona, uma substância fotossensível, 95% da dose inicial de 0,64 ppm foi degradou em quatro dias. Neste estudo foi utilizado um fotorreator de laboratório. Os autores também avaliaram concentrações da ETU de 10 a 25 ppm, que foram expostas à luz solar na presença de riboflavina (substância fotossensível); no período de quatro dias menos de 5% da ETU foi detectada, sendo que a EU e o sulfato de glicina foram identificados como subprodutos de sua decomposição.

Dong *et al.* (2011), no estudo da ozonização da ETU em fase aquosa, contataram a presença de 2-imidazolina e etilenouréia (EU) como subprodutos da reação da ETU com o ozônio.

No que diz respeito aos efeitos nocivos, a ETU tem baixa toxicidade aguda, mas possui atividade carcinogênica, goiterogênica, teratogênica e mutagênica em animais de experimentação. Durante a exposição ocupacional, tanto os EBCD's quanto a ETU podem ser absorvidos pelos pulmões, pelo trato gastrointestinal e pela pele. A determinação da concentração da ETU na urina é um indicador biológico utilizado para o estudo da exposição a EBCD's (LEMES, 2007).

Valores de referência da ETU na urina da população amostrada de quatro regiões da Itália (Veneto, Lombardia, Piemonte e Trentino Alto Adige) foram comparados com os valores obtidos em outra amostra de pessoas em Rovescala, cidade produtora de vinho, onde os EBCD's são pulverizados por helicóptero, sendo encontrada uma concentração de ETU acima do limite estabelecido na legislação europeia (1,0µg/L) em 24% da população de referência e em 37% da população exposta. Fumantes e consumidores de vinho apresentaram variação estatisticamente significativa dos teores de ETU na urina (APREA *et. al.*, 1996).

3.1.2.2 1,2,4-triazol

O 1,2,4-triazol é um composto orgânico heterocíclico, continuamente explorado na química orgânica devido à sua atividade antimicrobiana (Singh *et al.*, 2002). Os derivados deste composto são utilizados como principio ativo em vários fármacos e agrotóxicos da classe dos triazóis.

O 1,2,4-triazol é um metabólitos do fungicida epoxiconazol, desenvolvido para o controle da ferrugem no café (Hamileiravastatrix). A FIG. 3.4 mostra as vias de degradação do epoxiconazol e seus metabólitos, com destaque para o 1,2,4-triazol.

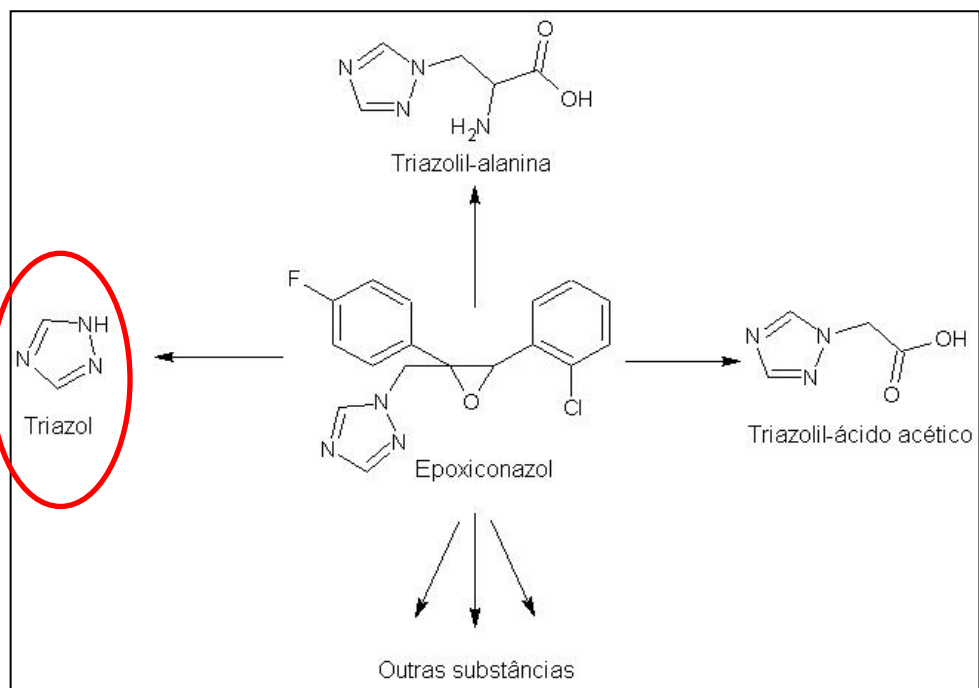


Figura 3.4 - Vias de degradação do Epoxiconazol. Fonte: IUPAC, 2012.

Segundo a IUPAC, a meia vida típica do 1,2,4-triazol em solo é de 10 dias, sendo considerado não persistente. O composto é estável à hidrólise e fotólise em meio aquoso em pH 7 e 20°C, sendo o tempo de meia vida em água de 300 dias. O composto é considerado moderadamente móvel.

A TAB. 3.9 mostra as principais propriedades físicas e químicas do 1,2,4-triazol.

Tabela 3.9 - Propriedades físicas e químicas da 1,2,4-triazol. Fonte: IUPAC

Propriedades físicas e químicas do 1,2,4-triazol	
Fórmula Empírica	C ₂ H ₃ N ₃
Nomes químicos	1,2,4-triazol
Sinônimos	1,2,4-triazole pyrrodiazole
Aparência	Sólido branco
Massa molar	69,06 g.mol ⁻¹
Pressão de vapor	0,022 mPa a 25°C
Ponto de fusão	120 – 121 °C
Ponto de Ebulição	260 °C
pKa	2,2
Solubilidade em água	73.0000 mg.L ⁻¹ a 20°C
Grupo químico	Triazóis
CAS number	288-88-0

3.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transporte de massa que consiste na transferência física de um soluto em um gás ou líquido para uma superfície sólida. O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, mas permanece em seus poros ou superfície (FOUST *et al.*, 1982). O sólido no qual ocorre a adsorção é chamado adsorvente, enquanto as moléculas retidas na superfície são denominadas adsorvatos.

A adsorção pode ser classificada como química ou física, dependendo das forças que atuam entre o adsorvente e o adsorvato. Na adsorção física, as forças de *Van der Waals* atuam entre o adsorvente e a substância a ser adsorvida; caso a interação do soluto com a superfície do adsorvente seja maior do que as forças de atração entre soluto e solvente, a adsorção irá ocorrer. Este processo é reversível.

A adsorção química ocorre quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície do sólido. As entalpias de adsorção são da mesma ordem dos valores de uma reação química. Este tipo de adsorção não ocorre além da primeira camada e geralmente é irreversível.

3.2.1 Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio para a adsorção são apresentados, usualmente, na forma de isotermas de adsorção. O conhecimento dos coeficientes de transferência na adsorção é uma condição necessária. Estes coeficientes, usualmente, só são conhecidos em situações particulares e não na forma de correlações gerais (FOUST *et al.*, 1982). Sendo assim, o estudo das isotermas é uma etapa primordial na implementação de sistemas de tratamento que envolva o processo de adsorção.

3.2.1.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução (CASTELLAN, 1976).

O modelo proposto por Freundlich considera que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea. As ligações entre adsorvente e adsorvato são mais fortes nos primeiros sítios ocupados. Estas forças decrescem à medida que aumenta o grau de ocupação (GU *et al.*, 2009). A Equação 3.1 representa a isoterma de Freundlich:

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (3.1)$$

Onde,

q_e = massa de soluto adsorvidos por massa de adsorvente (mg.g^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg.L^{-1});

K = é uma constante experimental relacionada com a capacidade de adsorção,

$1/n$ = constante experimental que representa a intensidade da adsorção.

Através do valor de q_e e C_e , obtidos experimentalmente, pode-se calcular os valores das constantes K e $1/n$ através da linearização da Equação 3.1. Desta forma, obtém-se a Equação 3.2:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.2)$$

Assim, através do gráfico de $\log q_e$ versus $\log C_e$ os valores das constantes podem ser calculados. A inclinação da reta obtida pela regressão linear dos dados é igual ao valor de $1/n$ e o intercepto é igual ao valor do logaritmo de K .

A constante $1/n$ está relacionada com o grau da heterogeneidade da superfície do adsorvente. Esta constante assume valores entre 0 e 1 sendo que, quanto mais este valor se aproxima de 0, mais heterogênea é a superfície (GU *et al.*, 2009).

3.2.1.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é aplicada para descrever os dados experimentais de adsorção baseados na suposição de que a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente com uma energia constante e não há transmigração do adsorvato no plano da superfície do adsorvente (MALIK, 2004). A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 3.3:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (3.3)$$

Onde,

q_e = massa de soluto adsorvidos por massa de adsorvente (mg/g);

q_m = massa de soluto aderido para saturar completamente a monocamada do adsorvente – determinado experimentalmente (mg/g);

C_e = concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);

K = é uma constante experimental relacionada à energia de adsorção,

A partir dos dados de q_e e C_e , obtidos experimentalmente, as constantes q_m e K podem ser determinadas através da linearização da Equação 3.4:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K q_m} \frac{1}{C_e} \quad (3.4)$$

Desta forma, através dos coeficientes angular e linear obtidos no gráfico linear de $1/q_e$ versus $1/C_e$ pode-se calcular os valores de q_m e K .

3.2.2 Estudo cinético do processo de adsorção

Para o estudo cinético do processo pode-se utilizar as equações cinéticas de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens. De acordo com o modelo cinético de pseudoprimeira ordem, a equação diferencial pode ser escrita de acordo com a Equação 3.5 (MALIK, 2004):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.5)$$

Onde q_e e q_t referem-se a quantidade de corante adsorvido (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, e k_1 é a constante de equilíbrio (min^{-1}) para a sorção de pseudoprimeira ordem. Integrando a Equação 5.1 para as condições de limite $t = 0$ a t e $q_t = 0$ a q_t , chega-se na Equação 3.6:

$$\log \frac{q_e}{q_e - q_t} = \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.6)$$

Dessa forma os valores da constante de equilíbrio (k_1), da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e do coeficiente de correlação (r^2), foram calculados através do gráfico $\log (q_e - q_t)$ versus t .

Os dados cinéticos também foram tratados de acordo com o modelo de pseudossegunda ordem (MALIK, 2004), onde a equação diferencial pode ser escrita de acordo com a Equação 3.7:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.7)$$

onde k_2 é a taxa de equilíbrio de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Integrando a Equação 3.7 para as condições de limite $t = 0$ a t e $q_t = 0$ a q_t , chega-se na Equação 3.8:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3.8)$$

Rearranjando a Equação 3.7 para obtermos uma forma linear temos a Equação 3.9:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.9)$$

Se a cinética de pseudossegunda ordem for adequada, o gráfico t/q_t versus t mostrará uma relação linear.

3.3 Carvão ativado

3.3.1 Produção do carvão ativado

O carvão ativado (CA) pode ser produzido através dos processos de ativação térmica ou química. A ativação térmica é o processo mais comum sendo que o produto final é obtido a partir de um material carbonizado. A carbonização ou pirólise do precursor orgânico na ausência de ar é um dos passos mais importantes na produção de um carvão ativado. Esta etapa envolve a remoção de espécies não carbonáceas e a produção de massa carbônica. Neste estágio o material carbonáceo possui uma estrutura de poros rudimentar, poros cheios de produtos de decomposição do próprio carvão e obstruídos por carvão amorfo. Este material amorfo reage durante a etapa da ativação, o que resulta na abertura dos poros obstruídos e na criação de novos poros (COSTA, 2007). O material carbonizado é ativado em temperaturas que podem variar de 600 a 1200°C em fluxo de vapor de água ou gás carbônico, ou mesmo uma mistura dos dois, por tempos entre 1 a 10 horas. A gaseificação remove o material carbonáceo do interior das partículas resultando na criação e desobstrução dos poros já existentes, levando a um desenvolvimento da estrutura porosa do material (FIG. 3.5).

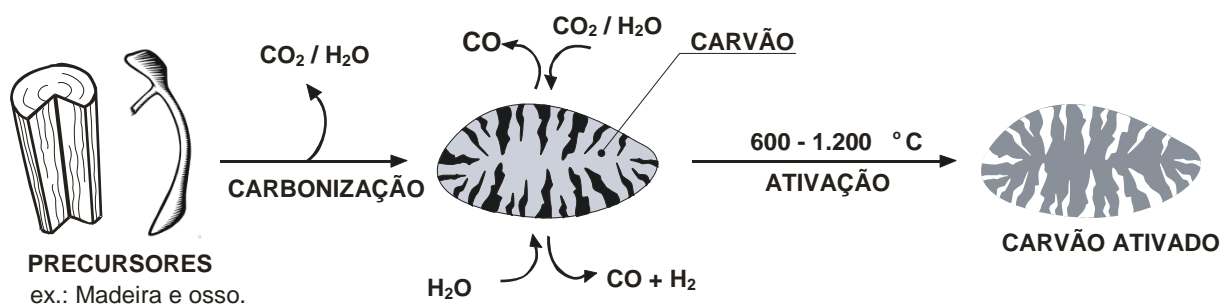


Figura 3.5 - Esquema representativo do processo de ativação do carvão. Fonte: Adaptado de COSTA (2007).

Na ativação química, a carbonização e ativação ocorrem em uma única etapa onde o precursor vegetal, impregnado com um agente químico adequado é carbonizado. Esse processo tem como principal vantagem o baixo custo (menor gasto energético). A FIG. 3.6 mostra um esquema do processo de ativação química (COSTA, 2007).

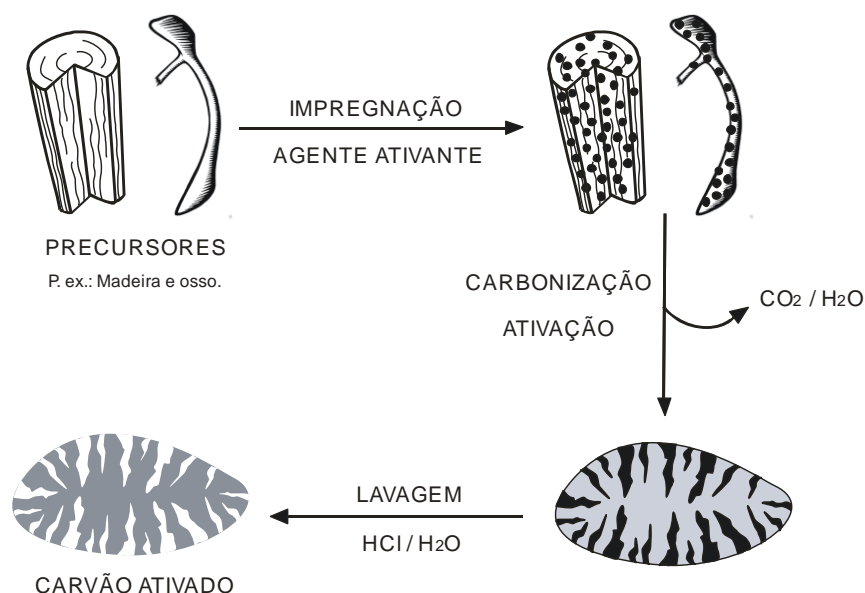


Figura 3.6 - Esquema das etapas do processo de ativação química. Fonte: Adaptado de COSTA (2007).

3.3.2 Utilização de carvão ativado nas Estações de Tratamento de Água (ETA's)

O tratamento convencional da água consiste em um conjunto de etapas de tratamento como: etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. A água para abastecimento público muitas vezes requer tratamento complementar além das etapas convencionais, com o objetivo de remover principalmente sabor, cor, odor e outros (DI BERNARDO, L., 2005).

A adsorção em carvão ativado tem sido utilizada em ETAs para remoção de compostos orgânicos indesejáveis, tais como subprodutos da cloração. A oxidação química da água bruta promove a formação de compostos orgânicos de cadeias menores, mas reduz pouco a concentração de carbono orgânico total da água. Os subprodutos gerados na etapa de oxidação química com agentes clorados podem ser mais prejudiciais à saúde humana do que seus precursores. A oxidação da água bruta deve ser evitada, mas nos casos em que esta etapa é indispensável, devem se utilizar técnicas complementares para garantir a remoção dos compostos orgânicos indesejáveis formados (DI BERNARDO, L., 2005).

Em ETAs, normalmente são utilizados dois tipos de carvão ativado, o carvão ativado em pó (CAP) e o carvão ativado granular (CAG). A escolha entre os dois tipos de carvão é feita com base na frequência do uso e na dose de material requerida. O CAP é usado quando a contaminação é sazonal, intermitente ou baixas dosagens são requeridas. Neste caso, o CAP é adicionado na etapa de coagulação e posteriormente removido junto do lodo no processo de decantação. O CAG é utilizado quando se opta pelo processo de filtração da água, onde o

adsorvente se encontra em um leito fixo. Este processo é mais vantajoso, pois o volume de água tratada por massa de carvão é superior. No processo em batelada, no caso da utilização do CAP, nem toda a capacidade adsorviva do carvão é aproveitada, o adsorvente é utilizado apenas uma vez e descartado posteriormente. No caso do uso em filtros, o carvão pode ser regenerado, diminuindo os custos e a geração de resíduos (WHO, 2008).

A vida útil de um filtro de carvão ativado depende da capacidade do carvão utilizado em adsorver determinado contaminante, do tempo de contato carvão/ água e da concentração do contaminante. Os carvões variam consideravelmente em relação à sua eficiência na remoção de diferentes compostos orgânicos, o que afeta diretamente sua vida útil. A capacidade adsorviva dos compostos é dada pelas isotermas de adsorção (WHO, 2008). As isotermas são obtidas a partir de dados experimentais específicos para cada adsorvente em soluções dos adsorvatos e nas concentrações próximas àquelas estimadas para os usos em águas de estudo. Desta forma, podem-se obter dados para a dosagem do carvão e estimar a eficiência na remoção do contaminante e sua vida útil.

Vários estudos como de Hu *et al.*(1998); Huston, *et al.* (1999); Murayama *et al.*(2002); Foo *et al.*(2010) comprovam a eficiência do carvão ativado na remoção de agrotóxicos em água. A TAB. 3.10 mostra alguns estudos recentes sobre a descontaminação de águas através do processo de adsorção em carvão ativado, destacando os detalhes mais relevantes de um.

Tabela 3.10 - Estudos recentes sobre a remoção de pesticidas em água, enfatizando área superficial do adsorvente, capacidade de adsorção ou porcentagem de remoção.

Adsorvente	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Pesticida (s)	q _e (mg.g ⁻¹)	% Remoção	Observações	Referência
Carvão ativado Comercial	1.000	Isoproturon		60	Os ensaios de adsorção foram realizados em soluções da mistura dos 44 pesticidas. Concentração de carvão ativado utilizado nos testes: 10mg/L. Tempo de contato: 5 min Concentração de cada contaminante: 0,5 mg.L ⁻¹ Concentração de COT da mistura: 30 mg.L ⁻¹	Ormadet <i>al.</i> ,2008
		4-Isopropilamina		65		
		Diuron		65		
		3.4-Dicloroanilina		70		
		Molinato		60		
		Trifluralin		75		
		Metalocloro		75		
		Simazina		55		
		Atrazina		55		
		Propazina		55		
		Prometon		60		
		Ametrin		55		
		Prometrin		60		
		Terbutrin		65		
		Desetilatraxina		40		
		Metil paration		80		
		Etilparation		80		
		Cloropirifós		90		
		Clorofenvinfós		70		
		Dimetoato		60		
		α-HCH		75		
		β-HCH		70		
		γ-HCH		65		
		δ-HCH		75		
Hexaclorobenzeno		90				
Heptacloro		95				
Heptacloroepóxido (B)		85				
Heptacloroepóxido (A)		85				
α-endossulfan		80				
Endossulfan-sulfato		75				

Continuação da tabela 3.10

Adsorvente	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Pesticida (s)	q _e (mg.g ⁻¹)	% Remoção	Observações	Referência
Carvão ativado Comercial	1.000	Metoxicloro		90	Os ensaios de adsorção foram realizados em soluções da mistura dos 44 pesticidas. Concentração de carvão ativado utilizado nos testes: 10mg.L ⁻¹ . Tempo de contato: 5 min Concentração de cada contaminante: 0,5 mg.L ⁻¹ Concentração de COT da mistura: 30 mg.L ⁻¹	Ormadet <i>et al.</i> , 2008
		Tetradifon		95		
		Aldrin		100		
		Isodrin		100		
		Dieldrin		85		
		Endrin		85		
		<i>pp'</i> -DDE		90		
		<i>pp'</i> -DDD+ <i>op'</i> -DDT		90		
		<i>pp'</i> -DDT		90		
Dicofol		85				
4,4'-Diclorobenzofenona		85				
Carvão ativado de caule de banana	-	2,4-D	122,28		Concentração da solução de pesticida: 200 mg.L ⁻¹	Salman, <i>et al.</i> , 2011
	-	bentazon	81,59		Concentração de adsorvente: 1,5 g.L ⁻¹ Isoterma de <i>Freudlich</i> Tempo de equilíbrio: 3h	
Carvões ativados produzido a partir de rejeitos da agricultura:						
Caroço de Oliva	600	Bromofilato (BF)	0.0948	90-100%	No estudo das isotermas, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todos os adsorventes. No tempo entre 75-135 minutos foram removidos de 90-100% de BF das soluções 0,5 mg.L ⁻¹ de contaminante Massa do adsorvente: 5 mg.L ⁻¹ .	Ioannidou, O.A., <i>et al.</i> , 2007
Sabuco de milho	630		0.0866			
Caule de soja	570		0.078			
Talos de colza	490		0.0893			
Carvão comercial Norit®	650		0.0897			
Carvão comercial F400	827		0.0817			

A FIG. 3.7 mostra o crescimento do número de estudos publicados, listado na base de dados da *Science Direct* entre os anos 2000 e 2011, cujo objetivo era a remoção de agrotóxicos em água através do processo de adsorção em carvão ativado.

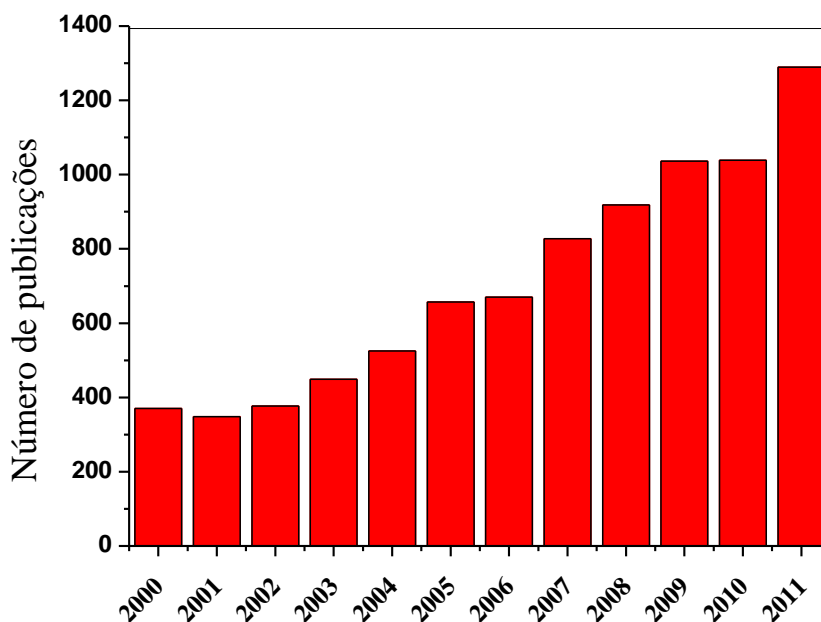


Figura 3.7 - Aumento do número de estudos sobre remoção de agrotóxicos em água através do processo de adsorção em carvão ativado publicados e listados no Science Direct entre os anos 2000 e 2011.

3.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Processos Oxidativos Avançados - POA - são técnicas de degradação oxidativa nas quais ocorre a geração de espécies altamente oxidantes, capazes de promover a degradação parcial ou total da matéria orgânica. Os POA se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes, e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila (HO^\bullet) (TARR, 2003). A Figura 3.8 esquematiza os principais POA:

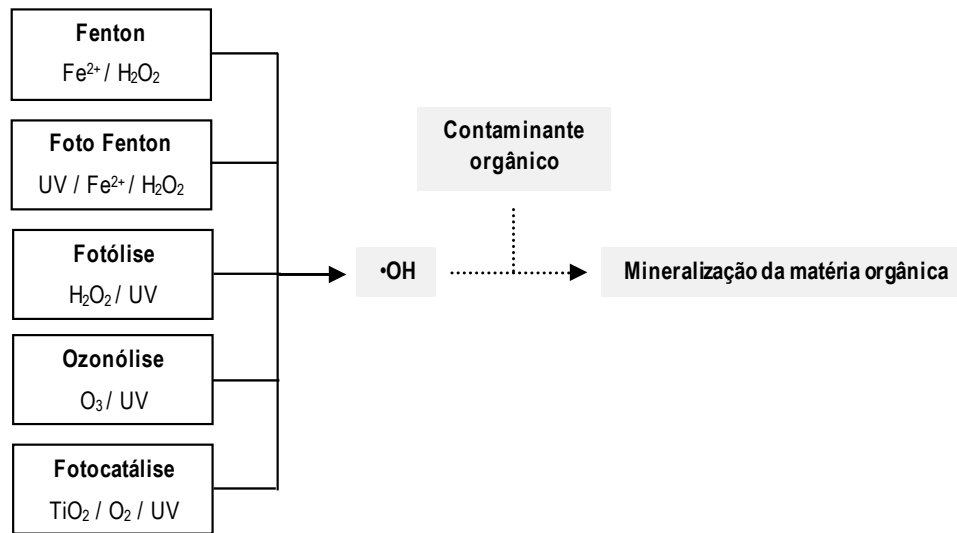


Figura 3.8 - Esquema representativo simplificados dos processos oxidativos avançados para a mineralização da matéria orgânica. Fonte: Adaptado de Magalhães (2008).

Nesses processos, os radicais hidroxila, que possuem o potencial de redução muito elevado, atuam de forma não seletiva e possibilitam a degradação de inúmeros contaminantes tóxicos e recalcitrantes, independente da presença de outros compostos e em tempos relativamente curtos. São processos considerados limpos pelo fato de destruírem os poluentes, o que não ocorre na da maioria dos processos convencionais que apenas transferem-nos de fase.

Os POA podem ser heterogêneos, quando a reação ocorre sem a presença de catalisadores sólidos, e homogêneos quando o catalisador se encontra dissolvido no meio reacional. A TAB 3.11 exemplifica alguns dos POA mais utilizados.

Tabela 3.11 - Tipos de processos oxidativos avançados.

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com Radiação	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Catalisador sólido/UV
	O ₃ /UV	
	H ₂ O ₂ /UV	Catalisador sólido/H ₂ O ₂ /UV
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	
Sem radiação	O ₃ /H ₂ O ₂	Catalisador sólido/H ₂ O ₂
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	

Fonte: Amorim, 2007.

3.4.1 Sistema Fenton

Há mais de um século, a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton. Posteriormente, propôs-se que nesse sistema, o radical hidroxila é a espécie responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. A reação é descrita pela Equação (3.10) (TARR, 2003):



A formação do radical hidroxila é a etapa chave na reação de Fenton. Porém, para melhor entendimento do sistema não se pode desconsiderar a ocorrência de outras reações, que podem afetar de maneira significativa o processo global. Em meio aquoso, as reações que ocorrem na mistura de ferro e peróxido de hidrogênio são (TARR, 2003):



As Equações químicas 3.11 e 3.12 evidenciam o papel do Fe²⁺ como catalisador do processo. A reação acontecerá enquanto houver peróxido de hidrogênio no sistema, a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos de ferro. A reação 3.15 ocorre no final do processo, quando a concentração de substrato é baixa (TARR, 2003).

A velocidade de formação do radical hidroxila pode ser expressa pela Eq. 3.17:

$$r = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (3.17)$$

Porém, a concentração de Fe^{2+} no meio reacional é resultante de outros processos que envolvem o ferro (Eq. 3.11 a Eq. 3.16). Da mesma forma, outras reações podem influenciar na concentração dos radicais hidroxila no sistema.

A química de coordenação do ferro afeta a constante cinética k_1 , pois espécies como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, possuem constantes cinéticas diferentes daquelas apresentadas por outros complexos de ferro. Assim, a presença de ligantes orgânicos e inorgânicos afeta consideravelmente o desenvolvimento da reação.

Algumas espécies como o manganês, podem reagir com o peróxido de hidrogênio sem que haja formação de radicais hidroxila, o que gera uma competição pelo peróxido de hidrogênio que afeta diretamente as reações representadas pelas equações de 3.10 a 3.12.

O peróxido de hidrogênio pode atuar tanto como sequestrante de radicais hidroxila (Eq. 3.16) quanto como iniciador do processo (Eq. 3.10). Considerando que reação a 3.10 possui constante de velocidade aproximadamente 10 vezes maior que a constante da reação 3.16, a taxa de geração de radicais hidroxila é maior do que seu consumo, fazendo com o que este radical esteja disponível para reagir com outras moléculas (NEYENS e BAEYENS, 2003).

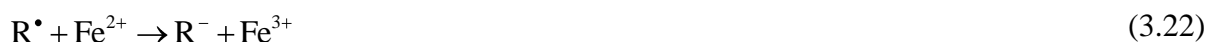
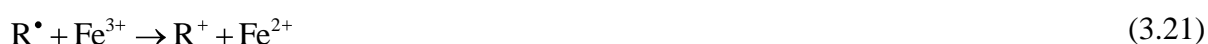
Quando os compostos orgânicos estão ausentes, a reação do radical hidroxila ocorre principalmente com o Fe^{2+} (Eq. 3.15). A velocidade dessa reação é dez vezes maior do que da reação entre o HO^\bullet e H_2O_{2n} (Eq. 3.16). A presença de compostos orgânicos afeta apenas o comportamento do íon ferroso na solução, uma vez que a molécula orgânica competirá com o Fe^{2+} para reagir com o radical hidroxila (AHMADI *et al.* 2005).

Radicais hidroxila podem oxidar a matéria orgânica (RH) pela abstração de um átomo de hidrogênio (Eq. 3.18), que produz radicais orgânicos (R^\bullet), altamente reativos e com o poder de serem rapidamente oxidados como mostram as reações 3.19 e 3.20 (WALLING e KATO, 1971; VENKATADRI e PETERS, 1993; LIN e LO, 1997 *apud* NEYENS e BAEYENS, 2003).



A reação 3.19 inicia uma cadeia de reações radicalares levando à formação de outros radicais que dão continuidade ao processo. Caso a concentração dos reagentes não seja limitante, os compostos orgânicos podem ser mineralizados, ou seja, convertidos a CO_2 e H_2O .

Os radicais orgânicos (R^\bullet) produzidos na reação 3.18 podem ser oxidados pelo Fe^{3+} (Eq. 3.21), reduzidos pelo Fe^{2+} (Eq. 3.22), ou dimerizados (Eq. 3.23) (TANG e TASSOS, 1997 *apud* NEYENS e BAEYENS, 2003):



3.4.1.1 Fenton homogêneo

No sistema Fenton homogêneo o Fe^{2+} encontra-se dissolvido no meio reacional. Para tanto, o pH do sistema deve ser próximo de 3 para evitar que os íons de ferro sejam precipitados na forma de hidróxidos. Assim, além da etapa de acidificação, geralmente realizada com a adição de ácido sulfúrico no início do processo, é necessária uma etapa de neutralização após o tratamento, havendo precipitação de hidróxidos de ferro e formação de lodo.

Toda a química do processo Fenton pode ser simplificada pela reação estequiométrica de conversão do peróxido de hidrogênio a água, como mostra a Equação (Eq. 3.24) (WALLING, 1975).

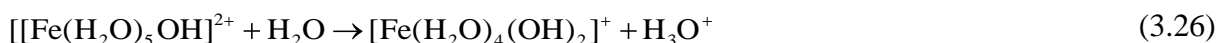
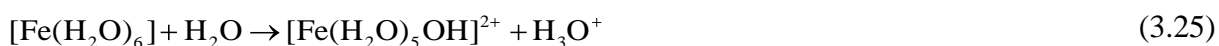


A equação 3.24 também sugere que a presença H^+ é necessária na decomposição do peróxido de hidrogênio, indicando a necessidade de um meio ácido para a máxima produção de radicais hidroxila (NEYENS e BAEYENS, 2003).

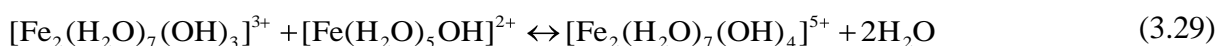
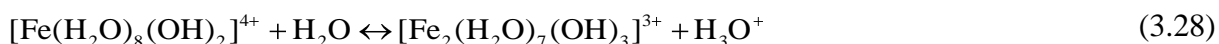
De acordo com a reação 3.24, a relação estequiométrica da reação $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ é de 2:1. Porém, na presença de compostos orgânicos, o Fe^{2+} compete com as moléculas do meio

reacional pelos radicais hidroxila (3.19), fazendo com que essa relação seja diminuída. Isto ocorre porque os íons ferrosos atuam não só como catalizadores, mas também como reagentes (NEYENS e BAEYENS, 2003).

Estudos como o de HICKEY *et al.*(1995) e LIU *et al.* (2011) demonstram que reações realizadas em pH próximos de 3 apresentam maiores eficiências na degradação da matéria orgânica através do sistema Fenton homogêneo. Ao final do processo, na etapa de neutralização, ocorre a formação de quantidade significativa de lodo. Essa é uma das principais desvantagens deste processo. Apesar desse inconveniente, deve-se considerar a capacidade de coagulação química que ocorre associada ao reagente de Fenton (Kang *et al.*, 2002). Esse processo é explicado pela geração de íons férricos que, ao reagirem com íons hidróxido originam complexos hidroxio-férricos. (NEYENS e BAEYENS, 2003) como mostram as equações 3.25 a 3.29.



Em pH entre 3 e 7, as espécies acima formam:



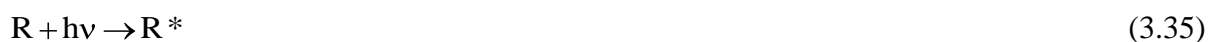
Esses complexos são os responsáveis pela capacidade de coagulação química do sistema Fenton, que pode contribuir positivamente para remoção do contaminante via transferência de fase.

3.4.1.2 Fotólise

A radiação UV é a base de várias tecnologias de oxidação química, onde a ação da radiação e radicais livres gerados no processo permitem um alto grau de degradação de poluentes ou desinfecção. A luz UV pode agir no contaminante disperso em água de duas formas: fotólise direta ou indireta (TARR, 2003).

Em 1877, Downes and Blount descobriram os efeitos germicidas da radiação UV. O desenvolvimento dos mecanismos de radiação fotoquímica levaram ao conhecimento das propriedades oxidativas dessa radiação.

À temperatura ambiente, a maior parte das moléculas encontra-se no estado eletrônico de menor energia (estado fundamental). Quando algum tipo de radiação (com energia suficiente) incide sobre a molécula, a radiação é absorvida promovendo um elétron para o um nível energético mais elevado (Eq. 3.35). A molécula permanece nesse estado por um tempo muito curto (entre 10^{-9} a 10^{-8} segundos). O elétron pode retornar ao estado fundamental através de um ou vários mecanismos como fluorescência, fotofosforecência, colisão interna, colisão, etc (Eq. 3.36), ou então se decompor em outras moléculas, sofrendo uma reação fotoquímica (Eq. 3.37) (TARR, 2003).



Na presença de oxigênio, o processo de decomposição da matéria orgânica via radiação UV, pode apresentar mecanismos mais complicados. Neste caso, o elétron excitado da molécula orgânica é transferido para uma molécula de oxigênio, formando o íon radical superóxido (Eq. 3.38 a Eq. 3.41) (TARR, 2003).



O mecanismo de fotólise indireta envolve a excitação de um composto adicional denominado fotossensibilizador (FS) que, no estado mais energético, pode atacar diretamente o composto alvo. Em águas naturais, os ácidos húmicos e fúlvicos agem como fotossensibilizadores. Assim, a fotólise pode ocorrer no meio aquático, na presença de luz (TARR, 2003).

A fotólise, como opção de tratamento de águas, tem como principal vantagem a praticidade e não geração de lodo.

3.4.1.3 Peroxidação UV

No sistema UV/H₂O₂, a fotólise do peróxido de hidrogênio leva à formação de radicais hidroxilas no meio reacional (Eq. 3.48). Este mecanismo é o mesmo basicamente para todos os POA's, havendo diferenças apenas na etapa de inicialização do processo (TARR, 2003).



O ataque do radical orgânico segue como representado anteriormente (3.47)

É válido ressaltar que algumas reações paralelas, que consomem o peróxido de hidrogênio e os radicais hidroxila podem ocorrer no sistema (Eq. 3.49 e Eq. 3.50)



3.4.1.4 Sistema foto Fenton

A presença de luz pode promover reações adicionais que produzem o radical hidroxila ou aumentam a sua produção, como mostram as reações (Eq. 3.51 a Eq. 3.53) (TARR, 2003).



No sistema foto Fenton, pode-se obter uma degradação mais efetiva da matéria orgânica principalmente devido à regeneração dos íons Fe²⁺ como mostra a Equação 3.33. Reações fotoquímicas dos complexos formados com os íons férricos e intermediários da degradação ou substratos orgânicos também contribuem para o aumento da eficiência do processo irradiado.

A tabela 3.12 mostra alguns estudos recentes que utilizam os POA na remoção de compostos orgânicos persistentes.

Tabela 3.12 - Estudos recentes que relatam o uso de alguns POA's na remoção de compostos orgânicos refratários

Sistema	Contaminantes alvo	Observações	Referência
UV/H ₂ O ₂	produtos farmacêuticos e de higiene pessoal	Nas condições experimentais investigadas, a maior parte dos compostos foi degradada em 90%. Os autores recomendam o tratamento UV/H ₂ O ₂ na remoção dos contaminantes testados.	Kim <i>et. al.</i> , 2009
UV/ H ₂ O ₂	PCB 153 – Bifenilapoliclorada em água	Eficiência de remoção entre 89 e 98% em 4 horas	Yu <i>et. al.</i> , 2011
Fenton e foto Fenton	Microcistina LR (toxina)	Os autores propõem o uso dos sistemas Fenton e foto Fenton na remoção da microcistina no processo de tratamento de água potável. O processo foto Fenton foi mais eficiente, removeu 100% da toxina no tempo de 35 a 40 minutos.	Bandala <i>et. al.</i> , 2004
UV	Etridiazol (ETZ)	O ETZ foi rapidamente degradado em outros produtos, a redução de COT foi insignificante. Os subprodutos da degradação do ETZ foram identificados e o mecanismo de fotodegradação da molécula proposto.	Liu <i>et. al.</i> , 2009
Fenton	Paraquat	Eficiência de remoção: 40% em 4 horas de reação.	Santos <i>et. al.</i> , 2011
Fenton	triazofos	Eficiência de remoção em termos de COT para efluente sintético: 96,3% em 1,5 horas de reação. Eficiência de remoção em termos de COT para efluente real: 85,4% em 1,5 horas de reação.	Li <i>et. al.</i> , 2009
Fenton	nicotina	Nas condições testadas foram obtidos 60% de remoção de COT das soluções de nicotina testadas. Observou-se um aumento na toxidez da solução.	Rodriguez <i>et. al.</i> , 2011
UV/H ₂ O ₂ e O ₃ /H ₂ O ₂	paracetamol em solução aquosa	Nas condições experimentais adotadas foram obtidos 30% e 40% de mineralização com O ₃ e H ₂ O ₂ /UV, respectivamente.	Andreozzi <i>et. al.</i> , 2003.

Continuação da tabela 3.8

Sistema	Contaminantes	Observações	Referência
Fenton	simazina	Os autores utilizaram o planejamento fatorial a fim de investigar as melhores condições para o processo em termos das variáveis: concentrações de peróxido de hidrogênio, ferro (II) e contaminante. Na melhor configuração do processo (relação [H ₂ O ₂]: [Fe]:[simazina] – 55:15:3) foram obtidos 100% remoção da simazina e 32% e remoção de COT.	Catalkaya, <i>et al.</i> , 2009
UV, UV/H ₂ O ₂ , Fentonlike, foto Fentonlike	atrazina	Os processos estudados foram comparados e a otimização do sistema UV/FeZSM-5*/H ₂ O ₂ foi proposta através da análise estatística dos dados experimentais que foram conduzidos de acordo com o planejamento fatorial. Em 30 minutos de reação 100% da atrazina foi degradada. Os autores concluem que o modelo obtido através da análise de variância foi satisfatório.	Grčić, <i>et al.</i> , 2009

*nota: FeZSM-5 é uma zeólita que possui o Fe³⁺ em sua constituição.

3.5 Planejamento Fatorial de experimentos

3.5.1 O Planejamento Fatorial 2^3

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas sendo considerado como um método em que as variáveis de interesse são avaliadas simultaneamente. Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se quais serão as variáveis de interesse e quais os níveis em que elas serão estudadas, a seguir são realizados experimentos para todas as combinações dos níveis selecionados.

O método mais comum para avaliar os efeitos das variáveis em um processo consiste na alteração de uma das variáveis (fatores), mantendo as demais constantes até que todas sejam estudadas. Esta metodologia apresenta duas desvantagens: primeiro, são requeridos um grande número de experimentos, e segundo, a interação entre duas ou mais variáveis não pode ser determinada (KATSONI *et al.*, 2008).

No planejamento fatorial, o experimento é esquematizado e é feita a avaliação simultânea do efeito das variáveis que apresentam influências significativas no processo. As interações entre os fatores são identificadas e o número de experimentos é relativamente reduzido.

Para realizar um planejamento fatorial, selecionam-se os fatores de interesse e realizam-se experimentos de modo que cada fator percorra diferentes valores (níveis). São realizados experimentos para todas as combinações possíveis entre os níveis selecionados. Para um planejamento fatorial de três fatores e dois níveis, por exemplo, tem-se $(\text{níveis})^{(\text{fatores})} = 2^3 = 8$ experimentos.

Nos experimentos em que os fatores são quantitativos e explorados em dois níveis, é usual codificar os níveis baixo e alto como +1 e -1, respectivamente. Sob o ponto de vista geométrico, este planejamento é um cubo, como mostra a Figura 3.9, com oito experimentos formando o vértice do cubo. Esse experimento permite que os três efeitos principais (A, B e C) sejam estimados, juntamente com as interações de segunda ordem (AB, AC e BC) e terceira ordem (ABC) (MONTGOMERY, 2003).

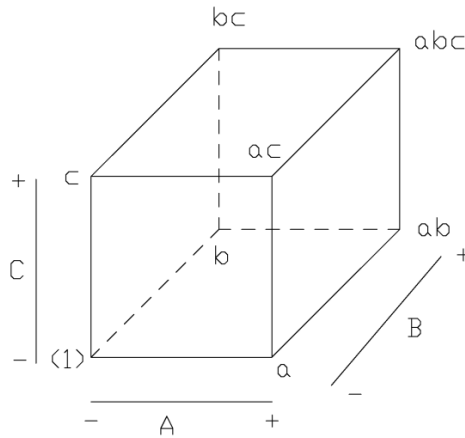


Figura 3.9 - O planejamento Fatorial 2^3

Sendo que (1), a, b, ab, c, ac, bc e abc representam os resultados obtidos cada um dos oito experimentos do planejamento fatorial.

Os efeitos principais (A, B, C) são calculados a partir da média das quatro combinações de tratamento da face do cubo em que o fator está no nível alto (+) subtraído da média das quatro combinações da face oposta, em que o fator está no nível baixo (-). Sendo assim, as equações para cada efeito principal são (MONTGOMERY, 2003):

$$A = 1/4n[a+ab+ac+abc-(1)-b-c-bc] \quad (3.54)$$

$$B = 1/4n[b+ab+bc+abc-(1)-a-c-ac] \quad (3.55)$$

$$C = 1/4n[c+ac+bc+abc-(1)-a-b-ab] \quad (3.56)$$

Sendo n = número de replicatas para cada experimento.

A interação entre dois fatores (AB, BC e AC) é a metade da diferença entre os efeitos médios de um dos fatores em questão nos dois níveis do outro fator. Por exemplo, a interação AB é obtida através da diferença entre os efeitos médios de A nos dois níveis de B. As equações para os efeitos de segunda ordem são (MONTGOMERY, 2003):

$$AB = 1/4n[abc - bc + ab - b - ac + c - a + (1)] \quad (3.57)$$

$$AC = 1/4n[(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc] \quad (3.58)$$

$$BC = 1/4n[(1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc] \quad (3.59)$$

A interação entre os três fatores (ABC) é definida como a diferença média entre a interação AB para os diferentes níveis de C, como mostra a equação 7 (MONTGOMERY, 2003):

$$ABC = 1/4n[abc-bc-ac+c-ab+b+a-(1)] \quad (3.60)$$

Segundo MONTGOMERY (2003), os cálculos dos efeitos são efetuados a partir dos contrastes, que nada mais são do que os valores entre colchetes das Eq. 3.57 a Eq. 3.60. Os efeitos e suas somas quadráticas (SQ) são calculados a partir desses valores, como mostram as Equações 3.61 e 3.62, respectivamente:

$$\text{Efeito} = \frac{\text{Contraste}}{n2^{k-1}} \quad (3.61)$$

$$SQ = \frac{(\text{Contraste})^2}{n2^k} \quad (3.62)$$

Sendo k = número de fatores

A TAB. 3.13 mostra um exemplo de tabela planejamento fatorial 2^3 . Com três fatores A, B e C e dois níveis, um alto (+) e um baixo (-)

Tabela 3.13 - Tabela planejamento fatorial 2^3 (MONTGOMERY, 2003)

Fatores do planejamento		
A	B	C
+	+	+
-	-	-
+	-	-
+	+	-
-	-	+
-	+	-
+	-	+
-	+	-

3.5.2 Análise de superfície resposta

O método de análise de superfície resposta é utilizado na etapa de otimização dos resultados. Sua aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para um experimento, levando em consideração os fatores avaliados.

Neste método, os resultados obtidos nos experimentos realizados de acordo com o planejamento fatorial são ajustados a modelos matemáticos, geralmente polinômios de baixo grau. A finalidade deste procedimento é encontrar uma equação que melhor relacione a variável resposta às variáveis independentes. Se a variável resposta for bem ajustada por uma função de primeiro grau, o modelo será de primeira ordem e descrito pela Eq. 3.63 (MONTGOMERY, 2003):

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \dots + \beta_kx_k + \varepsilon \quad (3.63)$$

No caso de o ajuste ao modelo de primeiro grau não ser satisfatório, um polinômio de segunda ordem pode ser testado e, caso esse ajuste seja satisfatório, o modelo será de segunda ordem e descrito pela Eq. 3.64 (MONTGOMERY, 1997):

$$y = \beta_0 + \sum_j \sum_{i=1}^k \beta_{ij}x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii}x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij}x_ix_j + \varepsilon \quad (3.64)$$

Os parâmetros das aproximações polinomiais são obtidos pelo método dos mínimos quadrados. A análise de superfície resposta é feita em termos da superfície ajustada. Quanto maior a aproximação entre a função de resposta verdadeira e a superfície ajustada, melhor o modelo (MONTGOMERY, 2003).

A análise de superfície resposta irá determinar a melhor configuração para o sistema ou a região do planejamento fatorial em que resultado final do experimento seja satisfatório.

Recentemente várias pesquisas envolvendo processos oxidativos avançados utilizam os métodos de planejamento fatorial e superfície de resposta para o reconhecimento do comportamento das variáveis e otimização dos procedimentos.

Grčić *et al.* (2009) avaliaram a degradação do pesticida atrazina (ATZ) através do sistema UV/FeZSM-5/H₂O₂ utilizando o planejamento fatorial 2³. As variáveis, concentração de atrazina, peróxido de hidrogênio e catalisador foram investigadas em dois níveis (alto e baixo) tendo como variáveis resposta o concentração de atrazina removida e o consumo de peróxido de hidrogênio. Em todos os ensaios foram removidos 100% de ATZ nos primeiros 30 minutos de reação. A análise estatística dos dados apontou que o único fator significativo na remoção do pesticida foi a concentração de ATZ.

Na pesquisa de RIBEIRO (2009), foi realizada a comparação entre os processos Fenton, foto Fenton e peroxidação/UV no tratamento de efluentes da indústria têxtil. O objetivo do trabalho foi obter o efluente com melhor qualidade para reuso. Os ensaios de Fenton e foto Fenton foram conduzidos de acordo com planejamento fatorial dos experimentos tendo como fatores as relações H₂O₂/DQO e Fe²⁺/H₂O₂. As variáveis resposta foram a DQO final e o peróxido de hidrogênio residual. No processo Fenton, foi observado que os efeitos principais e de interação são significativos ao nível de 5% sendo que a relação Fe²⁺/H₂O₂ exerce poder predominante no processo. Já para o processo foto Fenton, todos os efeitos também são significantes ao nível de 5% porém a relação DQO/H₂O₂ é a responsável pelo maior efeito no ensaio. Os resultados pouco satisfatórios da peroxidação UV comprovaram que a presença de Fe²⁺ é essencial para garantir a eficiência do processo. Foram obtidos os modelos de regressão e superfície reposta, que permitem a otimização do processo, porém o objetivo do estudo foi apenas observar o comportamento das variáveis. O melhor resultado foi obtido para o sistema Fenton com as relações H₂O₂/DQO = 2 e Fe²⁺/H₂O₂ = 1.

SOUZA (2011), utilizando o planejamento fatorial 2³ e a análise de superfície de resposta, realizou o estudo da degradação dos pesticidas ametrina, bifentrin, dissulfoton, endosulfan sulfato, endosulfan, pirimifós metil utilizando fatores importantes utilizados em uma estação convencional de tratamento de água: concentração de hipoclorito de sódio, pH da solução e tempo de exposição à luz UV, de 0 a 6 horas, simulando uma parte da radiação solar que atinge os tanques de tratamento. A variável resposta foi a área dos picos de cada pesticida obtidas na análise cromatográfica (CG/MS). Os resultados quanto ao nível de significância das variáveis foram diferentes para cada composto estudado. A análise de superfície de resposta levou à conclusão de que o tempo de exposição à luz UV aumenta a eficiência da degradação

de todos os pesticidas, porém as demais variáveis exerceram influências distintas para diferentes compostos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no laboratório do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

O trabalho foi dividido em duas etapas. A primeira compreendeu a seleção e caracterização de dois carvões ativados em pó comerciais, utilizados em ETAs; um de origem vegetal (CV) e outro que tem como matéria prima rejeitos de ossos de bovinos (CO). Foram também realizados ensaios de adsorção nos carvões das soluções aquosas dos contaminantes ETU e 1,2,4-triazol.

4.1.1 Carvões ativados

4.1.1.1 Carvão vegetal (CV)

Fabricante: Alfa Carbo Industrial Ltda

Nome do produto: Alfa Carbo LA

Informações do fabricante: Carvão ativado de origem vegetal, produzido a partir da reação do pinus carbonizado com vapor de água e oxigênio, em temperaturas superiores a 600°C. Composição inerte, constituído basicamente de carbono. Aspecto: pó preto, insípido e inodoro.

4.1.1.2 Carvão de osso bovino (CO)

Fabricante: Bonechar Carvão Ativado

Nome do produto: Carvão ativado pulverizado

Informações do fabricante: O carvão ativado de osso é obtido pelo processo de ativação física a 800°C, sob condições controladas. Presença de macro, micro e mesoporos com predominância de macro e mesoporos. Constituído principalmente de fosfato tricalcico (70-76%), carbonato de cálcio (7-9%) e carbono (9-11%). Aspecto: pó preto, insípido e inodoro.

4.1.2 Reagentes

- ETU – $C_3H_6N_2S$ - CAS 2-imidazolidinethione , IUPAC ethylenethiourea

Marca: Fluka

Grau de Pureza:98%

- 1,2,4 – Triazole – $C_2H_3N_3$

Marca: Aldrich

Grau de pureza: 98%

Os demais reagentes utilizados e suas respectivas especificações são mostrados na Tabela 4.1

Tabela 4.1 - Principais reagentes utilizados nos ensaios realizados

Produto	Descrição	Função
Peróxido de hidrogênio	Vetec	Ensaio POA
Hidróxido de sódio	Vetec	Ensaio POA
Sulfato férrico heptahidratado P.A	Merck	Ensaio POA
Sulfato ferroso P.A	Merck	Actinometria
1-10 fenantrolina	Merck	Actinometria
Oxalato de potássio P.A	Merck	Actinometria
Molibdato de amônio P.A	Merck	Peróxido Residual
Iodeto de potássio P.A	Merck	Peróxido Residual
Amido solúvel	Merck	Peróxido Residual
Ácido sulfúrico	Quimex	Ensaio POA
Tiosulfato de sódio pentahidratado P.A	Reagen	Peróxido Residual
Catalase	Sigma	Inativação do peróxido residual
Fosfato de potássio monobásico P.A	Merck	Tampão da solução de Catalase
Fosfato de sódio dibásicododecahidrato P.A	Reagen	Tampão da solução de Catalase

4.1.3 Equipamentos

4.1.3.1 Jar test

Para a realização dos ensaios de Fenton foram utilizados béqueres de 2L colocados em agitação no Jar Test (marca Nova Ética, modelo 218/LDB06), para promover a homogeneização eficiente dos reagentes.



Figura 4.1 – Foto dos ensaios Fenton Homogêneo

4.1.3.2 Foto reator

Os ensaios de foto-Fenton foram realizados em escala de bancada em um reator constituído de um tubo de vidro transparente, com diâmetro de 10 cm e altura de 15 cm e capacidade para 0,9L, uma lâmpada de vapor de mercúrio com potencia de 80W, inserida em tubo de quartzo de 2 cm de diâmetro por 15 cm de altura. O tubo de vidro era circundado por tubo de PVC onde ocorria a circulação de água cuja finalidade foi manter a temperatura do meio reacional constante (25°C). Um agitador magnético manteve o sistema em agitação. A Figura 4.2 mostra o esquema de montagem do reator foto Fenton.

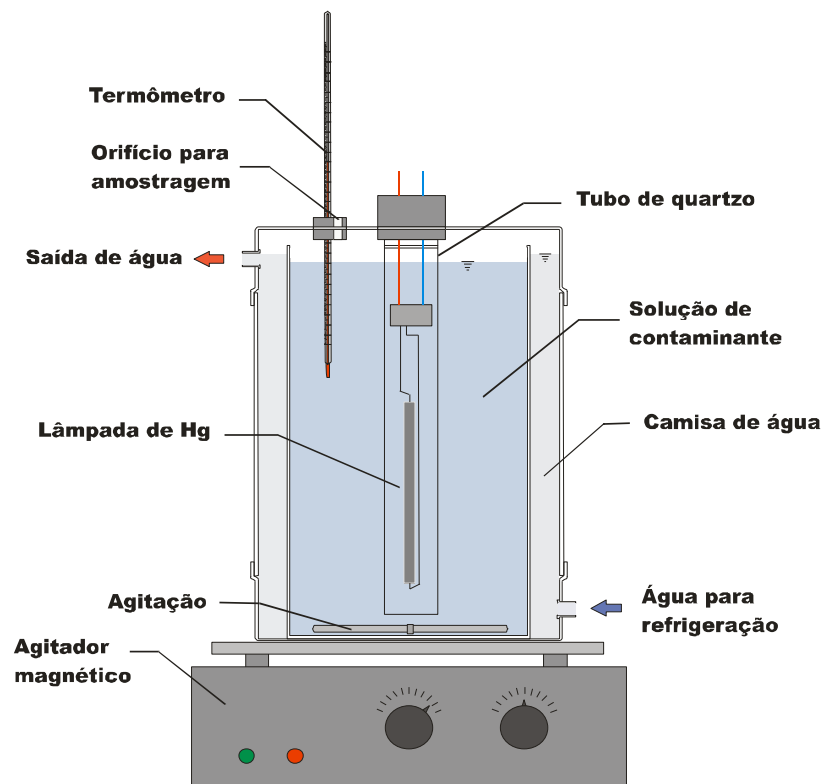


Figura 4.2 - Esquema de montagem para os ensaios foto Fenton

4.1.3.3 Shaker

Os ensaios de adsorção foram feitos em agitador de bancada Shaker, marca QUIMIS, modelo Q816M20, 220 V com controle de temperatura e agitação.

4.1 Métodos

4.2.1 Métodos de análise

4.2.1.1 Medida de pH

O pH foi medido potenciometricamente utilizando um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. O potenciômetro (Quimis 400A) foi calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0, conforme indicado pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

4.2.1.2 Filtração das amostras

As amostras dos ensaios de adsorção, Fenton homogêneo e foto Fenton homogêneo foram filtradas em membranas de nitrato de celulose, Ø 45µm, marca Sartorius®.

4.2.1.3 Peróxido residual

A eficiência do processo foi avaliada também pela concentração de peróxido de hidrogênio residual. As análises de H_2O_2 residual foram realizadas através do método iodométrico (KOLTHOFF, 1920).

4.2.1.4 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para a obtenção do ponto de carga zero dos carvões utilizou-se o método citado por RIVERA-UTRILLA (2000). Foram colocados 50mL de solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em erlenmeyers de 120mL. O pH das soluções foi ajustado entre 2 e 12 através da adição de soluções de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; em seguida adicionou-se 0,15g de carvão em cada erlenmeyer. Os frascos foram mantido em agitação no *shaker* com temperatura controlada de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ por 48 horas. Após este tempo foram feitas medidas de pH novamente. O valor do pH_{pcz} é obtido a partir do gráfico de pH final versus pH inicial, sendo que a intersecção das duas linhas corresponde ao ponto de carga zero.

4.2.1.5 Área superficial BET

Os valores de área superficial foram obtidos no equipamento QUANTACHROME AUTOSORB 1 do Laboratório de Tecnologia Ambiental do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. As medidas foram realizadas utilizando-se nitrogênio (gasoso) com 41 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras com massas de 122 mg (CV) e 254 mg (CO), foram degaseificadas a temperatura de 190°C durante 20 h antes da análise.

4.2.1.6 Espectroscopia UV – Vis

As análises da concentração de ETU nos ensaios de adsorção foram determinadas em espectrofotômetro UV – Visível (*Perkin Elmer*), através de uma curva de calibração no comprimento de onda de máxima absorção (231 nm). A faixa ótima de trabalho foi encontrada no intervalo de 0,1 a 10 mg/L de solução de ETU. A FIG 4.3 mostra a curva de calibração utilizada nos cálculos de concentração de ETU nos ensaios Fenton: mg.L^{-1}

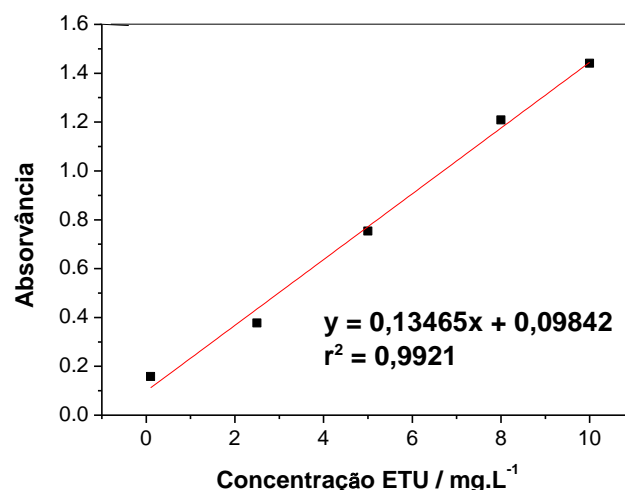


Figura 4.3 - Faixa ótima de trabalho obtida para análise de soluções de ETU no comprimento de onda de 231 nm

4.2.1.7 Carbono Orgânico Total (COT)

Para as análises de COT foi utilizado o equipamento TOC-V-CPN Total Organic Carbon Analyser da marca Shimadzu. Este equipamento foi utilizado nas análises das amostras de 1,2,4 triazol nos ensaios Fenton, foto Fenton e de adsorção. Nas amostras de ETU, a análise de COT foi utilizada apenas nos ensaios de Fenton e foto Fenton.

4.2.1.8 Cromatografia Líquida de Alta Resolução com detector UV-Vis

As análises cromatográficas foram realizadas por CLAE-UV/Vis, no equipamento: Perkin Elmer, modelo: Series 200 situado no laboratório Instrumental do DESA – UFMG.

As análises cromatográficas foram realizadas na investigação do processo de mineralização da ETU nos ensaios de Fenton e foto Fenton. De acordo com a literatura (HOGENDOORN *et. al.* 1991; HWANG *et. al.* 2001), a etilenouréia (EU) é um dos produtos da degradação da ETU. Sendo assim, através da comparação entre os cromatogramas das amostras e dos padrões de EU e ETU, foi possível identificar e posteriormente quantificar estes compostos nas amostras dos ensaios de Fenton e foto Fenton.

Adotou-se o método de injeção direta das amostras, sem etapas de extração ou concentração.

A TAB. 4.2 mostra as condições cromatográficas das análises

Tabela 4.2 - Condições cromatográficas para análise ETU em água

Coluna	C18, marca: Perkin Elmer Comprimento: 250mm Diâmetro: 4,6 mm Tamanho das partículas: 5µm
Pressão na coluna	2000 psi
Detector (UV/Vis)	Marca: Perkin Elmer Comprimento de onda: 232 nm
Vazão da fase móvel	1,0 mL.min ⁻¹ (solução 1% acetonitrila P.A Carlo Erba e 2% de hidróxido de amônio em água. Conforme método proposto por Hogendoorn et. al. (1991)
Volume de injeção	20µL

4.2.1.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas em um equipamento FEI – QUANTA 200F, canhão FEG, com as amostras fixadas em fita de carbono, no Centro de Microscopia da UFMG, para caracterização da morfologia dos carvões estudados.

4.2.1.10 Análise de composição de Carbono (CHNS)

As análises de composição elementar foram realizadas em um analisador elementar CHNS da marca Leco Instruments, modelo Truspec CHNS localizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas.

4.2.2 Métodos Experimentais

4.2.2.1 Actinometria

Para determinação do fluxo de radiação da lâmpada foi utilizado o método de actinometria com ferrioxalato de potássio descrito por MUROV (1973). A metodologia é baseada na conversão fotoquímica do Fe³⁺ em Fe²⁺ conforme a reação (Eq. 4.1)



A quantidade de Fe^{2+} produzida é medida espectrofotometricamente a 510 nm, após a adição da 1-10 fenantrolina, que forma com complexo vermelho com o metal.

Soluções:

- i - Solução aquosa de 1,10-fenantrolina 2% (p/v);
- ii - Solução tampão: 82 g de oxalato de potássio trihidratado PA, 10 mL de ácido sulfúrico concentrado, diluídos em um litro de água destilada;
- iii - Solução 0,2 mol.L⁻¹ de sulfato férrico (a diluição feita em solução aquosa de ácido sulfúrico 5,5%);
- iiii - Solução aquosa de oxalato de potássio P.A 1,2 mol.L⁻¹.

Experimento:

Para a reação foram usados 1000 mL de solução actinométrica, preparada a partir da adição de 50 mL de solução 1,2 mol.L⁻¹ de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ com mais 50 mL de solução 0,2 mol/L de sulfato férrico, completando-se o volume para 1.000mL. Desta solução 900 mL foram colocados no foto reator e a lâmpada ligada.

De tempos em tempos alíquotas de 5 mL de solução actinométrica foram retiradas do foto reator e colocadas em um balão volumétrico de 50 mL onde foram adicionados 10 mL de solução de 1-10 fenantrolina e 2,5 mL de solução tampão de acetado de sódio, o volume foi completado com água destilada. Após agitação da solução era medida a absorbância.

Utilizando os dados de absorbância, obtidos experimentalmente, calcula-se a intensidade da luz através da equação (Eq. 4.2).

$$I = \frac{A \cdot V_2 \cdot V_3}{\varepsilon \cdot \phi \cdot d \cdot t \cdot V_1} \quad (4.2)$$

Onde,

I = Intensidade da luz (Einsten.min⁻¹)

A = absorbância em 510 nm;

D = largura da cubeta utilizada no espectrofotômetro;

ε = coeficiente de extinção do complexo de ferro 1,10-fenantrolina para 510 nm ($\sim 1,11 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$);

Φ = rendimento quântico da produção de ferro para o comprimento de onda da luz utilizada;

V_1 = volume (em litros) da alíquota da solução actinométrica irradiada;

V_2 = volume total (em litros) da solução actinométrica irradiada

V_3 = volume (em mililitros) do balão volumétrico no qual foi realizada a diluição da solução actinométrica irradiada;

t = tempo de irradiação em minutos.

É válido ressaltar que este método não é ideal para medir a intensidade de lâmpadas policromáticas. Ainda assim, essa metodologia fornece dados aproximados e foi utilizada em vários trabalhos em que esse tipo de lâmpada foi utilizada. Os métodos específicos para o ensaio em lâmpadas policromáticas é mais complexo e requer alguns instrumentos. Como o objetivo principal deste trabalho não é a investigação da radiação optou-se por utilizar um procedimento mais simples e prático.

4.2.2.2 Ensaio de adsorção

Nesta etapa do trabalho foram realizados ensaios para obtenção dos dados que foram utilizados nos estudos das isotermas e da cinética de adsorção dos contaminantes (ETU e 1,2,4 -triazol) nos carvões CV e CO.

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em escala de bancada e em pH natural da solução dos contaminantes com os carvões (aproximadamente 6,7). A concentração das soluções de ETU foram determinadas no espectrômetro UV – Vis, através de uma curva de calibração no comprimento de onda de máxima absorção (231nm) de acordo com o item 4.2.1.6, ao passo que as soluções 1,2,4-triazol foram quantificadas através de análises de COT, de acordo com o item 4.2.1.7.

Os ensaios para obtenção dos dados das isotermas de adsorção foram conduzidos da seguinte maneira: em erlenmeyers foram adicionados 50 mL da solução dos contaminantes na concentração de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e diferentes massas dos adsorventes testados (0,005 g; 0,01g; 0,02g; 0,03g; 0,05g; 0,1g; 0,25g; 0,5g; 1,0g; 5,0g e 10,0g). Os frascos foram mantidos sob agitação constante em um *shaker* com controle de temperatura a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e 150 rpm durante 24 horas. Brancos com as soluções

contaminantes e sem adição dos adsorventes foram colocados nas mesmas condições a fim de se certificar da ausência de interferentes durante a realização dos experimentos. Previamente foi comprovado experimentalmente que o tempo de 24 horas era suficiente para alcançar o equilíbrio de adsorção.

O estudo cinético foi realizado através do acompanhamento da concentração dos contaminantes ao longo do tempo, mediante contato com os adsorventes estudados. Desta forma, em diferentes erlenmeyers foram colocados 50 mL de solução contaminante na concentração de (100 mg.L⁻¹ para os ensaios com 1,2,4-triazol e 10 mg.L⁻¹ para os ensaios com ETU) em contato com uma massa fixa de carvão (100 mg nos ensaios com ETU e 250 mg nos ensaios com 1,2,3-triazol). Cada amostra, representada por um erlenmeyer diferente, foi recolhida em tempos distintos.

4.2.2.3 Ensaio Fenton homogêneo

Os ensaios com o processo Fenton homogêneo foram conduzidos em escala de laboratório e em batelada. Foram investigadas as melhores condições operacionais para remoção dos compostos em estudo, incluindo a concentração de peróxido de hidrogênio, a concentração de ferro ferroso e a concentração inicial dos contaminantes. As demais variáveis foram mantidas constantes, o pH fixado em aproximadamente 3 à temperatura ambiente.

Os experimentos foram realizados em duplicata, segundo o planejamento fatorial, que percorreu dois níveis (alto e baixo) para cada um dos três fatores, sendo eles: concentrações dos contaminantes, [Fe²⁺] e [H₂O₂]. Desse modo um planejamento fatorial 2³ totalizando uma matriz com 18 experimentos, considerando o ponto central e as duplicatas. O ponto central foi adicionado no planejamento para aumentar os graus de liberdade e para verificar estatisticamente a curvatura da resposta. A TAB. 4.3 mostra o resumo do planejamento fatorial dos experimentos.

Tabela 4.3 - Resumo do planejamento fatorial 2³ para os experimentos Fenton

Fatores	Níveis		Número de Experimentos N = (número de replicatas) x (níveis) ^(fatores) + ponto central
	+1 (alto)	-1 (baixo)	
[Contaminante] mg/L	200	100	N = 2 x (2 ³ + 1) = 18
[Fe ²⁺] mg/L	400	200	
[H ₂ O ₂] mg/L	800	400	

A TAB. 4.4 mostra a matriz de planejamento fatorial dos ensaios Fenton homogêneo.

Tabela 4.4 - Matriz planejamento fatorial dos experimentos Fenton homogêneo

Experimento	Fatores		
	[Contaminante] (mg.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)
1	200	200	800
2	100	200	800
3	100	400	800
4	100	400	800
5	100	400	400
6	200	400	800
7	100	400	400
8	200	200	400
9	100	200	400
10	200	200	400
11	200	400	800
12	200	200	800
13	150	300	600
14	100	200	400
15	200	400	400
16	150	300	600
17	200	400	400
18	100	200	800

Foram realizados 3 experimentos para controle do processo (Branco: B1, B2 e B3) com as maiores concentrações de cada fator, porém com omissão alternada de cada um dos componentes: contaminante, H₂O₂ e Fe²⁺. A TAB. 4.5 mostra concentrações dos reagentes utilizadas nos ensaios dos brancos B1, B2 e B3:

Tabela 4.5 - Tabela com as concentrações dos reagentes utilizadas nos ensaios dos brancos

Experimento	Fatores		
	[Contaminante] (mg.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)
B1	200	400	0
B2	200	0	800
B3	0	400	800

Para a realização dos ensaios, foram preparadas soluções dos contaminantes com água destilada e deionizada nas concentrações de 100 e 200 mg.L⁻¹. Alíquotas destas soluções foram retiradas para determinação da concentração de carbono orgânico total (COT) inicial. Foram transferidos volumes de 500 mL destas soluções para béqueres, as soluções foram acidificadas até obter-se o pH próximo de 3 e em seguida os béqueres foram colocados no *Jar Test*, onde o sistema se manteve em agitação (150 rpm) durante 60 minutos. Adicionou-se FeSO₄.7H₂O P.A e peróxido de hidrogênio 30% em massas e volumes suficientes para se obter as concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ previstas na matriz planejamento fatorial (TAB.4.3). Após 60 minutos foram retiradas duas alíquotas das soluções; uma delas, com volume de 5mL, foi utilizada na determinação peróxido de hidrogênio residual; a outra, com volume de 30 mL, teve seu pH ajustado entre 6 e 7 e logo após adicionou-se 1,250 mL de solução da enzima Catalase (460 mg.L⁻¹, em tampão fosfato - 0.04M, pH 7; Sigma cat. N° C9322) para degradação do peróxido residual em oxigênio e água de acordo com a metodologia descrita por Poole (2004). Este procedimento garante que a reação Fenton cesse uma vez que o H₂O₂ é completamente eliminado. Essas alíquotas foram então filtradas conforme o item 4.2.1.2 e encaminhadas para análise de COT.

Foram também realizados ensaios com a finalidade de investigar a degradação do contaminante ao longo do tempo. Os experimentos com dois contaminantes foram realizados segundo uma das configurações do planejamento. Esses experimentos foram conduzidos durante 150 minutos. Durante esse tempo, alíquotas da solução irradiada foram retiradas e encaminhadas para análise de COT. Foi também determinado o teor de peróxido de hidrogênio residual dessas alíquotas.

4.2.2.4 Ensaio com luz UV

Os ensaios com luz UV foram conduzidos no foto reator citado no item 4.1.2.3, utilizando solução 100 mg.L⁻¹ dos contaminantes em pH natural da solução

(aproximadamente 6,7). Os experimentos foram conduzidos durante 150 minutos; alíquotas da solução irradiada foram retiradas de tempos em tempos e encaminhadas para análise de COT.

4.2.2.5 Ensaio com luz UV/H₂O₂

Os ensaios com luz UV e H₂O₂ foram conduzidos no foto reator citado no item 4.1.3.2, utilizando solução 100 mg.L⁻¹ dos contaminantes e adição de peróxido de hidrogênio na concentração de 800 mg.L⁻¹, condições que se mostraram satisfatórias nos ensaios Fenton. Os experimentos foram conduzidos durante 150 minutos; alíquotas da solução irradiada foram retiradas de tempos em tempos; foi determinado o teor de peróxido residual e as amostras encaminhadas para análise de COT.

4.2.2.6 Ensaio foto Fenton homogêneo

Os ensaios de foto-Fenton foram realizados em escala de bancada no foto reator citado no item 4.1.2.3. Estes ensaios foram realizados com a configuração que apresentou melhores resultados nos ensaios Fenton. Os ensaios foram conduzidos durante 150 minutos e alíquotas da solução irradiada foram retiradas de tempos em tempos a fim de se investigar a degradação do contaminante. O teor de peróxido de hidrogênio residual dessas alíquotas foi determinado e o acompanhamento da degradação do contaminante foi realizado através da análise de COT.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos adsorventes

A TAB. 5.1 apresenta os resultados da caracterização físico-química dos carvões CO (carvão de osso) e CV (carvão vegetal).

Tabela 5.1 - Caracterização físico-química dos carvões CV e CO

Parâmetro	Carvão	
	CV	CO
Área BET (m ² /g)	589,7	101,2
Volume do poro (cm ³ /g)	133,3	0,009
pH _{pcz}	8,6	6,8
Teor de Carbono (%)	75,0	13,0
Composição EDS	C, Ca, K, Si, O	C, Ca, P, Si, O, K, Mg, Fe, Al, Na

As isotermas experimentais de adsorção/ dessorção em nitrogênio a 77 K são aplicadas como modelos para mensurar a área superficial, distribuição e tamanho dos poros, que consistem nas principais características do adsorvente. A IUPAC recomenda a equação BET como método convencional para determinação da área superficial do adsorvente (DĄBROWSKI, 2001). A medida da área superficial é de extrema importância na caracterização de materiais adsorventes e, quanto maior seu valor, melhor a capacidade do material em adsorver as moléculas desejadas (COSTA, 2008).

Carvões ativados possuem área superficial entre 500 e 1500 m²/g (WHO, 2008). Os resultados da TAB 5.1 mostram que o carvão CO baixo valor de área superficial comparado com os adsorventes encontrados no mercado a base de carvão ativado. É interessante ressaltar que o teor de carbono do carvão CV é cerca de 5 vezes maior do que o teor deste elemento no carvão CO, o que pode justificar o baixo valor de sua área superficial que assim como o teor de carbono também é aproximadamente cinco vezes menor. Espera-se que o carvão CV, que possui maior valor de área superficial e volume do poro, apresente melhores resultados nos ensaios de adsorção da ETU e do 1,2,4-triazol do que o CO.

O valor do ponto de carga zero (pH_{pcz}) é um resultado utilizado para se avaliar a influência do pH na adsorção de líquidos em sólidos adsorventes. Dessa forma valores

de pH_{pcz} próximos da neutralidade indicam que condições ácidas podem favorecer a adsorção de substâncias aniônicas, uma vez que valores de pH mais baixos do que o pH_{pcz} favorecem o surgimento de cargas positivas na superfície do adsorvente aumentando a eficiência na adsorção de soluções aniônicas. Para os adsorventes em questão os valores de pH_{pcz} encontrados sugerem que a adsorção de compostos aniônicos é favorecida para valores de pH menores que o valor do pH_{pcz} , porém, os testes de adsorção dos compostos estudados no carvão CV não demonstraram um aumento substancial da eficiência com a variação do pH.

5.1.1 Isotermas BET de adsorção e dessorção em N_2

Os gráficos apresentados na FIG. 5.1 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção BET dos carvões comerciais CV e CO em N_2 .

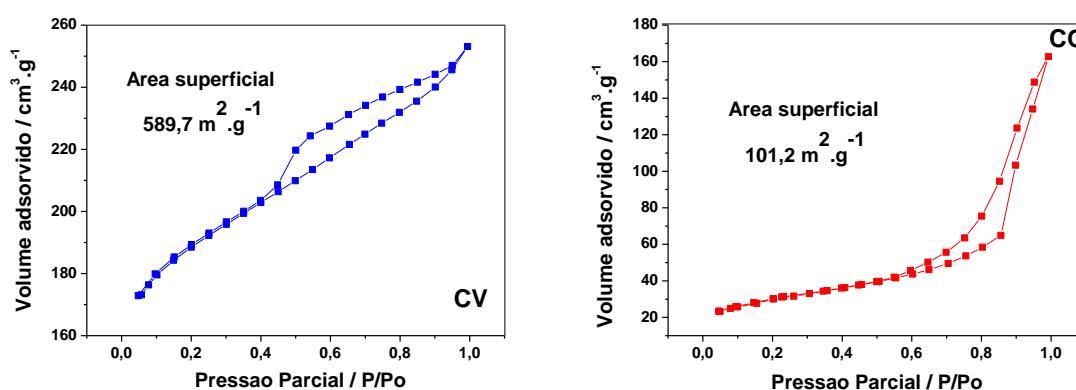


Figura 5.1 – Isotermas de adsorção/ dessorção dos carvões CV e CO em N_2

A isoterma do carvão CV possui o formato aproximado a uma isoterma do tipo IV, que possui como maior característica a presença de histerese, indicando a presença predominante de mesoporos no material. O carvão CO exibiu uma isoterma do tipo II, característica de um material não poroso (CIOLA, 1981), o que pode ser comprovado nos resultados da TAB. 5.1.

5.1.2 Distribuição dos poros

O gráfico da distribuição do diâmetro dos poros dos carvões CV e CO é apresentado na FIG 5.2.

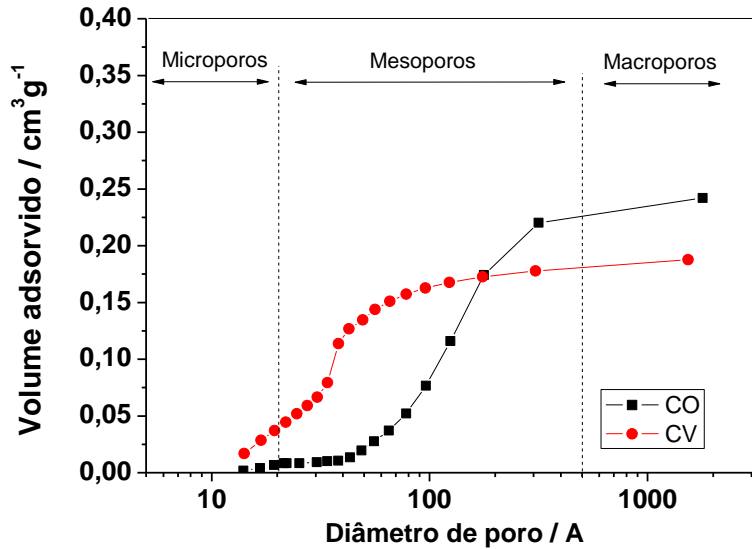


Figura 5.2—Distribuição dos poros dos carvões CV e CO

Através da análise da FIG. 5.2, é possível notar que há uma predominância de mesoporos em ambos os adsorventes, sendo que o carvão CV possui uma maior proporção de mesoporos do que o carvão CO.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As micrografias e espectros EDS dos carvões CO e CV são mostradas nas FIG. 5.3 (A) e FIG. 5.3 (B), respectivamente.

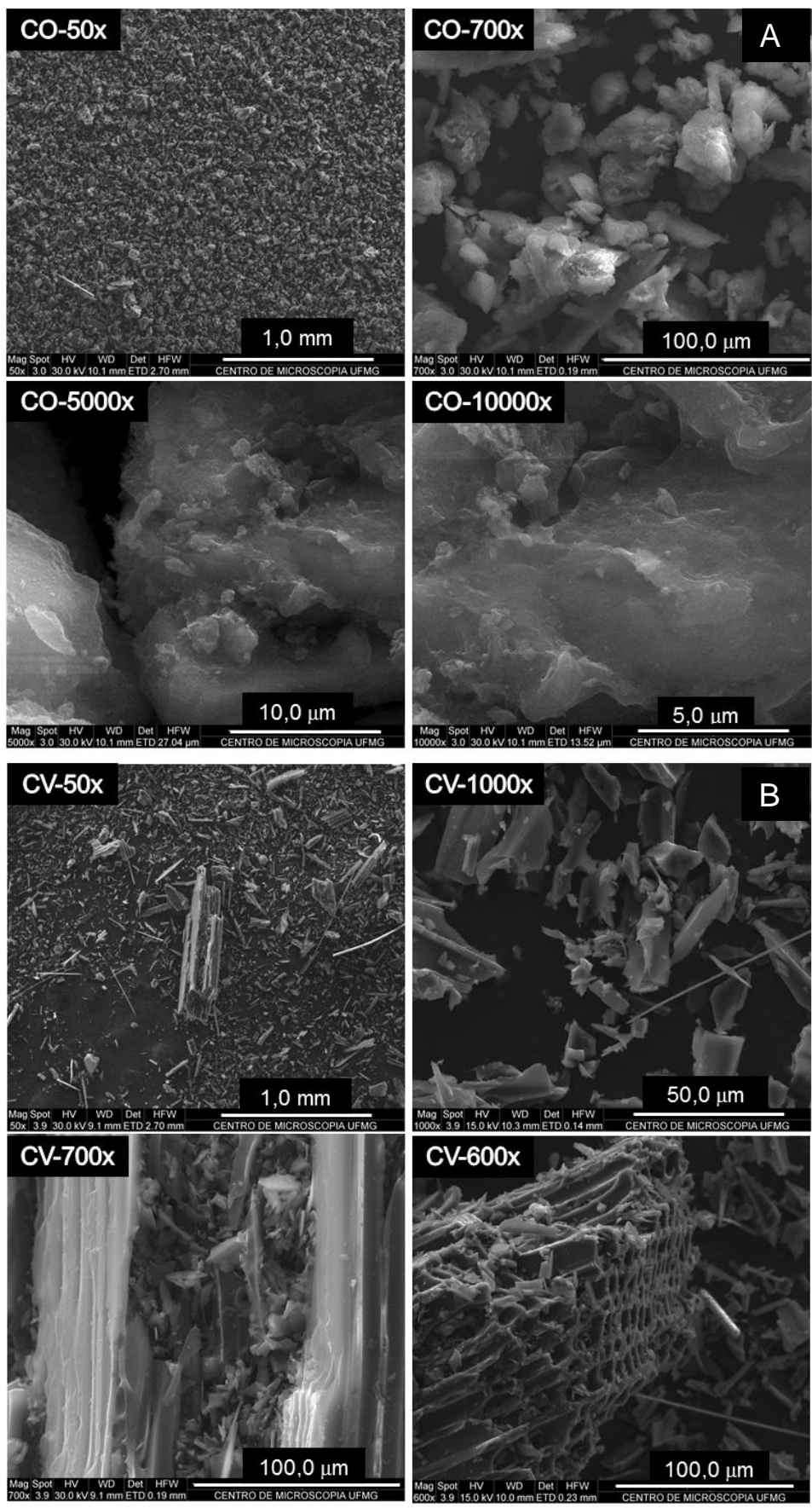


Figura 5.3 - MEV dos carvões CO (A) e CV (B)

As micrografias mostram que há uma grande diferença na morfologia dos dois carvões; o carvão CO apresenta grânulos dispersos e irregulares e não é possível a visualização de poros no material, esse carvão possui um carbono mais desorganizado. O carvão CV apresenta estrutura bem regular e definida, sendo possível a visualização dos poros do material.

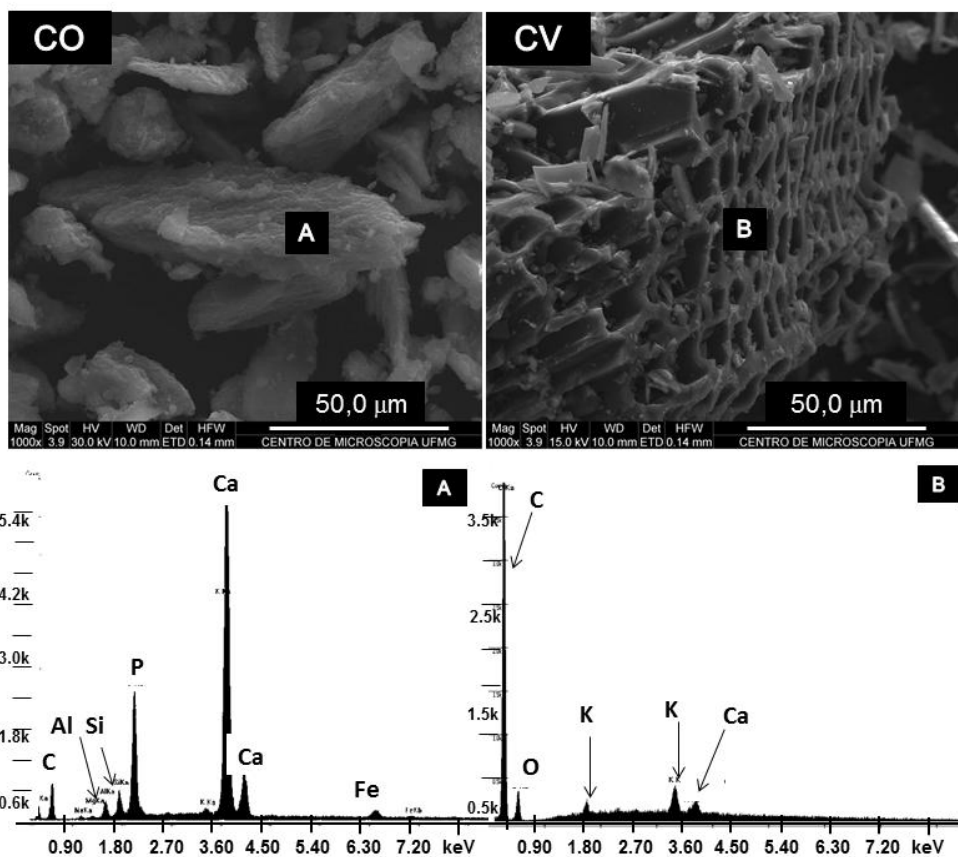


Figura 5.4 - Espectros EDS associados ao MEC dos carvões CO (A) e CV (B)

O espectro EDS do carvão CO (FIG.5.4 A), originado a partir de ossos bovinos possui cálcio em elevadas quantidades proveniente de sua matéria-prima (osso). Observam-se ainda a presença de K, P, Mg, Fe, Si, Al, O e Na além do Carbono, presente em quantidades menores do que os demais elementos.

Através do espectro EDS do carvão CV (FIG.5.4 B) é possível constatar a presença de carbono, oxigênio, sílica e potássio na amostra. Observa-se que o carbono, como já comprovado pela análise elementar, é o elemento presente em maior quantidade neste carvão.

5.2 Ensaio de adsorção

5.2.1 Estudo das Isotermas

5.2.1.1 Isoterma de adsorção da ETU nos carvões CV e CO

A tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos experimentalmente das constantes de cada uma das isotermas investigadas para a adsorção da ETU no carvão CV:

Tabela 5.2–Valores das constantes experimentais para diferentes modelos de isotermas de equilíbrio aplicadas para a adsorção da ETU no carvão ativado CV e CO. Condições experimentais: massas de carvão variadas, concentração inicial da solução de ETU: 100 mg.L^{-1} , tempo de contato = 24 horas, temperatura = $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, volume de solução = 50 mL, pH natural

Modelo	Carvão	Resultados
Langmuir	CV	$K = 0,062 \text{ L.mg}^{-1}$ $q_{e \text{ mon}} = 56,50 \text{ mg/g}$ $r^2 = 0,9962$
	CO	$K = 0,081 \text{ L.mg}^{-1}$ $q_{e \text{ mon}} = 4,20 \text{ mg/g}$ $r^2 = 0,9780$
Freundlich	CV	$K = 6,087$ $n = 2,09$ $r^2 = 0,9820$
	CO	$K = 0,377$ $n = 1,74$ $r^2 = 0,9960$

As Isotermas de adsorção apresentadas nas FIG. 5.5 mostram a quantidade de ETU adsorvida por massa de carvão, ou seja, a capacidade de adsorção (q_e) da ETU em CV, obtidas experimentalmente e comparados com os valores ajustados para os modelos de Freundlich e Langmuir.

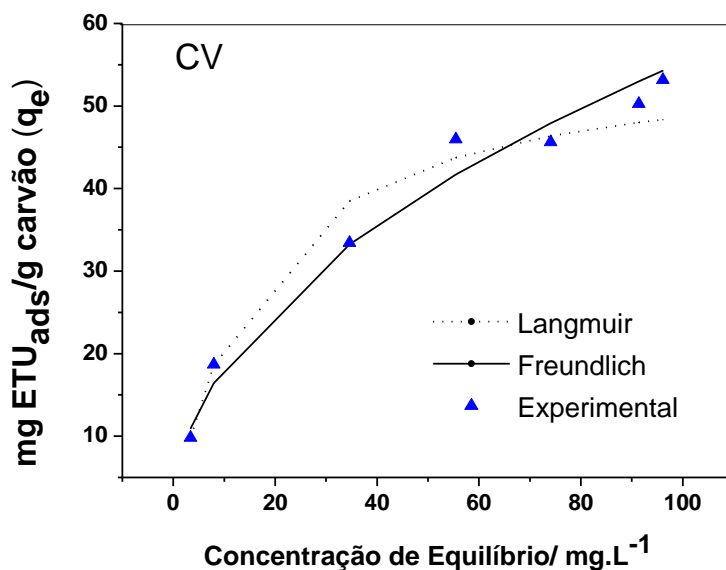


Figura 5.5 - Isotermas de adsorção da ETU no carvão CV; massas de carvão variadas, concentração inicial da solução de ETU: 100mg.L⁻¹, tempo de contato = 24 horas, temperatura = 25±1°C, volume de solução = 50mL, pH natural

Observa-se que, para o carvão CV, a isoterma experimental assemelha-se aos dois modelos testados, o coeficiente de correlação do ajuste ao modelo de Langmuir foi de 0,996, e para o modelo de Freundlich, o valor do coeficiente de correlação foi 0,982 (TAB. 5.2).

Apesar dos dois modelos serem diferentes (o modelo de Freundlich é empírico e o de Langmuir considera a adsorção na monocamada), as duas isotermas se ajustam aos dados experimentais. Em termos práticos, ambas podem ser utilizadas com seus coeficientes para obter as capacidades de adsorção dos carvões e otimizar o tratamento de uma água contaminada.

As Isotermas de adsorção apresentadas nas FIG. 5.6 mostram a capacidade de adsorção (q_e) da ETU no carvão CO, obtidas experimentalmente e comparados com os valores ajustados para os modelos de Freundlich e Langmuir.

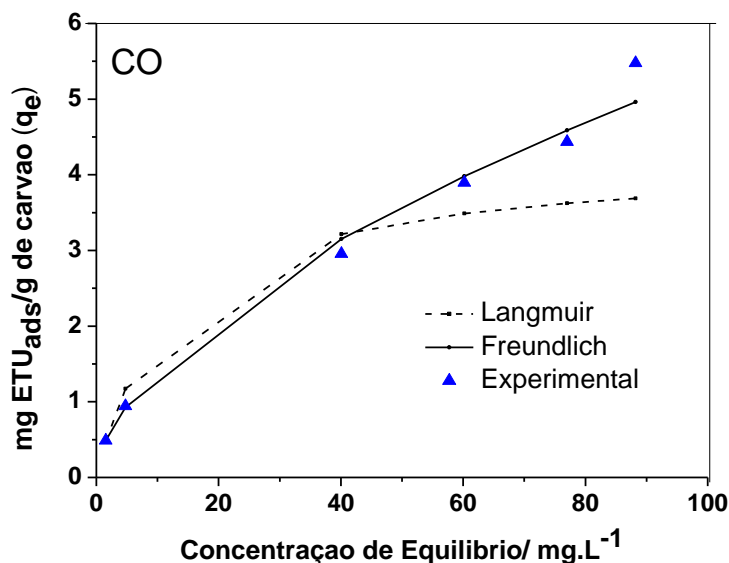


Figura 5.6 - Isotermas de adsorção da ETU no carvão CO; massas de carvão variadas, concentração inicial de COT da solução de 1,2,4-triazol: 100mg.L⁻¹, tempo de contato = 24 horas, temperatura = 25±1°C, volume de solução = 50mL, pH natural

Observa-se que, para o carvão CO, a isoterma experimental se ajusta melhor ao modelo de Freundlich, o coeficiente de correlação do ajuste ao modelo de Langmuir foi menor (0,9780) do que o valor obtido para o modelo de Freundlich (0,9960) (TAB. 5.2). Porém, em termos práticos, ambas podem ser utilizadas com seus coeficientes para obter as capacidades de adsorção dos carvões e otimizar o tratamento de uma água contaminada.

Com base no estudo das isotermas pode-se concluir que para uma mesma remoção da concentração inicial das soluções de ETU, seria necessária uma massa de CO maior do que a massa requerida do carvão CV, que possui maior área superficial e maior proporção de mesoporos, fatores que favorecem o processo de adsorção.

5.2.1.2 Isoterma de adsorção do 1,2,4 - triazol nos carvões CV e CO

A TAB. 5.3 apresenta os resultados obtidos experimentalmente das constantes de cada uma das isotermas investigadas para a adsorção do 1,2,4-triazol apenas para o carvão CV. Os estudos de adsorção desse composto no carvão CO foram inviabilizados devido à baixa eficiência de remoção apresentada para esse adsorvente (FIG. 5.8).

Tabela 5.3 - Valores das constantes experimentais para diferentes modelos de isotermas de equilíbrio aplicadas para a adsorção do 1,2,4-triazol no carvão ativado CV. Condições experimentais: massas de carvão variadas, concentração inicial da solução de 1,2,4-triazol: 100mg/L, tempo de contato = 24 horas, temperatura = 25±1°C, volume de solução = 50mL, pH natural

Modelo	Carvão	Resultados
Langmuir	CV	K = 0,005 L. mg ⁻¹ q _e = 39,00 mg.g ⁻¹ r ² = 0,988
Freundlich	CV	K = 0,263 n = 1,15 r ² = 0,974

As Isotermas de adsorção apresentadas nas FIG. 5.7 mostram a capacidade de adsorção (q_e) do 1,2,4-triazol no carvão CV, obtidas experimentalmente e comparados com os valores ajustados para os modelos de Freundlich e Langmuir.

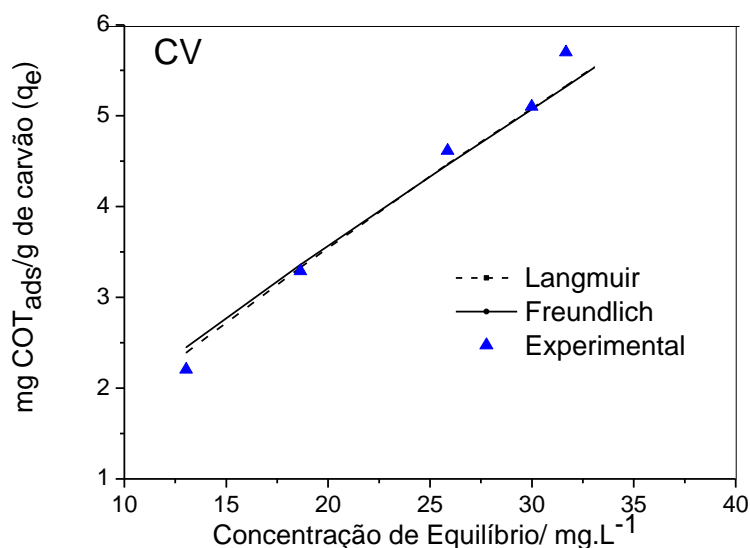


Figura 5.7 – Isotermas de adsorção do 1,2,4-triazol no carvão CV; massas de carvão variadas, concentração inicial de COT da solução de 1,2,4-Triazol: 100 mg.L⁻¹, tempo de contato = 24 horas, temperatura = 25±1°C, volume de solução = 50mL, pH natural

Como mostra o gráfico da FIG. 5.7, as isotermas de Freundlich e Langmuir se ajustam bem aos dados experimentais. Mais uma vez, pode-se concluir que as equações das duas isotermas juntamente com seus coeficientes podem ser utilizadas para obter as capacidades de adsorção dos carvões e aperfeiçoar o tratamento de uma água contaminada.

5.2.2 Cinética de adsorção

As curvas de adsorção da ETU nos carvões CV e CO são mostradas na FIG. 5.8.

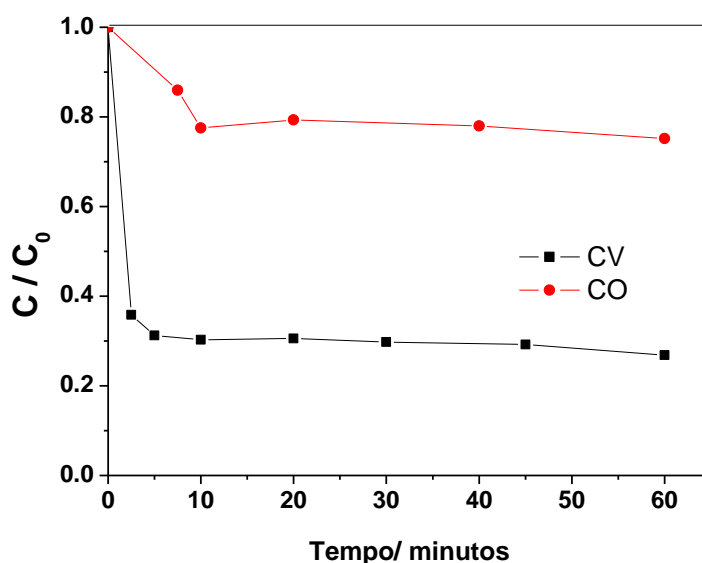


Figura 5.8 – Redução da concentração da ETU em função do tempo de contato com o os carvões CV e CO; massa de carvão = 50mg, volume de solução = 50 mL, tempo de contato variado, pH natural, rotação = 150 rpm, temperatura = 25±1°C

Observa-se que o carvão CO adsorve apenas cerca de 30% da concentração inicial de ETU, ao passo que o carvão CV adsorve aproximadamente 70%. Este resultado era esperado uma vez que a área superficial de CV é cerca de seis vezes maior que a área superficial de CO.

Para o entendimento do processo de adsorção, foram processados os dados da dinâmica do processo de acordo com a ordem da reação. Foram utilizadas as equações cinéticas de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens. A FIG. 5.9 ilustra o gráfico da cinética de adsorção de pseudossegunda ordem para a cinética de adsorção da ETU em CV e CO.

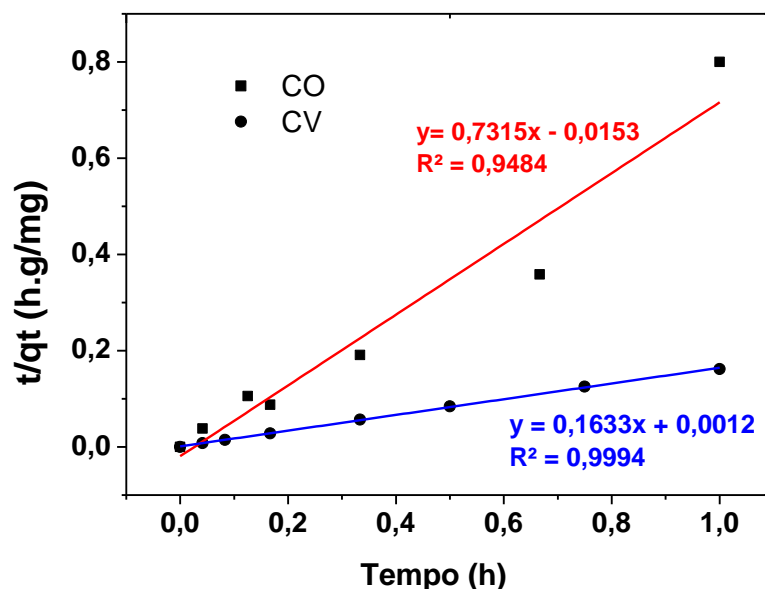


Figura 5.9 – Cinética de adsorção da ETU no carvões CV e CO segundo o modelo de pseudossegunda ordem. Condições experimentais: concentração ETU = 10mg/L; massa de carvão = 40mg, tempo de contato = 60 minutos, temperatura = 25±1 °C, volume de solução = 40mL, pH natural

De acordo com a TAB. 5.4 e o gráfico da FIG. 5.9, verifica-se que os coeficientes de correlação (r^2) para o modelo de pseudossegunda ordem são maiores que os valores apresentados para o modelo de pseudoprimeira ordem. O melhor ajuste foi para a adsorção da ETU no carvão CV, que além de apresentar coeficiente de correlação bem próximo de 1, apresentou o valor de q_e (capacidade de adsorção no equilíbrio) calculado de 6,124 mg/g, valor bem próximo do valor experimental (6,171 mg/g).

Ainda de acordo com a TAB. 5.4 é possível identificar uma capacidade de adsorção (q_e), obtida experimentalmente, cerca de cinco vezes maior para o CV do que para o CO, indicando que o carvão vegetal é capaz de remover mais contaminante por massa de adsorvente.

Tabela 5.4—Valores das constantes experimentais das cinéticas de adsorção de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens para a ETU nos carvões CV e CO. Condições experimentais: concentração ETU = 10mg/L; massa de carvão = 40mg, tempo de contato = 60 minutos, temperatura = 25±1°C, volume de solução = 40mL, pH natural

Adsorvente	q_e experimental	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem			Modelo cinético de pseudossegunda ordem		
		k_1 (h ⁻¹)	q_e (calc) (mg/g)	r^2	k_2 (g/mg.h)	q_e (calc) (mg/g)	r^2
CV	6,171	2,849	1,061	0,4361	22,22	6,124	0,9994
CO	1,860	2,186	0,392	0,1296	35,78	1,388	0,9484

5.2.2.1 Estudo cinético da adsorção do 1,2,4 triazol nos carvões CV e CO

Da mesma forma que realizado no estudo cinético da adsorção da ETU nos carvões ativados, foram aplicadas as equações de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens (Eq. 5.2 e 5.5) para a adsorção do 1,2,4-triazol nos carvões CV e CO. A FIG. 5.10 apresenta a remoção do composto pela adsorção nos carvões em estudo.

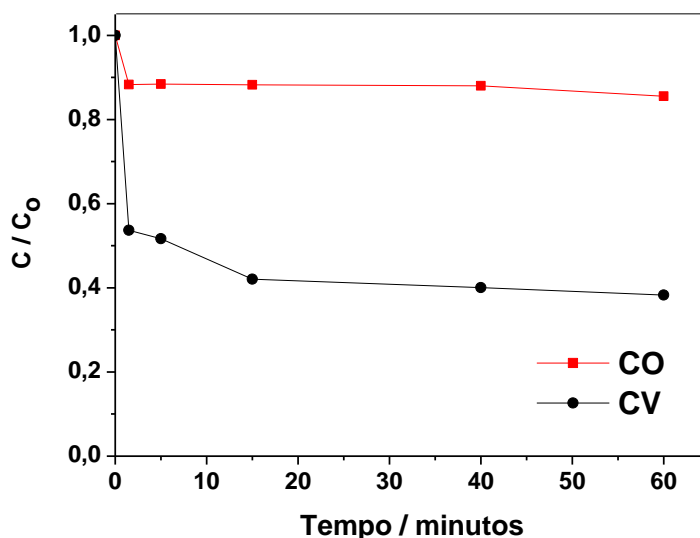


Figura 5.10 – Redução da concentração do 1,2,4-triazol em função do tempo de contato com o os carvões CV e CO; concentração da solução 100 mg/L; massa de carvão = 250 mg, volume de solução = 50 mL, tempo de contato variado, pH natural, rotação = 150 rpm, temperatura = 25±1°C.

De acordo com a FIG. 5.10 é possível observar que o carvão CV possui maior eficiência na remoção do 1,2,4-triazol nas amostras aquosas. O processo de adsorção ocorre quase

totalmente nos primeiros 15 minutos de contato do adsorvente com o adsorvato, sendo capaz de remover 60% do contaminante.

A FIG. 5.11 ilustra o gráfico da cinética de adsorção de pseudossegunda ordem para a cinética de adsorção do 1,2,4-triazol em CV e CO.

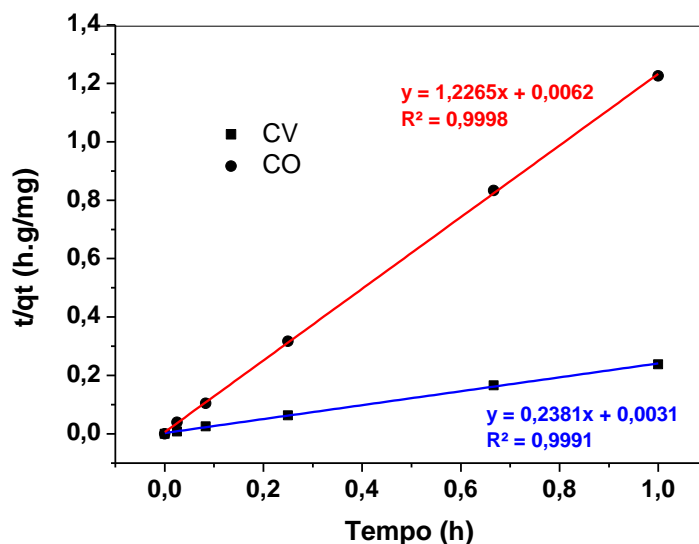


Figura 5.11 – Cinética de adsorção do 1,2,3-triazol nos carvões CV e CO segundo o modelo de pseudo segunda ordem. Condições experimentais: concentração Triazol = 100 mg/L; massa de carvão = 250mg, tempo de contato = 60 minutos, temperatura = $25\pm 1^{\circ}\text{C}$, volume de solução = 40mL, pH natural

De acordo como gráfico da FIG. 5.11 e os resultados da TAB. 5.5, verifica-se que há um bom ajuste dos dados para o modelo de pseudossegunda ordem, o mesmo não ocorre com os dados ajustados segundo o modelo de pseudoprimeira ordem. Os valores das capacidades de adsorção no equilíbrio calculadas – $q_{e \text{ (calc)}}$ –, para o modelo de pseudossegunda ordem, se apresentam muito próximos dos valores obtidos para a capacidade de adsorção no equilíbrio, obtidas experimentalmente – $q_{e \text{ exp}}$. Assim, pode-se concluir que a adsorção do 1,2,4-triazol nos carvões CV e CO também ocorre através de uma cinética de pseudossegunda ordem.

Tabela 5.5 –Valores das constantes experimentais das cinéticas de adsorção de pseudo primeira e pseudo segunda ordens para a adsorção do triazol nos carvões CV e CO. Condições experimentais: concentração de 1,2,4-triazol = 100mg/L; massa de carvão = 250mg, tempo de contato = 60 minutos, temperatura = 25±1°C, volume de solução = 50mL

Adsorvente	q_e experimental ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem			Modelo cinético de pseudo-segunda ordem		
		k_1 (h^{-1})	q_e (calc) (mg/g)	r^2	k_2 ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{h}$)	q_e (calc) (mg/g)	r^2
CV	4,200	-3,726	1,546	0,6820	18,291	4,199	0,9991
CO	0,816	-4,118	0,157	0,4446	242,643	0,815	0,9998

De acordo com os valores de q_e obtidos experimentalmente é possível confirmar que a capacidade de adsorção do carvão vegetal, em comparação com o carvão de osso, é cerca de cinco vezes maior, indicando que o carvão vegetal, que possui maior teor de carbono e maior área superficial é capaz de remover mais contaminante por massa de adsorvente.

5.3 Actinometria

A FIG. 5.12 mostra o gráfico do decaimento da intensidade luminosa da lâmpada, calculada acordo com a Equação 4.2. Para tal, foram utilizados os dados experimentais da redução da concentração de ferrioxalato para a formação de Fe^{2+} ao longo do tempo.

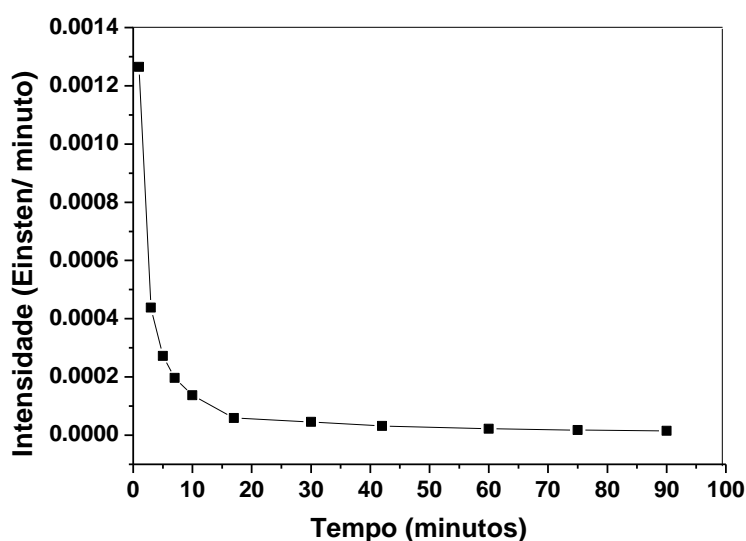


Figura 5.12 – Intensidade luminosa da lâmpada de 80W em função do tempo

Através da FIG. 5.12, observa-se que a partir de aproximadamente 15 minutos os valores ficam constantes, indicando que neste tempo a lâmpada se estabilizou. A intensidade luminosa é calculada a partir das médias dos valores obtidos após estabilização. Assim, de acordo com a equação 4.2, o valor obtido para a intensidade luminosa da lâmpada foi de $3,35 \times 10^{-5}$ Einstein/min.

5.4 Ensaio com Fenton Homogêneo

5.4.1 Ensaio com ETU

Os resultados obtidos pelos ensaios Fenton homogêneo com a ETU, através do planejamento fatorial, bem como os brancos de controle, apresentam-se na TAB. 5.6. As variáveis resposta monitoradas foram as reduções percentuais de COT e peróxido de hidrogênio residual (FIG 5.13).

De acordo com esses resultados, foi possível constatar que em quase todos os ensaios a porcentagem de peróxido de hidrogênio residual, ao final de 60 minutos de reação, foi relativamente baixa, alcançando valores menores que 25% da concentração inicial de H_2O_2 . Para os ensaios com H_2O_2 no nível mais alto, onde a concentração de Fe^{2+} foi de 200 mg.L^{-1} e a de H_2O_2 de 800 mg.L^{-1} (experimentos 1, 12 e 2, 18), os valores de H_2O_2 residual foram de no máximo 25% da concentração inicial, chegando a valores praticamente nulos quando se utilizou concentrações maiores do contaminante (experimento 2 e 18).

Tabela 5.6 – Resultados dos ensaios Fenton homogêneo com soluções de ETU

Experimento	Fatores			Variável resposta	
	[ETU] (mg.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)	Redução de COT (%)	Peróxido Residual (%)
1	200	200	800	20	25
2	100	200	800	14	2
3	100	400	800	31	14
4	100	400	800	27	14
5	100	400	400	24	0
6	200	400	800	15	18
7	100	400	400	25	0
8	200	200	400	14	12
9	100	200	400	23	21
10	200	200	400	14	13
11	200	400	800	13	17
12	200	200	800	15	23
13	150	300	600	19	10
14	100	200	400	21	24
15	200	400	400	15	2
16	150	300	600	19	16
17	200	400	400	13	0
18	100	200	800	21	0
B1	200	400	0	6	-
B2	200	0	800	3	78
B3	0	400	800	-	0

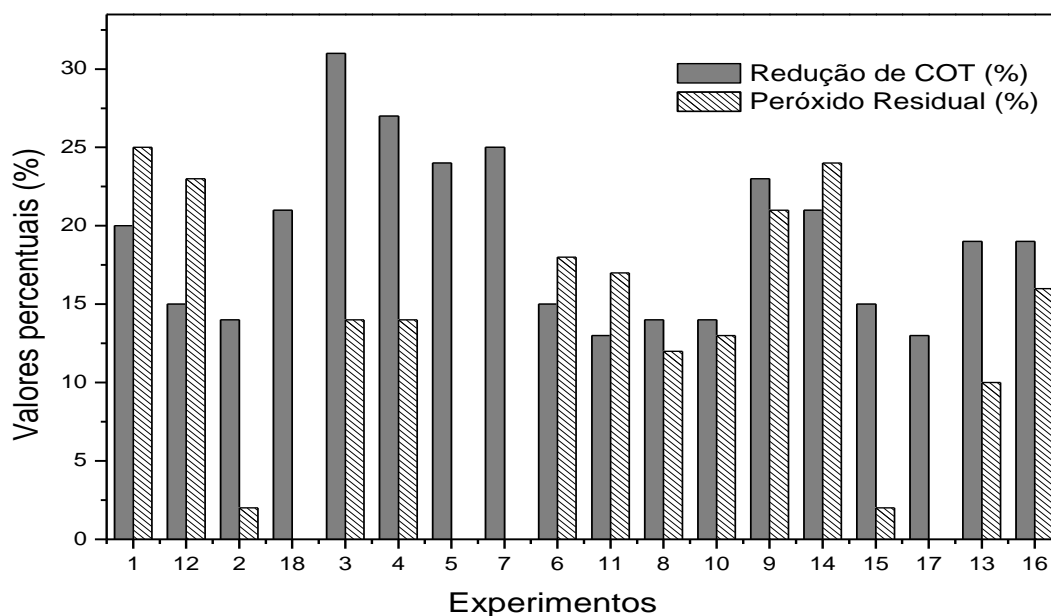


Figura 5.13– Valores percentuais de remoção de COT e H₂O₂ residual para os experimentos em duplicata e ponto central segundo planejamento fatorial.

Ainda de acordo com os resultados da FIG. 5.13 pode-se constatar que a concentração de peróxido de hidrogênio não foi limitante no processo Fenton para a degradação da ETU, na maioria dos experimentos. Para os experimentos com as mesmas proporções de ferro e peróxido de hidrogênio (experimentos 5, 7 e 15 e 17) o valor residual desse reagente, ao final dos experimentos, foi praticamente nulo, indicando maiores velocidades de degradação e formação do radical hidroxila. Entretanto, nesse caso o H_2O_2 pode ter sido limitante para a degradação do ETU, uma vez que com o aumento do H_2O_2 , representado pelos experimentos 3 e 4, comparados com os experimentos 5 e 7, percebe-se um aumento significativo na redução do COT e existência do H_2O_2 residual no sistema, indicando que reduções adicionais de COT podem ser alcançadas com um tempo de reação maior.

Na TAB. 5.6 os resultados dos brancos B1, B2 mostram que houveram remoções insignificantes de COT evidenciando que o Fe^{2+} e H_2O_2 , isolados, não possuem atividade significativa na decomposição da ETU. O resultado do teor de H_2O_2 residual apresentado para o B2 mostra que na ausência de Fe^{2+} a decomposição do H_2O_2 é baixa. No branco B3, ou seja, na ausência de matéria orgânica, a degradação do peróxido de hidrogênio foi completa. É interessante ressaltar que a degradação completa do peróxido de hidrogênio não ocorreu nos ensaios do planejamento realizados na presença da ETU, com as mesmas concentrações de reagentes utilizadas em B3 (experimentos 3, 4 e 6, 11 FIG. 5.13), evidenciando que a presença de matéria orgânica diminui a taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio, como já relatado por diversos autores.

Com o auxílio do software Minitab 15, foram realizados os tratamentos estatísticos dos dados obtidos nos ensaios Fenton homogêneo segundo o planejamento fatorial 2^3 . A variável resposta investigada foi a remoção de COT em termos percentuais. A TAB. 5.7 mostra os resultados da análise de variância (ANOVA).

Tabela 5.7 – ANOVA para os efeitos principais e de interação – Fenton homogêneo – ETU

Fonte		Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{tab}	F ₀
Efeitos principais	[Fe ²⁺], [H ₂ O ₂], [ETU]	311,19	3	103,729	3,86	18,13
Efeitos de interação de segunda ordem	[ETU]/ [Fe ²⁺] [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] [ETU]/ [H ₂ O ₂]	87,19	3	27,61	3,86	5,08
Efeitos de interação de terceira ordem	[ETU]/ [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]	39,06	1	42,50	5,12	6,83
Erro		51,50	9	5,35	-	-
Total		488,94	-	-	-	-

De acordo com a TAB. 5.7, é possível perceber através do valor da soma quadrática para os efeitos principais que são estes parâmetros que exercem maior influência no processo. Os valores de F tabelado menores que F₀, sugerem que os efeitos de interação de segunda e terceira ordem também são significativos a um nível de 5%. Porém, em ambos os casos, a soma quadrática para estes efeitos foram consideravelmente menores que o valor obtido para os efeitos principais indicando a menor significância desses parâmetros no processo.

Os efeitos dos fatores concentração de ETU, concentração de Fe²⁺ e concentração de H₂O₂, e suas interações, são representados graficamente na FIG. 5.12 através do gráfico de Pareto, que mostram os efeitos significativos no processo a um nível de significância de 5%.

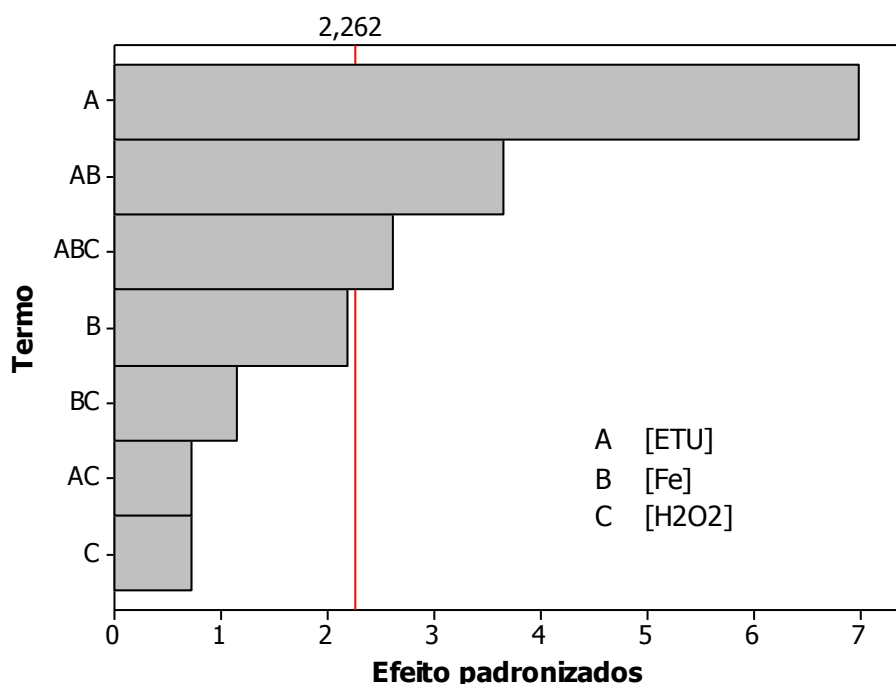


Figura 5.14 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados com $\alpha = 5\%$

Na FIG. 5.14, pode-se notar que a concentração inicial da solução de ETU é o fator que exerce maior influência na remoção de COT das soluções, seguida da interação de segunda ordem entre as concentrações de Fe^{2+} e ETU e da interação de terceira ordem entre os três fatores investigados, os demais efeitos não são significativos a um nível de 5%, como é o caso da concentração de peróxido de hidrogênio e de ferro. O fato da interação ente a concentração de ferro e peróxido de hidrogênio não ter exercido influência significativa na remoção do COT pode estar relacionado ao tempo de reação adotado, uma vez que para maiores concentrações de H_2O_2 ainda se verifica presença de aproximadamente 25% desse reagente no sistema.

O gráfico da FIG. 5.15 mostra a representação gráfica do modelo com todas as variáveis resposta estudadas.

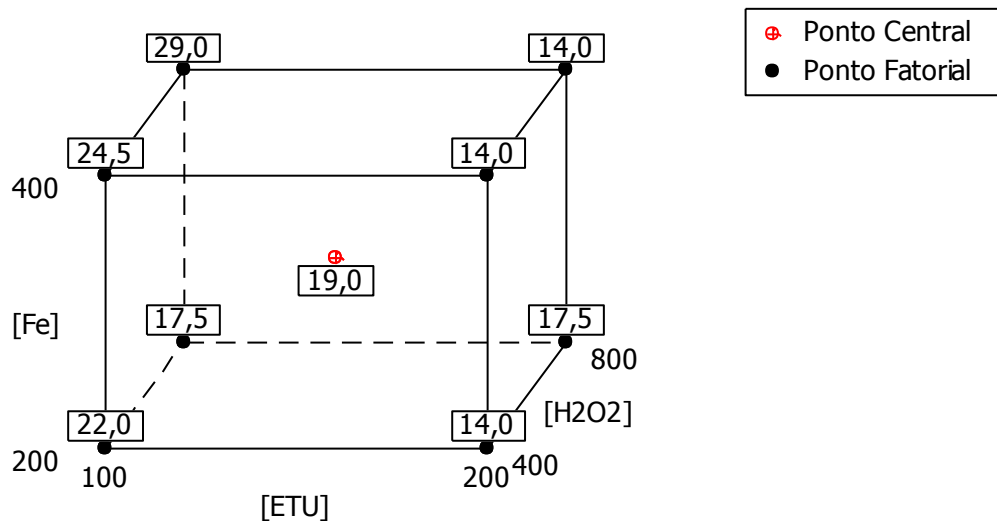


Figura 5.15- Representação gráfica do modelo proposto para a degradação da ETU

Na FIG. 5.15, os vértices do cubo representam a porcentagem de remoção de COT alcançada no experimento correspondente àquele ponto e suas respectivas condições experimentais. Por exemplo, na configuração [ETU]:[Fe²⁺]:[H₂O₂] de 200:400:800 foi alcançada uma redução média de 14% de COT. Destaque para os maiores valores de remoção obtidos para a configuração [ETU]:[Fe²⁺]:[H₂O₂] de 100:400:800.

A FIG. 5.16 mostra o gráfico da superfície de resposta obtido para a porcentagem de remoção de COT em função dos fatores que apresentaram maior influência significativa no processo ([ETU] e [Fe²⁺]), mantendo-se a concentração de peróxido de hidrogênio fixa.

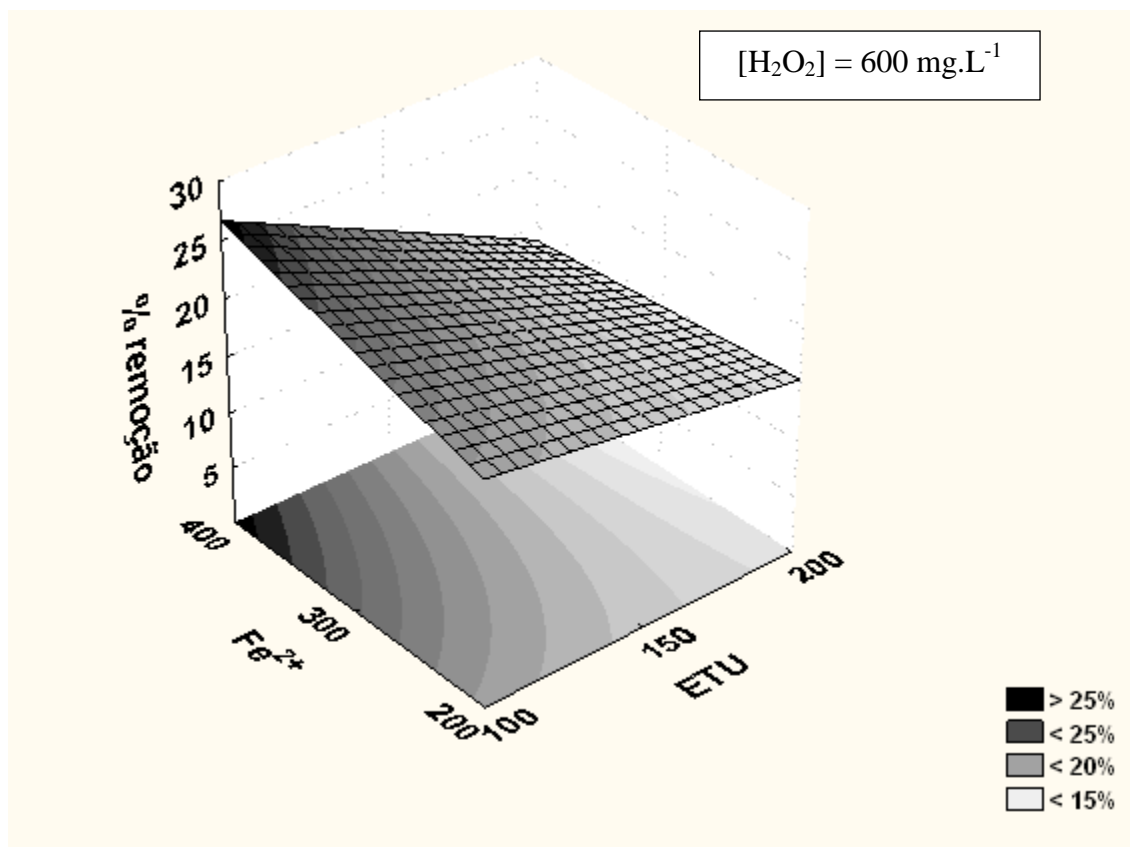


Figura 5.16 – Superfície resposta do planejamento fatorial para os ensaios de Fenton homogêneo em soluções de ETU. Porcentagem de remoção de COT versus concentração de ETU e Fe²⁺.

Pela análise da FIG. 5.16, observa-se que as maiores concentrações de Fe²⁺ favorecem a eficiência de remoção de COT, porém a influência das concentrações da ETU, em níveis baixos, apresenta maior influência no processo. Provavelmente, com o aumento da concentração de contaminante e mantendo-se concentrações de reagentes constantes, a eficiência de remoção é menor devido ao maior consumo de peróxido e consequente consumo de radicais hidroxila durante a reação.

5.4.2 Investigação preliminar do processo de degradação da ETU

Com o objetivo de investigar preliminarmente a degradação da ETU no processo Fenton, foram realizadas análises cromatográficas da solução de ETU 50 mg/L e da amostra retirada após 60 minutos da reação Fenton na configuração 100:400:800.

A figura 5.17 mostra os cromatogramas obtidos pelas análises da solução de ETU 50 mg.L⁻¹ (A) e da amostra após 60 minutos de reação Fenton (B).

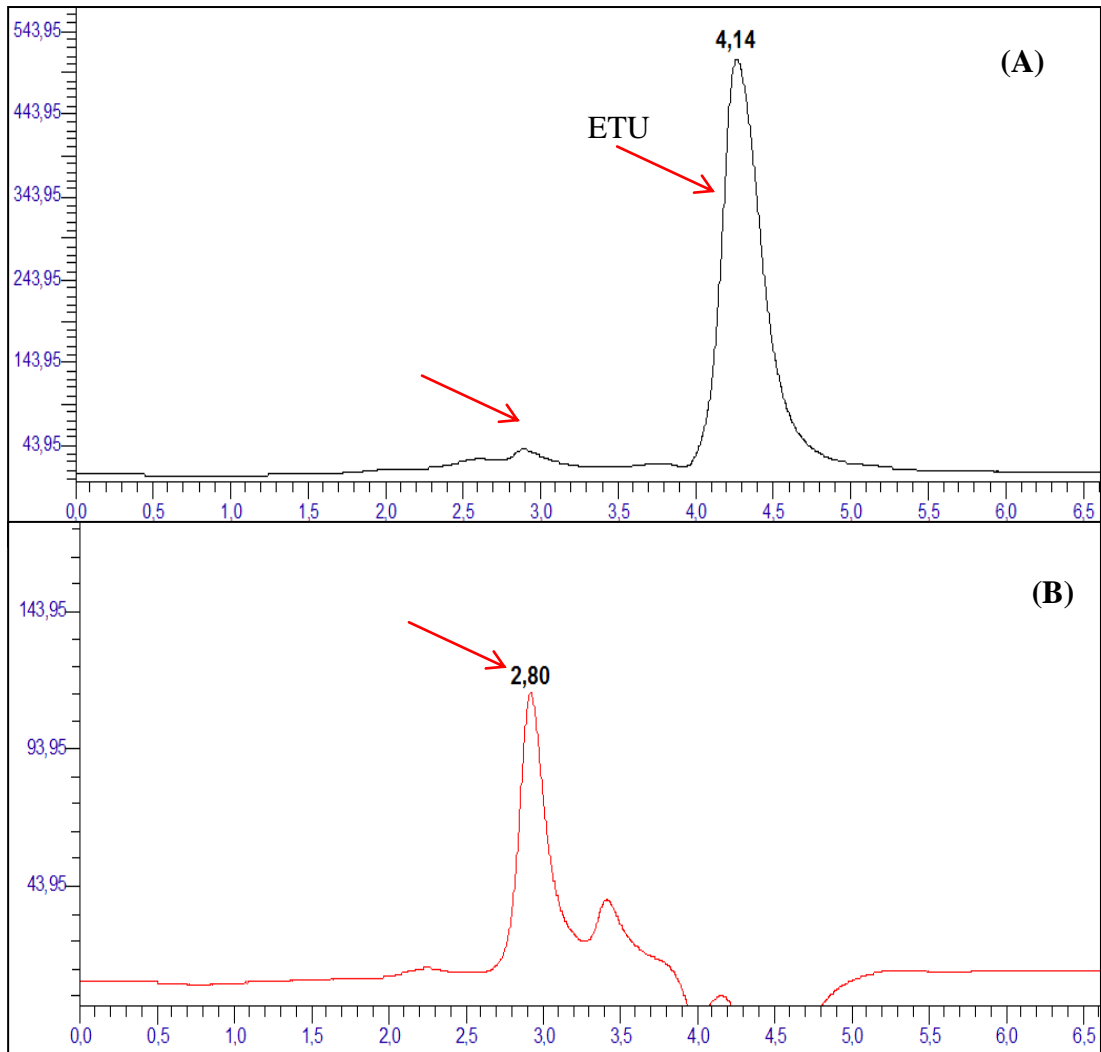


Figura 5.17– Cromatograma da soluções de ETU 50 mg/L (A) e solução final do ensaio Fenton na configuração 100:400:800 após 60 minutos de reação (B).

A FIG. 5.17 (A) mostra o cromatograma da solução de ETU 50mg/L. O pico referente ao composto aparece no tempo de retenção 4,14 minutos. Observa-se também um pequeno pico no tempo de retenção 2,80 minutos que pode se relacionar a algum outro composto presente no padrão que absorve energia na região do UV. No cromatograma da amostra após o ensaio Fenton, mostrado na FIG. 5.17 (B), observa-se apenas o pico no tempo de retenção 2,80 minutos com uma intensidade maior do que o mesmo pico encontrado na FIG. 5.17 (A). Esses resultados sugerem que a ETU não está presente no final da reação. Sendo assim, embora a porcentagem de remoção do COT neste ensaio tenha se apresentado baixa (próxima de 29%), a molécula é decomposta em compostos intermediários que podem ser resistentes à degradação.

5.4.3 Ensaios com 1,2,4-triazol

Os resultados obtidos pelos ensaios Fenton homogêneo com 1,2,4-triazol, bem como os brancos de controle, apresentam-se na TAB. 5.8. As variáveis resposta monitoradas foram as reduções percentuais de COT e peróxido de hidrogênio residual (FIG. 5.18).

Tabela 5.8 – Os resultados dos ensaios Fenton homogêneo com soluções de 1,2,4-triazol

Experimento	Fatores			Variável resposta	
	[1,2,4-triazol] (mg.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg/L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg/L ⁻¹)	Redução de COT (%)	Peróxido Residual (%)
1	200	200	800	19	28
2	100	200	800	36	13
3	100	400	800	60	6
4	100	400	800	57	7
5	100	400	400	59	2
6	200	400	800	54	4
7	100	400	400	56	0
8	200	200	400	33	13
9	100	200	400	43	10
10	200	200	400	30	14
11	200	400	800	50	5
12	200	200	800	23	21
13	150	300	600	46	10
14	100	200	400	42	12
15	200	400	400	45	2
16	150	300	600	45	9
17	200	400	400	44	2
18	100	200	800	38	17
B1	200	400	0	0	-
B2	200	0	800	9	78
B3	0	400	800	0	0

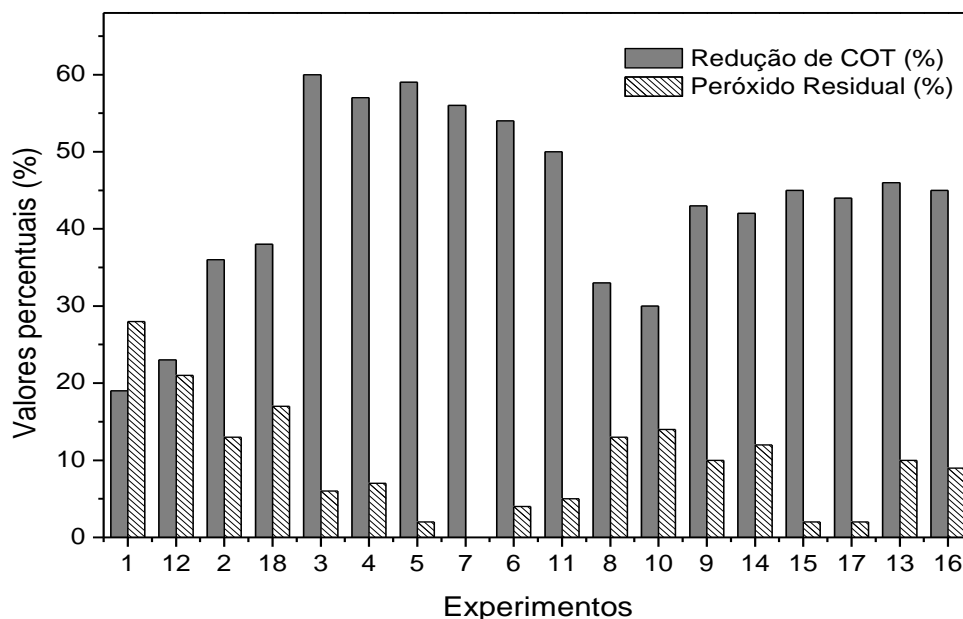


Figura 5.19 -- Valores percentuais de remoção de COT e H₂O₂ residual para os experimentos em duplicata e ponto central segundo planejamento fatorial.

De acordo com os resultados apresentados na TAB. 5.8 e FIG. 5.18 é possível constatar a degradação do 1,2,4-triazol em aproximadamente 60% utilizando o processo Fenton. Com relação às variáveis estudadas, percebe-se que o aumento da concentração do 1,2,4-triazol implicou na perda da eficiência da remoção de COT para todas as configurações estudadas (experimentos 1, 12 e 2, 18; 3, 4 e 6, 11; 5, 7 e 15, 17; 8, 10 e 9, 14), uma vez que maiores quantidades de matéria orgânica provocam um maior consumo dos radicais hidroxila presentes no sistema, acarretando em uma menor eficiência de degradação para uma mesma condição experimental.

Com relação ao aumento da concentração de peróxido de hidrogênio (experimentos 2, 18 e 9, 14; 3, 4 e 5, 7 da FIG. 5.20) percebe-se que não houve aumento na eficiência da remoção de COT, sendo observado inclusive melhores resultados para valores menores de H₂O₂ como é o caso dos experimentos 2 e 18 comparados com os 9 e 14, o que pode estar associado à elevada geração de radical hidroxila levando à recombinação e consumo desse radical, e ainda a reação do peróxido de hidrogênio em excesso com os radicais hidroxila formados, agindo como sequestrante como relatado por diversos autores. Por outro lado, o aumento das concentrações de Fe²⁺ repercutiu no aumento significativo da remoção de COT como pode ser visualizado nos experimentos 2, 18 e

3, 4; 5, 7 e 9, 14; comprovando o papel catalisador desse metal na reação de Fenton repercutindo em menores concentrações de H₂O₂ residual ao final da reação.

O branco B2 apresentou baixa remoção de COT, assim como B1 (TAB. 5.8), onde não houve nenhuma redução de matéria orgânica, uma vez que não há H₂O₂ no sistema. Isso evidencia que o Fe²⁺ e H₂O₂, isolados, possuem pequena (ou nenhuma) atividade na decomposição do 1,2,4-triazol. Os resultados do branco B3 indicaram completa degradação do H₂O₂ na presença do Fe²⁺ e ausência de matéria orgânica. Esses resultados foram semelhantes aos apresentados nos ensaios com a ETU.

Com o auxílio do software Minitab[®] 15, foram realizados os tratamentos estatísticos dos dados obtidos nos ensaios Fenton homogêneo segundo o planejamento fatorial 2³. A variável resposta investigada foi remoção de COT em termos percentuais. A TAB. 5.9 mostra os resultados da análise de variância (ANOVA).

Tabela 5.9– ANOVA para os efeitos principais e de interação – Fenton homogêneo – 1,2,4-triazol

Fonte		Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{tab}	F ₀
Efeitos principais	[Fe ²⁺], [H ₂ O ₂], [triazol]	2134,85	3	711,61	3,86	223,3
Efeitos de interação de segunda ordem	[triazol]/[Fe ²⁺] [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂] [triazol]/[H ₂ O ₂]	159,73	3	53,244	8,86	16,71
Efeitos de interação de terceira ordem	[triazol]/[Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]	35,99	1	35,986	5,12	11,29
Erro		28,68	9	3,187	-	-
Total		2373,32	-	-	-	-

De acordo com a TAB. 5.9, é possível perceber através do valor da soma quadrática para os efeitos principais que são estes parâmetros que exercem maior influência no processo. Novamente, os valores de F tabelado menores que F₀, indicam que os efeitos de interação de segunda e terceira ordem são significativos a um nível de 5%. Os efeitos de interação de segunda ordem foram mais significativos do que os efeitos de terceira ordem.

Os efeitos dos fatores e suas interações são representados graficamente na FIG. 5.19 através do gráfico de Pareto, que mostra os efeitos significativos no processo a um nível de significância de 5%.

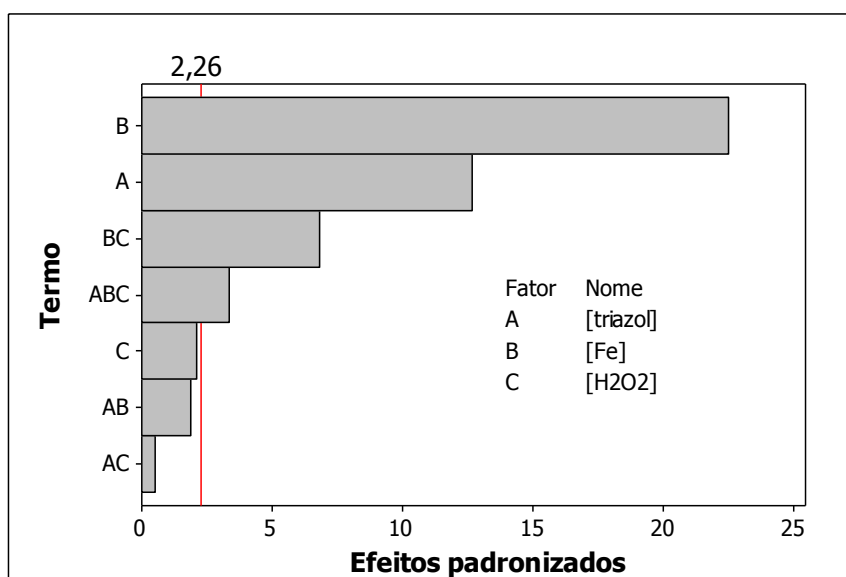


Figura 5.19 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados com $\alpha = 5\%$

Os efeitos que apresentaram resultados acima de 2,26 (valor delimitado pela linha vertical) exercem influência significativa no resultado final do processo. Através da análise do gráfico, pode-se notar que a concentração de Fe^{2+} é o fator que exerce maior influência na remoção de COT das soluções, conforme demonstrado pelos experimentos do planejamento fatorial na FIG. 5.19, em seguida tem-se a concentração de 1,2,4-triazol, a interação entre as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 e, finalmente, a interação de terceira ordem entre os três fatores investigados, os demais efeitos não foram significativos a um nível de 5%, como é o caso da concentração de H_2O_2 em que foi demonstrado que maiores concentrações não representou maiores eficiências de remoção.

O gráfico da FIG. 5.20 mostra a representação gráfica do modelo obtido através do planejamento fatorial com todas as variáveis estudadas para degradação do 1,2,4-triazol através do processo Fenton.

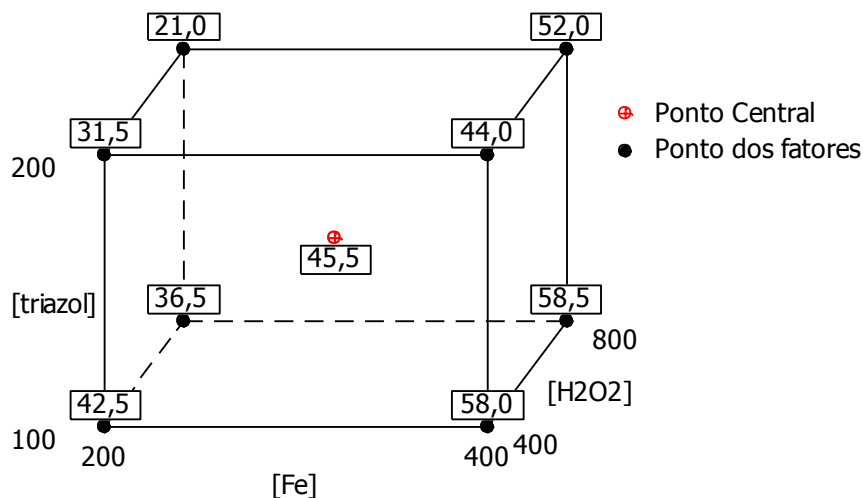


Figura 5.20 - Resultados do modelo proposto para a degradação do 1,2,4-triazol

Os vértices do cubo da figura 5.20 representam a porcentagem de remoção de COT alcançada no experimento correspondente àquele ponto. Por exemplo, na configuração [1,2,4-triazol]:[Fe²⁺]:[H₂O₂] de 200:400:800 foi alcançada uma redução média de 52% de COT. De acordo com os resultados apresentados a maior degradação de COT foi alcançada para as condições de [1,2,4-triazol]:[Fe²⁺]:[H₂O₂] de 100:400:800, entretanto valores de remoção de COT bastante próximos foram encontrados para a configuração de [1,2,4-triazol]:[Fe²⁺]:[H₂O₂] de 200:400:400, o que evidencia que o aumento do H₂O₂ não exerceu influência na degradação da molécula. De acordo com as análises estatísticas o ferro exerceu influência significativa na degradação do composto ao contrário do peróxido, o que pode estar associado ao fato de que altas concentrações de H₂O₂ pode acarretar em maior formação de radicais hidroxila que podem atuar como *scavengers*, ou sequestrantes, no processo Fenton.

A FIG. 5.21 mostra a interpretação gráfica do modelo, assumindo a concentração de H₂O₂ constante (600 mg.L⁻¹) e as concentrações de ferro e 1,2,4-triazol percorrendo os níveis alto e baixo do planejamento fatorial.

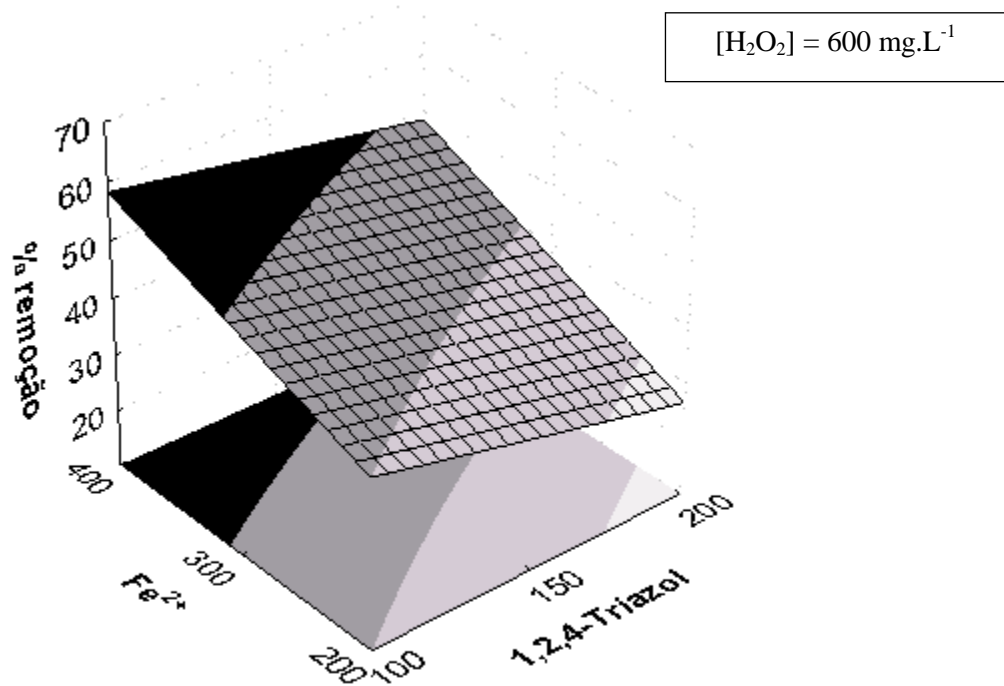


Figura 5.21 – Superfície resposta do planejamento fatorial para os ensaios de Fenton homogêneo em soluções de 1,2,4-triazol. Porcentagem de remoção de COT *versus* concentração de 1,2,4-triazol e Fe^{2+} .

A análise do gráfico representado pela FIG. 5.21, mostra que o aumento da concentração de Fe^{2+} e a redução da concentração de 1,2,4-triazol, favorecem o processo de remoção de COT, para uma mesma concentração de H_2O_2 .

5.5 Foto Fenton Homogêneo

Para os ensaios foto Fenton foi escolhido a configuração do planejamento fatorial de [contaminante]:[Fe^{2+}]:[H_2O_2] 100:400:800, que apresentou bons resultados nos ensaios de degradação da ETU e do 1,2,3-triazol.

Vários autores relatam o acréscimo da eficiência do processo Fenton na presença de luz UV (KAVITHA *et al.*, 2004; LAPERTOT *et al.*, 2006; AMORIM *et al.*, 2009; HERMOSILLA *et al.*, 2009). Dessa forma foram testados os processos oxidativos avançados Irradiados foto Fenton e H_2O_2 /UV para verificar o aumento na eficiência de remoção de COT.

5.5.1 Ensaios com ETU

Os resultados da fotodegradação da ETU através da luz UV, assim como a degradação por foto-Fenton e H_2O_2/UV são apresentados nas FIG. 5.22 e 5.23, respectivamente.

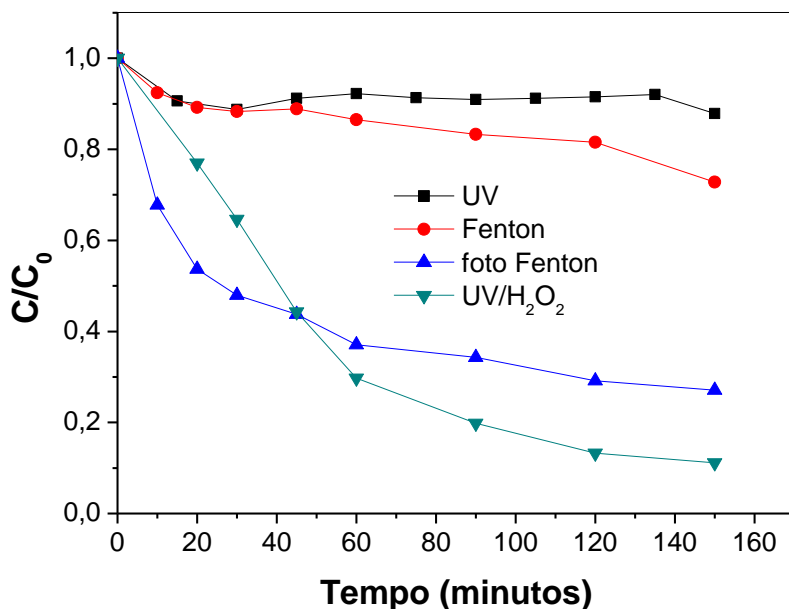


Figura 5.22 - Estudo da degradação da ETU através da irradiação UV, UV/H₂O₂, Fenton e foto Fenton. Concentração das soluções 100 mg/L, concentração de H₂O₂ 800 mg.L⁻¹, concentração de ferro 400 mg/L, pH=3.

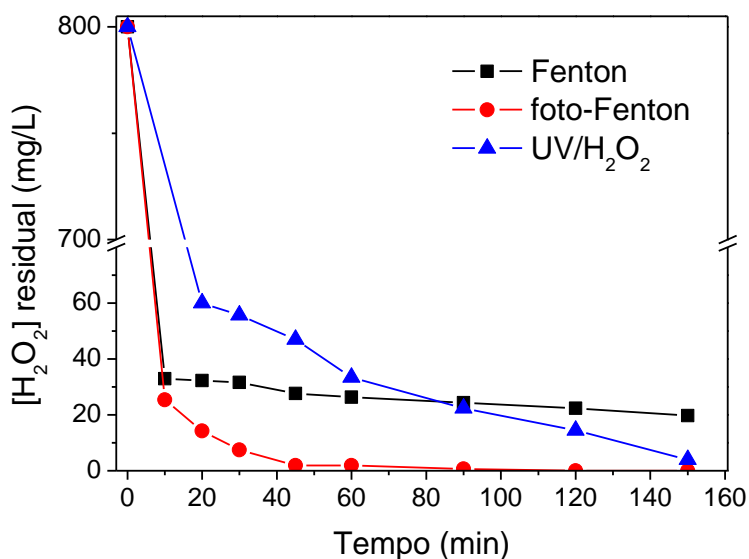


Figura 5.23 – Porcentagem de peróxido remanescente nas reações Fenton, foto Fenton e peroxidação UV com soluções de ETU.

No gráfico da FIG 5.23 pode-se observar claramente o aumento da eficiência do processo de mineralização das soluções de ETU na presença de radiação UV, em

comparação com o sistema não irradiado. O sistema Fenton apresentou eficiência de degradação de 26% ao passo que, o processo foto Fenton promoveu a mineralização de 70% da matéria orgânica presente na solução de ETU. No processo foto Fenton, o decréscimo do COT da solução de ETU foi mais rápido nos primeiros 50 minutos. Após este tempo, a velocidade da reação diminuiu.

A reação conduzida apenas na presença da radiação UV apresentou uma eficiência bastante baixa para a degradação da ETU, evidenciando que a inicialização das reações de degradação da molécula via fotólise direta ocorre em velocidades bem menores do que nos processos oxidativos avançados.

O sistema UV/H₂O₂ apresentou-se mais eficiente para degradação da ETU entre todos os sistemas estudados, degradando cerca de 90% da ETU em 150 minutos de reação. A FIG. 5.23 mostra que a decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre quase totalmente nos primeiros 10 minutos das reações. Uma vez que a concentração inicial de H₂O₂ foi a mesma em todas as reações estudadas, a decomposição de mais de 80% do peróxido de hidrogênio nos primeiros 10 minutos da reação indica que nos processos Fenton, o Fe²⁺ e a luz UV foram eficientes para catalisar o processo e aumentar a velocidade de formação do radical hidroxila, entretanto, na reação de foto Fenton a química da coordenação do ferro em espécies Fe²⁺ e Fe³⁺ sofre interferência direta da luz UV, aumentando a eficiência da reação. Nesse caso, os resultados demonstraram que o H₂O₂ pode ter sido o reagente limitante para o aumento da degradação no processo foto Fenton, uma vez que na ausência de H₂O₂ a geração dos radicais hidroxila é interrompida. Nas reações com o sistema UV/H₂O₂, a decomposição do peróxido de hidrogênio foi mais lenta do que nos ensaios foto Fenton (FIG. 5.23), o que propiciou a geração de radicais hidroxila durante toda a extensão da reação, garantindo a maior eficiência do processo.

Os resultados obtidos são interessantes, pois a peroxidação UV demonstrou maior eficiência entre todos os processos testados. Como mencionado no item 3.3, esse sistema apresenta vantagens em relação ao processo foto Fenton, uma vez que sua operação é relativamente simples, não há consumo de um dos reagentes, pode-se operar em faixas de pH mais brandas e não há formação de lodo químico para descarte, podendo ainda promover a desinfecção da água.

5.5.2 Ensaios com 1,2,4-triazol

A FIG.5.24 mostra o estudo da degradação do 1,2,4-Triazol através da irradiação UV, UV/H₂O₂, Fenton e foto Fenton.

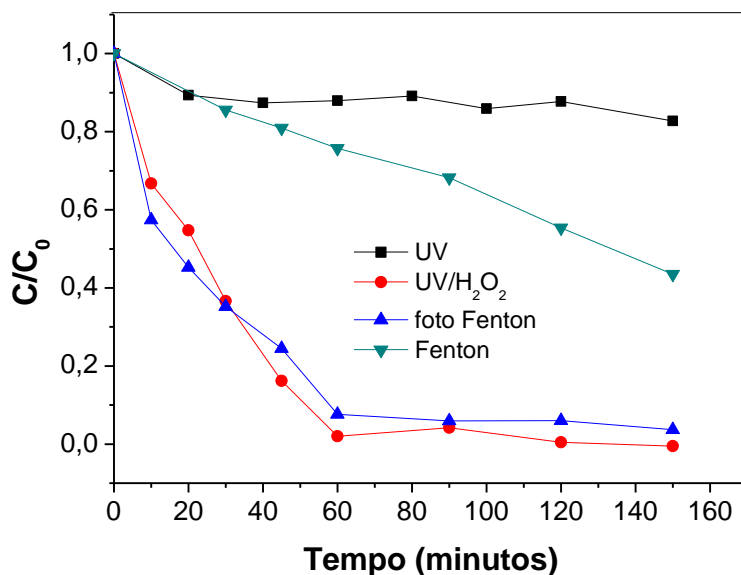


Figura 5.24 - Estudo da degradação do 1,2,4-triazol através da irradiação UV, UV/H₂O₂, Fenton e foto Fenton. Concentração das soluções 100 mg/L, concentração de H₂O₂ 800 mg.L⁻¹, concentração de ferro 400 mg/L, pH~3.

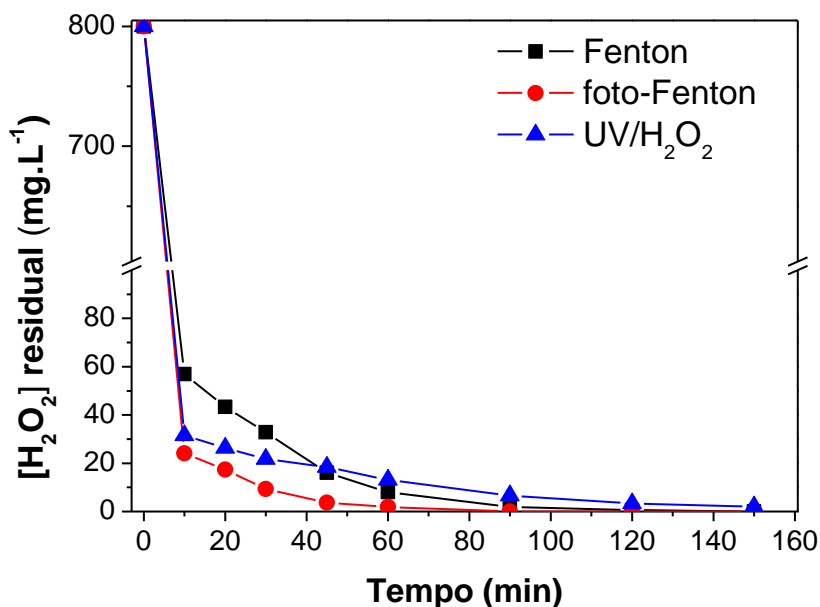


Figura 5.25 - Porcentagem de peróxido remanescente nas reações Fenton, foto Fenton e peroxidização UV com soluções de 1,2,4-triazol 100mg.L⁻¹ e concentração de H₂O₂ = 800 mg.L⁻¹.

A FIG. 5.24 mostra que nos ensaios realizados com soluções de 1,2,4-triazol, foram obtidos resultados similares entre os processos foto-Fenton e peroxidação UV tanto para a cinética da reação, quanto para a eficiência de remoção de COT alcançando 100% em aproximadamente 60 minutos. Essa similaridade entre os dois processos em estudo pode estar associada ao fato de que no processo foto Fenton o peróxido de hidrogênio, mais rapidamente degradado, consistiu em um limitante do processo. No sistema UV/H₂O₂ essa degradação foi mais lenta, fazendo com que o H₂O₂ se mantivesse disponível até aproximadamente 120 minutos de reação. Novamente observa-se uma baixa eficiência obtida no ensaio onde foi utilizada apenas luz UV.

Ainda de acordo com a FIG. 5.24, percebe-se que o processo Fenton apresentou uma eficiência de aproximadamente 60% sendo que, pela inclinação da reta, o aumento do tempo de reação poderia levar a um ganho na mineralização do 1,2,4-triazol. O gráfico da FIG.5.25 mostra que o H₂O₂, a partir de 20 minutos de reação, apresenta valores muito baixos. A continuidade do processo pode ser explicada pela quebra da molécula, que ocorre nos primeiros minutos da reação e ocorrência de reações secundárias de degradação da matéria orgânica via radicais hidroperóxil, por exemplo.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados nesta pesquisa foi possível concluir que:

- A caracterização físico química dos carvões CO e CV demonstrou que o carvão CO não possuía características de bom adsorvente, uma vez que possui baixa área superficial e volume dos poros.
- O estudo das isotermas de adsorção demonstrou a baixa eficiência do carvão CO na remoção dos contaminantes estudados; a quantidade de contaminante adsorvido por grama de carvão (q_e) apresentou valores muito baixos tanto para as soluções de ETU quanto para as soluções de 1,2,4-triazol.
- O estudo cinético da adsorção dos contaminantes nos dois carvões (CV e CO) mostrou que o processo ocorre de acordo com uma cinética de pseudossegunda ordem. Os valores de q_e calculados apresentaram-se muito próximos dos valores experimentais, demonstrando a aplicabilidade dos resultados.

- O tratamento dos dados obtidos no planejamento fatorial dos ensaios Fenton com a ETU mostrou que a concentração do contaminante exerce o maior efeito no processo. Como a taxa de mineralização do composto foi relativamente baixa, da ordem de 29%, este fato pode estar associado à resistência da molécula e seus produtos intermediários à mineralização.
- O tratamento dos dados obtidos no planejamento fatorial dos ensaios Fenton com o 1,2,4-triazol mostrou que a concentração de Fe^{2+} exerce o efeito mais significativo no processo. A presença do metal aumenta a velocidade de formação dos radicais hidroxila, favorecendo a oxidação do composto, que é consideravelmente mais facilmente degradado via processo Fenton quando comparado com a ETU.
- Nos ensaios foto Fenton homogêneo, a ETU apresentou uma eficiência de degradação de aproximadamente 73%. Para o 1,2,4-triazol esse ensaio alcançou uma eficiência de 100% de remoção.
- Para a degradação da ETU, o processo UV/ H_2O_2 alcançou 90% de degradação da matéria orgânica, indicando a melhor aplicabilidade desse processo para remoção do composto em estudo dentre os sistemas estudados.
- Através da análise cromatográfica pôde-se concluir que, embora a porcentagem de mineralização seja baixa, a ETU é totalmente removida nos ensaios Fenton. Ocorre a formação de outros compostos que, em uma nova oportunidade, devem ser melhores identificados e estudados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIC. Associação Brasileira da Indústria de Café. Café beneficiado – safra 2008. Parque Cafeeiro. Disponível em: <<http://www.abic.com.br>>. Acesso em: abr. 2010.

AHMADI, M., BONAKDARPOUR, B., E., MOFARRAH, E., MEHRANIAN, M. “Application of the Central Point Design and Response Surface Methodology to the Treatment of Olive Oil Processing Wastewater Using Fenton’s Peroxidation”. *Journal of Hazardous Materials*, v. 123, p. 187-195, 2005.

APREA, C., BETTA, A., CATENACCI, G. “Reference Values of Urinary Ethylenethiourea in Four Regions of Italy (Multicentric Study). *The Science of Total Environment*, v. 192, p. 83-93, 1996.

AMORIM, CAMILA COSTA DE. *Avaliação da Utilização de Resíduo Siderúrgico no Tratamento de Efluentes Têxteis Através de Processos Oxidativos Avançados*. 2005. 96 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M.M.D.; MOREIRA, R.F.P.M. Comparação entre Diferentes Processos Oxidativos Avançados para Degradação de Corante Azo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 1-11, 2009.

AMORIM, CAMILA COSTA DE. *Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes*. 2010. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Relatório do Agrotóxico. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_agrotoxico.asp>. Acesso em: nov. 2009.

APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Baltimore, Maryland: United Book Press, Inc, 2005.

AUNGPRADIT, T.; SUTTHIVAIYAKIT, P.; MARTENS, D.; SUTTHIVAIYAKIT, S.; KETRUP, A. A. F. Photocatalytic Degradation of Triazophos in Aqueous Titanium Dioxide Suspension: Identification of Intermediates and Degradation Pathways. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 204-213, 2007.

AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption of Bentazon and Propanil from Aqueous Solutions at the High area Activated Carbon-Cloth. *Chemosphere*, v. 57, p. 755-762, 2004.

AYRANCI, E.; HODA, N. Studies on Removal of Metribuzin, Bromacil, 2,4- and Atrazine from Water by Adsorption on High area Carbon Cloth. *Journal of Hazardous Materials*, v. 112, p. 163-168, 2004.

AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption Kinetics and Isotherms of Pesticides Activated Carbon-Cloth. *Chemosphere*, v. 60, p. 1600-1607, 2005.

- BAIRD, COLIN. Química ambiental. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BANDALA, E., R., MARTÍNEZ, D., MARTÍNEZ, E., DIONYSIOU, D., D. "Degradation of Microcystin-LR Toxin by Fenton and Photo-Fenton Process". *Toxicon*, v. 43, p. 829-832, 2004.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS; ZAZO, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. An Overview of the Application of Fenton Oxidation to Industrial Wastewaters Treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.83, p. 1323-1338, 2008.
- BONTOYAN, W. R.; LOOKER, J. B. Degradation of Commercial Ethylenebisdithiocarbamate Formulations to Ethylenethiourea Under Elevated Temperature and Humidity. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, v. 21, p. 338-341, 1973.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914. Dispõe sobre procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário da União, 12 dez. 2011.
- _____. Casa Civil. Lei nº 11936. Proíbe a fabricação, a importação, a exportação, a manutenção em estoque, a comercialização e o uso de diclorodifeniltricloreto (DDT) e dá outras providências. Diário da União, 14 mai. 2009.
- _____. Casa Civil. Decreto nº 4074. Regulamenta a Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário da União, 04 jan. 2002.
- BURROWS, H. D.; CANLE L. M.; SANTABALLA, J. A.; STEENKEN, S. Reaction Pathways and Mechanisms of Photodegradation of Pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 67, p. 71-108, 2002.
- CASTELAN, G.W. *Fundamentos de Físico-química*, Livros técnicos e científicos. Rio de Janeiro, 1986.
- CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Advanced Oxidation and Mineralization of Simazine using Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 688-694, 2009.
- CFCIC, I.; MUZIC, M. K.; VUJEVIC, V.; KOPRIVANAC, N. Evaluation of Antrazine Degradation in UV/FeZSM-5/H₂O₂ System Using Factorial Experimental Design. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 476-484, 2009.
- CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the Reaction Kinetics of Fenton's Process on the Removal of Atrazine. *Chemosphere*, v.51, p. 305-311, 2003.
- CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A review. *Water Research*, v.44, p. 2997-3027, 2010.
- CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. São Paulo: Editora Moderna. 1981. 377 p.

COLOSIO, C.; FUSTINONI, S.; BIRINDELLI, S.; BONOMI, I.; PASCHALE, G.; MOMMONE, T.; TIRAMANI, M.; VERCELLI, F.; VISENTIN, S.; MARONI, M. Ethylenethiourea in Urine as Indicator of Exposure to Mancozeb in Vineyard Workers. *Toxicology Letters*, v. 134, p. 133-140, 2002.

COSTA, LUIZ CLÁUDIO MELO. *Produção e modificação de carvões ativados para aplicações ambientais*. 2008. 105 p. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

DĄBROWSKI, A. Adsorption -From Theory to Practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

DANESHVAR, N.; ABER.S. Study of Imidaclopride Removal from Aqueous Solution by Adsorption Onto Granular Activated Carbon Using an On-Line Spectrophotometric Analysis System. *Journal of Hazardous Materials*. v. 144, p. 47-51, 2007.

DELIGIORGIS, A.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; DIAMADOPOULOS, E.; MANTZAVINOS, D. Electrochemical Oxidation of Table Olive Processing Wastewater Over Boron-Doped Diamond Electrodes: Treatment Optimization by Factorial Design. *Water Research*, v. 42, p. 1229-1237, 2008.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, DI BERNARDO, Ângela. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2. ed. São Carlos SP: RIMA, 2005, 1565 p.

DONG, X.; MENG, J.; YANG, B.; ZHANG, Y.; GAN, J.; SHU, X.; SHU, J. Experimental Studies on Ozonation of Ethylenethiourea. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 1, p. 65-69, 2011.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Detoxification of Pesticide Waste via Activated Carbon Adsorption Process. *Journal of Hazardous Materials*, v.175, p. 1-11, 2010.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Microave-Assisted Preparation and Adsorption Performance of Activated Carbon from Biodiesel Industry Solid Residue: Influence of Operation Parameters. *Bioresearch Technology*, v. 103, p. 398-404, 2012

FOUST S.A; WENZEL A.; CLUMP W.C.; MAUS L.; ANDERSEM B.L. Princípios das Operações Unitárias. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.

FRAKES, R., A., “Drinking water guideline for ethylene thiourea, a metabolite of ethylene bisdithiocarbamate fungicides”. *Regul Toxicol Pharmacol*, Jun;8(2):207-18, 1988.

GOSS, D.W. Screening Procedure for Soils and Pesticides for Potential Water Quality Impacts. *Weed Technology*. v. 6, p. 701-708. 1992.

GRČIĆ, I.; MUŽIĆ, M.; VUJEVIĆ, D.; KOPRIVANAC, N. Evaluation of Atrazine Degradation in UV/FeZSM-5/H₂O₂ System Using Factorial Experimental Design. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 476-484, 2009.

GRČIĆ, I.; VUJEVIĆ, D.; ŠEPČIĆ, J.; KOPRIVANAC, N. Minimization of Organic Content in Simulated Industrial Wastewater by Fenton Type Processes: A case study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 954-961, 2009.

HAYAMA, T.; YADA, K.; ONIMARU, S.; YOSHIDA, H.; TODOROKI, K.; NOHTA, H.; YAMAGUCHI, M. Simplified Method for Determination of Polycarbamate Fungicide in Water Samples by Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry Following Derivatization with Dimethyl Sulfate. *Journal of Chromatography A*, v. 1141, p. 251-258, 2007.

HERMOSILLA, D., CORTIJO, M., HUANG, C., P. “Optimizing the Treatment of Landfill Leachate by Conventional Fenton and photo-Fenton Processes”. *Science of the Total Environment*, v. 407, p. 3473-3481, 2009.

HICKEY, W., J., ARNOLD, S., M., HARRIS, R., F. “Degradation of Atrazine by Fenton’s Reagent: Condition Optimization and Product Quantification”. *Environmental Science Technology*, v. 29, p. 2083–2089, 1995.

HOGENDOORN, E. A.; VAN ZOONEN, P.; BRINKMAN, U.A.TH. Column-Switching RPLC for the Trace-Level Determination of Ethylenethiourea in Aqueous Samples. *Chromatographia*, v. 31, n. 5/6, 1991.

HOLVOET, K. M. A., SEUNTJENS P. and VANROLLEGHEM, P. A., *Ecological Modelling*, v. 209, p. 53-64, 2007.

HOUSTON, P. L.; PIGNATELLO. Degradation of Selected Pesticide Active Ingredients and Commercial Formulations in Water by Photo-Assisted Fenton Reaction. *Water Research*, v.33, p.1238-1246, 1999.

HSUED , C. L.; HUANG, Y. H.; WANG, C. C.; CHEN, C. Y. Degradation of AzoDyes Using Low Iron Concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere*.v.58, p. 1409-1414.

HU J. Y.; AIZAWA T.; MAGARA, Y. Evaluation of Adsorbability of Pesticides in Water on Powdered Activated Carbon Using Octanol Water Partition Coefficient. *Water Science*, v. 35, p. 219-226, 1997.

HU J. Y.; AIZAWA T.; OOKUBO, Y.; MORITA, T.; MAGARA, Y. Adsorptive Characteristics of Ionogenic Aromatic Pesticides in Water on Powdered Activated Carbon. *Water Research*, v. 32, n. 9, p. 2593-2600, 1998.

HWANG, E., -S., CASH J., N., ZABIK M., J. “Determination of Degradation Products and Pathways of Mancozeb and Ethylenethiourea (ETU) in Solutions Due to Ozone and Chlorine Dioxide Treatments”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, p. 1341-1346, 2003

IGNATOWICZ, K. Selection of Sorbent for Removing Pesticides During Water Treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, p. 953-957, 2009.

INACIO, J.; TAVIOT-GUÉHO, C.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Adsorption of MCPA Pesticide by MgAl-Layered Double Hydroxides. *Applied Clay Science*, v. 18, p. 255-264, 2001.

IOANNIDOU, O.A., ZABANIOTOU, A.A., STAVROPOULOS, G.G., ISLAM, M.A. AND ALBANIS, T.A. "Preparation of Activated Carbons from Agricultural Residues for Pesticide Adsorption". *Chemosphere*, v.80, p. 1328-1336, 2010.

ISLAM, M. A.; SAKKAS, V.; ALBANIS, T. A. Application of Statistical Design of Experiment with Desirability Function For the Removal of Organophosphorus Pesticide from Aqueous Solution by Low-Cost Material. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 230-238, 2009.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Ethylenethiourea. *Pure & Appl. Chem.*, v. 49, p. 675-689, 1997.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>>. Acesso: nov. 2009.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry, I., Pesticide Properties Database (PPDB). Epoxiconazole (Ref: BAS 480F) IUPAC; 2012.

JONES, K.; PATEL, K.; COCKER, J.; BEVAN, R.; LEVY, L. Determination of Ethylenethiourea in Urine by Liquid Chromatography–Atmospheric Pressure Chemical Ionisation – Mass Spectrometry for Monitoring Background Levels in the General Population. *Journal of Chromatography B*, v. 878, p. 2563-2566, 2010.

KANG, S., LIAO, C., CHEN, M. Pre-oxidation and Coagulation of Textile Wastewater by the Fenton Process. *Chemosphere*, v. 46, p. 923-928, 2002.

KATSONI, A.; FRONTISTIS, Z.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; DIAMADOPOULOS, E.; MANTZAVINOS, D. Wet Air Oxidation of Table Olive Processing Wastewater: Determination of Key Operating Parameters by Factorial Design. *Water Research*, v. 42, p. 3591-3600, 2008.

KAVITHA, V., PALANIVELU K. "The Role of Ferrous Ion in Fenton and Photo-Fenton Processes for the Degradation of Phenol. *Chemosphere*, v.55, p. 1235-43, 2004.

KIM, I., Yamashita, N., Tanaka, H. "Photodegradation of Pharmaceuticals and Personal Care Products During UV and UV/H₂O₂ Treatments". *Chemosphere*, v. 77, p. 518-525, 2009.

Kolthoff, I., M. Chem. Weekblad, 17:197, 1920

LAMBERT, S. D.; GRAHAM, N. J. D. Removal of Non-Specific Dissolved Organic Matter from Upland Potable Water Supplies-II. Ozonation and Adsorption. *Water Research*, v. 29, n. 10, p. 2427-2433, 1995.

LAPERTOT, M.; PULARÍN, C.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; PÉREZ-ESTRADA, L.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; MALATO, S. Enhancing Biodegradability of Priority Substances (Pesticides) by Solar Foto-Fenton. *Water Research*. v. 40, p. 1086-1094, 2006.

LEMES, VERA REGINA ROSSI. "Avaliação de Resíduo de Etilenotiouréia (ETU) em Frutas Comercializadas na Cidade de São Paulo". Tese de doutorado. Departamento de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, 2007.

LI, R.; YANG, C.; CHEN, H.; ZENG, G.; YU, G.; GUO, J. Removal of Triazophos Pesticide from Wastewater with Fenton Reagente. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 1028-1032, 2009.

LIANG, B.; YANG, C.; GONG, M.; ZHAO, Y.; ZHANG, J.; ZHU, C.; JIANG, J. LI, S. Adsorption and Degradation of Triazophos, Chlorpyrifos and their Main Hydrolytic Metabolites in Paddy Soil from Chaohu Lake, China. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 2229-2234, 2011.

LIU, C., QIANG, Z., TIAN, F., ZHANG, T. "Photodegradation of Etridiazole by UV Radiation During Drinking Water Treatment. *Chemosphere*, v. 76, p. 609-615, 2009.

LIU, X., QIU, M., HUANG, C. "Degradation of the Reactive Black 5 by Fenton and Fenton-Like systems". *Procedia Engineering*, v. 15, p. 4835-4840, 2011.

MAGALHÃES, Fabiano. *Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicação no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos*. 2008. 190 p. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MALIK, P.K. Dye Removal from Wastewater Using Activated Carbon Developed from Sawdust: Adsorption Equilibrium and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v.113, p. 81-88, 2004.

MALIK, R., RAMTEKE, D.S. AND WATE, S.R. Adsorption of Malachite Green on Groundnut Shell Waste Based Powdered Activated Carbon. *Waste Management*, v.27, p. 1129-1138, 2007.

Martín M., M., B., Sánchez Pérez, J., A., López J., L., C., I. Oller and Rodriguez, S., M. Degradation of a Four-Pesticide Mixture by Combined Photo-Fenton and Biological Oxidation, *Water Research*, v. 43, p. 653-660, 2009.

MEMON, G. Z.; BRANGER, M. I.; AKHTAR, M.; TALPUR, F. N.; MEMON, J. R.; Adsorption of Methyl Parathion Pesticide from Water Using Watermelon Peels as Low Cost Adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 138, p. 616-621, 2008.

MENG, C. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*.V. 44, p. 2997-3027, 2010.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; CALADO, V. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 2 ed., Rio de Janeiro: LTC, p. 463, 2003.

MURAYAMA, H., MORIYAMA, N., MITOBE, H., MUKAI, H., TAKASE, Y., SHIMIZU, K., KITAYAMA, Y., "Evaluation of Activated Carbon Fiber Filter For Sampling of Organochlorine Pesticides in Environmental Water Samples". *Chemosphere*, v. 52, p. 825-833, 2003.

MUROV, S. L. *Handbook of Photochemistry*. New York: Marcel Dekker, 1973, 119p.

NEYENS, E., BAYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. *Journal of Hazardous Materials*. v. B98, p. 33-50, 2003.

- NTAMPEGLIOTIS, K., A. RIGA, KARAYANNIS, V. BONTOZOGLOU, V. PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization Kinetics of Procion H-exl Dyes from Textile Dyeing Using Fenton- Like Reactions. *Journal of Hazardous Materials in press*, 2005.
- OLLER, I.; MALATO, S. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system. *Catalysis Today*, 2007.
- ORMAD, M. P.; MIGUEL, N.; CLAVER, A.; MATESANZ; OVELLEIRO, J. L. Pesticides Removal in the Process of Drinking Water Production. *Chemosphere*, v. 71, p. 97-106, 2008.
- PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Textile Effluents. *Water Research*. v. 36, n. 11, p. 2703-2710, 2002.
- POOLE, A. J. (2004). "Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation." *Water Research* 38(14-15): 3458-3464.
- PIONKE, H., B., GLOTFELTY, D., E., "Nature and Extend of Groundwater Contamination by Pesticides in Agricultural Watershed". *Water Research*, v. 23, p. 1031-1037, 1989.
- RISSATO, S., R., GALHIANE, M., S., XIMENES, V., F., ANDRADE, R., M., B., TALAMONI, J., B., L., LIBÂNIO, M., ALMEIDA, M., V., APON, B., M., CAVALARI, A., A. Organochlorine Pesticide and Polychlorinated Biphenyls in Soil and Water Samples in Northeastern, part of São Paulo, Brazil. *Chemosphere*, v. 65, p. 1949-1958, 2006.
- RIBEIRO, Marília Cleto Meirelle. *Avaliação da Possibilidade de Reuso de Efluentes Têxteis após Tratamento Complementar com Processos Oxidativos Avançados*. 2009. 78 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- RIVERA-UTRILLA, J.; BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCIA, M. A.; MORENOCASTILLA, C. *Journal of Chemistry Technology Biotechnology*, v.76, p. 1209, 2001.
- RODRIGUEZ, S., SANTOS, A., ROMERO, A. "Effectiveness of AOP's on Abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine removal with Fenton's Reagent. *Desalination*, v. 208, p. 108-113, 2011.
- SAHU, J. N.; ACHARYA, J.; MEIKAP, B. C.; Response Surface Modeling and Optimization of Chromium(VI) Removal from Aqueous Solution Using Tamarind Wood Activated Carbon in Batch Process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 818-825, 2009.
- SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Adsorption of Pesticides from Aqueous Solution onto Banana Stalk Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 174, p. 41-48, 2011.
- SANTOS, M. S. F.; ALVES, A. MADEIRA, L. M. Paraquat Removal from Water by Oxidation with Fenton's Reagent. *Chemical Engineering Journal*, v. 175, p. 279-290, 2011.

SHUKLAA., ZHANGY.-H., DUBEYP., MARGRAVEJ.,L., SHUKLAS., S., “The Role of Sawdust in the Removal of Unwanted Materials from Water”, *Journal of Hazard. Materials*, v. 95, p. 137–152, 2002.

SINGH, A., NOCERINO, J. “Robust Estimation of mean and variance using environmental data sets with below detection limit observation”. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, v. 60, p. 69-86, 2002.

SOARES, Alexandra Saraiva. *Uso de agrotóxicos, contaminação de mananciais e análise da legislação pertinente: um estudo da região de Manhuaçu-MG*. 2011. 286 p. Tese (doutorado em Engenharia Sanitária, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

SOUZA, *Avaliação da Estabilidade de Agrotóxicos frente às condições de Tratamento de Água Utilizando SPME-CG/MS e ESI/MS*. 2011. 90 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*, v. 329, p. 99-113, 2004.

STACKELBERG, P. E.; GIBS,J. Efficiency of Conventional Drinking-Water-Treatment Processes in Removal of Pharmaceuticals and Other Organic Compounds. *Science of The Total Environment*, v. 377, p.255-272, 2007.

STASINAKIS, A. S. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOP's) for Wastewater Treatment – A Mini Review. *Global Nest Journal*, v. 10, p. 376-385, 2008.

STOPPELLI, I. M.B., MAGALHÃES, C. P. Saúde e segurança alimentar: a questão dos agrotóxicos. *Ciência & Saúde Coletiva*, v.10, p.91-100, 2005.

SZOLAR, O. H. J. Environmental and Pharmaceutical Analysis of Dithiocarbamates. *AnalyticaChimicaActa*, v. 582, p. 191-200, 2007.

TANG, W.Z., TASSOS, S. “Oxidation Kinetics and Mechanisms of Trihalomethanes by Fenton's Reagent”, *Water Research*, v. 31 p. 1117–1125, 1997.

TARIQ, I. M., AFZAL, S., HUSSAIN, I. “Pesticides in Shallow Groundwater of Bahawalnagar, Muzafargarh, D.G. Khan and RajanPurDistricts of Punjab, Pakistan. *Environmental International*, v. 30, p. 471-479, 2004.

TARR, M. A. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications*. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.

URZEDO, Ana Paula Fonseca Maia de. *Degradação de Substâncias de Relevância Ambiental por Processos Oxidativos e Redutivos com Monitoramento por Espectrometria de Massas com Ionização Electrospray*. 2008. 156 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

USEPA.U.S. Environmental Protection Agency (2001).The incorporation of Water Treatment Effects on Pesticide Removal and Transformations in Food Quality Protection Act (FQPA) Drinking Water Assessments.Office ofPesticidesPrograms. Disponível em: <www.epa.gov/pesticides/trac/science/water_treatment.pdf>.Acesso em: fev. 2010.

VIDAL, J. L. M.; PLAZA-BOLAÑOS, P.; ROMERO-GONZÁLEZ, R.; FRENICH, A. G. Determination of Pesticide Transformation Products: A review of Extraction and Detection Methods. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 6767-6788, 2009.

XU, S., Environmental Fate of Ethylenethiourea, ed. E. M. P. M. D. o. P. Regulation, Sacramento, CA, 2000, p. 1-9.

ZAPATA, A.; VELEGRAKI, T.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MANTZAVINOS, D.; MALDONADO, M. I.; MALTO, S. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of Iron Concentration on Degradation and Assessment of Ecotoxicity and Biodegradability. *Applied Catalysis B: Environmental*,v. 88, p. 448-454, 2009.

WALLING, C., GOOSEN, A. “Mechanism of the Ferric Ion Catalysed Decomposition of Hydrogen Peroxide: Effects of Organic Substrate”.*Journal of Am. Chemical Society*, v. 95, p. 2987–2991, 1973.

WALLING C., KATO S. “The Oxidation of Alcohols by Fenton’s Reagent: the Effect of Copper Ion”, *Journal of Am. Chemical Society*, v. 93, p. 4275–4281, 1971.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO.*Environmental Health Criteria 78, Dithiocarbamate Pesticides, ETU and PTU: A General Introduction*. Ed. Geneva: WHO, 1988.

_____. *Guidelines for Drinking-Water Quality. Third Edition Incorporating the First and Second Addenda - Volume 1 Recommendations*. Ed. Geneva: WHO, 2008.

YU, D., N., MACAWILE, M., C., ABELLA, L., C., GALLARDO, S., M. “Degradation of Polychlorinated Biphenyls in Aqueous Solutions After UV-Peroxide Treatment: Focus on Toxicity of Effluent to Primary Process. *Ecotoxicology an Envirommental Safety*, v. 74, p. 1607-1614, 2011.